

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

ANDRÉ LUIS BONFIM BATHISTA E SILVA

Estudo da dinâmica molecular em copolímeros em bloco compostos de poli(metacrilato de metila), poli(ácido acrílico) e poli(acrilato de chumbo) por técnicas de ressonância magnética nuclear e análise térmica

SÃO CARLOS

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

ANDRÉ LUIS BONFIM BATHISTA E SILVA

Estudo da dinâmica molecular em copolímeros em bloco compostos de poli(metacrilato de metila), poli(ácido acrílico) e poli(acrilato de chumbo) por técnicas de ressonância magnética nuclear e análise térmica

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

SÃO CARLOS

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Silva, André Luis Bonfim Bathista e.

Estudo da Dinâmica Molecular em Copolímeros em bloco compostos de Poli(metacrilato de metila), poli(ácido acrílico) e Poli(acrilato de chumbo) por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e Análise Térmica / André Luis Bonfim Bathista e Silva: orientador Tito José Bonagamba.--São Carlos, 2009.

138p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. RMN. 2. DSC, DMTA. 3. Poli(metacrilato de metila). 4. Poli(ácido acrílico). 5. Poli(acrilato de chumbo) I. Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela graça, pela minha vida, pelas vitórias e por tudo que tem me proporcionado nesta vida;

Ao Pr. Dr. Tito José Bonagamba, pela recepção, orientação, dedicação e convite de realizar este trabalho no laboratório do seu grupo de pesquisa LEAR-IFSC/USP, Muito obrigado Professor Tito;

A Profa. Dr(a) Maria Inês Bruno Tavares e Alberto Tavares pela ajuda inestimável durante 8 anos de minha vida, sempre estiveram presentes em muitas ocasiões, sempre me ajudando, aconselhando e segurando muitas vezes nas minhas mãos;

Ao Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, pelo grande ajuda nos experimentos de RMN do estado sólido. Pelas discussões das técnicas e pelas dicas quanto a problemas de RMN de sólidos;

Ao Edson L. G. Vidoto e ao técnico Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim pela importante presença na estruturação dos nossos laboratórios, confecção de equipamentos e manutenção dos instrumentos.

Ao Prof. Dr. Éder Cavalheiro, por ter cedido dias de máquina para realizar os experimentos de DSC no IQSC-USP e ter contribuído para a interpretação dos resultados.

Ao colega do laboratório José Roberto Tozoni, pelas dicas e ajuda em algumas simulações espectrais para futuro uso no estudo da dinâmica de Polimetacrilatos.

Ao colega do laboratório Gregório Couto Faria, pela ajuda em estudos de relaxação de polímeros por DMTA e em experimentos de RMN moderna do tipo DIPSHIFT.

A Profa. Dr(a) Teresa Gambardella por participar da Banca do exame de qualificação e propor sugestões sobre este trabalho de Doutorado;

A Profa. Dr(a) Débora Gonçalves por ter participado da Banca do exame de qualificação e por sugerir mudanças neste trabalho de Doutorado e por ter me orientado no estágio PAE;

Ao Inestimável amigo Paulo Henrique Leuteviller por diversas ajudas que me deu durante toda minha vida na cidade de São Carlos. Este é um irmão e me proporcionou muitas alegrias;

Aos meus irmãos, Andréa Bathista e Jean Xavier, cunhado Célio Bispo e cunhada Marina pela atenção e cuidados com compromissos particulares – Abraços para vocês;

Aos amigos José de Souza Nogueira e Emerson de Oliveira Silva, pela ajuda dos e-mails que enviaram no período deste Doutorado;

Ao primo do Vitor Borges Silva & Thiago de Paula pelo carinho e recepção durante o conhecimento da cidade de São Carlos;

Aos colegas Laerte e Waldemir pela recepção à cidade de São Carlos;

Ao colega João Teles, André Gavini (CBPF), Bruno Barbagallo, Rodrigo, Marcel, André Souza, Marcelo, Mariane;

Aos colegas do laboratório de RMN da UFSCar: Ao Prof. Dr. Gilberto Ferreira, Katyuscya, Elisangela Boffo, Regina Nogueira;

Ao Pastores: Pr Sebastião Rodrigues e Pr Celestino Bispo de Souza;

Ao Prof. Dr. Romildo Ramos por ser a primeira pessoa a me ajudar a vir a cidade de São Carlos.

Aos colegas João Batista Tirapelle, Regina Tirapelle, João Tirapelle, Janaína Tirapelle e Simone Tirapelle pelo grande carinho que tiveram comigo.

RESUMO

SILVA, A. L. B. B. **Estudo da Dinâmica Molecular em Copolímeros em bloco compostos de Poli(metacrilato de metila), poli(ácido acrílico) e Poli(acrilato de chumbo) por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e Análise Térmica.** 2009. 138p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Esta tese envolveu o estudo da dinâmica molecular em copolímeros em bloco compostos de poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(ácido acrílico) (PAA) e Poli(acrilato de chumbo) (PAPb) por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e de análise térmica (DSC e DMTA). Estes copolímeros em bloco foram sintetizados visando a obtenção de compostos para serem utilizados, tanto como lentes oftálmicas com maiores índices de refração, como materiais dedicados à proteção radiológica, sendo estas duas propriedades de emprego individual ou integrado. Para o estudo destes materiais, as amostras foram confeccionadas com várias composições, incluindo aquelas nas formas puras contendo apenas um bloco, resultantes da combinação de dois blocos, e as triblocos, com diferentes quantidades relativas de PAPb, variando de 1 a 40%. Para o caso do PMMA, a dinâmica molecular é bem conhecida, sendo caracterizada por uma relaxação β , que envolve mais especificamente movimentos de seus ramos laterais e que ocorre dentro de um amplo intervalo de temperatura centrado em torno da ambiente, e pela transição vítrea, que envolve, predominantemente, movimentos da cadeia principal que ocorrem para temperaturas em torno de 100 °C. Devido à extensão destes dois eventos em grandes intervalos de temperatura, eles acabam se superpondo já em temperaturas abaixo de 100 °C. O fato da relaxação β ocorrer para o PMMA em torno da temperatura ambiente, confere-lhe uma de suas características mais importantes, não ser quebradiço. Porém, devido à presença do grupo hidroxila no PAA, que permite a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os diferentes ramos laterais, a relaxação β é suprimida neste material, tornando-o quebradiço e não adequado para as aplicações desejadas. No caso do copolímero tribloco, espera-se que o PAPb também possa interferir na característica mecânica final do material, em função de sua participação na dinâmica molecular do copolímero. Para este estudo foram preparadas várias amostras com diferentes quantidades relativas de PMMA, PAA e PAPb, de modo entendermos a dinâmica molecular destes materiais, individual e coletivamente, afim de selecionar os mais indicados para as aplicações tecnológicas almejadas. Para o estudo destas amostras, utilizamos tanto técnicas de análise térmica (DSC e DMTA), que fornecem, de forma relativamente rápida, dados importantes sobre a dinâmica macroscópica, quanto métodos básicos e avançados de RMN no estado sólido, que propiciam informações mais detalhadas sobre a dinâmica molecular. Estes estudos indicaram que a presença do PAA, obrigatória na rota de síntese utilizada para a inserção do PAPb, é um elemento indesejável no produto final, pois ele sempre atua na supressão da relaxação β . Adicionalmente, os dados obtidos indicaram que o PAPb, em grandes quantidades, também age na supressão desta relaxação. Embora a proposição destes novos materiais para a área oftálmica não ser muito adequada, já que a quantidade de PAPb necessária para a obtenção de amostras com bons índices de refração deve ser grande (bem acima de 5%, quando elas tornam-se quebradiças), as amostras com pequenos conteúdos de PAPb (até 5%) permitiram uma redução de até 50% dos raios-x incidentes. Finalmente, os estudos realizados por técnicas que observam detalhes da dinâmica molecular, tanto em níveis macroscópicos (DSC e DMTA), quanto moleculares (RMN), ofereceram excelentes informações básicas tanto sobre a mobilidade dos diferentes ramos que compõem os copolímeros em bloco, quanto a interação/miscibilidade entre os diferentes blocos, que afeta também a dinâmica global do sistema.

Palavras-chave: RMN. DSC. DMTA. Poli(metacrilato de metila). Poli(ácido acrílico). Poli(acrilato de chumbo). Relaxação β . Transição Vítrea. Dinâmica Molecular. Lentes ópticas. Blindagem aos Raios-x.

ABSTRACT

SILVA, A. L. B. B. **Study of Molecular Dynamics in Copolymers of Poly (methyl methacrylate), poly (acrylic acid) and Poly (acrylate lead) by nuclear magnetic resonance and thermal analyses.** 2009. 138p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

This thesis involved the study of molecular dynamics in triblock copolymers consisting of poly (methyl methacrylate) (PMMA), poly (acrylic acid) (PAA) and Poly (lead acrylate) (PAPb) by solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and thermal analyses (DSC and DMTA). These block copolymers were synthesized in order to obtain materials not only presenting higher refractive index but also offering good radiological protection, which are useful for individual and combined applications. For the study of these materials, the samples were prepared with various compositions, including those in pure form containing only a block, resulting from the combination of two blocks, and the triblock with different relative amounts of PAPb, ranging from 1 to 40%. In the case of PMMA, the molecular dynamics is well known, characterized by a β relaxation, which involves more specifically the ester side-group dynamics occurring within a broad temperature range centered around the room temperature, and the glass transition, predominantly involving the main chain dynamics that occur for temperatures around 100°C. Due to large extension of these two dynamical events in wide temperature ranges, they merge at temperatures below 100 °C. The fact that the β relaxation occurs for the PMMA around the room temperature, confers to it one of its most important features, toughness. However, due to the presence of the hydroxyl group in PAA, which allows the occurrence of hydrogen links between different branches, the β relaxation in this material is strongly suppressed, making it brittle and not suitable for the desired applications. In the case of the triblock copolymer, it is also expected that PAPb may also interfere with the mechanical properties of the final material due to its involvement in the full molecular dynamics of the copolymer. For this study, several samples were prepared with different relative amounts of PMMA, PAA and PAPb, in order to understand the molecular dynamics of these materials, individually and collectively, and select the most suitable ones for the desired technological applications. To characterize and study these samples, we employed thermal analyses (DSC and DMTA), which give quick and important data on the macroscopic dynamics, and basic and advanced solid-state NMR methods, which provide more detailed information about the molecular dynamics. These studies indicated that PAA, necessary along the synthesis route used for the insertion of PAPb in the triblock copolymers, is an undesirable element in the final product, because it is always acting on the suppression of β relaxation. Although the proposition of these new materials for the ophthalmic area is not very appropriate, since the amount of PAPb necessary to obtain good refraction indexes would be necessarily large (over 5%, when they become brittle), the samples with small amounts of PAPb (up to 5%, when they present good mechanical properties) allowed a significant reduction of about 50% of the incident x-rays. Finally, using solid-state NMR methods, including modern Exchange experiments and thermal analyses (DSC and DMTA), it was possible to understand in detail the individual and cooperative motions of the main chain and side groups. The most important result obtained indicates that, despite being important inserting PAPb and PAA in the block copolymer for improving the desired optical and x-ray shielding properties, the presence of these blocks tend to suppress the β relaxation, reducing the sample mechanical properties.

Keywords: Solid-state NMR. DSC. DMTA. Poly(methyl methacrylate). Poly(acrylic acid). Poly(acrylate lead). β relaxation. Glass Transition. Molecular Dynamics. Optical Lenses, x-ray Shielding.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1	Polímero com cadeia isotática.	25
Figura 1.2	Polímero com cadeia sindiotática	25
Figura 1.3	Polímero com cadeia atática	25
Figura 1.4	Tipos de encadeamento entre os monômeros: cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda, predominando o primeiro, por razões estéricas	26
Figura 1.5	Relação entre a funcionalidade (F), a estrutura e as propriedades dos polímeros.	27
Figura 1.6	Monômero do polímero poliacrilato	29
Figura 1.7	Monômero do polímero poli(metacrilato de metila)	29
Figura 1.8	Modelo do movimento relacionado a processo de relaxação beta do poli(metacrilato de metila)	32

Capítulo 2

Figura 2.1	Processos de transição detectados no poli(metacrilato de metila) relacionados a sua origem molecular	35
Figura 2.2	a) panelinha com polímero, b) panelinha de referencia, c) aquecedores e d) computador para monitorar a temperatura de aquecimento.	36

Capítulo 3

Figura 3.1	Autovalores da energia de um núcleo com momento magnético μ em um campo magnético B .	44
Figura 3.2	Formato da linha de RMN do estado sólido: a) simetria não-axial, b) simetria axial, c) simetria cúbica.	49
Figura 3.3	Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons	51
Figura 3.4	Seqüência de pulso Polarização Cruzada estabelecimento da condição de Hartman-Hahn $\omega_1H = \omega_1C$. T_c é o tempo de contato térmico, T_a é o tempo de aquisição.	51
Figura 3.5	O efeito do desacoplamento heteronuclear. Devido à rápida rotação do momento magnético do núcleo I, o seu campo dipolar local, \vec{B}_{dip} , na direção do campo \vec{B}_0 (direção z), é em média reduzido a zero no sítio do núcleo II.	53
Figura 3.6	Demonstração da proteção magnética do núcleo em estudo, o ângulo mágico é $54,47^\circ$. O ângulo mágico está entre o campo magnético externo e o eixo de qualquer amostra que está sob rotação. Figura Adaptada da referência	54
Figura 3.7	Experimentos de tempo de correlação molecular para RMN de ^{13}C	55
Figura 3.8	Seqüência de pulsos da metodologia de DIPSHIFT	56
Figura 3.9	Dependência da curva de DIPSHIFT com a freqüência da interação	57

anisotrópica

- Figura 3.10 A) Geometria do movimento simulado e Dependência da curva de DIPSHIFT com o tempo de correlação, comparando B) simulação por dinâmica de spin e pelo método Anderson-Weiss (AW) a ser discutido a seguir e C) e na região de validade da simulação de AW. 58

Capítulo 4

- Figura 4.1 Princípio do experimento 2D *Exchange* para detecção de movimentos reorientacionais. As frequências dependentes dos ângulos em dois instantes de tempo distintos, os quais são separados por um tempo de mistura t_m . Uma reorientação (uma mudança dos ângulos (θ, ϕ)) é detectada através da mudança concomitante das frequências $\omega_1(\theta_1, \phi_1)$ to $\omega_1(\theta_2, \phi_2)$. 62
- Figura 4.2 Seqüência da evolução do espectro Exchange 2D com função de t_m para o processo de reorientação molecular entre os sítios A e B. (a) $t_m=0$, b) t_m = intermediário e c) t_m = indeterminado. 63
- Figura 4.3 Seqüência de pulsos utilizada para obtenção do espectro de 1D *PURE Exchange NMR* (PUREX) através do deslocamento químico anisotrópico. A evolução dos dois períodos τ é feita sob desacoplamento heteronuclear. Na primeira parte da seqüência de pulso, enriquecemos o ^{13}C para que haja uma melhor magnetização como também a relação sinal ruído a partir da Polarização Cruzada. 65
- Figura 4.4 Seqüência de pulsos utilizada para obtenção do espectro de 1D CODEX através da reintrodução do deslocamento químico anisotrópico. 67
- Figura 4.5 Evolução dos operadores de spin durante a seqüência de pulsos CODEX 68
- Figura 4.6 Curvas da intensidade de $E(t_m, \delta N t_r)$ com função de $\delta N t_r$ para um processo envolvendo dois sítios magneticamente não equivalentes 71
- Figura 4.7 Demonstração dos ângulos que podem ser obtidos pelos experimentos de CODEX e CONTRA para copolímeros a base de PMMA 72
- Figura 4.8 Seqüência de pulsos para a obtenção do espectro de 1D CONTRA através da reintrodução do deslocamento químico anisotrópico 73
- Figura 4.9 Obtenção da amplitude do espectro de 1D CONTRA através da reintrodução do deslocamento químico anisotrópico da amostra de Ramnose. O símbolo em preto é o resultado experimental e alinha é o ajuste da contribuição dos dois flips que ocorrem neste tipo de amostra. Os pontos em brancos são os dois tipos de flips calculados. Figura adaptada da referencia 74

Capítulo 5

Figura 5.1	Monômeros de cada homopolímero de PMMA, APb e AA	76
Figura 5.2	Copolímero de PMMA/AA/APb.	77
Figura 5.3	Termograma do experimento de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea das amostras PMMA, ácido acrílico e acrilato de chumbo.	79
Figura 5.4	Termograma do experimento de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea das amostras 75% MMA, 1% Pb, 3% Pb e 5% Pb.	80
Figura 5.5	Termograma do experimento de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea das amostras 50% PMMA, 10% Pb, 20% Pb, 30% Pb e 40% Pb.	82
Figura 5.6	Curva do módulo E' versus temperatura para a amostra PMMA. Neste experimento foi medido tanto em função da temperatura quanto em função da frequência.	83
Figura 5.7	Módulo de armazenamento E' versus temperatura para as amostras com baixo conteúdo de chumbo.	84
Figura 5.8	Curva do módulo E' versus temperatura para as amostras 75%(MMA), 1% Pb, 3% Pb e 5% Pb. Neste experimento foi medido tanto em função da temperatura quanto em função da frequência.	86
Figura 5.9	Curva do $\tan \delta$ versus frequência para a amostra PMMA.	87

Capítulo 6

Figura 6.1	Espectro 1D de RMN de ^{13}C CPMAS a 100,5 MHz do PMMA	90
Figura 6.2	Espectro 1D de RMN de ^{13}C CPMAS a 100,5 MHz do ácido acrílico.	91
Figura 6.3	Espectro de alta resolução de ^{13}C dos copolímeros 50/50/00, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30, 50/10/40.	93
Figura 6.4	Curvas da intensidade do sinal de ^{13}C obtido através de polarização cruzada em função do tempo de contato para as amostras 100/00/00, 74/25/01, 50/50/00, 00/10*/90 e 00/10/90*. O asterisco indica o ramo no qual o sinal foi medido.	96
Figura 6.5	Curvas da intensidade do sinal de ^{13}C obtido através de polarização cruzada em função do tempo de contato para as amostras 100/00/00, 74/25/01, 72/25/03, 70/25/05.	98
Figura 6.6	Curvas da intensidade do sinal de ^{13}C obtido através de polarização cruzada em função do tempo de contato para as amostras . O asterisco indica o ramo no qual o sinal foi medido.	99

Capítulo 7

Figura 7.1	Evolução das formas de linha dos espectros de pó para as amostras PMMA, AA, 75/25/00 e 50/50/00 em função da temperatura.	104
Figura 7.2	Evolução das formas de linha dos espectros de pó para as amostras 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5 em função da temperatura.	105
Figura 7.3	Evolução das formas de linha dos espectros de pó para as amostras 50/50, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30, e 50/10/40 em função da temperatura.	107
Figura 7.4	$\Delta\nu_{1/2}$ e $\Delta\nu_{2/3}$ em função da temperatura normalizada T/T_G para os homopolímeros PMMA e PAA e para os copolímeros com baixo conteúdo de PAPb, 74/25/1, 73/25/3 e 70/25/5.	109
Figura 7.5	$\Delta\nu_{1/2}$ e $\Delta\nu_{2/3}$ em função da temperatura normalizada T/T_G para os copolímeros sem PAPb 50/50/00 e com grande conteúdo de PAPb, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30 e 50/10/40.	110
Figura 7.6	Evolução das formas de linha dos espectros de pó em função da temperatura para as amostras a) 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5 e b) 50/50, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30, e 50/10/40.	112
Figura 7.7	Resultado experimental (símbolo preto) e calculado (símbolos em branco) para o grupo lateral COO do PMMA. Temperatura de 25°C o experimento CONTRA foi adquirido com frequência de rotação, $\nu_r = 5$ kHz.	114
Figura 7.8	Resultado experimental (símbolos) e calculado (linhas) para o grupo lateral COO dos copolímeros a base de PMMA. Temperatura de 25°C o experimento CONTRA foi adquirido com frequência de rotação, $\nu_r = 5$ kHz.	115

Capítulo 8

Figura 8.1	a) atenuação do feixe em função da espessura das amostras estudadas em escala logarítmica, e b) atenuação do feixe para as diferentes amostras, para uma espessura média de $d = 3,2$ mm, sendo todas as medidas de intensidade relativas ao PMMA.	118
------------	--	-----

Lista de Tabelas

Tabela 5.1	Temperatura de transição vítrea dos polímeros de PMMA, PAA e PAPb	79
Tabela 5.2	Temperatura de transição vítrea dos polímeros de PMMA com baixos teores de chumbo	81
Tabela 5.3	Temperatura de transição vítrea dos polímeros de MMA com alto conteúdo de chumbo	82
Tabela 5.4	Temperatura de transição α e energia de ativação aparente	87
Tabela 6.6	Assinalamento dos carbonos das amostras PMMA com alto conteúdo de PAPb	93
Tabela 7.1	Fração do movimento do grupo COO	115

Listas de Abreviatura e Siglas

AA	ácido acrílico
PAA	Poli(ácido acrílico)
APb	acrilato de chumbo
PAPb	Poli(acrilato de chumbo)
PMMA	poli(metacrilato de metila)
CR-39	dietileno glicol bis alil carbonato
1D	unidimensional
2D	bidimensional
PUREX	<i>pure exchange</i>
CODEX	<i>centerband-only detection of exchange</i> (detecção de apenas da banda central – pi exchange sob MAS)
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
RF	radiofrequência
rms	<i>root mean square</i> (raiz quadrática média)
twist	pequeno movimento rotacional de grupos laterais em torno da cadeia polimérica
C _q	Carbono quaternário
C _β	Carbono CH ₂ da cadeia principal PMMA, PAA e PAPb
C _γ	metila da carbonila
C _δ	metila do PMMA

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 POLÍMEROS.....	24
1.1 CONCEITOS BÁSICOS DOS POLÍMEROS	24
1.2 ASPECTOS ESTRUTURAIS	26
1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	28
1.4 POLIACRILATOS	28
1.5 POLI(METACRILATO DE METILA).....	29
1.6 PROCESSO DE RELAXAÇÃO α E β DO PMMA.....	30
1.7 COPOLÍMEROS DE POLI(METACRILATO DE METILA) E POLI(ACRILATO DE CHUMBO).....	33
CAPÍTULO 2 ESTUDO DA DINÂMICA DE POLÍMEROS POR ANÁLISES TÉRMICAS.....	34
2.1 DINÂMICA DE POLÍMEROS AMORFOS.....	34
2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA - DSC	35
2.2.1 O INSTRUMENTO DSC	35
2.2.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA DSC.....	36
2.2.3 CALIBRAÇÃO	36
2.2.4 APLICAÇÕES EM POLÍMEROS	37
2.3 DINÂMICA DE POLÍMEROS POR DMTA	37
2.3.1 A TÉCNICA DMTA	37
2.3.2 ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO	39
2.3.3 PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DINÂMICO-MECÂNICA.....	39
CAPÍTULO 3 PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	42
3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	42
3.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	42
3.2 INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR ($S=1/2$) NO ESTADO SÓLIDO.....	43
3.2.1 INTERAÇÃO ZEEMAN	44
3.2.2 EXCITAÇÃO DOS SISTEMAS DE SPINS COM RF	45
3.2.3 INTERAÇÃO DIPOLAR.....	46
3.2.4 INTERAÇÃO DE DESLOCAMENTO QUÍMICO	47

3.3 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A INTENSIFICAÇÃO DO SINAL E PARA O AUMENTO DA RESOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN EM AMOSTRAS SÓLIDAS	49
3.3.1 POLARIZAÇÃO CRUZADA	50
3.3.2 DESACOPLAMENTO DIPOLAR	52
3.3.3 ROTAÇÃO DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO - MAS	53
3.3.4 COMBINAÇÃO DAS TRÊS TÉCNICAS	54
3.4 RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR EM POLÍMEROS	54
3.5 DIPOLAR-CHEMICAL SHIFT CORRELATION (DIPSHIFT)	55
3.5.1 CONCEITO DO MÉTODO DE DIPSHIFT	55
3.5.2 APROXIMAÇÃO DE ANDERSON-WEISS	58
3.6 RESUMO DAS TÉCNICAS	60

CAPÍTULO 4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR APLICADA AO ESTUDO DA DINÂMICA LENTA..... 61

4.1 EXPERIMENTO DE <i>EXCHANGE</i>	61
4.2 EXPERIMENTO PUREX: <i>PURE EXCHANGE</i>	63
4.2.1 CONCEITO DO EXPERIMENTO PUREX.....	63
4.3 EXPERIMENTO CODEX: <i>CENTERBAND ONLY DETECTION OF EXCHANGE</i>	65
4.3.1 <i>EXCHANGE</i> SOB ÂNGULO MÁGICO E SINCRONIZAÇÃO COM A FREQUÊNCIA DE ROTAÇÃO... 65	
4.3.2 CONCEITO DO EXPERIMENTO CODEX	66
4.3.3 AMPLITUDE DO MOVIMENTO PELO EXPERIMENTO CODEX.....	70
4.3.4 DISTRIBUIÇÃO DE ÂNGULOS DE REORIENTAÇÃO PELO EXPERIMENTO CODEX	71
4.4 EXPERIMENTO CONTRA: <i>CONSTANT TIME RECOUPLING OF ANISOTROPIES</i>	72
4.5 CONCLUSÃO	74

CAPÍTULO 5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... 75

5 MATERIAIS E MÉTODOS	75
5.1 REAGENTES QUÍMICOS.....	75
5.2 PREPARO DO ACRILATO DE CHUMBO	75
5.3 POLIMERIZAÇÃO.....	76
5.4 ESTUDO DINÂMICA MOLECULAR POR DSC	77
5.5 ESTUDO DA MOBILIDADE MOLECULAR POR DMTA.....	77
5.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.6.1 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (TG) POR DSC DOS HOMOPOLÍMEROS	78

5.6.2 AMOSTRAS COM BAIXO CONTEÚDO DE ACRILATO DE CHUMBO	79
5.6.3 COPOLÍMEROS CONTENDO ALTOS TEORES DE CHUMBO	81
5.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMTA	83
5.7.1 RESULTADOS DAS MEDIDAS DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E' – TRANSIÇÕES VÍTREAS	83
5.7.2 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE TANδ – RELAXAÇÃO β E TRANSIÇÕES VÍTREAS	85
5.8 CONCLUSÕES DAS MEDIDAS DE DSC E DMTA.....	88
CAPÍTULO 6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR RMN.....	89
6.1 ESTUDO DOS MATERIAIS COM TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO EM SÓLIDOS POR RMN	89
6.2 ESPECTROS DE ¹³ C POR CPMAS DOS HOMOPOLÍMEROS	89
6.3 ESPECTROS DE ¹³ C POR CPMAS DOS COPOLÍMEROS COM BAIXO CONTEÚDO DE PAPB	91
6.4 ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DOS COPOLÍMEROS COM ALTO CONTEÚDO DE PAPB	92
6.5 RELAXAÇÃO SPIN-REDE NO SISTEMA GIRANTE DE COORDENADAS, T _{1ρ}	94
6.6 CONCLUSÕES	100
CAPÍTULO 7 ESTUDO DA DINÂMICA MOLECULAR.....	101
7.1 ANÁLISE DOS ESPECTROS DE PÓ DOS GRUPOS CARBONILA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	102
7.3 ANÁLISE DOS ESPECTROS DE PÓ DOS GRUPOS α, β, γ E δ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ..	111
7.4 EXPERIMENTO ¹³ C CONTRA	113
7.5 CONCLUSÃO	116
CAPÍTULO 8 POTENCIAL EMPREGO DOS COPOLÍMEROS TRIBLOCO COMO MATERIAIS DEDICADOS À PROTEÇÃO RADIOLÓGICA.....	117
8.1. INTRODUÇÃO	117
8.2 MEDIDAS DE ATENUAÇÃO DOS RAIOS-X	117
CAPÍTULO 9 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	120
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICE A ESTUDO DO COPOLÍMERO DIETILENO GLICOL ALIL BIS CARBONATO/ÁCIDO ACRÍLICO	131
A.1 INTRODUÇÃO	131
A.3 DIPSHIFT DA SÉRIE CR E CR50 FUNÇÃO DA TEMPERATURA	132
A.4 CONCLUSÃO DO ESTUDO DOS COPOLÍMEROS A BASE DE CR-39	135

APÊNDICE B TABELAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	137
APÊNDICE C SEQUÊNCIA DE PULSO PMLG	138

INTRODUÇÃO

A Dinâmica Molecular é fundamental para o estudo de uma grande variedade de problemas físico-químicos e biológicos, porque permite determinar, em muitos casos, a estrutura geométrica, conformacional e a dinâmica de moléculas de baixo e alto peso molecular.

O problema geral da determinação da estrutura molecular e dinâmica de moléculas a partir de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vem sendo cada dia mais resolvido. Isso é devido ao fato de que as medidas experimentais de RMN fornecem dados que eventualmente podem ser utilizados como base para cálculos teóricos que se baseiam em modelos que contam com a dinâmica de moléculas. E isso devido à espectroscopia de RMN ter a grande vantagem de possuir seqüência de pulsos que facilita o estudo da dinâmica de materiais.

Esta tese envolveu o estudo da dinâmica molecular em copolímeros em bloco compostos de poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(ácido acrílico) (PAA) e Poli(acrilato de chumbo) (PAPb) por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e de Análise Térmica (Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC e Análise Dinâmico Mecânica - DMTA).

Estes copolímeros em bloco foram sintetizados visando a obtenção de compostos para serem utilizados, tanto como lentes oftálmicas com maiores índices de refração, como materiais dedicados à proteção radiológica, sendo estas duas propriedades de emprego individual ou integrado.

Para esta finalidade, as amostras foram confeccionadas com várias composições, incluindo aquelas nas formas puras contendo apenas um bloco, resultantes da combinação de dois blocos, e as triblocos, com diferentes quantidades relativas de PAPb, variando de 1 a 40%.

Para o caso do PMMA, a dinâmica molecular é bem conhecida, sendo caracterizada por uma relaxação β , que envolve mais especificamente movimentos de seus ramos laterais e que ocorre dentro de um amplo intervalo de temperatura centrado em torno da ambiente, e pela transição vítrea, que envolve predominantemente movimentos da cadeia principal que ocorrem para temperaturas em torno de 100 °C. Devido à extensão destes dois eventos em grandes intervalos de temperatura, eles acabam se superpondo já em temperaturas abaixo de 100 °C. O fato da relaxação β ocorrer para o PMMA em torno da temperatura ambiente, confere-lhe uma de suas características mais importantes, não ser quebradiço. Porém, devido à

presença do grupo hidroxila no PAA, que permite a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os diferentes ramos laterais, a relaxação β é suprimida neste material, tornando-o quebradiço. No caso do copolímero tribloco, espera-se que o PAPb também possa interferir na característica mecânica final do material, em função de sua participação na dinâmica molecular do copolímero tribloco.

Para este estudo foram preparadas várias amostras com diferentes quantidades relativas de PMMA, PAA e PAPb, de modo entendermos a dinâmica molecular destes materiais, individual e coletivamente, afim de selecionar os mais indicados para a aplicação tecnológica almejada. Para o estudo destas amostras, utilizamos tanto técnicas de análise térmica (DSC e DMTA), que fornecem, de forma relativamente rápida, dados importantes sobre a dinâmica macroscópica, quanto RMN, que propiciam informações mais detalhadas sobre a dinâmica molecular.

Tanto no caso do DSC quanto do DMTA, as medidas foram realizadas no formato tradicional. No caso do DSC as medidas foram realizadas em várias varreduras, e no caso do DMTA, as medidas foram feitas para várias frequências.

Na espectroscopia de RMN, foram utilizados tanto métodos básicos, envolvendo a análise da forma de linha e dos tempos de relaxação em função da temperatura, quanto avançados, envolvendo a utilização de métodos de *Exchange* recentemente propostos na literatura, com destaque para a técnica denominada PUREX/CONTRA.

A correlação dos resultados obtidos por RMN, DSC e DMTA forneceu informações esclarecedoras e detalhadas sobre a dinâmica dos copolímeros estudados, permitindo a escolha das melhores proporções de PMMA, PAA e PAPb para a obtenção das características desejadas para estes materiais de natureza complexos tanto devida à dinâmica individual de cada bloco constituinte quanto integrada, em função da miscibilidade dos mesmos em função das quantidades relativas usadas.

Estes estudos indicaram que a presença do PAA, obrigatória na rota de síntese utilizada para a inserção dos PAPb, é um elemento indesejável no produto final, pois ele sempre está atuando na supressão da relaxação β . O dados obtidos indicaram também que o PAPb, em grandes quantidades, também age na supressão desta relaxação. Porém, com a inserção de quantidades relativamente pequenas de PAPb, necessárias, mas não suficientes, para o aumento do índice de refração, a relaxação β retorna a níveis similares aos observados para o PMMA.

Embora a proposição destes novos materiais para a área oftálmica não ser muito adequada, já que a quantidade de PAPb necessária para a obtenção de amostras com bons índices de refração deve ser grande (bem acima de 5%, quando elas tornam-se quebradiças), as amostras com pequenos conteúdos de PAPb (até 5%, quando apresentam boas propriedades mecânicas) permitiram uma redução de até 50% dos raios-x incidentes.

Estes estudos realizados por técnicas que observam detalhes da dinâmica molecular tanto em níveis macroscópicos (DSC e DMTA) quanto moleculares (RMN), ofereceram excelentes informações básicas tanto sobre a mobilidade dos diferentes ramos que compõem os copolímeros em bloco, quanto a interação/miscibilidade entre os diferentes blocos, que afeta também a dinâmica global do sistema.

Para a melhor apresentação e discussão dos resultados, esta tese foi dividida em vários capítulos. No capítulo 1, introduzimos conceitos básicos sobre polímeros, com o intuito de fornecer ao leitor um embasamento que ajudará no entendimento das amostras e suas características. No capítulo 2, mostramos o conceito do estudo da dinâmica de polímeros por técnicas de análise térmica. No capítulo 3, descrevemos os princípios básicos da Ressonância Magnética Nuclear, incluindo as técnicas de alta resolução: i) desacoplamento heteronuclear, ii) rotação da amostra em torno do ângulo mágico, e iii) polarização cruzada. No capítulo 4, apresentamos as técnicas de *Exchange*, que permitem o estudo detalhado da dinâmica molecular na escala de tempo de milisegundos a segundos para cada grupo químico com deslocamento químico isotrópico distinto na amostra. Nos capítulos 5, 6 e 7 apresentamos os processos de preparação dos materiais, os resultados experimentais obtidos e as respectivas interpretações. No capítulo 8 é apresentado o desempenho do material obtido contra a radiação de raios-x. Em seguida, no capítulo 9 apresentamos as conclusões e perspectivas gerais deste trabalho.

E por fim, apresentamos também no final desta tese, um apêndice sobre um estudo similar realizado para as amostras dietileno glicol bis alil carbonato, além dos anexos referentes a tese.

Capítulo 1 Polímeros

Neste capítulo trataremos dos conceitos básicos sobre polímeros discutindo suas formas estruturais tais como conformações e taticidade e como elas influenciam no comportamento dinâmico mecânico do material polimérico.

1.1 Conceitos Básicos dos Polímeros

Plástico é todo material que tem a propriedade de adquirir e conservar determinadas formas, pela ação de uma força externa¹. Os plásticos apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes. Este tipo de ligação favorece uma grande estabilidade físico-química, formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de alta massa molecular. Essas unidades que se repetem são conhecidas como *meros* ou *unidades monoméricas*. No entanto, existem polímeros que não possuem massa molar muito elevada. Esses polímeros são chamados *oligômeros*. Os polímeros, diferentemente das substâncias químicas de baixa massa molecular, são produtos heterogêneos, pois podem possuir uma mistura de moléculas de diferentes massas moleculares, apresentando, portanto, *polidispersão*. O número de meros na cadeia polimérica é chamado *grau de polimerização*. O produto do grau de polimerização n e da massa molecular da unidade monomérica M_u , é a massa molecular do polímero, como indica a equação $M_{pol} = nM_u$. Quando existem tipos diferentes de meros na composição do polímero, este é designado *copolímero*. Se, no entanto existirem três meros formando o polímero pode ser denominado *terpolímero*. Já os polímeros que possuem somente um tipo de mero, podem ser chamados de *homopolímeros*. Quando na cadeia do copolímero houver alternância de segmentos formados pela repetição de cada um dos meros, tem-se um *copolímero em bloco*. Quando os blocos forem ramificações poliméricas introduzidas em um polímero anteriormente linear, tem-se um *copolímero graftizado*. Dependendo das características físicas desejadas para formar materiais a partir de polímeros, faz-se necessário o controle da porcentagem de cada mero. Quanto à taticidade, ou seja, à orientação dos substituintes dos

meros, que possuem grupos pendentes em relação ao plano formado pela cadeia principal (em ziguezague, devido a ligação sp^3) de um polímero supostamente linear, três tipos de configurações podem ser geradas

- **Polímeros isotáticos**, em que as ramificações estão todas voltadas para um mesmo lado do plano (Figura 1.1),

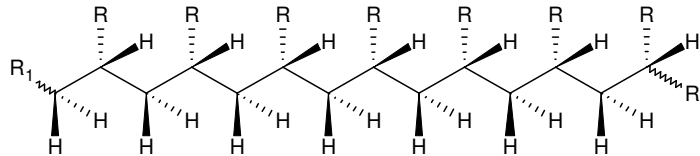


Figura 1.1: Polímero com cadeia isotática.

- **Polímeros sindiotáticos**, onde ocorre uma alternância de orientação da ramificação em relação ao plano da cadeia (Figura 1.2),

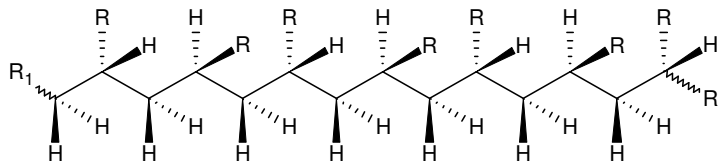


Figura 2: Polímero com cadeia sindiotática.

