

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO ACRILATO DE CHUMBO

Luciana de Almeida Fraga

Tese de doutorado, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientador: Professora Maria Inês Bruno Tavares

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Obtenção e Caracterização de Copolímeros contendo Acrilato de chumbo

Autor: Luciana de Almeida Fraga

Orientadores: Maria Inês Bruno Tavares
Edemilson Pinto da Silva

Data da defesa: 13 de julho de 2006

Aprovada por:

Prof^a Maria Inês Bruno Tavares
UFRJ / IMA

Dr. Edemilson Pinto da Silva
UFRJ / NPPN

Prof^a Maria José Oliveira C. Guimarães
UFRJ/ EQ

Prof. Luis Cláudio Mendes
UFRJ / IMA

Prof. Ricardo Cunha Michel
UFRJ / IMA

Dra Naira Machado da Silva Ruiz
PUC/Rio

Rio de Janeiro
2006

Ficha Catalográfica

Fraga, Luciana de Almeida

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO
ACRILATO DE CHUMBO**

93 Páginas

Tese de Doutorado em Ciências, em Ciência Tecnologia de Polímeros- Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / UFRJ - 2006-26-04

1. Ionômeros, 2. Chumbo, 3. RMN, 4. Tempo de relaxação spin-rede, 5. IMA/UFRJ – Tese de Doutorado

Tese I IMA / UFRJ II - Título

A meus pais, pelos ensinamentos, compreensão,
apoio que sempre me dedicaram

“Conhecer e pensar não é chegar a uma verdade certa,
mas dialogar com a incerteza”

Edgar Morin

Esta Tese foi realizada nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da UFRJ e no laboratório de RMN do IF-USP na Universidade de São Carlos, com auxílio da CAPES e CNPq.

Agradecimentos

- À Professora Maria Inês Bruno Tavares pela excelente orientação, dedicação, amizade e confiança depositada durante a realização da Tese;
- Ao Edemilson Pinto da Silva por todo apoio, amizade e contribuição técnica;
- Ao aluno André Bathista do IF-USP-São Carlos e às técnicas Márcia Regina Benzi e Léa de Almeida Lopes pela contribuição técnica científica;
- Em especial, a todos os alunos do laboratório de RMN/IMA pela ajuda, amizade, paciência, compreensão e palavras de incentivo.

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro – IMA/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Ciências (DSc) em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Obtenção e Caracterização de Copolímeros contendo Acrilato de chumbo

Luciana de Almeida Fraga

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares

Neste trabalho copolímeros baseados em metacrilato de metila/ácido acrílico/acrilato de chumbo foram sintetizados por polimerização em massa e muito estudados por ressonância magnética nuclear (RMN). Outras técnicas comumente empregadas tais como índice de refração; densidade; espectroscopia de infravermelho; calorimetria diferencial de varredura e raio X também foram aplicadas. Outros copolímeros baseados em CR-39 também foram preparados em solução e caracterizados usando as mesmas técnicas. Um ponto importante foi à quantidade de acrilato de chumbo incorporada aos copolímeros. Duas faixas foram estabelecidas: (a) 1 a 5 % (m/m) e (b) 10 a 40% (m/m). Os resultados das análises para os copolímeros com baixo teor de acrilato de chumbo indicam que essas quantidades não interferem nas propriedades dos copolímeros. Ao contrário, altas quantidades influenciam muito nas propriedades dos copolímeros, especialmente no índice de refração e transparência. As medidas de RMN focam que o acrilato de chumbo foi inserido nas cadeias de copolímeros entre os meros do ácido acrílico e do metacrilato de metila. Com relação o CR-39, os copolímeros apresentaram comportamento diferente do observado para os copolímeros a base de metacrilato de metila, com o aumento do teor de acrilato de chumbo o copolímero torna-se opaco e borrachoso.

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

Preparation and Characterization of copolymers containing lead acrylate

Luciana de Almeida Fraga

Advisor: Maria Inês Bruno Tavares

In this work copolymers based on methyl methacrylate/acrylic acid and methyl methacrylate/acrylic acid/lead acrylate were synthesized by bulk polymerization and studied extensively by nuclear magnetic resonance (NMR). Other common techniques such as refraction index; density; infrared spectroscopy; differential scanning calorimetry and X-ray were also applied. Some other copolymers based on CR-39 were also prepared in solution and characterized using the same techniques. A relevant subject to be pointed out was the lead acrylate quantity in the copolymers. Two ranges of lead acrylate were established to obtain the copolymers: (a) from 1 to 5 % (m/m) and (b) from 10 to 40% (m/m). The results of the analyses for the copolymers based on methyl methacrylate with low lead acrylate indicate that these quantities of lead acrylate does not interfere in the copolymers properties. By contrary, the analyses of the copolymers with higher quantity of lead acrylate influence very much in the properties especially in the refraction index and transparency. The NMR measurements focus that the lead acrylate was inserted in copolymer chains between acrylic acid and methyl methacrylate. Focusing the copolymers based on CR-39, their behavior is opposite comparing to the copolymers based on methyl methacrylate, as the quantity of lead acrylate increases the copolymer becomes opaque and elastomeric.

ÍNDICE GERAL

	Pág.
1-INTRODUÇÃO	1
1.1- ESTRUTURA DOS IONÔMEROS	1
1.2- IONÔMEROS COMERCIAIS	2
1.2.1- Copolímeros de etileno-ácido metacrílico	2
1.2.2- Perfluorosulfonato	3
1.3- OBJETIVOS DA TESE	4
2 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1- INTRODUÇÃO	5
2.2- INFLUÊNCIA DO METAL NAS PROPRIEDADES DO IONÔMERO	6
2.3- INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍONS NAS PROPRIEDADES DOS IONÔMEROS	11
2.4- ESTUDO DA ESTRUTURA DOS IONÔMEROS	15
2.4.1- Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear	15
2.4.1.1- Fundamentos teóricos da RMN	15
2.4.1.1.1- Relaxação	17
2.4.1.1.2- RMN do estado sólido	18
2.4.1.2- Estudo de microestrutura	19
2.4.1.3- Estudo da dinâmica molecular	25
2.5.2- Espectroscopia do infra-vermelho	30
2.5.2.1- Introdução	30
2.5.2.2- Estudo de ionômeros no infravermelho	31
3- OBJETIVOS ESPECÍFICOS E METODOLOGIA	39
3.1 – OBJETIVOS	39
3.2- METODOLOGIA	39
3.3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	40

4 - MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 - PRODUTOS QUÍMICOS	40
4.2 – EQUIPAMENTOS	41
4.3 – MÉTODOS	41
4.3.1 - Preparo de acrilato de chumbo	41
4.3.2 – Polimerização	41
4.3.2.1- Polimerização das amostras de metacrilato de metila	41
4.3.2.2 - Polimerização das amostras de dietileno glicol bis alil carbonato	42
4.3.3 - Caracterização das amostras obtidas	42
4.3.3.1 - Determinação do índice de refração por refratômetro de Abbe	42
4.3.3.2 - Determinação de densidade pelo método do picnômetro	42
4.3.3.3 - Estudo da estrutura por espectrometria do infravermelho médio	42
4.3.3.4 - Estudo da estrutura por ressonância magnética nuclear no estado sólido	43
4.3.3.5 - Estudo da mobilidade molecular por ressonância magnética nuclear no estado sólido de baixo campo	43
4.3.3.6 - Estudo da Temperatura de transição vítrea (Tg) por calorimetria diferencial de varredura (DCS)	43
4.3.3.7- Estudo da estrutura por dispersão de Raios X	43
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO	44
5.1.1- Amostras de Metacrilato de metila	45
5.1.1.1- Baixos teores de acrilato de chumbo	45
5.2- DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA POR DSC	48
5.2.1- Amostras de Metacrilato de metila	49
5.2.1.1- Baixos teores de acrilato chumbo	49

	Pág.
5.2.1.2- Altos teores de acrilato chumbo	50
5.2.1- Amostras de CR-39	51
5.4.3- DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO MATERIAL POR FTIR MÉDIO	56
5.4.3.1- Amostras de Metacrilato de metila	56
5.3.1.1- Baixos teores de acrilato de chumbo	56
5.3.1.1-Altos teores de acrilato de chumbo	58
5.3.2- Amostras de CR-39	59
5.3.2.1- Baixos teores de acrilato de chumbo	59
5.3.2.2- Altos teores de acrilato de chumbo	60
5.4- ANÁLISE POR RMN ¹³ C NO ESTADO SÓLIDO	62
5.4.1- Amostras de Metacrilato de metila	62
5.4.1.1- Baixos teores de acrilato de chumbo	62
5.4.1.2- Altos teores de acrilato de chumbo	63
4.4.2- Amostras de CR-39	68
4.4.2.1- Baixos teores de acrilato de chumbo	68
4.4.2.2- Baixos teores de acrilato de chumbo	70
5.5- TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE (T ₁)	72
5.5.1- Amostras de Metacrilato de metila	72
5.5.1.1- Baixos teores de acrilato de chumbo	72
5.5.1.2- Altos teores de acrilato de chumbo	75
5.5.2- Amostras de CR-39	77
5.5.2.1- Baixos teores de acrilato chumbo	77
5.5.2.2- Altos teores de acrilato de chumbo	79
5.6- DIFRAÇÃO DE RAIOS X	82
6- CONCLUSÕES	85
7- SUGESTÕES	86
8- REFERÊNCIAS	87

1- INTRODUÇÃO

Ionômeros são normalmente definidos como polímeros contendo uma pequena quantidade de grupos iônicos ao longo da cadeia polimérica. A combinação de baixa porcentagem de grupos iônicos e de baixa polaridade da cadeia resulta em uma classe de polímeros comerciais, que continuam tendo interesse científico¹.

Como pode ser comprovado pelos inúmeros artigos e livros a respeito do assunto, ionômeros são sistemas extremamente complexos, sensíveis a mudanças na estrutura e composição e, portanto não facilmente acessíveis à modelagem de um padrão geral de comportamento. Pesquisas sobre a microestrutura dos ionômeros têm sido extensivas nas três últimas décadas devido às propriedades físicas típicas que esses materiais possuem e sua importância comercial².

1.1 - ESTRUTURA DOS IONÔMEROS

Muito estudo tem sido dispensado para determinação do tamanho e da estrutura dos domínios iônicos e da correlação entre a estrutura molecular e as propriedades dos ionômeros, porém muitas questões permanecem.

Diversos modelos têm sido propostos para descrever a microestrutura dos ionômeros, sendo que o primeiro e o mais popular foi proposto por Eisenberg³. Esses modelos são denominados **multipletos (multiplets)** e **agregados (clusters)**.

De acordo com Eisenberg, quando se tem uma alta concentração de íons na cadeia polimérica, uma forte incompatibilidade entre os íons e a cadeia orgânica leva a uma separação de micro-fases. Essas micro-fases consistem em dois tipos de agregados. Existem grupos pequenos, esticados, dispersos na matriz, chamados multipletos (Figura 1a), o qual contém material não orgânico. Eles consistem de poucos pares de íons e atuam temporariamente e de maneira moderadamente forte como agentes de ligação cruzada⁴.

Agregados (Figura 1b), o segundo tipo de agregados, são maiores e com menor interação. Eles contêm uma quantidade relativamente maior de material

orgânico. Devido a seu tamanho, eles atuam não só como agente de ligação cruzada, mas também como agente de reforço.

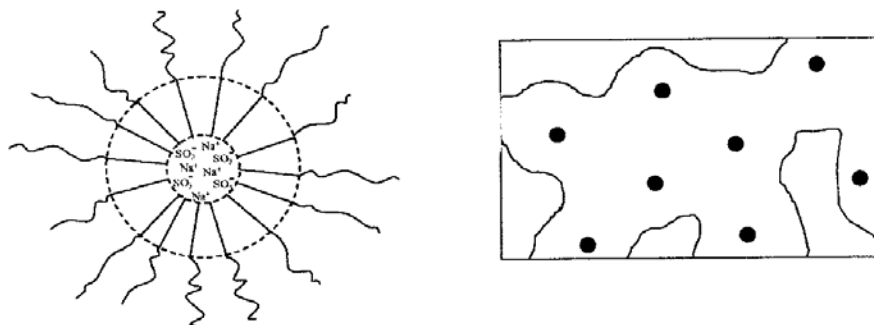


Figura 1a: estrutura de multipletos; 1b: estrutura de agregados

1.2- IONÔMEROS COMERCIAIS

A interação iônica e as propriedades dos polímeros resultantes são dependentes do tipo da cadeia polimérica (plástico ou elastômero); tipos de grupos iônicos (carboxilato, sulfonato, fosfonato), porcentagem desses grupos; grau de neutralização (0-100%) e do tipo de cátion (amina, metal, monovalente ou multivalente)⁶. A estrutura desse tipo de material tem sido objeto de extensos estudos nos últimos 40 anos⁷. Essa atenção considerável é resultado de propriedades físicas incomuns originárias da presença de pequenas quantidades de grupos iônicos na cadeia de hidrocarbonetos.

1.2.1 - Copolímeros de etileno-ácido metacrílico

Copolímeros de etileno e ácido metacrílico (EMMA) neutralizados com diferentes cátions de metal foram patenteados pela DuPont a três décadas passadas com o nome comercial de Surlyn⁸. Mais uma vez, a presença dos grupos iônicos nesses ionômeros semicristalinos é que provoca um maior impacto em suas propriedades físicas. As características mais constantes desses polímeros são claridade, adesão, dureza e a resistência a fusão durante o processamento. Devido a essas propriedades, esses materiais possuem vasta aplicação em filmes. A dureza

e resistência à abrasão desse material levam a aplicação como bolas de golfe, rodas para skate e solas de sapato⁶.

A vasta maioria desses ionômeros comerciais é neutralizada com zinco, sódio ou ambos⁹. As propriedades dos materiais neutralizados com zinco e sódio são bastante diferentes:

- Ionômeros neutralizados com sódio absorvem significativamente mais água;
- Ionômeros neutralizados com sódio são tipicamente mais fortes em comparação com zinco, o qual é resultado de uma maior fração cristalina. Essa diferença de cristalinidade é também tipicamente refletida numa alta temperatura de fusão cristalina (T_m) para os materiais neutralizados com sódio, apesar da T_m de ambos os ionômeros serem mais baixos que o homopolímero de polietileno.
- Ionômeros de zinco mostram excelente adesão para uma variedade de superfícies sólidas, enquanto que o ionômero de sódio não.

1.2.2 - Perfluorosulfonato

O perfluorosulfonato patenteado pela DuPont com o nome comercial de Nafion exibe importante estabilidade química e térmica⁶. Essas características, combinadas com a capacidade para absorver quantidades substanciais de água, têm levado a inúmeras aplicações em membranas como filmes e tubulações. Uma aplicação específica de membranas feitas a partir de Nafion inclui a produção eletrolítica de cloro e soda cáustica, processos eletroquímicos como células combustíveis e separação em processos químicos. A estrutura e as propriedades dos perfluorosulfonato têm sido objetos de numerosas teorias e experimentos¹⁰. A estrutura química do Nafion consiste numa cadeia de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) com cadeias de perfluorinados pendentes terminados com grupos sulfonados na forma ácida (H^+) ou neutralizada (Figura 3).

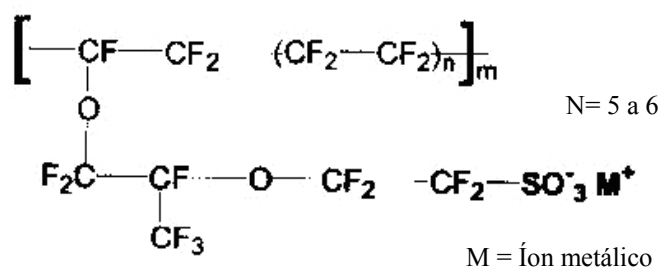


Figura 3: estrutura química do Náfion

A natureza da estrutura desses ionômeros leva a crer que exista uma fase de separação, com grupos iônicos agregados em discretos domínios separados por uma fase polimérica de baixo potencial dielétrico. Tem sido proposto e amplamente aceito que a estrutura da membrana de Nafion pode ser compreendida em termos de um modelo de “miscela-reversa”. Como mostra a Figura 4, o modelo assume fundamentalmente duas regiões estruturais: uma rede de polímero de perfluorinado e agregados iônicos compreendendo o grupo sulfonato, oposto ao cátion, e moléculas de água. Nos agregados iônicos, as moléculas de água são encontradas perto da interface, estendidas na fase aquosa, e associadas com os íons.

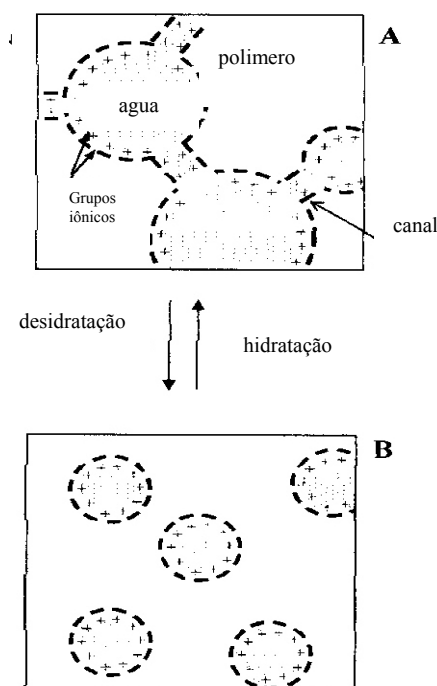


Figura 4: Esquema do modelo dinâmico da hidratação e desidratação do Náfion

A despeito do grande esforço em conhecer a formação da estrutura e da relação entre estrutura-propriedade nos ionômeros, existem ainda questões não resolvidas. A forma, o tamanho e a separação dos agregados ainda devem ser esclarecidos. O arranjo geométrico dos íons e da cadeia polimérica requer uma melhor elucidação. Como técnicas analíticas mais avançadas tornaram-se disponíveis, a pesquisa no campo dos ionômeros tem tido, desde então um grande avanço. Porém, o meio científico ainda precisa de uma descrição comum a respeito dos ionômeros, advinda destes trabalhos.

1.3 - OBJETIVOS DA TESE

Esta Tese teve três objetivos específicos:

- Obtenção de terpolímeros de metacrilato de metila/ácido acrílico/ acrilato de chumbo e dietileno glicol bis alil carbonato(CR-39)/ácido acrílico/acrilato de chumbo.

- Caracterização do material obtido quanto ao índice de refração, densidade; caracterização da estrutura química, por meio da espectroscopia do infravermelho e da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), por meio da análise do núcleo de ^{13}C ; estudo da mobilidade molecular pela medida do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de ^1H .

- Verificação de possível utilização dos polímeros obtidos como material para fabricação de lentes de óculos.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

A palavra ionômero é utilizada geralmente para descrever polímeros iônicos consistindo de uma cadeia de hidrocarboneto e um grupo de ácido carboxílico pendente o qual são neutralizados parcialmente ou completamente com metal ou íons de amônio quaternário¹⁰⁻¹². Inúmeros trabalhos de interesse relacionando estrutura-propriedade dos polímeros contendo metal têm sido publicados. Este interesse tem crescido devido às dramáticas mudanças nas propriedades do polímero, o que resulta da interação inter e intramolecular devido à presença de espécies iônicas¹³. Devido a essas interações iônicas, esses polímeros possuem propriedades físicas únicas, tornando-os interessantes tanto do ponto de vista comercial quanto acadêmico¹⁴. De fato, tem sido demonstrado que os ionômeros exibem um alto módulo e alta temperatura de transição vítrea quando comparados a polímeros não iônicos análogos a eles. Melhoramentos em seu desempenho mecânico e térmico são geralmente atribuídos à formação de agregados iônicos que agem como ligações cruzadas termo reversíveis e efetivamente retardam a mobilidade da cadeia polimérica¹. Esses grupos iônicos formam agregados iônicos separados em fase devido à interação Coulombiana entre os íons encaixados em uma matriz com baixa constante dielétrica. A presença dos agregados iônicos é o maior traço característico que direciona as propriedades físicas dos ionômeros¹⁵. Porém, a estrutura desses agregados iônicos e seu arranjo na matriz polimérica não estão totalmente claros. Quando o teor de íons é suficientemente alto, uma forte incompatibilidade entre os íons e a cadeia de material orgânico que leva a uma separação em microfases. As microfases consistem em dois tipos de agregados iônicos; os multipletos e agregados¹⁶.

2.2 - INFLUÊNCIA DO METAL NAS PROPRIEDADES DO IONÔMERO

Há cerca de 40 anos, copolímeros de etileno-ácido acrílico neutralizados com íons monovalentes e divalentes já eram investigados. Estudos preliminares concluíram que a reação com íons divalentes tinha como consequência o

aparecimento de ligações cruzadas, resultando em produtos infusíveis e insolúveis. Por outro lado, íons monovalentes produzem produtos solúveis. Bonotto et al.¹⁷ estudou este tipo de copolímero para diferentes cátions.

A Figura 5 mostra que existe uma pequena diferença entre o comportamento da viscosidade X taxa de cisalhamento de sais divalentes e monovalentes para o mesmo grau de neutralização. Isto é, quando o polímero é neutralizado com 1 mol de M^+ ou 0,5 mol de M^{2+} , o comportamento da viscosidade é a mesma, exceto para baixos cisalhamentos (low shear). Quando a taxa de ionização é reduzida à metade (a curva de 0,5 Na^+) uma diferença muito maior é notada. Isto leva a crer que a viscosidade é muito mais sensível ao grau de ionização que a valência dos íons investigados.

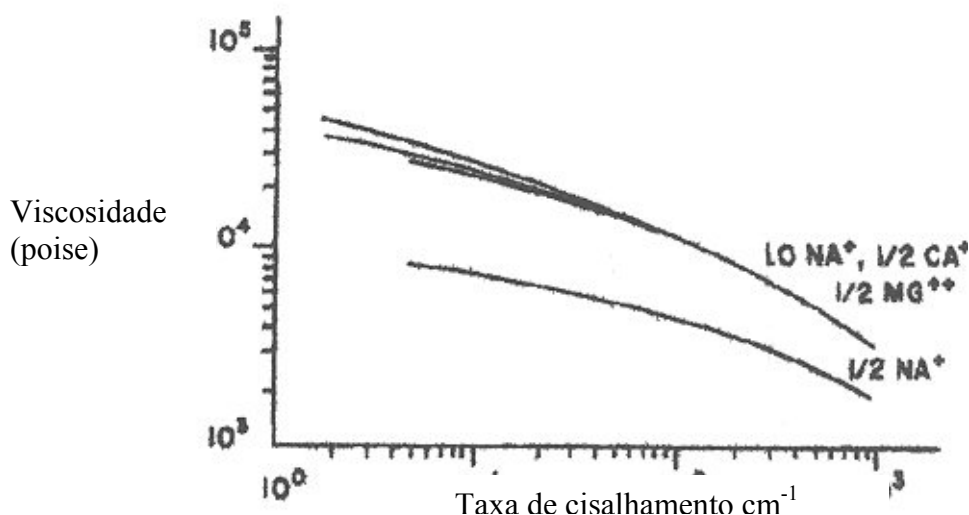


Figura 5: Viscosidade X taxa de cisalhamento a 190°

A secante do módulo (1% alongação) de um polímero é geralmente considerada uma indicação do grau de cristalinidade nas poliolefinas. Todavia, no caso dos sais do copolímero etileno- ácido acrílico isto não ocorre. A Figura 6 mostra que o aumento da porcentagem de neutralização do grupo carboxila resulta num aumento do módulo. Isto não é acompanhado por um aumento de cristalinidade. É interessante notar que o aumento no módulo é diretamente proporcional à porcentagem do grupo carboxila ionizado até 35% de conversão quando o máximo aparente no módulo é observado. O pico do módulo num grau de neutralização em

torno de 33% é interessante. Ele sugere que o espaço entre o grupo carboxila e o íon metálico é importante. Esse espaço provavelmente determina a configuração mais efetiva para um ponto ótimo nas propriedades físicas no estado mono-orientado.

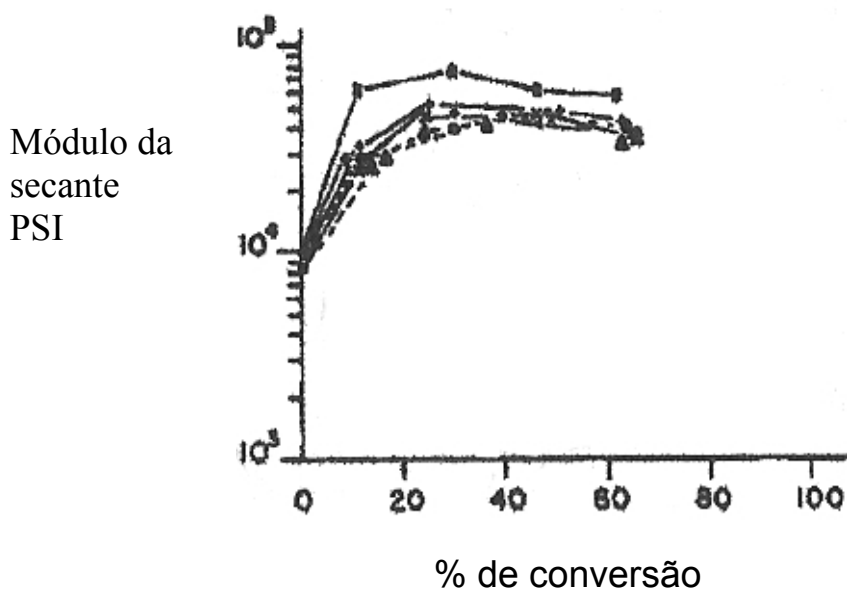


Figura 6: Gráfico de módulo X porcentagem de neutralização: ● Na; + K; X Li; ● Ca; ▲ Mg (6.33% molar de ácido acrílico); ■ Na (8,07 % molar de ácido acrílico)

A investigação da relação do metal sobre algumas propriedades dos ionômeros, como a temperatura de transição vítrea (T_g), leva a conclusão de que a interação cátion-ânion é fator limitante da mobilidade da cadeia. Diversos estudos¹⁸ mostram que a T_g é diretamente proporcional à carga do cátion (q) e inversamente proporcional à distância cátion-ânion (a), como mostra a equação 1.

$$T_g \propto (q/a) \quad \text{equação 1}$$

Matsuda¹⁹ mostra a variação da temperatura de transição vítrea de um copolímero de acrilato de etila - ácido acrílico neutralizado com metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os resultados, que podem ser analisados na Figura 7a, mostram uma relação linear entre a T_g e a concentração do íon. Não surpreendentemente, para um mesmo grau de neutralização, a T_g aumenta na seguinte ordem: Cs < K <

Na < Li < Ba < Ca. Quando todos esses pontos são traçados contra cq/a , uma curva simples é obtida (Figura 7b).

