**ESTUDO DAS RELAXAÇÕES ESTRUTURAIS α E β
EM POLI(METACRILATOS DE N-ALQUILA)
UTILIZANDO-SE RMN**

JOSÉ ROBERTO TOZONI

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

SÃO CARLOS
2005

Tozoni, José Roberto

Estudo das relaxações estruturais alfa e beta em poli(metacrilatos de n-alquila) utilizando-se RMN.--São Carlos, 2005.
165 p.

Dissertação (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 2005

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

1.Ressonância Magnética Nuclear. 2.Polímeros.
I. Título.

Agradecimentos

Primeiramente a **Deus** por ter me criado para progredir e ser feliz, a **Jesus** pelo Evangelho e apoio em todas as horas, aos meus pais **Francisco e Maria Zilma** pelo seu amor e por terem me dado a oportunidade de reencarnar e vivenciar novas experiências, à minha esposa **Josaine** pelo seu amor, pelo seu apoio, pela sua amizade e pela sua compreensão, ao meu filho **João Victor** que foi o meu grande incentivador e aos meus **Amigos Invisíveis** que com a sua amizade sincera e apoio me ajudaram a terminar este trabalho.

Ao meu orientador e amigo **Prof. Dr. Tito José Bonagamba**, pela oportunidade concedida, pela confiança, pela orientação segura, por compartilhar as suas experiências de vida acadêmica e em RMN, pelas discussões e correções tão enriquecedoras e sábias e pela amizade compartilhada.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo** por compartilhar a sua experiência em RMN, pelo seu auxílio nas simulações dos espectros e no tratamento dos dados, pelas correções e discussões tão enriquecedoras e sábias e pela amizade compartilhada.

Ao meu amigo **Dr. Gerson L. Mantovani** por compartilhar as suas experiências de vida e em polímeros que tanto me auxiliaram a compreender os materiais utilizados neste trabalho e pela amizade compartilhada.

Aos meus amigos do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução: **Antonio Carlos Bloise Junior, Fábio Aurélio Bonk, André Luiz Bonfim Baptista, Carlos Alexandre Brasil, João Teles e Alessandro Sá** por terem me auxiliado com as

suas discussões, sugestões e pela amizade compartilhada.

Aos técnicos responsáveis pelo bom funcionamento do espectrômetro: **Edson Luiz Gea Vidoto, João Gomes da Silva, José Carlos Gazziro, e Odir Adolfo Canevarollo** que contribuíram muito para este trabalho. À secretária: **Isabel Possatto** pela atenção e auxílio na resolução dos problemas administrativos.

Aos **professores do IFSC** pelas discussões e pelas aulas repletas de sabedoria e entusiasmo.

A todos os pesquisadores que contribuíram para a ciência em todas as épocas da humanidade e que tornaram possível a realização deste trabalho.

Finalmente agradeço aos órgãos financiadores deste projeto: **CNPq, FAPESP, CAPES e FINEP.**

Resumo

O comportamento das formas de linha dos espectros de RMN estático em função da temperatura assim como os experimentos de *PURE Exchange* em uma dimensão (PUREX-1D) foram utilizados para elucidar detalhes da dinâmica molecular nos PnMA. Os experimentos PUREX-1D foram realizados na faixa de temperatura de T_g-145 °C a T_g . Nesta faixa de temperatura a dinâmica molecular dos PnMA acontece com tempos de correlação entre 500 micro e 10 milissegundos.

Utilizando simulação espectral foi demonstrado que os espectros PUREX-1D dependem tanto do tempo de correlação quanto da geometria das reorientações moleculares. Este fato também foi usado para avaliar as características dos movimentos moleculares responsáveis pela reaxação estrutural beta nos PnMA.

Foi observado que os pequenos ângulos de reorientação da cadeia principal associados com a relaxação estrutural beta aumentam com o aumento da temperatura e que os tempos de correlação do movimento podem apresentar uma larga distribuição.

Análises das formas de linha obtidas através de experimentos de polarização cruzada (CP) em função da temperatura foram realizadas para se estudar o comportamento da dinâmica molecular responsável pela relaxações estruturais alfa e beta nos PnMA.

Os experimentos CP foram realizados em uma faixa de temperaturas entre T_g-50 °C e T_g+70 °C. Nesta faixa de temperatura as figuras de linha de RMN estática são altamente dependentes da temperatura, do tamanho e do volume do ramo lateral. A dinâmica molecular dos PnMA apresentou um movimento altamente anisotrópico sendo que a isotropização da conformação do espectro induzida pelos movimentos moleculares ocorreu apenas a temperaturas muito acima da T_g , contrariando o comportamento esperado para a maioria dos polímeros amorfos.

Lista de siglas e abreviaturas.....	3
Lista de figuras.....	4
Lista de tabelas.....	14
Introdução	16
1 O fenômeno de relaxação estrutural em polímeros.....	21
1.1 Polímeros.	21
1.2 Relaxação Estrutural	23
2 Introdução a RMN em Estado Sólido	29
2.1 O fenômeno de RMN.....	29
2.1.1 Dependência da frequência de RMN com a orientação dos segmentos moleculares.....	41
2.1.2 O Hamiltoniano de spin nuclear e a frequência de RMN	41
2.1.3 Técnicas de supressão das interações de spin nuclear e de aumento da relação sinal/ruído.....	50
3 Técnicas de RMN de <i>exchange</i> em estado sólido.....	57
3.1 Movimento molecular em sólidos orgânicos.	57
3.2 RMN de <i>Exchange</i> bidimensional	57
3.3 Novas técnicas de <i>exchange</i> em estado sólido.....	75
3.3.1 <i>Pure exchange</i> (PUREX).	76
3.3.2 <i>Centerband-Only Detection of Exchange</i> (CODEX).....	86
4 Poli(metacrilatos de n-alquila) e o estudo das relaxações α e β	91
4.1 Estudo das relaxações α e β no PMMA, utilizando-se a técnica de relaxação mecânica.....	93
4.2 Estudo das relaxações α e β no PMMA, utilizando-se a técnica de relaxação dielétrica.....	94
4.3 Estudo das relaxações α e β nos PnMA.....	94
4.3.1 Estudos das relaxações α e β nos PnMA, utilizando-se a técnica de relaxação mecânica.	95
4.3.2 Estudos das relaxações α e β nos PnMA, utilizando-se a técnica de relaxação dielétrica.....	96
4.4 Mecanismo de relaxação para o PMMA através da técnica de RMN de <i>exchange</i> -2D.	98

5	Resultados e conclusões: estudo da dinâmica molecular lenta em poli(metacrilatos de n-alquila) no regime lento e sob o efeito da dinâmica no intervalo de 10 μ s a ms.	102
5.1	Sensibilidade do experimento PUREX-1D vs CPDEC, janela dinâmica e variação da forma e da largura de linha dos espectros RMN ^{13}C CPDEC.	102
5.1.1	Sensibilidade do experimento PUREX-1D vs CPDEC e a janela dinâmica.....	103
5.1.2	Variação da forma e da largura de linha dos espectros RMN ^{13}C CPDEC.....	109
5.2	Simulações dos espectros PUREX-1D.....	113
5.2.1	Simulações dos espectros PUREX-1D em função da distribuição dos ângulos de reorientação, do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}) e do tempo de correlação (τ_{C}).....	114
5.2.2	Resultados das simulações dos espectros PUREX-1D experimentais dos PnMA em função da temperatura e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico.....	125
	Conclusão e trabalhos futuros.	159
	Referências.....	161
	Apêndice I- Descrição Experimental.	165
	Apêndice II- Preparação das amostras.	165

Lista de siglas e abreviaturas

CODEX – *Centerband-Only Detection of Exchange*

CP – *Cross Polarization*

CSA – *Chemical Shift Anisotropy*

DD – *Dipolar Decoupling*

DMS – Dimetil Sulfona

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

FID – *Free Induction Decay*

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

KWW – *Kohlrausch-Williams-Watt*

LEAR – Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução

MAS – *Magic Angle Spinning*

PcHMA – Poli(metracrilato de cicloexila)

PEMA – Poli(metracrilato de etila)

PiBMA – Poli(metracrilato de isobutila)

PiPMA – Poli(metracrilato de isopropila)

PMMA – Poli(metracrilato de metila)

PnBMA – Poli(metracrilato de n-butila)

PnMA – Poli(metracrilatos de n-alquila)

PUREX – *Pure Exchange*

RF – Radiofrequência

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SEP – Sistema de Eixos Principais

S/R – Relação Sinal/Ruído

T_g – Temperatura de transição vítrea

TOSS – *Total Suppression of Spinning Sidebands*

Lista de figuras

Figura 1.1-1- Emaranhado de macromoléculas em um polímero amorfo.....	23
Figura 1.2-1- Representação mecânica do modelo de Maxwell, mola e amortecedor ligados em série.....	24
Figura 1.2-2- Representação mecânica do modelo Viscoelástico Linear Geral.....	24
Figura 2.1-1- Autovalores da energia de um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético $\vec{B}$	30
Figura 2.1-2- Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno de um campo magnético $\vec{B}_0$	31
Figura 2.1-3- Magnetização resultante ao longo do campo magnético $\vec{B}$ (a) momento magnético, $\vec{\mu}_i$ (b) magnetização resultante, $\vec{M}_0$	33
Figura 2.1-4- (a) A precessão da magnetização nuclear induzindo uma tensão alternada nos terminais da bobina ao redor da amostra, (b) forma da tensão alternada (c) Transformada de Fourier do sinal de tensão alternada.....	36
Figura 2.1-5- (a) Relaxação transversal e Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal; (b) FID e (c) Transformada de Fourier.....	38
Figura 2.1-6- Relaxação longitudinal e variação temporal de M_z após um pulso de π (a) vetor magnetização ao longo da direção z ; (b) evolução temporal da magnetização.....	41
Figura 2.1.2-1- Representação dos núcleos 1 e 2, com os momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , distanciados de r e formando um ângulo θ com o eixo Z.....	43
Figura 2.1.2-2- Espectro de pó mostrando o acoplamento dipolar.....	46
Figura 2.1.2-3- Registro da experiência de Arnold et al, que mostra os sinais de ressonância magnética dos núcleos ^1H do álcool etílico.....	47
Figura 2.1.2-4- Tipos de espectro de pó devido à anisotropia de deslocamento químico com simetria: a) cúbica; b) axial ($\sigma_{\perp} < \sigma_{\parallel}$); c) rômbica ($\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$).....	49
Figura 2.1.3-1- Efeito do desacoplamento heteronuclear. Devido à rápida rotação do momento magnético do núcleo I, o seu campo dipolar local, $\vec{B}_{dip}$, é reduzido em média a zero no sítio do núcleo S.....	50
Figura 2.1.3-2- Experimento de Polarização Cruzada.....	53

Figura 2.1.3-3- Níveis de energia: a) Referencial de Laboratório e b) Referencial Girante.....	54
Figura 2.1.3-4:- a) Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, $\vec{B}_0$, sob a condição de ângulo mágico; b) Pela rotação em torno do ângulo mágico o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a $54,74^\circ$, $\langle\theta_{12}\rangle = \langle\theta_{34}\rangle = 54,74^\circ$ sendo que $\theta_{12} \neq \theta_{34}$	56
Figura 3.2-1- Representação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) com os eixos principais do tensor deslocamento químico do ^{13}C do grupo carboxila. No grupo lateral do PMMA σ_{33} é perpendicular ao plano COO, que também é definido pelos eixos Y_{SM} e Z_{SM} do sistema de eixos molecular (SM). O σ_{11} do SEP faz um ângulo de 27° com Z_{SM} , que define o eixo da ligação C-C o qual conecta o grupo lateral à cadeia principal no PMMA.....	59
Figura 3.2-2- Espectro de pó simulado do ^{13}C do grupo carboxila no PMMA com os respectivos parâmetros tensoriais. (a) Valores principais do tensor deslocamento químico, conforme aparecem no espectro. (b) Nova definição dos valores principais considerando-se ω_{iso} como referência (0 ppm). As definições dos parâmetros de anisotropia, δ , e de assimetria, η , são mostradas entre as figuras.....	59
Figura 3.2-3- Espectros experimentais de RMN de ^{13}C do grupo carboxila do a)PcHMA e do b)PEMA em função da temperatura, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico.....	60
Figura 3.2-4- Diagrama que mostra a ocorrência de movimentos lentos de <i>exchange</i> entre dois picos: (a) resultado de um experimento de <i>exchange</i> 1D; (b) resultado de um experimento de <i>exchange</i> 2D e (c) mesmo que o anterior indicando como se formam os novos picos, vista de cima.....	62
Figura 3.2-5- Princípio de um experimento de <i>exchange</i> para detectar reorientações por movimentos lentos (períodos de 1 ms a 10 s). A frequência com a sua dependência angular é medida em dois períodos de tempo t_1 e t_2 , separados pelo tempo de mistura t_m . Os tempos característicos para cada etapa estão definidos na figura.....	63

Figura 3.2-6- Reorientação molecular manifestando-se no sinal de *exchange* 1D com excitação seletiva de uma frequência $\omega(\theta_1, \phi_1)$ de um espectro de pó. Depois do tempo de mistura a banda selecionada se distribui em frequências $\omega(\theta_2, \phi_2)$ 64

Figura 3.2-7- Espectros de *exchange* 2D para quatro ângulos de reorientação distintos: 0° , 30° , 60° e 90° . Um padrão diagonal é observado quando não ocorre movimento, porém quando ocorre movimento o espectro 2D apresenta sinais fora da diagonal, apesar de as projeções do espectro de pó 1D ao longo de ω_1 e ω_2 não se modificarem.....65

Figura 3.2-8- Definição dos ângulos de Euler α, β e γ (a) que determinam a orientação relativa entre o Sistema Molecular (SM) e o Sistema de Eixos Principais (SEP) e uma transformação esquemática (b).....67

Figura 3.2-9- Distribuições RAD para vários valores de σ_D70

Figura 3.3.1-1 Espectros de *exchange* 2D para o DMS. (a) Espectro obtido com o experimento de *exchange* convencional, (b) espectro obtido com o experimento PUREX 2D e (c) simulação do espectro de *exchange* sem o sinal diagonal. Além do sinal diagonal o experimento PUREX elimina os artefatos relacionados a essa contribuição.....77