- **Polímeros atáticos**, onde não ocorre qualquer regularidade de orientação dos grupos pendentes (Figura 1.3),

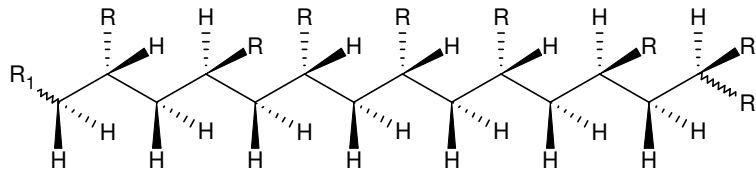


Figura 1.3: Polímero com cadeia atática.

Quanto aos tipos de encadeamento entre os monômeros, tem-se: encadeamento cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda, predominando o primeiro, por impedimento estérico. Veja na Figura 1.4 o esquema da polimerização envolvendo monômeros nos três tipos de encadeamento²,

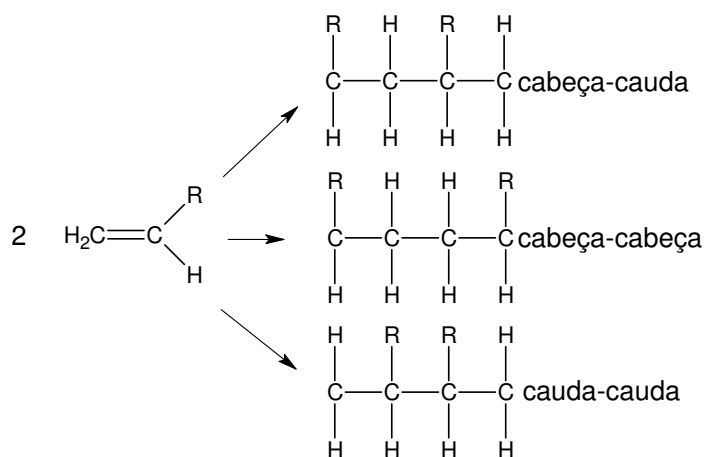


Figura 1.4: Tipos de encadeamento entre os monômeros: cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda, predominando o primeiro, por razões estéricas.

Uma das principais e mais importantes características dos polímeros são as propriedades mecânicas. Segundo as características mecânicas, os polímeros podem ser divididos em: termoplásticos, termorrígidos (termofixos) e elastômeros (borrachas).

O termoplástico é um dos tipos de plásticos mais encontrados no mercado e têm como características poder ser fundido diversas vezes e apresentar solubilidade em diferentes solventes orgânicos. Logo, sua reciclagem é possível¹. Os Termorrígidos são rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez obtidos, não mais se fundem. O aquecimento destes polímeros promove decomposição do material antes de sua fusão, tornando sua reciclagem complexa¹. Os elastômeros apresentam alta elasticidade, são infusíveis, sua reciclagem torna-se complexa, tendo que ocorrer por modo químico e/ou temperatura.

1.2 Aspectos Estruturais

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, em conformação zigue-zague (\approx polímeros lineares) ou podem apresentar ramificações, cujo grau e complexidade podem ir até o extremo da formação de reticulações (ligações cruzadas), resultando então no que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. Como consequência imediata, surgem diferentes propriedades no produto,

especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade, Figura 1.5. Os polímeros laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, isso faz com que diminua as interações moleculares, o que acarretam às propriedades mecânicas, 'plastificando' internamente o polímero e formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas. Levando-se em conta a mobilidade relativa das moléculas, pode-se compreender porque os polímeros lineares ou ramificados são, em princípio, solúveis em solventes adequados e passíveis de sofrer escoamento sob a ação de calor e pressão, enquanto que os polímeros com estrutura molecular tridimensional são insolúveis e infusíveis. Nos plásticos, a linearidade molecular caracteriza os chamados plásticos termoplásticos, que podem ser moldados e reprocessados sucessivamente, como por exemplo, o polietileno, o poliestireno e o PVC. Por outro lado, os plásticos termorrígidos ao serem colocados sob temperatura próxima a temperatura de fusão não são moldáveis e quando ultrapassam essa temperatura estes polímeros se fundem, exemplo: Celulose, borrachas, Amido, Buna S , etc,

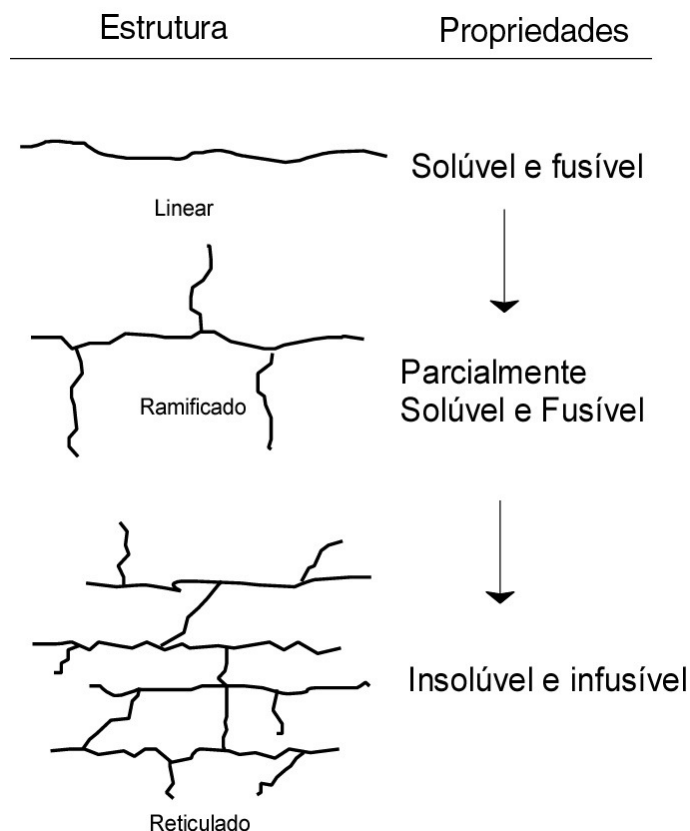


Figura 1.5: Relação entre a funcionalidade (F), a estrutura e as propriedades dos polímeros.

1.3 Classificação dos Polímeros

Para facilitar os estudos, os polímeros podem ser classificados de diferentes formas. Cada critério utilizado para essa classificação enfoca um determinado aspecto do polímero. As principais classificações são as que se baseiam na origem (sintético/natural), fusibilidade e/ou solubilidade do polímero, comportamento mecânico, número de monômeros; método de preparação, estrutura química da cadeia polimérica; configuração dos átomos da cadeia polimérica, encadeamento da cadeia polimérica e na taticidade da cadeia polimérica³.

Um tipo de classificação muito utilizado pelas indústrias é a que se baseia na solubilidade e/ou fusibilidade do polímero. Estas duas propriedades são muito importantes do ponto de vista tecnológico. Os polímeros que podem ser fundidos sob aquecimento e solidificados por resfriamento, sem que ocorra decomposição generalizada, são chamados termoplásticos. Do ponto de vista estrutural, isso ocorre porque os polímeros deste grupo possuem cadeia linear, ramificada ou não.

Do ponto de vista tecnológico, a classificação que se baseia no comportamento mecânico do polímero é muito importante, uma vez que elas determinam a utilidade do material. Eles podem ser divididos em três grupos: borrachas, plásticos e fibras.

A partir destas informações introdutórias, será comentada as propriedades do poli(ácido acrílico) e do poli(metacrilato de metila). As propriedades destes polímeros são muito distintas devido aos grupos metilas presentes nos ramos laterais do PMMA.

1.4 Poliacrilatos

Os poliacrilatos são derivados dos seus monômeros acrilatos, estes monômeros são ésteres que contêm grupos vinílicos. Na maioria de suas aplicações, são utilizados para preparar polímeros e copolímeros. Pode ser feita uma variedade de produtos a partir do ácido acrílico, desde que seja controlada a razão dos monômeros empregados na preparação⁴,
Figura 1.6

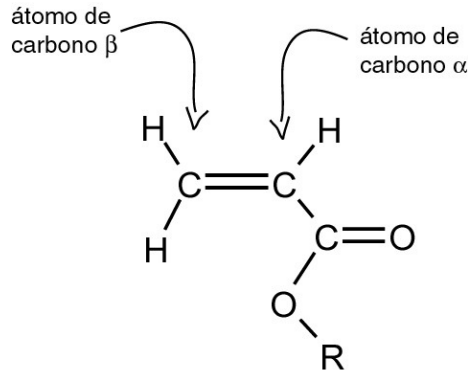


Figura 1.6: Monômero do polímero poli(acrilato), R=H.

Alguns acrilatos possuem um grupo metila ligado ao carbono alfa, e são denominados metacrilatos. Um dos polímeros mais comuns desta classe de acrilatos é o poli(metacrilato de metila) PMMA, Figura 1.7

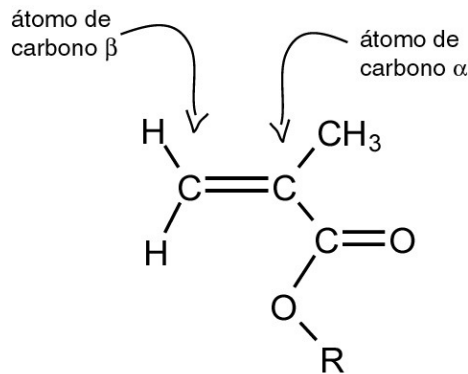


Figura 1.7: Monômero do polímero poli(metacrilato de metila), R=CH₃.

1.5 Poli(metacrilato de metila)

O poli(metacrilato metila) PMMA, na sua forma mais comum, é um polímero amorfo utilizado, no seu estado vítreo, na fabricação de lanternas automotivas por sua transparência e resistência à foto-oxidação devida à exposição contínua a raios ultra-violeta. A relaxação β observada no PMMA é geralmente considerada como modelo de uma relaxação localizada em polímeros. Estudos de relaxação mecânica e dielétrica outrogam a esse processo de relaxação um mecanismo de dissipação de energia que pode estar ligado às boas propriedades mecânicas do PMMA entre a temperatura ambiente e a sua Transição vítrea ($T_g \sim 105^\circ\text{C}$).

A relaxação estrutural é muito importante na reologia de polímeros. Esta consiste no rearranjo das moléculas, que buscam um estado de equilíbrio energético (menor energia), quando o polímero é ou foi submetido a uma variação de temperatura, de tensão ou da sua forma estrutural. Esse fenômeno depende diretamente da estrutura química, da dinâmica molecular, da temperatura de transição vítrea (T_g) nos polímeros amorfos e da temperatura de fusão da fase cristalina (T_m) nos polímeros semicristalinos.

Nos sistemas amorfos a estrutura vítrea possui um aspecto interessante, com implicações em diversos sistemas físicos, químicos e biológicos. Os polímeros vítreos utilizados neste trabalho têm sido largamente estudados por causa da sua importância tecnológica e devido ao seu comportamento diferir daquele esperado para polímeros amorfos em temperaturas acima da T_g , região em que se espera um estado fundido isotrópico (randomização da conformação). No caso de alguns dos PMMA's, a temperaturas muito acima da T_g , existe ainda certa ordem conformacional. Por este motivo, imagina-se que eles pertençam a uma classe de polímeros que apresenta um novo aspecto da relaxação estrutural, recentemente introduzido que é a memória conformacional⁵. Supõe-se que os polímeros portadores de memória conformacional apresentem uma estrutura heterogênea, i.e., que eles contenham cadeias principais rígidas incapazes de realizar mudanças conformacionais e grupos laterais flexíveis que exibem dinâmicas complexas, envolvendo movimentos anisotrópicos restritos da cadeia principal e movimentos rápidos e isotrópicos do grupo lateral. Também se supõe que estes polímeros apresentem um empacotamento heterogêneo, em que as cadeias principais rígidas e os grupos laterais flexíveis estão separados em camadas⁶. Outro aspecto interessante do PMMA é a sua dinâmica molecular, que apresenta, entre outras, as relaxações estruturais α e β .

1.6 Processo de Relaxação α e β do PMMA

O processo de relaxação α em polímeros está ligado aos movimentos da cadeia principal. A dinâmica da relaxação estrutural α mostra que ela possui conformações estendidas envolvendo várias unidades repetitivas. Esta dinâmica também pode apresentar localmente a randomização da conformação, levando as reorientações isotrópicas; estes dois processos ocorrem de forma separada e com tempos de correlação diferentes.

O processo de relaxação estrutural β está ligado à dinâmica reorientacional do ramo

lateral e à dinâmica conformacional da cadeia principal⁷. Nestes materiais, a superposição a altas temperaturas das relaxações α e β , é constituída pela dinâmica da transição vítrea (relaxação α) e pelo processo secundário de relaxação (relaxação β), apresenta o comportamento conhecido da maioria dos polímeros vítreos chamado de $\alpha\beta$ -merging^{8,9}. Em 1966, Williams propôs para os PMMA's que as relaxações $\alpha\beta$ e α são dois processos distintos e separados¹⁰. O modelo para a dinâmica da relaxação estrutural β nos PMMA's foi sugerido no passado e foi formulado baseado nas informações fornecidas pelas medidas de relaxação dielétrica e mecânica. Algumas delas sugeriam que acoplados à rotação do ramo lateral (movimentos de grandes ângulos) existem movimentos de pequenos ângulos da cadeia principal¹¹. Trabalhos anteriores^{8,12} que exploraram a anisotropia de deslocamento químico do ¹³C do grupo carboxila (COO) do poli(metacrilato de metila) (PMMA) através do experimento de RMN de *exchange* em duas dimensões, elucidaram a dinâmica do processo da relaxação β ¹³. Os experimentos, que foram realizados a temperaturas abaixo da T_g , forneceram o tipo de dinâmica responsável pelo processo de relaxação estrutural β , a sua amplitude e os tempos de correlação do movimento. Segundo estes experimentos, a dinâmica da relaxação β consiste de um movimento de *flip* ($180^\circ \pm 10^\circ$) do grupo lateral (COOCH₃) seguido de um rearranjo restrito da cadeia principal (*twist*) em torno de $\pm 20^\circ$ rms de amplitude (largura da distribuição gaussiana centrada em zero). Na escala de tempos do processo β , a dinâmica mostrou que é do tipo bimodal (os espectros 2-D só puderam ser simulados com a junção dos movimentos de *flip* e *twist*), com uma porcentagem de grupos laterais móveis em torno de 50% e o resto oscilando em torno de uma posição de equilíbrio. Tem-se assim o acoplamento do processo de relaxação β com o processo de relaxação α . Foi então proposto que o acoplamento do processo β com os movimentos da cadeia principal é resultante da geometria assimétrica do grupo lateral do PMMA, que após um *flip* simples (180°) encontra-se em conflito estérico com os segmentos adjacentes, i.e., a molécula fica fora do volume necessário para comportar a mudança conformacional, exigindo o rearranjo da cadeia principal, Figura 1.8

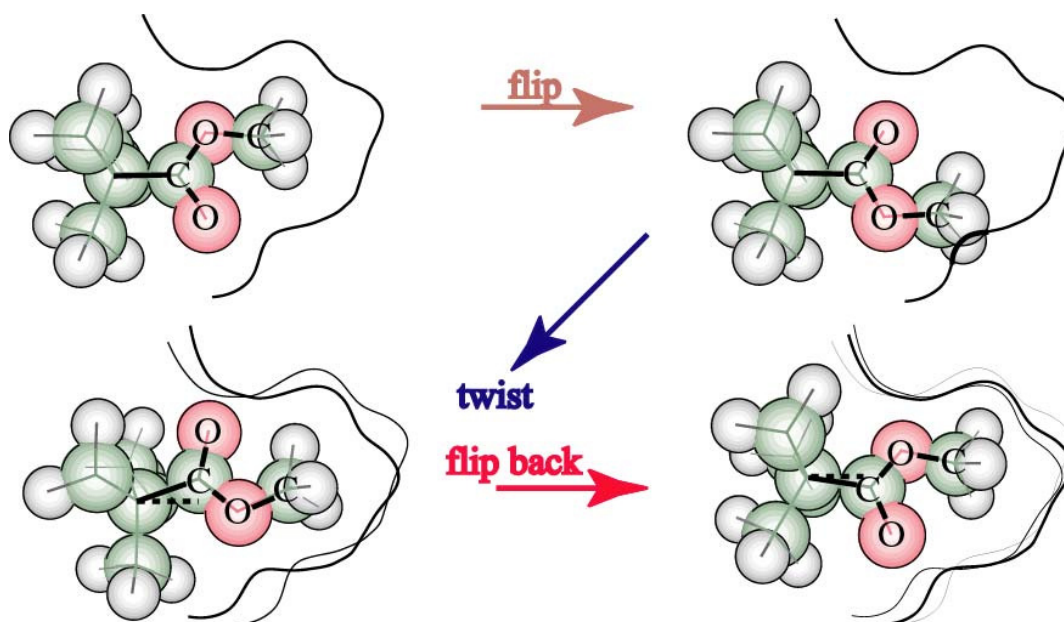


Figura 1.8: Modelo do movimento relacionado a processo de relaxação beta do poli(metacrilato de metila)^{6, 8, 14}.

Um fato interessante relacionado ao estudo da relaxação β em polímeros vítreos, é visto também para o poli(acrilato de metila) PMAA. Onde segundo a literatura¹⁵, não foi observado nenhuma fração do movimento de *flip* dos grupos laterais (<5%) do PMAA estudado pela técnica CODEX. Sendo que o grupo COOH é assimétrico o bastante para evitar acomodar-se no eixo do tensor de deslocamento químico anisotrópico ao longo da ligação C-COOH (isso torna o flip de 180° invisível no experimento de RMN). Concluindo que é improvável que *flips* lentos de 180° do grupo COOH estejam ocorrendo. Ou os movimentos de *flip* são muito rápidos, de forma que o experimento detecta somente uma frequência média⁶. Esta informação é de fundamental importância para o estudo do poli(acrilato) quanto a relaxação β do grupo COOH também presente neste polímero. Mostrando que pode ser visto que há uma supressão deste movimento de *flip* neste polímero.

Recentemente, a geometria e a dinâmica do grupo lateral nos PMMA's foram intensamente estudadas por RMN de *exchange* utilizando-se duas novas técnicas: a *Centerband-Only Detection of exchange* (CODEX) e a *Pure Exchange 1D* (PUREX-1D)¹⁶⁻¹⁸ desenvolvidas por membros do Laboratório de Alta Resolução (Lear) do IFSC da USP. Estas novas técnicas foram desenvolvidas devido ao caráter indesejável da técnica convencional de RMN de *exchange* 2D, que é o intenso sinal que aparece ao longo da diagonal do espectro 2D, derivado dos segmentos não móveis na escala de tempos do t_m utilizado. O intenso sinal diagonal prejudica a observação dos movimentos de pequeno ângulo porque eles produzem

pequenas variações na frequência de RMN, aparecendo no espectro em regiões próximas à diagonal.

Nas duas novas técnicas, o sinal dos segmentos não móveis na escala de tempo do *exchange* é suprimido fornecendo dessa maneira maior precisão nas medidas de pequeno ângulo de reorientação e da fração móvel dos segmentos moleculares, além disso esta técnica permite a determinação das distribuições dos tempos de correlação dos movimentos envolvidos nas relaxações.

1.7 Copolímeros de Poli(metacrilato de metila) e Poli(acrilato de chumbo)

Os copolímeros de Poli(metacrilato de metila) e Poli(acrilato de chumbo)-PAPb foram sintetizados para prováveis aplicações em lentes ópticas devido a sua transparência e suas propriedades mecânicas esperadas. A inserção de acrilato de chumbo em variadas quantidades percentuais afeta a relaxação *beta* nestes materiais. Relaxação esta, que é um fator decisivo na aplicação deste material a temperaturas ambientes. Neste novo material foi somadas a boa rigidez do PMMA e a maciez do ácido acrílico (AA), fato que produz um material com propriedades semelhantes ao homopolímero PMMA se sintetizados em baixas proporções de AA e APb. Mas com vantagens interessantes com respeito a temperatura de transição vítrea do material, que sofre mudanças quando copolimerizado, estendendo a aplicação mecânica do material para temperaturas maiores em relação às temperaturas habituais de aplicação do material. Estas mudanças são novidades para esta nova classe de copolímeros que influenciam diretamente na matriz de PMMA.

Devido a importância do PMMA, fez-se neste trabalho o estudo da dinâmica molecular dos poli(metacrilato de metila), responsável pelos processos de relaxação estrutural α e β ^{14, 19, 20}, juntamente com uma série de metacrilatos como copolímeros de metacrilato de metila (MMA), ácido acrílico (AA) e acrilato de chumbo (APb), estes copolímeros tiveram variação no conteúdo de APb de 1% a 40%. Os polímeros amorfos da família do PMMA, são constituídos por uma cadeia principal não polar, por ramos laterais flexíveis formados por grupos polares COO e por grupos substituintes polares R=OH e Pb. Escolheu-se essa família de polímeros porque ela apresenta uma particularidade na alteração da relaxação β com a variação das porcentagens de massa de acrilato e do grupo substituinte COOR.

Capítulo 2 Estudo da Dinâmica de Polímeros por Análises Térmicas

2.1 Dinâmica de Polímeros Amorfos

Polímeros amorfos apresentam uma fase vítrea delimitada em altas temperaturas pela sua transição vítrea, T_g ²¹. Em torno dessa temperatura são observadas grandes mudanças nas propriedades físicas do polímero, entre elas: a viscosidade, as relaxações dielétrica e mecânica e a reatividade química. Todas essas mudanças de comportamento associadas à T_g estão diretamente ligadas à grandes mudanças nos movimentos moleculares, através da relaxação cooperativa de segmentos da cadeia polimérica. A chamada relaxação α ocorre próxima à T_g , envolvendo movimentos cooperativos de grandes segmentos da cadeia principal. Porém, outros processos de relaxação ocorrem abaixo da temperatura de transição vítrea, recebendo, em ordem decrescente de temperatura e significância, as relaxações β , γ e δ . Usualmente, a relaxação β , que ocorre logo abaixo da T_g , é associada aos movimentos de pequenas unidades da cadeia principal^{6, 20, 22}. A correlação entre os dois principais processos de relaxação (α e β) surge ao se considerar que o processo de relaxação β é associado a mudanças conformacionais de curto alcance, isto é, mudanças que envolvem pequenas seções da cadeia polimérica (ou oscilações de pequena amplitude na unidade principal); enquanto que a transição vítrea propriamente dita, ou processo de relaxação α , envolve o movimento cooperativo de muito mais elementos (seis ou mais unidades poliméricas)²³. Estes processos de relaxação acabam determinando a faixa de temperatura em que um determinado material polimérico pode ser utilizado. Podem, ainda, influenciar uma determinada característica física do polímero, como sua resistência ao impacto (abaixo da T_g) e sua maleabilidade (acima da T_g). Por esse motivo, é muito importante conhecer a origem molecular destes processos. Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos sobre estes processos de forma sucinta e objetiva. Na Figura 2.1 é mostrado um resumo destes processos o PMMA, que apresenta diversas relaxações em uma vasta faixa de temperatura,

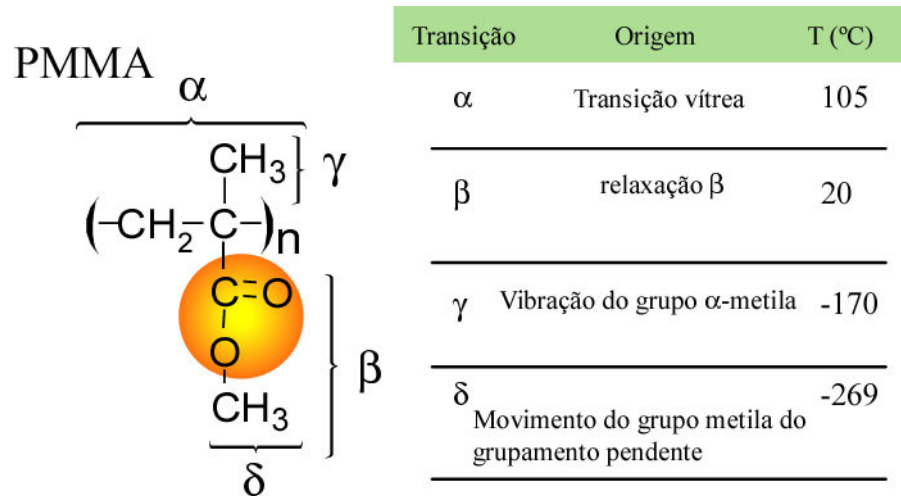


Figura 2.1: Processos de transição detectados no poli(metacrilato de metila) relacionados a sua origem molecular²⁰.

Existe também uma classe de polímeros, incluindo a maioria das fibras (sintéticas e naturais) são parcialmente cristalinos. Polímeros tipicamente cristalinos são aqueles cujas moléculas são quimicamente e geometricamente regulares na estrutura. A cristalinidade tem uma grande influência sobre as propriedades mecânicas. Os polímeros com cadeias em zigue-zague planar são difíceis de deformar, o que atinge diretamente o módulo elástico do polímero. Nestes polímeros observa-se a existência de uma temperatura de fusão, T_m . Acima dessa temperatura o polímero pode ser líquido, viscoelástico, de acordo com a massa molar. Abaixo dela eles tendem a ficar semirrígidos e muito resistente, para altos pesos moleculares, até atingir a T_g . No entanto para baixas massas molares, o polímero tende a se apresentar como uma cera quebradiça nesta região⁶.

2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

2.2.1 O Instrumento DSC

Calorimetria diferencial de varredura é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura²⁴. O instrumento de

DSC mede a energia diferencial requerida para manter tanto a amostra quanto os materiais de referência na mesma temperatura. Assim, quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um aumento de energia adquirida pela mesma, a fim de manter uma diferença de temperatura nula. Na Figura 2.2 é mostrado o esquema do aparelho de DSC,

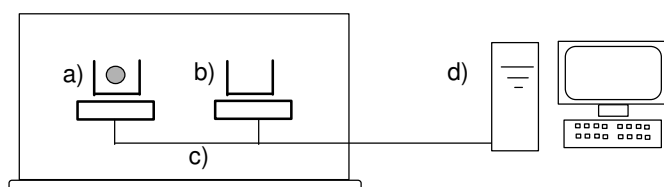


Figura 2.2: a) panelinha com polímero, b) panelinha de referência, c) aquecedores e d) computador para monitorar a temperatura de aquecimento.

2.2.2 Preparação de Amostras para DSC

A amostra normalmente é fechada em uma cápsula de alumínio com tampa, a qual deve ser bem encapsulada em posições certas de tampa e panela. A aparência qualitativa de um termograma pode ser afetado pela configuração da amostra, mas não afetará a área do pico. Para a obtenção de um pico com ótima resolução e bem definido, deve-se maximizar a superfície de contato entre a panela e a amostra, isto é, deve-se usar discos, filmes finos ou grânulos finos.

Para análises de amostras especiais, a literatura fornece condições especiais de encapsulação, como, por exemplo, a utilização de cápsulas de ouro para amostras que interagem com o alumínio.

2.2.3 Calibração

A calibração é sempre necessária para os ensaios de DSC uma amostra padrão com $\Delta H_{\text{fusão}}$ conhecido. A escolha do padrão é feita de acordo com a faixa de temperatura e tipo de

ensaio. A norma ASTM E967 descreve o procedimento para calibração da temperatura de DSC e do fluxo de calor de DSC²⁴. Em geral, os procedimentos específicos de calibração do equipamento de DSC são descritos pelo fabricante.

2.2.4 Aplicações em Polímeros

A degradação ou oxidação, e a cristalização de polímeros podem ser estudadas usando-se DSC no modo exotérmico. A transição de um sólido quebradiço para um borrachoso, e a transição vítrea são exemplos de transição de fase de segunda ordem. Existem outras aplicações dessa técnica, tais como: determinação de calor específico, grau de cristalinidade, temperatura de fusão cristalina, tempo de oxidação indutiva, etc. Para este trabalho foi utilizado a instrumentação de DSC para determinar a temperatura de transição vítrea. Uma outra forma de determinar a T_g pode ser feita através da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, onde é medida pela variação da largura de linha (estreitamento) do espectro em função da temperatura. Com o aumento da temperatura, o movimento das cadeias poliméricas são acentuados e aumenta a tendência a tornar aleatória a orientação dos dipolos. Tornando a linha cada vez mais estreita a medida que aumenta a temperatura, onde na T_g a largura de linha do espectro de ressonância magnética nuclear muda abruptamente^{25, 26}.

2.3 Dinâmica de polímeros por DMTA

2.3.1 A Técnica DMTA

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) relaciona as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares, sendo estes como um dos principais objetivos²¹. Esta

técnica tem uma vantagem de ser sensível quando se estuda transição vítrea e habilidosa em detectar todos os efeitos de transições de segunda ordem em baixa temperatura, o qual influencia diretamente a força de impacto²⁷. A técnica de DMTA é comumente usado na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da transição β em amostras poliméricas²⁸.

As análises de DMTA envolvem mudanças nas propriedades viscoelásticas dos polímeros, resultando de mudanças nas três variáveis experimentais: temperatura, atmosfera e tempo. O equipamento opera no princípio mecânico de força, frequência oscilatória ressonante e amplitude constante²⁹. Oferece um meio rápido e sensível para obter módulo elástico, bem como amortecimento mecânico para materiais. A amostra é flexionada entre dois braços paralelos que são submetidos à oscilação por um motor a uma amplitude selecionada pelo operador. A medida que as propriedades viscoelásticas do material mudam em função da temperatura ou outras variáveis mencionadas acima, o DMTA detecta mudanças na frequência ressonante do sistema e fornece a energia elétrica necessária para manter a amplitude preestabelecida.

Ensaio mecânicos são classificados como estáticos, uma vez que se aplica ao material uma tensão ou deformação constante, ou a taxas constantes. Estes experimentos são destrutivos, já que uma de suas finalidades é a determinação de propriedades limite do material. A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura³⁰. O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa, segundo a lei de Hooke. Um material viscoso ideal obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade. Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento. O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos pode ser compreendido mais facilmente a partir de ensaios mecânicos.

2.3.2 Ensaio dinâmico-mecânico

A análise dinâmico-mecânica permite a separação da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo. A análise dinâmico-mecânica pode ser conduzida no modo de oscilação forçada ou no modo de oscilação livre. No modo de oscilação forçada uma determinada amplitude é imposta ao material, variando-se a temperatura ou a frequência do experimento e mantendo-se a amplitude constante durante todo o ensaio. No experimento no modo de oscilação livre, a amostra é submetida a uma deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo.

2.3.3 Princípios da técnica dinâmico-mecânica

Supondo que uma amostra é submetida a uma tensão senoidal (σ)

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.1)$$

sua resposta será uma deformação também senoidal (ε)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.2)$$

em que ω é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t - tempo, δ - ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima, e σ_0 e ε_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente. Reescrevendo a Equação (2.2) obtém-se:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta \quad (2.3)$$

No caso de materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada

na amostra estão em fase, e o ângulo de defasagem, δ , será zero. Neste caso, a Equação (2.3) se reduz a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.4)$$

e, portanto, a tensão aplicada e a deformação variam em função do $\text{sen}(\omega t)$. Materiais completamente viscosos apresentarão ângulo máximo de defasagem (90°) entre a tensão aplicada e a deformação gerada, e a Equação (2.3) se reduzirá a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{cos}(\omega t) \quad (2.5)$$

que representa a deformação completamente fora de fase em relação à tensão aplicada, variando em função de $\text{cos}(\omega t)$ quando a amostra é submetida a uma tensão senoidal, que é o caso de uma amostra contendo apenas a componente viscosa. Um material que responde desta forma ao estímulo é classificado como viscoso. No caso de materiais viscoelásticos o valor de δ estará entre 0 e 90° . Tomando-se as Equações (2.1) e (2.2), define-se o módulo de armazenamento, E' ou G' como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação pela amplitude da deformação:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta = E^* \cos \delta \quad (2.6)$$

sendo E' o módulo de elasticidade obtido em experimentos nos quais a amostra é submetida a estímulos unidirecionais (tração e compressão). O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (plástica)²⁴,

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \text{sen} \delta = E^* \text{sen} \delta \quad (2.7)$$

O módulo de perda plástica é proporcional ao calor dissipado por ciclo. Essa dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia

principal, como ocorre na transição vítrea ou relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas.

O fator de perda, $\tan \delta$ é determinado dividindo a equação (2.7) pela equação (2.6) tem-se:

$$\left(\frac{E''}{E'} \right) = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} = \tan \delta \quad (2.8)$$

O fator de perda expressa a capacidade de um material em converter a energia mecânica. Sólidos que possuem apenas a componente elástica apresentam $\tan \delta$ igual a zero. Exemplos de materiais que apresentam praticamente apenas a componente elástica são os metais e o quartzo. Por outro lado, os polímeros apresentam valores de δ da ordem de alguns graus: em certas faixas de temperatura, por exemplo, na região de transição vítrea, δ aproxima-se de uma largura de 30° .

Nesta tese de Doutorado foram realizados estudos das amostras de copolímeros a base de PMMA pelas análises térmicas DSC e DMTA com intuito de elucidar as transições presentes nestes materiais e também a configuração dos comônômeros na cadeia polimérica.

Capítulo 3 Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear

3 Ressonância Magnética Nuclear

Algumas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) convencional serão apresentadas aqui neste capítulo. Estas técnicas nos ajudam a realizarmos a caracterização da dinâmica do sistema. Estas técnicas básicas de RMN do estado sólido utilizadas serão explanadas de forma compacta, de modo a discutir somente os aspectos mais importantes. As técnicas RMN convencionais são: Polarização Cruzada (CP, do termo inglês *Cross Polarization*), Ângulo Mágico (MAS, do termo em inglês *Magic Angle Spinning*) e Desacoplamento Dipolar (DD, do termo em inglês *Dipolar Decoupling*). A combinação destas três técnicas CP/MAS/DD são utilizadas para a obtenção de espectros de ^{13}C com maior intensidade e melhor resolução^{31,32}.

3.1 Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN), como todas as formas de espectroscopia, trata-se da interação da radiação eletromagnética com a matéria³³. Sendo que o efeito de RMN ocorre para núcleos que possuem momentos magnéticos e angulares, $\vec{\mu}$ e \vec{J} , respectivamente. Os núcleos apresentam momentos magnéticos e angulares paralelos entre si, respeitando a expressão $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$, onde γ é o fator giromagnético. O momento angular \vec{J} é definido, quanticamente, por $\vec{J} = \hbar\vec{I}$, onde \vec{I} é um operador adimensional, também denominado de momento angular ou spin, cujos valores podem ser somente números inteiros ou semi-inteiros $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. A separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ é um resultado da interação do momento magnético $\vec{\mu}$ do núcleo atômico com o campo magnético \vec{B}_0 aplicado. Na espectroscopia de RMN é possível controlar a radiação eletromagnética

(faixa de radiofrequência ou RF) e descrever a interação desta radiação com os spins nucleares do sistema. Isto contribui em grande parte para o desenvolvimento do grande número de técnicas utilizadas em RMN. Quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético $\vec{\mu}$, e quando este é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma excitação com frequência igual a sua frequência de precessão (ν_0), tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo de RF, este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio através dos processos de relaxação spin-rede (T_1) e relaxação spin-spin (T_2).

3.2 Interações de spin nuclear (S=1/2) no estado sólido

Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear com amostras no estado sólido apresentam resultados diretamente relacionados com as propriedades físicas dos sistemas estudados. A representação da energia dos spins nucleares em experimentos de Ressonância Magnética Nuclear é expressa pelo operador Hamiltoniano^{34, 35}. Assim, o Hamiltoniano de spin nuclear descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral pode ser decomposta em uma soma de várias interações e assume a seguinte forma:

$$\mathbf{H}_{RMN} = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_{RF} + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_{DQ} \quad (3.1)$$

Sendo \mathbf{H}_Z e \mathbf{H}_{RF} as interações Zeeman e de radiofrequência (RF) respectivamente, consideradas interações externas, pois são definidas pelos campos magnéticos estático, gerado pelo magneto supercondutor, e de RF, gerado pelas bobinas onde é inserida a amostra. As interações externas associadas ao acoplamento do momento magnético de spin $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ com o campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$ (efeito Zeeman) e com a oscilação da radiofrequência aplicada perpendicularmente ao campo magnético estático $\vec{B}_{RF} = B_1(t) [\cos(\omega t + \phi(t))\hat{i} + \sin(\omega t + \phi(t))\hat{j}]$, causa transições entre os níveis adjacentes. As demais interações são consideradas internas, visto que elas estão intrinsecamente associadas às características microscópicas da amostra, as quais alteram a

distribuição dos níveis de energia definidos pela interação Zeeman, modificando o espectro. Através destas interações, principalmente a de deslocamento químico anisotrópico, estudaremos a dinâmica molecular da fase amorfa dos copolímeros a base de PMMA.

3.2.1 Interação Zeeman

O Hamiltoniano Zeeman, representa o acoplamento do momento magnético nuclear $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$ com o campo magnético externo estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$, é dada por³⁶:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\hbar(\gamma B_0)I_z = -\hbar\omega_0 I_z \quad (3.2)$$

$$H = -\hbar\omega_0 I_z \quad (3.3)$$

Como resultado deste hamiltoniano encontram-se os possíveis níveis de energia,

$$E = -m\hbar\omega_0 = -m\hbar\omega_0 \quad (3.4)$$

onde $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ e $\omega_0 = \gamma B_0$ é denominada *Frequência de Larmor*. Tal desdobramento nos níveis de energia é denominado *Efeito Zeeman*³⁷.