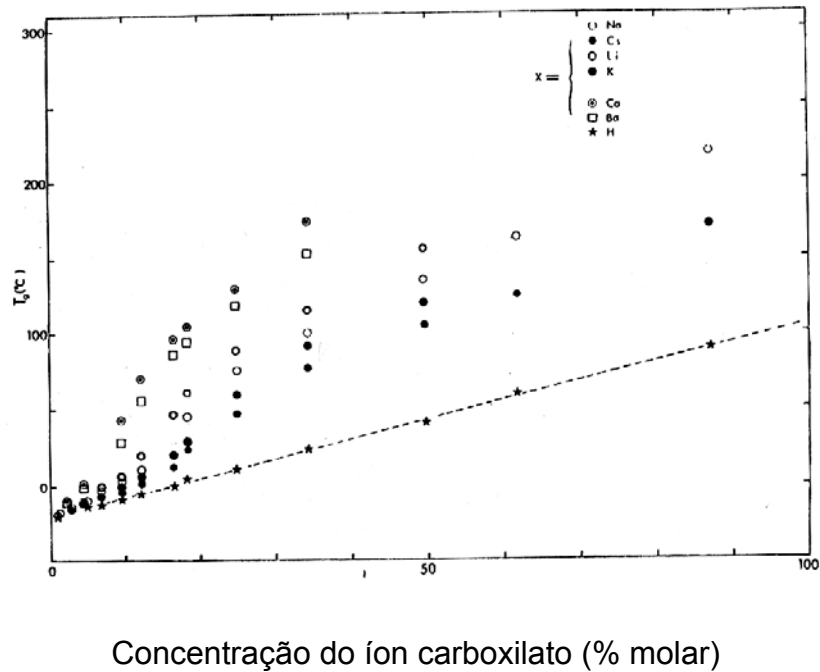


Figura 7a: Temperatura de transição vítrea m função da concentração do metal

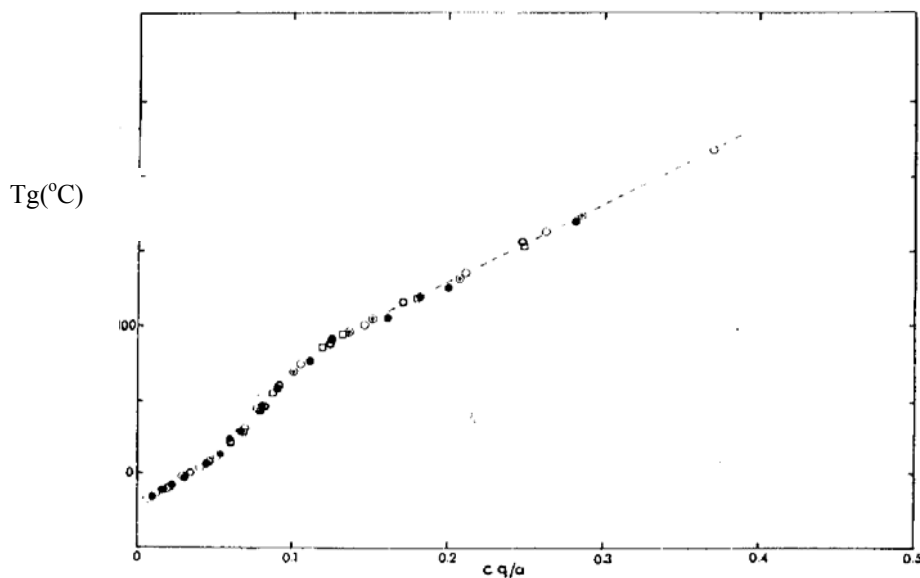


Figura 7b: T_g em função da temperatura, onde c é a quantidade de carboxilato de metal, q é a carga do elétron e a é a distância entre os centros de carga.

A interação cátion-ânion também pode ser observada por meio do espectro de infravermelho distante do copolímero de estireno-ácido acrílico (S-AA) parcialmente neutralizado⁴. O espectro de filmes dos copolímeros de Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+ é mostrado na figura 8.

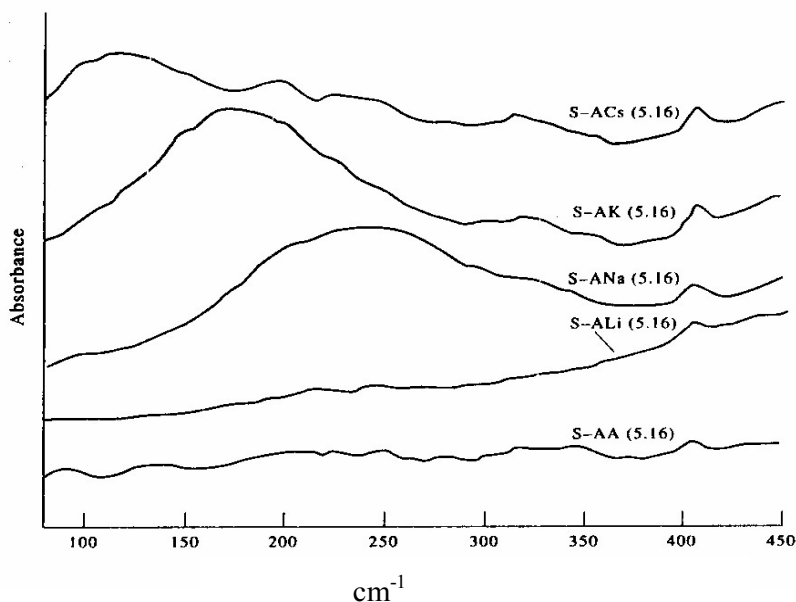


Figura 8: Espectro de infravermelho próximo do copolímero de estireno/ácido acrílico e seus ionômeros.

A característica dominante deste espectro é a presença, abaixo de 300 cm^{-1} , de uma banda larga e bem definida, que não está presente no espectro do copolímero não ionizado. A análise da localização da banda (Tabela 1) indica que ela depende da massa do cátion. Uma vez que o deslocamento das bandas é dependente da massa do cátion, elas devem ser descritas como a vibração do sítio do cátion na região aniônica do copolímero.

Tabela 1: Bandas do cátion do ionômero S-AA

Cátion	cm ⁻¹
Li ⁺	460
Na ⁺	242
K ⁺	180
Cs ⁺	116

No caso do ionômero de Li⁺, a banda do cátion está localizada em torno de 460 cm⁻¹. A banda de frequência relativamente alta para o sal de Li⁺ sugere que as forças de interação entre o cátion de lítio e o grupo carboxilato são pequenas.

Com base na interpretação espectral e no estudo de ionômeros, são postulados diversos modelos para descrever a principal característica dos modelos vibracionais. No Modelo 1 o cátion está numa “redoma” infinitamente pesada. Num segundo modelo, o cátion está associado com um sítio COO⁻, o qual domina completamente as forças de interação com o cátion. No terceiro modelo o cátion está no campo de dois sítios COO⁻ equivalentes. No quarto modelo, a tendência à coordenação do cátion de metal alcalino é levada em consideração e o cátion está localizado no meio do octaedro formado por átomos de oxigênio.

A função de Rittner modificada ($f(T)$) é utilizada para descrever a força de interação entre o cátion e os sítios aniônicos baseados no copolímero do tipo S-AA. A Tabela 2 indica que, pelos diferentes modelos de vibração do cátion, exceto no Modelo 1, a constante de força decresce na seguinte ordem $f(\text{Na}^+) > f(\text{K}^+) > f(\text{Cs}^+)$, isto é, decresce quando o raio iônico do cátion cresce. Como a constante de força reflete a força de interação entre o átomo e a molécula, pode ser dito que a maior interação se dá para o ionômero contendo Na⁺ e gera uma maior estabilidade dos agregados iônicos deste tipo.

Tabela 2: Dados de constante de força do ionômero S-AA

Cátion	γ (cm ⁻¹)	$(f \cdot 10^2 \text{ Nm})^{-1}$			
		Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Na ⁺	242	0,85	0,33	0,46	0,23
K ⁺	180	0,75	0,22	0,34	0,17
Cs ⁺	116	1,05	0,11	0,20	0,10

2.3 - INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍONS NAS PROPRIEDADES DOS IONÔMEROS

Polímeros iônicos exibem o comportamento característico de duas fases: uma fase pobre em íons e uma fase rica em íons. A natureza dessas duas fases é responsável pela morfologia e propriedades físicas dos ionômeros. Para explicar esses dois aspectos, Eisenberg propôs os modelos de multipletos/ agregados. De acordo com esse modelo a cadeia polimérica vizinha ao multipletos possui mobilidade restrita. Quando o teor de íons é baixo, somente poucos multipletos são formados. Com o aumento da porcentagem de íons, a região de mobilidade restrita sobrepõe-se formando agregados; se o seu tamanho exceder uma dimensão mínima de 100Å, o ionômero mostra uma segunda temperatura de transição vítrea (T_g) devido ao efeito combinado de relaxação da cadeia polimérica na região de agregados e ao salto (hopping) dos grupos iônicos nos multipletos.

A T_g de ionômeros de copolímeros de etileno-ácido acrílico como função da porcentagem de íons foi investigada por Matsuda e Eisenberg. Como foi visto no item 2.1, eles utilizaram a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e encontraram uma curva sigmoideal para o gráfico T_g x teor de íons. Eles também observaram que quando a T_g é traçada como uma função de cq/a (onde c é a

porcentagem de íons, q é a carga do cátion e a é distância entre as cargas), todas as curvas estão superpostas em uma curva sigmoïdal. Assim, eles concluíram que a curva do gráfico $T_g \times cq/a$ aparece como nos polímeros heterogêneos.

Estudos mais recentes²⁰ utilizam a técnica de análise dinâmica térmica-mecânica (DMTA), mais sensível que o DSC, para determinar a variação da T_g com a porcentagem de íons no ionômero. A Figura 9 mostra o gráfico da T_g do copolímero de poli(etileno-ácido acrílico) (PEA) neutralizado com vários cátions, em função da porcentagem de íons. Ele mostra que, com o aumento da porcentagem do íon, a T_g da matriz aumenta vagarosamente, enquanto a T_g do agregado aumenta rapidamente. Pode-se observar também que a matriz T_g aumenta linearmente, independente do tipo de cátion.

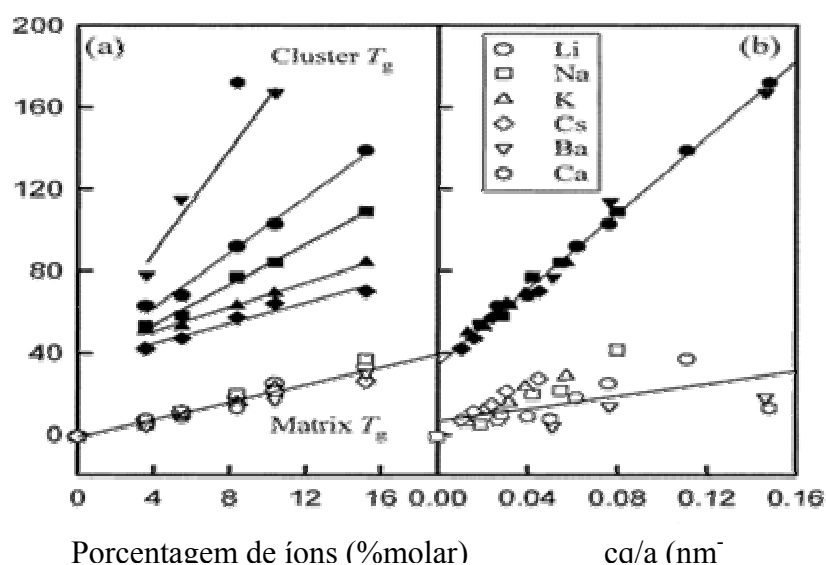


Figura 9: Temperatura de transição vítrea (a 1 Hz) de ionômeros de PEA contendo vários cátions em função de (a) % de íons; (b) cq/a

O estudo a seguir²¹ mostra o poliestireno onde é adicionado chumbo sob forma de seu metacrilato.



A Figura 10 mostra que quando o teor de $\text{Pb}(\text{MA})_2$ aumenta de 0 para 30%, seu índice de refração aumenta linearmente de 1,554 para 1,563.

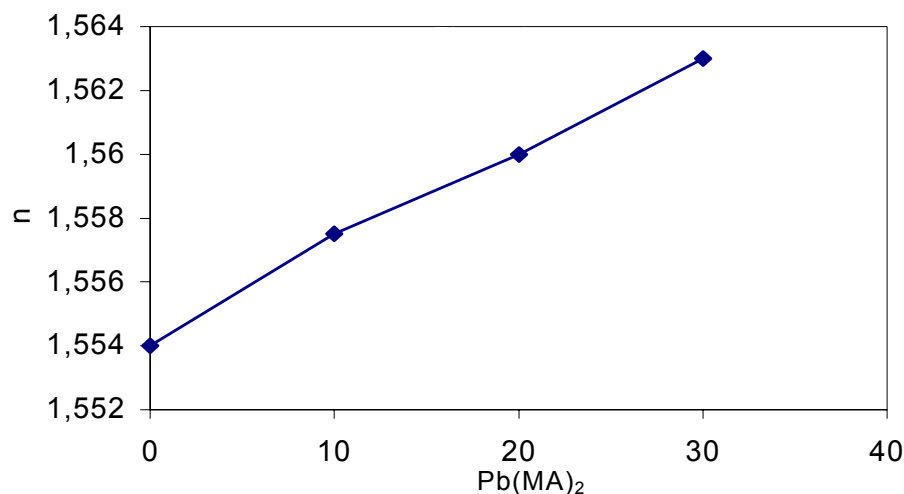


Figura 10: Relação entre o índice de refração com o teor de Pb^{2+}

As propriedades físicas da resina contendo Pb^{2+} são mostradas na Tabela 3 e podem ser explicadas da seguinte forma:

Tabela 3: Propriedades físicas da resina contendo Pb^{2+}

Pb(MA)₂ (%p/p)	Densidade (g/cm³)	Resistência ao impacto (kgf/cm²)	Tg (°C)
0	1,116	5,3	108,6
5	1,165	10,4	126,4
10	1,217	6,7	132,0
15	1,269	6,9	151,3
20	1,329	5,5	148,0
25	1,378	1,7	-

Resistência ao impacto: a resina contendo Pb^{2+} mostra uma melhor resistência ao impacto do que o homopolímero puro. Porém, quando uma maior concentração de íons Pb^{2+} está dispersa no polímero, a rigidez da cadeia polimérica aumenta nitidamente, devido à forte atração da ligação iônica. Assim, a resistência ao impacto diminui conforme a concentração de íons aumenta.

Densidade: com o aumento da concentração de $\text{Pb}(\text{MA})_2$, a densidade da resina aumenta linearmente. Este fenômeno é causado pela densidade do sal e metal, que é maior do que a dos monômeros puros.

Transição vítrea: a temperatura de transição vítrea do polímero contendo diferentes concentrações de $\text{Pb}(\text{MA})_2$ também pode ser observada na Tabela 3. Os resultados indicam que a T_g do material aumenta quando a concentração do sal aumenta de 5 para 20%. Este resultado talvez possa ser explicado pelo fato do $\text{Pb}(\text{MA})_2$ conter duas ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) que atuam como ligações cruzadas. Essas ligações aumentam com o aumento do teor de $\text{Pb}(\text{MA})_2$. Devido a forte atração da ligação do íon metálico no polímero, o movimento e a flexibilidade da cadeia ficam limitados.

2.4 - ESTUDO DA ESTRUTURA DOS IONÔMEROS

2.4.1 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A RMN tem surgido como um dos mais importantes métodos de caracterização química e da dinâmica molecular de polímeros²². O espectro de RMN em solução de alta resolução tem desempenhado um papel importante na caracterização da microestrutura dos polímeros. A RMN no estado sólido tem sido utilizada para investigar tanto a estrutura química, quanto a dinâmica molecular dos polímeros, em seu estado original²².

2.4.1.1 - Fundamentos teóricos da RMN

Para ser observado num experimento de RMN, um núcleo deve ter um spin nuclear (I) diferente de zero. Os núcleos mais comumente observados em polímeros possuem $I=1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P). O núcleo possui estados de spin I , $I-1$, \dots , $-I$ disponíveis. Na ausência do campo magnético, todos esses estados de spin estão degenerados. Esta degeneração é removida quando um campo magnético, B_0 , é aplicado (Figura 11). O estado de mais baixa energia possui um vetor magnético de

spin alinhado paralelamente ao campo magnético, enquanto que no estado de mais alta energia, o vetor é alinhado antiparalelamente ao campo.

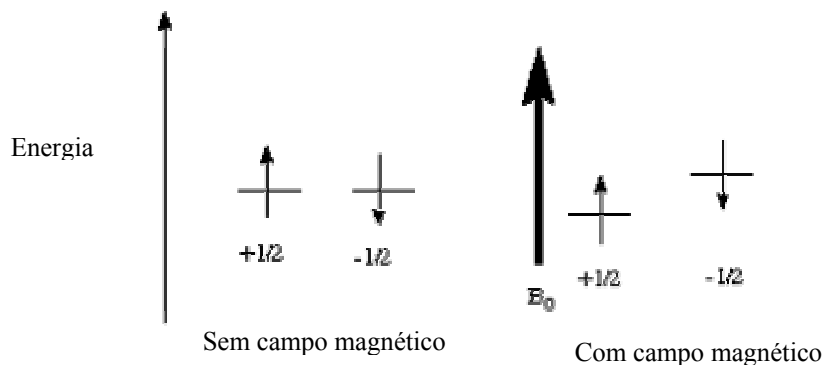


Figura 11: Estado do spin nuclear sem ação e sob ação do campo magnético

A absorção de energia pelo spin (em equilíbrio) ocorre quando um campo de radiofrequência, com energia de precessão igual a do spin é aplicado. Neste momento, o sistema de spin absorve energia e sai do equilíbrio (é excitado). Ao ser retirada a indução da radiofrequência, o spin irá retornar ao estado de equilíbrio (processo de relaxação). O sistema emite energia, gerando um sinal no espectro de RMN que corresponde à diferença de energia (ΔE) (Figura 12).

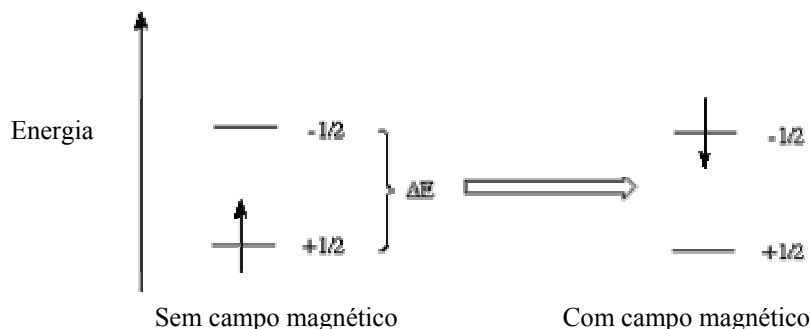


Figura 12: Estado do spin nuclear mudando devido a radio frequência

A projeção do vetor magnetização decai exponencialmente com o tempo, resultando numa curva denominada “decaimento livre da indução” (FID) (Figura 13). A curva do FID (que é um interferograma de tempo) após a aplicação da Transformada de Fourier, gera um espectro de RMN (no domínio de frequência).

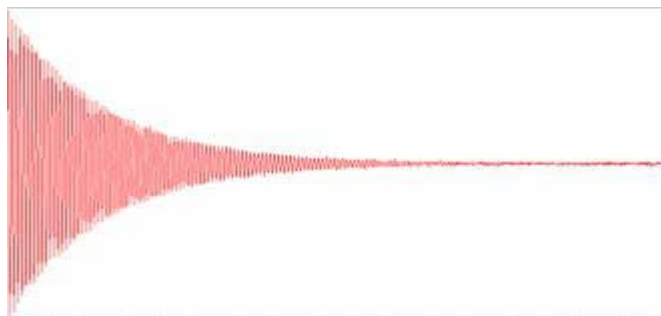


Figura 13: Gráfico do decaimento livre da indução

O que torna a RMN tão usual como uma ferramenta para determinação da estrutura é a variação do deslocamento químico, porque a frequência de absorção para um determinado núcleo depende do ambiente químico em que este se encontra. Os núcleos vizinhos que estão ao redor do núcleo observado geram um campo magnético local, que exercerá maior ou menor força em relação ao campo magnético B_0 . Se todos os núcleos do mesmo tipo (por exemplo, o carbono) absorvessem na mesma frequência, o uso da RMN seria enormemente diminuído.

A posição do sinal na RMN é mostrada no espectro em partes por milhão (ppm), já que a variação de frequência detectada é muito pequena, em hertz, e para ser observada é multiplicada por 10^6 . A utilização da escala em ppm tem como objetivo uma uniformização das escalas em qualquer campo magnético.

2.4.1.1.1 - Relaxação

Como já foi dito o retorno do núcleo a seu estado fundamental é denominado relaxação. Existem dois tipos de relaxação na RMN, que ocorrem paralelamente: um denominado relaxação longitudinal ou spin-rede e o outro spin-spin ou transversal. O processo spin-rede que ocorre no eixo do laboratório possui uma constante de tempo T_1 ; se este processo ocorrer no eixo rotatório a constante de tempo é $T_{1\rho}$, já para o processo de relaxação spin-spin a constante de tempo é T_2 . No processo de relaxação T_1 , o retorno da magnetização ocorre ao longo do eixo z e a energia do núcleo excitado é transferida para o meio; já para o $T_{1\rho}$ o retorno da magnetização se dá ao longo do eixo Y e a energia, também é doada para rede. No caso da

relaxação spin-spin o processo de relaxação ocorre ao longo do eixo y e a troca de energia ocorre entre os spins.

2.4.1.2.1 - RMN do estado sólido

A RMN de sólidos tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo de materiais no seu estado natural. Porém, devido à interferência da anisotropia do deslocamento químico e a baixa abundância isotópica do núcleo de ^{13}C , os espectros obtidos apresentam baixa resolução, quando comparados com os obtidos em solução. A combinação de técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS) tornaram possível a obtenção de espectros de alta resolução no estado sólido.

A técnica de MAS foi desenvolvida para obtenção de espectros de RMN de alta resolução, principalmente pela remoção do efeito da dispersão do sinal causado pela anisotropia do deslocamento químico. Esta técnica permite a transformação do espectro de RMN devido à existência de uma rotação mecânica da amostra à alta velocidade, que em relação ao eixo de rotação se encontra a uma distância de $54,7^\circ$; esse ângulo é chamado de “ângulo mágico”.

A baixa abundância isotópica dos núcleos de ^{13}C torna-os difíceis de serem detectados em espectros de RMN do estado sólido. O incremento do sinal pode ser obtido através da técnica de polarização cruzada. Os hidrogênios possuem alta abundância natural, devido a isso, é possível aumentar a magnetização do carbono transferindo parte da magnetização dos hidrogênios, para o sistema de spins do ^{13}C . Isto é obtido através do “spin-lock” de hidrogênio num campo de radiofrequência paralelo à magnetização no eixo de coordenadas rotatório. Durante o tempo do spin-lock, um segundo campo de radiofrequência é aplicado ao carbono, sob a condição de Hartmann-Hahn (equação 2).

$$\gamma_{\text{H}} B_{\text{H}} = \gamma_{\text{C}} B_{\text{C}}$$

equação 2

Onde γ_H e γ_C são as frequências do hidrogênio e do carbono, respectivamente e B_H e B_C são os campos magnéticos do hidrogênio e carbono, respectivamente.

Nesta condição é estabelecido o “contato térmico” em que as diferenças entre os níveis de energias dos hidrogênios e carbonos são iguais, nos respectivos eixos de rotação. Assim, a magnetização do hidrogênio é transferida para o sistema de spins do carbono, por meio de um mecanismo de difusão de spins, onde a temperatura de spins dos hidrogênios aumenta, enquanto que a temperatura de spins do carbono diminui.

2.4.1.3 - Estudo de microestrutura

Simmons et al.²³ mostra o espectro assim como os assinalamentos de RMN de 1H do poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio) (poli(EA-co-LiA) registrado para uma solução em uma mistura de C_6D_6/CD_3OD (benzeno/metanol, deuterados) (85:15 v/v) (Figura 15). Os assinalamentos também são mostrados na figura. Esses espectros são utilizados para calcular a quantidade da unidade estrutural de acrilato de lítio (LiA) no copolímero, utilizando a equação 3:

$$1-x = (3 \text{ área do grupo etil}) / (2 \text{ área total da cadeia}) \quad \text{equação 3}$$

onde x é a fração molar da unidade de LiA no copolímero

Os resultados desta análise produz 5,9 e 14 % molar de LiA, o qual não difere significativamente dos valores esperados de 5,10 e 15% molar, considerando que o erro da medida da análise de NMR²³ é de aproximadamente 5%.

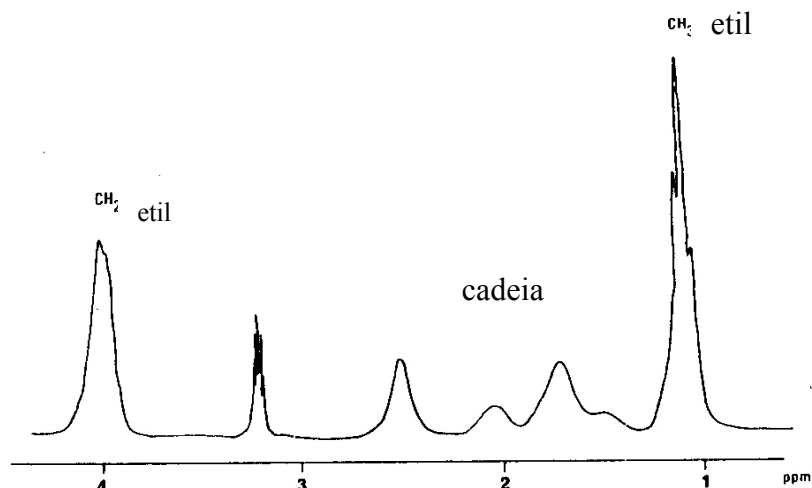


Figura 15: Espectro de RMN de ^1H do poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio) (10% de acrilato de lítio) em solução de $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD}$ (85:15 v/v)

Diferente do espectro de ^{13}C em CDCl_3 , os espectros na mistura de $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD}$ são mais sensíveis à configuração. Esse desdobramento adicional induzido pelo benzeno como solvente é devido ao efeito do seu anel aromático e foi observado para o poli(metacrilato de metila).

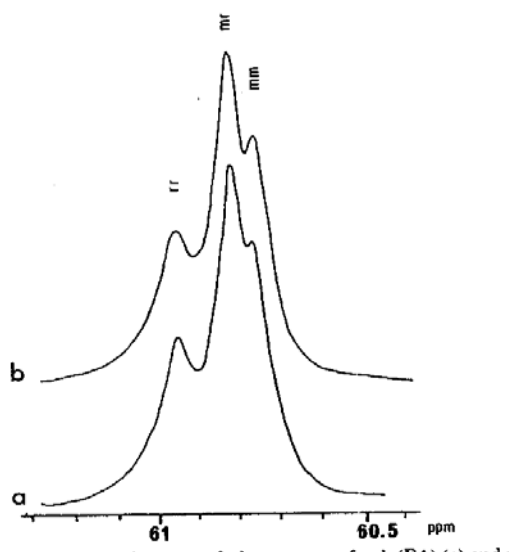


Figura16: Espectro de ^{13}C do grupo éster metilênico do (a) poli(acrilato de etila) e (b) poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio)

A Figura 16 apresenta o espectro expandido de RMN de ^{13}C em solução do grupo éster metilênico do poli(acrilato de etila) e para o poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio). Não existe diferença entre os dois sinais. Existe um desdobramento configuracional de acordo com as tríades e três picos foram assinalados, como

sendo as tríades rr, rm, mm, conforme o deslocamento químico diminui. Este assinalamento é sugerido por modelos de estudo prévios. Matsuzaki et al. reporta o espectro de carbono do α,α' -dimetilglutarato no benzeno como modelo para o poli(metacrilato de metila)²⁴. Todos os carbonos do ionômero meso apareceram em um deslocamento químico menor do que aqueles do ionômero racêmico. A diferença entre o ionômero meso e racêmico varia para diferentes carbonos, e no caso do carbono metoxi (o qual é similar ao éster metilênico) era de somente 0,03ppm, um pouco mais baixo do que a diferença da Figura 16. A partir da proporção dos três picos, a possibilidade da configuração meso de 0,48 pode ser calculada e comparada. Este sinal da configuração do poli(acrilato de etila) é muito similar ao da amostra do poli(ácido acrílico) estudado por St. Pierre²⁴. Não está claro, a partir deste estudo, se o poli(ácido acrílico) foi obtido por hidrólise ou por polimerização.

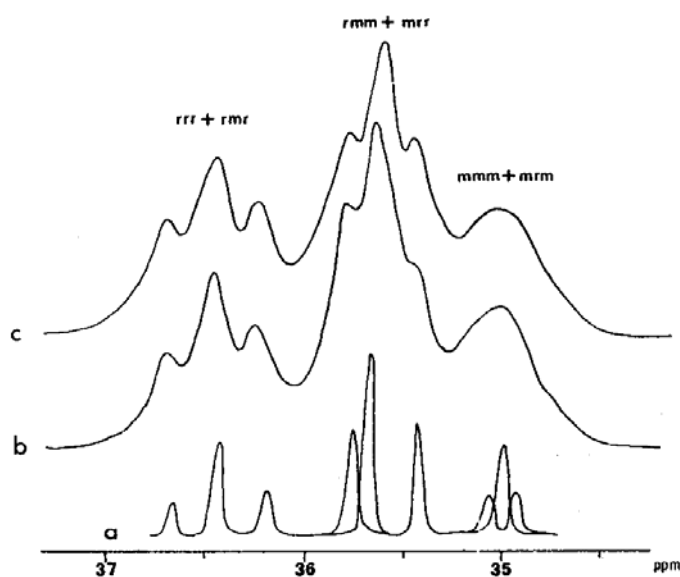


Figura 17: Espectro expandido de RMN de ^{13}C em solução do grupo metilênico da cadeia polimérica do (b) poli(acrilato de etila) e (c) poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio)

A aparência do sinal da cadeia metilênica é apresentada na Figura 17. Novamente não existe uma diferença aparente entre o poli(acrilato de etila) e o poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio), indicando a falta de sensibilidade do experimento na distribuição de seqüência. O sinal foi assinalado em termos de tétrades ou hexas. Sua forma possui algo similar com os carbonos metilênicos do poli(metacrilato de metila) dissolvido em clorofórmio, isto é, ele pode estar dividido

em três partes. Os três picos podem ser assinalados da seguinte forma: rrr+rmr, mrr+mmr, mmm+mrm, respectivamente, conforme se diminui o deslocamento químico. Todavia, existe uma melhor separação, indicando sensibilidade para héxades no solvente aromático utilizado neste trabalho. Uma tentativa para o assinalamento dos picos da Figura 17 para héxades está presente na Tabela 4.