Figura 3.3.1-2- Sequências de pulsos necessárias para obtenção do sinal PUREX 1D. (a) Sequência de pulsos para o sinal de *exchange* modulado por $\cos(\omega_1\tau - \omega_2\tau)$, chamado de *S*. (b) Sequência de pulsos para o sinal de referência, chamado de *S*₀. (c) Espectro PUREX1-D do grupo carboxila do PEMA, experimental e simulado. Muda-se de (a) para (b) apenas invertendo-se os períodos t_m e t_z no que diz respeito à sua duração. Dessa forma os fatores de relaxação durante as sequências são sempre os mesmos. O ciclo de fases indicado em (a) deve ser aplicado em duas aquisições sucessivas. Com isso e manipulando-se os sinais de (a) e de (b), o sinal PUREX modulado por $\sin^2(\omega_1 - \omega_2)\tau/2$ pode ser obtido. Este sinal é livre da interferência da relaxação e dos segmentos não móveis. CP = polarização cruzada e DEC = desacoplamento dipolar heteronuclear.....78

Figura 3.3.2-1- Sequências de pulsos necessárias para obtenção do sinal CODEX. (a) Sequência de pulsos para o sinal de *exchange* modulado pelo fator $\langle \text{Re}\{\exp[i(\Phi_1 - \Phi_2)]\} \rangle$. (b) Sequência de pulsos para o sinal de referência. Muda-se de

(a) para (b) apenas invertendo-se os períodos t_m e t_z , assim os fatores de relaxação durante as seqüências são sempre os mesmos. Os pulsos de $\pi/2$ e π estão evidenciados em preto e branco, respectivamente. CP = polarização cruzada e DEC = desacoplamento dipolar. A ciclagem de fases para os pulsos de $\pi/2$ está indicada na seqüência e é complementada de forma a permitir a remoção de vários artefatos, tais como: relaxação longitudinal durante t_m e problemas instrumentais (linha de base, defeitos de quadratura, etc.). A seqüência TOSS (*total suppression of spinning sidebands*) pode ser aplicada antes da detecção com a fase do rotor incrementada em passos de kt_r/K86

Figura 3.3.2-2- Re-introdução da interação de deslocamento químico anisotrópico depois de um período de rotação do rotor. A e B representam as fases adquiridas durante cada meio período de rotação do rotor. Normalmente a interação de deslocamento químico anisotrópico defasa após uma rotação. Com a introdução de um pulso de π em meio período de rotação a fase é re-introduzida pela inversão do sinal da fase B.87

Figura 3.3.2-3- Re-introdução do deslocamento químico anisotrópico por um pulso π para se observar o movimento durante t_m no experimento CODEX. (a) Série de pulsos π em cada meio período do rotor. A fase total acumulada depois de N períodos de rotação é $2\phi_1$. (b) Eliminação de um pulso π da seqüência mostrada em (a) na metade dos N períodos de rotação. A fase total acumulada, neste caso, é nula. (c) Introdução de um tempo de mistura após N/2 períodos de rotação do rotor. Se houver movimento durante t_m , a fase total acumulada será $\phi_1 - \phi_2$, caso contrário será nula como em (b).....88

Figura 3.3.2-4- Exemplo de aplicação da técnica CODEX para o estudo da amplitude de movimentos moleculares lentos. (a) Eixos de rotação na unidade de repetição do PMMA representando os dois movimentos básicos do grupo lateral COO no PMMA e nos poli(metacrilatos de n-Alquila) em geral. Rotações em torno da ligação C-C que conecta o grupo lateral à cadeia principal são indicadas por um ângulo γ . Rotações em torno do eixo da cadeia local são caracterizadas pelo ângulo α . (b) Simulações da dependência da intensidade das curvas CODEX com o movimento. (c) Dados obtidos para o PEMA com as componentes da melhor simulação que descreve a curva experimental.....90

Figura 4-1- Poli(metacrilatos de n-Alquila) PnMA, com as respectivas massas molares e T_g92

Figura 4.4-1- Os três diferentes processos que podem ser observáveis por RMN do ^{13}COO , considerando-se os movimentos relacionados com a relaxação β investigados por Spiess e colaboradores em 1994¹⁵99

Figura 5.1.1-1- Simulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, mostrando a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{csa}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de 5° . A simulação com $\tau_{\text{csa}} = 0$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC.....104

Figura 5.1.1-2- Simulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, mostrando a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{csa}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de 30° . A simulação com $\tau_{\text{csa}} = 0$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC.....104

Figura 5.1.1-3- Simulação do espectro de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, mostrando a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{csa}), para o movimento do tipo *flip+twist* com amplitude de 180° para o *flip* e 5° para o *twist*. A simulação com $\tau_{\text{csa}} = 0$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC.....105

Figura 5.1.1-4- Comparação entre os espectros experimentais CPDEC e PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob a interação anisotrópica de deslocamento químico à temperatura de 55°C106

Figura 5.1.1-5- Modulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{csa}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de: a) 5° ; b) 30° e c) 60°107

Figura 5.1.1-6-Tempo de correlação das relaxações estruturais α , β , $\alpha\beta$ e isotropização, de alguns PnMA, estudados por técnicas diferentes, mostrando a janela dinâmica do experimento de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, do PEMA e do PBMA (poli(metacrilato de butila)). No gráfico do PEMA estão indicadas as várias técnicas utilizadas para obtenção destes valores.....108

Figura 5.1.2-1-Espectros de RMN ^{13}C CPDEC do grupo carboxila sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função da temperatura, mostrando a variação na forma e na largura de linha dos seguintes PnMA: a) PCHMA; b)PEMA; c)PiBMA; d)PiPMA; e)PMMA e f) PnBMA. Os espectros do PCHMA, do PEMA, do PiPMA e do PnBMA foram realizados em uma faixa de temperatura de $T_g -50$ a $T_g +50$ °C , os espectros do PMMA foram realizados em uma faixa de temperatura de $T_g -50$ a $T_g +60$ °C e nos espectros do PiBMA a faixa de temperatura foi de $T_g -30$ a $T_g +70$ °C.....110

Figura 5.1.2-2-Variação do parâmetro de ordem definido como $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{rígida}}$ com a temperatura, nos PnMA estudados neste trabalho. Os valores foram obtidos dos espectros de RMN ^{13}C CPDEC do grupo carboxila sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico da figura 5.1-6. A ordem da variação do parâmetro de ordem da maior para a menor variação, no intervalo de temperatura $T_g -50$ a $T_g +50$ °C, é: PMMA→PiPMA→PCHMA→PEMA→PiBMA→PnBMA.

E na T_g é: PMMA→PiPMA→PEMA→PCHMA→PnBMA→PiBMA.....111

Figura 5.2.1-1- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , no regime lento com $\tau_{\text{CSA}}=200\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo RAD em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip*; b) *twist*.....115

Figura 5.2.1-2- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , no regime lento com $\tau_{\text{CSA}}=750\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo RAD em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip*; b) *twist*.....116

Figura 5.2.1-3- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_{\text{C}}=10\text{ms}$ e $\tau_{\text{CSA}}=200\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....117

Figura 5.2.1-4- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_{\text{C}}=10\text{ms}$ e $\tau_{\text{CSA}}=750\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de

reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....118

Figura 5.2.1-5- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_C=5\text{ms}$ e $\tau_{CSA}=200\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....119

Figura 5.2.1-6- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_C=5\text{ms}$ e $\tau_{CSA}=750\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....120

Figura 5.2.1-7- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_C=1\text{ms}$ e $\tau_{CSA}=200\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....121

Figura 5.2.1-8- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_C=1\text{ms}$ e $\tau_{CSA}=750\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....122

Figura 5.2.1-9- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_C=500\mu\text{s}$ e $\tau_{CSA}=200\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....123

Figura 5.2.1-10- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S) , sob o efeito da dinâmica para $\tau_C=500\mu\text{s}$ e $\tau_{CSA}=750\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° .a) *flip+ twist*; b) *twist*.....124

Figura 5.2.2-1-Espectros experimental e simulado de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 750\mu\text{s}$ T= - 40 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), para a fração móvel e o regime dinâmico.....127

Figura 5.2.2-2-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a)

$\tau_{CSA} = 200\mu s$ $T = -20^\circ C$; b) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = -20^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....128

Figura 5.2.2-3-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = 0^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....129

Figura 5.2.2-4-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 200\mu s$ $T = 20^\circ C$; b) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = 20^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....130

Figura 5.2.2-5-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 200\mu s$ $T = 55^\circ C$; b) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = 55^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....131

Figura 5.2.2-6-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. c) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = 55^\circ C$; d) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = 55^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....132

Figura 5.2.2-7-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. c) $\tau_{CSA} = 200\mu s$ $T = 105^\circ C$; d) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = 105^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....133

Figura 5.2.2-8-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 200\mu s$ $T = -26^\circ C$; b) $\tau_{CSA} = 750\mu s$ $T = -26^\circ C$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....137

Figura 5.2.2-9-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 26^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 26^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....138

Figura 5.2.2-10-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 66^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 66^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....139

Figura 5.2.2-11-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiPMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 31^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 31^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....142

Figura 5.2.2-12-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiPMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 81^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 81^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....143

Figura 5.2.2-13-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PcHMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....146

Figura 5.2.2-14-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PcHMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 54^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 54^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....147

Figura 5.2.2-15-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PcHMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 104^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 104^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores

encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....148

Figura 5.2.2-16-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico.

a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 5^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 5^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....151

Figura 5.2.2-17-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico.

a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....152

Figura 5.2.2-18-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PnBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico.

c) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = -30^\circ\text{C}$; d) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = -30^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....155

Figura 5.2.2-19-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PnBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico.

c) $\tau_{\text{CSA}} = 200\mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$; d) $\tau_{\text{CSA}} = 750\mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.....156

Figura 5.2.2-20-Fração móvel de *flip+twist*₁.....158

Lista de tabelas

Tabela 2.1.3-1- Dependência da frequência de ressonância com a orientação dos eixos principais dos tensores que representam algumas das interações importantes em sólidos orgânicos.....	62
Tabela 5.2.2-1- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PMMA.....	143
Tabela 5.2.2-2- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de <i>spin diffusion</i> , em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PMMA.....	144
Tabela 5.2.2-3- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PEMA.....	149
Tabela 5.2.2-4- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de <i>spin diffusion</i> , em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PEMA.....	149
Tabela 5.2.2-5- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiPMA.....	153
Tabela 5.2.2-6- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de <i>spin diffusion</i> , em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiPMA.....	153
Tabela 5.2.2-7- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PcHMA.....	158
Tabela 5.2.2-8- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de <i>spin diffusion</i> , em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PcHMA.....	158
Tabela 5.2.2-9- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiBMA.....	162
Tabela 5.2.2-10- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de <i>spin diffusion</i> , em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiBMA.....	162
Tabela 5.2.2-11- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PnBMA.....	166

Tabela 5.2.2-12- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de <i>spin diffusion</i> , em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PnBMA.....	166
---	-----

Introdução

Algumas das principais características físicas dos polímeros, tais como: mobilidade, condutividade elétrica, propriedades óticas, rigidez e resistência mecânica, estão diretamente ligadas ao fenômeno de relaxação estrutural.¹⁻⁵

A relaxação estrutural, que também é muito importante na reologia de polímeros, consiste no rearranjo das moléculas, que buscam um estado de equilíbrio energético (menor energia), quando o polímero está ou foi submetido a uma variação de temperatura, de tensão ou da sua forma. 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.⁵

Devido a sua importância fez-se neste trabalho o estudo da dinâmica molecular dos poli(metacrilatos de n-alquila) (PnMA), responsável pelos processos de relaxação estrutural α (movimentos moleculares da cadeia principal) e β (movimentos moleculares do ramo lateral e da cadeia principal).⁶ Os experimentos foram realizados em função da temperatura variando-se a estrutura química dos polímeros, para isso foram utilizados os polímeros amorfos da família dos PnMA, que são constituídos por uma cadeia principal não polar, por ramos laterais flexíveis formados por grupos polares COO e por grupos substituintes alquilas apolares $R_n = C_nH_{2n+1}$.⁷⁻¹² Escolheu-se essa família de polímeros porque ela apresenta uma variação no tamanho do grupo lateral, que influencia na T_g e na dinâmica molecular. De uma maneira geral, quanto mais próximo da cadeia principal fica o ramo lateral, maior é a T_g .¹

Nos sistemas amorfos a estrutura vítrea possui um aspecto intrigante, 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 porque o seu comportamento difere daquele esperado para polímeros amorfos em temperaturas acima da T_g , região em que se espera um estado fundido isotrópico (randomização da conformação) e conseqüentemente a isotropização do espectro de RMN. No caso de alguns dos PnMA, a temperaturas muito acima da T_g existe ainda uma certa ordem conformacional. Por este motivo imagina-se que eles pertençam a uma classe de polímeros que apresentam um novo

aspecto da relaxação estrutural, recentemente introduzido que é a memória conformacional.¹²

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 supõe-se que estes polímeros apresentem um empacotamento heterogêneo, em que as cadeias principais rígidas e os grupos laterais flexíveis estão separados em camadas.

Outro aspecto interessante dos PnMA é a sua dinâmica molecular, que apresenta entre outras as relaxações estruturais α e β . O processo α está ligado aos movimentos da cadeia principal e é altamente dependente da distribuição espacial. A dinâmica da relaxação estrutural α mostra que ela possui conformações estendidas envolvendo várias unidades repetitivas que exibem memória conformacional manifestada na forma de movimentos coletivos anisotrópicos. Esta dinâmica também pode apresentar localmente a randomização da conformação levando a reorientações isotrópicas; estes dois processos ocorrem de forma separada e em tempos de correlação diferentes.¹²

O processo de relaxação estrutural β está ligado à dinâmica rotacional do ramo lateral e à dinâmica conformacional da cadeia principal. Nestes materiais, a superposição a altas temperaturas da relaxação $\alpha\beta$, constituída pela dinâmica da transição vítrea (relaxação α) e pelo processo secundário de relaxação (relaxação β), não apresenta o comportamento conhecido da maioria dos polímeros vítreos chamado de $\alpha\beta$ -merging. Ao invés disso, encontrou-se um traço quase contínuo para as relaxações β / $\alpha\beta$ logo após a relaxação estrutural α .¹²⁻¹⁹ Em 1966, Williams propôs para os PnMA que as relaxações $\alpha\beta$ e α são dois processos distintos e separados.²⁰

O modelo para a dinâmica da relaxação estrutural β nos PnMA 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 principal.⁶⁻¹¹

Trabalhos anteriores que exploraram a anisotropia de deslocamento químico do ^{13}C do grupo carboxila (COO) do poli(metacrilato de metila) (PMMA) através de experimentos de RMN de *exchange* em duas dimensões elucidaram a dinâmica do processo de relaxação β .¹⁵⁻¹⁷ 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 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.¹⁵

Recentemente, a geometria e a dinâmica do grupo lateral nos PnMA foram intensamente estudadas por RMN de *exchange* utilizando-se duas novas técnicas: a *Centerband-Only Detection of exchange* (CODEX) e a *Pure Exchange* 1-D (PUREX-1D)),²¹⁻²² 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* 2-D, que é o intenso sinal que aparece ao longo da diagonal do espectro 2-D, 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. A técnica convencional de RMN de *exchange* 2-D também necessita de amostras marcadas devido à sua baixa sensibilidade.