A Figura 3.1 ilustra os níveis de energia para o caso de um spin $I = 1/2$, onde pode-se observar que a diferença de energia entre os dois níveis é dada por $\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$,

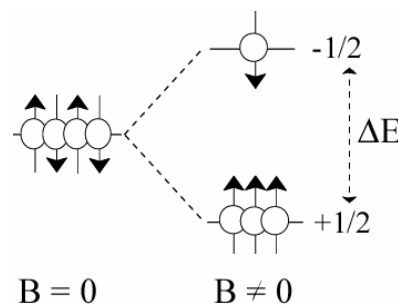


Figura 3.1. Autovalores da energia de um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético \vec{B} .

Na realidade, quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético estático \vec{B}_0 , há na ordem de 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno dele. Para os núcleos com $m=1/2$, possuem menor energia e precessionam em torno do campo magnético externo (\vec{B}_0), orientados a favor do campo, e outros núcleos com $m=-1/2$, possuem maior energia e precessionam na direção oposta ao campo magnético externo, sendo estas populações N^- e N^+ , respectivamente. A partir da *Mecânica Estatística* tem-se que a razão entre estas populações é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp\left[\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right] \quad (3.5)$$

Tomando a intensidade do campo magnético da ordem de 1 Tesla, a temperatura da amostra em torno da temperatura ambiente, $T \approx 300\text{K}$, e o fator giromagnético do núcleo do átomo de Hidrogênio, $\gamma_{\text{H}}=42,394\text{MHz}\cdot\text{T}^{-1}$, da expressão acima obtém-se que $N^- = 1,000007N^+$ para temperatura ambiente.

Como $N^- + N^+ = 6,02 \times 10^{23}$, conseqüentemente determina-se que a diferença de população é de $\Delta N = 2,11 \times 10^{18}$ spins, implicando no fato de que $N^+ = 3,0099894 \times 10^{23}$ spins precessionam no sentido oposto ao campo magnético externo e $N^- = 3,01001106 \times 10^{23}$ spins precessionam em torno do campo. Desta forma, $\Delta N/N = 3,5 \times 10^{-6}$, ou seja, a diferença de população entre os dois níveis é da ordem de partes por milhão (ppm) com relação ao número total de spins da amostra. Devido à precessão aleatória dos spins em torno da direção z, a magnetização transversal ao campo é nula, e a magnetização longitudinal, ao longo da direção do campo magnético aplicado, é dada por $\vec{M}_0 = \Delta N \vec{\mu}_i$. Logo, \vec{M}_0 é a magnetização resultante que surge na amostra quando a mesma é colocada sob a ação de um campo magnético, a qual é normalmente denominada por magnetização de equilíbrio³⁷.

3.2.2 Excitação dos Sistemas de Spins com RF

Para que haja transições entre níveis de energias de um sistema de spins, é necessário excitar os núcleos de um dado sistema por meio da aplicação de um campo magnético

oscilante com frequência adequada (faixa de MHz ou RF). Promover assim, transições de spins entre os níveis de energia Zeeman. Sendo ω_1 a frequência de oscilação do campo \vec{B}_1 , temos que H_{RF} é dado por:

$$H_{RF} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1 \quad (3.6)$$

O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os auto-estados de $\alpha \rightarrow \beta$, com probabilidades por unidade de tempo dada pela “regra de ouro de Fermi”, a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia:

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = P_{\beta \rightarrow \alpha} \cong \gamma^2 B_1^2 \left| \langle \alpha | I_x | \beta \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_L) \quad (3.7)$$

A expressão da probabilidade é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo da RF de excitação; a função δ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo \vec{B}_1 deve oscilar com frequência exatamente igual ao espaçamento, em frequência, dos níveis zeeman, para que ocorra a absorção de energia pelo sistema de spins.

3.2.3 Interação Dipolar

Em amostras sólidas há possibilidades de ocorrer interação direta entre núcleos, na qual os spins nucleares interagem magneticamente através do espaço. Este tipo de interação, é chamada de acoplamento dipolar³⁸. Para comentarmos a respeito da interação dipolar magnética nuclear, tomaremos como exemplo uma amostra sólida, constituída basicamente por um núcleo do grupo I e outro do grupo II, onde queremos medir o sinal de RMN do núcleo do grupo II. Neste caso, a interação dipolar magnética que os núcleos do grupo II sofrem é devida, predominantemente, à presença dos núcleos do grupo I, sempre naturalmente 100% abundantes na amostra e de intenso fator giromagnético^{36, 39, 40}. O núcleo II pode experimentar, além do campo \vec{B}_0 aplicado, um campo magnético dipolar também ao longo da direção z, \vec{B}_{dip} , produzido pelo momento magnético nuclear, $\vec{\mu}_I$, do núcleo I, situado a uma

distância \vec{r} . A intensidade do campo magnético dipolar, \vec{B}_{dip} , depende da distância internuclear, \vec{r} , do ângulo θ entre o vetor internuclear e o campo externo, \vec{B}_0 , e do momento magnético do núcleo atômico I, $\vec{\mu}_I$ na forma $\vec{B}_{dip} = \mu_I(3\cos^2\theta - 1)/r^3$. Deste modo, é de costume observar alargamento da linha por interação dipolar de amostras sólidas policristalinas, pois os pares podem estar a todas as distâncias internucleares e orientações θ possíveis e, portanto teremos várias frequências de ressonância e uma larga linha espectral³⁶. O acoplamento entre os spins nucleares através dos seus momentos dipolares magnéticos, é representado pelo hamiltoniano dipolar que é expresso pela seguinte equação^{36, 40}:

$$H_D = \frac{1}{2} \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\vec{I}_j \cdot \vec{I}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{I}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad (3.8)$$

Esta interação é removida do espectro com a utilização da técnica de desacoplamento dipolar a ser apresentada na sessão 3.3.

3.2.4 Interação de Deslocamento Químico

A posição da linha de RMN para alguns tipos de núcleo depende estritamente do ambiente eletrônico⁴¹. Sabe-se que o movimento dos elétrons na nuvem eletrônica induzida pelo campo estático \vec{B}_0 do espectrômetro pode alterar o campo local do núcleo $B_{eff} = (1 - \sigma) \vec{B}_0$ ⁴², onde σ é o tensor proteção magnética. Este efeito de proteção nuclear produzida pode ser descrito pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{DQ} = -\vec{\mu} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0) = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot B_0 \quad (3.9)$$

Onde $\vec{\sigma}^i$ representa um tensor simétrico de segunda ordem, denominado tensor de deslocamento químico que caracteriza a blindagem do i-ésimo sítio nuclear por sua nuvem eletrônica. As constantes \vec{I}^i , \vec{B}_0 e γ^i representam, respectivamente, o operador de spin

nuclear, o vetor campo magnético e o fator giromagnético nuclear. Considerando ambas interações zeeman e deslocamento químico o Hamiltoniano resultante é:

$$H = H_z + H_{DQ} = -\hbar(\gamma B_0)(1 - \sigma_{zz})I_z \quad (3.10)$$

E o espectro será definido pela contribuição de ambas interações. Mas para o caso de moléculas é mais complicado. A presença de vários núcleos impede uma precessão livre dos elétrons no campo magnético e para moléculas sem simetria esférica, a blindagem também depende da orientação da molécula no campo magnético. Gerando uma forma anisotrópica no deslocamento químico, sendo para este caso o Hamiltoniano produz um desvio na frequência de ressonância ν que depende da orientação de \vec{B}_0 em relação aos eixos principais do tensor σ . Como há um desvio de frequências de ressonância podemos citar uma distribuição de frequências composta por todas as possíveis orientações entre o grupo C-H e o campo estático \vec{B}_0

$$\omega_{DQ}(\theta, \phi) = \omega_{iso} + \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \quad (3.11)$$

onde,

$$\omega_{DQA}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi]$$

de maneira que o Hamiltoniano de desvio químico torna-se

$$\hat{H}_{DQA} = \hbar \sigma_{zz} \hat{I}_z \left\{ \omega_{iso} + \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \right\} \quad (3.12)$$

Onde ω_{iso} representa a parte isotrópica da interação de deslocamento químico e ω_{DQA} a parte anisotrópica, a qual mostra que a frequência de RMN (frequência de precessão de spins) sob a interação de deslocamento químico depende da orientação do campo magnético no sistema de eixos principais do tensor de deslocamento químico. Como a orientação do sistema de eixos principais muda com a orientação do segmento molecular, pode-se dizer que a frequência de RMN reflete diretamente a orientação relativa entre campo magnético e segmento molecular. Portanto, cada segmento molecular específico contribui para uma linha

específica com uma frequência de RMN $\omega(\theta, \phi)$. Na Figura 3.2 podemos ver a vasta distribuição de frequências que pode assumir as interações de desvio químico anisotrópico⁴⁰

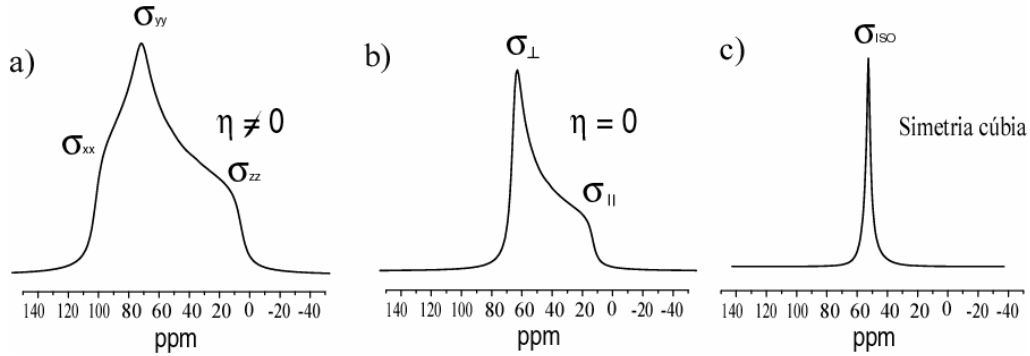


Figura 3.2: Formato da linha de RMN do estado sólido: a) simetria não-axial, b) simetria axial, c) simetria cúbica.

As formas de linha apresentadas na figura 3.2 traduzem os espectros típicos do padrão de pó para interações de deslocamento químico com a) $\eta = 0$, b) $\eta \neq 0$, sendo $\sigma_{\perp} = \sigma_{11}$, $\sigma_{\perp} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ e c) simetria cúbica, onde as formas de linha podem ser definidas pelos parâmetros de anisotropia (largura) δ e de simetria η , sendo o parâmetro de anisotropia definido por^{43, 44}:

$$\delta = \sigma_{33} - \sigma_{iso} \quad (3.13)$$

e o parâmetro de assimetria é:

$$\eta = \frac{(\sigma_{22} - \sigma_{iso})}{\delta} \quad (3.14)$$

3.3 Métodos utilizados para a intensificação do sinal e para o aumento da resolução dos espectros de RMN em amostras sólidas

A combinação das duas técnicas abaixo permite o fazer a espectroscopia de alta resolução de RMN em estado sólido: Polarização Cruzada (*Cross Polarization* - CP); Desacoplamento (*Decoupling* - DEC) e Ângulo Mágico (*Magic angle spinning* - MAS). Estas

técnicas se baseiam na distribuição das interações de spin nuclear que alargam os espectros de RMN. Para solucionar os problemas de baixa sensibilidade e longos tempos de relaxação longitudinal para núcleos de pequeno fator giromagnético e baixa abundância natural e um único experimento, é necessário a combinação destas três técnicas CP/MAS/DD onde obtém espectros de RMN do ^{13}C de alta resolução no estado sólido.

3.3.1 Polarização Cruzada

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics* 59, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro S através da transferência de polarização de um núcleo abundante I ⁴⁵. A técnica Polarização Cruzada – CP, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo ^{13}C em favor de núcleos abundantes, ^1H , facilitando (diminuindo) a relaxação spin-rede (T_1) e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído num fator $\gamma_H / \gamma_C \approx 4$ ^{31, 32, 39, 44, 46-49}. Neste caso os núcleos abundantes I aproximam-se de um reservatório térmico, e a sua transferência de polarização para o núcleo raro S se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica. Favorecendo um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético \vec{B}_0 ^{31, 47}. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas, quando a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$ é satisfeita através da aplicação de campos de RF. Para o núcleo I e S simultaneamente ⁵⁰. A Figura 3.3 apresenta uma demonstração deste reservatório térmico

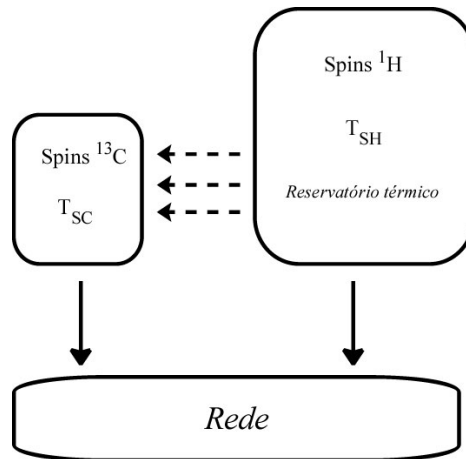


Figura 3.3: Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons.

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas freqüências angulares ω_1 ($= \gamma B_1$), obtidas através do ajuste da intensidade B_1 no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita⁵¹, e a transferência de polarização é permitida⁵⁰. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a freqüência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de \vec{B}_0 . Em tal sistema, a freqüência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada, o que significa o desaparecimento de \vec{B}_0 . O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de \vec{B}_0 no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma freqüência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Veja a ilustração da seqüência de pulso do processo na Figura 3.4

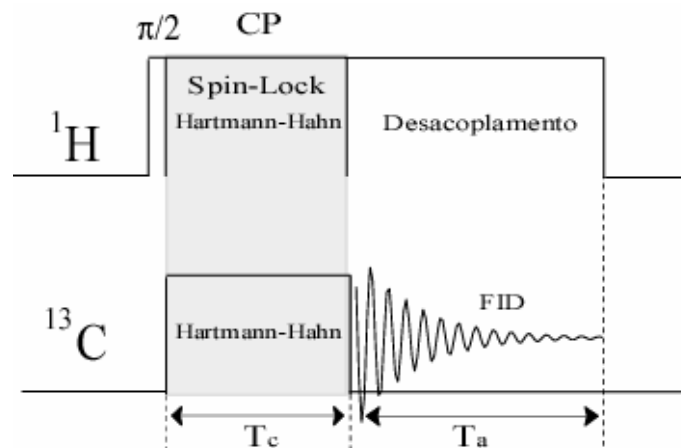


Figura 3.4: Sequência de pulso Polarização cruzada estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. T_c é o tempo de contato térmico, T_a é o tempo de aquisição.

Esta seqüência de pulso também pode nos dar informação a respeito do tempo de relaxação no sistema de coordenadas girantes. Geralmente os valores desta relaxação está na escala temporal de *ms* e frequência do movimento molecular em kHz. Ao adquirir a intensidade dos espectros em função da variação de T_c , temos uma curva, a qual pode ser ajustada pela equação: $I = M_0 \exp(-T_c / T_{1\rho})$, onde a constante deste decaimento é o tempo de relaxação $T_{1\rho}$.

3.3.2 Desacoplamento Dipolar

Para núcleos com spin $1/2$, as interações de spin nuclear relevantes são o deslocamento químico e as interações dipolares homo e heteronuclear. No caso específico de ^{13}C , cuja abundância natural é de $\sim 1\%$, a interação dipolar homonuclear pode ser desprezada, restando o deslocamento químico e a interação dipolar heteronuclear $^1\text{H}-^{13}\text{C}$. Geralmente, a interação dipolar heteronuclear predomina no espectro, tornando-se extremamente impossível à observação de padrões de pó de deslocamento químico para ^{13}C quando a interação dipolar $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ está presente. No entanto, existem técnicas tradicionais capazes de eliminar ou reduzir drasticamente os efeitos da interação dipolar $^1\text{H}-^{13}\text{C}$. Dentre essas técnicas, a mais corrente utilizada é o método de desacoplamento heteronuclear por irradiação contínua.

A técnica de Desacoplamento Dipolar Heteronuclear (DEC) foi proposta originalmente por Sarles e Cotts⁵². O desacoplamento é feito através da redução do B_{eff} produzido pelo dipolo magnético do núcleo I (abundante) ao longo da direção z , a partir da aplicação de uma RF (seletiva). A interação para o caso do ^{13}C (abundância $\sim 1\%$) é do tipo heteronuclear $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ diretamente ligados ou próximos. O desacoplamento de núcleos diretamente ligados $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (da ordem de 100-300 kHz) é incompleta, mas é total para núcleos separados (da ordem de 1-10 Hz)

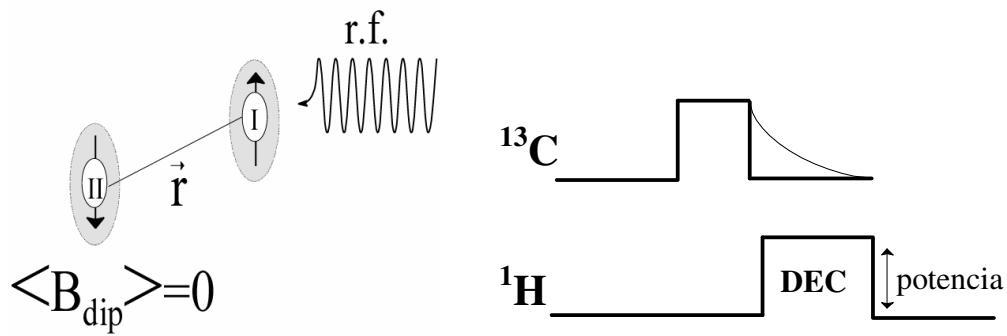


Figura 3.5: O efeito do desacoplamento heteronuclear. Devido à rápida rotação do momento magnético do núcleo I, o seu campo dipolar local, \vec{B}_{dip} , na direção do campo \vec{B}_0 (direção z), é em média reduzido a zero no sítio do núcleo II.

3.3.3 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico - MAS

Em 1959, I. J. Lowe divulgou na *Physical Review Letters*⁵³, uma experiência de RMN utilizando amostras de Teflon e CaF_2 sob rotações rápidas. Através deste experimento Lowe conseguiu observar as linhas de RMN das amostras sólidas rodando a uma velocidade angular ω_s , conseqüentemente apresentavam bandas laterais “aguçadas ou finas como ele dizia” a uma frequência ω_s . Estas bandas laterais provinham da modulação da linha de ressonância que por sua vez eram somadas às extremidades da linha de RMN. A contribuição do movimento das extremidades era fraca para ser observada, por causa dos movimentos internos que possuem uma vasta frequência espectral. Esta técnica MAS consiste em girar a amostra em torno de um eixo que forma um ângulo (MAS) de $54^\circ, 74'$ em relação à direção do campo magnético externo aplicado B_0 (Figura 3.6), para que anule a dependência geométrica $(3\cos^2\theta - 1)$. Esta técnica pode ser aplicada tanto em estudo de ^1H quanto de ^{13}C , assim qualquer outro núcleo. Os espectros de ^1H são largos devido ao acoplamento homonuclear da ordem de 50 kHz. Já os espectros de ^{13}C são mais informativos. O MAS é uma das técnicas quantitativa que existe do estado sólido. Os tempos dos pulsos podem ser controlados para analisar as microestruturas mais flexíveis como também rígidas^{31, 32, 39, 44, 46-49, 54},

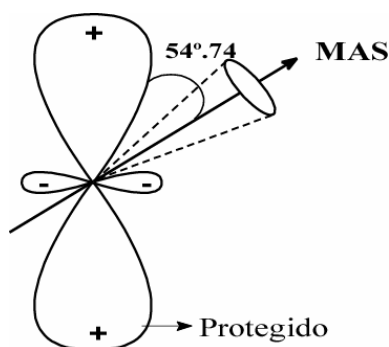


Figura 3.6: Demonstração da proteção magnética do núcleo em estudo, o ângulo mágico é $54,47^\circ$. O ângulo mágico está entre o campo magnético externo e o eixo de qualquer amostra que está sob rotação. Figura Adaptada da referência ³¹.

3.3.4 Combinação das três Técnicas

Em 1977 Schaefer e Stejskal utilizaram a combinação de três técnicas, CP, DEC e MAS em apenas um experimento de alta resolução em sólidos⁴⁶. A problemática da combinação das técnicas convencionais de RMN do estado sólido é quando utilizamos o CP e MAS juntos num mesmo experimento temos que ficar atento quanto a velocidade de rotação ω_R , a qual pode influenciar na temperatura de spin da condição de Hartmann-Hahn. Lembrando que a temperatura da rede é maior que a temperatura de spin.

3.4 Relaxação Magnética Nuclear em Polímeros

Os processos de relaxação são causados devido ao movimento molecular⁵⁵, e as taxas de relaxação medidas podem ser relacionadas com o tempo de correlação característico do movimento, τ_c . A medida da taxa de relaxação provê informações sobre a dinâmica molecular em vários regimes de frequência, onde pode-se medir os tempos de relaxação (T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$), e com isso, consegue-se estudar diferentes movimentos que ocorrem com distribuições de frequências. Em RMN podemos classificar o estudo da dinâmica do estado sólido em três etapas: rápida, intermediária e lenta. Movimentos rápidos, com frequências da

ordem de MHz, podem ser detectados por meio de experimentos de relaxação spin-rede (T_1). A dinâmica intermediária, com taxas entre 10 - 100 kHz, pode ser caracterizada por experimentos de análise de largura de linha e técnicas de relaxação como $T_{1\rho}$ (relaxação spin-rede no referencial rotante). Sistemas que envolvem processos dinâmicos lentos (0,1 - 1000 Hz), as informações podem ser obtidas através de experimentos de RMN de Exchange, onde os movimentos moleculares lentos são observados em termos de mudanças na frequência de RMN, a qual reflete diretamente mudanças na orientação dos segmentos moleculares. Na Figura 3.7 é esboçado os parâmetros de relaxação e seu regime de frequências,

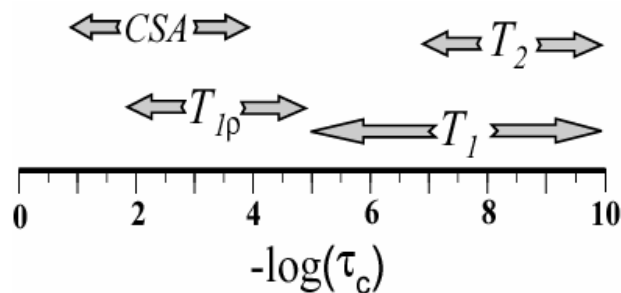


Figura 3.7: Experimentos de tempo de correlação molecular para RMN de ^{13}C . Figura adaptada da referência³².

3.5 Dipolar-Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)

3.5.1 Conceito do Método de DIPSHIFT

A metodologia do DIPSHIFT basicamente leva em conta a correlação entre duas interações já discutidas aqui, a saber, a dipolar heteronuclear ($^{13}\text{C} - ^1\text{H}$) e o deslocamento químico do ^{13}C . Esta técnica pode ser utilizada para obter informações sobre as distâncias inter-nucleares, ângulos de torção e processos sobre reorientação das moléculas^{13, 40, 56}.

Na prática, esta metodologia é implementada associada à rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Dessa forma, é obtida alta resolução do espectro, definindo as linhas de cada grupo químico presente no polímero. Movimentos moleculares que apresentam tempo de correlação menor que $10\mu\text{s}$ – ou seja, frequências maiores que 10 kHz – diminui o acoplamento dipolar entre o próton e o carbono, possibilitando tanto a distinção entre seguimentos que se movem dentro e fora deste intervalo, como também o cálculo das

amplitudes e tempo de correlação desses movimentos via simulação numérica. Dessa forma, o DIPSHIFT é uma técnica apropriada para medir dinâmica de segmentos móveis da cadeia da amostras; que apresentam dinâmica molecular rápidas.

Na técnica de DIPSHIFT a excitação é geralmente feita via Polarização Cruzada. Após os pulsos de CP (ou outro esquema de excitação), a magnetização do ^{13}C evolui livremente sobre a interação dipolar ($^{13}\text{C} - ^1\text{H}$), durante um período t_1 – que varia de zero a um período de rotação do rotor, no caso, denominado t_r . Durante t_1 é aplicada uma seqüência de desacoplamento homonuclear em ^1H , a fim de eliminar o acoplamento entre os núcleos de ^1H (Figura 3.8). Este desacoplamento é necessário para eliminar efeitos de difusão de spins entre os hidrogênios que destroem o caráter local da interação $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$. Durante o primeiro período de evolução, as magnetizações transversais do ^{13}C são moduladas pelo acoplamento $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$, escalado por um fator que depende do desacoplamento homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (no nosso caso usamos a seqüência PMLG) aplicado durante este período. No restante do período, $t_r - t_1$, é aplicado desacoplamento heteronuclear, e, exatamente após um período de rotação do rotor, aplicamos um pulso de refocalização de 180° no canal do carbono. Este pulso produzirá um eco de spin em $2t_r$, devido à refocalização da interação de deslocamento químico. A seqüência dos pulsos é ilustrada abaixo,

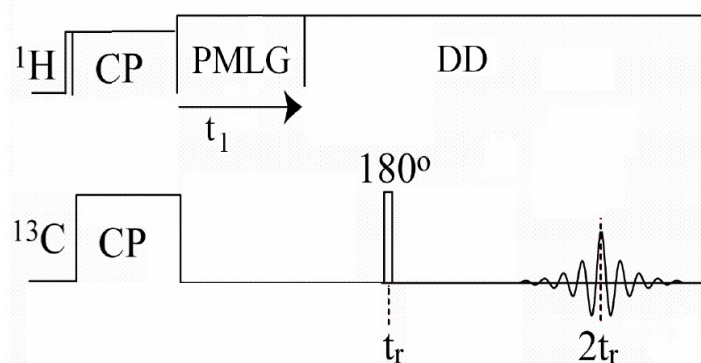


Figura 3.8: Seqüência de pulsos da metodologia de DIPSHIFT. Descrição da seqüência PMLG no Apêndice C.

Dessa forma, a amplitude do sinal medido será modulado por:

$$S(t_1) = \langle \cos(\omega_{\text{CH}} t_1) \rangle \quad (3.28)$$

onde $\omega_{\text{CH}} = \frac{\delta_{\text{CH}}}{2} (3\cos^2\theta - 1)$ e $\delta_{\text{CH}} \sim \frac{1}{r_{\text{CH}}^3}$.

Dessa forma, medindo a amplitude do sinal em função de t_1 , obteremos uma curva que depende de ω_{CH} , permitindo determinar o parâmetro de anisotropia da interação dipolar (δ_{CH}), através do ajuste de curvas simuladas. Na Figura 3.9, ilustramos a mudança de posição do mínimo da curva da intensidade em função da frequência $\frac{\omega_{CH}}{2\pi}$, em outras palavras, da anisotropia da interação dipolar. Observa-se que quanto maior a anisotropia, mais próximo a zero o ponto de mínimo se aproxima, e mais rígido o movimento é. No caso de menor frequência, o mínimo da curva se aproxima do valor normalizado máximo 1, e a dinâmica é dita estar no regime rápido (dinâmica rápida),

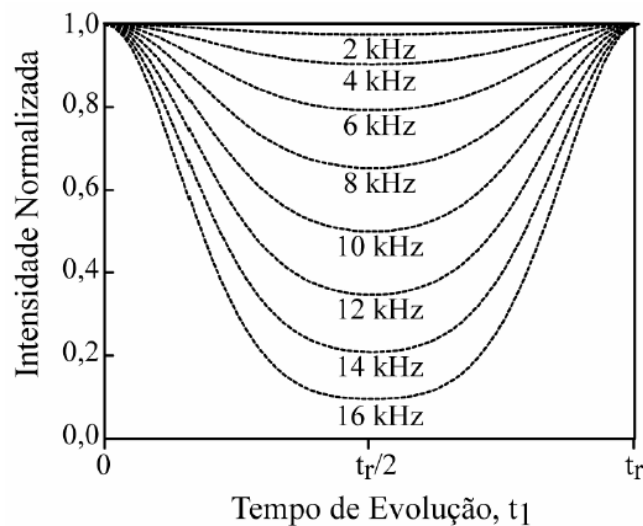


Figura 3.9: Dependência da curva de DIPSHIFT com a frequência da interação anisotrópica.

O formato da curva de DIPSHIFT também depende do valor do tempo de correlação (τ_C) do movimento analisado. A Figura 3.10 ilustra curvas para diferentes tempos de correlação obtidas por simulação da dinâmica de spin nuclear, calculada a partir da solução da equação estocástica de Liouville-von-Neumann, para grupos CH, executando movimentos de três sítios (“three site jumps”), com um cone de 64° de abertura - figura 3.10 A). Quanto maior o tempo de correlação, menor é o valor de mínimo da curva obtida. Isso significa que menor a dinâmica do seguimento analisado (maior τ_C), menor será a reorientação molecular durante o tempo t_1 , e maior será o acoplamento dipolar heteronuclear. Dessa forma, curvas com maiores valores de mínimo estão relacionadas à presença de dinâmica rápida,

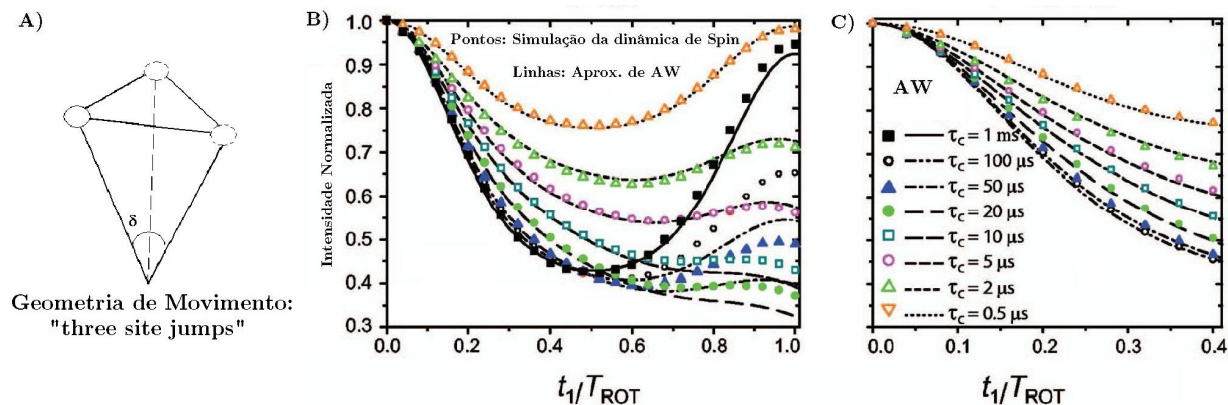


Figura 3.10: A) Geometria do movimento simulado e Dependência da curva de DIPSHIFT com o tempo de correlação, comparando B) simulação por dinâmica de spin e pelo método Anderson-Weiss (AW) a ser discutido a seguir e C) e na região de validade da simulação de AW.

3.5.2 Aproximação de Anderson-Weiss

A aproximação de Anderson-Weiss (AW) será utilizada para calcular o valor do tempo de correlação (τ_C) das medidas de DIPSHIFT. Esta aproximação foi inicialmente proposta para descrever a evolução de espectros estáticos e sob MAS com o efeito de movimentos moleculares isotrópicos entre um número muito grande de sítios (difusão isotrópica)⁵⁷. A primeira aproximação da teoria de AW é considerar que o campo magnético local (devido às interações de spin) na amostra obedece a uma distribuição de frequências gaussiana e estacionária. As flutuações dos campos locais induzidas pelos movimentos moleculares são assumidas como totalmente randômicas, e a perda estocástica de correlação é descrita por uma função de correlação mono-exponencial dada por:

$$g_{term}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \quad (3.29)$$

onde, τ_C é o tempo de correlação do movimento. A aproximação da perda de correlação por uma função mono-exponencial é aceitável, uma vez que diversos trabalhos concluíram que em amostras policristalinas ou amorfas, a difusão de spins produz distribuição gaussiana de frequência (Teoria de Van-Vleck)⁵⁸ e correlações do tipo mono-exponenciais. Isso faz da Teoria de AW particularmente interessante. Além da perda de correlação estocástica assumida

neste tratamento, é também necessária para introduzir a modulação de coerência devido à rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Uma variante da teoria de AW publicada por Clough e Gray⁵⁹, desenvolvida posteriormente por Fenzke e colaboradores⁶⁰ e extendida por Schmidt⁶¹ para o caso de movimento difuso anisotrópico, diz que o sinal de RMN do acoplamento dipolar de entre dois spins sob a influência do MAS e da dinâmica molecular é dada por:

$$S(t) = \exp \left[-M_2^{rigido} \left[S^2 \left(\frac{2}{3} f(\omega_R, 0, t) + \frac{1}{3} f(2\omega_R, 0, t) \right) + \dots \right] \right. \\ \left. \left[\dots (1 - S^2) \left(\frac{2}{3} f(\omega_R, 1/\tau_C, t) + \frac{1}{3} f(2\omega_R, 1/\tau_C, t) \right) \right] \right] \quad (3.30)$$

onde,

$$f(\omega_R, 1/\tau_C, t) = \frac{t\tau_C}{1 + (\omega\tau_C)^2} - \frac{\tau_C^2 [1 - (\omega\tau_C)^2]}{[1 + (\omega\tau_C)^2]^2} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \cos(\omega t) \right] \\ - \frac{2\omega\tau_C^3}{[1 + (\omega\tau_C)^2]^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \text{sen}(\omega t) \quad (2.31)$$

onde, ω_R é a frequência angular do MAS, τ_C é o tempo de correlação, $M_2 = \langle \omega_D^2 \rangle$ é o segundo momento da gaussiana de distribuição do campo local. Para o caso de desacoplamento LG é usado e um único par CH é considerado, $M_2 = \langle \omega_D^2 \rangle = \frac{9}{20} (2\pi D_{app})^2$, onde D_{app} é a constante de desacoplamento dipolar multiplicado pelo fator 0,577. É importante salientar que a distribuição de campos dipolares para um único par de CH mesmo quando consideradas as diversas orientações não têm perfil gaussiano. No entanto, para tempos de evolução curtos na aproximação de AW, as curvas de DIPSHIFT são governados pelo segundo momento da distribuição de campos locais, não importando a forma da distribuição⁵⁷. Assim, a aproximação desenvolvida por Hirschinger pode ser aplicada mesmo para pares C-H, desde que se mantenha o tempo de evolução curto, isto é $t_1 < t_{R/2}$.

O uso da equação acima nos permite calcular o sinal de MAS sob o efeito de movimentos moleculares. Entretanto, uma curva completa de DIPSHIFT é caracterizada obtendo pontos de S(t) em todo o intervalo de 0 à T_{ROT} (tempo de uma rotação da amostra em MAS). Entretanto, devido às aproximações realizadas, o aproximação de AW só é adequada

em um intervalo máximo de 0 a $T_{\text{ROT}}/2$. Dessa forma, os gráficos simulados contidos na apresentação dos resultados estarão limitados entre 0 e $T_{\text{ROT}}/2$.

É válido neste ponto discutirmos alguns fatores que alteram as curvas de Dipshift. Essencialmente há dois parâmetros principais que influenciam a resposta da técnica, a saber, o ângulo de reorientação do movimento, e os tempos de correlação. Para a aproximação de AW, o ângulo de reorientação não é muito importante, sendo assim, discutiremos a influência de τ_c nas curvas experimentais.

3.6 Resumo das Técnicas

Conclui-se que estas técnicas básicas de RMN são de expressivo efeito nos resultados deste trabalho. As técnicas CP será de grande valia no estudo do espectro de padrão de pó em, função da temperatura, como também com a sua extensão em CPMAS. A técnica de CP nos fornece a largura de linha e a forma do espectro que nos informa a respeito de movimentos dos grupos da cadeia polimérica na escala de kHz. Uma combinação da técnica CP e MAS com a variação do tempo de contato entre os núcleos de ^1H e ^{13}C podemos estudar o tempo de relaxação spin-rede no referencial girante. E para complementar as duas técnicas é acrescentado uma nova técnica dipshift que nos informa a respeito a de movimentos intermediários entre kHz a MHz⁶².

Capítulo 4 Ressonância Magnética Nuclear Aplicada ao Estudo da Dinâmica Lenta

4.1 Experimento de *Exchange*

A dinâmica molecular representa um aspecto importante de materiais (polímeros) sólidos que influencia principalmente nas propriedades macroscópicas dos materiais¹³. As técnicas de *Exchange* podem ser aplicadas para caracterizar em detalhes a dinâmica, tais como relaxações α , β e γ em polímeros, onde os tempos de correlação alcançam valores entre 1ms e 1s . O princípio da técnica de *Exchange* é a medida da frequência de RMN de um dado segmento molecular em dois tempos distintos, de maneira a detectar a existência de processos dinâmicos lentos que podem produzir mudanças nas frequências de RMN¹³. O propósito de fazer os experimentos de RMN de *Exchange* é o monitoramento da frequência de precessão dos spins localizados em um dado sítio, ou num segmento molecular, em diferentes instantes de tempo. Os intervalos de tempos em que ocorrem as perturbações de RF são separados por um tempo de espera, denominado tempo de mistura, t_m (Figura 4.1). Este tempo de mistura é adicionado à sequência de pulsos justamente para haja mudanças de orientação num dado sítio molecular ou num segmento molecular. Normalmente, este tempo de mistura é maior que os intervalos de tempo de evolução. A reorientação dos movimentos moleculares implica na mudança da frequência de precessão de um spin nuclear localizado em uma molécula. Isto significa que a observação da frequência de RMN em diferentes instantes de tempo representa o monitoramento em tempo real das orientações sucessivas de um dado segmento molecular durante o movimento molecular⁴⁰. Pode-se ver a dependência da frequência de ressonância com orientação dos segmentos moleculares, $\omega(\theta, \phi)$, e quando esta dependência muda em relação à orientação do segmento molecular, deriva-se uma nova frequência de precessão ω_0 como mostrado na figura 4.1

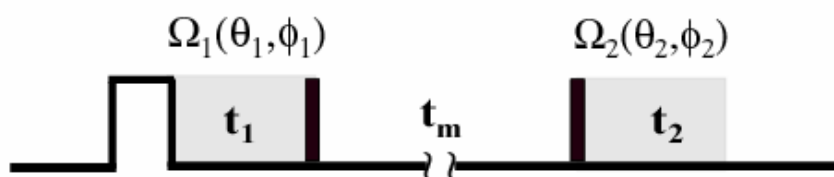


Figura 4.1: Princípio do experimento 2D *Exchange* para detecção de movimentos reorientacionais. As frequências dependentes dos ângulos em dois instantes de tempo distintos, os quais são separados por um tempo de mistura t_m . Uma reorientação (uma mudança dos ângulos (θ, ϕ)) é detectada através da mudança concomitante das frequências $\omega_1(\theta_1, \phi_1)$ to $\omega_1(\theta_2, \phi_2)$. Figura adaptada da referência¹³.