Tabela 4: Assinalamento do espectro de ^{13}C para poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio)

Grupo	Taticidade (seqüência)	ppm
CH ₃ do etila		14,17
CH ₂ da cadeia	mmm + mrm	34,99
	rmrrr+rmmrr	35,44
	rmrrm+mmrrr+rmmrr+mmmrr	35,64
	rmrrm+mmrrm	35,78
	rrrrr+rrmrr	36,26
	mrrrr+mrmrr	36,46
	mrrrm+mrmrm	36,69
CH da cadeia		41,92
OCH ₂	mm	60,76
	mr	60,82
	rr	60,95
CO	mm	174,78
	EA mr	174,86
	rr	174,94
	EA-EA-LiA	175,95
	EA-LiA-EA	181,83

Outro sinal de carbono, que aparece com melhor resolução no espectro feito na mistura de solvente C₆D₆/CD₃OD é aquele derivado do grupo carbonila. A Figura 18 apresenta este sinal para o poli(acrilato de etila) junto com o espectro calculado para o assinalamento proposto. O assinalamento do sinal do grupo carbonila é feito utilizando como modelo a separação do sinal do grupo carbonila do PMMA. No PMMA o sinal da carbonila é separado em pântades. Existem três grupos principais

de sinais assinalados para as tríades rr (deslocamento químico maior, separado em três picos de pênades), mr (consistindo de dois picos principais) e mm (claramente separado em pênades). Assim, o sinal da carbonila do poli(acrilato de etila) pode ser considerado composto de três partes assinalados como sindio, hetero e isotático, conforme se diminui o deslocamento químico. A tríade rr apresenta apenas um sinal, a tríade mr possui dois sinais e a mm está separada em pênades. Um argumento muito forte a favor do assinalamento é o deslocamento químico maior do isômero racêmico para o grupo metil do α,α' -dimetilglutarato quando comparado ao isômero meso. Diferenças no deslocamento químico são muito pequenas e alguma sobreposição ocorre. Novamente, os valores calculados e os experimentais mostram concordância.

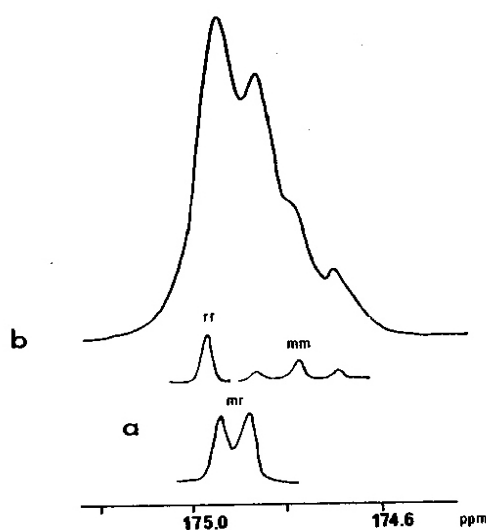


Figura 18: Espectro de RMN de ^{13}C para o grupo éster do poli(acrilato de etila): (a) assinalamento proposto; (b) assinalamento obtido pelo espectro

A Figura 19 mostra a região da carbonila do espectro de poli(acrilato de etila) e poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio). Está claro que apenas uma região do espectro é sensível à distribuição das seqüências.

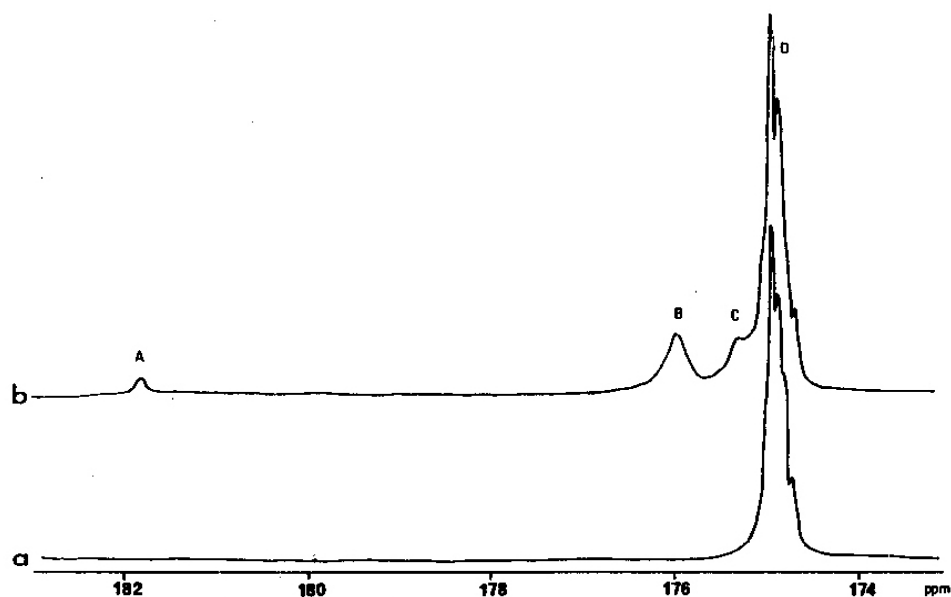


Figura 19: Espectro de RMN de ^{13}C do sinal da carbonila do (a) poli(acrilato de etila) e (b) poli(acrilato de etila-co-acrilato de lítio)

O sinal de $\text{C}=\text{O}$ no espectro de carbono também foi sensível à distribuição de seqüência e à configuração, em casos de outros copolímeros obtidos por hidrólise. Para o copolímero poli(metacrilato de meila-co-ácido metacrílico), foi observado apenas o sinal de carbono da carbonila, sensível à seqüência no solvente aromático. Para ambos os casos, o sinal da carbonila não é sensível à configuração e apresenta dois grupos de três ressonâncias, possuindo aproximadamente a mesma diferença de deslocamento químico entre eles. Esta diferença pode ser definida como um “efeito da substituição” do deslocamento químico da unidade estrutural A, quando uma próxima unidade estrutural B está presente. Conseqüentemente, pode ser esperado dois grupos de três sinais no espectro da carbonila do poli(EA-co-LiA). Eles podem ser assinalados para LiA-LiA-LiA, LiA-LiA-EA e EA-LiA-EA para os carbonos carboxílicos e LiA-EA-LiA, EA-EA-LiA e EA-EA-EA para os carbonos carboxílicos, conforme se diminui o deslocamento químico. As tríades EA-EA-próxima EA (D), num deslocamento químico menor, apresentam algumas separações de configuração como no poli(acrilato de etila), o sinal mais intenso observado a 174,9 ppm. O novo sinal que aparece a 175,9 ppm (B) pode ser assinalado para uma unidade de EA próxima a uma unidade LiA (isto é EA-EA-LiA). A diferença de deslocamento químico (efeito de substituição) é, todavia, de

aproximadamente 1 ppm. O ombro a 175,3 ppm (C) aparece provavelmente devido a seqüência EA-EA-LiA, isto é, o sinal pertence para uma unidade EA próxima a outra unidade EA que está diretamente ligada a unidade LiA. Na região da carboxila existe somente um sinal (A) a 181,8 ppm. Levando em consideração que um sinal da tríade LiA-LiA-LiA seria esperado para um mesmo deslocamento químico do poli(ácido acrílico) (183,5 ppm) e que a diferença entre este deslocamento químico é de aproximadamente 2 ppm (dois efeitos de substituição), o sinal a 181,8 ppm pode ser assinalado como a tríade EA-LiA-EA. Sua área é metade do sinal assinalado para a tríade LiA-EA-EA (175,9 ppm), como esperado. Está claro que as unidades LiA estão isoladas na cadeia. A partir da seqüência do bloco do LiA espera-se, pelo menos, dois sinais na região da carbonila: um da seqüência LiA-LiA e outro para o bloco terminando próxima uma unidade EA. Não é este o caso deste copolímero.

2.4.1.4 - Estudo da dinâmica molecular

A técnica de RMN de ^{13}C vem sendo empregada na observação da mobilidade molecular e tem sido muito útil no estudo da dinâmica de polímero. Já que a quantidade de ^{13}C na natureza é muito pequena, o tempo de relaxação da cadeia polimérica está dominado pela interação dipolar entre o núcleo de ^{13}C e o hidrocarboneto diretamente ligado a eles²²⁻²⁴.

Lin et al.²⁶ apresenta uma análise estrutural do poli(acrilato de etila co-ácido acrílico) (PEA) e poli(acrilato de etila co-ácido acrílico), contendo 8,4% molar de grupos iônicos (PEANa) feita por RMN no estado sólido num aparelho de campo 300MHz, numa rotação no ângulo mágico de 5KHz. A Figura 20 mostra a análise de ^{13}C pela técnica de CPMAS do PEA a 10°C. O espectro de RMN de ^{13}C do polímero não iônico consiste de quatro picos de deslocamento químico 174,9ppm, 60,8ppm, 40,8ppm e 14,6ppm. Os quatro picos são assinalados: carbonila, grupo 2-metileno + β -metileno, grupo 1-metil e grupo 3-metil, respectivamente. Também na Figura 20 as bandas laterais de rotação estão marcadas com círculos. O pico mais intenso é devido ao átomo de carbono do grupo 3-metil. O espectro de ^{13}C de CPMAS do PEANa é similar ao do PEA; quatro picos também podem ser vistos e assinalados da mesma forma que do polímero não iônico. Pode-se também mencionar que o

deslocamento químico de ambas as amostras, PEA e PEANa, foram medidos em várias temperaturas e os resultados encontrados foram similares.

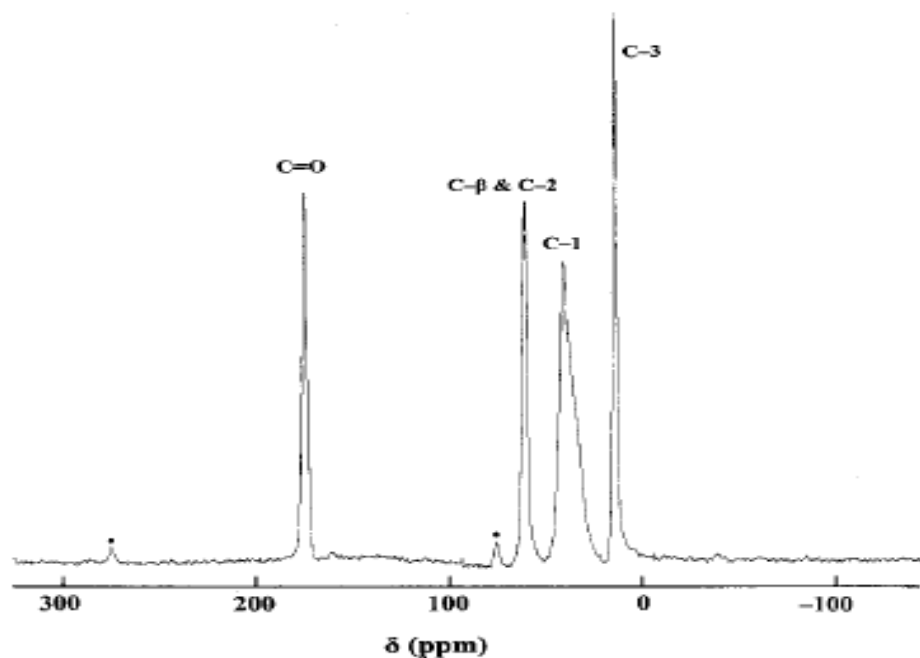


Figura 20: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido pela técnica do CPMAS do PEA a 10°C

O tempo de relaxação spin-rede do carbono no eixo rotatório, $T_{1\rho}^{13\text{C}}$, para cada tipo de carbono dos polímeros PEA e PEANa foi medido em diversas temperaturas com variação de tempo de “spin-lock” no canal do carbono, seguida de polarização cruzada. A magnetização de ^{13}C foi gerada por polarização cruzada após “spin-lock” com hidrogênio. Subseqüentemente, o campo do hidrogênio foi desligado, variando-se o período de tempo t enquanto o campo do ^{13}C é mantido. Finalmente, sob forte desacoplamento do hidrogênio, o FID foi observado e após a transformada de Fourier, obtém-se o espectro. Os valores de $T_{1\rho}^{13\text{C}}$ são obtidos seletivamente pelo decaimento das intensidades de cada tipo de ^{13}C .

Os resultados de RMN de ^{13}C utilizando-se a técnica de CPMAS ilustram a mobilidade de cada tipo de carbono nos dois polímeros estudados como função da temperatura. A Tabela 5 mostra que a relaxação $T_{1\rho}^{13\text{C}}$ advinda do carbono não hidrogenado é mais lenta do que aquelas dos carbonos hidrogenados.

Tabela 5: Variação de $T_{1\rho}^{13C}$ com a temperatura para cada tipo de carbono da cadeia do copolímero

Tipo de carbono	PEA		PEANa	
	Temperatura (°C)	$T_{1\rho}^{13C}$ (ms)	Temperatura (°C)	$T_{1\rho}^{13C}$ (ms)
1-metil	Lento	Lento
2 e β -metilênico	5	2,49	35	9,23
3-metil	20	7,60	30	3,11
carbonila	20	8,31	50	9,90

Em outro trabalho, o mesmo autor²⁷ estuda a estrutura do estado sólido e a dinâmica do poli(acrilato de metila) (PMA) e do poli(acrilato de metila-co-metacrilato de sódio) com 6,9% molar de grupos iônicos (PMA Na-6,9), utilizando o RMN do estado sólido num aparelho Varian de 200MHz e rotação no ângulo mágico de 5 KHz. A Figura 20 mostra o espectro de ^{13}C do PMA no estado sólido utilizando a técnica do CPMAS. O espectro consiste de três sinais nos deslocamentos químicos de: 175,54 ppm, 52,31 ppm e 41,89 ppm à temperatura ambiente, os quais são assinalados respectivamente como o grupo carbonila, 2-metil e β -metileno e 1-metil. O pico de ressonância do carbono do 2-metil e β -metileno se sobrepõem. Bandas laterais estão marcadas com asterisco. O sinal mais interessante é o devido ao carbono 2-metil e β -metileno. No caso do PMANa6,9, o espectro se mostrou similar ao PMA. O deslocamento químico de ambos, PMA e PMANa 6,9 foram medidos a várias temperaturas e se mostraram similares, independente desta variação.

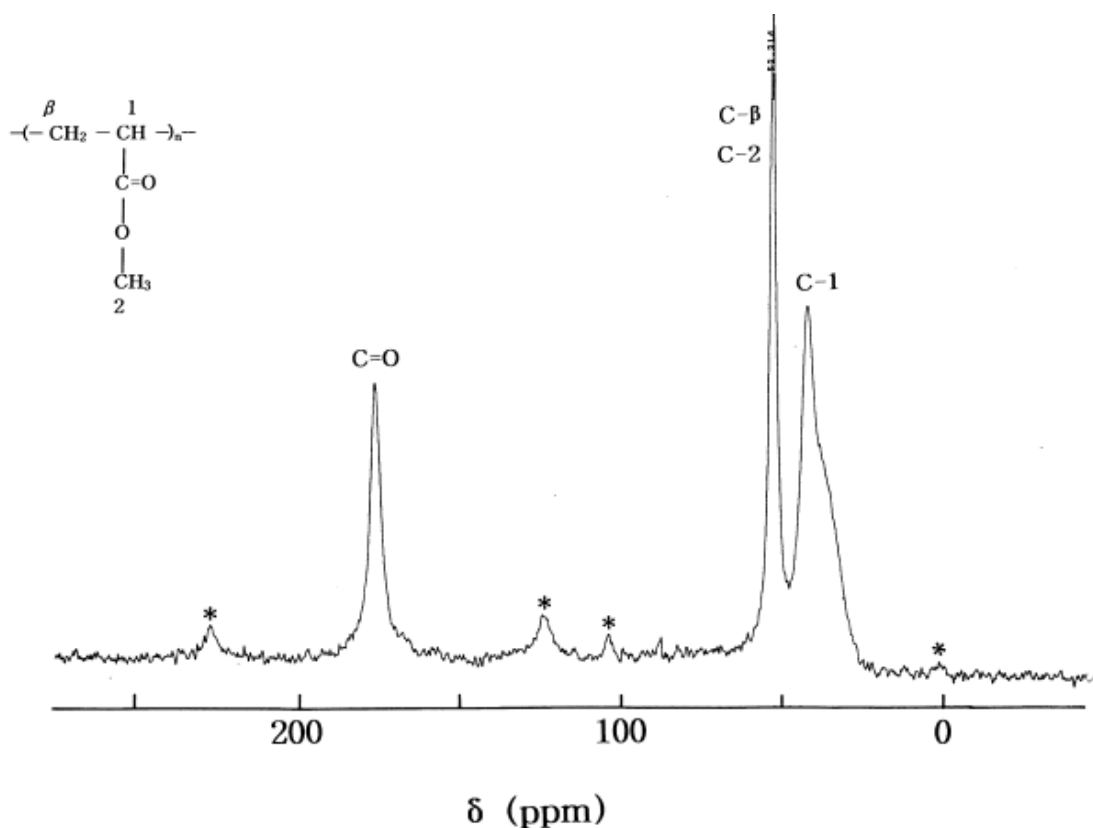


Figura 21: Espectro de ^{13}C no estado sólido do PMA à temperatura à 10°C

O tempo de relaxação spin-rede no eixo rotatório, para cada carbono dos polímeros variou para diferentes temperaturas, com a variação do “spin-lock” no canal do carbono, após a polarização cruzada. Para o estudo do movimento molecular pelo tempo de relaxação, é importante conhecer em qual dos tempos de relaxação está localizado: do lado decrescente do valor mínimo de $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ ou do lado crescente deste valor, em função do inverso da temperatura. O lado decrescente da curva pode ser interpretado como um aumento na mobilidade molecular da estrutura e o lado crescente da curva, também, pode ser interpretado como um aumento na mobilidade molecular, dependendo da estrutura da amostra. As Figura 22a e 22b mostram o valor de $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ para cada carbono, tanto para o PMA quanto para o PMANa 6,9, como função da temperatura. No caso do PMA, o tempo de relaxação dos carbonos do 2-metil, β -metileno e do grupo carbonila sofre variação no lado decrescente do $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ mínimo. No caso do PMANa 6,9, o tempo de relaxação de todos os carbonos sofre variação no lado decrescente do $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ mínimo. Pode-se observar, também, que os valores de $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ correspondentes aos três picos do PMANa 6,9 são maiores que os do PMA, e que os valores de $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ do 2-metil, β -

metileno e da carboxila são maiores que o do carbono do 1-metil. O tempo de relaxação de 2-metil, β -metileno e carboxila decrescem similarmente com o aumento da temperatura, tanto para as amostras de PMA, quanto para o PMANa 6,9. A diferença mais significativa entre essas duas amostras aparece no tempo de relaxação do 1-metil, que possui maior mobilidade no caso do PMA, enquanto que, para o PMANa 6,9, apresenta menor mobilidade. Neste ponto, pode-se mencionar que a T_g da matriz do PMA e PMANa6,9 são 23 e 51°C, respectivamente. Deste modo, a matriz do PMANa 6,9 apresenta mobilidade menor que a do PMA. Assim, pode-se esperar que a cadeia do ionômero mostre uma mobilidade menor do que as dos polímeros não iônicos.

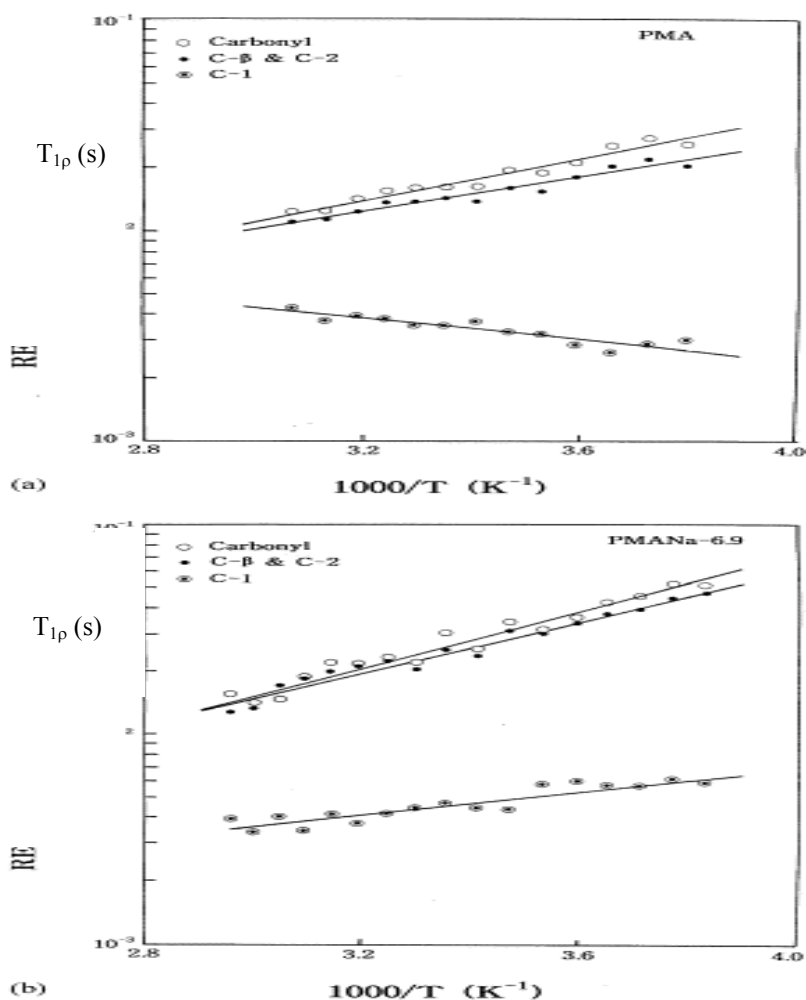


Figura 22: Dependência de $T_{1\rho}^{13}\text{C}$ com a temperatura, (a) para o PMA, (b) para PMANa-6,9

2.5.2 - Espectroscopia de infravermelho

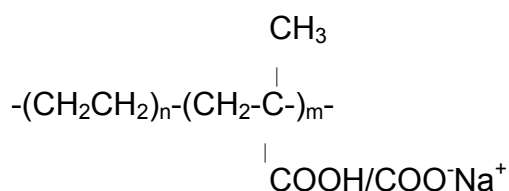
2.5.2.1 - Introdução

Um grande número de estudos de espectroscopia de infravermelho para ionômeros tem sido reportado²⁸⁻³⁴.

Os espectros de vibração, entre eles o infravermelho, de muitos polímeros têm sido interpretados em termos de modelo normal de estudo da cadeia isolada. A interferência de interações intermoleculares é aparente, para somente um ou dois sistemas, principalmente devido a que muitas forças intermoleculares sejam relativamente pequenas e seus efeitos sobre o espectro sejam tratados como uma perturbação. Conseqüentemente, o infravermelho é sensível somente para três dimensões em materiais onde interações muito fortes são identificadas. Uma dessas classes de polímeros são os ionômeros, onde o arranjo de espécies carregadas teria um maior efeito sobre o modelo normal de estudo devido a fortes forças eletrostáticas envolvidas.

2.5.2.2 - Estudo de ionômeros no infravermelho

Mac Knight et al³⁵ mostra o estudo do copolímero de etileno e ácido metacrílico parcialmente ionizado por espectroscopia de infravermelho. A estrutura do ionômero estudado é representada abaixo:



A porcentagem de ácido metacrílico no copolímero é de 4,1% molar. Esse material é refluxado em tetrahidrofurano (THF) com hidróxido de sódio em diferentes períodos de tempo a fim de se obter diferentes graus de ionização.

A análise dos materiais obtidos mostra o espectro para as quatro diferentes amostras investigadas (Figura 23). Os seguintes pontos são de interesse. Primeiro, existe uma forte evidência da ligação de hidrogênio em todos os casos, como pode ser visto pelo ombro que aparece a 2650 cm^{-1} . Este ombro é característico do estiramento da ligação hidrogênio com o grupo hidroxila. Segundo, a frequência do estiramento da carbonila não ionizada aparece a 1700 cm^{-1} e permanece na mesma posição em todos os graus de ionização. Finalmente, a absorção devido ao estiramento assimétrico do íon carboxilato ocorre em 1560 cm^{-1} e, é claro, aumenta com o aumento do grau de ionização.

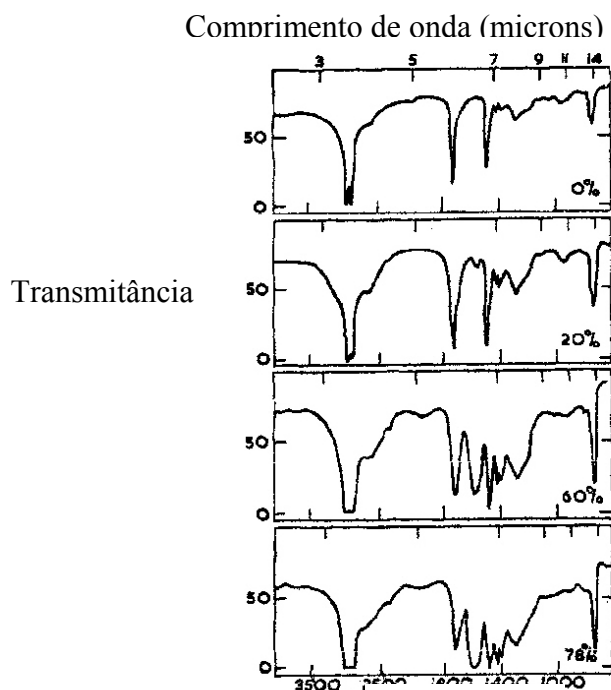


Figura 23: Espectro do filme do copolímero de etileno/ácido metacrílico em diferentes graus de ionização com hidróxido de sódio

A integração da banda da carbonila a 1700 cm^{-1} é utilizada para determinar o grau de ionização. A absorvância A , é definida como $\log I_0/I$, onde I_0 é a radiação incidente e I é a intensidade transmitida. A absorvância integrada corresponde à área tracejada abaixo de A versus o número de onda (cm^{-1}). Para a banda de 1700 cm^{-1} , o raio $S:\Delta v_{1/2}$, onde S é a largura da fenda espectral e $\Delta v_{1/2}$ é absorção da banda à meia largura, foi encontrada uma variação de 0,13 para o copolímero do

ácido e 0,06 para o grau de ionização mais alto. O sucesso da presente técnica para medir o grau de ionização depende da falta de sobreposição das bandas vizinhas e da medida acurada da espessura do filme. A banda apropriada para o copolímero não ionizado é de 935 cm^{-1} . Esta banda é assinalada como modo de deformação fora do plano do grupo hidroxila. Sua absorbância deve assim, ser proporcional ao número de grupos ácidos dentro de uma faixa e deve ser independente da história térmica da amostra.

A porcentagem ionizada foi calculada usando a relação:

$$\left[1 - \frac{\text{integração da absorbância/cm(ionizado)}}{\text{integração da absorbância/cm(não-ionizado)}} \right] \times 100 \text{ (equação1)}$$

A Tabela 6 lista as integrações da absorbância e a porcentagem de ionização para as quatro amostras investigadas.

Tabela 6: Absorbância e porcentagem de ionização das amostras analisadas

Integração do pico a 1700cm^{-1}/ espessura da amostra em $\text{cm} \cdot 10^{-3}$	Ionização (%)
18,32	0
14,71	19,7
7,26	60,4
4,10	77,6

Os resultados da dependência com a temperatura do estudo de infravermelho do copolímero não ionizado são mostrados na Figura 24. É interessante notar o aparecimento da banda a 3540 cm^{-1} que aumenta de magnitude com o aumento da temperatura, e o aparecimento de um ombro a 1750 cm^{-1} sobre a banda da carbonila a 1700 cm^{-1} , o qual também aumenta com o aumento da temperatura. Como comportamento característico de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular em solventes não polares e é interpretado no equilíbrio monômero-dímero. Assim, a banda de 3540 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo hidroxila, a banda a 1750

cm^{-1} ao estiramento do grupo carbonila monomérico e a banda 1700 cm^{-1} ao estiramento do grupo carbonila dimerizados.