Nas duas novas técnicas, o sinal de RMN é modulado por uma função do tipo $\sin^2(\omega_1 - \omega_2)\tau/2$, que suprime o sinal dos segmentos não móveis na escala de tempo do *exchange*, fornecendo dessa maneira maior precisão nas medidas de pequeno ângulo e da fração móvel dos segmentos moleculares, além de não necessitar de amostras marcadas. É possível também determinar, a partir das curvas de intensidade versus t_m , a função de correlação.²¹⁻²⁶

Nestes trabalhos, estudou-se a dependência da dinâmica molecular com a temperatura e com o tamanho do ramo lateral. Foi observado que a fração móvel, à temperatura ambiente, diminui com o aumento do tamanho do grupo lateral, e que ela aumenta com o aumento da temperatura nos PnMA com grupos laterais flexíveis, exceto para o caso intrigante do PMMA em que a fração móvel não se altera em uma faixa de temperaturas de 20 a 80 °C. Com o aumento da temperatura ocorre também o aumento da amplitude dos movimentos de pequeno ângulo.

Os experimentos mostraram que com o aumento da temperatura até próximo da T_g ocorrem distorções no espectro de pó, indicando a existência de movimentos moleculares durante o tempo de aquisição do sinal de RMN. Esses efeitos observados nos experimentos CODEX e PUREX-1D, comprometeram a determinação da amplitude dos movimentos de pequeno ângulo porque as simulações utilizadas para se obter estes ângulos de reorientação nas curvas PUREX-1D e CODEX não incluíram os efeitos do movimento e como resultado, para temperaturas onde há movimentos durante o tempo de aquisição do sinal de RMN, estes ângulos podem ter sido subestimados.²¹⁻²⁶

Baseado nesses resultados e na existência de uma distribuição de tempos de correlação dependente da temperatura²⁷⁻²⁹ nos PnMA em estado sólido, estudaram-se neste trabalho os efeitos da dinâmica molecular sob a anisotropia de deslocamento químico do ^{13}C do grupo carboxila $-\text{COO}-$ nos experimentos PUREX-1D. Para isso, foram realizados experimentos PUREX-1D em várias temperaturas diferentes no intervalo entre $T_g - 145$ °C até T_g dependendo do polímero. As medidas foram feitas em um conjunto de amostras contendo o PMMA, o poli(metacrilato de etila) (PEMA), o poli(metacrilato de isobutila) (PiBMA), o poli(metacrilato de cicloexila) (PcHMA), o poli(metacrilato de n-butila) (PnBMA) e o poli(metacrilato de isopropila) (PiPMA).

Com o intuito de se verificar a influência dos movimentos moleculares nos espectros PUREX-1D, a variação da amplitude dos movimentos de pequeno ângulo para diferentes regimes dinâmicos e a distribuição dos tempos de correlação do movimento, realizaram-se dois tipos diferentes de simulação do espectro PUREX-1D: um em regime lento em que os efeitos da dinâmica não são considerados, i.e., são considerados apenas os aspectos geométricos, e outro em que os efeitos da dinâmica são considerados nas simulações.

Importante destacar que, diferentemente dos trabalhos anteriores em que os resultados quantitativos para as técnicas PUREX e CODEX foram obtidos através de simulações das curvas PUREX em função de t_m ou 2τ e das curvas CODEX em função de t_m ou $2Nt_r$, neste trabalho foram feitas as simulações dos espectros PUREX-1D em função do tempo de evolução do tensor deslocamento químico τ_{csa} e do tempo de correlação do movimento τ_c .

Também foram realizados experimentos de RMN ^{13}C CPDEC do grupo carboxila COO nos PnMA em estado sólido para se estudar a influência dos movimentos da cadeia principal na promediação do espectro de pó com a temperatura e comparar com os espectros obtidos nos experimentos PUREX-1D. Nestes experimentos aplicaram-se as técnicas polarização cruzada (CP) e desacoplamento heteronuclear (DEC), variando-se a temperatura entre $T_g - 50^\circ\text{C}$ e $T_g + 50^\circ\text{C}$.

Esta dissertação é composta de cinco capítulos: o primeiro trata do fenômeno de relaxação em polímeros e das técnicas de relaxação dielétrica e mecânica, o segundo trata das técnicas de RMN em estado sólido, o terceiro trata da técnica de RMN de *exchange* e das novas técnicas de RMN de *exchange* PUREX e CODEX desenvolvidas por membros do Laboratório de Alta Resolução em Sólidos do IFSC, o quarto introduz a família de polímeros estudados e alguns resultados da literatura sobre a sua dinâmica, o quinto trata das simulações computacionais e dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, e por fim tem-se as conclusões finais e algumas das perspectivas futuras.

1 O fenômeno de relaxação estrutural em polímeros

1.1 Polímeros.

O nome polímeros vem do grego e significa poli=muitos e meros=partes. Os polímeros são moléculas de cadeias longas (macromoléculas) formadas por unidades repetitivas, que por sua vez são constituídas por um conjunto de monômeros (parte simples).^{1-5,30} Se apenas um pequeno número de monômeros estão juntos, o resultado é um polímero de baixa massa molar chamado oligômero, mas em geral, os polímeros possuem alta massa molar.

A estrutura do polímero depende do monômero ou monômeros utilizados e do processo de síntese aplicado na sua preparação. Os polímeros são obtidos ligando-se os monômeros, isto forma uma unidade química que irá se repetir chamada de mero ou unidade repetitiva.

Os polímeros podem ser preparados por dois processos de polimerização que são: polimerização por adição e polimerização por condensação. O polietileno, por exemplo, é constituído por 10^6 , 10^4 ou 10^3 monômeros de etileno.

As terminações ϕ_1 e ϕ_2 ocorrem com uma baixa concentração e pouco afetam as propriedades mecânicas dos polímeros, exceto quando influenciam na estabilidade química. Em alguns polímeros as terminações ficam instáveis por aquecimento ou irradiação por luz o que pode ocasionar a degradação do polímero.³

O grau de polimerização n refere-se ao número total de unidades estruturais, incluindo os grupos terminais. Ele está relacionado com o tamanho da molécula e com o seu peso molecular, que é dado pelo produto de n vezes o peso molecular da unidade repetitiva. Por causa do número variável do tamanho da molécula (exceto para polímeros naturais como as proteínas) o número de polimerização refere-se ao número médio de polimerização.

De acordo com os tipos de monômeros que compõem o polímero e a sua estrutura, pode-se classificá-los como: homopolímeros (caso dos PnMA),

copolímeros alternados ou aleatórios, copolímeros em bloco e copolímeros enxertados.²

De acordo com a diferença na estrutura química, os polímeros que não possuem ligações cruzadas são classificados como polímeros lineares ou ramificados, são solúveis e chamados de termoplásticos por possuírem ponto de fusão e fluidez. Os polímeros que possuem ligações cruzadas são chamados de *network*, eles são insolúveis, não podem ser moldados e são chamados de termorrígidos por não possuírem ponto de fusão e fluidez.

Os polímeros podem ser semicristalinos, formados por regiões cristalinas separadas por regiões amorfas, sendo que um dos parâmetros mais importantes para a sua caracterização e utilização é a temperatura de fusão (T_m) da fase cristalina. Por outro lado, os polímeros podem ser apenas amorfos em que o parâmetro importante para a sua caracterização e utilização é a sua temperatura de transição vítrea (T_g). Tanto a T_m como T_g são drasticamente afetadas pela estrutura química e conformacional dos polímeros, porque estas transições estão associadas aos movimentos de translação e rotação das moléculas da cadeia principal. Hoje em dia o método mais utilizado para se medir estas transições é o DSC (calorimetria exploratória diferencial).³¹

De acordo com as suas propriedades mecânicas e físicas os polímeros podem ser classificados como: elastoméricos, plásticos, fibrosos, camadas (*coatings*) e adesivos.

O elevado peso molecular das macromoléculas faz com que estas adquiram inúmeras conformações, causando um emaranhamento e desemaranhamento entre elas, fazendo com que formem entre si laços ou nós temporários.

Devido aos processos de polimerização e de conformação do polímero, que necessitam da aplicação de forças e temperatura, as cadeias poliméricas ficam tensionadas apresentando movimentos de forma contínua, por isso o emaranhamento não é uma formação estática e permanente, e sim dinâmica.

A figura 1.1-1 mostra um esquema destes nós e emaranhados.

Após a aplicação de uma tensão, ou de uma deformação no polímero, ou da variação de temperatura as macromoléculas tentarão voltar ao seu estado de equilíbrio ou seja adquirir conformações de cadeias aleatórias.⁵ E para isso terão que vencer as barreiras de energia impostas pelas ligações químicas que limitam os graus

de liberdade e os tempos de correlação dos movimentos moleculares. Este processo é chamado de relaxação estrutural.

Figura 1.1-1- Emaranhado de macromoléculas em um polímero amorfo.

1.2 Relaxação Estrutural

Um dos efeitos físicos mais importantes nos polímeros no estado sólido e que está ligado as suas propriedades mecânicas é a relaxação estrutural.

A relaxação estrutural consiste no rearranjo das moléculas, que buscam um estado de equilíbrio energético (menor energia), quando o polímero está ou foi submetido ao efeito da variação de temperatura, de tensão ou da sua forma.⁵

A relaxação estrutural depende da temperatura e da frequência com que é aplicada a tensão ou a deformação no polímero.

Este efeito é uma manifestação de uma propriedade mais básica dos polímeros sólidos que é a viscoelasticidade.³¹ Esta propriedade foi largamente estudada por grandes cientistas do século XIX como Maxwell, Boltzmann e Kelvin, os quais sugeriram vários modelos para a sua compreensão e caracterização.⁵

Os polímeros sólidos são materiais viscoelásticos, isto é, possuem a viscosidade dos líquidos e a elasticidade dos sólidos. Os materiais elásticos possuem a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipá-la, por outro lado, o fluido viscoso em um meio não hidrostático e no estado tensionado ou deformado possui a capacidade de dissipar energia sem armazená-la.⁵

A figura 1.2-1 representa o modelo do fluido de Maxwell, que foi a primeira tentativa de descrever o efeito da viscoelasticidade. Este modelo é composto por um sólido elástico Hookeano representado por uma mola em série com um fluido viscoso Newtoniano que é representado por um amortecedor. A mola apresenta o

seguinte comportamento: $\tau_m = G\gamma_m$, em que τ_m é a tensão na mola, G é o módulo elástico e γ_m é a deformação da mola. No caso do amortecedor tem-se: $\tau_a = \mu\dot{\gamma}_a$ em que τ_a é a tensão, μ é o módulo de deformação e $\dot{\gamma}_a$ é a taxa de deformação no amortecedor.⁵

Figura 1.2-1- Representação mecânica do modelo de Maxwell, mola e amortecedor ligados em série.⁵

Um outro modelo interessante é o Modelo Viscoelástico Linear Geral, que utiliza o Princípio da Superposição de Boltzmann, em que a tensão, em um dado instante t , é igual a soma das tensões ou respostas a uma série de pequenas deformações. Este modelo pode ser representado por varios modelos de Maxwell em paralelo, como mostra a figura 1.2-2, onde $K1..Kn$ representam cada conjunto de mola e amortecedor.⁵

Figura 1.2-2- Representação mecânica do modelo Viscoelástico Linear Geral.⁵

Este modelo fornece várias possibilidades de modos de relaxação e é usual expressá-los em termos de um espectro contínuo de relaxação.

Quando um polímero é aquecido, tensionado ou deformado, parte da energia é guardada como energia potencial e parte é dissipada na forma de calor. Esta energia dissipada como calor manifesta-se como energia de ativação da dinâmica molecular. Como os polímeros apresentam mais de uma região de relaxação estrutural, mecanismos de movimentos simples não são adequados para descrever o comportamento para as várias faixas de temperatura e frequência.⁵

A propriedade de dissipação de energia mecânica sugeriu no passado uma grande aplicação dos polímeros como abafadores de vibrações sonoras, muito úteis em ambientes com grande exposição a ruídos como os aviões. Hoje em dia compreende-se que a dinâmica molecular é a grande responsável por muitos efeitos mecânicos e de condução de cargas elétricas em polímeros, pela atividade de proteínas, pela estabilidade de fármacos, pelas propriedades de transporte em zeólitas, pelo comportamento de materiais amorfos próximo da temperatura de transição vítrea (T_g) e outros.⁴ A complexidade destes processos demonstra que para a compreensão do fenômeno são necessários estudos dinâmicos a um nível molecular, como o deste e de outros trabalhos.

O estudo da relaxação e dos movimentos moleculares, são importantes também na determinação da relação entre as propriedades dinâmicas dos polímeros e os parâmetros estruturais como: cristalinidade, orientação molecular, peso molecular, ligação cruzada, copolimerização e plasticilização.