Devido a esta mudança de ω_1 para ω_2 há um diferente ordenamento da frequência de ressonância em instantes de tempos distintos. Esta dependência da frequência de RMN sobre a orientação de um dado segmento molecular relativo a \vec{B}_0 , em geral causa uma mudança da frequência que pode ser detectada em um experimento de *Exchange*. A reorientação durante t_m envolve mudança dos ângulos (θ, ϕ) , os quais são detectados como mudança de frequência $\omega(\theta, \phi)$ no experimento de *Exchange*. Ocorrendo a reorientação molecular durante o tempo de mistura t_m , uma nova frequência irá aparecer, tal que $\omega_2 \neq \omega_1$, e a linha selecionada perderá sua intensidade correspondente. A partir da intensidade dos picos integrados, a população relativa do segmento molecular pode ser determinada. O t_m depende do conteúdo do tempo de correlação do processo de movimento que produz o *Exchange*. Estas intensidades são proporcionais às probabilidades $S(\omega_2; t_m / \omega_1)$ de aparecer um segmento com ω_2 , sobre a condição imposta pela de seqüência de pulsos que tem a frequência ω_1 a um tempo t_m .

A interpretação do espectro de *Exchange* 2D tem caráter probabilístico, devido a reorientação dos segmentos moleculares ao longo das frequências de ressonância durante o tempo de mistura t_m , com os tempos de espera t_1 e t_2 diferentes, causando o aparecimento de picos não diagonais ($\omega_1 \neq \omega_2$). Para entendermos a natureza probabilística dos espectros de 2D *Exchange*, podemos considerar um sistema idealizado onde existam apenas duas orientações possíveis, conseqüentemente duas frequências de RMN para os diversos segmentos moleculares da amostra. Neste caso particular, os demais movimentos moleculares se restringem apenas a duas orientações, as quais possuem a dois sítios moleculares distintos denominados A e B. Considerando que as populações destes sítios moleculares sejam iguais, para $t_m = 0$, a probabilidade de encontrarmos um spin localizado no sítio A antes de t_m em um sítio B depois de t_m será nula, $S(\omega_2 = \omega_1) = 0$, e o espectro de 2D *Exchange* será diagonal, $\omega_1 = \omega_2$, Figura 4.2a. A medida da evolução de t_m , aumenta a probabilidade $S(\omega_1, \omega_2; t_m)$, com $\omega_1 \neq$

ω_2 , deixa de ser nula, fazendo com que picos com frequências (ω_A, ω_B) e (ω_B, ω_A) apareçam no espectro, Figura 4.2b. Para visualizar picos não diagonais, t_m precisa ser algo o bastante para que os dois sítios moleculares sejam acessados com igual probabilidade a intensidade dos picos vizinhos da diagonal, ser igual a dos picos diagonais, Figura 4.c, tendo uma maior razão $(S_{Exchange}/S_{Total})$ do espectro 2D

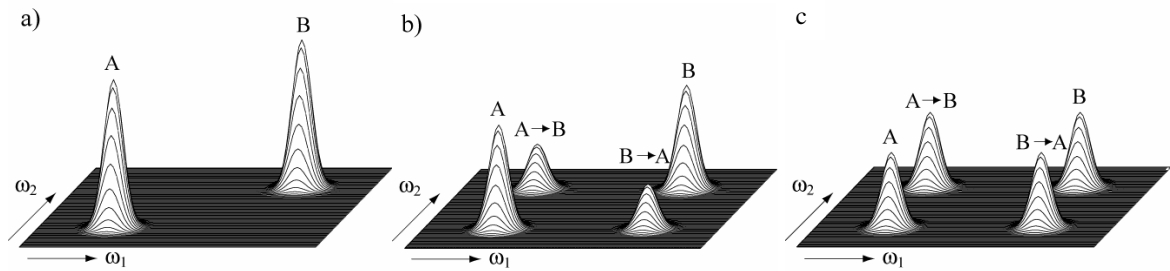


Figura 4.2: Sequência da evolução do espectro Exchange 2D com função de t_m para o processo de reorientação molecular entre os sítios A e B. (a) $t_m=0$, b) $t_m=$ intermediário e c) $t_m=$ indeterminado.

No entanto, a informação geral pelo espectro 2D *Exchange* em estado sólido em amostras de diversas naturezas, tais como, cristalinas, policristalinas, semicristalinas, amorfas, com irregularidades eventuais, microestruturas e interfaces, está relacionada exclusivamente aos processos de reorientação molecular. Neste caso, o estudo dos ângulos de reorientação pode ser obtido através de simulações dos espectros 2D *Exchange* utilizando-se métodos padrões^{13, 40}.

4.2 Experimento PUREX: *Pure Exchange*

4.2.1 Conceito do experimento PUREX

PUREX é uma técnica de eco-estimulado, com supressão de segmentos moleculares não móveis na escala de tempo de ms -s^{17, 40}. Seu objetivo é suprimir o sinal proveniente dos segmentos rígidos no espectro de 2D *Exchange* como também para 1D *Exchange*. Esta supressão é obtida pela modulação do espectro de *Exchange* pela função

$\text{sen}^2((\Omega_1 - \Omega_2)\tau/2)$, obtendo assim o espectro *PUREX* com a supressão dos segmentos rígidos na escala de tempo *ms-s*

$$S_{PUREX}(\omega_1, \omega_2) = 2 \left\langle \text{sen}^2 \left((\Omega_1 - \Omega_2) \frac{\tau}{2} \right) \right\rangle S_{EXC}(\omega_1, \omega_2) \quad (4.1)$$

onde $S_{EXC}(\omega_1, \omega_1)$ é o espectro de *Exchange*, $\langle \rangle$ é a média sobre todas as possíveis orientações dos segmentos moleculares do sólido referente ao SEP (sistema de eixos principais). E Ω_1 e Ω_2 são as frequências de precessão dos spins antes e depois de t_m . A informação obtida pelo experimento de *Exchange* é a mesma para o experimento *PUREX*, porém com a supressão dos segmentos rígidos para o caso de *PUREX* 1D. A função de modulação $\text{sen}^2((\Omega_1 - \Omega_2)\tau/2)$, pode ser representada também pela igualdade trigonométrica:

$$\text{sen}^2 \left((\Omega_1 - \Omega_2) \frac{\tau}{2} \right) S_{EXC}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} (1 - \cos^2(\Omega_1 - \Omega_2)\tau) S_{EXC}(\omega_1, \omega_2) \quad (4.2)$$

onde

$$\cos^2(\Omega_1 - \Omega_2)\tau S_{EXC}(\omega_1, \omega_2) = [\cos(\Omega_1\tau)\cos(\Omega_2\tau) + \text{sen}(\Omega_1\tau)\text{sen}(\Omega_2\tau)] S_{EXC}(\omega_1, \omega_2) \quad (4.3)$$

Observando este propósito podemos combinar três espectros, um deles não-modulado e os demais modulados por $\cos(\Omega_1\tau)\cos(\Omega_2\tau)$ e $\text{sen}(\Omega_1\tau)\text{sen}(\Omega_2\tau)$. Os termos correspondentes a sen^2 podem ser inseridos na seqüência de pulso *Exchange* através da introdução de dois períodos de evolução extra com duração τ , sendo estes dois períodos de evolução referentes aos tempos antes e depois de t_m , conforme mostrado na Figura 4.3. A seleção dos termos $\cos(\Omega_1\tau)\cos(\Omega_2\tau)$ e $\text{sen}(\Omega_1\tau)\text{sen}(\Omega_2\tau)$ é feita da escolha adequada dos pulsos entre o tempo t_z . Para se obter o sinal modulado por $\cos(\Omega_1\tau)\cos(\Omega_2\tau)$, a magnetização transversal, criada na direção y pela seqüência CP, evolui durante o primeiro tempo de evolução τ , antes de t_m

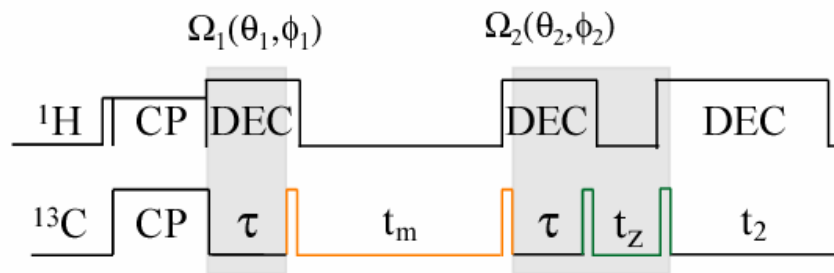


Figura 4.3: Seqüência de pulsos utilizada para obtenção do espectro de 1D *PURE Exchange NMR* (PUREX) através do deslocamento químico anisotrópico. A evolução dos dois períodos τ é feita sob desacoplamento heteronuclear. Na primeira parte da seqüência de pulso, enriquecemos o ^{13}C para que haja uma melhor magnetização como também a relação sinal ruído a partir da Polarização Cruzada.

O sinal detectado terá um fator de modulação que é definido pelas fases dos pulsos entre t_z e através da escolha apropriada dessas fases, é possível adquirir um sinal com amplitude modulada por $\cos(\Omega_1 \tau) \cos(\Omega_2 \tau)$ e $\sin(\Omega_1 \tau) \sin(\Omega_2 \tau)$.

4.3 Experimento CODEX: *Centerband Only Detection of Exchange*

Nesta seção será apresentado um método capaz de observar reorientações moleculares lentas (com taxas entre 0,1 Hz e 5kHz) com a mais alta sensibilidade e resolução espectral disponíveis decorrentes da utilização da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Inicialmente, uma descrição da técnica denominada *Centerband-Only Detection of Exchange* (CODEX) será apresentada^{16, 18, 40}.

4.3.1 *Exchange* sob ângulo mágico e sincronização com a freqüência de rotação

Os primeiros experimentos de RMN de *exchange* sob MAS (*MAS-exchange*) foram introduzidos por Kentgens⁶³. A inovação deste trabalho foi a introdução da sincronização da seqüência de pulsos com a freqüência de rotação da amostra, fazendo com que o tempo de mistura seja igual a um múltiplo inteiro do período de rotação. Isto faz com que a fase da

magnetização seja exatamente a mesma no início e no final do período de mistura. Esta sincronização é fundamental para experimentos de *MAS-exchange*, pois, caso contrário, as reorientações dos segmentos moleculares relativas ao campo externo que ocorrem devido à rotação macroscópica da amostra se sobreporiam aos efeitos do movimento molecular intrínseco. Também foram introduzidas versões unidimensionais deste experimento^{18, 63}, as quais também utilizam estes esquemas de sincronização. Uma característica comum a todos os experimentos de *MAS-exchange* é que os mesmos utilizam o padrão de bandas laterais para analisar o movimento molecular. Sendo assim, é muito difícil que tais experimentos sejam utilizados para sistemas com vários grupos químicos devido a superposição entre essas bandas.

Para tempos de mistura da ordem de alguns períodos de rotação, a sincronização da seqüência de pulsos pode ser realizada simplesmente pela temporização precisa dos pulsos de RF, isto é, fazendo $t_m = Nt_r$ diretamente. A sincronização deve ser ativada através de pulsos de sincronismo. Um sinal óptico proveniente do detector de rotação é transformado em sinal de sincronização por meio de um schmidt *trigger*. Este sinal é basicamente uma onda quadrada com período igual ao período de rotação.

4.3.2 Conceito do experimento CODEX

De um modo simplificado, CODEX é um experimento de eco-estimulado sob MAS, com a reintrodução do deslocamento químico anisotrópico⁶⁴. Na Figura 4.6 está ilustrada a seqüência de pulsos CODEX. Depois da polarização cruzada, a magnetização evolui sob a ação da interação do deslocamento químico anisotrópico, reintroduzida pelo conjunto de pulsos de 180° espaçados de $t_r/2$,

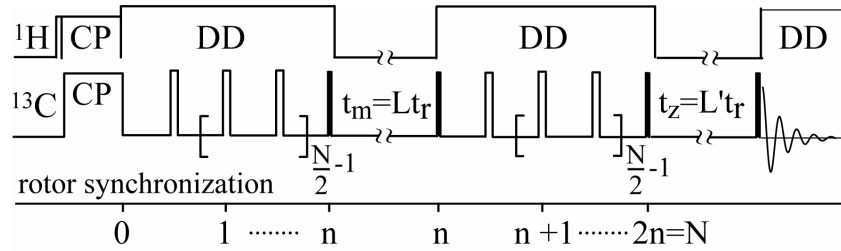


Figura 4.4: Seqüência de pulsos utilizada para obtenção do espectro de 1D CODEX através da reintrodução do deslocamento químico anisotrópico. O CSA é reintroduzido pelos pulsos 180° espaçados por meio período do rotor $t_r/2$.

Então, depois de $N/2$ períodos de rotação, a magnetização é armazenada na direção z durante o tempo de mistura, t_m , durante o qual o movimento pode ocorrer. O tempo de mistura é um múltiplo inteiro do período de rotação. Em aquisições sucessivas, a fase dos pulsos de 90° aplicados antes e depois de t_m pode ser mudada de 90° , de modo que ambos os componentes da magnetização, $\cos\Phi_1$ e $\sin\Phi_1$, possam ser armazenados alternadamente. Depois de t_m , um novo pulso de 90° é aplicado, fazendo com que a magnetização armazenada seja transferida novamente para o plano transversal. Como t_m é um múltiplo inteiro do período de rotação, a fase da magnetização no início do segundo período de evolução é a mesma que o fim do primeiro. Após o tempo de mistura, cada componente evolui durante outros $N/2$ períodos de rotação, adquirindo uma fase Φ_2 ao final deste período. Neste instante, a magnetização é modulada por $\cos\Phi_1 \exp(i\Phi_2)$ ou $\sin\Phi_1 \exp(i\Phi_2)$ de acordo com a fase dos pulsos de 90° envolvendo o tempo de mistura. A próxima etapa da seqüência de pulsos é um filtro- z , onde durante um período denominado t_z , uma das componentes é armazenada em z e a outra defasada totalmente no plano transversal sem a presença de desacoplamento heteronuclear. De acordo com a fase do primeiro pulso do filtro- z , a parte real de $\exp(i\Phi_2)$, $\cos\Phi_2$, ou imaginária, $\sin\Phi_2$, pode ser selecionada. Em resumo, manipulando as fases dos pulsos de 90° da seqüência, pode-se obter um sinal modulado por $\cos\Phi_1 \cos\Phi_2$ ou $\sin\Phi_1 \sin\Phi_2$ em aquisições sucessivas, ou seja, o sinal adquirido depois do ultimo pulso de 90° será modulado por este fator. Combinando apropriadamente estas duas aquisições através da fase do receptor, pode-se obter o seguinte fator de modulação:

$$\cos\Phi_1 \cos\Phi_2 - \sin\Phi_1 \sin\Phi_2 = \cos(\Phi_1 + \Phi_2) = \text{Re}\left\{\exp\left[i(\Phi_1 + \Phi_2)\right]\right\} \quad (4.4)$$

Onde as fases Φ_1 e Φ_2 são dadas por:

$$\Phi_1 = -N \int_0^{t_r/2} \Omega_1(t) dt \quad ; \quad \Phi_2 = N \int_0^{t_r/2} \Omega_2(t) dt \quad (4.5)$$

e $\Omega_1(t)$ e $\Omega_2(t)$ são as frequências de RMN devido a parte anisotrópica da interação de deslocamento químico antes e depois de t_m . É interessante notar que, na expressão (4.4) a fase Φ_2 tem sinal contrário a Φ_1 . Isto se dá porque depois de t_m a frequência inicial de evolução é a mesma que o início deste período, ou seja, 180° defasada em relação a fase logo depois da excitação. Na Figura 4.5 está mostrada a evolução dos componentes da magnetização durante a seqüência CODEX para as fases indicadas. Como pode ser observado com a composição de fases adequada pode-se gerar a modulação mostrada em (4.4),

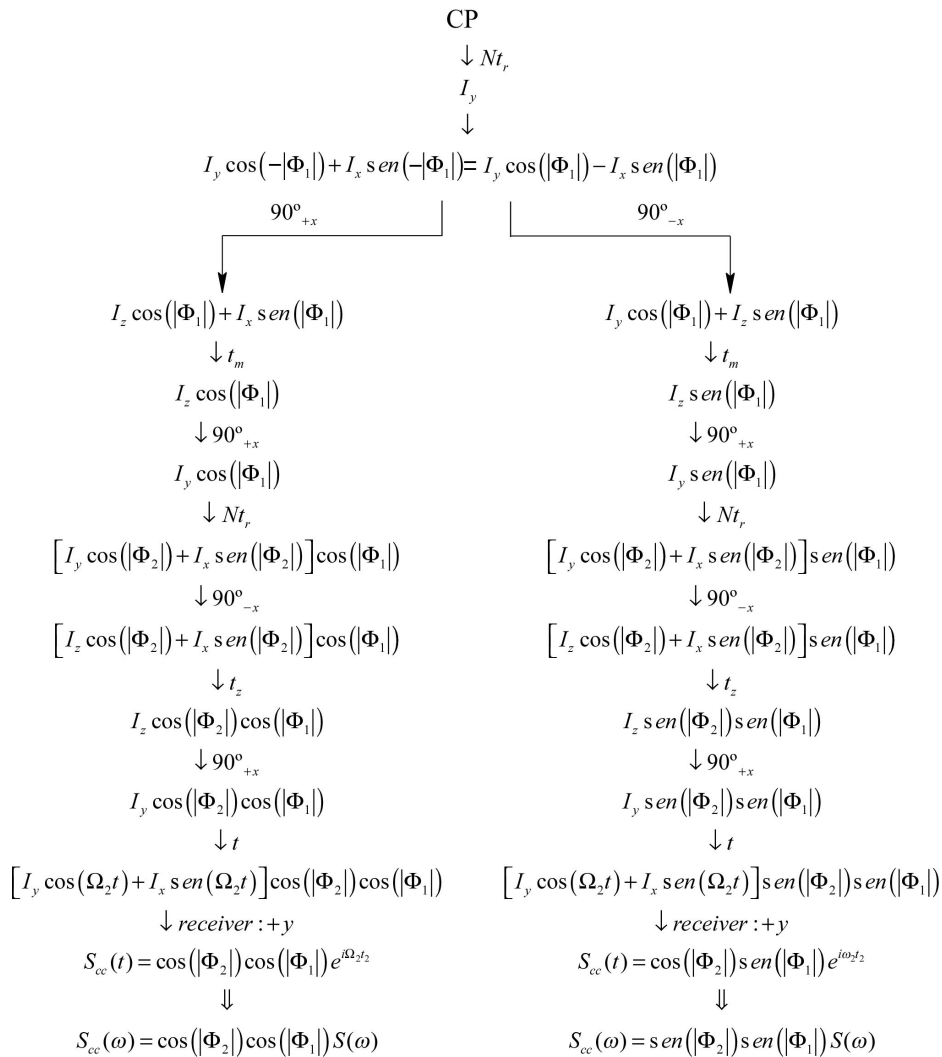


Figura 4.5: Evolução dos operadores de spin durante a seqüência de pulsos CODEX.

No caso da ausência de movimento molecular durante t_m , $\Phi_1 + \Phi_2 = |\Phi_1| - |\Phi_2| = 0$, exceto por um pré-fator de 0,5 o sinal é efetivamente o mesmo que no caso onde não houvesse pulsos de 90° aplicados. Portanto, a magnetização é refocalizada ao longo da sua direção original e um eco é formado imediatamente antes do filtro-z. Nestas condições, o fator de modulação do sinal detectado é igual a 1. Por outro lado, se houver reorientação molecular durante t_m tem-se $\Phi_1 + \Phi_2 \neq 0$ e a refocalização dos spins não será completa e, conseqüentemente, a amplitude do sinal adquirido dependerá da diferença de fase $|\Phi_1| - |\Phi_2|$. A defasagem dos spins devida ao *Exchange* durante t_m é observada individualmente, com alta sensibilidade, para cada sítio nuclear como um decréscimo na intensidade das linhas detectadas. Para o experimento de CODEX básico a amplitude do sinal será dada por:

$$S(t_m, \delta Nt_r) = \text{Re} \left\langle \left\{ \exp \left[i(\Phi_1 + \Phi_2) \right] \right\} \right\rangle \text{Relax}(t_m, Nt_r) \quad (4.6)$$

Onde $\langle \rangle$ indica a média sob todas as orientações dos segmentos moleculares possíveis e $\text{Relax}(t_m, Nt_r) = \exp(-t_m/T_1)\exp(-Nt_r/T_2)$ é um fator introduzido para levar em conta a relaxação durante t_m e Nt_r , que não foi levada em conta até o momento. É interessante observar que $S(t_m, \delta Nt_r)$ depende essencialmente da diferença entre as fases Φ_1 e Φ_2 , que por sua vez depende do tempo de mistura, do tempo total de evolução Nt_r e da anisotropia do deslocamento químico, δ . Os efeitos da relaxação transversal (T_2) durante Nt_r e longitudinal (T_1) durante t_m , representados pelo fator $R(t_m, Nt_r)$, podem ser compensados adquirindo um espectro de referencia $S(0, \delta Nt_r)$, o qual é obtido fazendo t_m curto o bastante para não haver movimento molecular durante este período e escolhendo t_z de modo que a soma $t_m + t_z$ seja igual á utilizada no experimento para obter $S(t_m, \delta Nt_r)$. Deste modo, a amplitude do sinal de referencia contém os mesmos efeitos de relaxação que o sinal CODEX, porém, sem o efeito do movimento molecular. Os gráficos da razão $D(t_m, \delta Nt_r) = S(t_m, \delta Nt_r) / S(0, \delta Nt_r)$ em função de t_m e δNt_r podem então ser utilizados para caracterizar, respectivamente, o tempo de correlação e a geometria do movimento molecular lento.

O espectro CODEX $S(t_m, \delta Nt_r)$ pode ser subtraído do espectro de referência $S(0, \delta Nt_r)$, para obter um espectro CODEX somente dos segmentos que se reorientam durante t_m . Este espectro denominado *pure-exchange* CODEX, pode ser útil como filtro de sinais em um

sistema de múltiplos componentes, baseado em sua mobilidade lenta. Sua intensidade *pure-exchange* CODEX é definida por:

$$E(t_m, \delta N t_r) = \frac{\Delta S(t_m, \delta N t_r)}{S_0(0, \delta N t_r)} = \frac{S_0(0, \delta N t_r) - S(t_m, \delta N t_r)}{S_0(0, \delta N t_r)} \quad (4.7)$$

4.3.3 Amplitude do movimento pelo experimento CODEX

Na técnica CODEX a geometria e amplitude do movimento molecular podem ser estudados através da análise da amplitude normalizada, $E(t_m, \delta N t_r)$ como função do tempo de evolução, $N t_r$ ou equivalente em função de $\delta N t_r$. Entretanto, para se obter tal informação é necessário comparar os dados experimentais com curvas simuladas, pesadas pelo fator $f_m(1-1/M)$ para levar em conta a fração móvel e o número de sítios entre os quais o movimento molecular ocorre. A simulação é feita basicamente com o envolvimento do cálculo da frequência de RMN antes e depois do processo de reorientação molecular para um dado conjunto de ângulos de reorientação. Na Figura 4.6 estão mostradas algumas curvas de $E(t_m, \delta N t_r)$ contra $\delta N t_r$ para diversos ângulos de reorientação β_R . por simplicidade, as simulações foram realizadas utilizando-se $\eta = 0$, de modo que somente o ângulo β_R é importante para a reorientação molecular. Pode-se notar que as curvas para $\beta_R < 60^\circ$ podem ser facilmente distinguidas entre si, enquanto que para $90^\circ > \beta_R > 60^\circ$ as curvas são praticamente idênticas. Isto mostra que a técnica de CODEX é sensível na determinação da geometria de movimentos de pequena amplitude⁴⁰,

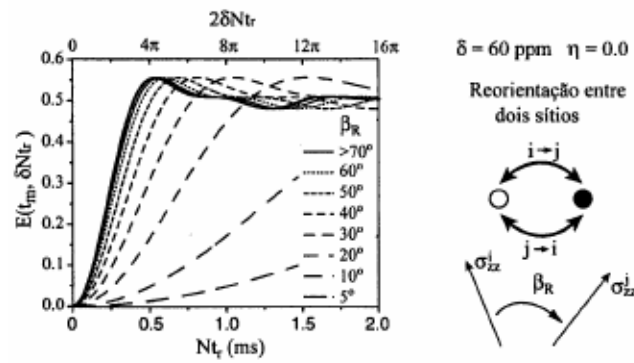


Figura 4.6: Curvas da intensidade de $E(t_m, \delta N t_r)$ com função de $\delta N t_r$ para um processo envolvendo dois sítios magneticamente não equivalentes.

4.3.4 Distribuição de ângulos de reorientação pelo experimento CODEX

Muitos processos dinâmicos, principalmente em sistemas amorfos, não ocorrem com ângulos de reorientação específicos, mas envolvem uma distribuição de ângulos. No caso de interações uniaxiais, essa distribuição de ângulos de reorientação pode ser caracterizada por uma função $P^{\beta_R}(\beta_R, t_m)$. Admitindo que a curva de intensidade de *Exchange* para um determinado ângulo de reorientação seja $\mathcal{E}(\delta N t_r, \beta_R)$, estas distribuições também podem ser estimadas num experimento CODEX. Nestes casos, as curvas $E(t_m, \delta N t_r)$ são superposições das curvas com valores específicos de β_R , pesadas pela distribuição de ângulos de reorientação $P^{\beta_R}(\beta_R, t_m)$:

$$E(t_m, \delta N t_r) = \int_0^{90} P^{\beta_R}(\beta_R, t_m) \mathcal{E}(\delta N t_r, \beta_R) d\beta_R \quad (4.8)$$

Onde $\mathcal{E}(\delta N t_r, \beta_R)$ são as curvas CODEX para cada ângulo de reorientação β_R e t_m fixo. Deste modo, a curva $E(t_m, \delta N t_r)$ poderá ser simulada para um dado $P^{\beta_R}(\beta_R, t_m)$ e comparada com os resultados experimentais. Informando a respeito do ângulo de reorientação de por exemplo dos grupos laterais dos copolímeros a base de PMMA. Na Figura 4.7 é

apresentado o modelo de detecção de ângulos que pode ser obtido pelo experimento CODEX e CONTRA, estes ângulos de reorientação são conhecidos com flip 180° e twist que é um ângulo variável,

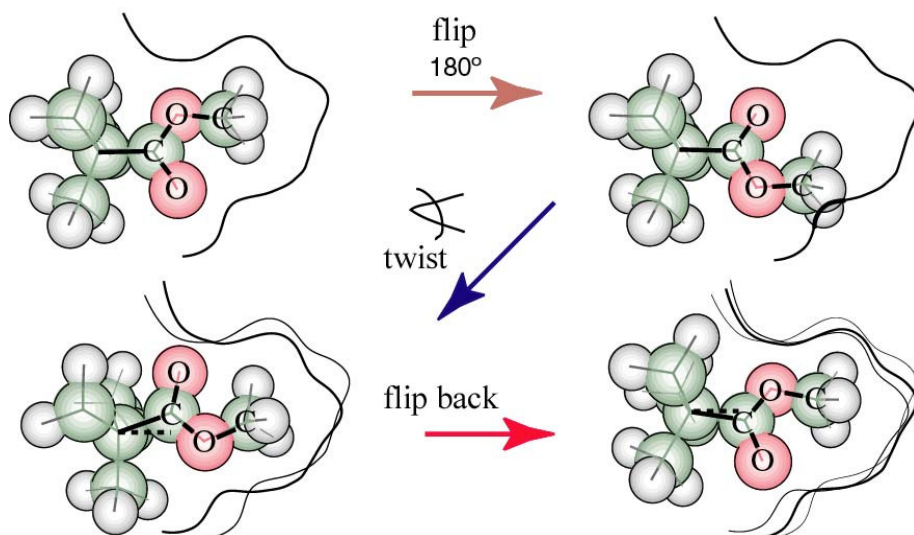


Figura 4.7: Demonstração dos ângulos que podem ser obtidos pelos experimentos de CODEX e CONTRA para copolímeros a base de PMMA.

4.4 Experimento CONTRA: *Constant Time Recoupling of Anisotropies*

Uma modificação realizada na técnica CODEX consiste em fazer com que o trem de pulsos π seja variado de acordo como mostrado na Figura 4.8b. Esta modificação na técnica CODEX vem a melhorar a sensibilidade no estudo da geometria do movimento molecular. Esta modificação na seqüência de pulso é conhecida como CONTRA (*Constant Time Recoupling of Anisotropies*)⁶⁵. Estes pulsos são introduzidos no primeiro período antes de t_m e no segundo período, estes pulsos são espaçados entre si por $t_r/2$. Esta mudança na seqüência CODEX tem uma melhor precisão nos ângulos de reorientação, *flip* e *twist* de ramos laterais do tipo COO presentes em PMMA

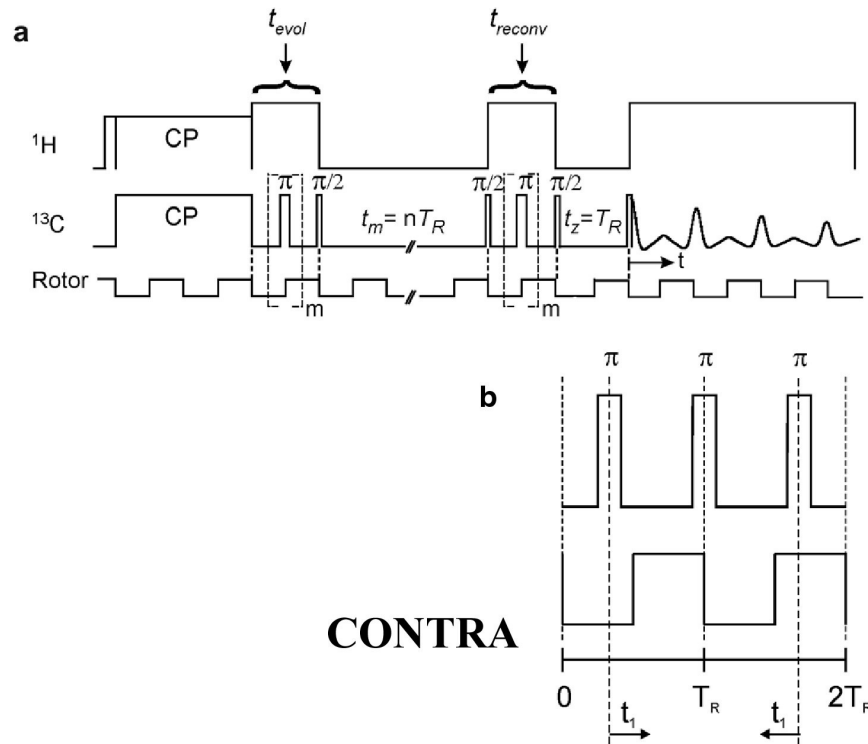


Figura 4.8: Seqüência de pulsos utilizada para obtenção do espectro de 1D CONTRA através da reintrodução do deslocamento químico anisotrópico. Figura adaptada da referencia ⁶⁵.

Um bom exemplo de aplicação desta técnica é no estudo dos movimentos do ramo lateral do grupo OCH_3 do açúcar ramnose, onde pode ser detectados os ângulos da geometria do movimento deste grupo, bem como citar que estes movimentos é uma superposição de *flips*⁶⁵. A ramnose possui um processo complexo de movimentos de pequenos ângulos, pois é mostrado o movimento do grupo OCH_3 em torno da ligação O-C-O e também devido a interconvenção do anel. Para este caso enfatiza em utilizar esta técnica para estudos de movimentos geométricos de baixo ângulos. Na Figura 4.9 é mostrado o comportamento deste grupo

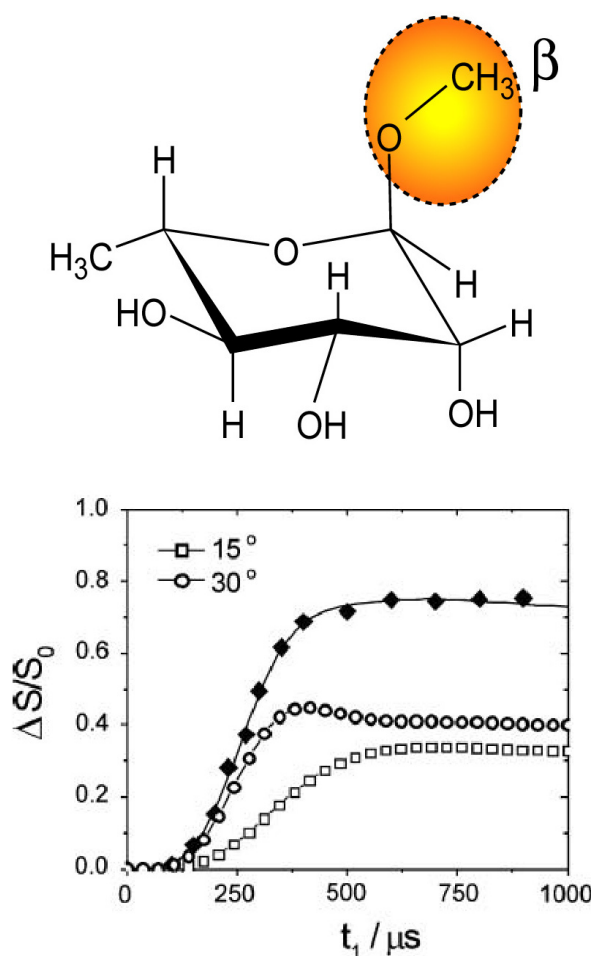


Figura 4.9: Obtenção da amplitude do espectro de 1D CONTRA através da reintrodução do deslocamento químico anisotrópico da amostra de Ramnose. O símbolo em preto é o resultado experimental e alinha é o ajuste da contribuição dos dois *flips* que ocorrem neste tipo de amostra. Os pontos em brancos são os dois tipos de *flips* calculados. Figura adaptada da referência⁶⁵.

4.5 Conclusão

Dando ênfase ao estudo da relaxação β em polímeros a base de poli(metacrilatos), a técnica CODEX permite obter informações específicas sobre a dinâmica molecular lenta, tais como ângulos de reorientação e suas distribuições e tempos de correlação e suas distribuições. Utilizando CODEX, essas informações são obtidas para cada sítio químico individualmente, o que é de fundamental importância na análise de movimentos locais, responsáveis por muitos processos de relaxação anelástica em sólidos. A técnica CONTRA tem uma melhor precisão nos estudos destes ângulos de reorientações devido ao incremento da seqüência de pulso.

Capítulo 5 Preparação e Caracterização das amostras

5 Materiais e Métodos

Neste capítulo será discutida de forma sucinta a preparação das amostras de copolímeros a base de PMMA e seus respectivos reagentes. As análises realizadas para caracterização preliminar destes copolímeros foram às análises térmicas DSC e DMTA.

5.1 Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados na preparação dos materiais poliméricos estudados nesta tese foram:

- Metacrilato de metila, grau de pureza comercial, destilado a vácuo, grau P.A.;
- Ácido acrílico comercial, destilado a vácuo, grau P.A.;
- Acetato de chumbo trihidratado, grau PA, TediaBrazil;
- Peróxido de benzoila, grau PA, grau P.A.

A partir destes reagentes realizou-se síntese dos polímeros e copolímeros no laboratório de RMN de polímeros no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

5.2 Preparo do acrilato de chumbo

A técnica de preparo do acrilato de chumbo foi uma adaptação da literatura⁶⁶. A quantidade de 200 ml de ácido acrílico foi introduzido 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.

5.3 Polimerização

O 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 (PMMA/PAA) foram utilizadas misturas 75/25 e 50/50 p/p. O resultado desta é um copolímero constituído de três meros: metacrilato de metila –MMA, Ácido acrílico – AA e Acrilato de chumbo – APb. Foram sintetizadas 12 amostras de MMA, AA e variação da porcentagem de Acrilato de Chumbo, 1 a 5%, (baixo conteúdo de Pb) e de 10 a 40% (alto conteúdo de Pb). As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os homopolímeros os copolímero de PMMA/AA/APb, respectivamente

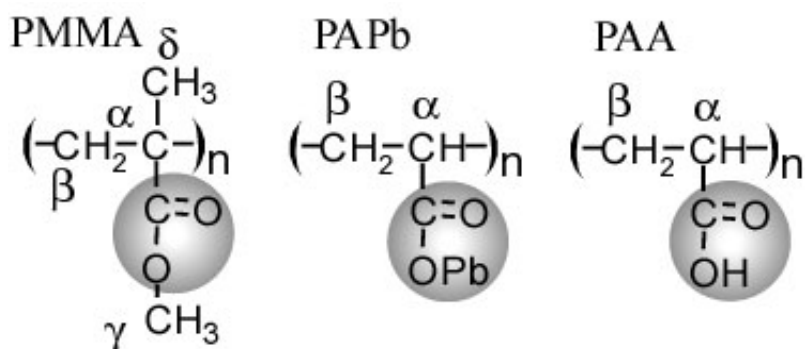


Figura 5.1: Monômeros de cada homopolímero de PMMA, APb e AA.