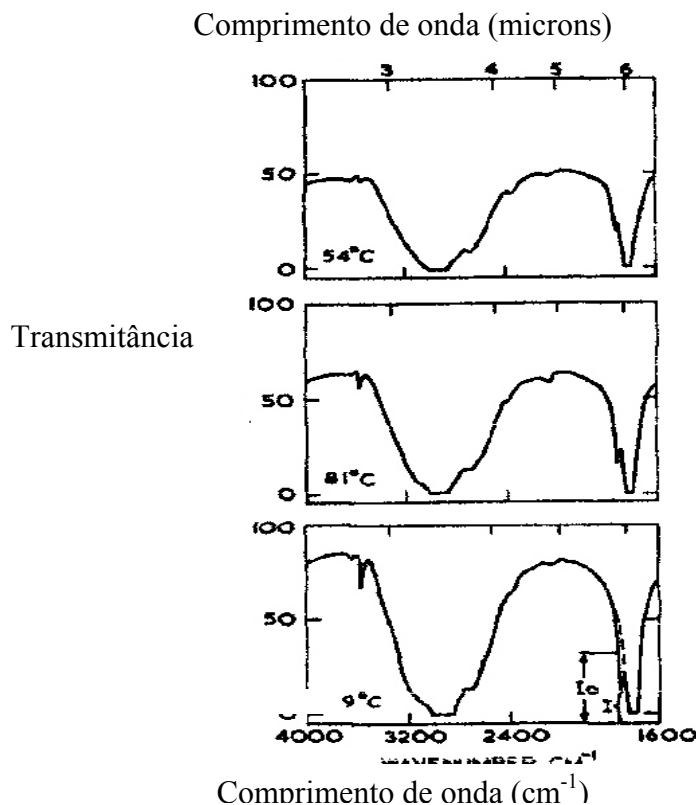


Figura 24: Dependência da temperatura do espectro de infravermelho do copolímero etileno-ácido metacrílico não ionizado

A Figura 24 mostra o pico de absorção do filme para a banda a 3540 cm^{-1} em função da temperatura. A partir desse espectro fica evidente que os grupos hidroxilas livres são os primeiros a serem detectados por infravermelho a 30°C . Os resultados levam a estrutura para o copolímero, na qual os grupos ácidos são dimerizados para formar ligações entre as cadeias. A dimerização é essencialmente completa a temperatura ambiente. Esta estrutura pode ser esquematicamente representada como:

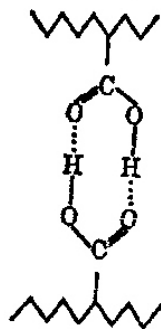


Figura 25: Esquema da estrutura do dímero do copolímero etileno-ácido metacrílico

A constante de dissociação é definida como

$$K = \frac{[-\text{COOH}]^2}{[(-\text{COOH})_2]} \quad \text{equação 4}$$

Onde $[-\text{COOH}]$ é a concentração do grupo carboxila monomérico e $(-\text{COOH})_2$ é a concentração de grupos carboxílico dimerizados K , que foram avaliados a partir do espectro da Figura 24. Esta avaliação foi realizada pela medida de absorvância do pico a 1700 e 3540 cm^{-1} em cada temperatura (54 - 99°C). A 99°C a banda a 1750 cm^{-1} foi suficientemente bem resolvida. Assim, a absorvância de seu pico pode ser medida utilizando a linha base determinada como indicada na Figura 22. A proporção dessa absorvância para a banda a 3540 cm^{-1} do grupo hidroxila livre foi obtida a 99°C . Esta proporção foi assumida independente da temperatura e, assim, a absorvância da banda de 1750 cm^{-1} a outras temperaturas pode ser derivada a partir da medida de absorvância da banda de 3540 cm^{-1} , nesta temperatura.

Rajagopaln et al.³⁶ apresenta espectros de infravermelho do copolímero de etileno e ácido metacrílico (EMAA) (Figura 26b), obtendo-se os ionômeros por reações em soluções diluídas com lantanídeo. Ele observou que a reação foi neutralizada de 85-90%, quando comparada com o espectro do copolímero. Pode ser observado que a adição de pequena quantidade do complexo causa uma boa dispersão deste na solução, favorecendo a formação do ionômero com alto grau de substituição; enquanto que para soluções mais concentradas e com adição mais rápida do complexo de lantanídeo uma menor taxa de neutralização é observada.

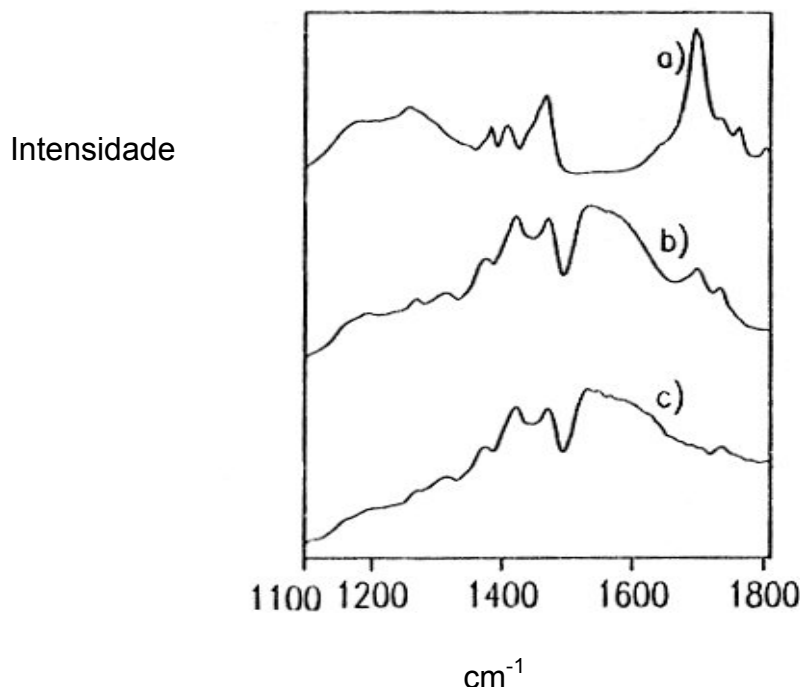


Figura 26: Espectro de infravermelho (1100-1850 cm^{-1}) EMAA (16,2 % molar MAA). (a) EMAA (16,2 % molar MAA), (b) EMAA (16,2 % molar MAA) refluxado com $\text{Yb}(\text{ac})_3$ por 48 horas, (c) após tratamento, 250°C por 48 horas.

O pó precipitado foi aquecido acima do rearranjo atômico e conseguiu neutralização total. O material permaneceu sob vácuo para evitar oxidação e foi observado, que quando aquecido sob vácuo a 250°C ocorre o desaparecimento do grupo ácido carboxílico no espectro do infravermelho, assim como total a complexação do $\text{Ln}^{3+}(\text{COO}^-)$. Isto fica evidente pela diminuição da intensidade da banda de 1700 cm^{-1} do copolímero EMAA a 16,2 % molar. Nota-se, também o surgimento de uma banda larga e intensa na região de $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$, devido à complexação do carboxilato do lantanídeo, é mais intensa que a banda em 1465 cm^{-1} referente a cadeia do polietileno.

Os espectros de infravermelho distante na região entre $300-600\text{ cm}^{-1}$ são mostrados na Figura 27 para o caso do ionômero de érbio formado a partir do etileno co-ácido acrílico (EAA), na faixa de 3,6 a 8,7% molar de ácido. A banda em 430 cm^{-1} do Er-EAA (0,45% molar de Er^{+3}) tornou-se mais intensa para o material com alto teor de Ln^{3+} . Esta banda pode ser assinalada como uma vibração do complexo Ln^{3+} -carboxilato, o qual é aproximadamente a frequência do estiramento do $\text{Ln}-\text{O}$.

Esta banda torna-se mais intensa quando a quantidade de Ln^{3+} no material é acrescentada. O espectro 27a mostra o ionômero com 2,9% molar no qual esta banda tem se tornado muito forte e mudou ligeiramente para 420 cm^{-1} .

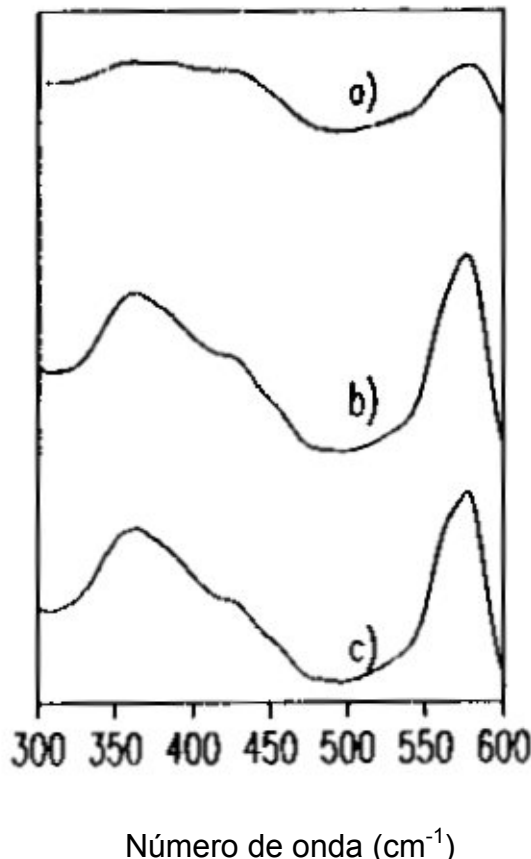


Figura 27: Espectro infravermelho ($300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) do EAA. (a) Yb + Er-EAA (2,9 % molar Ln^{3+}), (b) Er-Eaa (1,7 % molar Er^{3+}), (c) Er-EAA (1,2 % molar Er^{3+})

O espectro do copolímero de etileno co-ácido metacrílico (EMAA) a 16,2% molar de ácido e do produto de sua reação são mostrados na região do infravermelho médio de $500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ na Figura 26 e $1100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ na Figura 28. Na região do infravermelho médio ($500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), a banda que aparece a 560 cm^{-1} no espectro da forma ácida (Figura 28a) muda para frequência mais alta (578 cm^{-1}) quando reagido com $\text{Yb}(\text{ac})_3$. Esta banda é assinalada para a ligação C-O-R mas a vibração consistindo do movimento axial do C-C-C, também contribui para essa região. A banda a 782 cm^{-1} da forma ácida muda para 792 cm^{-1} quando é neutralizada. É assinalada para o movimento angular do COO^- na forma ácida, muda para 655 cm^{-1} quando neutralizada. Uma banda a 945 cm^{-1} no espectro da forma ácida, o qual é assinalado para a deformação da ligação O-H da carboxila não

ionizada, é reduzido em intensidade quando a forma ácida reage com $\text{Yb}(\text{ac})_3$. Ela praticamente desaparece após o tratamento do pó com calor. Esta banda tem se mostrado dependente da temperatura e tem sido observado que desaparece, quando os ionômeros de EAA e EMAA são aquecidos.

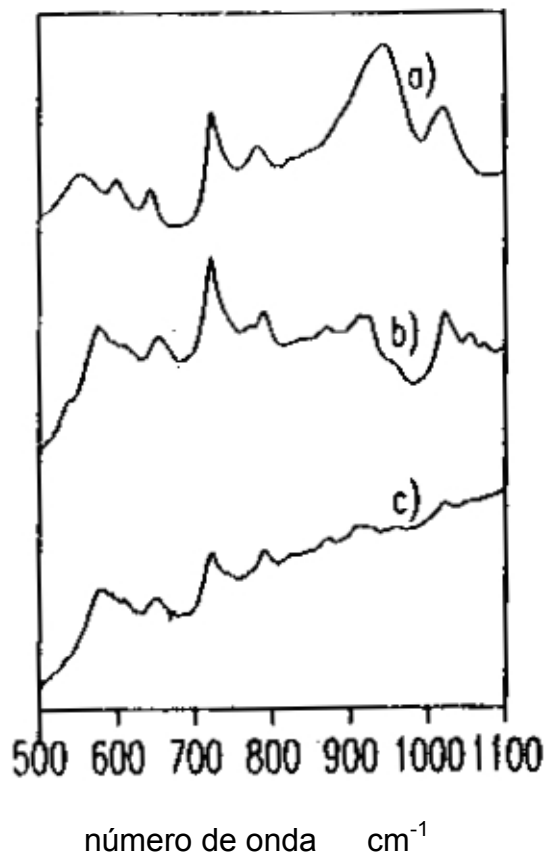


Figura 28: Espectro de infravermelho (500-1100 cm^{-1}) do EMAA (16,2 % molar MAA). (a) EMAA (16,2 % molar MAA), (b) EMAA (16,2 % molar MAA) refluxado com $\text{Yb}(\text{ac})_3$ por 48 horas, (c) após tratamento térmico, 250°C por 48 horas

Os dois componentes de vibração a 1260 e 1170 cm^{-1} da forma ácida (Figura 26a) diminuí em intensidade, quando o monômero é reagido com $\text{Yb}(\text{ac})_3$ (Figura 26b) e praticamente desaparece após o tratamento a 250°C (Figura 26c). Como já foi dito, a banda a 1700 cm^{-1} da forma ácida, assinalada para a vibração de estiramento assimétrica do ácido carboxílico torna-se menos intenso, após o ionômero ser refluxado com $\text{Yb}(\text{ac})_3$ (Figura 26b). Ela desaparece quando o material é aquecido a 250°C (Figura 26c). Uma nova banda larga de 1500 a 1665 cm^{-1} aparece na forma neutralizada e é assinalada como a vibração assimétrica do lantanídeo coordenada com o íon carboxílico.

3 - METODOLOGIA

3.1 - Seleção dos materiais base dos terpolímeros

Metacrilato de metila

Dietileno glicol bis alil carbonato (CR-39)

3.2 - Seleção das concentrações de cada componente do terpolímero

Amostras com baixa concentração de acrilato de chumbo

	composições						
Ácido acrílico (AA)	0	100	0	25	25	25	25
Acrilato de chumbo (APb)	0	0	100	0	1	3	5
Material base MMA	100	0	0	75	74	72	70
Material base CR-39	100	0	0	75	74	72	70

Amostra com alta concentração de acrilato de chumbo

	composições				
Ácido acrílico (AA)	50	40	30	20	10
Acrilato de chumbo (APb)	0	10	20	30	40
Material base MMA	50	50	50	50	50
Material base CR-39	50	50	50	50	50

3.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As amostras com alto teor de chumbo foram preparadas visando à obtenção de materiais com maior índice de refração. Porém, essas amostras mostraram uma grande tendência a formar efeito gel durante a polimerização, mesmo com mudanças nas condições de reação como: temperaturas de pré-polimerização e polimerização e a concentração de iniciador. Sendo assim, foram feitas mudanças na concentração de acrilato de chumbo, até a obtenção de polimerizações estáveis, sem a ocorrência de efeito gel. Desse modo, foram feitas amostras com baixa concentração de acrilato de chumbo. Ainda assim, as amostras com alto teor de acrilato de chumbo foram analisadas.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - PRODUTOS QUÍMICOS

- Metacrilato de metila, grau de pureza comercial, destilado a vácuo; grau P.A., do IMA
- Dietileno glicol bis alil carbonato (monômero de CR-39), grau PA; cedido pelo Departamento de Química Fundamental da UFPE
- Ácido acrílico comercial, destilado a vácuo; grau P.A., do IMA
- Acetato de chumbo trihidratado, grau PA; TediaBrazil
- Peróxido de benzoila, grau PA; grau P.A., do IMA

4.2 - EQUIPAMENTOS

- Calorímetro diferencial de varredura, Perkin Elmer, modelo DSC-7; IMA/UFRJ
- Difratrômetro de Raios X RIGAKU, modelo MINIFLEX; COPPE/UFRJ
- Espectrômetro de infravermelho, Perkin Elmer, modelo 1720; IMA/UFRJ
- Espectrômetro Resonance MARAN Ultra 23, IMA/UFRJ
- Espectrômetro de RMN UNYT/PLUS 400; UFSCarUSP
- picnômetro; IMA/UFRJ
- Refratômetro de Abbe; IMA/UFRJ

4.3 - MÉTODOS

4.3.1 - Preparo de acrilato de chumbo

A técnica de preparo do acrilato de chumbo foi uma adaptação da literatura³⁷. 200ml de ácido acrílico foi introduzido em um erlenmeyer de 500ml e aquecido, em banho-maria, à 60°C. Mantendo-se o aquecimento sob agitação constante. O acetato de chumbo foi adicionado ao ácido acrílico, até a saturação da solução. A solução saturada foi filtrada para que o excesso de acetato de chumbo fosse retirado e em seguida, colocado em banho de gelo para precipitação do acrilato de chumbo formado. O precipitado obtido foi lavado com água gelada.

4.3.2 - Polimerização

4.3.2.1 - Polimerização das amostras contendo metacrilato de metila

Acrilato de chumbo (APb) foi dissolvido em ácido acrílico a 60°C por 10 minutos. Metacrilato de metila foi adicionado à solução, iniciando-se a pré-polimerização a 60°C por 20 minutos, utilizando-se peróxido de benzoíla como iniciador. A massa reacional foi vertida em molde de vidro com espessura de 2 mm e mantida em estufa à 50°C por 24 horas, até o término da reação. Para o homopolímero (PMMA), apenas metacrilato de metila foi adicionado à massa reacional. Para o copolímero de metacrilato de metila/ácido acrílico (P(MMA/AA)) foram utilizadas misturas 75/25 e 5/50% p/p.

4.3.2.2 - Polimerização das amostras contendo CR-39

O mesmo procedimento foi feito para a obtenção do homopolímero, copolímero e terpolímeros de CR39.

4.3.3 - Caracterização das amostras obtidas

4.3.3.1 - Determinação do índice de refração por refratômetro de Abbe

A determinação do índice de refração dos polímeros foi realizada pelo método³⁸ ASTM D542-50, utilizando-se um refratômetro de Abbe.

O líquido de contato entre o corpo de prova e o prisma do aparelho foi uma solução saturada de cloreto de zinco, levemente acidulada com ácido clorídrico, conforme indica a norma ASTM para polímeros acrílicos.

4.3.3.2 - Determinação de densidade pelo método do picnômetro

A densidade relativa dos polímeros de metacrilato de metila foi obtida por meio do método hidrodinâmico (picnômetro), utilizando-se a norma³⁹ ISO 8962. O líquido de referência utilizado foi álcool etílico absoluto de densidade igual a $0,785\text{g/cm}^3$.

4.3.3.3 - Estudo da estrutura química por espectroscopia do infravermelho médio

A análise foi realizada na região do infravermelho médio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), utilizando-se espectrômetro por transformada de Fourier, modelo Perkin Elmer 1720. Os polímeros sintetizados foram moídos e as amostras obtidas por prensagem com KBr.

4.3.3.4 - Estudo da estrutura química por ressonância magnética nuclear no estado sólido

A análise foi feita utilizando-se espectrômetro UNYT/PLUS 400. As amostras moídas foram empacotadas em rotor de 7 mm de diâmetro e giradas numa velocidade de 6 kHz no ângulo mágico. O campo magnético utilizado foi de 100MHz para ^{13}C com desacoplamento de hidrogênio, com pulso de 90° e intervalo entre os pulsos de 4s. Foi utilizado como referência o deslocamento químico do grupo metila

do hexametilbenzeno (HMB), em 17,3 ppm, com relação ao tetrametilsilano (TMS). Análise de RMN de ^{13}C CPMAS, com variação do tempo de contato (CPMASVTC) também foi feita, empregando-se as mesmas condições de CPMAS com a faixa de tempo de contato estabelecidas entre 200 e 8000 μs .

4.3.3.5 - Estudo da mobilidade molecular por ressonância magnética nuclear no estado sólido de baixo campo

O material foi analisado por ressonância magnética nuclear utilizando-se Espectrômetro Resonance MARAN Ultra 23, operando a 23 MHz para o núcleo de ^1H . A medida de $T_1\text{H}$ foi feita utilizando-se a técnica da inversão-recuperação ($180^\circ - \tau - 90^\circ$) nas temperaturas de 27, 50, 100, 130 e 150°C.

4.3.3.6 - Estudo da Temperatura de transição vítrea (T_g) por calorimetria diferencial de varredura (DCS)

As amostras moídas foram analisadas utilizando-se equipamento PERKIN ELMER, modelo DSC-7, numa faixa de temperatura de 50-200°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de N_2 .

4.3.3.7 - Estudo da cristalinidade por dispersão de Raios X

Todas as amostras obtidas foram moídas e analisadas em difratômetro de Raios X RIGAKU, modelo MINIFLEX, sob ângulo de varredura de 2 a 80°, passo 0,05° e tempo de aquisição de 2s.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Os polímeros oferecem diversas vantagens para aplicações ópticas. Os custos de manufatura são baixos devido à precisão das lentes obtidas por injeção, não necessitando de operações de finalização como lixamentos ou polimentos⁴⁰⁻⁴¹. A densidade dos plásticos é menor que a do vidro, reduzindo o peso das lentes. Por outro lado, os polímeros apresentam desvantagens, como a baixa resistência à abrasão e o baixo índice de refração. Por isso, se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com essa finalidade, que aperfeiçoem seu desempenho, mas que mantenham suas vantagens com relação às lentes de vidro.

A adição de sais de chumbo ao vidro já é conhecido na literatura no sentido de aumentar o índice de refração deste material para utilização em lentes oftálmicas⁴². Como sais inorgânicos não podem ser adicionados diretamente ao material polimérico, uma maneira para tal é sua incorporação à cadeia por meio de um copolímero que contenha esse metal.

Neste trabalho, a adição de acrilato de chumbo para a obtenção do terpolímero sintetizado teve como objetivo inicial o aumento do índice de refração do material, para a utilização em lentes oftálmicas. A adição de um metal pesado ao material (nesse caso, o chumbo) é acompanhada de um aumento, já esperado, de sua densidade. Assim, o estudo da densidade das amostras teve como objetivo verificar o custo/benefício da adição de acrilato de chumbo ao polímero, visto que um aumento desejável do índice de refração poderia ser acompanhado de um aumento indesejável na densidade do material.

5.1.1 - Estudo da densidade de amostras contendo metacrilato de metila

5.1.1.1 - Copolímeros contendo baixos teores de acrilato de chumbo

Os estudos, tanto do índice de refração e, portanto, de densidade, foram realizados somente com as amostras de metacrilato de metila com baixo teor de acrilato de chumbo, pois foram as amostras que apresentaram a transparência necessária para realização desse primeiro teste.

A Tabela 6 mostra a variação da densidade dos materiais obtidos com a adição de acrilato de chumbo. Pode-se notar que a densidade do copolímero MMA/AA é um pouco maior que a do homopolímero MMA. Isto pode ser devido à possibilidade de formação de ligações cruzadas do ácido acrílico quando polimerizado em massa. Para o terpolímero que apresenta 1% de acrilato de chumbo observa-se um aumento esperado da densidade do material, tanto para o homopolímero quanto para o copolímero. Porém, para o terpolímero contendo 3% de chumbo, há uma diminuição não esperada dessa característica do material que pode ter sido ocasionada pela dispersão do acrilato de chumbo no material. Já para o terpolímero contendo 5% de acrilato de chumbo, a densidade do material volta a aumentar, conforme o previsto.

Tabela 6: Densidade dos polímeros de MMA com baixos teores de chumbo

Composição (MMA/AA/APb %p/p)	Densidade (g/cm³)
100/0/0	1,193
75/25/0	1,205
74/25/1	1,282
72/25/3	1,275
70/25/5	1,308

5.1.2 - Estudo do índice de refração de amostras contendo metacrilato de metila

5.1.2.1 - Copolímeros contendo baixos teores de acrilato de chumbo

Com relação ao índice de refração, conforme pode ser visto na Tabela 7, não houve qualquer variação significativa dessa propriedade do material com adição de acrilato de chumbo na faixa estudada (1 a 5% p/p). As variações observadas estão dentro da faixa de erro do método utilizado.

Lin et All²¹ mostra a incorporação de chumbo a uma base de poliestireno sob forma de seu metacrilato nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25%. Esse estudo revela que, com essa incorporação do metal na cadeia polimérica, há um aumento do índice de refração.

Na Tabela 7, porém pode-se notar que as concentrações utilizadas neste trabalho se mostraram insuficientes para se observar uma modificação nesta característica do material.

Tabela 7: Índice de refração dos polímeros de MMA com baixos teores de chumbo

Composição (MMA/AA/APb %p/p)	Índice de refração (n_D)
100/0/0	1,45641
75/25/0	1,45648
74/25/1	1,45644
72/25/3	1,45640
70/25/5	1,45640

5.2 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA (T_g) POR DSC

5.2.1 - Amostras de Metacrilato de metila

5.2.1.1 - Copolímeros contendo baixos teores de chumbo

A magnitude das forças intermoleculares e das barreiras para rotação intramoleculares são dois dos mais importantes fatores que afetam o comportamento de materiais poliméricos. O fornecimento de informações sobre essas duas propriedades poderá ajudar no entendimento e prognóstico de alguns fenômenos observados nesses materiais ⁴³⁻⁴⁸.

A Tabela 8 mostra as T_g dos polímeros contendo MMA com baixo teor de chumbo, obtidas pelo segundo aquecimento pelo DSC. A T_g do homopolímero de metacrilato de metila (109°C) concorda com o valor encontrado na literatura⁸. O copolímero MMA/AA apresenta um aumento na temperatura de transição vítrea em relação ao monômero. Como a T_g do ácido acrílico⁸ tem valor de 106°C, abaixo do valor determinado para o PMMA, esse aumento não seria esperado. Assim, esse aumento pode ter sido devido à tendência do ácido acrílico de formar ligações cruzadas, quando polimerizado em massa. Quando o acrilato de chumbo é adicionado ao polímero observa-se uma tendência no aumento da T_g, até a composição de 3%. Já é conhecido que polímeros iônicos apresentam altas temperaturas de transição vítrea, quando comparados a polímeros não iônicos análogos a eles. Este fenômeno se deve à interação cátion-ânion, fator limitante da mobilidade da cadeia. Matsuda¹⁹ mostra uma relação linear entre a T_g e a concentração para um mesmo tipo de íon. Além disso, diversos autores¹⁸⁻²⁰ mostram uma variação da T_g com a concentração de íons, utilizando concentrações acima de 10% m/m).

Tabela 8: Temperatura de transição vítrea dos polímeros de MMA com baixos teores de chumbo

Composição (MMA/AA/APb %p/p)	Tg(°C)
100/0/0	109
75/25/0	112
74/25/1	116
72/25/3	118
70/25/5	117

Um outro estudo²⁰ explica esse aumento da Tg por meio da possibilidade do material formar ligações cruzadas. Porém, para composição de 5% de acrilato de chumbo é observada uma diminuição da Tg. Este fato pode ser explicado pelo modelo multipletos/agregados, proposto por Eisenberg. De acordo com esse modelo, a cadeia polimérica vizinha aos multipletos possui mobilidade restrita. Quando o teor de íons é baixo, somente poucos multipletos são formados. Com o aumento da porcentagem de íons, a região de mobilidade restrita forma agregados. Quando o tamanho do agregado exceder uma dimensão mínima de 100Å, o ionômero mostra uma segunda temperatura de transição vítrea (Tg) devido ao efeito combinado de relaxação da cadeia polimérica na região de agregados e ao salto (hopping) dos grupos iônicos nos multipletos²⁰. Porém quando se observa a curva do primeiro aquecimento (Figuras 28 a 32), nota-se transições devido a organização estrutural dos materiais.