Estudos realizados com a variação dos parâmetros externos como: temperatura, pressão, tempo, frequência, tipo de deformação, atmosfera da vizinhança, e umidade fornecem informações sobre as variações nas propriedades físicas dos polímeros como a T_g , o espectro de relaxação, o grau de cristalinidade, a orientação molecular, se há ou não ligação cruzada e separação de fase, se ocorreram mudança morfológica e estrutural como resultado do processamento, qual é a composição química de blendas poliméricas, etc.¹⁻⁵

O fenômeno de relaxação de tensões pode ser visualizado em função dos efeitos que os movimentos por alterações térmicas promovem na orientação das moléculas do polímero.³⁻⁵ Quando uma tensão mecânica é aplicada a um polímero, induzindo deformações nas cadeias, a entropia do sistema decresce, pois menos

conformações são adquiridas pelas moléculas, isto faz com que a energia livre do sistema aumente. Se a amostra é mantida no estado deformado, a relaxação de tensões ocorrerá como resultado do movimento das moléculas para voltar a sua conformação de equilíbrio, sendo o excesso de energia dissipado como calor (energia elástica livre = $-T\Delta S$).⁵ Existem várias teorias moleculares que procuram explicar as relaxações estruturais em polímeros, entre elas:

- **Teoria do Modo Normal**, baseada no modelo Submolecular Gaussiano: esta teoria baseia-se na possibilidade de as seções discretas das cadeias poliméricas estarem submetidas a movimentos Brownianos, movendo-se por processos difusionais e fazendo saltos de um lugar para outro, seguindo uma distribuição gaussiana.¹
- **Teoria do Volume Livre**: segundo esta teoria o volume livre é o volume que cada molécula de um líquido possui para se mover, ele é gerado pelas moléculas vizinhas que formam um campo de potencial médio; nesta teoria o volume livre aumenta com o aumento da temperatura, origem da idéia do conflito estérico.¹
- **Teoria das Barreiras**: neste modelo as energias das interações das moléculas dos polímeros geram um espectro de energia que consiste de regiões de mínimos que correspondem a posições de equilíbrio da molécula separadas por barreiras de energia ou máximos. Neste sistema flutuações térmicas fazem com que ocasionalmente as moléculas ganhem energia cinética suficiente para vencer a barreira e mover-se de uma posição de equilíbrio para outra. Em conexão com a Teoria das Barreiras está a Teoria das Relaxações Secundárias (ou mecanismo de Arrhenius), que é baseada na idéia de duas posições (mínima energia) separadas por uma barreira de intensidade ϵ_A (energia de ativação). Esta teoria diz que as relaxações secundárias em polímeros amorfos e semicristalinos devem resultar das rotações dos grupos laterais seguidos de pequenos movimentos da cadeia principal. Ela é usada para descrever o comportamento linear do processo de relaxação estrutural β .¹
- **Teoria do Modo Local**: nesta teoria o mecanismo de relaxação evolve oscilações de amortecimento dos segmentos das cadeias em torno da sua

posição de equilíbrio. Nesta análise as vibrações são consideradas como uma superposição de modos normais.¹

A maioria das teorias de relaxação em polímeros são baseadas em mecanismos que fundamentalmente requerem rotações em torno das ligações químicas. Esses processos são termicamente ativados e, em termos do conceito de barreiras, eles envolvem a passagem de átomos através de uma barreira de potencial de uma posição de equilíbrio para outra.¹ Considerando uma distribuição de Boltzmann de energias, a razão sucesso/tentativa para vencer a barreira de potencial pode ser descrita pela equação:

$$\ln \nu = \ln \nu_0 - \frac{\varepsilon_A}{K_B T} \quad (1.2-1)$$

em que, ν e ν_0 denotam sucesso e tentativa respectivamente. Os valores da energia de ativação estão entre 20 kJmol⁻¹ e 60 kJmol⁻¹ em sistemas poliméricos com diferentes concentrações.

Em polímeros os seguimentos em que a dinâmica é descrita pelo mecanismo de Arrhenius são chamados de relaxações secundárias e espera-se que estes processos sejam mais localizados. Os espectros de relaxação secundária são geralmente largos, acima de quatro décadas logarítmicas, a larga variação espacial do meio com estrutura amorfa tem sido considerada como a responsável pela larga variação espacial das energias de ativação.¹

O modelo de Arrhenius não descreve as transições da cadeia principal ou a transição de fluxo que exigem processos cooperativos da cadeia, estes processos chamados de processos de relaxação α são representados por um comportamento altamente não-Arrhenius e podem ser descritos pela equação WLF (Williams-Landel-Ferry).¹⁻⁵ Na maior parte da região de transição vítrea, os polímeros obedecem a equação WLF.

Usualmente o processo α é descrito pela função *stretched exponential*, também chamada de KWW (Kohlrausch Williams Watts).

Hoje em dia sabe-se que a relaxação ou a viscoelasticidade está diretamente relacionada com a dinâmica molecular, mas ainda existem muitas dúvidas sobre como ocorrem os movimentos, se são em série ou em paralelo ⁴, suscitando muitos

questionamentos sobre a física do problema, o que serve de motivação para estudos como o deste trabalho.

O espectro de relaxação depende da multiplicidade de formas pelas quais as moléculas podem recuperar as suas conformações mais prováveis ou estáveis. Uma vez que as moléculas em um polímero possuem vários graus de liberdade vibracionais, translacionais e rotacionais dependentes da temperatura, pode-se aquecendo os polímeros promover a dinâmica molecular e estudar a relaxação, que pode ser de primeira ordem (cristalização, fusão), de pseudo-primeira ordem (transição vítrea) ou de segunda ordem (sub-vítreas).³

Estes movimentos complexos da molécula podem ser expressos como uma série de formas ou modos característicos, os quais requerem vários graus de cooperação de longo alcance entre os segmentos das cadeias. Pode-se ter movimentos de translação de molécula inteira, requerendo cooperação máxima de toda a cadeia (relaxação α). Outra maneira seriam os movimentos de finais de cadeias em direções opostas que requerem menos cooperação; existem também movimentos dos grupos laterais com pequenos movimentos da cadeia principal (relaxação β) e assim por diante, sendo que a cada tipo de movimento está relacionado a uma relaxação e possui a sua energia de ativação e o seu tempo de correlação característicos.¹⁻⁵

Existem várias técnicas complementares de quantificação da relaxação estrutural em polímeros como a DSC, a DMTA e a espectroscopia dielétrica que dependem da faixa de tempos de correlação dos movimentos, entre elas: relaxação mecânica e dielétrica^{1-3,5-9,31} e as técnicas de relaxação por RMN (medidas de T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$).^{4,32,33} Para o estudo da dinâmica molecular pode-se utilizar as técnicas de RMN de *exchange* e espalhamento de nêutrons.^{4,32,33}

2 Introdução a RMN em Estado Sólido

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear foi inicialmente utilizada em substâncias líquidas ou sólidos diluídos em solventes, devido ao alargamento de linha causado pelas interações anisotrópicas como: a interação dipolar magnética (homo e heteronuclear) que levam a um alargamento de linha na faixa de algumas dezenas de kHz, interações quadrupolares que leva a alargamentos na faixa de MHz e interações de deslocamento químico que produzem alargamento na faixa de kHz.³²⁻³⁴ Devido a este alargamento de linha, a RMN em sólidos necessita de técnicas que eliminem o efeito anisotrópico destas interações uma vez que nos líquidos elas são naturalmente eliminadas pelo movimento isotrópico browniano das moléculas.

Neste capítulo serão tratados, de forma sucinta, o fenômeno de RMN, algumas interações anisotrópicas importantes, algumas das principais técnicas utilizadas para se eliminar as interações anisotrópicas e a utilização da RMN em estado sólido para o estudo da dinâmica molecular através dos experimentos de *exchange*.

2.1 O fenômeno de RMN.

- **A precessão nuclear**

Os efeitos da ressonância magnética nuclear (RMN) na matéria foram detectados pela primeira vez em 1945, por Purcell, Torrey e Pound em Havard e por Bloch, Hansen e Pachard em Stanford. Em 1952 Purcell e Bloch receberam o Prêmio Nobel em Física por suas descobertas.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um fenômeno que ocorre para núcleos que possuem momentos dipolares 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 tensorial 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....

Quando núcleos isolados estão sob a ação de um campo magnético, a energia de interação do momento magnético $\vec{\mu}$ com o campo magnético $\vec{B}$ é:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.1-1)$$

Considerando o campo $\vec{B}$, com magnitude B_0 e alinhado ao longo da direção z, o hamiltoniano que fornece a energia de interação do campo com o momento magnético nuclear, é dado por:

$$H = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (2.1-2)$$

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

$$E = -m \gamma \hbar B_0 = -m \hbar \omega_0 \quad (2.1-3)$$

em que $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ e $\omega_0 = \gamma B_0$ é denominada *Frequência de Larmor*.³³ Este desdobramento nos níveis de energia é denominado *Efeito Zeeman*.

No caso de um núcleo de spin $I = 1/2$, a diferença de energia entre os dois níveis é dada por $\Delta E = \hbar \gamma B_0 = \hbar \omega_0$, como mostra a figura 2.1-1. Para um campo magnético da ordem de 1 Tesla, a frequência de Larmor é da ordem de dezenas de mega hertz (MHz), situando-se na faixa de radiofrequência (RF). Ainda para este valor de campo magnético, a diferença de energia entre os dois níveis é da ordem de 10^{-26} Joules ou 10^{-7} eV.

Figura 2.1-1- Autovalores da energia de um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético $\vec{B}$.

Desta forma, a única componente estacionária do momento angular do núcleo atômico determinada quanticamente é a componente z, I_z , que assume diferentes valores dependendo do número quântico m . As componentes transversais do momento angular, I_x e I_y , não são estacionárias e podem ser determinadas em função do tempo, a partir do valor esperado do momento angular total $\vec{L}$.³³

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{L}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H, \vec{L}]\rangle = \vec{L} \times (\gamma\vec{B}_0) = \vec{L} \times \vec{\omega}_0 \quad (2.1-4)$$

A mesma expressão pode ser obtida para o valor esperado do momento magnético do núcleo:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H, \vec{\mu}]\rangle = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{B}_0) = \vec{\mu} \times \vec{\omega}_0 \quad (2.1-5)$$

As duas expressões acima mostram que, quando os núcleos atômicos estão sujeitos a campos magnéticos, seus momentos magnéticos ou angulares apresentam um movimento de precessão em torno do eixo z previsto pelo eletromagnetismo clássico, como está ilustrado na figura 2.1-2.

Figura 2.1-2- Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno de um campo magnético $\vec{B}_0$.

Quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0$, vão existir da ordem de 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno do campo. 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 razão entre estas populações é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp \left[\frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \right] \quad (2.1-6)$$

Para uma intensidade de campo magnético da ordem de 1 Tesla, a temperatura da amostra próxima da temperatura ambiente, $T \approx 300K$, e como o fator giromagnético do núcleo do átomo de Hidrogênio é $\gamma_H = 42,394 \text{ MHz} \cdot T^{-1}$, obtém-se que $N^- = 1,000007N^+$ para temperatura ambiente.

Como $N^- + N^+ = 6,02 \times 10^{23}$, a diferença de população fica igual a $\Delta N = 2,11 \times 10^{18}$ spins, o que implica no fato de que $N^+ = 3,0099894 \times 10^{23}$ spin 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) em relação ao número total de spins da amostra.

Na figura 2.1-3 observa-se que devido à precessão aleatória dos spins em torno da direção z, a magnetização transversal ao campo, é nula, $M_{xy} = 0$, e a magnetização longitudinal, ao longo da direção do campo magnético aplicado, é dada por:

$$\vec{M}_0 = \Delta N \vec{\mu}_i \quad (2.1-7)$$

Em que $\vec{\mu}_i$ é o momento dipolar magnético de cada spin e $\vec{M}_0$ é a magnetização resultante.

Logo, $\vec{M}_0$ é a magnetização resultante que surge na amostra quando a mesma é colocada sob a ação de um campo magnético, e é normalmente denominada por magnetização de equilíbrio.

Figura 2.1-3- Magnetização resultante ao longo do campo magnético $\vec{B}_0$ (a) momento dipolar magnético, $\vec{\mu}_i$ (b) magnetização resultante, $\vec{M}_0$.

- **Pulsos de RF**

Nos experimentos de RMN, é necessário retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio, isso é realizado aplicando-se pulsos de RF.³³ Do ponto de vista da teoria de perturbação dependente do tempo, devemos aplicar uma perturbação $H_p(t)$ ao sistema de spins que satisfaça a Regra de Ouro de Fermi, a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia m e n ($m \neq n$):

$$P_{mn} \propto \left| \langle m | H_p(t) | n \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_o) \quad (2.1-8)$$

Para que a probabilidade de transição seja diferente de zero, a perturbação deve satisfazer duas condições. Na primeira o segundo campo magnético aplicado deve ser perpendicular ao campo magnético estático, garantindo que o elemento de matriz do operador $H_p(t)$ seja diferente de zero. Ou seja, o hamiltoniano dependente do tempo deve conter as componentes transversais do operador momento de spin, I_x e I_y , as quais podem ser reescritas em termos dos operadores *levantamento* e *abaixamento*, I_+ e I_- . Desta forma, levando à regra de seleção $\Delta m = \pm 1$ para estas transições. Na segunda, a atuação do segundo campo magnético tem que fornecer ao

sistema uma energia igual a $E = \hbar\gamma B_0$, ou oscilar no plano transversal com uma frequência igual a frequência de Larmor, $\omega_0 = \gamma B_0$. O hamiltoniano de interação dependente do tempo produzida por este segundo campo magnético é dado por:

$$H_p = -\gamma\hbar B_1 (I_x \sin\omega t \hat{x} - I_y \cos\omega t \hat{y}) \quad (2.1-9)$$

em que B_1 é a intensidade do segundo campo magnético e ω é a frequência de oscilação de $\vec{B}_1$ no plano transversal. Para que ocorra a transição, ω deve ser igual ou muito próxima da frequência de Larmor. Por esta razão, o segundo campo magnético aplicado, $\vec{B}_1$, é denominado campo de radiofrequência (RF).

Do ponto de vista da evolução temporal do valor esperado do momento magnético de cada núcleo atômico, $\langle \vec{\mu}(t) \rangle$, a evolução temporal do valor esperado da magnetização total, $\langle \vec{M}(t) \rangle$, será dada pela equação de movimento:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{M} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{M}] \rangle = \vec{M} \times (\gamma \vec{B}) \quad (2.1-10)$$

onde $\vec{B}$ é agora o campo magnético resultante da aplicação simultânea dos campos magnéticos estático e de RF.

No *sistema girante de coordenadas*³³ cujo eixo z' coincide com o eixo z do sistema de laboratório, e que neste sistema gira em torno do eixo z' com uma frequência Ω , O efeito do campo de RF sobre a magnetização dos sistema de spins é descrito por:

$$B_{ef} = B_0 - \frac{\Omega}{\gamma} \quad (2.1-11)$$

Portanto, a equação de precessão neste novo sistema de coordenadas assume a seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{M}\rangle = \gamma\vec{M} \times \left(\vec{B}_0 - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}\right) \quad (2.1-12)$$

Escolhendo um sistema girante cuja frequência de rotação seja igual à frequência de Larmor, a magnetização $\vec{M}$ não sofrerá a ação do campo magnético efetivo, uma vez que este se anula para a condição particular $\left(\vec{B}_0 - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} = 0\right)$, permanecendo a magnetização estacionária neste referencial.