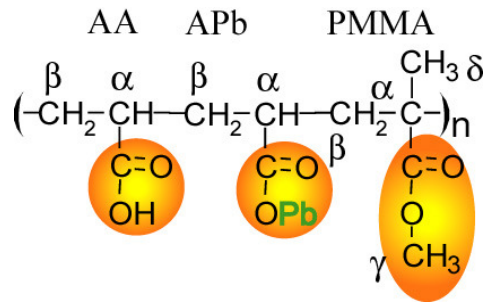


Figura 5.2: Copolímero de PMMA/AA/APb. No Apêndice **B** é mostrado uma tabela de preparação das amostras de copolímeros.

Para facilitar a identificação das amostras, introduzimos a nomenclatura PMMA para o polímero poli(metacrilato de metila), PAA para o poli(ácido acrílico) e PAPb para o Poli(acrilato de chumbo), sendo que cada componente será identificado pelo percentual em massa de cada homopolímero.

5.4 Estudo dinâmica molecular por DSC

As amostras moídas foram analisadas utilizando-se o equipamento do Grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do IQSC-USP, *TA Instruments*, modelo DSC Q10, numa faixa de temperatura de -80 a 200°C. As amostras foram colocadas em uma panelinha de alumínio e realizadas duas varreduras, sendo a primeira para retirar a história térmica com uma razão de aquecimento 10°C/min seguido de resfriamento rápido. A outra varredura foi realizada a 10°C/min, pela qual foi extraída a temperatura de transição vítrea do termograma de fluxo de calor (mW/g) *versus* temperatura (°C). Foram estudadas 12 amostras, resultando em 36 experimentos. A determinação da temperatura de transição vítrea dos copolímeros foi realizada segundo as normas da literatura^{20, 25}.

5.5 Estudo da mobilidade molecular por DMTA

A análise térmica dinâmico-mecânica dos homopolímeros e copolímeros está mostrada nas figuras a seguir, em que primeiramente está apresentado somente os valores do

módulo de armazenamento E' em função da frequência e temperatura. O DMTA utilizado foi *NETZSCH DMA 242*, trabalhando em uma faixa de temperatura de -150°C a 200°C . O modo de medida realizado foi o de tração. Esta escolha foi devida às características mecânicas das amostras. Os corpos de prova foram feitos na forma retangular com medidas de 10 mm x 5 mm x 1 mm. As frequências de análise foram 1, 2.5, 5, 10, 35 e 50 Hz. Os módulos de armazenamento e tangente de perda foram monitorados em função da temperatura.

5.6 Resultados e Discussão

5.6.1 Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) por DSC dos Homopolímeros

Na Figura 5.3 estão apresentadas as curvas de DSC obtidas para as amostras PMMA, PAA e PAPb, que mostram o comportamento esperado para estes homopolímeros^{20, 25} e confirmam que as sínteses foram realizadas com sucesso.

Observa-se que, enquanto os homopolímeros PMMA e PAPb apresentam transições vítreas que ocorrem em intervalos de temperatura relativamente estreitos, o PAA sofre uma transição vítrea em um extenso intervalo de temperatura. Estes resultados são fortes indicadores de que a presença das ligações de hidrogênio decorrentes da presença das hidroxilas nos ramos laterais do PAA, atuam, não somente na supressão da relaxação β deste homopolímero, como também na sua transição vítrea, já que estas ligações podem tornar o polímero dinamicamente heterogêneo, resultando na ocorrência da transição vítrea em um amplo intervalo de temperatura

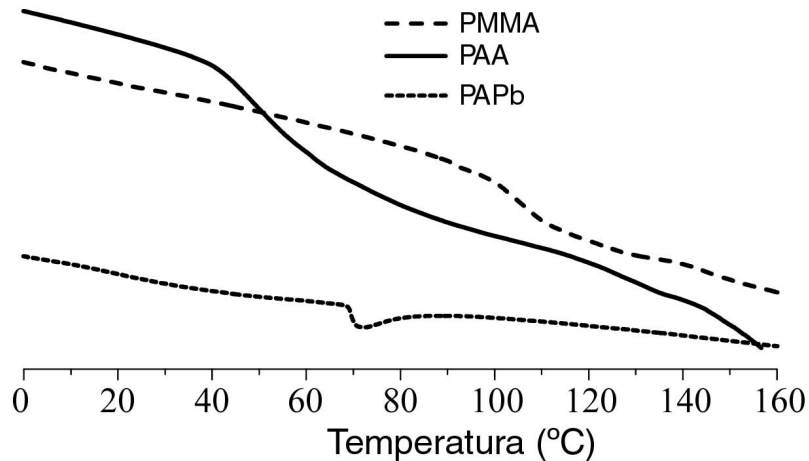


Figura 5.3: Termogramas de DSC obtidos para as amostras PMMA, PAA e PAPb.

As temperaturas de transição vítrea observadas para os homopolímeros estão apresentadas na Tabela 5.1,

Tabela 5.1: Temperatura de transição vítrea dos polímeros de PMMA, PAA e APb

Composição	$T_g(^{\circ}\text{C})$
100/0/0	$110 \pm 10^*$
0/100/0	50 ± 20
0/0/100	70 ± 5

* Erro determinado pela largura de linha da primeira derivada do termograma.

5.6.2 Amostras com baixo conteúdo de acrilato de chumbo

Na Figura 5.4 estão apresentadas as curvas de DSC obtidas para os copolímeros 75/25, 74/25/1, 73/25/2, 70/25/5 e 50/40/10.

Pode-se observar claramente no termograma obtido para a amostra 75/25 a presença de duas transições vítreas, uma em torno de 95 °C e outra em torno de 120 °C, associadas aos blocos PAA e PMMA, respectivamente. Este termograma confirma a preparação do copolímero em bloco. Indica também uma razoável interação entre os blocos, já que o bloco dominante, PMMA, apresenta uma transição vítrea similar ao seu respectivo homopolímero, e o bloco PAA apresenta uma transição vítrea melhor definida, ocorrendo em um intervalo de temperatura mais estreito e centrado em uma maior temperatura quando comparado com o termograma de seu respectivo homopolímero. Deste modo, aparentemente, a presença em

grande quantidade do PMMA homogeneiza a dinâmica molecular do PAA, devido ao grande contato superficial entre ambos, que pode estar atuando na redução das ligações de hidrogênio.

Quando comparamos o comportamento do copolímero 75/25 com aqueles apresentados pelos copolímeros contendo baixos teores de PAPb, podemos observar que a presença deste novo componente auxilia na redução da temperatura da primeira transição vítrea em torno de 95 °C, associada ao PAA, para uma média em torno de 60 °C, sendo as menores T_G 's observadas para as amostras com maiores teores de PAPb. Deste modo, a presença do PAPb, em pequenas quantidades, auxilia na redução da T_G do PAA, e mantém a dinâmica homogêna já proporcionada pela interação deste com o PMMA. Estes resultados também indicam uma grande interação entre os três blocos presentes nas amostras. Porém, é importante ressaltar que a amostra contendo maiores teores de PAA e PAPb, 50/40/10, apresenta uma transição vítrea menos definida para o bloco PMMA, indicando que, nestas condições, a dinâmica do PMMA começa a se apresentar de forma heterogênea

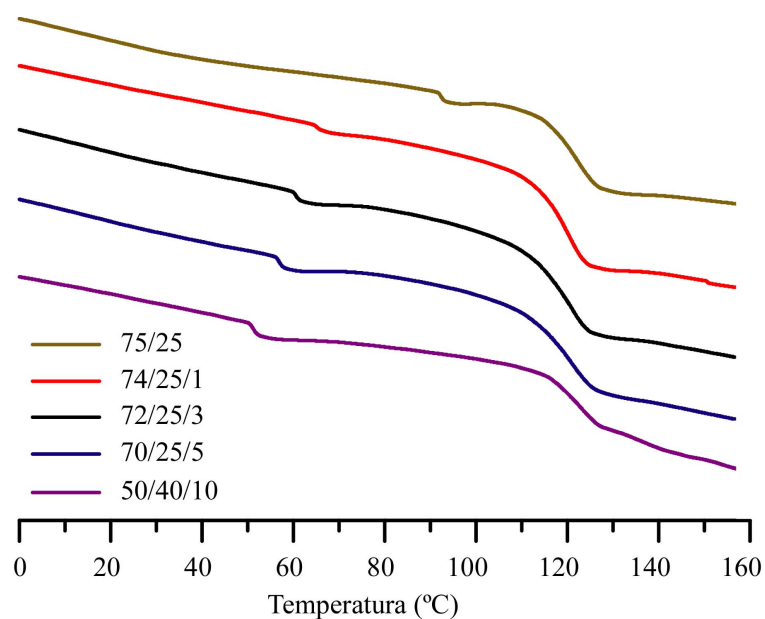


Figura 5.4: Termogramas de DSC obtidos para as amostras 75/25, 74/25/1, 73/25/2, 70/25/5 e 50/40/10.

As temperaturas de transição vítrea observadas para estes copolímeros estão apresentadas na Tabela 5.2

Tabela 5.2: Temperatura de transição vítrea dos polímeros de PMMA com baixo conteúdo de chumbo

Composição (MMA/AA/APb % p/p)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
75/25/0	$92 \pm 2^*$	120 ± 10
74/25/1	65 ± 2	120 ± 10
72/25/3	60 ± 2	120 ± 10
70/25/5	56 ± 2	120 ± 10

* Erro determinado pela largura de linha da primeira derivada do termograma.

5.6.3 Copolímeros contendo altos teores de chumbo

Na Figura 5.5 estão apresentadas as curvas de DSC obtidas para os copolímeros 50/50, 50/40/10, 50/30/20, 50/30/20 e 50/10/40.

Como já observado para a amostra 50/40/10, o aumento da quantidade de PAPb acaba interferindo na dinâmica molecular do PMMA. Este efeito acaba sendo mais evidente para as amostras 50/30/20, 50/30/20 e 50/10/40, para as quais não se pode mais definir a transição vítrea devido ao enorme alargamento observado nos termogramas apresentados na figura 5.5., região B. Este forte efeito sobre o processo de transição vítrea do PMMA deve estar também associado à grande interação dos blocos componentes do copolímero, porém, nestes casos, todos os componentes se apresentam em quantidades similares, sendo o PAPb o agente mais importante na definição dos efeitos observados. O efeito da contribuição do Pb, substituindo o H na hidroxila do PAA, sobre os termogramas observados não foi ainda entendido. Porém, como será discutido posteriormente através dos dados de RMN, a presença do PAPb atua fortemente na redução da dinâmica dos ramos laterais do PMMA para a amostra 50/10/40. Devido ao fato dos processos de relaxação β e transição vítrea no PMMA ocorrerem de forma superposta e coletiva em um amplo intervalo de temperaturas, coincidente com os utilizados nestes estudos, é de se esperar que processos que impedem a relaxação β interfiram também na transição vítrea.

Quanto às primeiras transições vítreas observadas, região A, podemos verificar que quando aumentamos o teor de PAPb para 20%, ocorre um considerável aumento na T_G , quando comparado com a amostra com 10% deste homopolímero. Para teores ainda maiores de PAPb, a T_G volta a diminuir. Estes resultados também dependem de um melhor

entendimento sobre as interações do PAPb com os demais componentes, não sendo ainda explicadas nesta tese. Esta situação se complica um pouco mais ao considerarmos que as proporções relativas estão se alterando significativamente, o que modifica também as interações e miscibilidade das partes envolvidas no processo dinâmico das cadeias poliméricas.

De modo a elucidar um pouco mais estas informações, discutiremos a seguir os resultados obtidos por DMTA e RMN

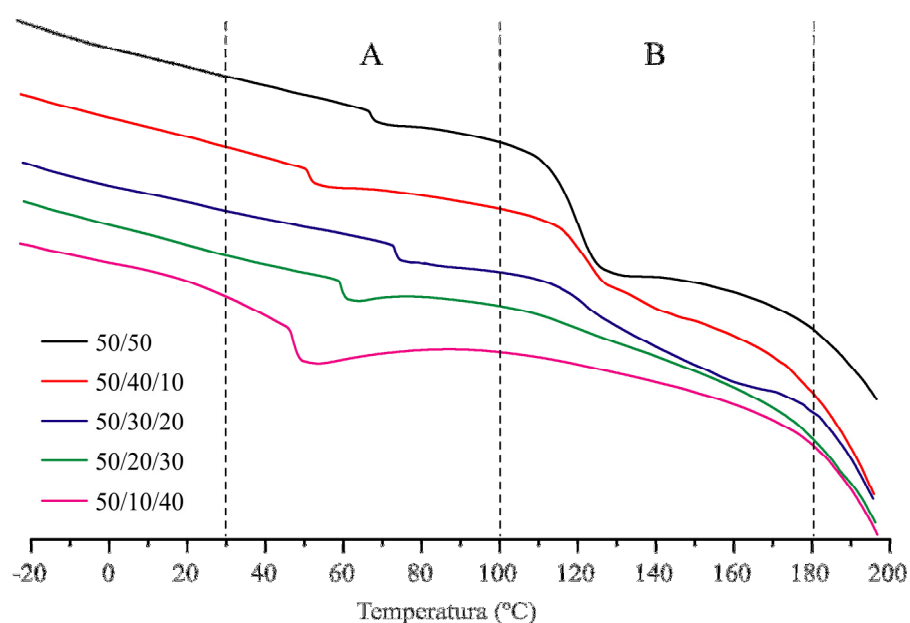


Figura 5.5: Termogramas de DSC obtidos para as amostras 50/50/00, 50/40/10, 50/30/20 e 50/40/19.

Na Tabela 5.3 é mostrado os valores das T_g 's referentes aos copolímeros com 50% de PMMA em sua composição,

Tabela 5.3: Temperatura de transição vítrea dos polímeros de PMMA com alto conteúdo de chumbo

Composição	1 ^a T_g (°C)	2 ^a T_g (°C)
50/50/00	67 ± 2	120 ± 10
50/40/10	51 ± 2	120 ± 20
50/30/20	73 ± 2	120 ± 20
50/20/30	59 ± 2	---
50/10/40	47 ± 5	---

* Erro determinado pela largura de linha da primeira derivada do termograma.

5.7 Análise Dinâmico-Mecânica - DMTA

5.7.1 Resultados das medidas do módulo de armazenamento E' – Transições Vítreas

As análises de DMTA dos homo e copolímeros estão apresentadas nas figuras a seguir. O módulo de armazenamento do homopolímero PMMA está mostrado na Figura 5.6, onde pode-se observar que a região da transição vítrea da amostra encontra-se em uma faixa de temperatura entre 80 a 140°C, para todas as frequências utilizadas

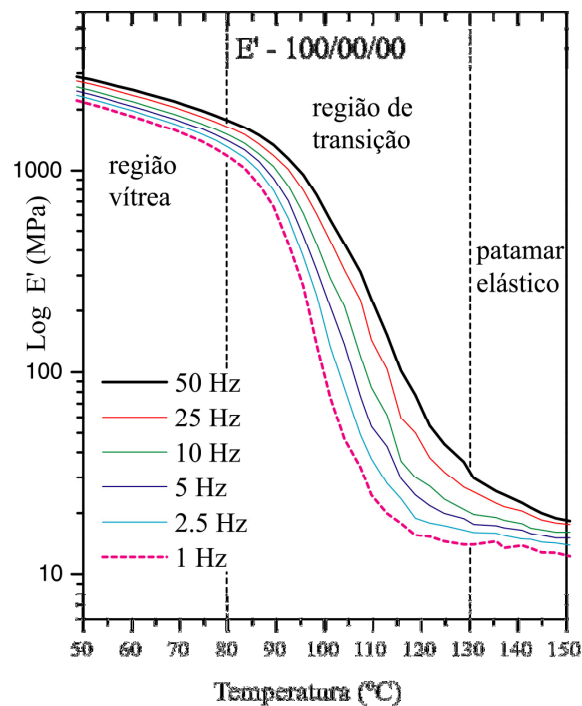


Figura 5.6: Curva do módulo E' versus temperatura para a amostra PMMA.

Na Figura 5.7 estão apresentadas as curvas de DMTA obtidas com a frequência 10 Hz, tanto para os homopolímeros PMMA e PAA, quanto para os copolímeros 75/25, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5.

No caso do PAA, a medida termina bruscamente em uma temperatura em torno de 20 °C, quando o filme é rompido. Este efeito já era esperado, já que presença de ramos laterais contendo hidroxilas propiciam ligações de hidrogênio a estes grupos químicos,

suprimindo a relaxação β , tornando este material quebradiço em temperaturas próximas à ambiente. Este resultado indica também que o PAA torna-se, à princípio, um agente indesejável nos copolímeros, pois age como redutor das qualidades viscoelásticas destes materiais. No entanto, é importante ressaltar que ele é de fundamental importância para o processo de síntese dos materiais estudados, como já discutido nos capítulos sobre a preparação química dos copolímeros.

Comparando-se as curvas do módulo de armazenamento para as outras amostras, nota-se que todas têm comportamentos similares. Porém, estes resultados indicam que os copolímeros contendo PAA, 75/25, 74/25/1 e 72/25/3, apresentam características viscoelásticas macroscópicas reduzidas (maior módulo de armazenamento) acima da transição vítrea, quando comparadas com o PMMA e o copolímero 70/20/5, que apresentam curvas similares entre si (menor módulo de armazenamento). Estes resultados são importantes, pois indicam que o copolímero 70/20/5, volta a apresentar as características viscoelásticas macroscópicas do PMMA, indicando que este composto possui características mais adequadas para as aplicações desejadas

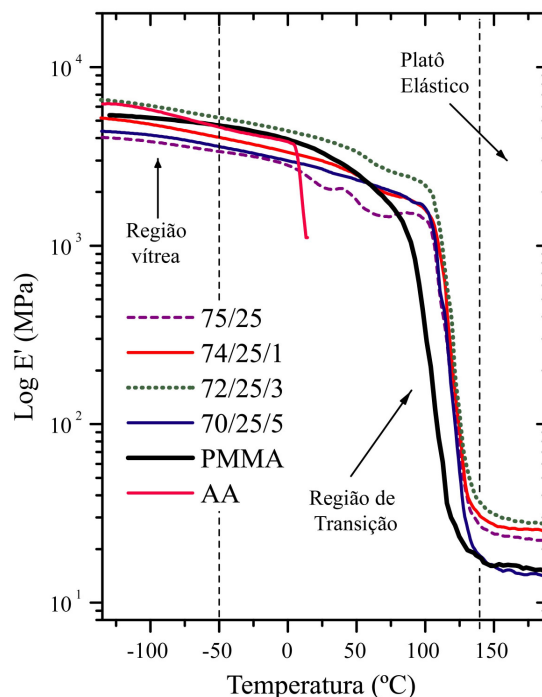


Figura 5.7: Módulo de armazenamento E' versus temperatura para as amostras com baixo conteúdo de chumbo.

5.7.2 Resultados das medidas de $\tan\delta$ – Relaxação β e Transições Vítreas

Tal como para o módulo de armazenamento, as medidas de $\tan\delta$ foram realizadas em função da temperatura para várias frequências, variando de 1 a 50 Hz. Em termos gerais, as curvas são relativamente semelhantes às apresentadas na figura 5.8 medidas na frequência de 1 Hz, obtidas para todas as amostras que permitiram a realização dos experimentos de DMTA (100/00/00, 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5) e, para comparação, a 00/100/00, que se rompeu em torno de 10 °C.

Estas medidas indicam, levando-se também em consideração os dados obtidos por DSC, a presença de quatro regiões bem definidas, porém com superposições, dentro dos seguintes intervalos de temperatura:

- i) -140 a -40 °C: relativo à ocorrência da relaxação β do PAA, que pode ser observada para as amostras 00/100/00, 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5;
- ii) -40 a 40 °C: relativo à ocorrência da relaxação β do PMMA, que pode ser observada para as amostras 100/00/00, 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5;
- iii) 40 a 90 °C: associado à transição vítrea do PAA presente nos copolímeros em bloco 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5. Neste caso, as temperaturas referentes às transições vítreas foram melhor determinadas por DSC, visto que para as medidas de DMTA, ocorre uma superposição muito forte destas transições com outros dois sinais intensos referentes às relaxações β e às transições vítreas dos blocos PMMA presentes nos diferentes copolímeros; e
- iv) 70 a 140 °C: associado à transição vítrea do PMMA, presente nos copolímeros em bloco 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5

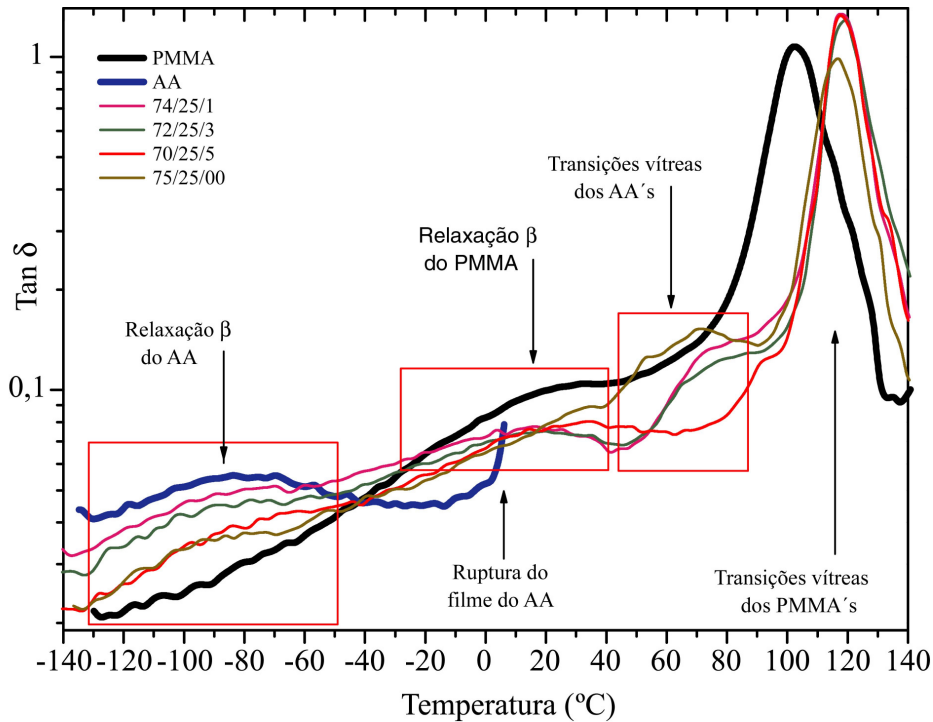


Figura 5.8: Comparação das curvas de DMTA medidas na frequência de 1 Hz para as amostras 100/00/00, 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3, 70/25/5 e 00/100/00.

Todos os copolímeros contendo PAPb estudados por DMTA apresentaram a necessária relaxação β , fato que confere a estes materiais as condições mecânicas necessárias para as aplicações almejadas. Todas as outras amostras não apresentadas se desqualificaram após várias tentativas de medidas por DMTA, pois, ou não formavam ou os filmes eram totalmente quebradiços, indicando a supressão da relaxação β .

A figura 5.9 resume as medidas de DMTA realizadas para as amostras 100/00/00, 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3, 70/25/5 em função da frequência e da temperatura para o processo de transição vítrea. Estas curvas de DMTA permitiram a confecção dos gráficos de Arrhenius apresentados na mesma figura, que foram feitos a partir das medidas das máximas intensidades de cada curva, adquiridas para diferentes frequências e temperaturas,

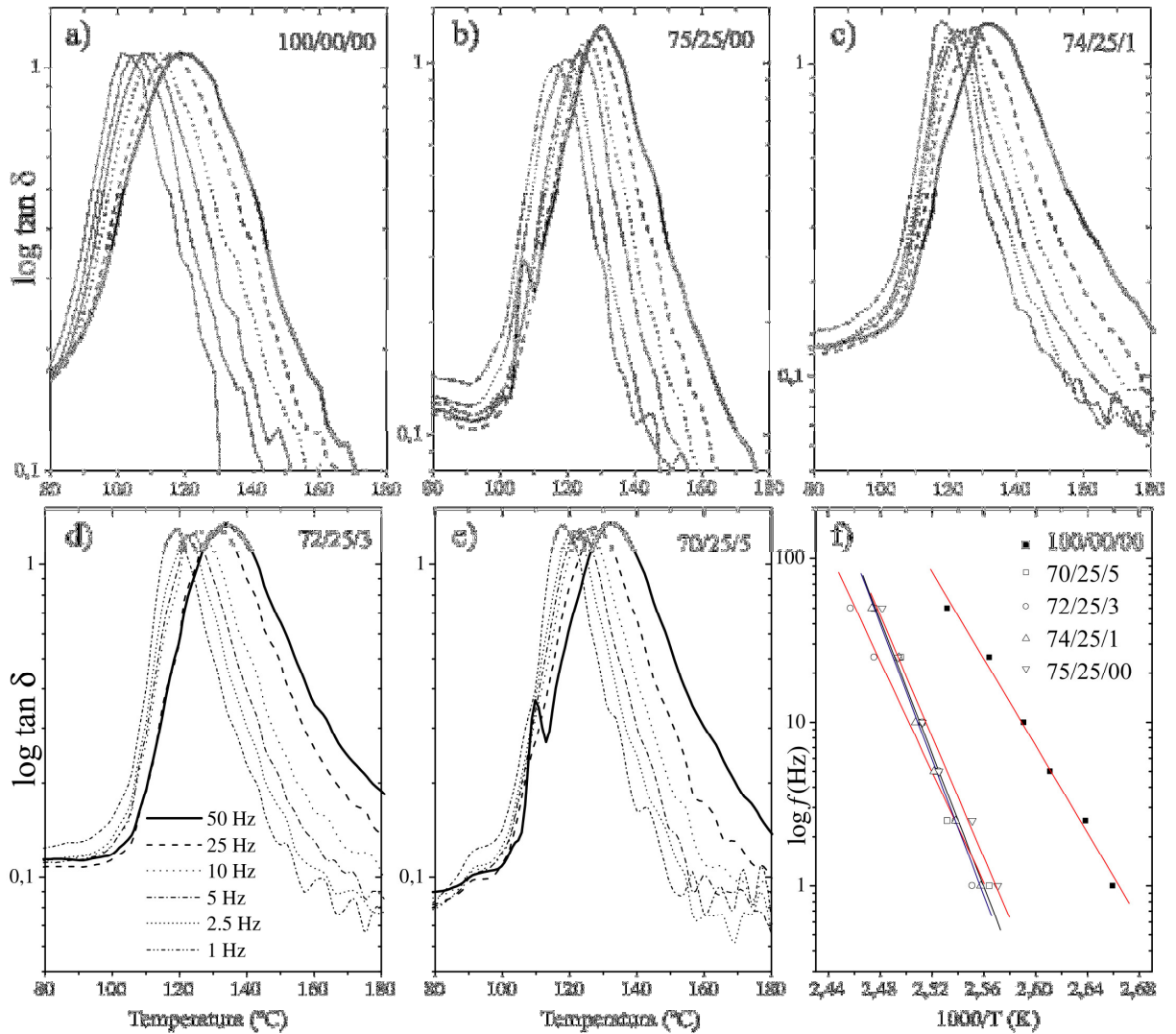


Figura 5.9: Curvas de $\tan \delta$ em função da frequência e da temperatura para as amostras a) 100/00/00, b) 75/25/00, c) 74/25/1, d) 72/25/3, e) 70/25/5; e f) o gráfico de Arrhenius.

A figura 5.9f demonstra claramente que a inserção do PAA nos copolímeros analisados interfere fortemente na dinâmica molecular dos mesmos, o que seria óbvio analisando-se apenas as T_g 's e os dados de DSC e DMTA já discutidos. Porém, através do gráfico de Arrhenius, pode-se observar que a energia de ativação aparente do processo são sistematicamente maiores para os copolímeros (vide Tabela 5.4),

Tabela 5.4: Temperaturas de transição vítrea e energias de ativação aparentes

Amostra	Temperatura de Máx. $\tan \delta$ (°C)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	E_a (eV)
100/00/00	110 ± 5	250 ± 10	2,6 ± 0,1
75/25/00	125 ± 5	350 ± 10	3,6 ± 0,1
74/25/1	125 ± 5	400 ± 10	4,1 ± 0,1
72/25/3	125 ± 5	320 ± 10	3,3 ± 0,1
70/25/5	125 ± 5	390 ± 10	4,0 ± 0,1

5.8 Conclusões das medidas de DSC e DMTA

Análise de DSC: Conclui-se que os resultados extraídos dos termogramas foram compatíveis ao da literatura, para os homopolímeros. Já para os copolímeros foram observadas duas regiões em que ocorrem duas mudanças na linha de base, indicando a presença de duas T_g e mostrando também que os polímeros da série de baixo conteúdo de chumbo, são copolímeros em bloco, confirmando assim a sua síntese, a qual origina copolímeros desta natureza. A faixa de temperatura da transição vítrea por DSC das amostras com baixo conteúdo de chumbo variou para baixa temperatura devido o Pb agir como um plastificante no bloco AA, sendo este efeito, um efeito local. A T_g do bloco PMMA nas amostras com baixo conteúdo de chumbo teve um deslocamento para alta temperatura, mas foi uma constante para todas as amostras desta série. Enquanto que para alto conteúdo de chumbo, além do efeito do APb ser local, também é global. A presença do AA influencia grandemente no bloco PMMA, devido os blocos serem pequenos. Em resumo, para os casos de 10% de APb o efeito do Pb é local, e acima de 10% de APb o efeito é global.

Análise por DMTA: A análise térmica DMTA foi imprescindível para determinação das transições presentes nos copolímeros de baixo conteúdo de chumbo. Onde todos os copolímeros contendo PAPb estudados por DMTA apresentaram a necessária relaxação β , fato que confere a estes materiais a base de PMMA as condições mecânicas necessárias para as aplicações almejadas. As T_g s entre os copolímeros e o PMMA vista por DMTA são diferentes. Mostrando que a inserção de PAA nos copolímeros interfere na dinâmica molecular dos copolímeros.

Capítulo 6 Caracterização das amostras por RMN

6.1 Estudo dos materiais com técnicas de alta resolução em sólidos por RMN

O estudo dos materiais com técnicas de alta resolução em sólidos por RMN foi realizado utilizando-se um espectrômetro Varian Modelo INOVA 400, à temperatura ambiente. As amostras na forma de pó foram empacotadas em rotores de 7 mm de diâmetro com tampa de torlon e giradas com velocidades entre 5 e 7 kHz em torno do ângulo mágico, em um campo magnético de 9,4 T (~100 e ~400 MHz para os núcleos de ^{13}C e ^1H , respectivamente).

Todos os espectros de ^{13}C foram obtidos utilizando-se, simultaneamente, as técnicas de polarização cruzada, rotação da amostra em torno do ângulo mágico e desacoplamento heteronuclear. A este conjunto de técnicas aplicadas simultaneamente associamos a sigla CPMAS. Normalmente foram feitas 2048 médias, com tempo de repetição de 4 s, resultando em medidas de aproximadamente 2,5 horas para cada amostra.

Para as medidas dos tempos de relaxação no sistema girante de coordenadas, $T_{1\rho}$, utilizamos as mesmas técnicas, porém variando o tempo de contato da polarização cruzada de 100 a 8000 μs , em 9 passos, com 1024 médias e tempo de repetição de 4 s para cada tempo de contato, resultando em medidas de ~10 h para cada tempo de relaxação medido.

6.2 Espectros de ^{13}C por CPMAS dos homopolímeros

Os espectros de alta resolução de ^{13}C obtidos para os homopolímeros PMMA, PAA e PAPb estão apresentados na Figura 6.1, onde também estão indicados os assinalamentos das linhas espectrais,

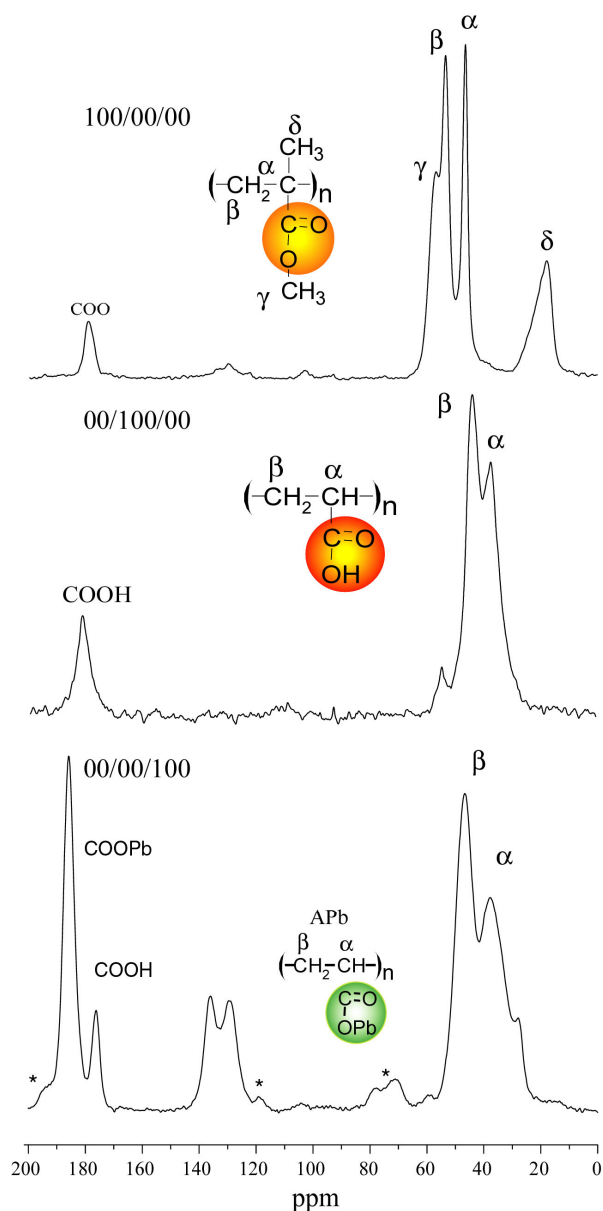


Figura 6.1: Os espectros de alta resolução de ^{13}C obtidos para os homopolímeros PMMA, PAA e PAPb.

A partir destes espectros, podemos observar que os homopolímeros foram adequadamente preparados, em função dos assinalamentos indicados. Podemos observar que, enquanto as linhas associadas aos grupos carbonil laterais sem Pb (COOCH₃ e COOH) apresentam os mesmos deslocamentos químicos isotrópicos, o grupo carbonila com Pb (COOPb) sofreu um pequeno e perceptível deslocamento químico devido à presença do átomo de Pb.

A Tabela 6.1 sumariza os deslocamentos químicos observados para cada um dos homopolímeros analisados

Tabela 6.1: Assinalamento dos carbonos dos homopolímeros PMMA, PAA e PAPb

Amostras	δ (ppm)				
	COO	α	β	γ	CH ₃
100/00/00	180	46,3	53,4	57,4	17,4
00/100/00	181	37	43,7	---	---
00/00/100	186	37,8	46,7	---	---

6.3 Espectros de ¹³C por CPMAS dos copolímeros com baixo conteúdo de PAPb

A Figura 6.2 mostra os espectros de alta resolução de ¹³C dos copolímeros 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5. Devido ao baixo teor de PAPb e à aplicação das técnicas de alta resolução (CPMAS), estes espectros são praticamente idênticos, sendo que as linhas observadas para as carbonilas estão associadas, praticamente, apenas aos grupos carbonila do PMMA e PAA

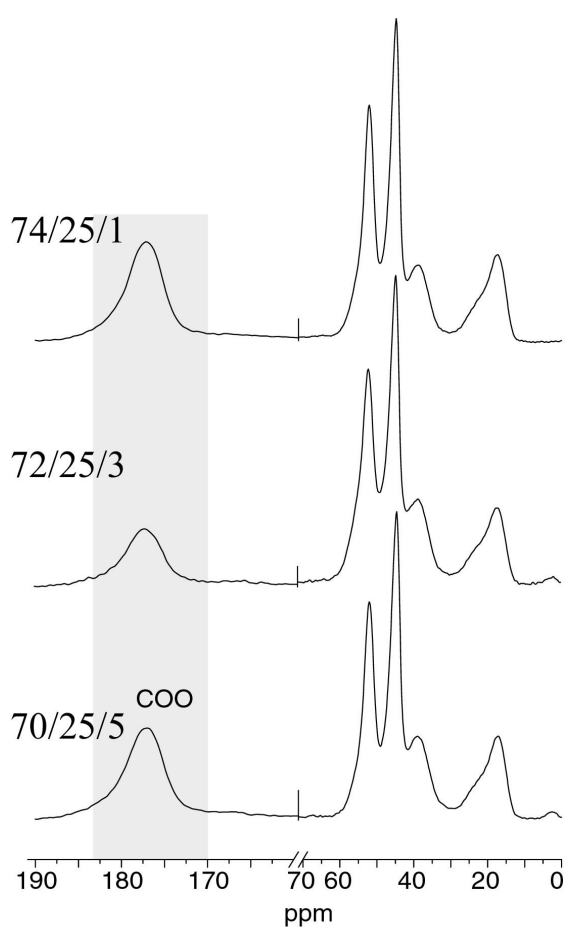


Figura 6.2: Espectros de alta resolução de ¹³C dos copolímeros 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5.