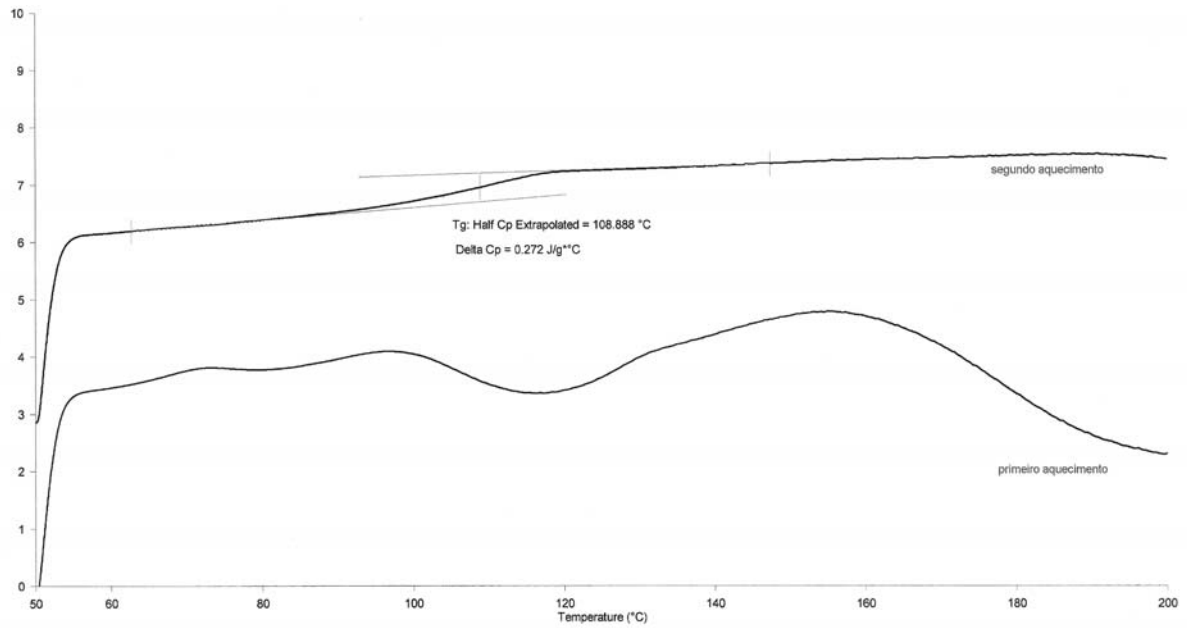


Figura 28 – Curva de DSC para o homopolímero de MMA

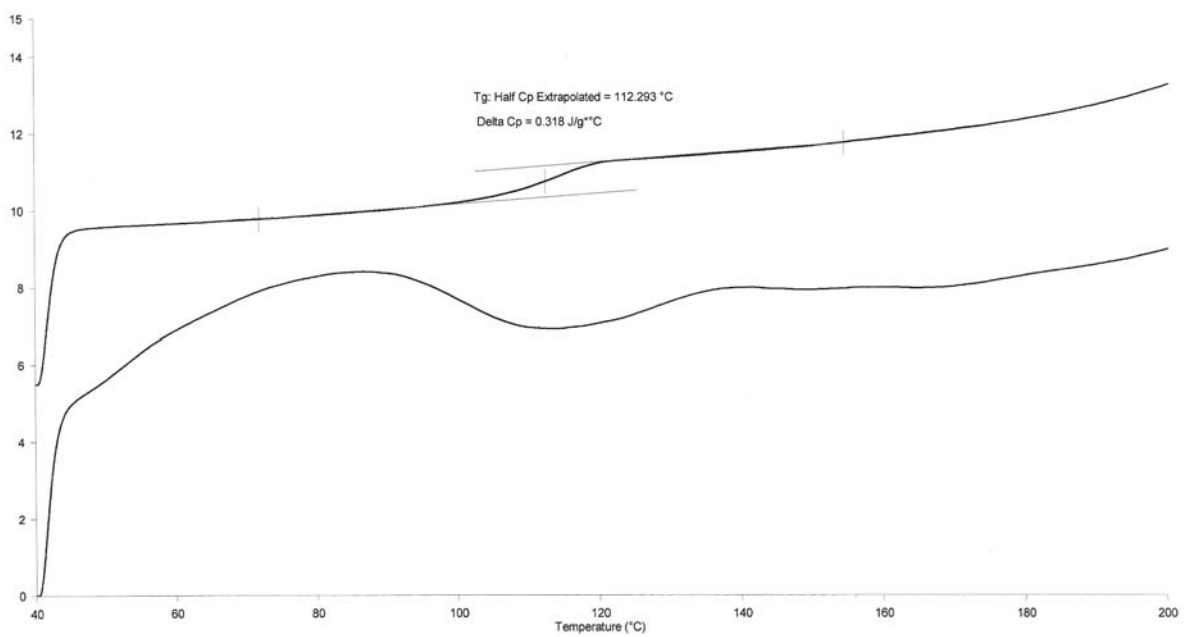


Figura 29 - Curva de DSC para o copolímero MMA/AA 75/25

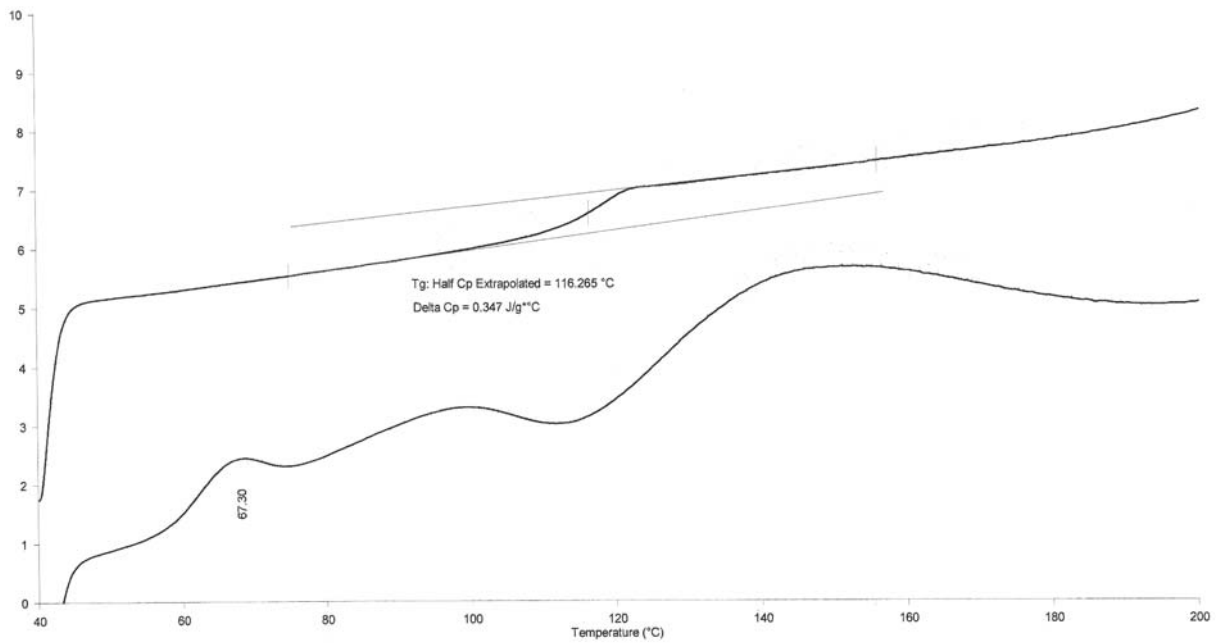


Figura 30 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 74/25/1

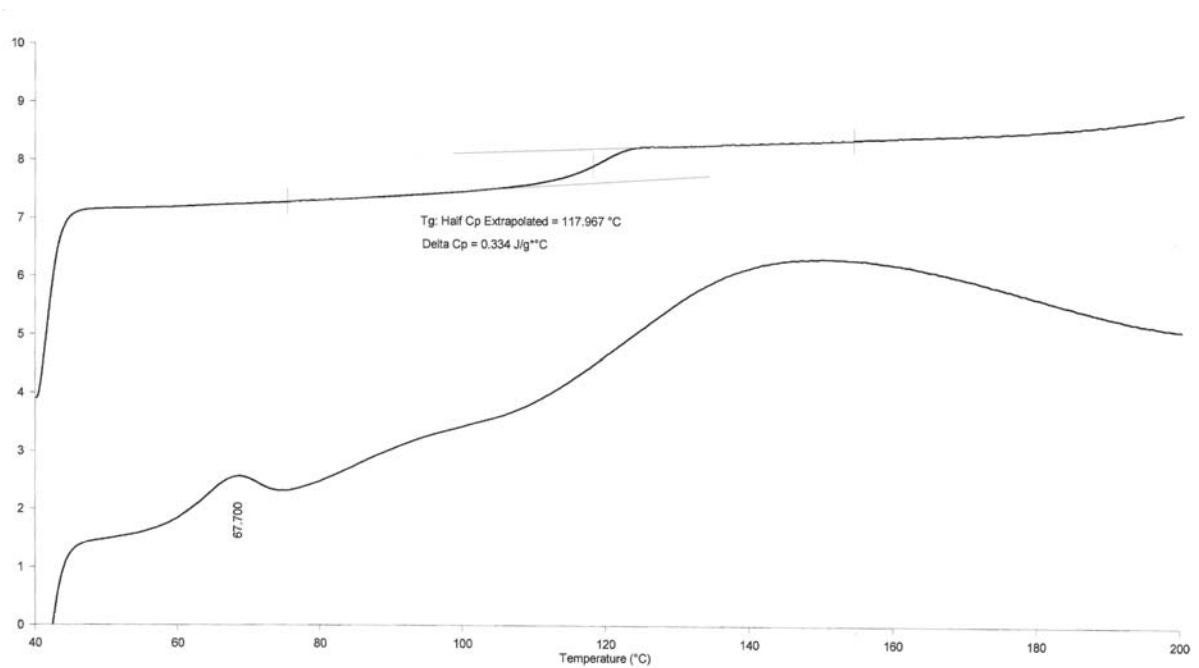


Figura 31 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 72/25/3

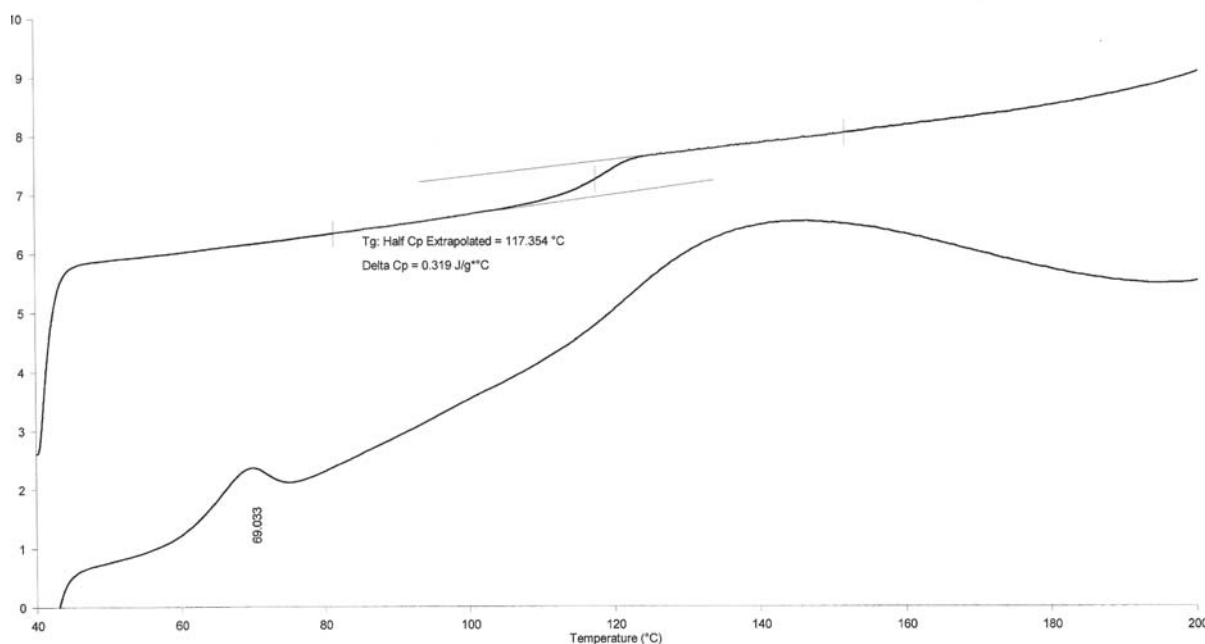


Figura 32 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 70/25/5

5.2.1.2 - Copolímeros contendo altos teores de chumbo

A Tabela 9 mostra com os valores de Tg determinados para os copolímeros, contendo altos teores de chumbo. Comparando-se a Tg do homopolímero e do copolímero, nota-se um aumento significativo do primeiro para o segundo. Entretanto, quando se compara o copolímero com os terpolímeros, nenhuma mudança na Tg foi observada, de acordo com a medida realizada pela segunda corrida até a composição de 20% de APb. Em composições contendo 30 e 40% de APb a Tg não foi observada. Contudo, na primeira corrida observou-se transições para todas as amostras, que se intensificou com o aumento do teor de APb, indicando mudanças reorganizacionais na estrutura dos materiais obtidos (Figuras 33 a 35).

Tabela 9: Temperatura de transição vítrea dos polímeros de MMA com altos teores de chumbo

Composição (MMA/AA/APb %p/p)	Tg(°C)
100/0/0	109
50/50/0	117
50/40/10	118
50/30/20	118
50/20/30	-
50/10/40	-

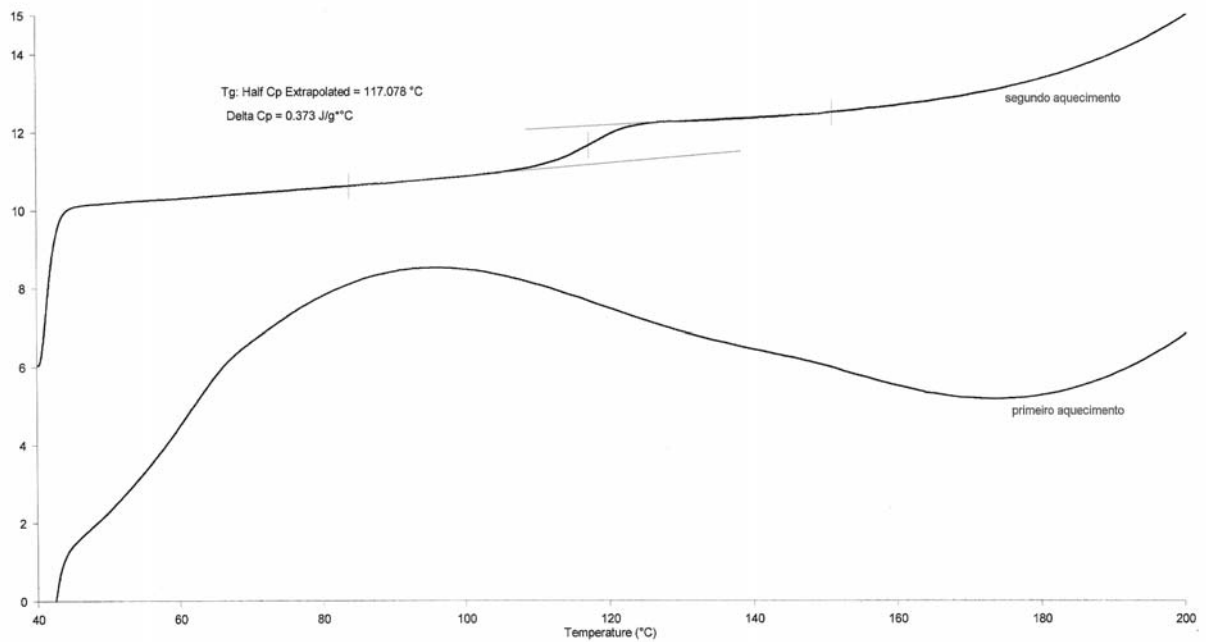


Figura 33 - Curva de DSC para o copolímero MMA/AA 50/50

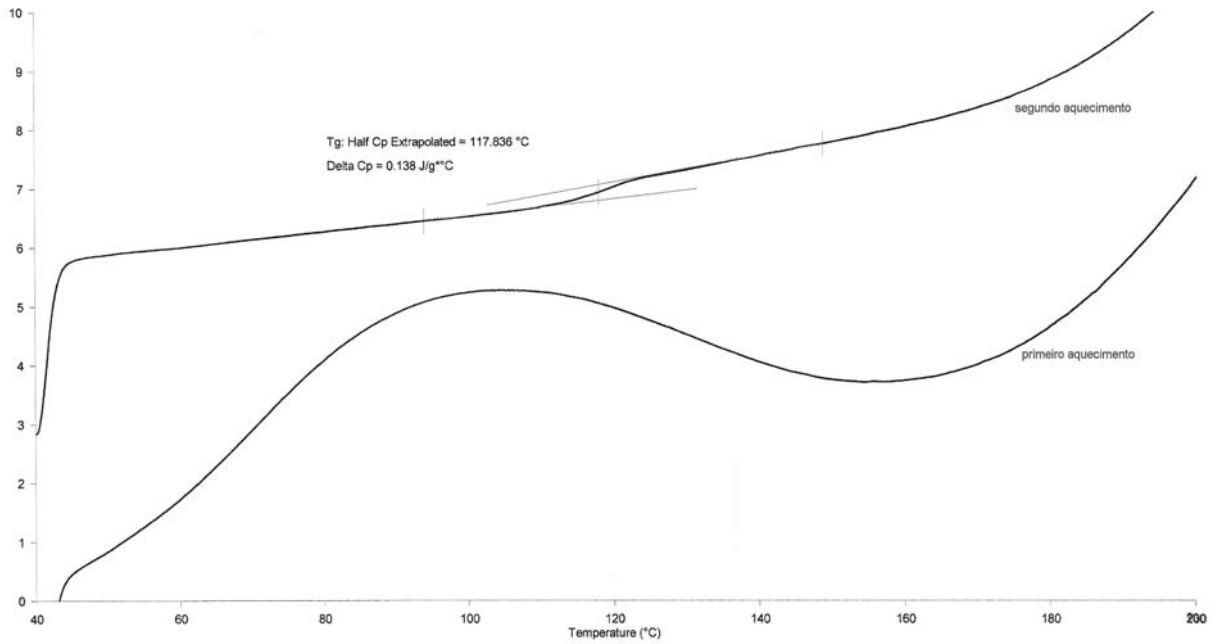


Figura 34 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 50/40/10

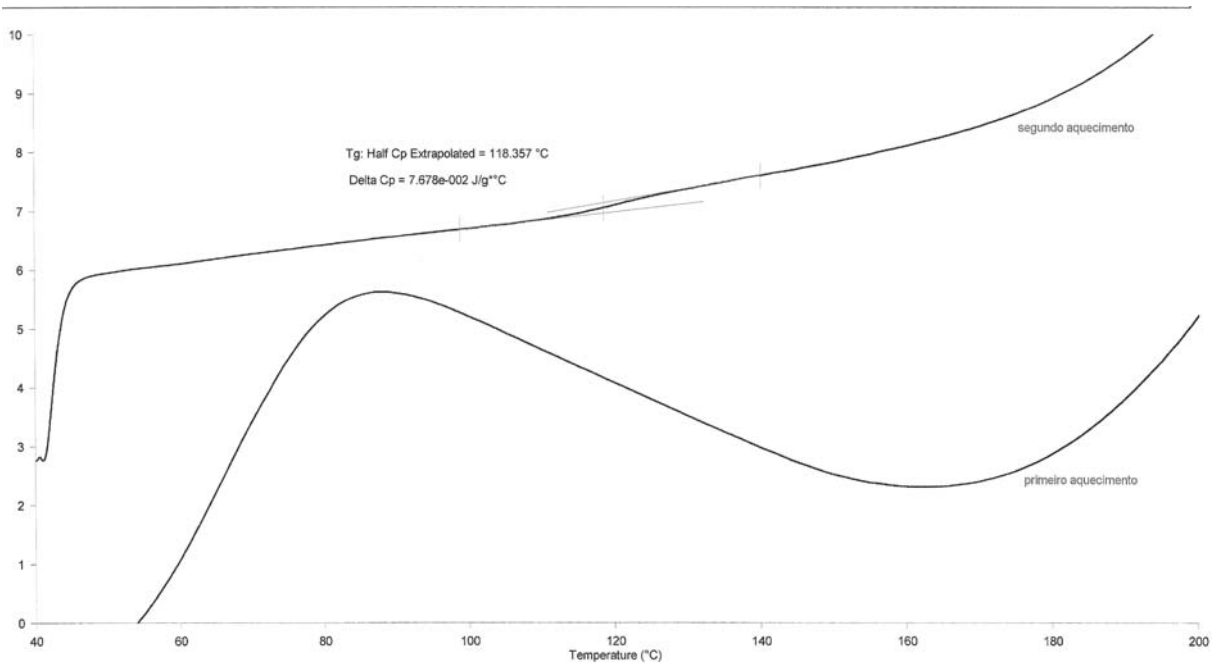


Figura 35 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 50/30/20

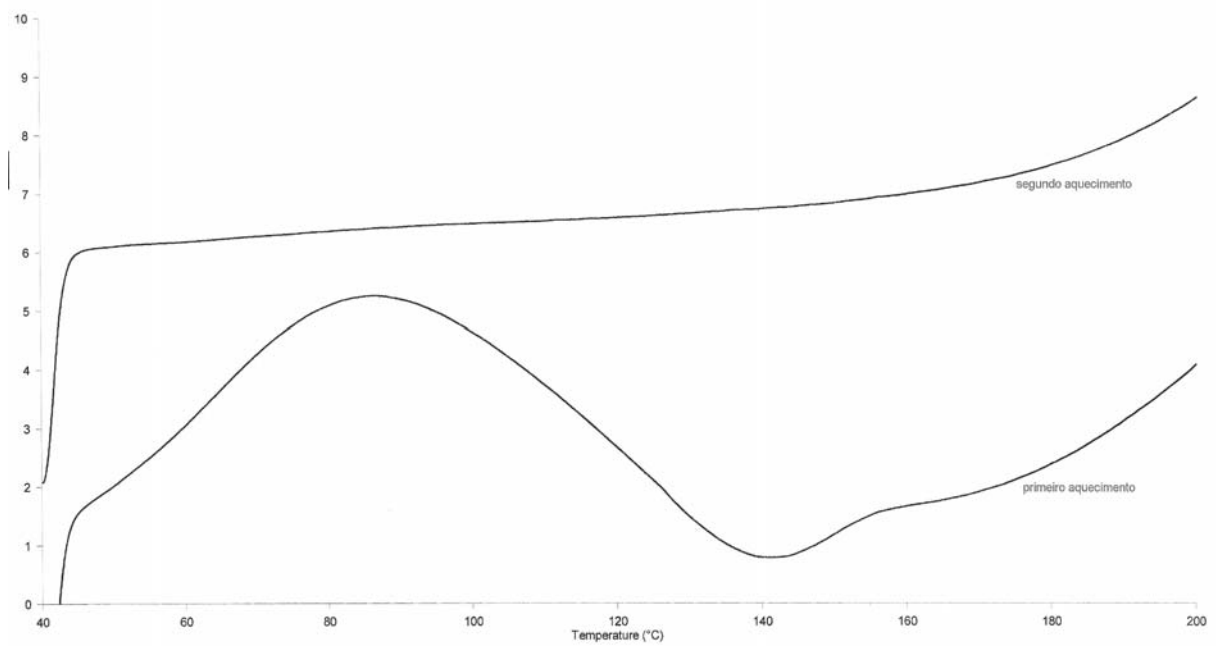


Figura 36 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 50/20/30

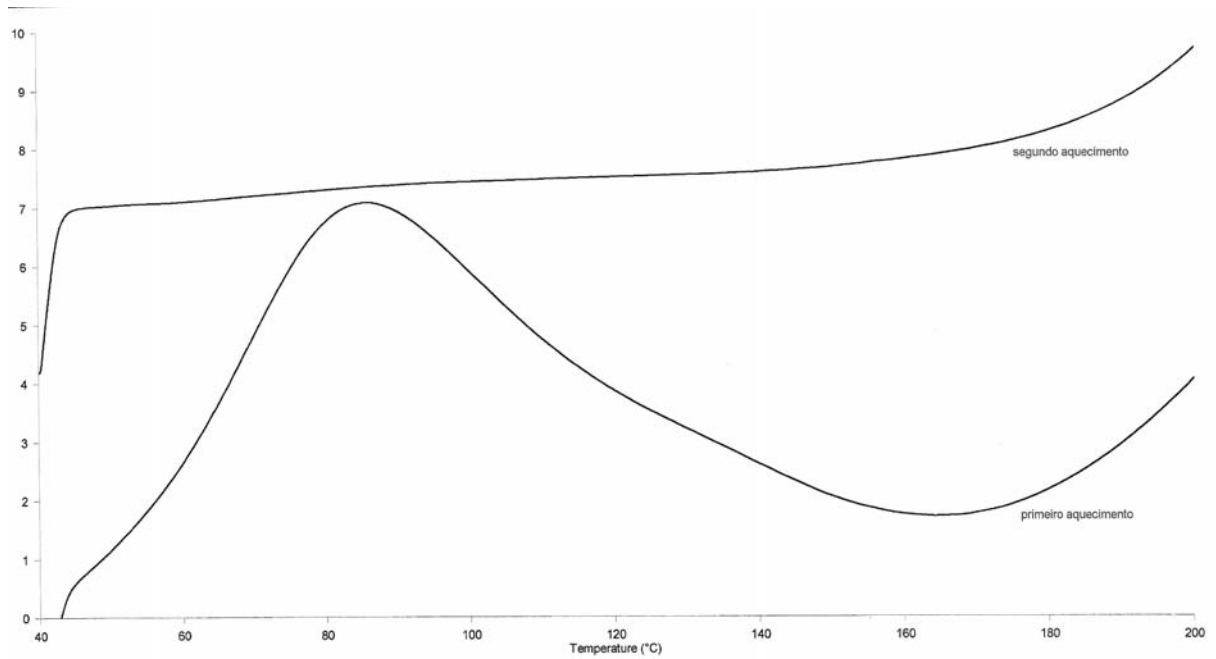


Figura 37 - Curva de DSC para o terpolímero MMA/AA/APb 50/10/40

5.2.1 - Amostras de CR-39

O estudo do comportamento da temperatura de transição vítrea com o teor de acrilato de chumbo seria feito, apenas, com as amostras utilizando metacrilato de metila como material base. As amostras de CR-39, com alto teor de ligações cruzadas, obviamente não apresentariam uma temperatura de transição da parte amorfa da cadeia. Apesar deste fato, a análise de DSC foi realizada a fim de se investigar se a adição de acrilato de chumbo influenciaria na formação das ligações cruzadas no material sintetizado (Figura 38 a 46). Através dos registros gráficos obtidos, verificou-se que, mesmo com a adição de acrilato de chumbo, o material continua não apresentando temperatura de transição vítrea, quando da determinação da segunda corrida, sendo a única amostra que apresentou temperatura de transição vítrea (117°C), nesta condição foi o copolímero CR-39/AA (50/50%p/p) devido à presença do ácido acrílico. Entretanto, uma análise da primeira corrida mostra que em todos os casos o material possui uma organização estrutural estável, que mostra relaxações abaixo da T_g , que se intensificam com o aumento do teor de acrilato de chumbo incorporado ao copolímero, confirmando não só a formação de um maior número de ligações cruzadas, quanto também modificação na organização estrutural destes materiais, em função da distribuição das ligações cruzadas.