Suponha-se que o campo de RF, $\vec{B}_1$, esteja girando com a frequência de Larmor e alinhado ao longo da direção x' do sistema girante de coordenadas. Neste caso, o campo efetivo visto pela magnetização será dado por:

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma}\right)\hat{z}' + B_1\hat{x}' \quad (2.1-13)$$

Escolhendo novamente $\Omega = \gamma B_0$, o campo efetivo visto pela magnetização será composto apenas pelo campo de RF, $\vec{B}_1$, o qual se encontra estático no sistema girante de coordenadas. Desta forma, a magnetização apresentará, neste referencial, um movimento de precessão dado pela expressão:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times (B_1\hat{x}') \quad (2.1-14)$$

a qual corresponde à precessão simples da magnetização $\vec{M}$ com frequência $\omega_1 = \gamma B_1$ em torno apenas do campo de RF.

Para se retirar o sistema de spins do seu estado de equilíbrio, o que implica quanticamente em alterar a população dos níveis de energia ou classicamente em alterar a orientação da magnetização, deve-se aplicar um campo de RF durante um curto período de tempo, isto é, deve-se aplicar um pulso de RF.

Ao se aplicar um pulso de RF com duração t_p , a magnetização irá precessionar em torno de $\vec{B}_1$ com um ângulo $\beta = \gamma B_1 t_p$, em que os ângulos β mais

utilizados são $\pi/2$ ou π , levando a magnetização para o eixo y' ou invertendo sua orientação original. Por esta razão, os pulsos de RF são, nestes casos, denominados por pulsos de RF de $\pi/2$ ou π .

• O Sinal de RMN

Normalmente, em um espectrômetro de RMN, a bobina que é utilizada para aplicar os pulsos de RF é empregada também para a detecção do sinal figura 2.1-4(a).^{34,35}

Após a aplicação de um pulso de RF de $\pi/2$, a magnetização irá precessionar no plano xy apenas na presença de $\vec{B}_0$, com a frequência de Larmor. Devido a precessão da magnetização $\vec{M}$ ocorrerá uma variação do fluxo de campo magnético no interior da bobina de RF e, segundo a Lei de Faraday figura 2.1-4, surgirá uma força eletromotriz nos terminais da mesma com a forma:

$$V(t) = A \cos(\omega_0 t) \quad (2.1-15)$$

em que A é uma constante diretamente proporcional ao valor da magnetização de equilíbrio do sistema de spin 2.1-4(b).

Figura 2.1-4- (a) A precessão da magnetização nuclear induz uma tensão alternada nos terminais da bobina ao redor da amostra, (b) forma da tensão alternada (c) Transformada de Fourier do sinal de tensão alternada.

Este sinal é universalmente denominado FID, proveniente do termo em inglês *Free Induction Decay*,³⁶ que significa a precessão livre do spin após o pulso de RF. Logicamente, qualquer pulso de RF que produza uma magnetização transversal induzirá um sinal FID. Como o pulso de RF de $\pi/2$ produz a maior magnetização transversal possível, ele é quem produz o FID mais intenso.

Como esta magnetização é muito pequena devido à baixíssima diferença de população entre os níveis de energia Zeeman, o sinal FID é extremamente pequeno, fato que torna o experimento de RMN intrinsecamente de baixa sensibilidade.

O sinal de RMN ou FID, é usualmente representado através de sua Transformada de Fourier (TF) 2.1-4(c), que corresponde, de uma forma simplificada, em colocar em um gráfico a intensidade do sinal, proporcional ao número de spin que formaram a magnetização resultante, em função da frequência. Como será visto, existirão várias interações de spin nuclear que ocasionarão o aparecimento de diferentes grupos de magnetização precessionando em frequências distintas, resultando na formação dos conhecidos espectros de RMN.^{35,36}

- **Relaxação**

Após um pulso de RF de $\pi/2$ a magnetização encontra-se em um estado de não equilíbrio onde a componente longitudinal z é nula e a componente transversal é igual à magnetização de equilíbrio. Para o sistema de spins retornar ao equilíbrio devem ocorrer dois processos distintos e simultâneos de relaxação. Um que elimina a magnetização transversal, denominado processo de relaxação transversal, e outro que recupera a magnetização de equilíbrio ao longo da direção z , denominado relaxação longitudinal.³³

- **Relaxação Transversal**

No caso de uma amostra contendo 10^{23} núcleos atômicos com spin diferente de zero, não existe somente uma frequência de Larmor para spins de mesma espécie. Isto ocorre devido à variação de campo magnético ao longo da amostra, decorrente ou dos campos magnéticos produzidos pelos próprios momentos magnéticos dos núcleos atômicos, entre outras interações que serão discutidas posteriormente, ou

porque o campo magnético estático aplicado não é homogêneo. Deste modo, o campo magnético na direção z varia ao longo da amostra induzindo variações nas frequências de Larmor. Portanto, a magnetização transversal produzida imediatamente após um pulso de RF será constituída por várias magnetizações, $\vec{m}_i$, que irão precessionar com frequências de Larmor diferentes no plano transversal. Consequentemente, a magnetização total tenderá a desaparecer ao longo do tempo devido ao espalhamento total dos spins no plano transversal, figura 2.1-5(a). Como o sinal de RMN corresponde à variação de fluxo de campo magnético produzido pela magnetização total, $\vec{M}$, composta pelos diferentes grupos de spins com frequências de precessão diferentes, $\vec{m}_i$, o FID deverá tender à zero depois de um intervalo de tempo, denominado Tempo de Relaxação Transversal, T_2 , figura 2.1-5(b). Tipicamente, em líquidos, o decaimento do sinal FID possui a forma exponencial e pode ser descrito por:

$$M_y(t) = M_{xy} \cos \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad (2.1-16)$$

Logo, a existência de diferentes frequências de Larmor resulta no alargamento de linha, ilustrado na figura 2.1-5(c).

Figura 2.1-5- (a)Relaxação transversal e Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal; (b) FID e (c) Transformada de Fourier.

Logicamente, a intensidade e variabilidade destes campos adicionais ao longo da direção z vão depender de dois fatores. Um fator está associado ao estado físico

da amostra, ou da mobilidade que os núcleos magnéticos apresentam no interior da mesma.

No estado líquido, os spins apresentam mobilidade suficiente para terem seus campos magnéticos promediados à zero durante o experimento de RMN, fazendo com que T_2 seja bastante longo e a linha espectral bem estreita. Já os líquidos viscosos apresentam T_2 menor e os sólidos apresentam T_2 bastante curtos. O segundo fator está associado à homogeneidade do campo magnético estático, a qual depende tanto da qualidade do magneto utilizado quanto da habilidade do operador do espectrômetro durante o procedimento de homogeneização do mesmo.

Os campos magnéticos gerados pelos magnetos não são perfeitamente homogêneos. Uma amostra dentro deste campo sentirá uma diferença de campo δB .

Conseqüentemente ela terá uma dispersão na frequência de Larmor $\delta\omega = \gamma \delta B$ sobre o domínio da amostra. Para distinguir este efeito do verdadeiro tempo de relaxação T_2 , o tempo de decaimento $(\gamma \delta B)^{-1}$ é chamado T_2^* , muito freqüentemente, em líquidos $T_2^* < T_2$. O *shimming* (termo utilizado para o processo de homogeneização do campo magnético) nos magnetos, reduz δB , portanto, aumenta T_2^* (figura 2.1-5(c)). Escrevendo o campo magnético por uma expansão em harmônicos esféricos (HAEBERLEN, 1976), temos:

$$\begin{aligned}
 B_0(r) - B_0(0) &= \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=-l}^l a_{lm} r^l Y_{lm}(\Theta, \Phi) \\
 &= \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} r^l \left\{ a_{l0} Y_{l0}(\Theta, \Phi) + \sum_{m=1}^l (a_{lm} Y_{lm}(\Theta, \Phi) + a_{lm}^* Y_{lm}^*(\Theta, \Phi)) \right\} \\
 &= a_{l0} z - \text{Re } a_{l1} \sqrt{2}x + \text{Im } a_{l1} \sqrt{2}y \quad (l=1) \\
 &+ a_{20} \frac{3z^2 - r^2}{2} + \text{Re } a_{22} \sqrt{\frac{3}{2}}(x^2 - y^2) + \sqrt{6}(\text{Im } a_{21}yz - \text{Re } a_{21}xz - \text{Im } a_{22}xy) \quad (l=2) \\
 &+ \dots = az - bx + cy + dz^2 + e(x^2 - y^2) + fyz - gxz - xy
 \end{aligned} \tag{2.1-17}$$

em que $B_0(r)$ é o campo magnético na posição r e $B_0(0)$ é o campo magnético externo. O processo de homogeneização do campo magnético nada mais é que a alteração dos campos magnéticos gerados pelas bobinas de *shimming*, o que teoricamente consiste em alterar os coeficiente da expressão (2.1-14), $a, b, c, \dots$, fazendo com que a diferença entre estes dois campos seja a menor possível.

- **Relaxação Longitudinal**

O processo de relaxação longitudinal de um núcleo atômico está associado à recuperação da distribuição de população Boltzmann de equilíbrio após um pulso de RF, e ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos pela sua vizinhança, denominada rede. Por esta razão, a relaxação longitudinal também é denominada por relaxação spin-rede.

Visto que a probabilidade de transição espontânea é praticamente nula nestes sistemas. A rede produz campos magnéticos locais flutuantes, transversais ao campo externo aplicado, os quais, segundo a regra de Ouro de Fermi, produzirão transições entre os níveis de energia dos núcleos atômicos, dependendo da frequência de flutuação do campo local e da intensidade do mesmo. A frequência de flutuação do campo local dependerá novamente da mobilidade dos spins e do estado físico da amostra. Para que a probabilidade de transição seja máxima, a frequência de flutuação do campo local deve ser da ordem da frequência de Larmor.

Sendo maior ou menor, a probabilidade diminuirá. A intensidade do campo local no núcleo dependerá da fonte de campo magnético e da sua geometria.

Sendo assim, quando aplicamos um pulso de $\pi/2$ sobre o sistema de spins a magnetização z se anula figura 2.1-6(a), o que equivale a igualar a população dos dois níveis de energia Zeeman. Imediatamente após o excitação do spins, começa o processo de relaxação longitudinal que recuperará a diferença de população entre os níveis de energia e, conseqüentemente, a magnetização de equilíbrio M_0 , figura 2.1-3. A evolução temporal da magnetização $M_z(t)$ até atingir seu estado de equilíbrio possui a forma exponencial dada por:

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp(-t/T_1) \right) \quad (2.1-18)$$

onde o parâmetro T_1 é denominado tempo de relaxação longitudinal figura 2.1-6(b). Deve-se observar, no entanto, que o tempo necessário para que a magnetização retorne a 99% de seu valor de equilíbrio é da ordem de $5T_1$. Quando $t=T_1$ a magnetização atingiu apenas 63% de seu valor de equilíbrio. No caso de líquidos de baixa viscosidade, os tempos de relaxação transversal são tão longos que antes da magnetização se espalhar no plano transversal, ela já retornou à direção z. Neste caso

particular, $T_1=T_2$. Portanto, a escolha adequada de líquidos para a realização do processo de homogeneização é de fundamental importância já que o processo de relaxação longitudinal pode introduzir um alargamento adicional na linha espectral.

Como este processo envolve apenas variação de fluxo de campo magnético perpendicular ao eixo da bobina de detecção do sinal de RMN, a recuperação da magnetização longitudinal não pode ser medida diretamente.

Figura 2.1-6- Relaxação longitudinal e variação temporal de M_z após um pulso de π (a) vetor magnetização ao longo da direção z ; (b) evolução temporal da magnetização.

2.1.1 Dependência da frequência de RMN com a orientação dos segmentos moleculares.

As informações sobre as propriedades dinâmicas e estruturais de sistemas diamagnéticos são fornecidas pela RMN através da relação de dependência entre a frequência de precessão dos spins nucleares e a orientação dos segmentos moleculares. Esta dependência tem a sua origem nas interações anisotrópicas que modificam o campo local do sítio de cada núcleo, alterando a sua frequência de precessão.^{4,32-34}

Nesta seção serão tratadas, de forma sucinta, as interações anisotrópicas e algumas técnicas utilizadas na RMN em estado sólido que eliminam essas interações.

2.1.2 O Hamiltoniano de spin nuclear e a frequência de RMN

O Hamiltoniano de spin nuclear total pode ser representado como uma soma dos vários componentes que correspondem às diferentes interações:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_{RF} + \mathbf{H}_{DQ} + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_Q \quad (2.1.2-1)$$

em que $\mathbf{H}_Z$ e $\mathbf{H}_{RF}$ corresponde às interações Zeeman e de Radiofrequência, respectivamente, que dependem de fatores externos. Os outros componentes do hamiltoniano ($\mathbf{H}_{DQ}$, $\mathbf{H}_D$ e $\mathbf{H}_Q$) correspondem às interações de deslocamento químico, dipolar magnética e quadrupolar elétrica, e são chamados de hamiltonianos internos.⁴

- **Interação Zeeman**

A interação Zeeman se origina do acoplamento do momento magnético do núcleo com o campo magnético estático externo. O hamiltoniano que representa esta interação pode ser descrito por:

$$H_z = \sum_i \vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_0 = -\sum_i \gamma^i \hbar B_0 I_z^i = -\hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i \quad (2.1.2-2)$$

em que γ é o fator giromagnético e ω é a frequência angular de precessão do núcleo sob a ação da interação Zeeman.

- **Interação com o campo de radiofrequência (RF)**

A interação de RF se origina do acoplamento do spin nuclear com o campo magnético oscilante ($\vec{B}_{RF}$) aplicado perpendicularmente a $\vec{B}_0$ e com frequência da ordem de ω_0 , que se encontra na faixa de radiofrequência. O campo de radiofrequência e o hamiltoniano que representa esta interação podem ser descritos por:³⁴

$$\vec{B}_{RF} = [B_1(t) \cos(\omega t + \varphi)] \vec{x} \quad (2.1.2-3)$$

$$H_{RF} = \sum_i -\vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_{RF} = -\hbar \cos(\omega t + \varphi) \sum_i |\gamma^i B_1(t)| I_x^i \quad (2.1.2-4)$$

em que $B_1(t)$, ω e φ são, respectivamente, a amplitude, a frequência e a fase do campo de RF aplicado.