A Tabela 6.2 sumariza os assinalamentos dos polímeros desta série de copolímeros de baixo conteúdo de acrilato de chumbo

Tabela 6.2: Assinalamento dos carbonos das amostras MMA com baixo conteúdo de chumbo

Amostras	δ (ppm)				
	COO	α	β	γ	CH ₃
74/25/1	177	38,9	44,8	52	17
72/25/3	177	38,7	44,5	52	17
70/25/5	177	38,7	44,5	52	17

6.4 Espectros de alta resolução dos copolímeros com alto conteúdo de PAPb

A Figura 6.3 mostra os espectros de alta resolução de ¹³C dos copolímeros 50/50/00, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30 e 50/10/40. Os espectros das amostras contendo PAPb apresentam uma linha adicional na região das carbonilas, associado ao grupo COOPb, que cresce com o aumento do conteúdo de PAPb no copolímero. As regiões dos espectros associadas aos grupos COOR poderiam ser deconvoluídas para se estimar o conteúdo relativo de PMMA/PAA e PAPb, porém, a técnica polarização cruzada não permite a quantificação dos mesmos

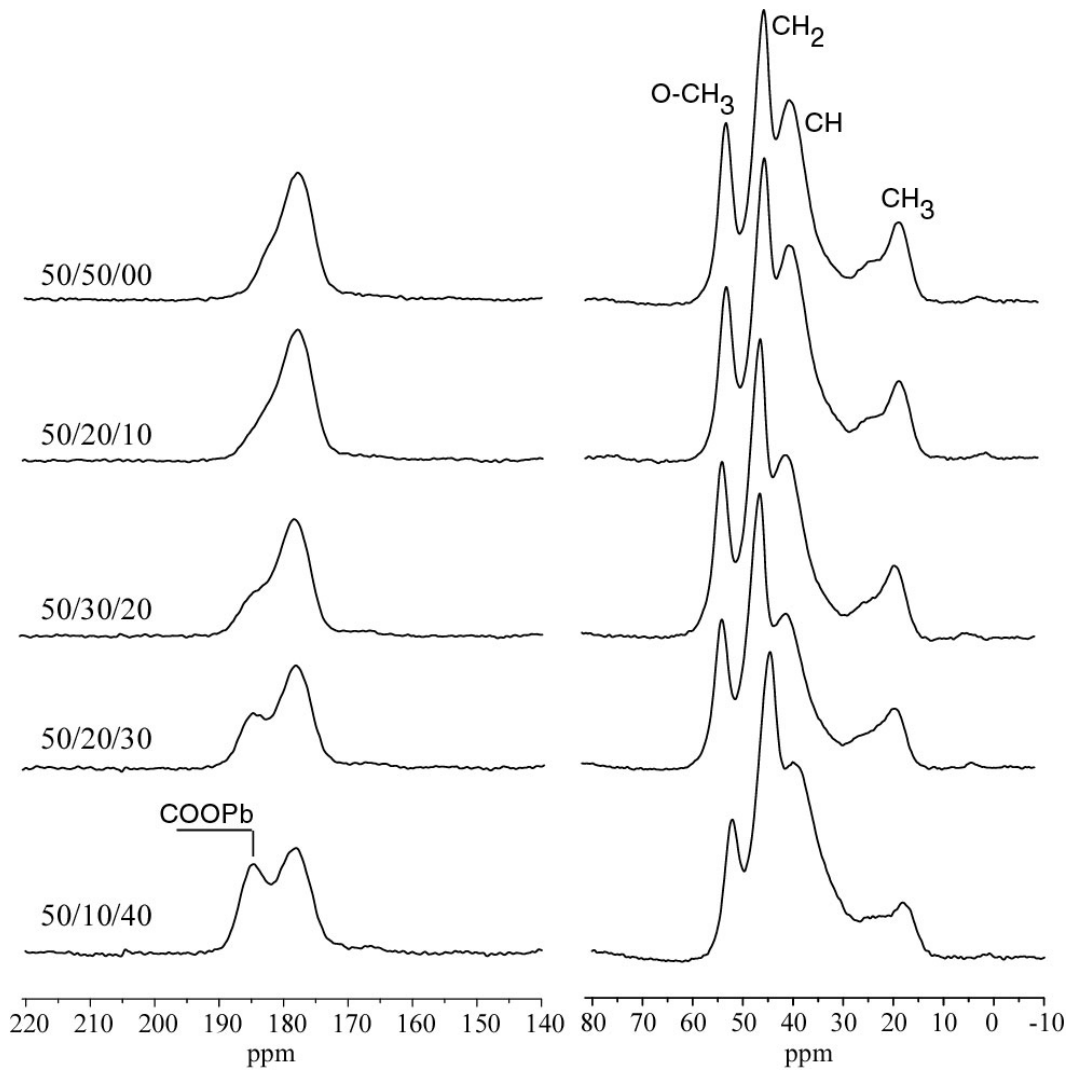


Figura 6.3: Espectros de alta resolução de ^{13}C dos copolímeros 50/50/00, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30 e 50/10/40.

A Tabela 6.3 sumariza os assinalamentos dos polímeros desta série de copolímeros com alto conteúdo de chumbo

Tabela 6.3: Assinalamento dos carbonos das amostras PMMA com alto conteúdo de PAPb

Amostras	δ (ppm)					
	COOPb	COO	α	β	γ	CH_3
50/50/00	---	177,8	39,4	44,5	52	17,6
50/40/10	---	177,7	39,2	44,3	52	17,6
50/30/20	---	178	39,5	44,5	52	17,9
50/20/30	184,6	178,2	39,4	44,6	52	17,9
50/10/40	184	178	40	44,6	52	18

6.5 Relaxação spin-rede no sistema girante de coordenadas, $T_{1\rho}$

A relaxação $T_{1\rho}$ é realizada via interação dipolo-dipolo e sua intensidade depende basicamente da geometria do sistema. Onde há possibilidade de monitorar o sistema através do acoplamento dipolar dos núcleos, sem mascarar a difusão de spin^{67,68}.

O estudo da relaxação de núcleos de hidrogênio no sistema girante de coordenadas é um importante método da RMN utilizado no estudo da dinâmica molecular. Devido ao fato deste processo ocorrer na situação onde os spins relaxam na presença de um campo de radiofrequência B_1 da ordem de unidades a poucas dezenas de Gauss, medidas de $T_{1\rho}$ permitem a obtenção de informações sobre a dinâmica molecular na escala de tempo da ordem de $(\gamma_H B_1)^{-1}$, dentro do intervalo de dezenas a centenas de microsegundos.

A Figura 6.4 mostra as medidas de $T_{1\rho}$ para os núcleos de hidrogênio que têm maior proximidade ao núcleo de ^{13}C do grupo carbonila (sinal observado) para as amostras 100/00/00, 74/25/01, 50/50/00 e 00/00/100. Estas amostras foram escolhidas de modo a evidenciar as mudanças que ocorrem para a dinâmica dos ramos laterais COOCH_3 , COOH e COOPb nos diferentes polímeros. O formato destas curvas resulta do efeito de dois processos físicos distintos e superpostos:

- i) Um associado ao processo de transferência de polarização dos núcleos de ^1H para os de ^{13}C (da carbonila observada) durante o processo de polarização cruzada; desprezando-se os processos de relaxação, este processo induz a um aumento no sinal de ^{13}C observado em função do tempo de contato, na forma $(1 - e^{-t_c/T_{CH}})$, sendo t_c e T_{CH} , respectivamente, o tempo de contato e o tempo de relaxação cruzada entre os núcleos de ^1H e ^{13}C ; este sinal se estabiliza após alguns milissegundos; neste caso, quanto mais intensa a interação dipolar,

mais eficiente é o processo de transferência, resultando em uma taxa mais rápida de crescimento;

- ii) o outro está associado à relaxação no sistema girante de coordenadas, que resulta em um decaimento exponencial do sinal de ^{13}C ($e^{-t_{CH}/T_{1\rho}}$) devido à relaxação dos núcleos de ^1H na vizinhança dos núcleos de ^{13}C observados; de uma forma simplificada, este processo de relaxação é mais rápido nas situações onde as interações dipolares magnéticas homonucleares entre os núcleos de ^1H é mais intensa; a intensidade da interação dipolar depende de dois parâmetros: i) do número e da distância média r entre os núcleos de ^1H envolvidos, já que a interação dipolar magnética varia com $1/r^3$ e iii) da dinâmica molecular, que promedia esta interação para valores menores do que aqueles encontrados na situação de rede rígida, onde a mobilidade não interfere na intensidade da interação; ou seja, a dinâmica local pode definir um campo dipolar intenso, médio, fraco, ou mesmo nulo no sítio do ^{13}C , em função da rigidez ou mobilidade dos ramos da cadeia polimérica.

A combinação destes dois processos de relaxação produz as curvas observadas na figura 6.4, que sobem rapidamente, atingindo um máximo e, imediatamente, decaem exponencialmente,

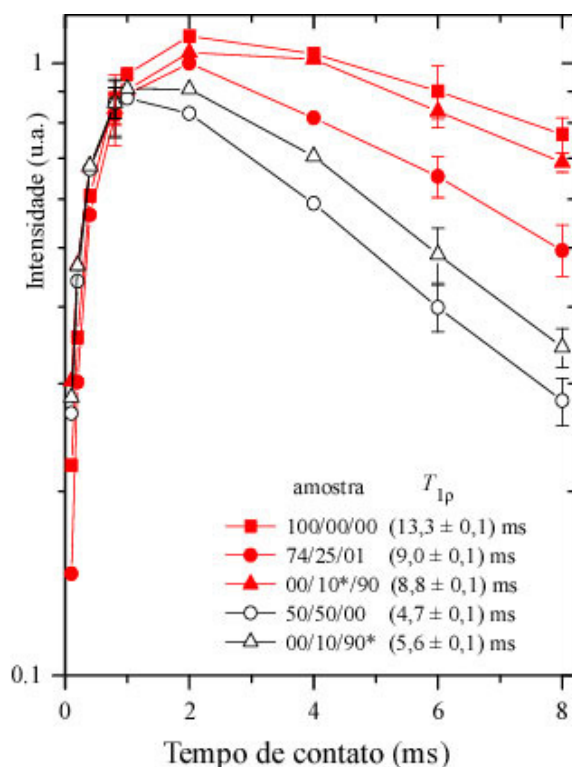


Figura 6.4: Curvas da intensidade do sinal de ^{13}C obtido através de polarização cruzada em função do tempo de contato para as amostras 100/00/00, 74/25/01, 50/50/00, 00/10*/90 e 00/10/90*. O asterisco indica o ramo no qual o sinal foi medido.

Pode-se observar nestas curvas que os crescimentos iniciais são praticamente idênticos para as amostras 100/00/00, 74/25/01, 50/50/00, 00/10*/90 e 00/10/90*. Este resultado indica que a interação dipolar ^1H - ^{13}C que define o tempo de relaxação cruzada é similar para todas as amostras, embora a medida tenha sido efetuada para núcleos de ^{13}C pertencentes a diferentes grupos químicos (COOCH_3 , COOH e COOPb), que apresentam, como já discutido anteriormente, dinâmicas distintas à temperatura ambiente. Em particular, no caso das amostras 74/25/01 e 50/50/00, os sinais medidos provêm tanto do grupo COOCH_3 quanto do COOH , já que eles se superpõem no espectro. Já no caso das amostras 00/10*/90 e 00/10/90*, foi possível realizar a medida separada, já que as linhas de ^{13}C dos grupos COOH e COOPb estão resolvidas. Esta mesma observação pode ser feita para as demais medidas realizadas para as outras amostras, figuras 6.5 e 6.6. Deste modo, a informação mais importante a ser obtidas a partir destas medidas envolve as medidas de $T_{1\rho}$.

Considerando que as interações dipolares ^1H - ^1H são praticamente similares na condição de rede rígida para as amostras estudadas, as medidas de $T_{1\rho}$ basicamente refletem a dinâmica molecular do sítio no qual o núcleo de ^{13}C está localizado, carbonilas. Quanto maior o tempo de relaxação, ou menor inclinação da curva para $t_c > 2$ ms, maior mobilidade tem o ramo lateral. Deste modo, analisando-se os decaimentos exponenciais (retas com o eixo y colocado em escala logarítmica) podemos obter informações que corroboram o que já foi observado através dos outros experimentos já apresentados. Portanto, a amostra 100/00/00 possui o grupo carbonila com maior mobilidade. No entanto, para as amostras 74/25/01, onde, absolutamente, predominam os grupos COOCH_3 e COOH , que se manifestam de forma superposta nos espectros, $T_{1\rho}$ sofre uma considerável diminuição, que corresponde a uma diminuição da mobilidade dos ramos laterais. Este fato já discutido anteriormente e atribuído tanto às ligações de hidrogênio entre os grupos COOH quanto à boa miscibilidade dos blocos PMMA e PAA. Esta restrição na dinâmica dos ramos laterais em ampliada para a amostra 50/50/00, onde o $T_{1\rho}$ é o menor observado entre todas as amostras estudadas, já que a rede de ligações de hidrogênio está melhor estabelecida neste caso.

Já para o caso da amostra 00/10/90, podemos observar efeitos importantes. Quando observamos o sinal proveniente do grupo COOH , presente em pouca quantidade neste copolímero podemos constatar que o valor de $T_{1\rho}$ aumenta para um valor similar ao encontrado para o grupo COOCH_3 . Este resultado pode ser entendido pelo fato de que a enorme presença de PAPb dilui o PAA, reduzindo drasticamente as ligações de hidrogênio, permitindo agora uma maior dinâmica para o grupo COOH , similar à do COOCH_3 , já que não existem mais restrições para seus possíveis movimentos de *flip* e *twist*. Já para o grupo COOPb , a dinâmica é novamente restringida, possivelmente devida ao enorme peso atômico do Pb.

A figura 6.5 apresenta os resultados obtidos para as amostras com baixo conteúdo de PAPb e, como referência, a amostra 100/00/00. Neste caso, podemos observar que a presença do PAPb em pequenas quantidades praticamente não interfere na discussão já feita acima, pois as curvas de relaxação são similares entre si, indicando que o PAPb, em pequenas quantidades, de 1 a 5%, não afetam a dinâmica em grande escala a dinâmica do ponto de vista da relaxação no sistema girante de coordenadas. Neste caso, as outras técnicas de RMN e análise térmica foram mais adequadas para distinguir as contribuições do PAPb em pequenas quantidades para a dinâmica dos copolímeros,

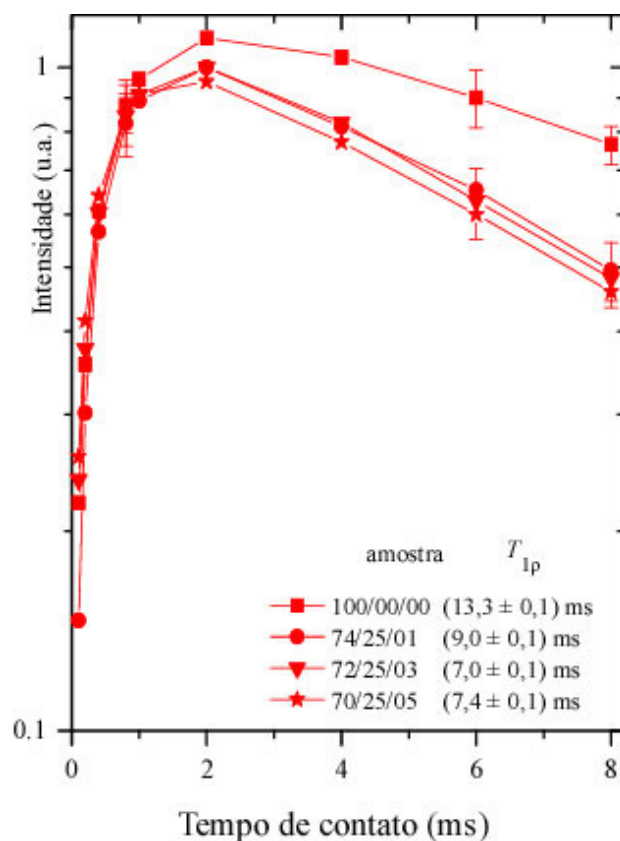


Figura 6.5: Curvas da intensidade do sinal de ^{13}C obtido através de polarização cruzada em função do tempo de contato para as amostras 100/00/00, 74/25/01, 72/25/03, 70/25/05.

A figura 6.6 apresenta os resultados obtidos para as amostras com alto conteúdo de PAPb e, como referência, as amostras 100/00/00, 70/25/05 e 00/10/90. Neste caso, podemos

observar que, de um modo geral, a maior presença de PAPb induz a uma maior redução no valor do $T_{1\rho}$, sendo sistematicamente menores relativamente ao da amostra 70/25/05,

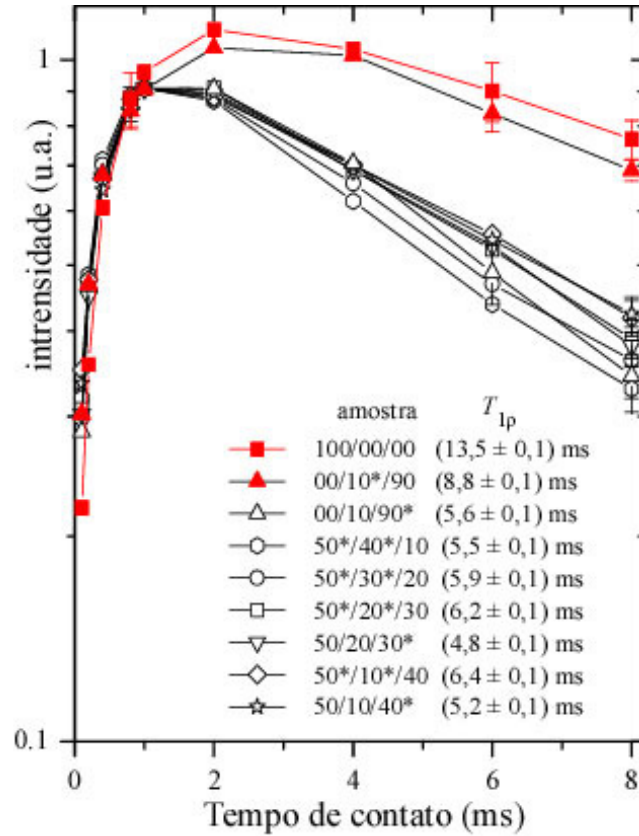


Figura 6.6: Curvas da intensidade do sinal de ^{13}C obtido através de polarização cruzada em função do tempo de contato para as amostras. O asterísco indica o ramo no qual o sinal foi medido.

A partir destas medidas, podemos concluir que as medidas de $T_{1\rho}$ corroboram as interpretações dadas às outras medidas realizadas, apresentando indicadores adicionais sobre a dinâmica do ramo lateral de bloco do copolímero e da interferência de suas interações e miscibilidades na dinâmica local e global do sistema, como já discutido anteriormente.

6.6 Conclusões

As medidas de ^{13}C CPMAS a 100,5 MHz de alta resolução mostraram um bom assinalamento para os homopolímeros PMMA, PAA e PAPB. Não foi observado diferença na forma dos espectros de CPMAS para as amostras com baixo conteúdo de chumbo entre 1 a 5% PAPb. Já para as amostras com alto conteúdo de acrilato de chumbo entre 10 a 40% foi observada a variação do deslocamento químico em 180 ppm devido à inserção do chumbo no grupo COOPb. Enquanto que para a relaxação $T_{1\rho}$ assistida pelo experimento de VTC indicou baixos valores de $T_{1\rho}$ para todos os copolímeros. Os valores de $T_{1\rho}$ para os carbonos $-\text{CH}_2-$ (carbonos β) presentes no bloco de PMMA no copolímero diminuem indicando a presença de rigidez do material devido a presença do acrilato de chumbo. Podemos concluir que as medidas de $T_{1\rho}$ corroboram as interpretações dadas às outras medidas realizadas, apresentando indicadores adicionais sobre a dinâmica do ramo lateral de bloco do copolímero e da interferência de suas interações e miscibilidades na dinâmica local e global do sistema, como já discutido anteriormente.

Capítulo 7 Estudo da dinâmica molecular

Neste capítulo são apresentados os espectros de pó de ^{13}C obtidos com a utilização das técnicas de polarização cruzada e desacoplamento nuclear, sem a utilização da rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Desta forma, podemos observar espectros com padrão de pó, que são definidos, na forma, pelo deslocamento químico anisotrópico (DQA), que depende, tanto das nuvens eletrônicas no contorno específico de cada núcleo de ^{13}C , quanto da dinâmica molecular na escala de tempo próxima do inverso da largura de linha dos respectivos espectros ($\Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu\text{s}$), e, na posição, pelo deslocamento químico isotrópico. Em particular, apesar de termos adquirido os espectros para todos os grupos químicos das amostras, estaremos analisando apenas o espectro de pó produzidos pelos grupos carbonila dos homopolímeros PMMA, PAA e PAPb, que se apresentam totalmente superpostos, mas que permitem a obtenção de informações esclarecedoras sobre a dinâmica molecular dos homopolímeros e os efeitos que os diferentes blocos produzem na dinâmica global do sistema.

Normalmente, à temperaturas ambientes, o grupo carbonila produz um espectro de pó ^{13}C bem definido. Com o aumento da temperatura, este espectro começa a se deformar devido à dinâmica do sítio local, que começa a promediar a interação de deslocamento químico anisotrópico, indicando detalhes da dinâmica individual e integrada dos componentes dos copolímeros em bloco, como discutiremos a seguir.

Todos espectros de ^{13}C CP em função da temperatura. Normalmente foram feitas 2048 médias, com tempo de repetição de 2 s, resultando em medidas de aproximadamente 2 para cada temperatura e até 30 horas para cada amostra.

Para a obtenção de informações mais precisas sobre a dinâmica molecular dos ramos laterais, apresentaremos os resultados obtidos com a técnica CONTRA para a região das carbonilas. Os experimentos CONTRA foram realizados a 100,5 MHz para o ^{13}C em espectrômetro Varian INOVA. Os dados foram adquiridos em uma sonda de 5 mm sob MAS em temperatura ambiente, utilizando-se pulsos de 90° para ^{13}C e ^1H de aproximadamente de $4\mu\text{s}$ (com a utilização de diferentes potências nos respectivos amplificadores), com desacoplamento de ^1H em $\gamma B_1/2\pi = 60 \text{ kHz}$. A velocidade de rotação utilizada foi de 5 kHz. O tempo de repetição foi de 2s para todas as amostras e o tempo de polarização cruzada foi de 1ms. O número total de médias foram de 5632. O espectro CONTRA obtido com $t_m = 1500 \text{ ms}$ e $t_z = 1 \text{ ms}$. As orientações do tensor de deslocamento químico utilizadas para

as simulações foram sempre as do PMMA, extraídas da referência⁸. A simulação para o movimento de *twist* refere-se a uma rotação, com um pequeno α , em torno do eixo da cadeia principal. Enquanto que o movimento de *flip* em torno da ligação C-COO, que conecta o grupo lateral à cadeia principal.

7.1 Análise dos espectros de pó dos grupos carbonila em função da temperatura

A Figura 7.1 reúne os espectros de pó de ^{13}C obtidos para os homopolímeros PMMA e PAA, e para dois copolímeros sem a presença de PAPb (75/25/00 e 50/50/00), em função da temperatura. Para a amostra PMMA, figura 7.1a, pode-se observar, na região entre 100 a 260 ppm, um espectro de pó bem definido à temperatura ambiente com simetria axial e parâmetros de deslocamento químico bem determinados ($\sigma_{xx} = 268 \text{ ppm}$, $\sigma_{yy} = 150 \text{ ppm}$ e $\sigma_{zz} = 112 \text{ ppm}$)¹⁴.

Ainda no caso do PMMA, para temperaturas abaixo da transição vítrea, entre 20 e 70 °C, pode-se observar que os espectros com padrão de pó bem definidos e simetria não-axial se mantêm praticamente incólumes. Estes espectros são observados quando os movimentos dos ramos laterais ocorrem com tempos de correlação médios $\tau_C > \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu\text{s}$. Para temperaturas entre 80 e 110 °C, pode-se observar uma crescente deformação nos espectros, resultante do surgimento de movimentos termicamente ativados mais rápidos da cadeia lateral e pela ação do início dos movimentos mais intensos da cadeia principal, devido à proximidade da transição vítrea, que começam também a interferir naqueles da cadeia lateral. Para que ocorram as deformações observadas, os movimentos da cadeia lateral devem ocorrer com tempos de correlação médios $\tau_C \sim \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu\text{s}$. Já para temperaturas entre 120 e 140 °C, observa-se novamente um padrão de pó, porém mais estreito do que aquele observado para temperaturas abaixo de 70 °C e com simetria axial. Esta alteração da forma dos espectros decorre da presença de uma dinâmica anisotrópica em torno de um eixo e mais rápida, com tempos de correlação médios $\tau_C < \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu\text{s}$. Para temperaturas maiores que 150 °C, o espectro começa a sofrer uma nova promediação, tendendo a uma linha estreita, que se superpõe a uma outra um pouco mais larga, indicando que já ocorrem intensos movimentos cooperativos e isotrópicos resultantes da superposição

dos movimentos da cadeia lateral e da principal, tanto com tempos de correlação médios $\tau_c \ll \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu s$, associados à linha estreita, quanto $\tau_c \sim \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu s$, relativos à linha mais larga. Toda esta discussão indica que, para todas as temperaturas utilizadas, as dinâmicas dos segmentos lateral e principal do PMMA sofrem evoluções devidas tanto à ativação térmica quanto à relaxação β (ramo lateral) e transição vítrea (cadeia principal), que se superpõem no caso do PMMA, resultando em movimentos de reorientação molecular que ocorrem com uma ampla distribuição de tempos de correlação, variando desde dinâmicas lentas ($\tau_c > (\Delta\nu_{CSI})^{-1}$), passando por dinâmicas intermediárias, e alcançando dinâmicas rápidas ($\tau_c \ll (\Delta\nu_{CSI})^{-1}$), ocorrendo superposições entre elas^{15, 19}.

No caso do PAA, figura 7.1b, a situação dinâmica é parecida, porém os efeitos da relaxação β e da transição vítrea ocorrem em temperaturas diferentes, mais baixas do que as observadas para o PMMA. Por esta razão, não observamos espectros de pó para o PAA para temperaturas próximas à ambiente, tal como observado para o PMMA, já que, neste caso, a dinâmica já é mais intensa nestas temperaturas. Um fato importante observado para os espectros de PAA, é que, acima de 80 °C, os espectros claramente demonstram a presença de uma grande distribuição de tempos de correlação, já que os espectros mostram duas componentes, uma estreita e outra larga até 140 °C, a temperatura mais alta utilizada nestes experimentos.

No caso dos espectros dos copolímeros 75/25/00 e 50/50/00, figuras 7.1c e 7.1d, a situação é mais complexa para se analisar, já que as contribuições dos grupos carbonila dos dois ramos laterais se superpõem no espectro e se manifestam com T_g 's distintas, exigindo a utilização de outros métodos de RMN com maior resolução espectral para discernir a contribuição de ambos os grupos para as características mecânicas macroscópicas do material associadas à relaxação β ^{15, 19}, tal como discutiremos nos próximos itens com a utilização da técnica CONTRA.

Um ponto importante a ser discutido envolve o fato de não se observar o pico isotrópico para o PAA na composição 75/25/00. Este efeito não deve ser atribuído à quantidade relativa de PAA no copolímero (25%), pois esta deveria ser suficiente para a observação do sinal. Este resultado indica que existe um forte contato entre as cadeias de PMMA e PAA, fazendo com que haja uma restrição no movimento das cadeias do PAA devida à presença do PMMA. Esta observação é mais importante ainda quando observamos que a isotropização da conformação do PAA puro (linha estreita observada) ocorre quando o

PMMA puro ainda é rígido. Em outras palavras, quem está definindo o comportamento dinâmico da amostra com composição 75/25/00 é o PMMA, estando esta observação de acordo com os resultados de DSC,

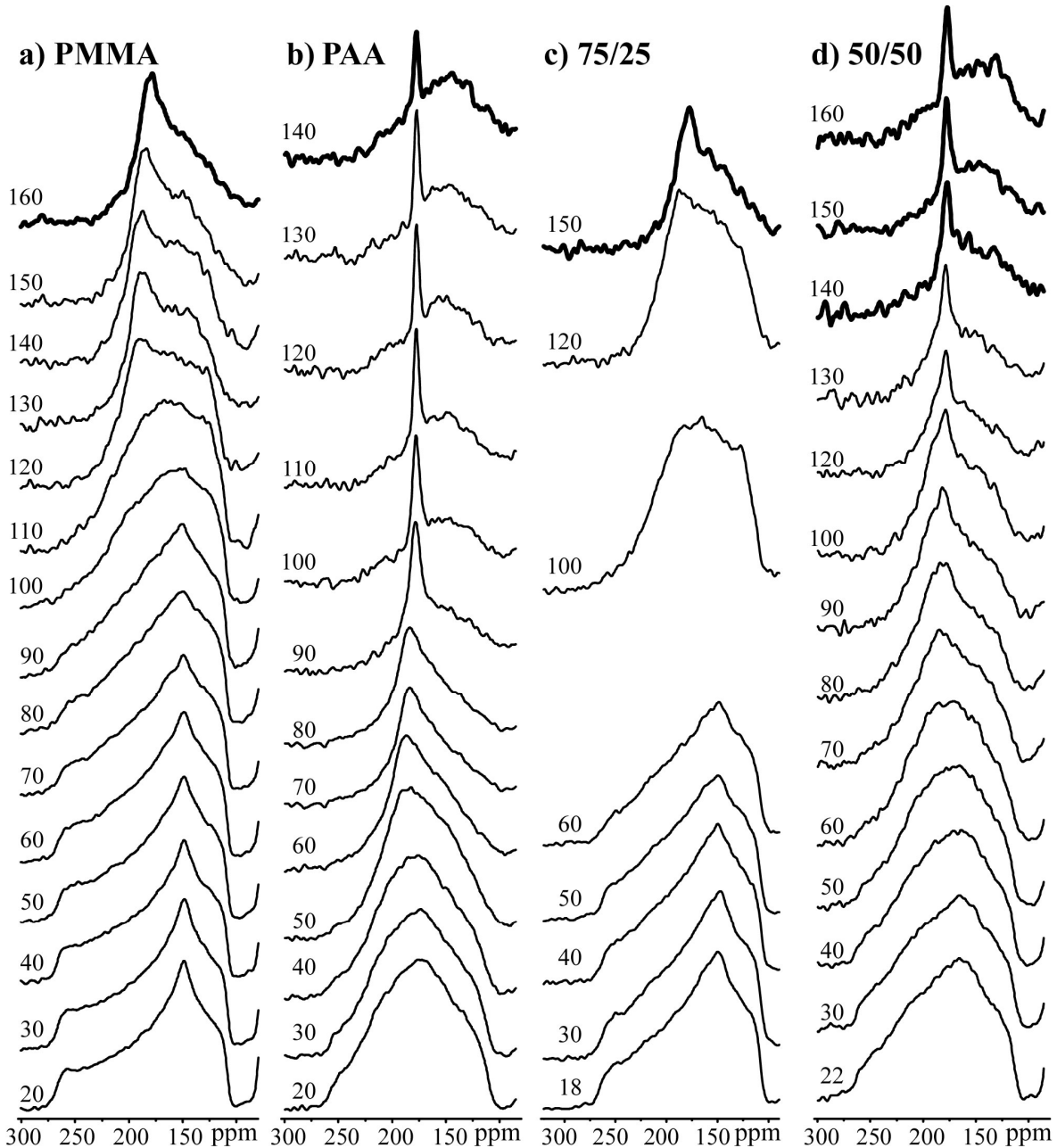


Figura 7.1: Evolução das formas de linha dos espectros de pó para as amostra PMMA, AA, 75/25/00 e 50/50/00 em função da temperatura.

A Figura 7.2 mostra a evolução dos espectros de pó referentes aos grupos carbonila do homopolímeros PMMA e PAA (superpostos) em função da temperatura para as amostras 75/25/00 e com dopagens de baixas quantidades de PAPb, 74/25/01, 72/25/03, 70/25/05). O efeito da temperatura sobre os espectros é bastante parecido, sendo mais evidente aquele observado nas mais altas temperaturas, entre 140 e 160 °C, onde pode-se notar que a

isotropização dos movimentos é mais acentuada para a amostra 70/25/5. Este resultado já era esperado, pois, como já observado por DSC, esta amostra é a que tem a menor T_g para o bloco PAA de todas estas amostras, mesmo quando comparado com a amostra sem dopagem 75/25/00.

Para o caso das amostras dopadas com baixo conteúdo PAPb, em particular a 70/25/5, podemos observar que a presença deste componente induz, aparentemente, a uma nova isolacão das dinâmicas dos blocos PMMA e PAA, visto que, o PAA volta a recuperar sua isotropização de conformação,

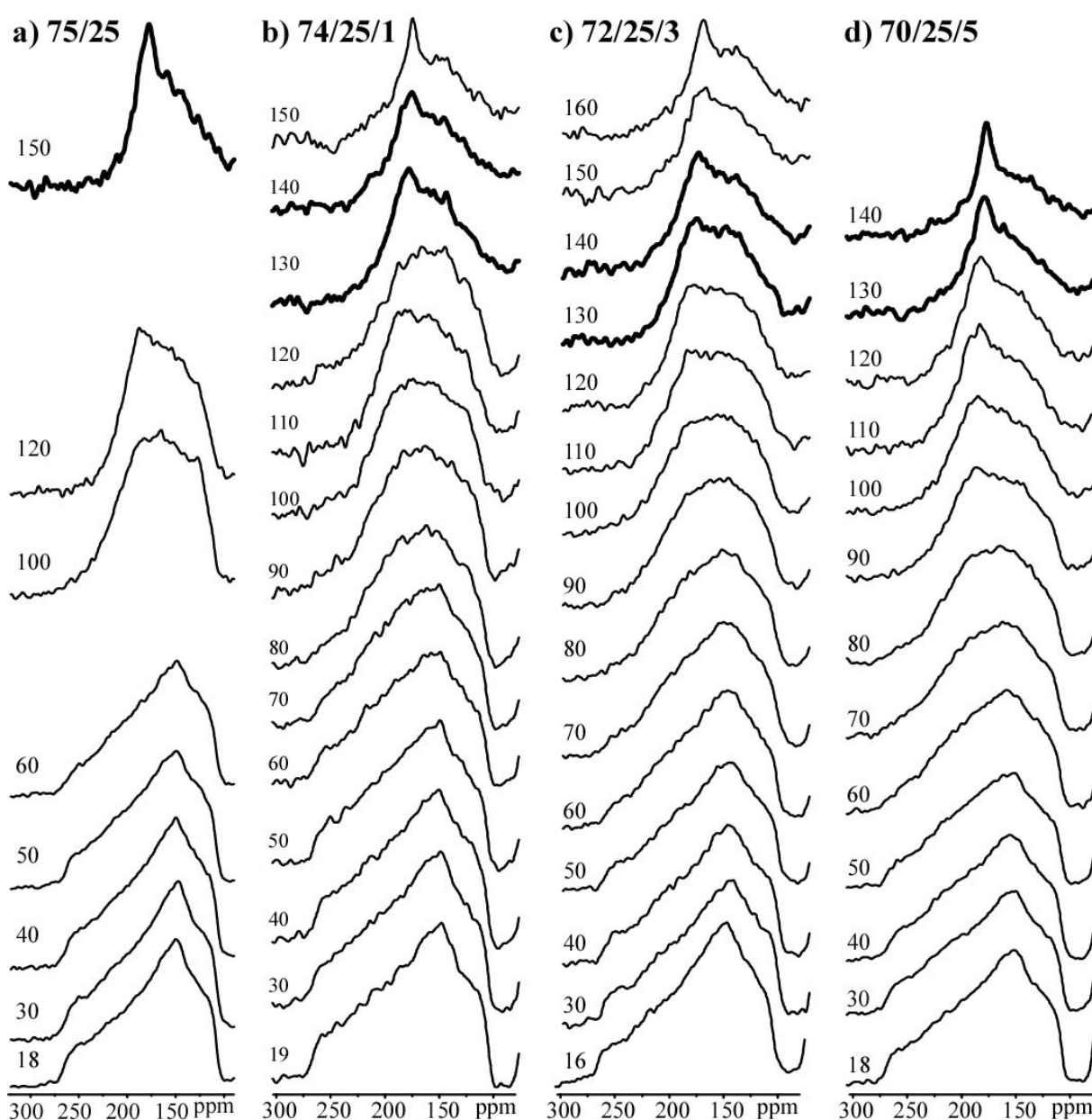


Figura 7.2: Evolução das formas de linha dos espectros de pó para as amostras 75/25, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5 em função da temperatura.

A Figura 7.3 mostra a evolução dos espectros de pó referentes aos grupos carbonila do PMMA e PAA (superpostos) em função da temperatura para as amostras 50/50 pura e com grandes quantidades de PAPb, 50/50, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30, e 50/10/40.