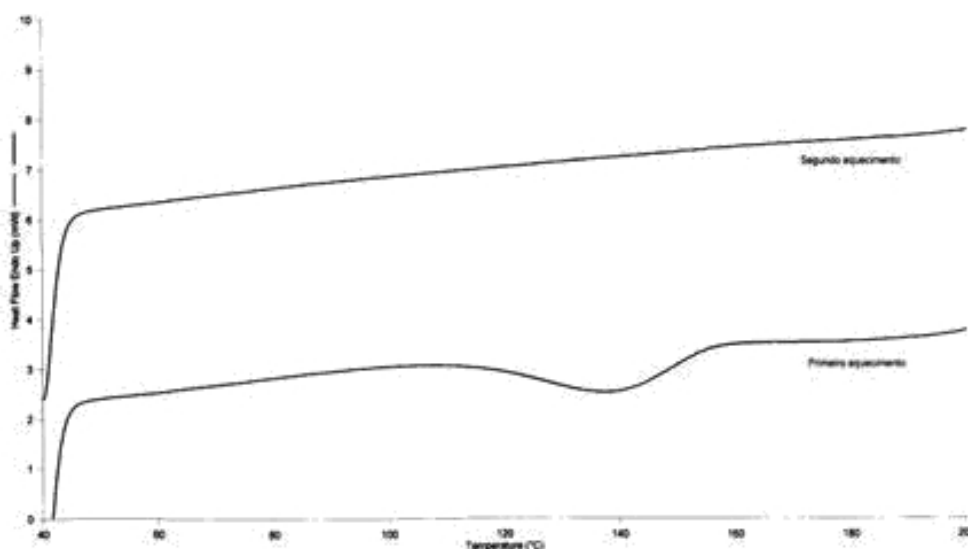


Figura 38: Curva de DSC do homopolímero CR-39

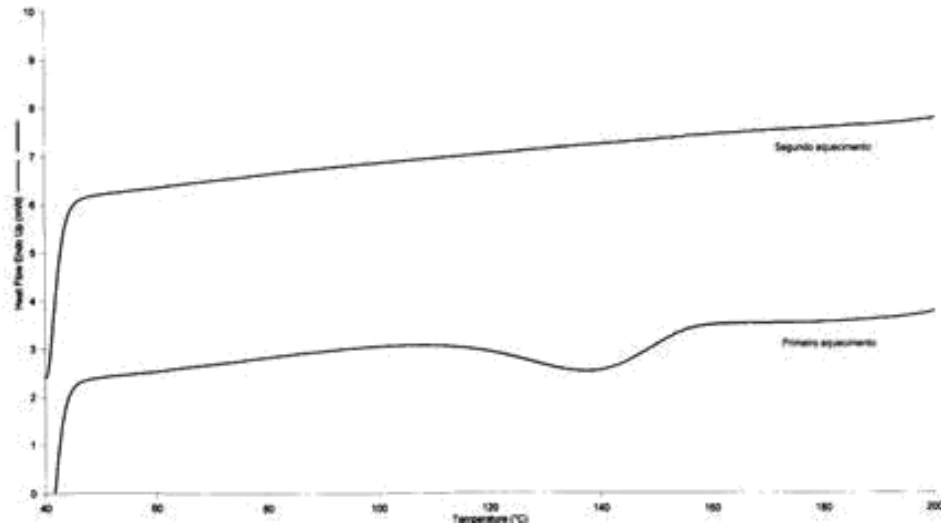


Figura 39: Curva de DSC do copolímero CR-39/AA (75/25%)

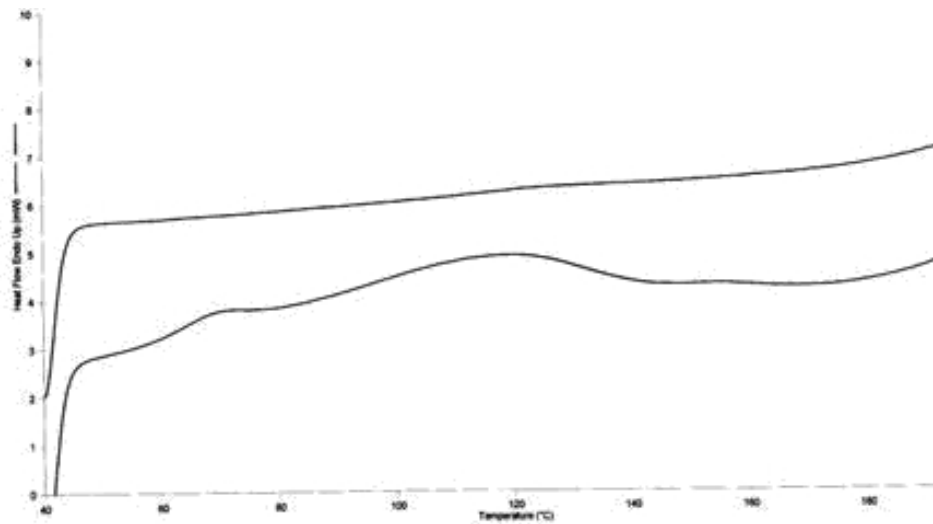


Figura 40: Curva de DSC do terpolímero CR-39/AA/APb (74/25/1%)

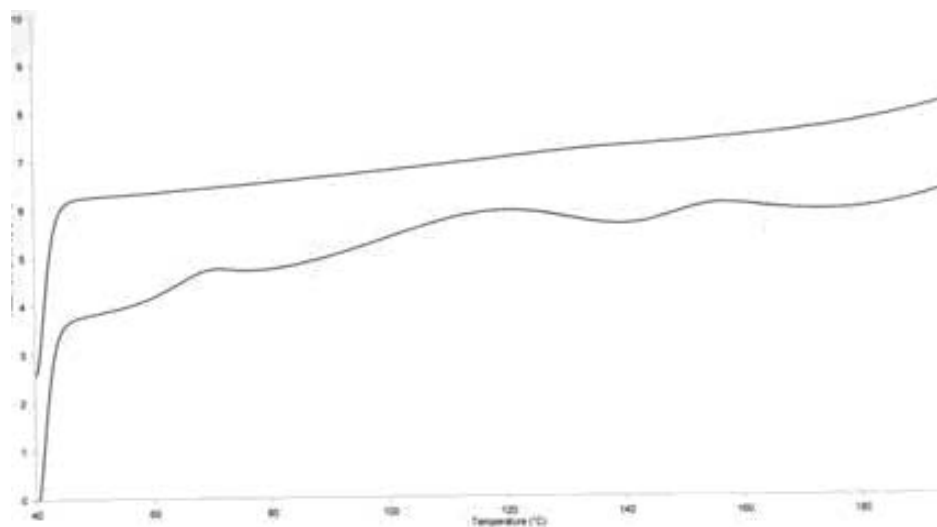


Figura 41: Curva de DSC do terpolímero CR-39/AA/APb (72/25/3%)

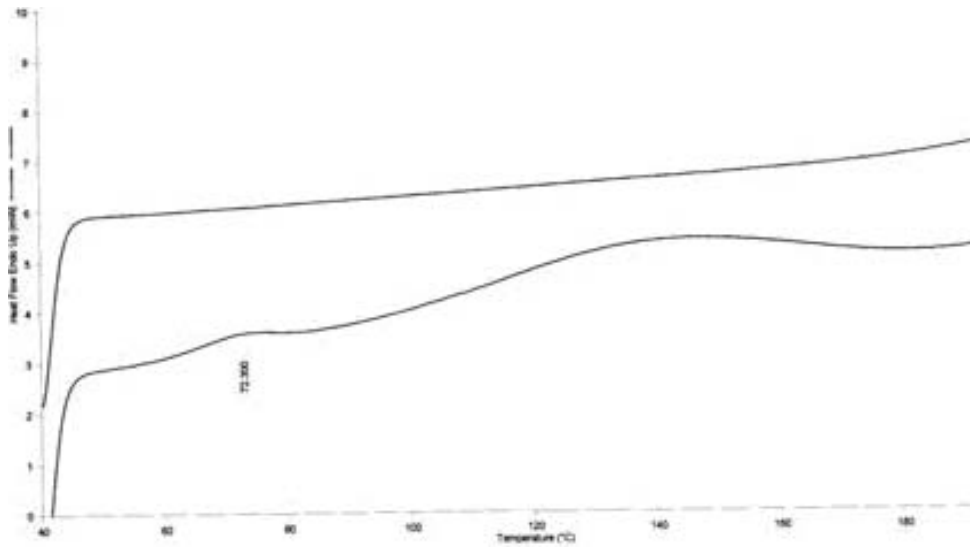


Figura 42: Curva de DSC do terpolímero CR-39/AA/APb (70/25/5%)

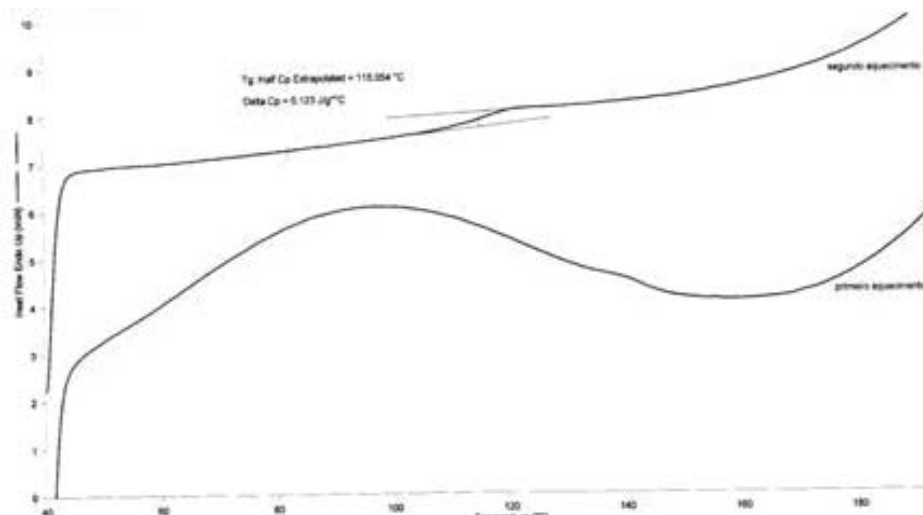


Figura 43: Curva de DSC do copolímero CR-39/AA (50/50%)

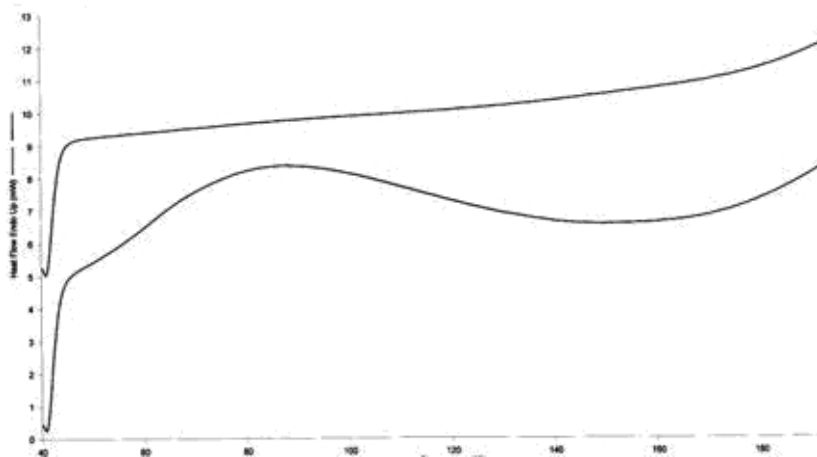


Figura 44: Curva de DSC do terpolímero CR-39/AA/APb (50/40/10%)

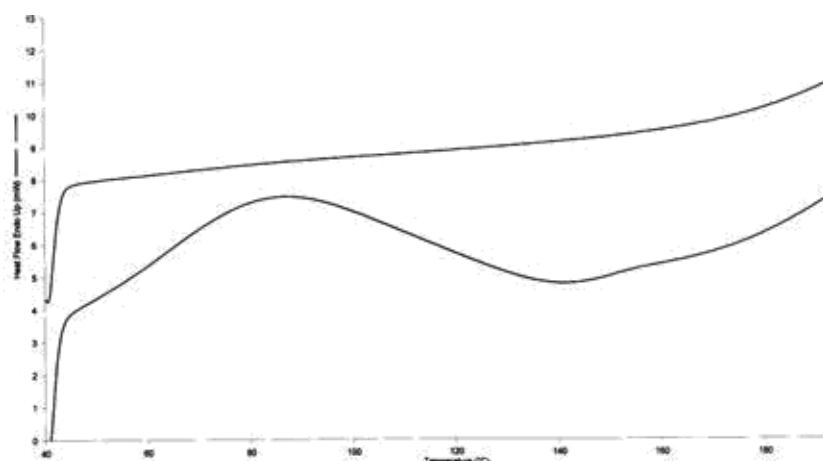


Figura 45: Curva de DSC do terpolímero CR-39/AA/APb (50/30/20%)

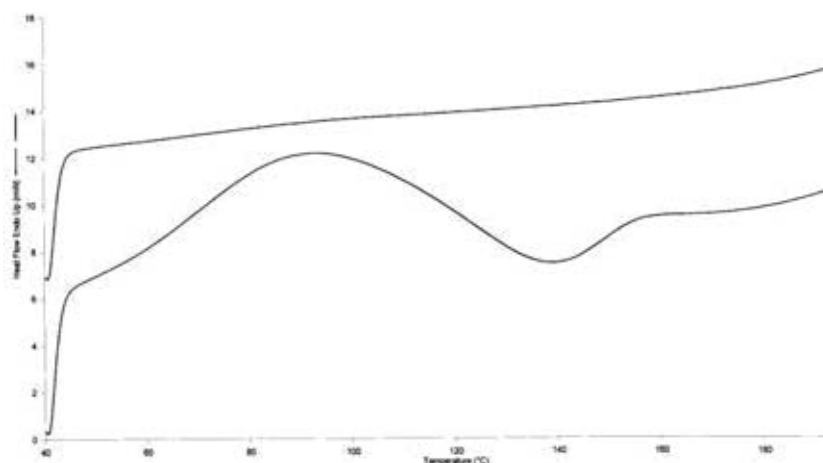


Figura 46: Curva de DSC do terpolímero CR-39/AA/APb (50/10/40%)

5.3 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO MATERIAL POR FTIR MÉDIO (4000-400 cm^{-1})

Ionômeros contém um pequeno número de grupos iônicos o qual são quimicamente incorporados numa matriz hidrofóbica e tendem a formar domínios ricos em íons de tamanho nanométricos denominados agregados iônicos. O ambiente desses agregados é usualmente investigado por infravermelho⁴⁹. Em alguns estudos, conclui-se que esses agregados possuem comportamento análogo ao de carboxilatos de baixo peso molecular. Em outros casos, os polímeros iônicos possuem comportamento particular e diverso das moléculas de baixa massa molecular.

5.3.1 - Amostras de Metacrilato de metila

5.3.1.1 - Copolímeros contendo baixos teores de chumbo

Os espectros de infravermelho médio do copolímero MMA/AA e dos terpolímeros MMA/AA/APb em suas diversas composições podem ser vistos na Figura 47. Pode-se observar, através de uma análise pico a pico dos espectros, que não há diferença entre as amostras com baixo teor de chumbo, que pudesse ser perceptível pela análise no FTIR, não havendo também deslocamento das bandas estudadas. Alguns picos característicos do copolímero MMA/AA podem ser assinalados (Tabela 10).

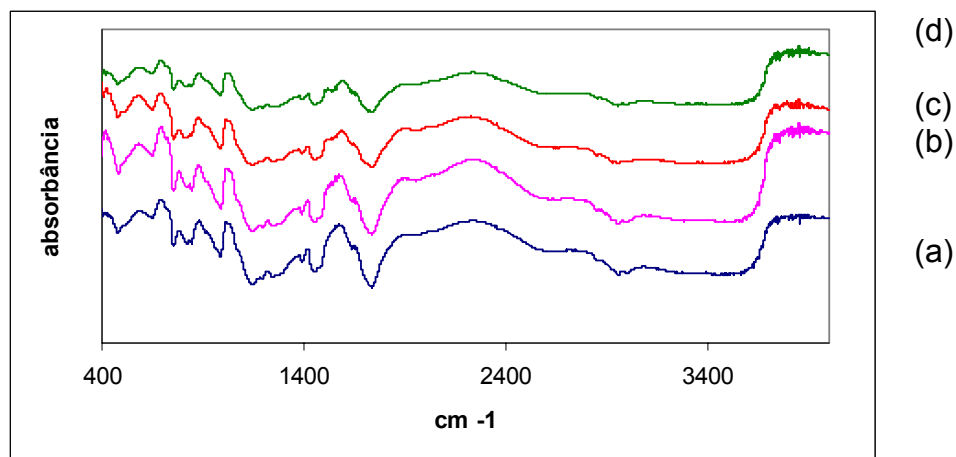


Figura 47: Espectros de FTIR do terpolímeros MMA/AA/APb; (a) 0%Pb, (b) 1%Pb, (c) 3% Pb, (d) 5% Pb

Tabela 10: Absorção na região do infravermelho médio do copolímero de MMA/AA

Assinalamentos	Absorção (cm⁻¹)
OH (de ácido) Deformação axial	3700-2500
C-H (CH₂CH₂) Deformação axial	3000-2800
C=O (éster) e (ácido) Deformação axial	1732
COH Deformação angular	1400
C-O Deformação axial	1280
C-H(CH₃) Deformação angular simétrica	1389
C(C=O)O	1269-1247
CH₂ Deformação angular assimétrica	700

5.3.1.2 - Copolímeros contendo altos teores de acrilato de chumbo

Os espectros de infravermelho médio do copolímero MMA/AA e dos terpolímeros MMA/AA/APb em suas diversas composições podem ser vistos na Figura 48. Os picos característicos do copolímero MMA/AA também podem ser vistos no espectro das amostras com alto teor de chumbo. Porém, para todas as amostras dos terpolímeros, observa-se o pico entre 1500-1600 cm⁻¹. Este sinal tem sido reconhecido em diversos estudos sobre ionômeros. Rajagopalan³⁶, através de um estudo de copolímeros de etileno-co-ácido metacrílico ionizado com metais de terras raras, atribui este pico à complexação do carboxilato de lantanídeo. Wlochowicz et al⁵⁰, estudando um copolímero de estireno-acrilato de zinco, diz que este pico corresponde à banda de vibração assimétrica do grupo carboxilato devido à agregação do grupo iônico no multipletos.

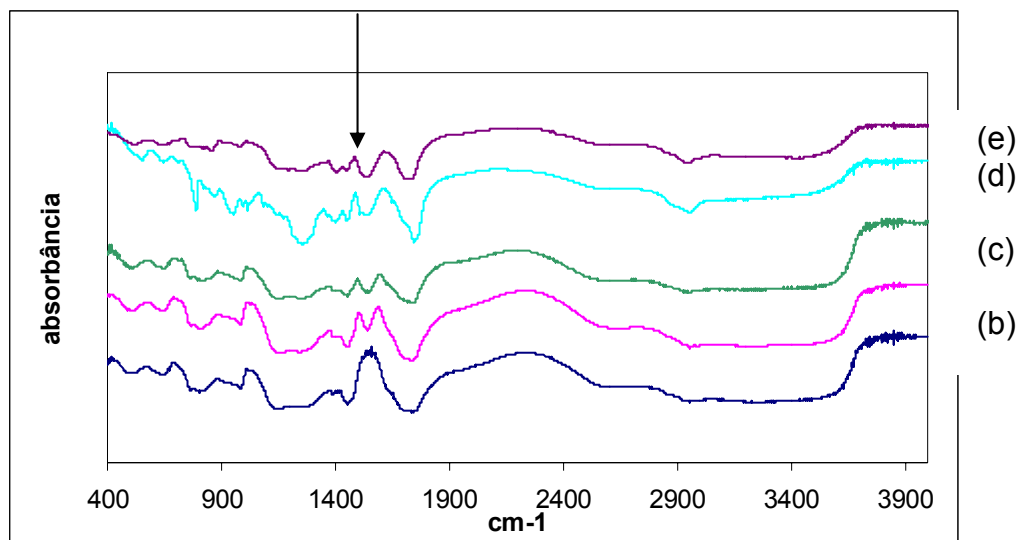


Figura 48: Espectros de FTIR do terpolímeros MMA/AA/APb; (a) 0%Pb, (b) 10%Pb, (c) 20% Pb, (d) 30% Pb, (e) 40% (Pb)

5.3.2 - Amostras de CR-39

5.3.2.1 - Copolímeros contendo baixos teores de chumbo

Assim como as amostras dos terpolímeros MMA/AA/APb com baixos teores de chumbo, as amostras de CR-39/AA/APB com baixos teores de chumbo não apresentaram nenhum pico diferente dos que apareceram no espectro do copolímero CR-39/AA, mostrando mais uma vez que a análise de FTIR não possui sensibilidade suficiente para detectar essas concentrações.

Os espectros dos copolímeros de MMA/AA e CR-39/AA são muito semelhantes. Isto pode ser explicado pela presença de grupos funcionais análogos, apesar das estruturas desses materiais serem diferentes (Figura 49). Uma banda característica somente ao copolímero de CR-39 é a que aparece em 1250 cm^{-1} , referente ao grupo C-O-C desta estrutura.

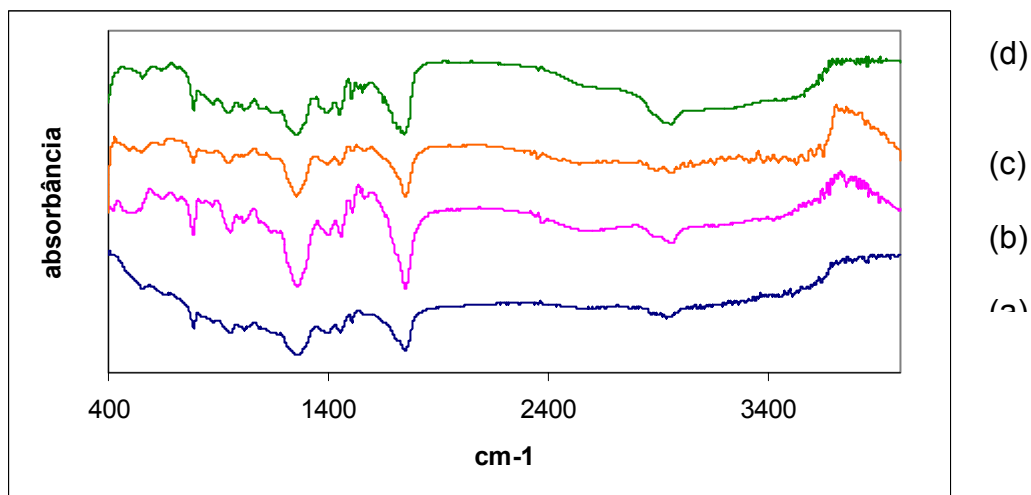


Figura 49: Espectros de FTIR do terpolímeros CR-39/AA/APb; (a) 0%Pb, (b) 1%Pb, (c) 3% Pb, (d)5% Pb

5.3.2.2 - Copolímeros contendo altos teores de chumbo

Para os terpolímeros de CR-39 também é observado o pico característico dos ionômeros entre 1500-1600 cm⁻¹, conforme pode ser vista na Figura 50.

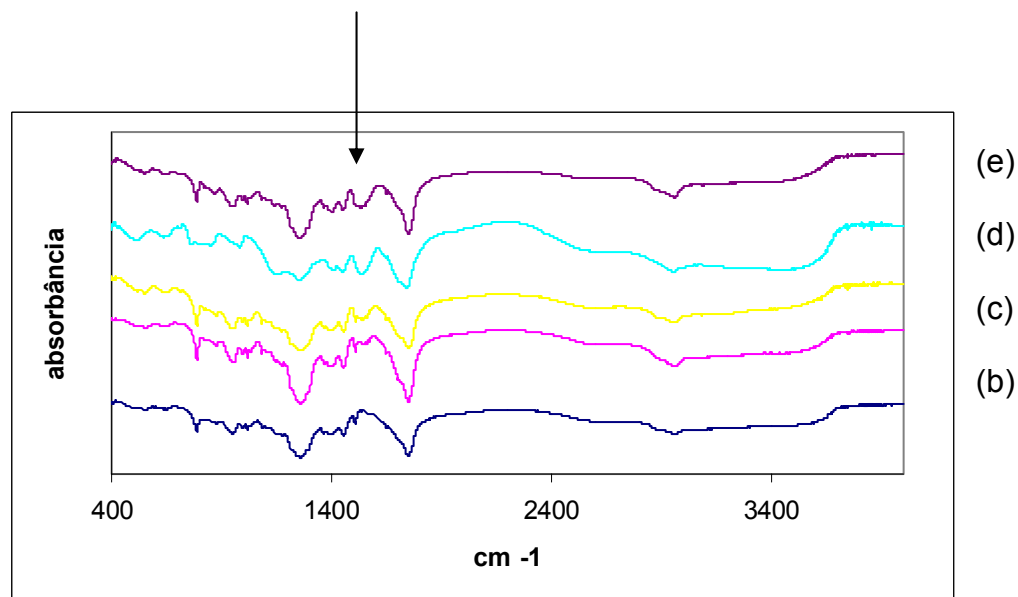


Figura 50: Espectros de FTIR do terpolímeros CR-39/AA/APb; (a) 0%Pb, (b) 10%Pb, (c) 20% Pb, (d) 30% Pb, (e) 40% (Pb)

5.4 - ANÁLISE POR RMN ^{13}C NO ESTADO SÓLIDO

5.4.1 - Amostras de Metacrilato de metila

5.4.1.1 - Copolímeros contendo baixos teores de acrilato de chumbo

A Figura 51, apresenta os espectros de RMN de ^{13}C CPMAS, no estado sólido, do copolímero de MMA/AA e dos terpolímeros de MMA/AA/APb. Um exame desses espectros mostra que, para essas concentrações de acrilato de chumbo, esta análise não mostrou resolução espectral suficiente para que fossem detectadas diferenças entre as amostras (provavelmente devido à força do campo magnético externo). Entretanto, regiões características de deslocamento químico para os copolímeros podem ser analisadas. A região I localizada entre 14-22 ppm, é referente ao grupo metila do MMA. A região II, entre 30-60ppm, mostra três sinais: um em 40 ppm referente ao grupo CH_2 do AA; outro em 44 ppm devido aos carbonos quaternário e o CH_2 do MMA, e o outro em 52 ppm referente ao grupo OCH_3 do MMA e o CH do AA. A região III, entre 170-190 ppm, é referente aos grupos carbonila do MMA e AA, o sinal apresenta-se largo em função do material ser amorfo, contendo assim, informações sobre a microestrutura e o encadeamento molecular. Nessa região observa-se também o aparecimento de bandas laterais simétricas (ssb) ao pico da carbonila, assinaladas com asterístico, essas são devidas à velocidade de rotação da amostra segundo o ângulo mágico não ter sido suficiente para eliminá-las.

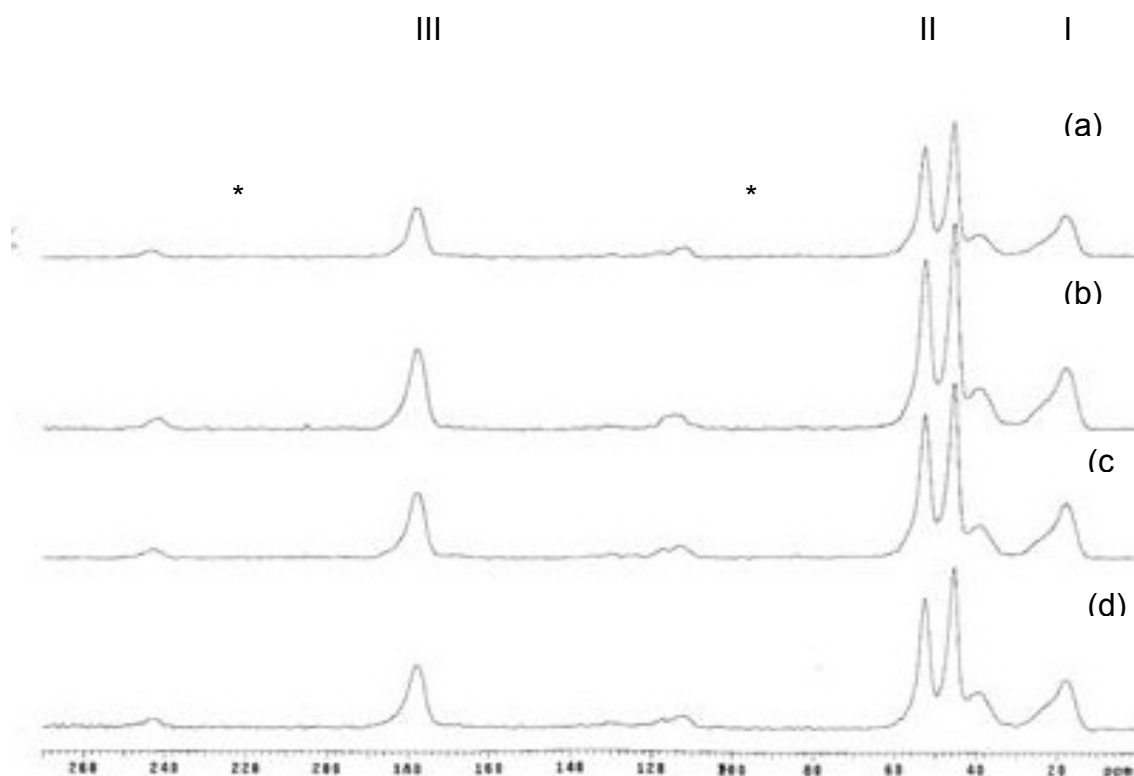


Figura 51: Espectros de RMN de ^{13}C no (a) copolímero MMA/AA (75/25%), terpolímeros contendo: (b) APb 1%, (c) APb 3%, (d) APb 5%.