- **Interação Dipolar magnética**

A frequência de ressonância de um núcleo depende do campo magnético local total efetivo do sítio nuclear.^{34,35} Se além do campo magnético externo aplicado, $\vec{B}_0$, o núcleo I, figura 2.1.2-1, apresentar um campo magnético local ao longo da direção z, $\vec{B}_{local}$, produzido pelo momento magnético nuclear, μ_2 , do núcleo II situado a uma distância r_{12} , a frequência de ressonância será dependente da magnitude de $\vec{B}_{local}$, que por sua vez, depende de r_{12} , do ângulo θ_{12} entre o vetor internuclear e o campo externo e do momento magnético μ , da seguinte forma:

$$B_{local} = \left(\frac{\mu_2}{r_{12}^3} \right) (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \quad (2.1.2-5)$$

Figura 2.1.2-1- Representação dos núcleos 1 e 2, com os momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , distanciados de r e formando um ângulo θ com o eixo Z.

Como uma amostra sólida pode possuir muitos pares (i,j) de núcleos com θ_{ij} e r_{ij} distintos, os campos locais em cada um destes núcleos serão diferentes, fazendo com que existam várias frequências de ressonância e uma larga linha espectral.^{34,35}

Há núcleos que possuem uma abundância natural $\sim 100\%$ e altos valores para os seus fatores giromagnéticos γ , como por exemplo, ^1H e ^{19}F . Há também os núcleos que possuem baixas abundâncias naturais e baixos fatores giromagnéticos. Como a interação dipolar magnética depende da vizinhança e do fator giromagnético, tem-se que as frequências vão depender fortemente das interações com os núcleos abundantes de alto γ , por exemplo, as interações homonucleares $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ são muito fracas, e as interações heteronucleares $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ que são fortes acabam dominando.

O campo local criado por um dos núcleos no outro interage com o respectivo momento magnético acoplando os dois núcleos. Podemos escrever o hamiltoniano da interação dipolar magnética da seguinte forma:

$$\mathbf{H}_D = \sum_{i < k} (-2\gamma^i \gamma^k \hbar^2) \sum_{\alpha, \beta} \vec{I}_\alpha^i \cdot \vec{D}_{\alpha\beta}^{ik} \cdot \vec{I}_\beta^k \quad (2.1.2-6)$$

em que γ é fator giromagnético do respectivo núcleo, $\vec{I}$ é o vetor de spin nuclear, $\vec{D}$ é o tensor de acoplamento dipolar, a soma se estende sobre todos os pares de núcleos presentes na amostra. O tensor $\vec{D}$ será diagonal num sistema de coordenadas cujo eixo z' coincida com o vetor internuclear, SEP (sistema de eixos principal). Assim, as componentes principais do vetor internuclear são $D_{xx} = D_{yy} = 1/r^3$ e $D_{zz} = -2/r^3$, sendo o fator de anisotropia dado por $\delta^D = -2/r^3$ e o parâmetro de simetria, η^D , igual a zero. Para dois núcleos com momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , sendo $\gamma_1 \neq \gamma_2$, haverá interação dipolar heteronuclear, pode-se escrever o hamiltoniano do sistema dos dois núcleos como:

$$\mathbf{H}_D = \left(-\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \right) \left[3(\vec{I}_1 \cdot \hat{r})(\vec{I}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \right] \quad (2.1.2-7)$$

e escrevendo em termos dos operadores $\vec{I}_z$ e $\vec{I}_\pm$ utilizando coordenadas esféricas r , θ e φ , tem-se:

$$\mathbf{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.1.2-8)$$

em que:

$$\begin{aligned} A &= -I_{1z} I_{2z} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ B &= -\frac{1}{4} [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+] (3 \cos^2 \theta - 1) \\ C &= \frac{3}{2} [I_{1z} I_2^+ + I_1^+ I_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\ D &= -\frac{3}{2} [I_{1z} I_2^- + I_1^- I_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\ E &= -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \\ F &= -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \end{aligned} \quad (2.1.2-9)$$

A equação (2.1.2-9) é conhecida como alfabeto dipolar e sua utilidade está no fato de separar os tipos de operadores que entram na expressão de $\mathbf{H}_D$, cada um dos quais atua de uma forma particular sobre os auto-estados do sistema de spins I_1 e I_2 . Os termos da expressão do alfabeto dipolar contém, um fator de spin e um fator geométrico, como o movimento das moléculas em um líquido anula a parte geométrica, a interação dipolar possui um efeito nulo sobre espectros em amostras líquidas com baixa viscosidade.

Considerando a parte secular de $\mathbf{H}_D$, que nos sólidos, ao contrário de líquidos, tem um efeito médio não nulo sobre a frequência de ressonância, e um par de núcleos distintos. Tem-se a soma do hamiltoniano dipolar com o hamiltoniano Zeeman:

$$\mathbf{H} = -\hbar B_o (\gamma_1 I_{1z} + \gamma_2 I_{2z}) - \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) I_{1z} I_{2z} \quad (2.1.2-10)$$

No caso de um cristal simples, com apenas um valor para o vetor internuclear, r_{12} , a ressonância do núcleo 1 apresentara um desdobramento de duas linhas simétricas em relação a $\nu_{o1} = \gamma_1 B_o / 2\pi$ cujas frequências são:

$$\nu = \nu_{o1} \pm R(3\cos^2 \theta - 1) / 2 \quad (2.1.2-11)$$

em que R é a constante de acoplamento dipolar entre os spins 1 e 2 $R = (\mu_o / 4\pi)\gamma_1\gamma_2\hbar^2 / r^3$. Existem também duas linhas para o núcleo 2. A separação dos dubletos será $R(3\cos^2 \theta - 1)$, cuja variação com a orientação no campo magnético fornece R e a relação de θ com a estrutura do cristal. No caso de uma amostra policristalina, todos os valores de θ podem existir ao acaso e o espectro de 1 resulta num espectro de pó dipolar, e o mesmo ocorre para o núcleo 2, figura 2.1.2-2.

Figura 2.1.2-2- Espectro de pó mostrando o acoplamento dipolar.³⁴

Para amostras líquidas a contribuição da interação dipolar magnética é promediada à zero devido ao movimento browniano rápido e aleatório dos vetores internucleares, resultando em um espectro com uma única linha, estreita e bem resolvida.

- **Interação de deslocamento químico**

O que caracteriza a espectroscopia de alta resolução em RMN, é a determinação dos diferentes deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos atômicos situados em grupos químicos distintos na molécula. Os deslocamentos químicos são variações locais na frequência do sinal de RMN causadas pelas interações das nuvens eletrônicas com o campo magnético externo aplicado e foi identificado, pela primeira vez, por Arnold et al. no etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),^{33,34} figura 2.1.2-3.

Figura 2.1.2-3- Registro da experiência de Arnold et al, que mostra os sinais de ressonância magnética dos núcleos ^1H do álcool etílico.

As nuvens eletrônicas dos núcleos, quando submetidas ao campo externo aplicado ($\vec{B}_0$) se magnetizam modificando o campo local de cada núcleo. Se a molécula possuir elétrons com spins desemparelhados, a magnetização resultante será devida ao alinhamento dos seus respectivos momentos magnéticos. Desta forma, o campo no interior da amostra será maior que o aplicado e o fenômeno é chamado de paramagnetismo. Caso contrário, se não há spins desemparelhados, a magnetização explica-se em termos de correntes eletrônicas induzidas nas moléculas pelo campo aplicado. Neste caso, o campo magnético no interior da amostra é inferior ao campo aplicado e o fenômeno é chamado de diamagnetismo. O sinal de RMN dependerá da nuvem eletrônica que alterará o campo local no sítio do núcleo. Para amostras diamagnéticas, o campo local no sítio do núcleo de um átomo com simetria esférica, será:

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{B}_o + \vec{B}_{ind} \\ \vec{B}_{ind} &= -\sigma \vec{B}_o \\ \vec{B} &= (1 - \sigma) \vec{B}_o\end{aligned}\tag{2.1.2-12}$$

em que σ é a constante de blindagem magnética característico de cada sítio nuclear, $\vec{B}_{ind}$ é o campo magnético induzido pelos elétrons no sítio do núcleo. No caso dos líquidos a promediação dos diferentes campos locais produzidos pela variação temporal na orientação das nuvens eletrônicas produz uma blindagem magnética constante, originando um deslocamento químico isotrópico.

A medida do deslocamento químico de um núcleo é a distância, em ppm ou Hz, que sua linha de ressonância está da linha de ressonância da substância padrão assumida ser zero.

A substância padrão mais utilizada como referência para o ^{13}C ou ^1H é o tetrametilsilano (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, sendo que este possui uma linha intensa com deslocamento químico superior a maioria das substâncias orgânicas. A forma mais comum de expressar o deslocamento químico é então $\delta = (\nu - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_o$ em que o valor de δ é independente de B_o .

O efeito da interação de deslocamento químico, pode ser expresso pelo hamiltoniano:

$$\mathbf{H}_{DQ} = \hbar \sum_i \gamma_n \vec{I}^i \cdot \vec{\sigma}^i \cdot \vec{B}_o \quad (2.1.2-13)$$

em que γ_n é o fator giromagnético do núcleo, $\vec{I}^i$ é o numero quântico de spin nuclear do i-ésimo núcleo, $\vec{B}_o$ é o vetor campo magnético aplicado, $\vec{\sigma}^i$ é um tensor de segunda ordem simétrico característico de cada sítio nuclear i..

No sistema de laboratório (x,y,z) o tensor $\vec{\sigma}$ é um tensor cartesiano com nove componentes. Este tensor pode ser diagonalizado se expresso em relação aos eixos moleculares (x',y',z') chamados também de sistema de eixos principais (SEP). As propriedades do tensor $\vec{\sigma}$ podem ser descritas pelos elementos principais σ_{jj} definidos de forma que $\sigma_{11} \langle \sigma_{22} \langle \sigma_{33}$, e pelos três ângulos que especificam a orientação do sistema de eixos principais em relação ao sistema de laboratório. Tomando $\vec{B}_o = B_o \hat{z}$ é possível demonstrar que o elemento de $\vec{\sigma}$ que determina a frequência do sinal é σ_{zz} , e pode-se escrever:

$$\mathbf{H}_{DQ} = \hbar \gamma B_o \sigma_{zz} \hat{I}_z \quad (2.1.2-14)$$

Escrevendo σ_{zz} em função das componentes σ_{jj} , onde j = 1, 2 e 3, tem-se:

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (3 \cos^2 \theta_j - 1) \sigma_{jj} \quad (2.1.2-15)$$

em que os ângulos θ_j definem a orientação relativa de σ_{jj} e $\vec{B}_o$, $\bar{\sigma} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3$ é o traço de $\vec{\sigma}$, pode-se definir também $\delta^{DQ} = \sigma_{33} - \bar{\sigma}$, que é o fator de anisotropia e $\eta^{DQ} = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \delta^{DQ}$, que é o parâmetro de simetria.³³⁻³⁵

Nos líquidos os movimentos brownianos rápidos e isotrópicos fazem $\overline{(\cos^2 \theta)} = 1/3$ e teremos então $\sigma_{zz} = \bar{\sigma}$. O sinal observado define a constante de proteção magnética $\bar{\sigma}$. Em amostras policristalinas verificam-se todas as orientações possíveis dos eixos principais de $\vec{\sigma}$ em relação a $\vec{B}_o$. A forma das linhas obtidas, que corresponde às intensidades relativas a cada frequência, $I(\nu)$, pode ser calculada a partir da probabilidade de ocorrência de cada orientação de $\vec{\sigma}$, correspondente a ν . Esta forma designa-se por espectro de pó da anisotropia do deslocamento químico. Algumas destas formas $I(\nu)$ estão ilustradas na figura 2.1.2-4 para várias simetrias de $\vec{\sigma}$.

Figura 2.1.2-4- Tipos de espectro de pó devido à anisotropia de deslocamento químico com simetria: a) cúbica; b) axial ($\sigma_{\perp} < \sigma_{//}$); c) rômica ($\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$).

2.1.3 Técnicas de supressão das interações de spin nuclear e de aumento da relação sinal/ruído.

Para se obter espectros com alta resolução em sólidos por RMN, deve-se eliminar as interações anisotrópicas responsáveis pelo alargamento da forma de linha do espectro.^{4,33-38} Nesta seção serão descritas, de forma sucinta, algumas das técnicas utilizadas para se eliminar estas interações.

- **Desacoplamento**

Para núcleos com spin $1/2$, ocorrem as interações anisotrópicas de deslocamento químico e as interações dipolares homo e heteronucleares. No caso de núcleos 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 ^1H - ^{13}C . Geralmente a interação dipolar heteronuclear predomina no espectro, tornando-se difícil observar os padrões de pó de deslocamento químico para o ^{13}C quando a interação dipolar ^1H - ^{13}C está presente. A técnica utilizada para se eliminar este tipo de interação é o desacoplamento heteronuclear por irradiação contínua, esta técnica foi proposta por Sarles e Cotts em 1958.³⁵

Figura 2.1.3-1- Efeito do desacoplamento heteronuclear . Devido à rápida rotação do momento magnético do núcleo I, o seu campo dipolar local, $\vec{B}_{dip}$, é reduzido em média a zero no sítio do núcleo S.

Para uma amostra constituída de núcleos abundantes com momento magnético $\vec{\mu}_I$ (grupo I), por exemplo ^1H , e por núcleos raros com momento

magnético $\vec{\mu}_S$ (grupo S) por exemplo ^{13}C . O desacoplamento é feito através da redução do campo magnético efetivo produzido pelo dipolo magnético do núcleo I ao longo da direção z, a partir da aplicação de um campo de radiofrequência (RF) contínuo com frequência igual a frequência de Larmor do grupo I, que mantém o momento de dipolo magnético do mesmo, $\vec{\mu}_I$, em alta rotação figura 2.1.3-1. Deste modo, o valor médio do campo dipolar magnético, $\vec{B}_{dip}$, torna-se nulo, e a interação dipolar magnética não afeta o espectro de RMN do núcleo com momento magnético $\vec{\mu}_S$. O desacoplamento heteronuclear é feito durante a aquisição do sinal do núcleo S, e não introduz grandes problemas experimentais, pois as frequências de ressonância dos dois núcleos são muito distintas.