O efeito da temperatura sobre estes espectros é muito esclarecedor, evidenciando claramente três fatos importantes: i) uma maior quantidade de PAA (50%) na composição do copolímero ainda sem a presença de PAPb, permite uma eficiente isolação das dinâmicas moleculares dos ramos PMMA e PAA, que se mantém aparente até para as amostras 50/30/20; ii) para o caso das amostras contendo grandes quantidades de PAPb, 50/20/30 e 50/10/40, podemos observar que a presença de PAPb nestas quantidades, induz uma efetiva restrição das dinâmicas dos blocos PMMA e PAA, visto que agora, não somente a isotropização de conformação do PAA volta a ser parcialmente suprimida, como também os espectros se mantêm largos para todas as temperaturas; e iii) que a presença do PAPb na amostra confere uma dinâmica muito diferenciada aos ramos poliméricos, quando comparado com as amostras dos outros dois grupos já discutidos (amostras puras ou com baixas quantidades de PAPb), tal como já parcialmente observado por DSC. Enquanto a amostra com a menor concentração, 50/40/10, apresenta um comportamento dinâmico similar ao das amostras com baixas quantidades de PAPb, as amostras com maior quantidade mostram espectros sempre mais largos, em praticamente todo o intervalo de medidas, sendo este efeito mais evidente para a amostra 50/10/40. Para as amostras com maior quantidade de PAPb, o DSC não foi capaz de medir as T_g 's do bloco PMMA, indicando que os movimentos poderiam estar ocorrendo com uma grande distribuição de tempos de correlação devido à grande heterogeneidade dinâmica imposta pelo bloco PAPb na amostra, que acaba afetando, de forma coletiva, os movimentos de todos os blocos destes copolímeros. Através da figura 7.3, podemos observar claramente estes efeitos, onde podemos perceber a diminuição da isotropização das conformações da cadeia principal devido aos movimentos moleculares que ocorrem nas mais altas temperaturas utilizadas (140 a 160 °C) em função de movimentos muito rápidos ($\tau_c \ll (\Delta\nu_{CSl})^{-1}$), sendo este efeito mais evidente para a amostra 50/10/40. Além disso, observa-se a intensificação de movimentos com tempos de correlação menores, que são responsáveis pelas componentes mais largas dos espectros, que permitem um melhor entendimento dos resultados obtidos por DSC,

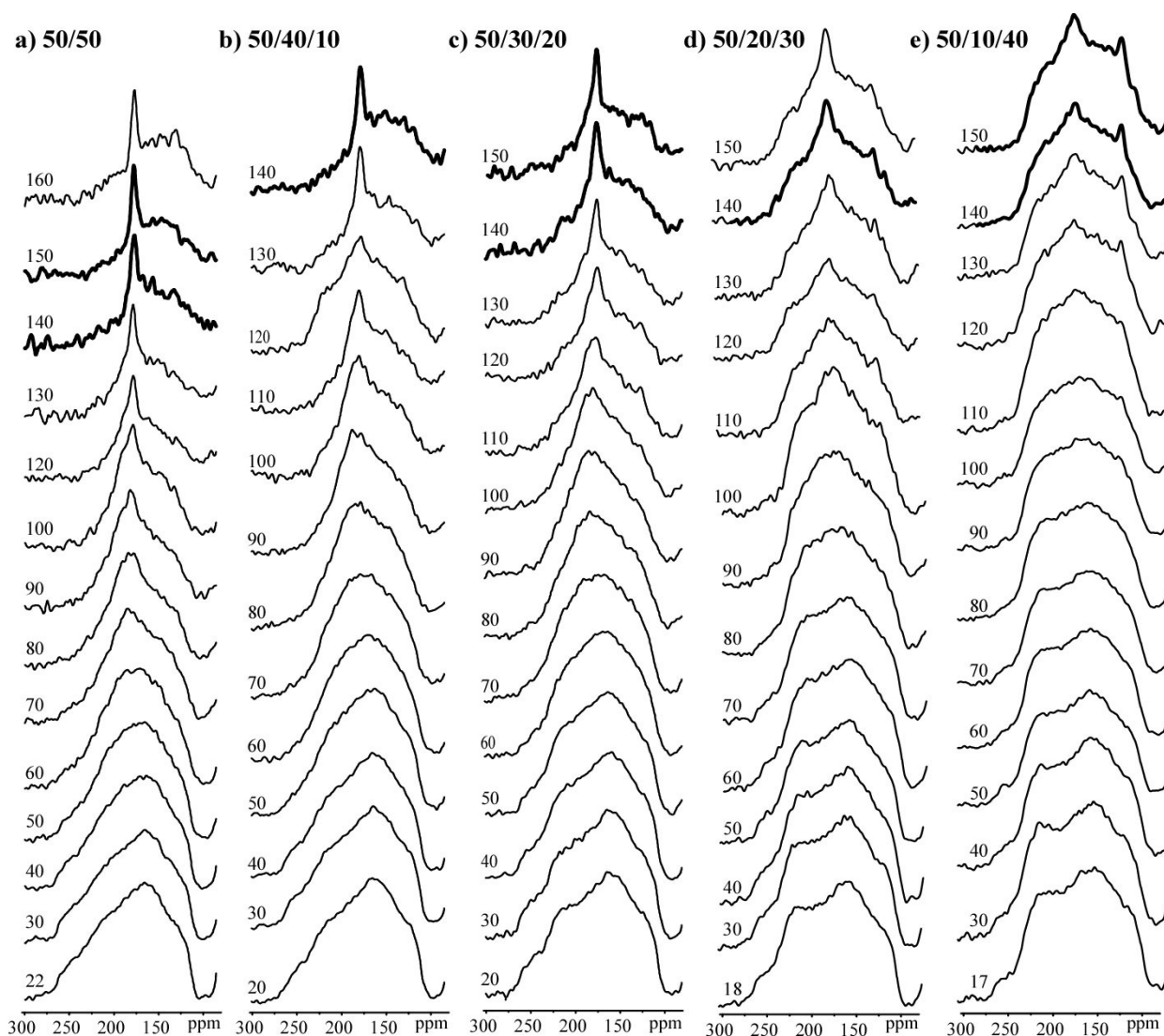


Figura 7.3: Evolução das formas de linha dos espectros de pó para as amostras 50/50, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30, e 50/10/40 em função da temperatura.

Outra forma de fundamental importância para a análise da dinâmica molecular é o estudo da dependência da largura de linha dos espectros apresentados nas figuras 7.1 a 7.3, que pode indicar a presença de processos dinâmicos que adicionam mobilidade reorientacional suficiente para a promediação da interação deslocamento químico anisotrópico. No caso de polímeros em geral, ocorre um intenso estreitamento de linha devido à relaxação vítrea, que induz movimentos reorientacionais moleculares rápidos, com tempos de correlação médios $\tau_c \ll \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu s$. A largura de linha pode ser avaliada de duas formas distintas. A mais tradicional é a medida da largura de linha à meia altura, $\Delta\nu_{1/2}$. No entanto, esta estimativa da largura de linha não é muito adequada para avaliar o estreitamento de linha observado nas figuras 7.1 a 7.3, já que ocorre uma composição de espectros

promediados por dinâmicas moleculares que ocorrem com diferentes escalas de tempo. Deste modo, para poder avaliar os efeitos de estreitamento mais efetivos, com tempos de relaxação menores, medimos a largura de linha a 2/3 da altura máxima dos espectros, denominada $\Delta\nu_{2/3}$. Como pode-se observar nas figuras 7.1 a 7.3, ocorrem estreitamentos de linha pronunciados no contorno das relaxações vítreas dos componentes individuais dos copolímeros em bloco. Por esta razão, para melhores comparações, apresentamos o comportamento das larguras de linha dos espectros $\Delta\nu_{1/2}$ e $\Delta\nu_{2/3}$ em função da temperatura normalizada T/T_G , usando sempre como referência a temperatura de transição vítrea do PMMA $T_G = 120$ °C, Figuras 7.4 e 7.5. Em função desta escolha, os estreitamentos de linha que ocorrem devidos às transições vítreas do PAA e PAPb, ocorrem para $T/T_G < 1$.

A figura 7.4 apresenta as medidas de $\Delta\nu_{1/2}$ e $\Delta\nu_{2/3}$ em função da temperatura normalizada T/T_G para os homopolímeros PMMA e PAA e para os copolímeros com baixo conteúdo de PAPb, 74/25/1, 73/25/3 e 70/25/5. A figura 7.5 apresenta as mesmas dependências para os para os copolímeros sem PAPb, 50/50/00, e com grande conteúdo de PAPb, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30 e 50/10/40.

A partir da figura 7.4 mostra claramente que, tanto para os homopolímeros quanto para os copolímeros com baixo conteúdo de PAPb, que as transições vítreas ocorrem de forma bem definida, com um rápido estreitamento de linha em torno de $T/T_G = 1$, indicando que este processo de relaxação ocorre com uma distribuição de tempos de correlação relativamente estreita,

No caso da figura 7.5, podemos observar que o processo de estreitamento de linha ocorre de forma mais lenta em função da temperatura, exceto para a amostra tomada como referência 50/50/00, sendo este efeito mais evidente para as amostras com maiores quantidades de PAPb, comprovando o efeito já observado na discussão sobre alteração da forma de linha *versus* temperatura e sobre os termogramas de DSC, indicando, novamente, que o processo de transição vítrea, superposto à relaxação β , ocorre com movimentos de reorientação molecular com grande distribuição de tempos de correlação, que resultam do complexo acoplamento dos diferentes blocos do copolímero⁴⁰.

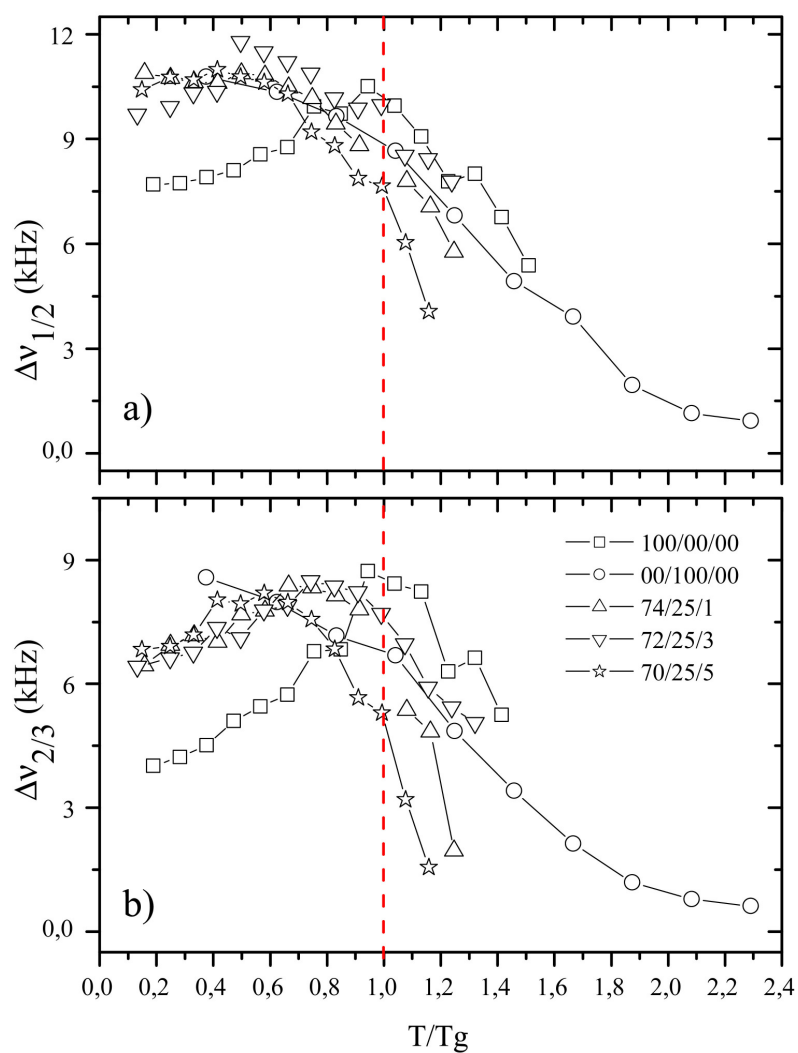


Figura 7.4: $\Delta\nu_{1/2}$ e $\Delta\nu_{2/3}$ em função da temperatura normalizada T/T_g para os homopolímeros PMMA e PAA e para os copolímeros com baixo conteúdo de PAPb, 74/25/1, 73/25/3 e 70/25/5.

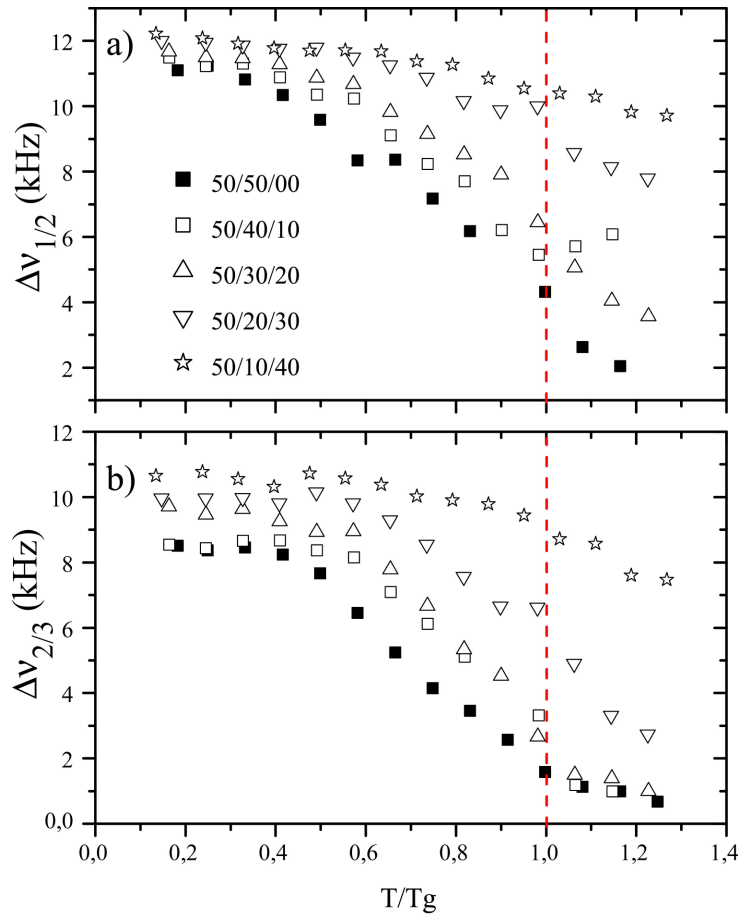


Figura 7.5: $\Delta v_{1/2}$ e $\Delta v_{2/3}$ em função da temperatura normalizada T/T_G para os copolímeros sem PAPb 50/50/00 e com grande conteúdo de PAPb, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30 e 50/10/40.

7.3 Análise dos espectros de pó dos grupos α , β , γ e δ em função da temperatura

As análises de forma e largura de linha feitas nos dois itens anteriores foram dedicadas exclusivamente aos grupos carbonila, já que esta tese tem como um dos enfoques principais a dinâmica do ramo lateral, relaxação β , que está envolvida diretamente com as características mecânicas macroscópicas dos materiais estudados. Deste modo, todas as análises acabaram sendo contaminadas pela intensa dinâmica das cadeias principais, predominantemente definida pela transição vítrea, resultando em movimentos coletivos tanto da cadeia principal quanto do ramo lateral. Para podermos fazer uma análise mais clara sobre a dinâmica das cadeias principais, apresentamos na Figuras 7.6 as evoluções dos espectros de pó referentes aos grupos químicos pertencentes às cadeias principais, α , β , γ e δ , em função da temperatura. Nestas duas figuras podemos observar efeitos similares aos já discutidos nos dois itens anteriores. Enquanto que para os homopolímeros e copolímeros em bloco com baixa quantidade de PAPb a transição vítrea induz a um rápido estreitamento de linha, para o copolímeros com alta quantidade de PAPb a transição vítrea resulta em estreitamentos de linha que envolvem grandes intervalos de temperatura. Estes resultados indicam, mais uma vez, e agora de forma mais especificamente associada às cadeias principais, que a presença de grandes quantidades de PAPb e da presença de três blocos induzem a uma dinâmica complexa e muito heterogênea, com ampla distribuição de tempos de correlação,

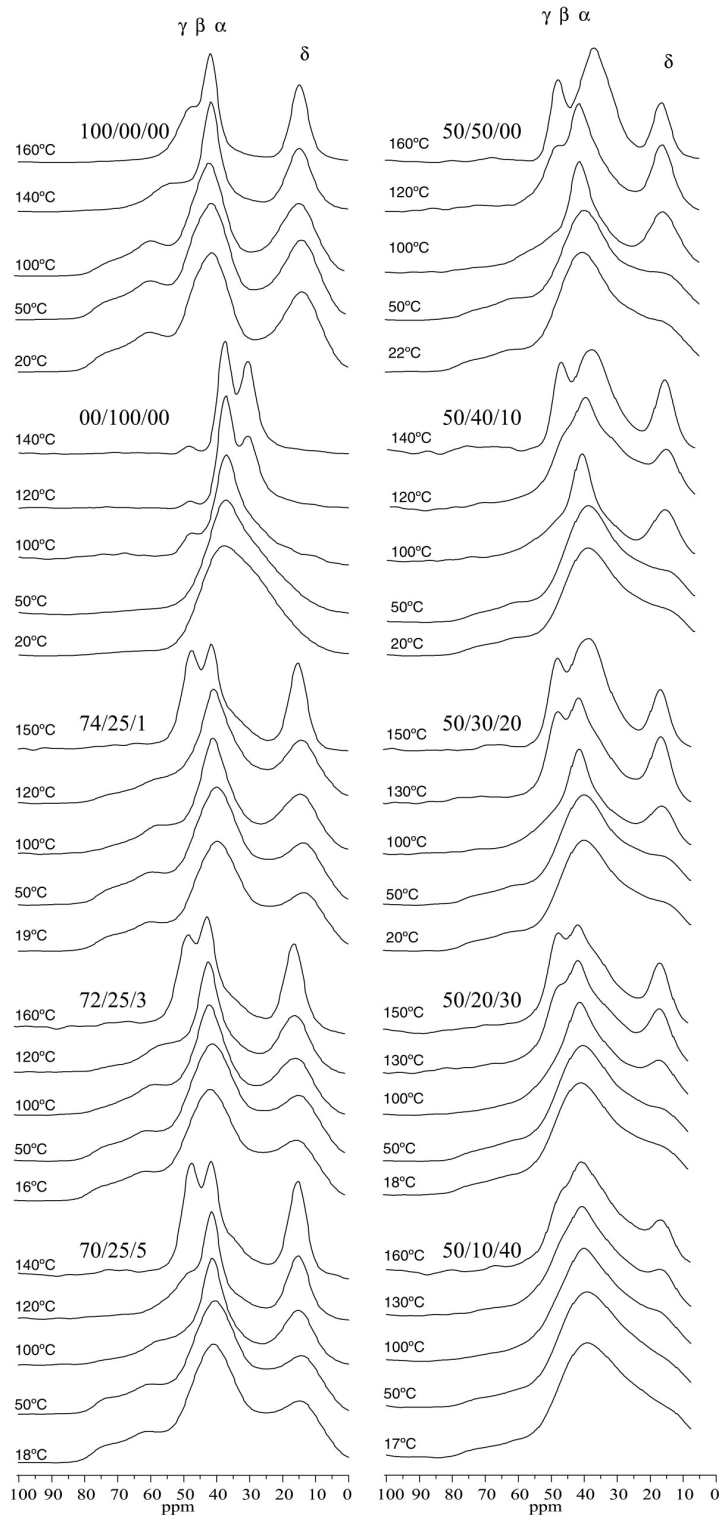


Figura 7.6: Evolução das formas de linha dos espectros de pó em função da temperatura para as amostras 75/25/00, 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5 e b) 50/50, 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30, e 50/10/40.

7.4 Experimento ^{13}C CONTRA

Como a técnica CONTRA exige experimentos muito longos, foram estudadas apenas as amostras 100/00/00, 70/25/5 e 50/10/40, como indicadoras da ocorrência da relaxação β em sua plenitude, de uma pequena supressão da mesma para pequenas quantidades de PAPb, e de uma grande supressão desta relaxação para grandes quantidades de PAPb, respectivamente.

A figura 7.8 apresenta os resultados obtidos com a utilização da técnica CONTRA para o grupo carbonila do homopolímero PMMA. Esta curva apresenta um resultado já esperado^{15, 16, 19}, composta por duas contribuições associadas tanto ao *flip* (180°) quanto ao *twist* de pequeno ângulo do ramo lateral. Estes dois movimentos ocorrem, à temperatura ambiente, na escala de tempo de dezenas de milisegundos ($\tau_C \gg \Delta\nu_{DQA}^{-1} \sim 50 \mu s$). Os movimentos de *twist* ocorrem em torno de um ângulo médio de 6° , com uma distribuição gaussiana em torno dele da ordem $\pm 5^\circ$. Os experimentos CONTRA e similares não oferecem resolução para a determinação da distribuição dos ângulos de *flip*, indicando-se apenas o seu valor principal de 180° , sem indicação de distribuição. Os percentuais de grupos carbonila efetuando os movimentos reorientacionais de *flip* e *twist* dentro da escala de tempo observada pela técnica CONTRA (ms-s) correspondem a 50 e 34%, respectivamente,

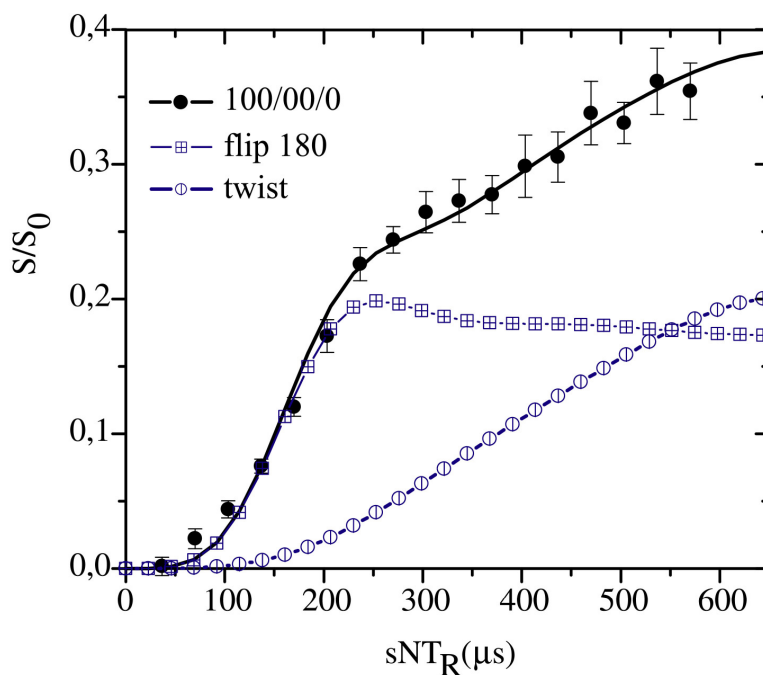


Figura 7.7: Resultado experimental (símbolo preto) e calculado (símbolos em branco) para o grupo lateral COO do PMMA. Temperatura de 25°C o experimento CONTRA foi adquirido com frequência de rotação, $\nu_r = 5$ kHz.

No experimento CONTRA, a amplitude das reorientações durante t_m é determinada através da variação da duração de Nt_r , que é o período de evolução sob a anisotropia do deslocamento químico reintroduzida. Quanto menor for o ângulo de reorientação, menor é o aumento na intensidade de *exchange* normalizada $\Delta S/S_0$ com Nt_r .

A figura 7.8 apresenta os resultados obtidos com a utilização da técnica CONTRA para os grupos carbonila das amostras 70/25/5 e 50/10/40. Estas curvas apresentam resultados similares aos já discutidos (figura 7.7), sendo compostas também por duas contribuições associadas tanto ao *flip* quanto ao *twist* do ramo lateral,

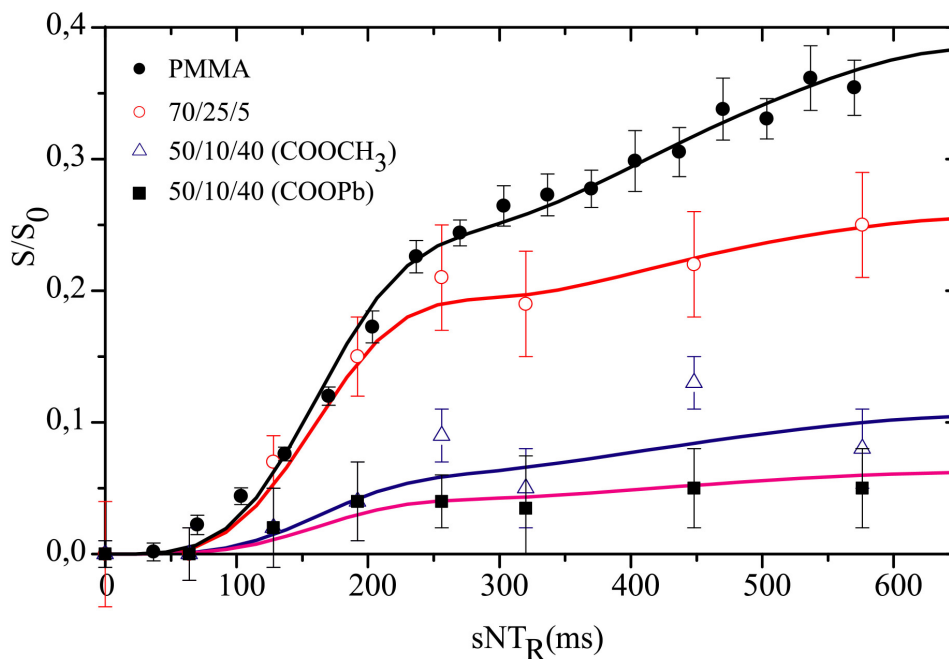


Figura 7.8: Resultado experimental (símbolos) e calculado (linhas) para o grupo lateral COO dos copolímeros a base de PMMA. Temperatura de 25°C o experimento CONTRA foi adquirido com frequência de rotação, $\nu_r = 5$ kHz.

Pode-se facilmente observar que, enquanto o movimento do ramo lateral do copolímero 70/25/5 apresenta uma relaxação β ligeiramente suprimida (redução da intensidade da curva CONTRA), quando comparada àquela observada para o homopolímero PMMA, esta mesma medida indica uma intensa supressão da relaxação β para a amostra 50/10/40. Estes resultados confirmam, com a utilização de um método experimental capaz de detectar a dinâmica de um grupo químico bem definido da amostra, que, de fato, ocorre a supressão da relaxação β em diferentes proporções, sendo este efeito mais drástico para maiores quantidades relativas de PAPb, confirmando as conclusões obtidas com outros métodos macroscópicos (DSC e DMTA) ou menos precisos de RMN. Para as simulações das curvas observadas para os copolímeros foram utilizadas as mesmas distribuições de ângulos de *flip* e *twist* do ramo lateral encontradas para o PMMA, porém utilizando diferentes percentuais de grupos carbonila efetuando os movimentos reorientacionais, tal como sumarizado na Tabela 7.1

Tabela 7.1: Fração dos movimentos do grupo COO

Amostra	<i>Flip</i> (%)	<i>Twist</i> (%)
PMMA	34%	50%
70/25/5	30%	25%
50/10/40	8%	15%

7.5 Conclusão

Concluimos que a partir do espectro CP em função da temperatura, as dinâmicas dos segmentos lateral e principal do PMMA sofrem evoluções devidas tanto à ativação térmica quanto à relaxação β (ramo lateral) e transição vítrea (cadeia principal), que se superpõem no caso do PMMA, resultando em movimentos de reorientação molecular que ocorrem com uma ampla distribuição de tempos de correlação, variando desde dinâmicas lentas ($\tau_c > (\Delta v_{CS1})^{-1}$), passando por dinâmicas intermediárias, e alcançando dinâmicas rápidas ($\tau_c \ll (\Delta v_{CS1})^{-1}$), ocorrendo superposições entre elas. Para o PAA a situação só difere na temperatura da relaxação β e transição vítrea, sendo esta a razão de não se observar um padrão de pó a temperatura ambiente. Já os copolímeros com dopagens de baixas quantidades de PAPb, o efeito da temperatura sobre os espectros é bastante parecido, sendo mais evidente aquele observado nas mais altas temperaturas, onde ocorre a isotropização do espectro. Para as amostras contendo grandes quantidades de PAPb, 50/20/30 e 50/10/40, observou-se que a presença de PAPb nestas quantidades, induz uma efetiva restrição das dinâmicas dos blocos PMMA e PAA, visto que agora, não somente a isotropização de conformação do PAA volta a ser parcialmente suprimida, como também os espectros se mantêm largos para todas as temperaturas, onde a presença do PAPb na amostra confere uma dinâmica muito diferenciada aos ramos poliméricos, quando comparado com as amostras dos outros dois grupos (amostras puras ou com baixas quantidades de PAPb), tal como já parcialmente observado por DSC.

E pelo experimento CONTRA mostrou que a curva do PMMA apresenta um resultado composta por duas contribuições associadas tanto ao *flip* (180°) quanto ao *twist* de pequeno ângulo do ramo lateral que correspondem a 50 e 34%, respectivamente. E vimos que movimento do ramo lateral do copolímero 70/25/5 apresenta uma relaxação β ligeiramente suprimida, também uma intensa supressão da relaxação β para a amostra 50/10/40. Indicando movimentos reorientacionais do grupo lateral de alto e pequenos ângulos ocorrem para estes polímeros estudados, sendo que as amostras PMMA e 70/25/5 foram analisadas por DMTA e apresentaram a relaxação β a temperatura ambiente.

Capítulo 8 Potencial emprego dos copolímeros tribloco como materiais dedicados à proteção radiológica

8.1. Introdução

A radiação de raios-x está enormemente presente em grande parte das atividades dos setores da medicina, odontologia, aeroportos, entre inúmeros outros, sendo sempre necessária a utilização de proteção radiológica, principalmente para as pessoas que atuam nestas áreas. Por este motivo, novos materiais que promovem uma melhor proteção radiológica às pessoas estão sempre sendo desenvolvidos. Em nosso caso, os copolímeros triblocos com baixa quantidade de PAPb (até 5%) e, conseqüentemente, com boas propriedades mecânicas, apesar de não terem se mostrado interessantes para aplicações ópticas, já que nesta faixa de concentração de PAPb os índices de refração não apresentaram as modificações esperadas, permitiram uma redução de até 50% dos raios-x incidentes.

8.2 Medidas de atenuação dos raios-X

Os experimentos de absorção de raios-x foram realizados em um difratômetro *Leybold 55490*, instalado nos Laboratórios de Ensino do IFSC-USP. A corrente e a tensão utilizadas para a geração dos raios-x foram 0,1 mA e 25 kV, respectivamente, e o filtro utilizado foi de Zircônio.

Estes experimentos foram feitos de forma bastante elementar, medindo-se apenas a intensidade do feixe sem a presença da amostra, I_0 , e com a presença da mesma em seu caminho, I . Deste modo, medimos a atenuação da intensidade do feixe de raios-x na forma de um decréscimo exponencial dado por $I = I_0 e^{-\mu d}$, sendo d a espessura do material polimérico

percorrido pelo feixe. Definimos também a transmissibilidade do material, $T = I/I_0$, que nos gráficos foi apresentada de forma percentual.

As amostras utilizadas foram o PMMA puro (100/00/00), tomado como referência, e os copolímeros tribloco com baixas quantidades de PAPb: 74/25/1, 72/25/3 e 70/25/5.

A Figura 8.1 mostra tanto a atenuação do feixe em função da espessura das amostras estudadas, quanto a atenuação do feixe para as diferentes amostras, para uma espessura média de $d = 3,2$ mm, sendo todas as medidas de intensidade relativas ao PMMA.

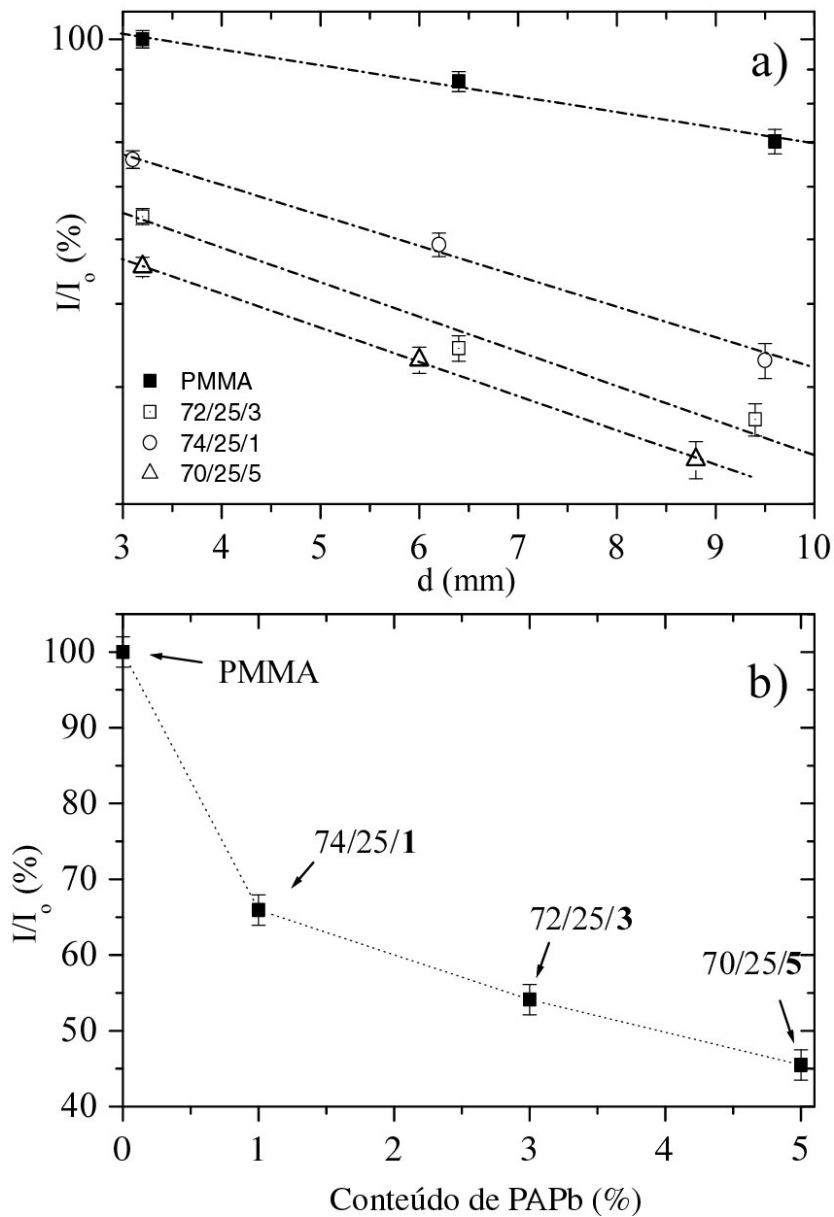


Figura 8.1: a) atenuação do feixe em função da espessura das amostras estudadas em escala logarítmica, e b) atenuação do feixe para as diferentes amostras, para uma espessura média de $d = 3,2$ mm, sendo todas as medidas de intensidade relativas ao PMMA.

A partir destes dados, ainda preliminares, vislumbramos a aplicação destes copolímeros em bloco para aplicações em proteção radiológica, visto que, mesmo com baixas quantidades de PAPb, a atenuação de raios-x já é considerável (~50%). Em função dos resultados já obtidos, estamos iniciando a preparação de novos copolímeros com quantidades de PAPb entre 5 e 20%, de modo a encontrar a maior quantidade possível de PAPb que não suprima a relaxação β , e, conseqüentemente, permita a obtenção de amostras com boas propriedades mecânicas e maior atenuação para os raios-x.

Capítulo 9 Conclusões gerais e perspectivas

Correlacionando todos os resultados e conclusões parciais de todos os experimentos realizados até então para as famílias dos homopolímeros e copolímeros a base de PMMA, obtemos sucessos para elucidar muitos eventos físico-químicos que ocorrem nestes materiais desde sua síntese até a caracterização térmica, estrutural, dinâmica e aplicações. Acompanhadas pelas técnicas de DSC, DMTA, RMN e Raios-x respectivamente.

Estes copolímeros em bloco foram sintetizados visando a obtenção de compostos para serem utilizados, tanto como lentes oftálmicas com maiores índices de refração, como materiais dedicados à proteção radiológica, sendo estas duas propriedades de emprego individual ou integrado. Este trabalho foi concluído com sucesso ao elucidar os eventos dinâmicos moleculares que ocorrem nestes materiais e suas consequências nas características mecânicas macroscópicas das amostras, desde sua síntese até a caracterização térmica, estrutural, dinâmica, incluindo potenciais aplicações, com destaque à absorção de raios-x para baixas concentrações de PAPb.

Para o estudo destes materiais, as amostras foram confeccionadas com várias composições pelos colaboradores do Instituto de Macromoléculas (IMA) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), incluindo aquelas nas formas puras contendo apenas um bloco, resultantes da combinação de dois blocos, e as triblocos, com diferentes quantidades relativas de PAPb, variando de 1 a 40%.

Para o caso individual do PMMA, a dinâmica molecular já é bem conhecida, sendo caracterizada por uma relaxação β , que envolve mais especificamente movimentos de seus ramos laterais e que ocorre dentro de um amplo intervalo de temperatura centrado em torno da ambiente, e pela transição vítrea, que envolve, predominantemente, movimentos da cadeia principal que ocorrem para temperaturas em torno de 100 °C. Devido à extensão destes dois eventos em grandes intervalos de temperatura, eles acabam se superpondo já em temperaturas abaixo de 100 °C. O fato da relaxação β ocorrer para o PMMA em torno da temperatura ambiente, confere-lhe uma de suas características mais importantes, não ser quebradiço, que permite sua utilização em vários setores industriais. Como o PMMA estudado nesta trabalho foi sintetizado especificamente para este estudo, realizamos os estudos necessários para confirmar a presença da relaxação β , fato plenamente constatado.

Devido à presença do grupo hidroxila no PAA, que permite a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os diferentes ramos laterais, a relaxação β é suprimida neste material, tornando-o quebradiço e não adequado para as aplicações desejadas. No caso do copolímero tribloco, espera-se que o PAPb também possa interferir na característica mecânica final do material, em função de sua participação na dinâmica molecular do copolímero. Estas expectativas foram plenamente confirmadas pelos estudos realizados nesta tese.