5.4.1.2 - Altos teores de acrilato de chumbo

Análise de CPMAS

Na Figura 52 podem ser vistos os resultados das análises das amostras com altos teores de acrilato de chumbo e do copolímero MMA/AA. Nesses espectros, podem-se observar os mesmos sinais característicos apresentados nas amostras com baixo teor de acrilato de chumbo. Porém, neste caso, diferenças entre os espectros podem ser observadas. No intervalo de deslocamento químico entre 14-22 ppm, referente ao grupo metila MMA, observa-se um alargamento do sinal quando da adição do acrilato de chumbo, indicando mudança na mobilidade do material. Na região entre 30-60ppm pode ser observado que, quando a porcentagem de acrilato de chumbo aumenta, um sinal de base alargada a 40 ppm começa a aparecer; há também uma diferença na intensidade quando comparada com o sinal a 44ppm. Este fato pode ser explicado pela influência do metal no ambiente químico desse carbono, o que pode ser uma evidência de que o acrilato de chumbo está inserido

na cadeia entre os meros de ácido acrílico. Na região do grupo carbonila (170-190 ppm) de todas as amostras, apesar deste sinal não apresentar boa resolução, observa-se a ocorrência de um sinal de base alargada e de ombros que sugerem a existência de desdobramento, em função do encadeamento molecular. Para a amostra contendo 40% de APb, já se pode notar uma separação desse pico, mostrando que o chumbo está posicionado perto do grupo carbonila do AA.

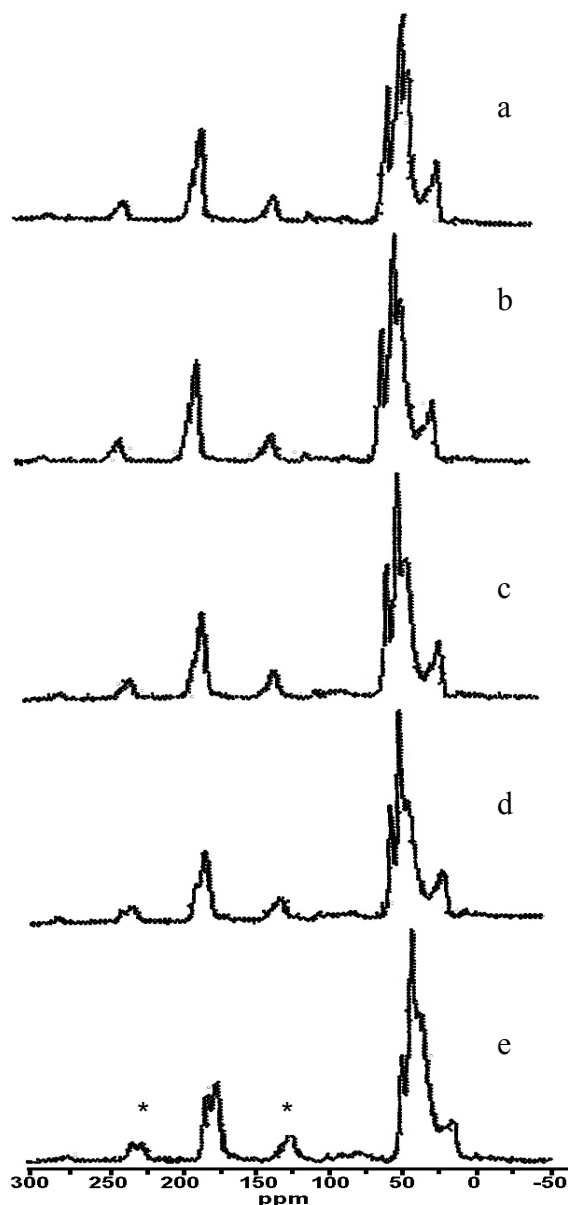


Figura 52: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS (a) copolímero MMA/AA (50/50%), terpolímeros contendo: (b) APb 10%, (c) APb 20%, (d) APb 30%, (e) APb 40% .

Técnica de ^{13}C CPMAS com desfasamento dipolar (CPMASDD)

A análise com desfasamento dipolar é feita para facilitar o assinalamento dos sinais. Nesta técnica, somente núcleos de ^{13}C não hidrogenado são detectados (como carbonos quaternários e grupo carbonila), entretanto sinais referentes a grupo de alta mobilidade, como por exemplo, metila, podem ser detectados.

A Figura 53 mostra o espectro do copolímero MMA/AA e dos terpolímeros MMA/AA/APb, utilizando esta técnica e, assim, somente carbonos não hidrogenados seriam esperados. Todavia, os sinais entre 14-22 ppm – referente ao grupo CH_3 , conforme o espectro de CPMAS – persiste em aparecer. Este fato pode ser esclarecido pela alta mobilidade deste grupo, permitindo sua detecção apesar da utilização desta técnica. Para a região entre 30-60 ppm, alguns pontos merecem atenção. Quando o copolímero MMA/AA é analisado pelo desfasamento dipolar, o grupo CH_2 com deslocamento químico a 42 ppm desaparece. Pela característica desta técnica, isto seria esperado. Todavia, quando os terpolímeros são analisados, este sinal volta a aparecer. Este resultado corrobora as observações feitas nas análises de CP/MAS no qual este grupo é influenciado pelo metal adicionado ao polímero, que afeta a relaxação nuclear deste carbono. Este grupo aparece, porque toda a cadeia polimérica se torna mais rígida. A 52 ppm pode ser observado que este pico possui menor intensidade na análise de CP/MAS. Neste caso, somente os carbonos não hidrogenados seriam responsáveis por ele. Porém, do mesmo modo, o grupo CH_3 a 42 ppm e os o grupo OCH_3 possuem alta mobilidade, favorecendo sua detecção. Também pode ser notado que este sinal aumenta de intensidade, quando a porcentagem de acrilato de chumbo aumenta na cadeia polimérica. Este fato resulta da influência do grupo CH_2 do metacrilato de metila pelo metal da mesma forma que influencia o grupo CH_2 do ácido acrílico. Assim, pode-se deduzir que a cadeia do terpolímero deve ter um arranjo do tipo MMA/AA/APb.

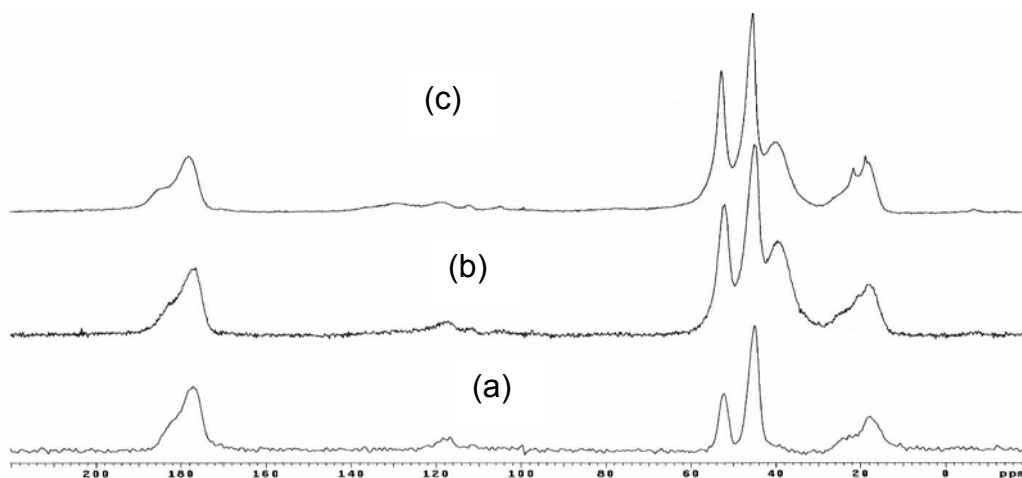


Figura 53: Espectros de RMN de ^{13}C CPMASDD (a) copolímero MMA/AA (50/50%), terpolímeros contendo: (b) APb 10%, (c) APb 30%

Espectros de ^{13}C CPMAS com variação do tempo de contato (CPMASVTC)

A Figura 54 mostra os espectros de RMN de ^{13}C CPMASVTC dos copolímeros contendo alto teor de acrilato de chumbo. Comparando-se os espectros do copolímero MMA/AA e do terpolímero MMA/AA/APb com 30% de acrilato de chumbo, pode ser observado que o copolímero apresenta sinais de RMN mais intensos num menor tempo de contato, o que sugere que a adição de acrilato de chumbo contribui para o aumento da rigidez da cadeia polimérica.

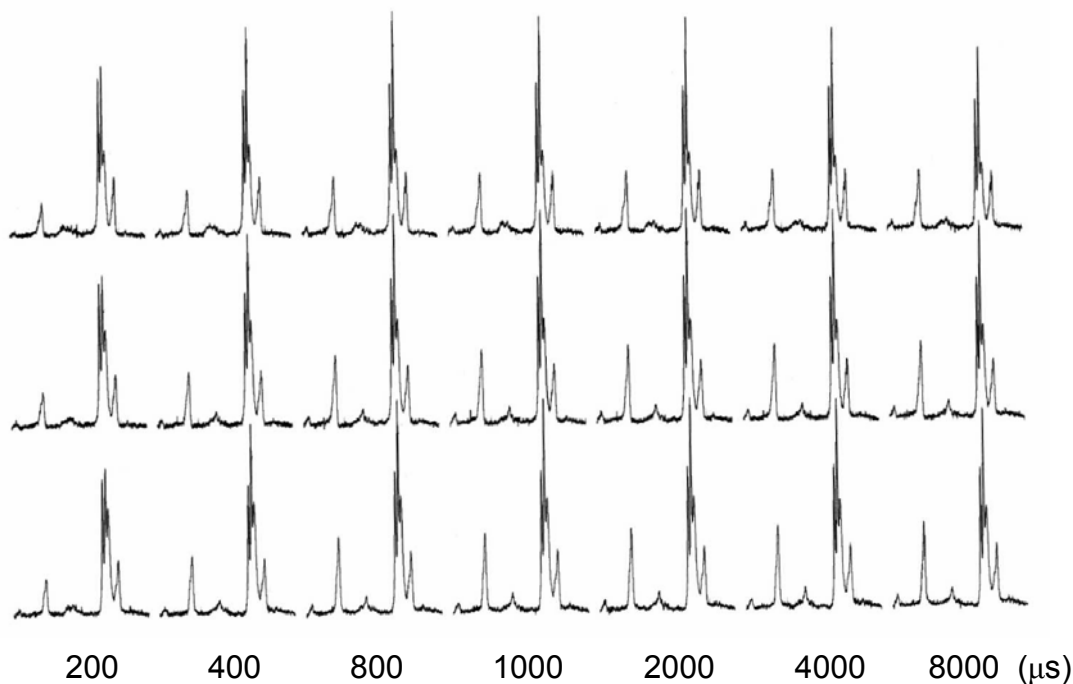


Figura 54: Espectros de RMN de ^{13}C CPMASVTM (a) copolímero MMA/AA (50/50%), terpolímeros contendo: (b) APb 10%, (c) APb 20%, (d) APb 30%, (e) APb 40% .

5.4.2 - Amostras de CR-39

5.4.2.1 - Copolímeros contendo baixos teores de acrilato de chumbo

Assim como as amostras de MMA, as amostras que utilizaram como base CR-39 com baixos teores de acrilato de chumbo também não apresentaram diferenças entre os espectros de RMN de ^{13}C . Porém, uma análise dos carbonos característicos dessas amostras deve ser feita (Figura 55). Na região entre 20-50 ppm podem ser observados dois picos referentes ao grupo CH_2 presente, tanto no mero do CR-39 quanto no ácido acrílico. A 70 ppm nota-se a presença do pico relativo ao grupo O-CH_2 do CR-39. Na região compreendida entre 120-140 ppm observa-se o desdobramento de 4 picos. Dois picos de intensidade maiores são referentes ao agrupo $=\text{CH}_2$ (120 ppm) e $=\text{CH}$ (135 ppm) do CR-39. Os picos menores podem ser desdobramentos desses sinais devido à diferença de encadeamento na cadeia polimérica. O pico observado a 155 ppm é relativo à carbonila do CR-39 e o pico de base alargada a 180 ppm é referente à carbonila do

ácido acrílico. Nesse último sinal observa-se um desdobramento também devido ao encadeamento da cadeia.

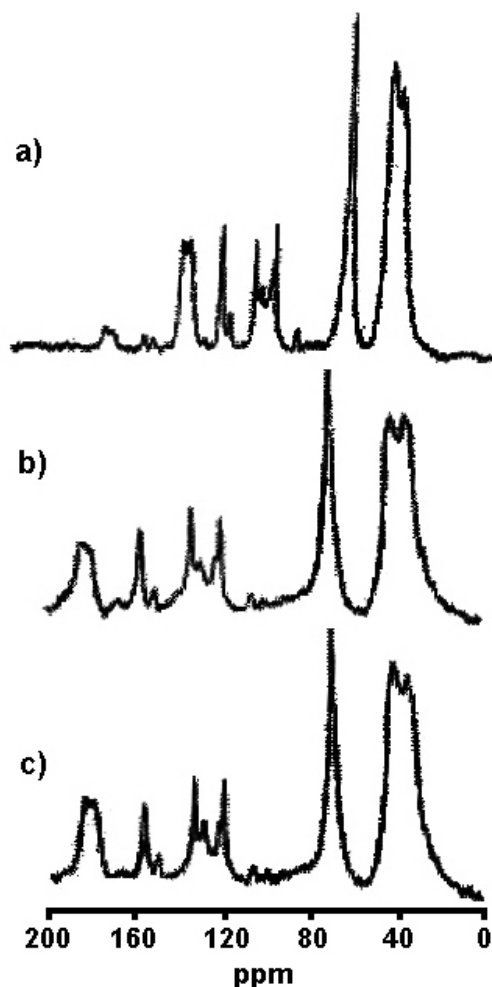


Figura 55: Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS (a) copolímero CR-39/AA (75/25%), terpolímeros contendo: (b) APb 1%, (c) APb 3%.

5.4.2.2 - Copolímeros contendo altos teores de acrilato de chumbo

Para as amostras com alto teor de chumbo, obviamente, podem ser observados os mesmos picos característicos já identificados nas amostras com baixos teores de chumbo. Porém, algumas diferenças entre os espectros podem ser relacionadas (Figura 56). O sinal referente ao grupo CH_2 (20-50 ppm) apresenta um alargamento quando o acrilato de chumbo é adicionado ao polímero. Esse fato ocorre, possivelmente, devido ao aumento da rigidez da cadeia do terpolímero causada pelo acrilato de chumbo. Outro ponto importante a ser notado é o sinal da

carbonila do ácido acrílico, que a princípio se apresenta como um único pico se desdobra, conforme o acrilato de chumbo é adicionado. Além disso, pode-se notar que, também, a intensidade desses novos picos vai se alterando conforme se adiciona acrilato de chumbo. Assim, pode-se deduzir que um desses picos é devido à carbonila do acrilato de chumbo e que esse mero pode estar encadeado ao lado do acrilato de chumbo na cadeia polimérica.

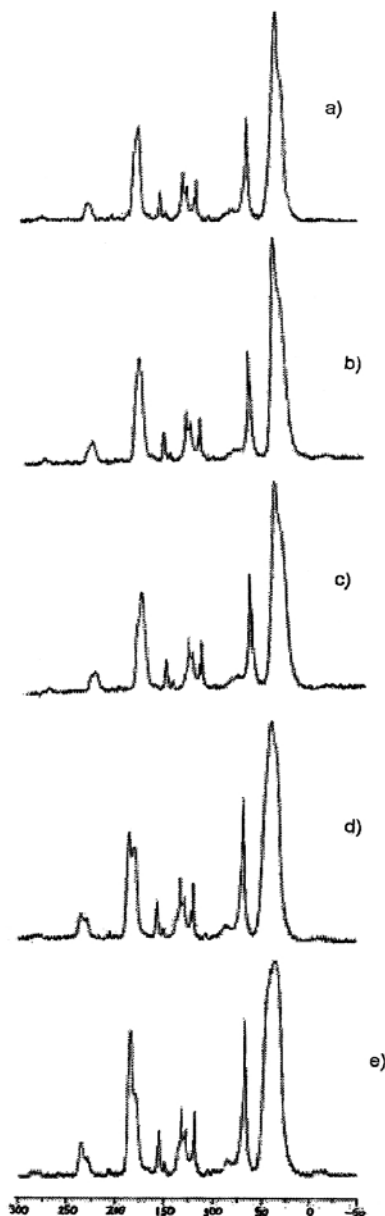


Figura 56: Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS (a) copolímero CR-39/AA (50/50%), terpolímeros contendo: (b) APb 10%, (c) APb 20%, (d) APb 30%, (e) APb 40% .

5.5 - TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE

A ressonância magnética nuclear tem mostrado ser uma técnica poderosa para o estudo da dinâmica molecular das cadeias poliméricas⁵¹, via tempo de relaxação T_1H .

5.5.1 - Amostras de Metacrilato de metila

5.5.1.1 - Copolímeros contendo baixos teores de chumbo

Os resultados de T_1H obtidos, utilizando-se o MMA como matriz polimérica, podem ser vistos na Tabela 11. O copolímero MMA/AA possui maior valor de tempo de relaxação T_1H , que o MMA puro em todas as temperaturas e, portanto, menor mobilidade molecular. Esta diminuição na mobilidade molecular do copolímero pode estar relacionada à tendência do AA em formar ligações cruzadas, quando da polimerização em massa. Quando os terpolímeros, contendo acrilato de chumbo foram analisados, duas considerações puderam ser feitas. A primeira é que a adição de acrilato de chumbo propicia à formação de ligações cruzadas, diminuindo a mobilidade molecular, o que levaria a um aumento de T_1H . Sob outro ponto de vista, a adição de metal na molécula pode aumentar a mobilidade molecular, devido a este causar uma relaxação mais rápida, assim os valores de T_1H aumentam. Os valores do T_1H dos terpolímeros, contendo 1 e 3% de acrilato de chumbo (APb), nota-se que estes não sofrem alteração em relação ao copolímero MMA/AA, quando a análise foi realizada a 27°C, mostrando que, a esta temperatura, essas quantidades do metal não interferem na mobilidade molecular. Já o terpolímero contendo 5% de APb apresenta maior tempo de relaxação, que pode ser devido tanto à presença de ligações cruzadas quanto a diminuição da porcentagem de MMA no copolímero. Já para as demais temperaturas, nota-se que os valores de T_1H diminuem em relação ao copolímero MMA/AA, mostrando que a presença do metal tem maior influência na relaxação. Outra observação que pode ser feita é relativa à taxa de aumento de T_1H com a temperatura; pode-se notar que no homopolímero MMA o valor de T_1H aumenta com o aumento da temperatura, numa taxa muito maior que as demais amostras e que essa taxa diminui com o aumento de teor de APb. Isso pode ser

explicado por estudos⁵⁰ que relacionam a taxa de variação de T_1H em função da energia cinética da molécula.

Tabela 11: Valores de tempo de relaxação T_1 , em diferentes temperaturas, para amostras de MMA com baixos teores de acrilato de chumbo

COMPOSIÇÃO (%m/m)	T_1 (ms)				
	27°C	50°C	100°C	130°C	150°C
MMA 100	86,7	106,4	200,4	257,2	240,7
MMA/AA (75 / 25)	105,2	166,5	260,0	262,2	255,2
MMA/AA/APb (74 / 25 / 1)	105,2	114,5	142,9	154,1	171,0
MMA/AA/APb 72 / 25 / 3	105,2	115,8	134,9	184,9	174,2
MMA/AA/APb 70 / 25 / 5	111,4	115,9	180,2	179,7	168,6

O comportamento dos terpolímeros em diferentes temperaturas pode ser melhor analisado pela Figura 57. É possível observar que para o terpolímero que contém 1% de APb há um aumento contínuo do tempo de relaxação. Para os demais terpolímeros, nota-se que existe um ponto em que ocorre um tempo de relaxação máximo e, logo depois, uma diminuição. Para o terpolímero contendo 3% de APb, o ponto de máximo ocorreu há 130 °C, e para o terpolímero contendo 5% de APb o ponto de máximo foi observado a 100 °C. Esse ponto de mudança observado para os valores de tempo de relaxação spin-rede tem sido encontrado na literatura⁵² e fornece informações importantes sobre a dinâmica molecular do polímero. Essa mudança é normalmente associada ao aumento da mobilidade da cadeia e ocorre perto da T_g do material. Todavia, a obtenção do valor da T_g por vários métodos pode não ter a mesma sensibilidade, e o fato de dois fenômenos ocorrerem na mesma temperatura é mera coincidência⁵². Por essa razão, o termo T_g^{NMR} tem sido

utilizado para se referir à temperatura em que ocorre essa mudança brusca de T_1H . Porém, é curioso notar que, no caso dos materiais estudados, que a T_g^{NMR} é menor, conforme se aumenta o teor de APb. Isso pode ser explicado pelo fato desse método permitir a detecção da transição de segmentos menores da cadeia. Caso o experimento fosse feito numa faixa maior de temperatura, outras transições, talvez, pudessem ser detectadas. Entretanto, é também que existem outros tipos de mecanismos de relaxação nuclear, como por exemplo, relaxação paramagnética⁵³, que pode estar ocorrendo simultaneamente, devido à presença do Pb^{2+} .

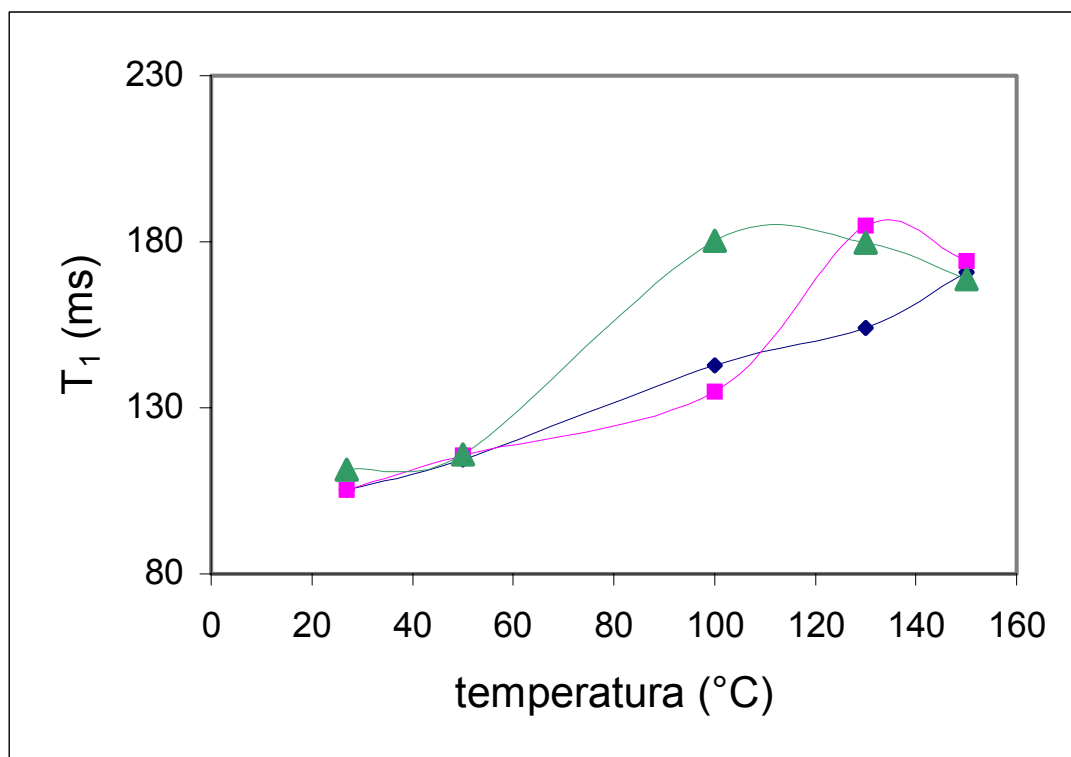


Figura 57: Variação tempo de relaxação T_1H com a temperatura, para os terpolímeros de MMA com baixos teores de \blacklozenge APb 1%, \blacksquare APb 3%, \blacktriangle APb 5%

5.5.1.2 - Copolímeros contendo altos teores de chumbo

Observando-se os resultados de tempo de relaxação spin-rede, numa mesma temperatura, dos copolímeros de metacrilato de metila com altos teores de chumbo, pode-se notar que a presença de ligações cruzadas é o fator que influencia mais fortemente na relaxação nuclear. Com exceção dos resultados de T_1H para APb

30% a 27°C e APb 10% a 50°C, as demais composições mostram valores de T_1H maiores que o copolímero MMA/AA (Tabela 12).

Tabela 12: Valores de tempo de relaxação T_1H , em diferentes temperaturas, para amostras de MMA com altos teores de acrilato de chumbo

COMPOSIÇÃO (%m/m)	T_1 (ms)				
	27°C	50°C	100°C	130°C	150°C
MMA 100	86,7	106,4	200,4	257,2	240,7
MMA/AA (50/50)	133,1	140,1	135,4	159,0	250,5
MMA/AA/APb (50/40/10)	137,1	134,3	198,9	324,2	278,7
MMA/AA/APb 50/30/20	136,1	140,2	151,2	202,4	316,6
MMA/AA/APb 50/20/30	132,2	147,8	463,9	453,2	315,6
MMA/AA/APb 50/10/40	152,7	166,1	462,9	485,8	310,8

Como pode se observar na Figura 58, os terpolímeros com alto teor de chumbo também mostram um ponto de máximo para valores de T_1H , nas temperaturas estudadas. Assim, como as amostras com baixo teor de chumbo, esses terpolímeros também mostram uma tendência a diminuição da temperatura a medida que se aproxima do ponto máximo do valor de T_1H , com o aumento do teor de APb. As amostras contendo 30 e 40% de APb mostram pontos máximos dos valores de T_1H em torno de 100°C. A amostra contendo 10% de APb mostra um ponto máximo de T_1H em torno de 130°C. A única exceção é a amostra de 20% de APb, que mostra um aumento contínuo de T_1H .

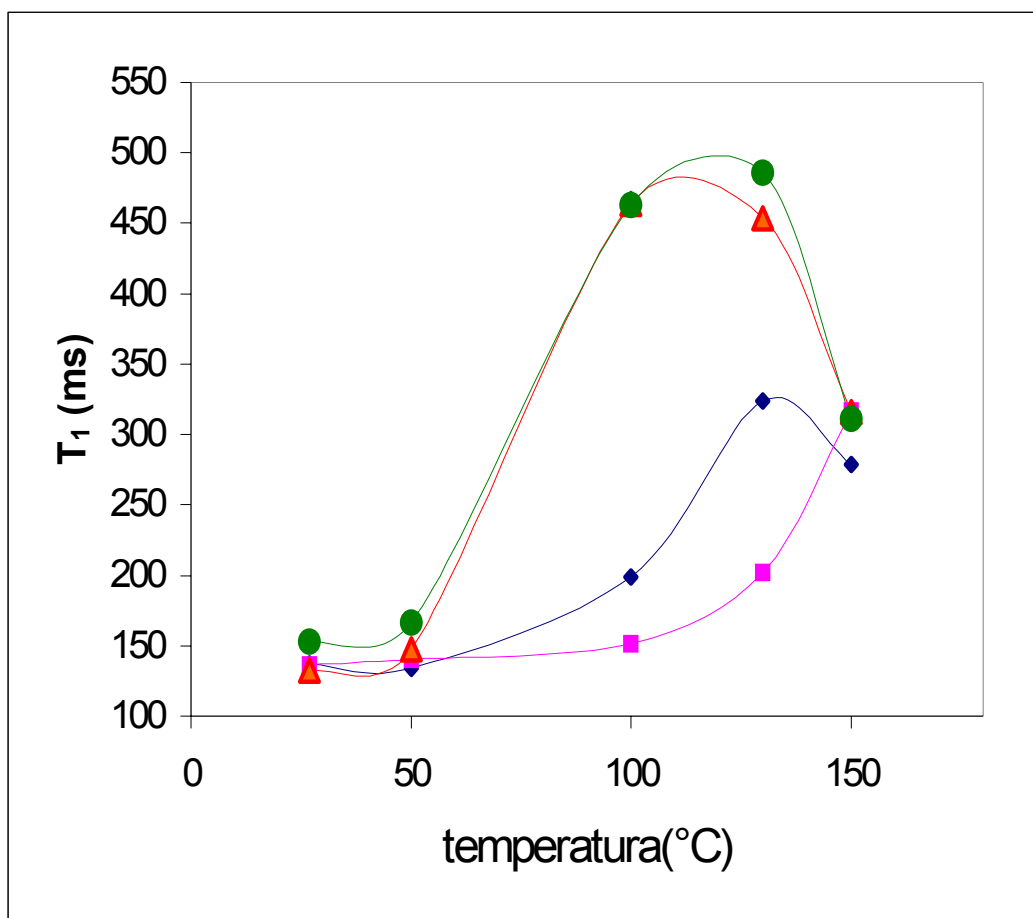


Figura 58: Variação de T_1H com a temperatura, para os terpolímeros e MMA com altos teores de \blacklozenge APb 10%, \blacksquare APb 20%, \blacktriangle APb 30%, \bullet APb 40%

5.5.2 - Amostras de CR-39

5.5.2.1 - Copolímeros contendo baixos teores de acrilato de chumbo

Quando diferentes composições a uma mesma temperatura são investigadas nota-se que, a 27°C e 50°C um maior valor de T_1H do homopolímero em relação ao copolímero (Tabela 13). Isso sugere que para um elevado grau de ligações cruzadas na estrutura do CR-39. Porém, quando a temperatura aumenta, observa-se um aumento de T_1H do copolímero em relação ao homopolímero. Para os terpolímeros, nota-se uma tendência ao aumento do tempo de relaxação spin-rede em relação ao copolímero. Isso mostra que, provavelmente, as ligações cruzadas é o fator que

mais influencia na relaxação nuclear. As exceções para esse comportamento são os valores de T_1H a 27°C para as composições contendo 3 e 5% de APb, o que indica que, junto com o aumento da porcentagem de acrilato de chumbo, uma diminuição do teor de CR-39.