- **Polarização Cruzada**

Após uma perturbação (polarização direta (DP) por pulso $\pi/2$, por exemplo a magnetização nuclear retorna ao equilíbrio, ao longo de $\vec{B}_0$, após um tempo característico denominado tempo de relaxação longitudinal, T_1 . Para medirmos o sinal de RMN com a máxima magnetização nuclear em experimentos repetitivos, é necessário esperar aproximadamente $5T_1$ entre cada aquisição, isso significa que quanto menor for T_1 maior será o ganho na relação S/R para um dado tempo fixo de medida. Isto é, mais medias terão sido realizadas no mesmo intervalo de tempo.^{33,34}

Para superar os problemas relativos à baixa sensibilidade de núcleos raros e seus longos tempos de relaxação longitudinais, foi proposto o método de dupla ressonância denominado *Polarização Cruzada*.⁴⁰ A idéia básica deste método é explorar a interação dipolar magnética existente entre os núcleos do grupo I, os quais apresentam uma abundância natural de $\sim 100\%$ e grandes fatores giromagnéticos; e do grupo S, que apresentam abundâncias naturais variadas e pequenos fatores giromagnéticos, de modo a permitir uma transferência da polarização entre ambos. Desta técnica resulta um sinal de maior intensidade para os núcleos do grupo S e os experimentos podem ser realizados com um tempo de repetição definido pelo T_1 do núcleo do grupo I, o qual em geral é menor que o apresentado pelo núcleo do grupo S.

O experimento de polarização cruzada pode ser compreendido considerando-se o conceito de temperatura de spin para um sistema de dois níveis (spin $I=1/2$). A razão das populações dos níveis de energia superior, N_- , e inferior, N_+ , é dada pela distribuição de Boltzmann por $N_-/N_+ = \exp(-\hbar\gamma B_0/KT_s)$, onde T_s é conhecida como temperatura de spin de um dado núcleo. A partir da distribuição de Boltzmann observamos que uma menor temperatura de spin implica em uma maior polarização dos momentos magnéticos (maior diferença de população entre os níveis) e vice-versa.

Para um sistema composto de núcleos raros ^{13}C (grupo S) e ^1H (grupo I), ambos com spin $1/2$, fatores giromagnéticos γ_C e γ_H respectivamente e acoplados entre si via interação dipolar magnética. Para aumentarmos a polarização dos núcleos de ^{13}C devemos de alguma forma abaixar a temperatura de spin deste sistema.

O resfriamento de um sistema de spins requer transferência de energia do mesmo para o meio envolvente denominado rede. Este processo caracteriza o fenômeno de relaxação longitudinal. Como indicado pelas setas na figura 2.1.3-2, o tempo de relaxação para o sistema de ^{13}C , T_{1C} , é muito maior que o do sistema de ^1H , T_{1H} . Porém, este resfriamento envolve a temperatura da amostra ou rede.

Um outro modo de se resfriar o sistema de spins raros consiste em colocar o sistema de ^{13}C , em geral com alta temperatura de spin T_{SC} , em contato com o sistema de ^1H , previamente colocado em um estado de baixa temperatura de spin, T_{SH} . O sistema de ^1H representa um grande reservatório de “polarização” como indicado pelo grande quadrado na figura 2.1.3-2. Deste contato resulta um grande decréscimo na T_{SC} e, conseqüentemente, um ligeiro acréscimo na T_{SH} devido a grande capacidade térmica do sistema de ^1H . Com o decréscimo em T_{SC} ocorre um considerável ganho de polarização no sistema de ^{13}C e uma desprezível perda de polarização no sistema de ^1H .

Este processo de transferência de polarização é denominado Polarização Cruzada e tem uma duração determinada pelo tempo de Relaxação Cruzada T_{CH} , o qual, em condições especiais de contato térmico, é bem curto quando comparado com os tempos de relaxação T_{1C} e T_{1H} . Como a magnetização final de ^{13}C depende da magnetização de ^1H , o tempo de repetição do experimento será determinado pelo

T_{1H} , permitindo um número muito maior de dados acumulados em um dado intervalo de tempo fixo.

Figura 2.1.3-2- Experimento de Polarização Cruzada.

Além disso, a transferência de polarização pode induzir um aumento máximo na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C de um fator $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$, relativo à magnetização que seria obtida através da polarização da magnetização ao longo de $\vec{B}_0$ e posterior pulso $\pi/2$. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas se a condição de Hartmann-Hahn,³⁹ $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$, é satisfeita, quando os campos de RF para ^1H e ^{13}C , $\vec{B}_{1H}$ e $\vec{B}_{1C}$ respectivamente, são aplicados simultaneamente figura 2.2.3-3.

O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de $\vec{B}_0$. Em tal sistema, a frequência 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 frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Portanto, torna-se possível a troca de energia entre os núcleos de ^1H e ^{13}C , já que ambos se comportam como núcleos idênticos nesta situação.

Figura 2.1.3-3- Níveis de energia: a) Referencial de Laboratório e b) Referencial Girante.

- **Rotação da amostra em torno do ângulo mágico**

Tanto a interação dipolar magnética quanto o deslocamento químico e a perturbação de primeira ordem devida à interação quadrupolar elétrica dependem do fator $(3\cos^2 \theta - 1)$ tabela 2.1.3-1.

Tabela 2.1.3-1- Dependência da frequência de ressonância com a orientação dos eixos principais dos tensores que representam algumas das interações importantes em sólidos orgânicos.

Interação	Frequência de RMN
Dipolar Heteronuclear	$\omega_D^{Hetero}(\theta, \phi) = \pm \delta_D^{Hetero} \frac{1}{2} [3 \cos^2 \theta - 1]$ <p>em que: $\delta_D^{Hetero} = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{1,2}^3}$</p>
Dipolar Homonuclear	$\omega_D^{Homo}(\theta, \phi) = \pm \delta_D^{Homo} \frac{1}{2} [3 \cos^2 \theta - 1]$ <p>em que: $\delta_D^{Homo} = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \frac{\gamma^2}{r_{1,2}^3}$</p>
Deslocamento Químico	$\omega_{DQ}(\theta, \phi) = \omega_{iso} + \delta \frac{1}{2} [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi]$ <p>em que: $\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$, $\delta = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$</p> <p>e $\eta = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{iso}}$</p>

Em 1959, Andrew et al e Lowe propuseram, independentemente, um método para eliminar a interação dipolar magnética hetero ou homonuclear, através da rotação da amostra em torno de um ângulo específico chamado de Ângulo Mágico, por isso a técnica recebeu o nome de *Magic Angle Spinning* (MAS).^{36,37}

Em 1962, Andrew e Eades mostraram que também era possível eliminar outras interações anisotrópicas com MAS.³⁸

Para cada uma delas, θ representa o ângulo entre $\vec{B}_0$ e o eixo principal z do sistema de eixos principais do tensor que representa cada uma destas interações.

Para uma amostra em que exista a interação dipolar magnética hetero ou homonuclear, o campo dipolar magnético local produzido pelo núcleo I no sítio do núcleo S ao longo da direção z, $\vec{B}_{dip}$, é diretamente proporcional ao termo $(3\cos^2\theta - 1)$, o qual descreve a anisotropia da interação dipolar magnética. Se este termo for nulo, os campos locais dipolares também se anulariam, fazendo então o termo entre parênteses se anular encontra-se o ângulo $\theta = 54,74^\circ$, este ângulo é conhecido como *ângulo mágico*, θ_m . Sabe-se que, na prática, todos os ângulos θ podem ocorrer em um sólido policristalino e, conseqüentemente, tem-se um alargamento das linhas de ressonância. Deve-se portanto, de algum modo, levar todos estes ângulos em média para a condição de ângulo mágico. Para isto gira-se a amostra em torno de um eixo inclinado de um ângulo θ_m com relação ao campo magnético externo $\vec{B}_0$. O efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico pode ser visto na figura 2.1.3-4, em que os diferentes vetores internucleares com θ_{ij} são girados sobre cones diversos mas, devido à alta rotação, suas direções permanecem em média ao longo do eixo de rotação, o qual é comum a todos. Desta forma obtemos $\langle\theta_{ij}\rangle = \theta_m$ e a interação dipolar se anula. O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as interações deslocamento químico anisotrópico e quadrupolar elétrica de primeira ordem. A frequência de rotação deve ser no mínimo comparável às larguras de linha obtidas da amostra estática. Como o $\vec{B}_{dip}$ produzido pela interação dipolar magnética é diretamente proporcional ao momento magnético $\vec{u}$, e este é proporcional ao fator giromagnético γ , os núcleos que apresentarem altos valores de γ (^1H , ^{19}F) implicarão em altas frequências de rotação para a aplicação de MAS.³⁴

Figura 2.1.3-4:-a) Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, $\vec{B}_0$, sob a condição de ângulo mágico; b) Pela rotação em torno do ângulo mágico o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a $54,74^\circ$, $\langle\theta_{12}\rangle = \langle\theta_{34}\rangle = 54,74^\circ$ sendo que $\theta_{12} \neq \theta_{34}$.³⁴

Quando o núcleo sob medida pertence ao grupo S, isto é, possui baixa abundância natural, a largura de linha será predominantemente devida à interação dipolar magnética deste núcleo com algum núcleo abundante do grupo I. Neste caso, pode-se utilizar o desacoplamento heteronuclear para estreitar a linha e utilizar, simultaneamente, a rotação em ângulo mágico com uma frequência mais baixa.

Como o deslocamento químico é dependente do valor do fator giromagnético e da intensidade do campo externo $\vec{B}_0$, as frequências de rotação deverão ser proporcionais aos mesmos e, geralmente, tecnicamente acessíveis para vários núcleos atômicos.

Nos casos em que se necessita girar a amostra com frequências da ordem da realidade instrumental (~ 20 kHz), a resolução final do espectro, que é comparável à dos líquidos, depende somente de quanto é preciso o ajuste do ângulo mágico, um erro de 1% no ajuste do ângulo mágico implicaria em um aumento de 2% na largura de linha.

Para os casos onde a máxima frequência de rotação da amostra é menor que a banda espectral da amostra estática, surgem no espectro as indesejadas *bandas laterais*, resultantes da modulação lenta das interações do spin nuclear em estudo, neste caso geralmente, é utilizada uma sequência especial de pulsos, proposta por Dixon e chamada de TOSS,^{41,42} a idéia básica desta sequência é manipular a frequência de evolução sob MAS através da aplicação de pulsos de RF de 180° , eliminando assim a fase acumulada que origina as bandas laterais.

3 Técnicas de RMN de *exchange* em estado sólido.

Neste capítulo são discutidas a técnica de RMN de *exchange* convencional e a novas técnicas de *exchange* desenvolvidas por membros do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) e que foram utilizadas neste trabalho para o estudo da dinâmica dos polimetacrilatos de alquila.

3.1 Movimento molecular em sólidos orgânicos.

Algumas propriedades importantes em polímeros, tais como isolamento elétrica, dureza, fadiga, viscosidade, difusão, reatividade química e flexibilidade, são devidos basicamente aos movimentos moleculares, que caracterizam os processos de relaxação. Por sua vez, são esses processos de relaxação que determinam a faixa de temperatura em que um determinado material polimérico pode ser utilizado. Por este motivo, torna-se muito importante conhecer a origem molecular destes processos e como eles se relacionam entre si, qual a sua dependência com a temperatura e qual a exata natureza dos movimentos envolvidos.

No quadro abaixo estão representadas as várias faixas de Dinâmica Molecular e algumas das técnicas de RMN utilizadas para quantificar e caracterizar o movimento, fornecendo informações sobre a distribuição de tempos de correlação do movimento, memória reorientacional, existência de heterogeneidades dinâmicas e suas dimensões.⁴

Na próxima seção será tratada, de forma sucinta, a técnica de RMN de *exchange* bidimensional.

3.2 RMN de *Exchange* bidimensional

A técnica de RMN de *exchange* pode ser aplicada para caracterizar a dinâmica molecular, em processos em que os tempos de correlação estão na faixa entre 10^{-5} a 10^2 segundos, mais convenientemente entre 1 ms a 1s. O princípio básico

do RMN de *exchange*⁴ é a medida da frequência de RMN de um e do mesmo segmento molecular em dois períodos de tempo, separados por um tempo chamado tempo de mistura, e a detecção da dinâmica lenta através das mudanças na frequência de RMN, causadas pelas interações anisotrópicas que apresentam uma dependência com a orientação que se reflete nos espectros de RMN de sólidos. Essa característica permite a medida de orientações ou reorientações dos segmentos moleculares. A dependência angular do espectro surge da natureza tensorial das interações e pode ser entendida em termos de considerações geométricas, isto é, as frequências anisotrópicas do espectro de RMN revelam as orientações espaciais dos segmentos moleculares e não dos spins nucleares.⁴ Este trabalho se baseou no estudo da interação de deslocamento químico anisotrópico que reflete a orientação de uma determinada unidade molecular com relação ao campo externo aplicado, $\vec{B}_0$. Na equação 3.2-1 tem-se a expressão matemática para se calcular a frequência de RMN sob a interação de deslocamento químico anisotrópico:

$$\omega_{aniso}(\theta, \phi) = \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi)) \quad (3.2-1)$$

em que δ e η são, respectivamente, os parâmetros de anisotropia e de assimetria do tensor deslocamento químico, enquanto que θ e ϕ são os ângulos polares do campo $\vec{B}_0$ no sistema de eixos principais, SEP, do tensor deslocamento químico.⁴

Como mostra a figura 3.2-1 (representação do poli(metacrilato de metila) (PMMA)), a orientação do tensor com respeito à unidade molecular, é uma propriedade inerente de cada tipo de grupo funcional e reflete a sua simetria local. Nos grupos carboxila, por razões de simetria, um dos eixos principais do tensor de deslocamento químico de ^{13}C deve ser perpendicular ao plano OCO. O valor principal do tensor com maior campo de blindagem geralmente é definido como ω_{33} ou σ_{33} .