A preparação de várias amostras com diferentes quantidades relativas de PMMA, PAA e PAPb, foi realizado de modo entendermos a dinâmica molecular destes materiais, individual e coletivamente, afim de selecionar os mais indicados para as aplicações tecnológicas almejadas. Para o estudo destas amostras, utilizamos tanto técnicas de análise térmica (DSC e DMTA), que fornecem, de forma relativamente rápida, dados importantes sobre a dinâmica macroscópica, quanto métodos básicos e avançados de RMN no estado sólido, que propiciaram informações mais detalhadas sobre a dinâmica molecular. Estes estudos confirmaram que a presença do PAA, obrigatória na rota de síntese utilizada para a inserção do PAPb, é um elemento indesejável no produto final, pois ele sempre atua na supressão da relaxação β . Adicionalmente, os dados obtidos indicaram que o PAPb, em grandes quantidades, também age na supressão desta relaxação.

Esta informação pôde ser facilmente constatada pelas péssimas características mecânicas destas amostras, mostrando-se quebradiças, quando na presença de grandes quantidades de PAA e PAPb, já no processo de preparação das mesmas para os diferentes experimentos realizados. Porém, pudemos observar que esta característica mecânica está diretamente associada à supressão da relaxação β , através dos métodos experimentais empregados.

Embora a proposição destes novos materiais para a área oftálmica ter se mostrado não muito adequada, já que a quantidade de PAPb necessária para a obtenção de amostras com bons índices de refração deve ser grande (bem acima de 5%, quando elas tornam-se quebradiças), as amostras com pequenos conteúdos de PAPb (até 5%) permitiram uma redução de até 50% dos raios-x incidentes.

Em função dos resultados obtidos para a absorção de raios-x, ainda relativamente preliminares, vislumbramos a aplicação destes copolímeros em bloco para aplicações em proteção radiológica, visto que, mesmo com baixas quantidades de PAPb, a atenuação de raios-x já é considerável (~50%). Em função dos resultados já obtidos, estamos iniciando a preparação de novos copolímeros com quantidades de PAPb entre 5 e 20%, de modo a

encontrar a maior quantidade possível de PAPb que não suprima a relaxação β , e, conseqüentemente, permita a obtenção de amostras com boas propriedades mecânicas e maior atenuação para os raios-x. Por esta razão, já inciamos um processo de abertura de patente junto à Agência USP de Inovação.

Finalmente, é importante ressaltar que os estudos foram realizados por técnicas que observam detalhes da dinâmica molecular, tanto em níveis macroscópicos (DSC e DMTA), quanto moleculares (RMN). Em função da correlação dos dados experimentais obtidos, obtivemos excelentes informações básicas tanto sobre a mobilidade dos diferentes ramos que compõem os copolímeros em bloco, quanto a interação/miscibilidade entre os diferentes blocos, que afeta também a dinâmica global do sistema.

Deste modo, concluímos este trabalho de forma global, participando do processo de síntese, utilizando técnicas avançadas de RMN e de análise térmica, analisando os resultados através de simulação numérica, estudando as possíveis aplicações destes materiais, e iniciando um pedido de patente.

Referências

1. GUEDES, B. ; FILKAUSKAS, M.E. *O plástico*. São Paulo: Érica. 1986. 156 p.
2. MANO, E.B. *Introdução a polímeros*. Rio de Janeiro: Edgar Blucher. 1988. 208p.
3. MANO, E.B. *Polímeros como materiais de engenharia*. 2 ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher. 1991.
4. MARK, H.F. BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G. ; MENGES, G., (Ed.) *Encyclopedia of polymer science and technology*. 2. ed.[S.l]: Wiley-interscience,1985. 842p. (A to Amorphous Polymers, v.1).
5. DEAZEVEDO, E.R., TOZONI, J.R., SCHMIDT-ROHR, K. ; BONAGAMBA, T.J. Analysis of one-dimensional pure-exchange nmr experiments for studying dynamics with broad distributions of correlation times. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 15, p. 154506-1 - 154506-11, 2005.
6. BECKER-GUEDES, F. *Estudo da dinâmica e conformação de polímeros utilizando-se técnicas avançadas de rmn no estado sólido (exchange e double quantum)*. 2001. 163 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
7. DIAZ-CALLEJA, R., RIBES-GREUS, A. ; GOMEZ-RIBELLES, J.L. Study of structural relaxation by dynamica-mechanical methods in poly(methyl methacrylate). *Polymer*, v. 30, n. 8, p. 1433-1438, 1989.
8. SCHMIDT-ROHR, K., KULIK, A.S., BECKHAM, H.W., OHLEMACHER, A., PAWELZIK, U., BOEFFEL, C.; SPIESS, H.W. Molecular nature of the beta-relaxation in poly(methyl methacrylate) investigated by multidimensional nmr. *Macromolecules*, v. 27, n. 17, p. 4733-4745, 1994.
9. BERGMAN, R., ALVAREZ, F., ALEGRIA, A. ; COLMENERO, J. The merging of the dielectric alpha- and beta-relaxations in poly(methyl methacrylate). *Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 17, p. 7546-7555, 1998.
10. WILLIAMS, G. Dipole relaxation in polyethyl methacrylate and polyethyl acrylate as a function of frequency temperature and pressure - alpha beta and alphabeta relaxations. *Transactions of the Faraday Society*, v. 62, p. 2091-2102, 1966. doi: 10.1039/TF9666202091.

11. SERGHEI, A., HARTMANN, L. ; KREMER, F. Molecular dynamics in thin films of isotactic poly(methylmethacrylate) - revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 47-51, p. 4330-4333, 2007.
12. KUEBLER, S.C., SCHAEFER, D.J., BOEFFEL, C., PAWELZIK, U. ; SPIESS, H.W. 2d exchange nmr investigation of the alpha-relaxation in poly(ethyl methacrylate) as compared to poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, v. 30, n. 21, p. 6597-6609, 1997.
13. SCHMIDT-ROHR, K. ; SPIESS, H.W. *Multidimensional solid-state nmr and polymers*. San Diego-CA: Academic Press. 1994. 478p.
14. TOZONI, J.R. *Estudo das relaxações estruturais alfa e beta em poli(metacrilato de n-alquila) utilizando-se rmn*. 2005. 165 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.
15. BONAGAMBA, T.J., BECKER-GUEDES, F., DEAZEVEDO, E.R. ; SCHMIDT-ROHR, K. Slow ester side-group flips in glassy poly(alkyl methacrylate)s characterized by centerband-only detection of exchange nuclear magnetic resonance. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v. 39, n. 20, p. 2444-2453, 2001.
16. DEAZEVEDO, E.R., HU, W.-G., BONAGAMBA, T.J. ; SCHMIDT-ROHR, K. Centerband-only detection of exchange: Efficient analysis of dynamics in solid by nmr. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n.36, p. 8411-8412, 1999.
17. DEAZEVEDO, E.R., BONAGAMBA, T.J. ; SCHMIDT-ROHR, K. Pure-exchange solid-state nmr. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 142, n.1, p. 86-89, 2000.
18. DEAZEVEDO, E.R., HU, W.-G., BONAGAMBA, T.J. ; SCHMIDT-ROHR, K. Principles of centerband-only detectin of exchange in solid-state nuclear magnetic resonance, and extension to four-time centerband-only detection of exchange. *Journal of Chemical Physics*, v. 112, n.20, p. 8988-9001, 2000.
19. BECKER-GUEDES, F., DEAZEVEDO, E.R., BONAGAMBA, T.J. ; SCHMIDT-ROHR, K. Solid-state exchange nmr characterization of segmental dynamics in glassy poly(alkyl methacrylate)s. *Applied Magnetic Resonance*, v. 27, n. 3/4, p. 383-400, 2004.

20. LUCAS, E.F., SOARES, B.G. ; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros*. Série instituto de macromoléculas. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
21. PEREPECHKO, I. I. *An introduction to polymer physics*. Moscou: Mir Publishers, 1981.
22. BATHISTA, A.L.B.S., FARIA, G.C., TOZONI, J.R., TAVARES, M.I.B., DEAZEVEDO, E.R. ; BONAGAMBA, T.J. Estudo de copolímeros de acrilatos de chumbo por rnm de estado sólido. In: SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIAS - SBPC, 60., 2008, Campinas. *Anais...* Campinas: UNICAMP, 2008.
23. BAILEY, R.T. *Molecular motion in high polymers*. New York: Oxford University Press, 1981.
24. CANEVAROLO JR., S.V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2003.
25. LISBÃO, A.S. *Estrutura e propriedades de polímeros*. São Carlos: EdUFSCar, 2004. 168 p.. (Série apontamentos).
26. MURAYAMA, T. *Dynamic mechanical analyses of polymeric material*. New york: Elsevier, 1978. (Materials Science Monographs, 1).
27. WETTON, R.E. ; CORISH, P.J. Dmta studies of polymer blends and compatibility. *Polymer Testing*, v. 8, n. 5, p. 303-312, 1989.
28. WETTON, R.E., MARSH, R.D.L. ; VANDEVELDE, J.G. Theory and application of dynamic mechanical thermal-analysis. *Thermochimica Acta*, v. 175, n. 1, p. 1-11, 1991.
29. WETTON, R.E. Dynamic mechanical method in the characterization of solid polymers. *Polymer Testing*, v. 4, n. 2-4, p. 117-129, 1984.
30. CASSU, S.N. ; FELISBERTI, M.I. Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends. *Quimica Nova*, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
31. STEJSKAL, E.O. ; MEMORY, J.D. *High resolution nmr in the solid state*. New York-USA:University Press , 1994. 189 p.

32. SILVESTRI, R.L. ; KOENIG, J.L. Applications of nuclear magnetic resonance spectrometry to solid polymers. *Analytica Chimica Acta*, v. 283, n. 3, p. 997-1005, 1993.
33. TEIXEIRA DIAS, J.J.C. *Espectroscopia molecular: Fundamentos, métodos e aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986. 162 p.
34. SMITH, S.A., PALKE, W.E. ; GERIG, J.T. The hamiltonians of nmr: Part i. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 4, n. 2, p. 107-144, 1992.
35. SMITH, S.A., PALKE, W.E. ; GERIG, J.T. The hamiltonians of nmr: Part ii. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 4, n. 3, p. 181-204, 1992.
36. BONAGAMBA, T.J. *Supressão de bandas laterais em experimentos de rmn com rotação em torno do ângulo mágico*. 1997. 83 p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.
37. ZUCCHI, M.R. *Implementação da técnica de espectroscopia in vivo por rmn e sua aplicação na fisiologia do exercício*. 1997. 69 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.
38. FIGUEROA VILLAR, J.D. Aspectos quânticos da ressonância magnética nuclear. Rio de Janeiro: AUREMN, 2000. 85 p. (Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear. v.2.)
39. BONAGAMBA, T.J. *Espectroscopia de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear*. 1991. 141 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
40. DEAZEVEDO, E.R. *Novas metodologias de ressonância magnética nuclear para o estudo da dinâmica lenta em materiais orgânicos no estado sólido: Aplicações em polímeros e proteínas*, in Instituto de Física de São Carlos. 2001. 202 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
41. MCWEENY, R. *Spins in chemistry*. New York: Academic Press, 1970.
42. LAMB, W.E., Internal diamagnetic fields. *Physical Review*, v. 60, n. 11, p. 817-819, 1941.

43. DUNCAM, T.M. ^{13}C chemical shielding in solids. *Journal Physics Chemical Ref. Data*, v. 16, n. 1, p. 125-137, 1987.
44. KOENIG, J.L. *Spectroscopy of polymer*. Washington: American Chemical Society, 1992. 328 p.
45. BATHISTA, A.L.B.S. ; NOGUEIRA, J.S. Elementos históricos da ressonância magnética nuclear. In: JORNADA BRASILEIRA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, 7., 2002. Maringá-PR. *Anais...Maringá-PR: AUREMN*, 2002.
46. STEJSKAL, E.O., SCHAEFER, J. ; WAUGH, J.S. Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced nmr. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 28, n. 1, p. 105-112, 1977.
47. GIL, V.M.S. ; GERALDES, C.F.G.C. *Ressonância magnética nuclear: Fundamentos, métodos e aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 1012 p.
48. FREITAS, J.C.C. *Espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética multinuclear aplicada ao estudo de zeólitas*. 1994. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
49. CHANDRAKUMAR, N. ; SUBRAMANIAN, S. *Modern techniques in high-resolution ft-nmr*. New York: Springer-Verlag, 1987. 388 p.
50. HARTMANN, S.R. ; HAHN, E.L. Nuclear double resonance in the rotating frame. *Physical Review*, v. 128, n. 5, p. 2042-2053, 1962.
51. MEHRING, M. *Principles of high resolution nmr in solids*. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 1983. 342 p.
52. SARLES, L.R. ; COTTS, R.M. Double nuclear magnetic resonance and the dipole interactions in solids. *Physical Review*, v. 111, n. 3, p. 853-859, 1958.
53. LOWE, I.J. Free induction decays of rotating solids. *Physical Review Letters*, v. 2, n. 7, p. 285-287, 1959.

54. DE SOUZA, P.H. *A espectroscopia de alta resolução e relaxação em sólidos por rnm aplicada ao estudo de compostos híbridos sílica-poli(propileno glicol)-liclo4 condutores iônicos e do polímero condutor eletrônico poli(parafenileno) dopado com fecl3*. 1998. 163 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
55. BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E.M. ; POUND, R.V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, v. 73, n. 7, p. 679-711, 1948.
56. DEAZEVEDO, E.R. ; BONAGAMBA, T.J. Molecular dynamics and local molecular conformation in solid materials studied by nuclear magnetic resonance. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 1A, p. 61-74, 2006.
57. DEAZEVEDO, E.R., SAALWACHTER, K., PASCUI, O., DE SOUZA, A.A., BONAGAMBA, T.J. ; REICHERT, D. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field nmr experiments. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, n.10, p. 104505-1 - 104505-12, 2008.
58. VANVLECK, J.H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. *Physical Review*, v. 74, n. 9, p. 1168-1183, 1948.
59. CLOUGH, S. ; GRAY, K.W. Stochastic theory of nuclear magnetic resonance line in rotating solids. *Proceedings of the Physical Society of London*, v. 79, p. 457-&, 1962. doi: [10.1088/0370-1328/79/3/301](https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/3/301).
60. FENZKE, D., GERSTEIN, B.C. ; PFEIFER, H. Influence of thermal motion upon the lineshape in magic-angle-spinning experiments. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 98, n. 3, p. 469-474, 1992.
61. SCHMIDT, A., SMITH, S.O., RALEIGH, D.P., ROBERTS, J.E., GRIFFIN, R.G. ; VEGA, S. Chemical exchange effects in the nmr spectra of rotating solids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 85, n.8, p. 4248-4253, 1986.
62. BATHISTA, A.L.B.S., FARIA, G.C., TOZONI, J.R., TAVARES, M.I.B., DEAZEVEDO, E.R. ; BONAGAMBA, T.J. *Caracterização dinâmica de copolímeros de poli(metacrilato de metila) e acrilato de chumbo por dmta e rnm do estado sólido*. In: ENCONTRO DE JOVENS PESQUISADORES, 9., 2008, Campinas. *Resumos...* Campinas: IFGW, 2008.

63. KENTGENS, A.P.M., DEBOER, E. ; VEEMAN, W.S. Ultraslow molecular motions in crystalline polyoxymethylene - a complete elucidation using two-dimensional solid-state nmr. *Journal of Chemical Physics*, v. 87, n.12, p. 6859-6866, 1987.
64. GERARDYMONTOUILLOUT, V., MALVEAU, C., TEKELY, P., OLENDER, Z. ; LUZ, Z. Odessa, a new 1d nmr exchange experiment for chemically equivalent nuclei in rotating solids. *Journal of Magnetic Resonance Series A*, v. 123, n. 1, p. 7-15, 1996.
65. REICHERT, D., PASCUI, O., BONAGAMBA, T.J., BELTON, P., SCHMIDT, A. ; DEAZEVEDO, E.R. Contra: Improving the performance of dynamic investigations in natural abundance organic solids by mirror-symmetric constant-time codex. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 191, n. 1, p. 141-147, 2008.
66. DAVE, A.M. Synthesis of lead dimethacrylate. *Polymer*, v. 25, n.7, p. 1020-1022, 1984.
67. LOOK, D.C. ; LOWE, I.J. Nuclear magnetic dipole-dipole relaxation along static and rotating magnetic fields - application to gypsum. *Journal of Chemical Physics*, v. 44, n.8, p. 2995-3000, 1966.
68. DESOUZA, I.C.L., MENDES, L.G., ENGELSBERG, M. ; DESOUZA, R.E. Rotating frame proton spin-lattice relaxation in the glass transition region: A study of glycerol. *Chemical Physics Letters*, v. 264, n. 6, p. 584-588, 1997.
69. MARK, H.F., GAYLORD, N.G. ; BIKALES, N.M. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: Wiley Interscience. 1964. v. 1. 799 p.
70. SOLOMON, D.H. ; QURESHI, A. *Allyl diglycol carbonate*, in *Concise encyclopedia of polymer science and engineering*. 1996. p. 182-187.
71. FRAGA, L.A. Obtenção e caracterização de copolímeros de acrilato de chumbo. In: *Instituto de Macroloméculas*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002. p. 86.
72. VINOGRADOV, E., MADHU, P.K. ; VEGA, S. High-resolution proton solid-state nmr spectroscopy by phase-modulated lee-goldburg experiment. *Chemical Physics Letters*, v. 314, n. 3-4, p. 443-450, 1999.
73. LEE, M. ; GOLDBURG, W.I. Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1261- A1271, 1965.

74. SOUZA, A.A., *Estudo da morfologia e dinâmica molecular de filmes de meh-ppv via espalhamento de raios-x de alto e ressonância magnética nuclear do estado sólido*. 2007. 138 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

APÊNDICE A Estudo do copolímero Dietileno glicol alil bis carbonato/Ácido acrílico

A.1 Introdução

A perspectiva deste trabalho será em estudar mais um conjunto de amostra através espectroscopia de ressonância magnética nuclear no fato de ter como alvo a dinâmica da cadeia polimérica e suas relaxações. Neste capítulo serão apresentados os resultados que foram realizados neste Doutorado. As mesmas de medidas (DSC, CP-VT, VTC) que foram realizadas para o conjunto de amostras a base de PMMA foram também realizadas para os polímeros a base de CR-39, com exceção de novas metodologias de RMN aplicadas no estudo da dinâmica molecular na escala de kHz a MHz. Inserindo novas etapas de estudos da dinâmica dos copolímeros por técnicas avançadas de RMN, como a técnica Dipshift⁵⁷. Pela técnica de dipshift é possível estudar movimentos moleculares da ordem de 10 kHz, analisado através da interação dipolar heteronuclear entre os núcleos de carbono e hidrogênio. A partir dos resultados obtidos em função da temperatura, podemos determinar o tempo de correlação dos segmentos moleculares e a energia de ativação destes movimentos intermediários, como também definir a faixa da dinâmica da cadeia polimérica⁶².

Neste caso serão discriminados somente os experimentos não realizados para o conjunto de amostras a base de PMMA, tendo como objetivo apresentar um comentário breve e uma conclusão concisa sobre os resultados.

O Polímero termorrígido, Dietileno glicol bis alil carbonato (CR-39), é um excelente material para muitas indústrias (médicas, oftálmicas, etc). Este polímero tem um bom é translúcido, tem estabilidade estrutural e um alto grau de resistência ao calor, abrasão, impacto e inerte a muitos ataques químicos⁶⁹. Vários métodos estão disponíveis para preparar monômero de diglicol dialil⁷⁰. Comercialmente é fabricado reagindo o fosgene e dietileno glicol com álcool de alil na presença de um álcali tal como hidróxido de sódio (NaOH) para produzir o monômero de diglicol carbonato conforme a literatura⁷⁰. Este monômero é polimerizado pelo aquecimento na presença de um catalisador, tal como peróxido de benzoíla,

para formar o polímero. O polímero CR-39 tem sido largamente usado como um material para lentes corretivas de óculos devido a sua leveza, segurança, e qualidade óptica. O monômero geralmente é sintetizado a baixas temperaturas (40-90°C) e tem longo período de tempo de cura, quase 1 dia, por causa da natureza exotérmica da reação de polimerização⁷¹.

A.3 Dipshift da série CR e CR50 função da Temperatura

Conforme já estabelecido em capítulos anteriores, a técnica de DIPSHIFT é sensível a movimentos rápidos (até 100 MHz) das cadeias poliméricas. Dessa forma, o principal objetivo na escolha desta técnica foi a possibilidade de realizar um estudo sobre os processos de dinâmica rápida na amostra em função da temperatura. Na Figura A.1 apresentamos os dados da amostra CR-39, para três segmentos da cadeia polimérica,

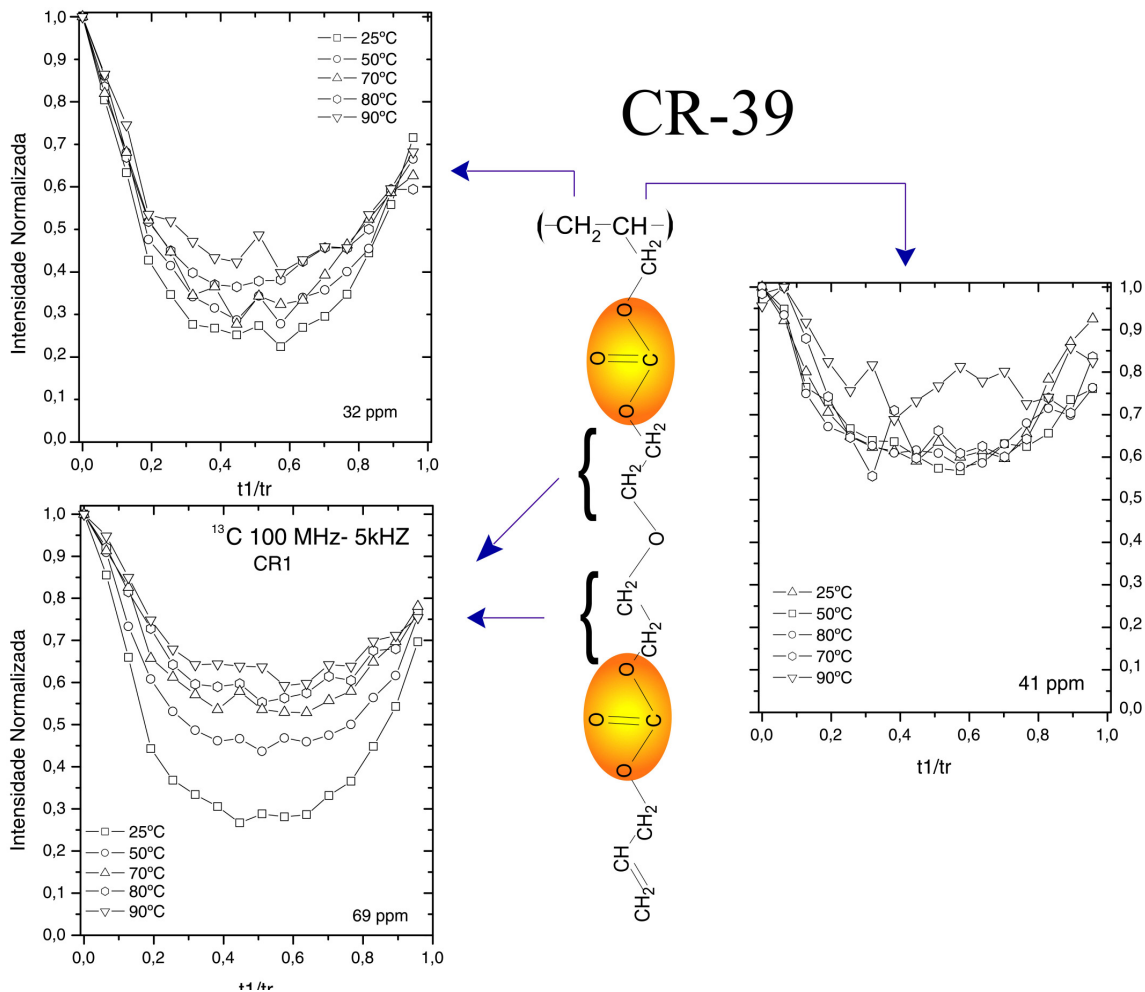


Figura A.1: Curvas de ^{13}C Dipshift dos grupos de carbonos do CR-39 em várias temperaturas.

Foi observado a baixas temperaturas há uma restrição no movimento para os grupos $\text{CH}_2\text{-O}$ e CH . Ao aumentarmos a temperatura, ambos os grupos ganham bastante mobilidade na escala de tempo de μs e ms . Indicando a presença de processo dinâmico termicamente ativado. No caso do carbono da cadeia principal CH (41 ppm) não houve mudança significativa da curva ao elevar a temperatura. Isso significa que o carbono CH permanece rígido indicando que a dinâmica é predominantemente constituída de reorientação local.

Outro ponto interessante é a comparação das curvas de regime rápido de ambos grupos de carbonos do CR-39 a temperatura ambiente 25 e 50°C (Figura A.2),

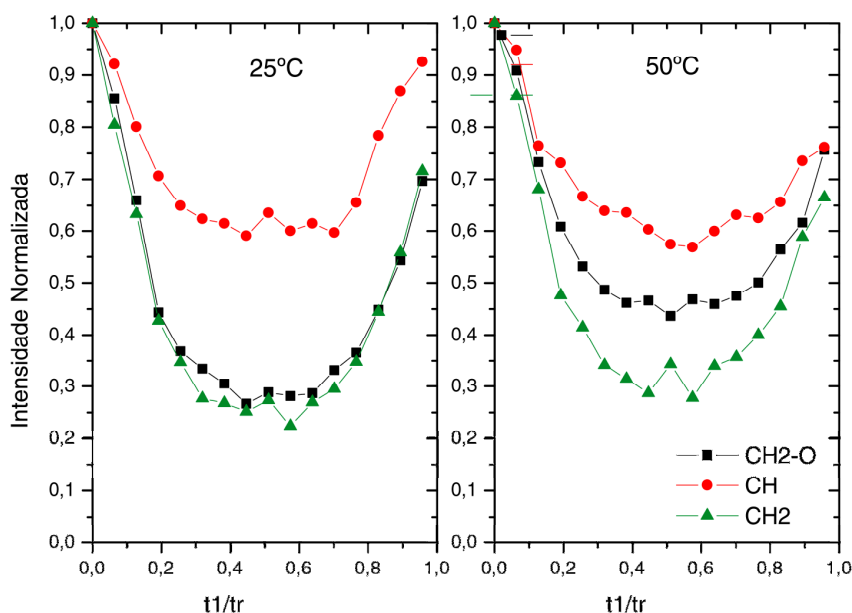


Figura A.2: Curvas de ^{13}C Dipshift dos grupos de carbonos do CR-39 em duas temperaturas.

A determinação dos tempos de correlação a partir das curvas de Dipshift foi através da Teoria Anderson e Weiss (AW). O qual pode ser considerado apenas a metade da curva de dipshift e obter o tempo de correlação para cada temperatura, veja Figura A.3

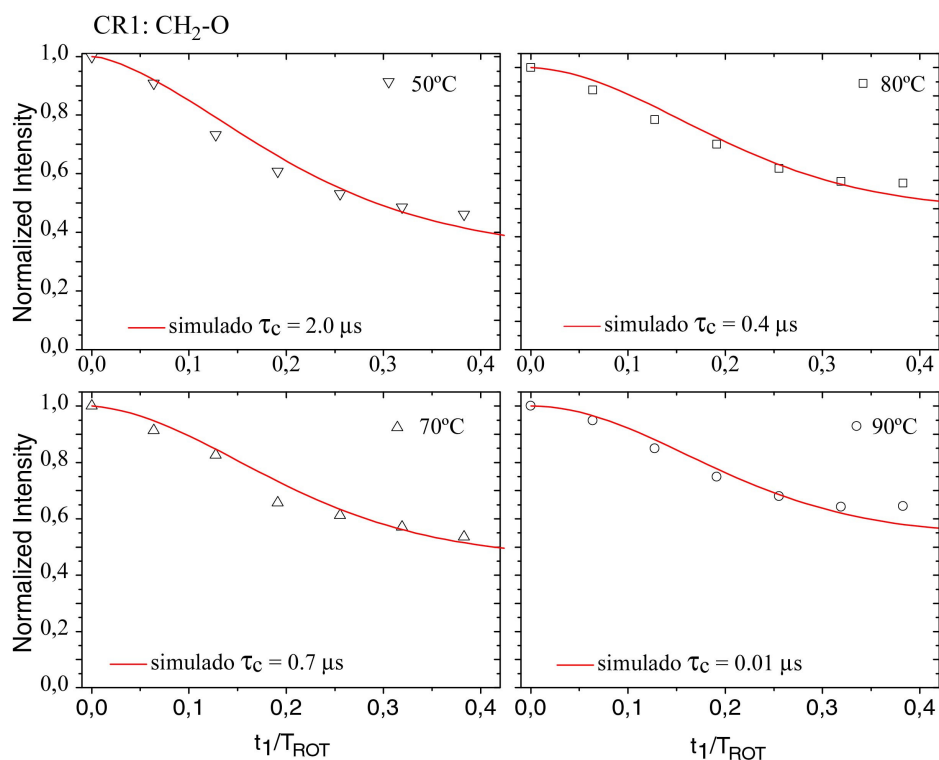


Figura A.3: Curvas de Dipshift do grupo CH₂-O do CR-39 em várias temperaturas. A linha sólida é a simulação Anderson-Weiss (AW).

Com os valores do tempo de correlação, é então confeccionado um gráfico do tipo Arrhenius ($\log \tau_c$ versus $1000/T$). Uma vez que para processos do tipo Arrhenius $\tau_c = \tau_0 e(E_a/kT)$, um gráfico deste tipo permite calcular o valor da energia de ativação do movimento de cada carbono, E_a , que neste caso é 53 ± 3 kJ/mol, bem como o valor de τ_0 (Figura A.4),

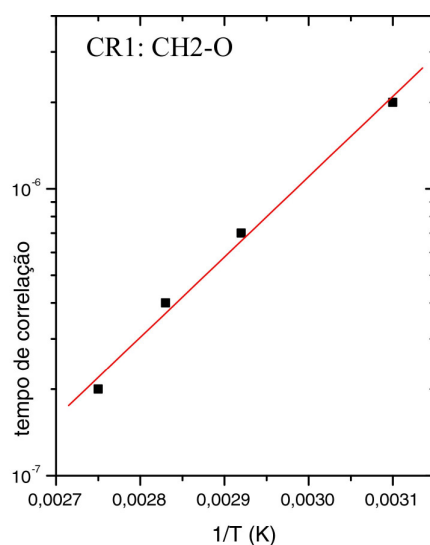


Figura A.4: Gráfico de Arrhenius do grupo CH₂-O do CR-39.

Na Figura A.5 é mostrado uma fato curioso quanto a dinâmica do CR-39 com 40% de APb, onde o grupo CH fica restrito ao movimento, que pode ser devido a presença do acrilato de chumbo, já o grupo CH₂-O em 69 ppm, tem mobilidade mesmo em temperatura ambiente, como mostrado na figura

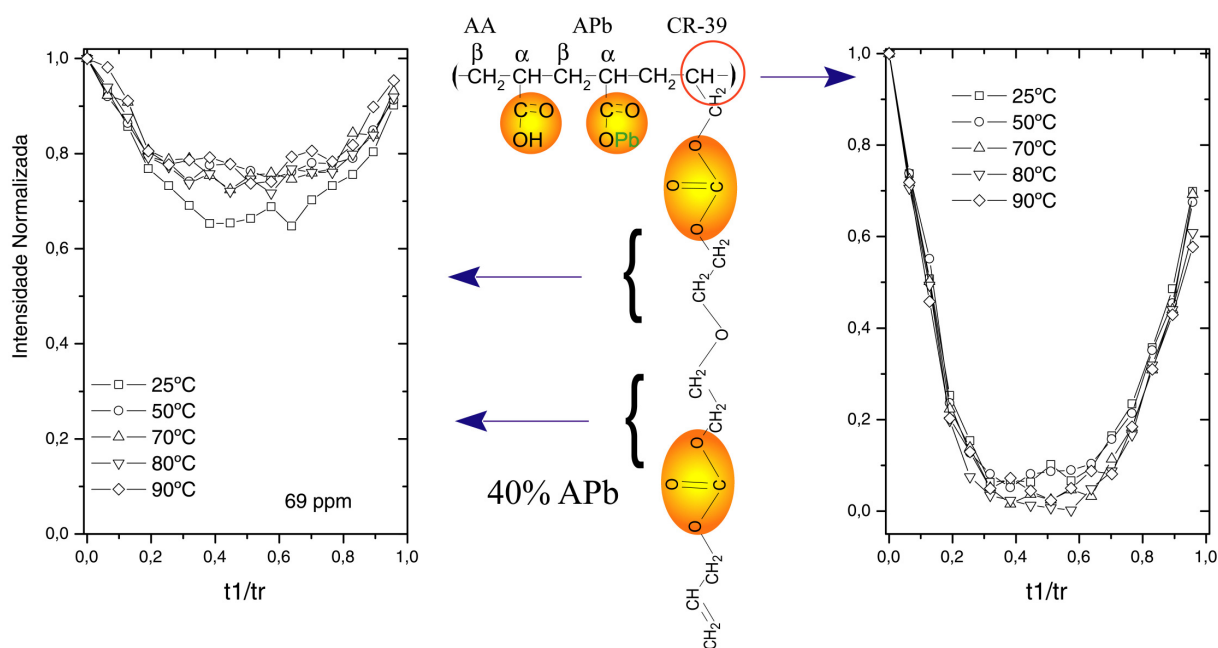


Figura A.5: Curvas de ^{13}C Dipshift dos grupos de carbonos da amostra com 40% de Pb.

A.4 Conclusão do estudo dos copolímeros a base de CR-39

Quanto as características macroscópica das amostras, o copolímero de CR-39/AA com 5% de APb formou um tipo de elastômero (goma) que deu característica visual ao copolímero; Os copolímeros formados não são materiais transparentes em comparação ao CR-39 100%; os copolímeros até 5% de APb são materiais de baixa flexibilidade; não é um material contínuo quando é inserido até 50% de ácido acrílico, tornando-se um material quebradiço; Este material com baixa conteúdo de chumbo cisalha ao submeter a uma pressão de 0,5 tonelada. O material resultante é um pó branco muito fino.

Já para as medidas de RMN por Dipshift mostrou que as curvas de dipshift de ^{13}C das amostras em função da temperatura elucidou a dinâmica destas cadeias poliméricas tanto do homopolímeros quanto dos copolímeros. Foi observado a baixas temperaturas que há uma

restrição no movimento para os grupos CH₂-O e CH do homopolímero CR-39. De forma contrária é vista para o copolímero com 40% de acrilato de chumbo, 50/10/40, onde o grupo CH₂-O tem uma mobilidade média enquanto que o grupo CH da cadeia polimérica fica totalmente restrito.

APÊNDICE B Tabelas de preparação das amostras

Tabela 1 - Composição dos copolímeros a base PMMA

Amostras	Composição		
	MMA (%)	AA (%)	PbA (%)
PMMA	100	-	-
PAA	-	100	-
PAPb	-	-	100
1% Pb	74	24	1
3% Pb	72	22	3
5% Pb	70	20	5
25% AA	75	25	-
50% AA	50	50	-
10% Pb	50	40	10
20% Pb	50	30	20
30% Pb	50	20	30
40% Pb	50	30	40

Tabela 2 - Composição dos copolímeros a base CR-39

Amostras	Composição		
	CR (%)	AA (%)	PbA (%)
CR 1	100	-	-
CR4	75	25	-
CR 5	74	25	1
CR 6	72	25	3
CR 7	7-	25	5
CR 50.3	50	50	-
CR 50.4	50	40	10
CR 50.5	50	30	20
CR 50.6	50	20	30
CR 50.7	50	10	40

(CR = baixo conteúdo de APb)

(CR50 = alto conteúdo de APb)

APÊNDICE C Sequência de Pulso PMLG

Muitas seqüências de desacoplamento nuclear para o ^1H são conhecidas e utilizadas para amostras sólidas, tais como MREV-8, BR-24, BLEW-48, Lee-Goldburg (FSLG), tem sido bem sucedido na implementação em espectrômetros de alta resolução. Estes métodos tem sido aplicados para obter espectros de ^{13}C da separação de campo local (*separated local fields*) em cristais líquidos sob condições estáticas ou MAS.

Em um trabalho realizado por Vinogradov e colaboradores foi proposto uma nova classe de experimentos LG baseado na modulação contínua de fase dos pulsos com amplitude de campo de RF constante⁷². Este método fase modulada Lee-Goldburg (*phase modulated Lee-Goldburg*)-PMLG é uma variante da técnica de desacoplamento desenvolvida por Moses Lee e Walter Goldburg⁷³ em 1965. esta técnica é capaz de cancelar o termo de ordem zero do Hamiltoniano dipolar homonuclear e consiste em se aplicar pulsos contínuos de RF fora de ressonância, frequência $\omega / \sqrt{2}$ e de fases variadas. O campo efetivo criado pela aplicação desses pulsos, mantém a magnetização orientada a um ângulo de $54^\circ 74'$ em relação ao eixo z, no espaço dos spins, simulando desta forma a condição de ângulo mágico. A vantagem deste método em comparação com outros descritos na literatura, é sua fácil implementação experimental, uma vez que o único parâmetro a ser variado durante o experimento é a fase. Ainda, essa ciclagem das fases dos pulsos é capaz de fazer com que todos os núcleos da amostra permaneçam, em média, no ângulo mágico⁷⁴.

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](#)