Tabela 13: Valores de T_1H , em diferentes temperaturas, para amostras de CR-39 com baixos teores de acrilato de chumbo

COMPOSIÇÃO (%m/m)	T_1H (ms)				
	27°C	50°C	100°C	130°C	150°C
CR-39 100	114,0	108,4	103,8	103,8	105,8
CR39/AA (75 / 25)	97,1	99,7	107,0	112,8	114,9
CR39/AA/APb (74 / 25 / 1)	99,5	125,0	127,6	116,6	113,6
CR39/AA/APb 72 / 25 / 3	92,6	117,4	135,5	137,6	134,4
CR39/AA/APb 70 / 25 / 5	91,4	124,1	193,6	217,3	226,9

Para uma mesma composição a diferentes temperaturas (Figura 59), nota-se que, como nas composições de MMA, há um aumento inicial de T_1H e um ponto máximo de T_1H , com exceção de CR-39 puro, onde se observa um ponto de mínimo e para o copolímero, onde há um aumento contínuo de T_1H . Porém, para as amostras contendo CR-39 nota-se que o ponto máximo de T_1H se encontra a temperaturas maiores, quanto maior a concentração de APb na amostra.

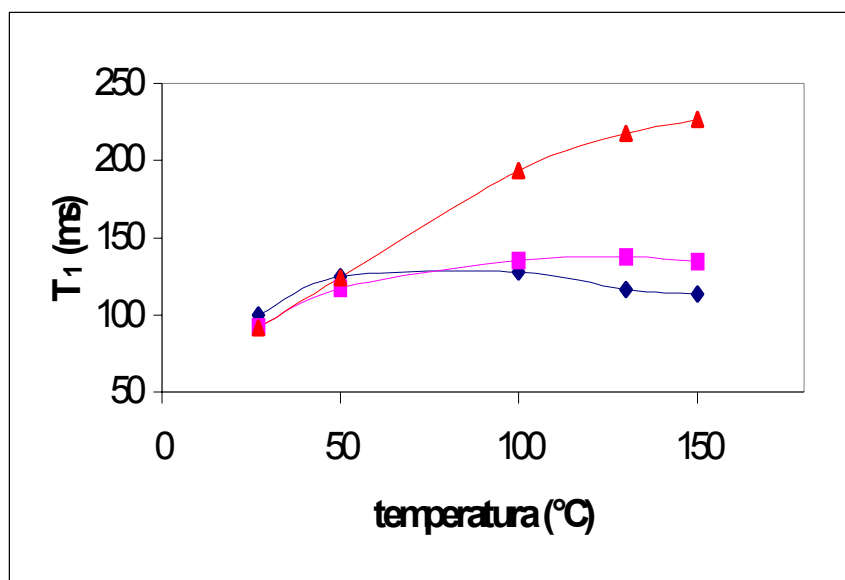


Figura 59: Variação tempo de relaxação T_1H com a temperatura, para os terpolímeros de CR-39 com baixos teores de chumbo \blacklozenge APb 1%, \blacksquare APb 3%, \blacktriangle APb 5%,

5.5.2.2 - Copolímeros contendo altos teores de chumbo

Tabela 14: Valores de tempo de relaxação T_1H , em diferentes temperaturas, para amostras de CR-39 com altos teores de acrilato de chumbo

COMPOSIÇÃO (%m/m)	T_1 , (ms)				
	27°C	50°C	100°C	130°C	150°C
CR-39 100	114,0	108,4	103,9	103,8	105,8
CR-39/AA (50/50)	122,4	176,2	239,4	250,3	208,5
CR-39/AA/APb (50/40/10)	111,8	153,1	220,7	268,1	300,0
CR-39/AA/APb 50/30/20	104,9	123,0	178,4	222,7	316,6
CR-39/AA/APb 50/20/30	106,9	121,0	189,3	267,8	309,9
CR-39/AA/APb 50/10/40	116,5	168,2	238,1	256,9	291,8

Para uma mesma composição a diferentes temperaturas (Figura 60), observa-se um aumento contínuo de T_1H diferente do CR-39. Esses resultados indicam que o ponto de mudança de T_1H não foi detectado nas temperaturas estudadas ou que realmente esse ponto não existe, já que, além do CR-39 ser um material termorrígido, as altas concentrações de APb também propiciam um aumento de ligações cruzadas no material.

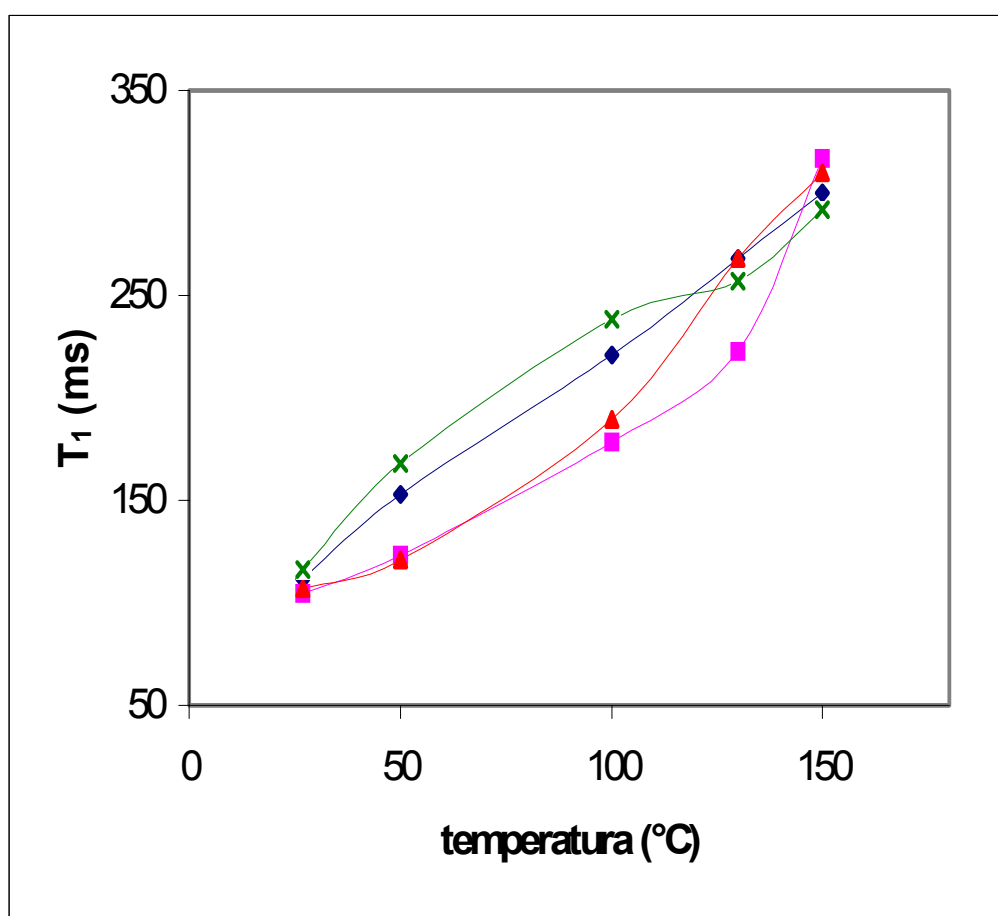


Figura 60: Variação tempo de relaxação spin-rede (ms) com a temperatura, para os terpolímeros de CR-39 com altos teores de acrilato de chumbo, \blacklozenge APb 10%, \blacksquare APb 20%, \blacktriangle APb 30%, \times APb 40%

5.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é um método importante na investigação do arranjo molecular de átomos e moléculas a partir da interação da radiação eletromagnética que gera os efeitos de interferência com estruturas de dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação⁵⁴. Esta técnica se mostra importante no caso de polímeros iônicos, uma vez que pode ser usada no esclarecimento do estado dos agregados iônicos formados.

A análise de difração de Raios X nos terpolímeros, sintetizadas neste trabalho teve como finalidade a verificação de possíveis regiões cristalinas nas amostras de CR-39 com baixo teor de chumbo. Esses materiais mostraram-se opacos, quando comparados com as amostras de MMA com baixo teor de chumbo, conforme pode ser visto nas Figuras 61 (a) e (b). A hipótese mais provável para esse fato seria a baixa solubilidade do acrilato de chumbo no dietileno glicol bis alil carbonato (CR-39 monômero). Para se investigar as possíveis causas do aspecto dessas amostras foi feito à difração de Raios X.

As Figuras 62 a 64 apresentam os espectros de Raios X das amostras de CR-39 com baixo teor de acrilato de chumbo e da amostras de MMA com 5% de acrilato de chumbo. Pode-se notar que não apresentam nenhum pico de alta intensidade, mostrando que não há nenhuma região de cristalinidade para todos os terpolímeros analisados. Esse fato mostra que a explicação mais provável para a opacidade das amostras de CR-39 com baixo teor de chumbo continua sendo a baixa solubilidade do acrilato de chumbo em monômero de CR-39.

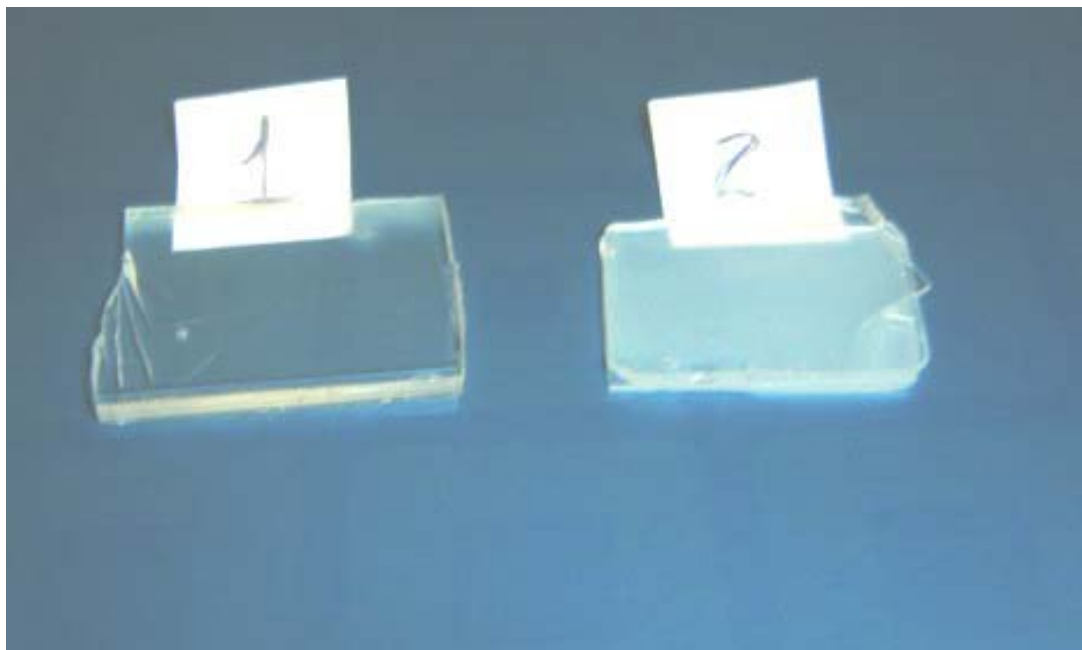


Figura 61 (a): copolímero MMA/AA (75/25%); Figura 61 (b): Copolímero CR-39/AA (75/25%)

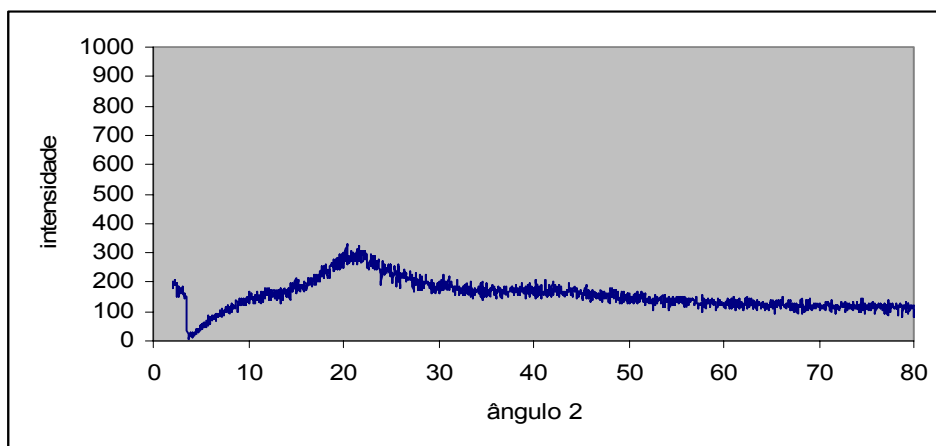


Figura 62: Espectro de difração de Raios X da amostra de CR-39 com 1% de acrilato de chumbo

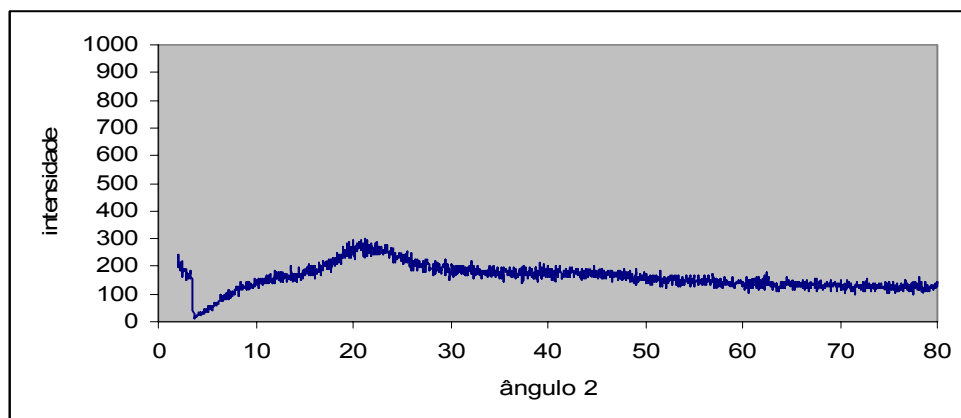


Figura 63: Espectro de difração de Raios X da amostra de CR-39 com 3% de acrilato de chumbo

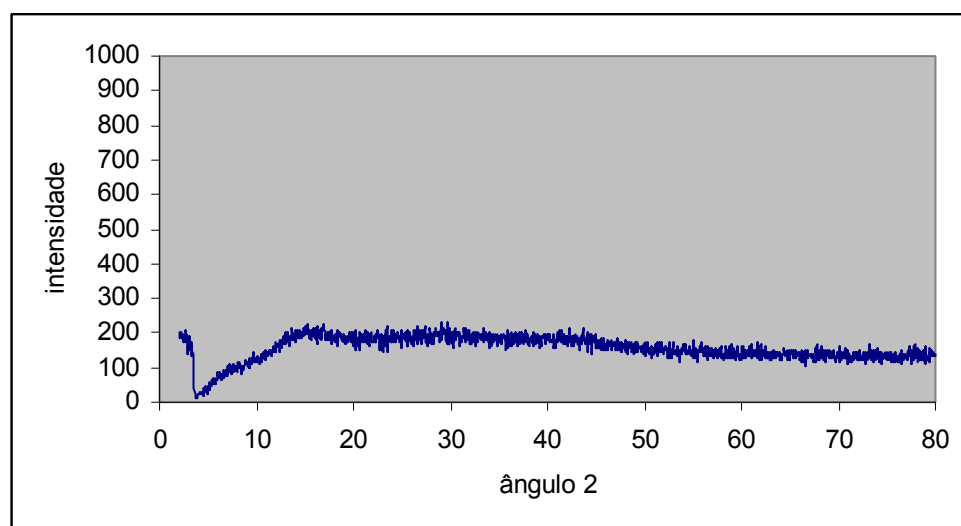


Figura 64: Espectro de difração de Raios X da amostra de MMA com 5% de acrilato de chumbo

6 - CONCLUSÕES

- O estudo do tempo de relação spin-rede, em diferentes temperaturas, mostrou a mudança na mobilidade molecular dos terpolímeros de MMA e CR-39, tanto para baixos teores quanto para altos teores de chumbo.
- O tempo de relaxação spin-rede mostrou um ponto onde ocorre um tempo de relaxação máximo, denominado T_g^{NMR} , tanto para os copolímeros de MMA quanto para os de CR-39,
- A RMN no estado sólido mostrou que a adição de acrilato de chumbo interfere no encadeamento dos meros da estrutura dos terpolímeros formados, e em sua rigidez.
- As amostras de MMA com baixos teores de acrilato de chumbo não apresentaram propriedades para obtenção de lentes oftálmicas.

7 - SUGESTÕES

- Obtenção de terpolímeros nas composições estudadas, utilizando AIBN como catalisador, a fim de se tentar eliminar a ocorrência de efeito gel para as amostras com altos teores de acrilato de chumbo.
- Obtenção de terpolímeros nas composições estudadas, por polimerização em solução a fim de se comparar os resultados de das propriedades, estrutura e mobilidade molecular dos terpolímeros obtidos por polimerização em massa.
- Repetir os ensaios de DSC numa faixa maior de temperatura a fim de se verificar Tg dos materiais que não apresentaram esse parâmetro na faixa de temperatura utilizada.
- Repetir os ensaios de T_1 numa faixa maior de temperatura, inclusive em temperaturas mais baixas (menores que 0°C) a fim de se obter informações sobre a dinâmica molecular num estado de congelamento.

8- REFERÊNCIAS

1. KANG, H., LIN, Q., ARMENTROUT, R. S., LONG, T. Synthesis and characterization of telechelic poly(ethylene terephthalate) sodiosulfonate ionomers. **Macromolecules**, v 35; p. 8738-8744, 2002.
2. COLEMAN, M. M., LEE, J. Y., PAINTER, P.I. C. Acid salts and the structure of ionomers. **Macromolecules**, v.23, p.2339-2345, 1990.
3. EISENBERG, A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. **Macromolecules**, 3, p.147-149, 1970.
4. GALAS S, K. A far-infrared study of ionic interactions in poly(styrene acrylic acid) ionomers. **European Polymer Journal**, v 30, p. 821-826, 1994.
5. KANG H.; **Synthesis and Characterization of Novel Telechelic High Performance Polyester Ionomers**. 2001, (Master of Science), Virginia Polytechnic Institute/USA, 2001.
6. LUNDBERG R.D., Ionic Polymers. Em: Encyclopedia of Polymer Science and Enguneeering; John Wiley & Sons, New York; v.8; 1985.
7. EISENBERG A.; KING M.; "Physical Properties and Structure, Polymer Physics"; em: Ion Containing Polymers. v.2; Academic Press; New York; 1977.
8. TAUBERT, A., WINEY, K. I. Imaging and X-ray microanalysis of a poly(ethylene-ran-methacrylic acid) ionomer melt neutralized with sodium. **Macromolecules**, v 35, p.7419-7426, 2002.
9. FARRELL V.; GRADY P. EXAFS spectroscopy studies of cation local environment in sodium-neutralized ethylene. **Macromolecules**, 34, p.7108-7112, 2001.
10. GRADY, B.P., GOOSSENS, J.G.P., WOUTERS, M.E.L. Morphology of zinc-neutralized maleated ethylene-propylene copolymer ionomer: structure of ionic aggregates as studied by X-ray absorption spectroscopy. **Macromolecules**, 37, p.8585-8591, 2004.
11. WANG, Y., KAWANO, Y., AUBUCHON, S. R., PALMER, R. A. TGA and time-depend FTIR study of dehydrating nafion-Na membrane. **Macromolecules**, v 36, p.1138-1146, 2003.
12. HOLLIDAY, L. **Ionic Polymer**. Applied Science Publishers Ltda., London, 1975.
13. NÁGILA, M.R., NADJA, M.R., HOLMES, R., PRICE, C. Synthesis and characterization of zirconium ionomer dispersions. **Polymer Engineering and Science**, vol 39, p. 543-548, 1999.

14. KIM, J.S., NAH, Y.H., JARNG, S. S., KIM, W., Lee, Y., KIM, Y.W. Clustering in poly(methyl acrylate) ionomers. **Polymer**, v 41, p. 3099-3102, 2000.
15. TSUJITA, Y., YASUDA, M., TAKEI, M., KINOSHITA, T., TAKIZAWA, A., YOSHIMIZU, H. Structure of ionic aggregates of ionomers.1.variations in the structure of ionic aggregates with different acid content and degree of neutralization of ethylene and styrene ionomers. **Macromolecules**, v 34, p. 2220-2224, 2001.
16. GALAS, K.S., SLUSARCZYK, C., WLOCHOWICZ, A. The state of ion aggregation in ionomer based on copolymers of styrene and acrylic acid: 1. small-angle X-ray scattering studies. **European Polymer Journal**, v.36, p. 2167-2174, 2000.
17. BONOTTO, S., BONNER, E. Effect of ion valency on the bulk physical properties of salts of ethylene-acrylic acid copolymers. **Macromolecules**, v.1, p.510-515, 1968.
18. EISENBERG, A. Glass Transitions in ionic polymers, **Macromolecules**, 4(1), p.125-128, 1971.
19. MATSUDA, H., EISENBERG, A. Glass transitions of ethyl acrylate-based ionomers. **Journal of polymer Science**, vol.14, p.1201-1209, 1976.
20. KIM, S. H., KIM, J.S. Relationship between the glass transition temperatures and the type of cations in poly(ethyl acrylate) ionomers. **Macromolecules**, 36, p.2382-2386, 2003.
21. LIN, Q., YANG, B., LI, J., MENG, X., SHEN, J. Synthesis, characterization and property studies of Pb⁺² containing optical resins. **Polymer**, v.41, p. 8305-8309, 2000.
22. BOVEY, F.A.; MIRAU, P.A. **NMR of Polymers**. Academic Press, Califórnia, USA, 1990.
23. SIMMONS, A., NATANSOHN, A., EISENBERG, A. NMR studies of ionomers. 3. Synthesis and microstructure of poly(ethyl acrylate-co-lithium acrylate). **Journal of polymer science:Part A: Polymer Chemistry**, vol.25, p.2221-2230, 1987.
24. MATSUZAKI, K., KANAI, T. ¹³C nuclear magnetic resonance spectra of polyacrylates and their model compounds. **Journal of Polymer Science**, 11, p. 961-969, 1973.
25. CHANG, C., MUCCIO, D., ST. PIERRE, T. Determination of the tacticity and analysis of the pH titration of poly(acrylic acid) by proton and carbon-13 NMR. **Macromolecules**, 18, p.2154-2157, 1985.
26. LIM, A.R., KIM, J.S. Poly(methyl acrylate-co-sodium methacrylate) ionomer studied by solid state ¹³CT_{1ρ} NMR. **Solid State Communications**, v.115, p.179-183, 2000.

27. LIM, A.R., KWARK, Y.J., KIM, J.S. Carbon-13 nuclear magnetic resonance study on poly(ethylacrylate-co-sodium acrylate) ionomer, **Journal of applied physics**; vol.94, p.7351-7355, 2003.
28. BROZOSKI, B. A., COLEMAN M. M., PAINTER P. C. Local structures in ionomer multiplets. A vibrational spectroscopy analysis. **Macromolecules**; 17; p.230-234; 1984.
29. ANDREEVA, E. D., NIKITIN, V. N., BOYARTCHUK, YU. M. Infrared studies of ionic aggregation of ethylene and butadiene-based ionomer. **Macromolecules**, 9, p.238-243, 1976.
30. TAKAHASHI, A., KAWAGUCHI, M., HIROTA, H., KATO, T. Adsorption of polystyrene at the Θ temperatures. **Macromolecules**, 13, p.884-889, 1980.
31. TSATSAS, A.T., RISEN, W.M.JR. Cation motion in ionic copolymers. **Chemical Physics Letters**, 7, p.354-356, 1970.
32. TSATSAS, A.T., REED, J.W., RISEN, W.M.JR. Cation motion in anionic fields of the polyelectrolytic salts of ethylene methacrylic copolymers. **Journal of Chemical Physics**, 55, p.3260-3269, 1971.
33. ROUSE, G.B., TSATSAS, A.T., EISENBERG, A., RISEN, W.M.JR. Far-infrared studies of ion clustering in ionomers. **Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics**, 17, p.81-85, 1979.
34. BROGOSKI, B.A., COLEMAN, M.M., PAINTER, P.C.J. Further annealing studies of the calcium salt of an ethylene-methacrylic acid copolymer. **Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics**, 21, p.301-308, 1983.
35. MACKNIGHT, W.J., MCKENNA, W.L., READ, B.E., STEIN, R.S. Properties of ethylene-methacrylate acid copolymers and their sodium salts: infrared studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v.72, p.1122-1126, 1968.
36. RAJAGOPALM, P., TSATSAS, A.T., RISEN, JR. W.M. Synthesis and near infrared properties of rare earth ionomers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.34, p.151-161, 1996.
37. DAVE, A. M. Synthesis of lead dimethacrylate. **Polymer**, v.25, p.1020-1022, 1984.
38. ASTM D542-50; Index of Refraction of Transparent Organic Plastic; 1977.
39. ISO 8962; Specifies two methods of test for determining the density of polymer dispersions: Method I: Pycnometer method; 1997.
40. MILLS N.J.: "Optical properties" em: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.10, 1987.
41. www.fisica.ufc.br/veluz3.htm

42. ALVES, A.A. **Refração**. Editora Cultura Médica, São Paulo, 1989.
43. PEIFFER D.G. Intramolecular mobility and its role in glass transitions temperature of ionic polymers. **Polymer**, vol21, p.1135-1138, 1980.
44. NOSE, T. **Polymer Journal**, 2, p. 437-, 1971
45. ROE R, J., TONELLI, A.E. Contribution of the conformation specific heat of polymer chains to the specific heat difference between liquid and glass. **Macromolecules**, 11, p.114-, 1978.
46. EISENBERG, A., SAITO, S. Possible experimental equivalence of the Gibbs-DiMarzio and free-volume theories of the glass transition. **Journal of Chemical Physics**, 45, p.1673-1678, 1966
47. LEE, W., SEWELL, J.H. Influence of cohesive forces on the glass transition temperatures of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 12, p. 1397-1409, 1968.
48. WYMAN, P. Method for separating intramolecular and intermolecular interactions which influence polymer glass temperatures. **Journal of Applied Polymer Science**, 11, p.1439-1448, 1967.
49. KUTSUMIZU, S., NAKAMURA, M., YANO, S. Pressure-induced coordination-structural change around zinc(II) in zinc(II)-neutralized ethylene-methacrylic acid ionomers.1 infrared spectroscopic studies. **Macromolecules**, v.34, p.3033-3040, 2001.
50. SLUSARCZYK, C., WLOCHOWICZ, A., GRONOWSKI, A., WOJTCZAK, Z. Investigations of the structures of styrene-zinc acrylate ionomers. **Polymer**, v.29, p.1581-1585, 1988.
51. LIM, A.R., KWARK, Y., KIM, J. Carbon-13 nuclear magnetic resonance study on poly(ethylacrylate-co-sodium acrylate) ionomer. **Journal of Applied Physics**, vol.94, p.7351-7355, 2003.
52. MELLO, N. C., BONAGAMBA, T. J., PANEPUCCI, H., DAHMOUCHE, K., JUDEINSTEIN, P., AEGERTER, M.A. NMR study of ion-conducting organic-inorganic nanocomposites poly(ethylene glycol)-silica-LiClO₄. **Macromolecules**, 33, p.1280-, 2000.
53. SARICIFTCI, N.S., KOLBERT, A.C., CAO, Y., HEEGER, A.J., PINES, A. **Synthetic Metals**, v.69, p.243-250, 1995.
54. BILLMEYER, JR. F. W. **Textbook of Polymer Science**. John Wiley & Sons, New York, 1971.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)