Figura 3.2-1- Representação da unidade molecular do poli(metacrilato de metila) (PMMA) com os eixos principais do tensor deslocamento químico do ^{13}C do grupo carboxila. No grupo lateral do PMMA σ_{33} é perpendicular ao plano COO, que também é definido pelos eixos Y_{SM} e Z_{SM} do sistema de eixos molecular (SM). O σ_{11} do SEP faz um ângulo de 27° com o eixo Z_{SM} que define o eixo da ligação C-C responsável pela conexão do grupo lateral com a cadeia principal no PMMA.^{15,25}

Como o tensor deslocamento químico é determinado pela estrutura eletrônica em torno do núcleo que está sob análise, o SEP fica fixo com relação ao segmento molecular que realiza o movimento. A dependência das interações com a orientação e os deslocamentos anisotrópicos de frequência podem ser observadas nos espectros de pó, figura 3.2-2.

Figura 3.2-2- Espectro de pó simulado do ^{13}C do grupo carboxila no PMMA com os respectivos parâmetros tensoriais. (a) Valores principais do tensor deslocamento químico, conforme aparecem no espectro. (b) Nova definição dos valores principais considerando-se ω_{iso} como referência (0 ppm). As definições dos parâmetros de anisotropia, δ , e de assimetria, η , são mostradas entre as figuras.²⁵

A figura 3.2-2, representa o espectro de pó para o ^{13}C do grupo carboxila (COO) do poli(metacrilato de metila) (PMMA) ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_3$). A relação entre os parâmetros tensoriais escritos como σ_{ii} (Figura.3.2-2 a) ou ω_{ii} (figura. 3.2-2 b) é dada por: $\omega_{ii} = \gamma B_0 \sigma_{ii}$. Os valores principais do tensor obedecem as seguintes definições:

(i) com deslocamento químico positivo à esquerda, da esquerda para a direita do espectro, observa-se ω_{11} , ω_{22} e ω_{33} ;

(ii) tomando o deslocamento químico isotrópico, ω_{iso} , como referência (0 ppm), os valores principais do tensor são ω_y , ω_x e ω_z , de modo que $|\omega_x| \leq |\omega_y| \leq |\omega_z|$.

A relação entre as notações equivalentes ω_{zz} , ω_{yy} , ω_{xx} e ω_{11} , ω_{22} e ω_{33} , deve ser tal que as definições (i) e (ii) sejam sempre válidas. Para o exemplo dado $\omega_{11} = \omega_z$, $\omega_{22} = \omega_y$ e $\omega_{33} = \omega_x$. Quando os movimentos moleculares passam a promediar as interações anisotrópicas a forma de linha do espectro de RMN deixa de apresentar claramente os valores do tensor de deslocamento químico, como mostram as medidas do espectro de RMN para o PcHMA e para o PEMA figura 3.2-3.

Figura 3.2-3 Espectros experimentais de RMN de ^{13}C do grupo carboxila do a)PcHMA e do b)PEMA em função da temperatura, sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico.

Os movimentos moleculares são sempre caracterizados por um tempo de correlação τ_c . Quando o movimento molecular ocorre em uma frequência que

excede ou é da ordem da largura do espectro, observam-se mudanças no espectro de pó. Para o caso de movimentos com $\tau_c^{-1} \ll \delta$, onde δ é o parâmetro de anisotropia, o movimento é rápido o bastante para que ocorram muitas mudanças de frequência durante um período de modulação do sinal pela interação anisotrópica, ou seja, durante a aquisição do sinal de RMN (FID). Neste caso, a frequência de precessão efetiva para o caso de N diferentes reorientações moleculares, cada uma com probabilidade de ocupação p_i , é uma média obtida através das definições de δ e η em termos dos componentes do tensor deslocamento químico no SEP, e é expressa por:⁴

$$\bar{\omega} = \sum_{i=1}^N p_i \omega_i = \gamma B_0 \sum_{i=1}^N p_i (\sigma_i^{SL})_{zz} = \gamma B_0 (\bar{\sigma})_{zz} \quad (3.2-2)$$

em que σ_j^{SL} são os tensores que representam as várias orientações expressas no sistema de laboratório e $\bar{\sigma}$ é o tensor promediado. A frequência promediada, pode ser escrita em termos dos parâmetros de $\bar{\sigma}$:

$$\bar{\omega}(\theta_a, \phi_a) = \frac{\bar{\delta}}{2} (3 \cos^2 \theta_a - 1 - \bar{\eta} \sin^2 \theta_a \cos(2\phi_a)) \quad (3.2-3)$$

em que θ_a e ϕ_a são as coordenadas polares do campo magnético $\vec{B}_0$ no SEP do tensor promediado $\bar{\sigma}$. A orientação do sistema de eixos principais na molécula e os valores de $\bar{\delta}$ e $\bar{\eta}$ estão relacionados à simetria do movimento, sendo que os parâmetros de anisotropia e de assimetria promediados não são, em geral, iguais às médias $\sum p_i \delta_i$ e $\sum p_i \eta_i$ como é o caso de $\bar{\sigma}$. No caso de saltos entre sítios tetraédricos equivalentes, ou para qualquer movimento isotrópico, a anisotropia é eliminada pois $\bar{\delta} = 0$, com $\bar{\eta}$ tornando-se irrelevante. Para o caso de rotações uniaxiais livres ou para saltos entre N sítios ($N > 2$) em sistemas com simetria C_N , o tensor promediado possui simetria axial, i.e., $\bar{\eta} = 0$, tendo o seu eixo principal (z) ao longo do eixo de simetria. As informações presentes nas formas de linhas promediadas estão todas contidas nos dois parâmetros: $\bar{\delta}$ e $\bar{\eta}$. No entanto,

diferentes tipos de movimentos podem produzir formas de linha idênticas, o mesmo podendo acontecer com uma variação da probabilidade de ocupação ou uma mudança dos ângulos de reorientação.⁴ Esse efeito é quase que totalmente superado com a técnica de RMN bidimensional denominada *exchange* 2D. Com esta técnica, os efeitos geométricos e de ocupação são quase que totalmente separados: os primeiros determinam a posição dos sinais ou os padrões que formam o espectro 2D e o segundo influencia as intensidades relativas de cada um destes padrões de *exchange*.

A técnica de *Exchange* permite a obtenção de espectros de RMN normalmente bidimensionais onde as duas dimensões, ω_1 e ω_2 , estão correlacionadas e associadas com as mesmas interações, geralmente a interação de deslocamento químico anisotrópico. A única diferença entre elas é que os sinais de RMN são adquiridos em dois intervalos de tempo distintos, separados por um período de tempo denominado tempo de mistura, t_m , figura 3.2-4.

Figura 3.2-4- Diagrama que mostra a ocorrência de movimentos lentos de *exchange* entre dois picos: (a) resultado de um experimento de *exchange* 1D; (b) resultado de um experimento de *exchange* 2D e (c) mesmo que o anterior indicando como se formam os novos picos, vista de cima.⁴

Durante t_m , os movimentos moleculares do sólido que estiverem na faixa de t_m , promoverão uma alteração na forma do espectro, por causa da modulação das

interações anisotrópicas sentidas pelos núcleos atômicos que se movimentaram, de modo que o espectro bidimensional obtido contém informações sobre a dinâmica do sistema. As frequências ω_1 e ω_2 de uma determinada isocromata são correlacionadas no ponto de coordenadas (ω_1, ω_2) , nesse ponto a intensidade espectral $S(\omega_1, \omega_2)$ indicará a probabilidade de se encontrar a frequência ω_1 , em um período inicial, e a frequência ω_2 em um período posterior ao tempo de mistura, t_m .⁴ A partir destes espectros e da sua simulação é possível obter informação sobre os tempos e funções de correlação bem como sobre a geometria de movimentos moleculares lentos ($k = 1$ a 1000 Hz).⁴

No experimento 2D, os dados são obtidos no domínio do tempo seguindo períodos bem definidos chamados de: *preparação*, *evolução* (t_1), *mistura* (t_m) e *deteção* (t_2) figura 3.2-5. As mudanças de magnetização durante o período t_1 , que é incrementado em experimentos sucessivos, são detectadas indiretamente como modulações do sinal nuclear observado durante o período t_2 . Durante o período de mistura se ocorrer a reorientação, ou seja a mudança dos ângulos θ e ϕ , o sistema passará de um estado inicial para um estado final descritos pelas frequências $\omega(\theta_1, \phi_1)$ e $\omega(\theta_2, \phi_2)$, respectivamente. Para serem detectados, os movimentos moleculares precisam ter tempos de correlação maiores que 1 ms caso contrário os movimentos são promediados durante os períodos de evolução, t_1 e t_2 . Por outro lado, os movimentos devem possuir tempos de correlação da ordem de, no máximo, alguns segundos para serem observados durante o tempo de mistura, t_m , por causa dos limites impostos para a duração do tempo de mistura devido, principalmente, aos efeitos da relaxação (redução do sinal) e ao aumento da probabilidade da ocorrência da difusão de spin (*exchange* sem movimento).

Figura 3.2-5- Princípio de um experimento de *exchange* para detectar reorientações por movimentos lentos (períodos de 1 ms a 10 s). A frequência com a sua dependência angular é medida em dois

períodos de tempo t_1 e t_2 , separados pelo tempo de mistura t_m . Os tempos característicos para cada etapa estão definidos na figura.⁴

A orientação de um determinado segmento molecular relativamente ao campo $\vec{B}_0$ se reflete na frequência de ressonância do mesmo (equação 3.2-1), como mostra a figura 3.2-6 para um espectro de *exchange* 1D.

Figura 3.2-6- Reorientação molecular manifestando-se no sinal de *exchange* 1D com excitação seletiva de uma frequência $\omega(\theta_1, \phi_1)$ de um espectro de pó. Depois do tempo de mistura a banda selecionada se distribui em frequências $\omega(\theta_2, \phi_2)$.⁴

Com excitação seletiva, pode-se observar uma banda estreita de frequências em um espectro de pó em torno da frequência $\omega(\theta_1, \phi_1)$. Reorientações durante t_m envolvem mudanças de θ e ϕ , que são detectadas como mudanças na frequência $\omega(\theta_1, \phi_1)$. Então, surgem sinais espectrais com frequências $\omega(\theta_2, \phi_2)$ fora da banda excitada. Neste caso, a intensidade de *exchange* cobre uma larga faixa de frequências, já que o espectro de pó 1D é contínuo ao invés de ser formado por picos discretos. Assim, o padrão de *exchange* 1D após uma excitação seletiva hipotética de uma determinada faixa do espectro de pó, passa a exibir algumas características interessantes. No entanto, o espectro de pó (obtido normalmente, sem excitação seletiva) não apresenta mudanças, uma vez que os segmentos que possuem outras orientações relativamente ao campo $\vec{B}_0$, responsáveis pelas frequências não excitadas inicialmente, também realizam *exchange*, com a mesma taxa; repondo, com isso, as contribuições para a intensidade de $\omega(\theta_1, \phi_1)$ no espectro, i.e., sem uma excitação seletiva de segmentos moleculares, com determinadas orientações com relação a $\vec{B}_0$, não se pode observar *exchange* através de um espectro 1D, uma vez

que o espectro de pó obedece à equação 3.2-1 (que está relacionada à distribuição geométrica das diversas orientações nucleares possíveis em uma amostra policristalina) mantendo a sua forma.

Na técnica de *exchange* é necessário observar as características dos espectros bidimensionais como ilustra a figura 3.2-7. A figura é uma simulação de espectros de *exchange* 2D para o caso de reorientações lentas entre dois sítios para quatro ângulos de reorientação distintos: 0° , 30° , 60° e 90° . Na figura estão representados os espectros como gráficos de contorno e em perspectiva. Adicionalmente, as projeções 1D ao longo de ω_1 e ω_2 para os espectros 2D mais distintos (reorientações de 0° e 90°) também são mostradas. Nota-se na figura que os espectros de pó (projeções) continuam iguais, mesmo que esteja ocorrendo *exchange*. No primeiro caso, como não há reorientação, $\omega(\theta_1, \phi_1) = \omega(\theta_2, \phi_2)$, surge um padrão espectral ao longo da diagonal. Para ângulos de reorientação não nulos, $\omega(\theta_1, \phi_1) \neq \omega(\theta_2, \phi_2)$, surgem padrões fora da diagonal.

Figura 3.2-7- Espectros de *exchange* 2D para quatro ângulos de reorientação distintos: 0° , 30° , 60° e 90° . Um padrão diagonal é observado quando não ocorre movimento, porém quando ocorre movimento o espectro 2D apresenta sinais fora da diagonal, apesar de as projeções do espectro de pó 1D ao longo de ω_1 e ω_2 não se modificarem.⁴

• Simulações dos espectros

A interpretação quantitativa dos resultados é feita através de simulações dos espectros experimentais. De forma geral, estas simulações são realizadas utilizando aspectos geométricos, isto é, as frequências de RMN são calculadas antes e depois do tempo de mistura, utilizando-se as respectivas orientações do sistema de eixos

principais (SEP) do tensor de deslocamento químico. Este tratamento geométrico é válido assumindo que o movimento molecular ocorre na escala de tempo dos tempos de mistura e também que os pulsos de radiofrequência sejam curtos o suficiente para que sua banda de excitação cubra toda a faixa espectral.²⁴

- **Cálculo das frequências de RMN em experimentos de *Exchange* estáticos**

Como já foi discutido, a frequência observada em um experimento de RMN é definida essencialmente pela orientação do campo magnético externo, $\vec{B}_0$, relativamente ao SEP da interação durante a detecção do sinal. Um vetor unitário ao longo do campo magnético externo, $\vec{B}_0$, pode ser representado no SEP do tensor de deslocamento químico, $\vec{\sigma}$, através da seguinte expressão:^{4,24}

$$\vec{b}_0 = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \pi \quad (3.2-4)$$

em que $\vec{b}_0 = \frac{\vec{B}_0}{B_0}$ e os ângulos θ e ϕ são as coordenadas polares do vetor $\vec{b}_0$ no sistema

de eixos principais do tensor de deslocamento químico, $\vec{\sigma}^{SEP}$. Conhecendo-se o tensor de deslocamento químico no seu respectivo SEP, a frequência de RMN pode ser calculada como:

$$\omega(\theta, \phi) = \omega \vec{b}_0' \cdot \vec{\sigma}^{SEP} \cdot \vec{b}_0 = \omega (\sin \theta \cos \phi \quad \sin \theta \sin \phi \quad \cos \theta) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.2-5)$$

Entretanto, como em experimentos de *Exchange* há dois sistemas de eixos principais envolvidos, associados aos tensores de deslocamento químico antes e depois de t_m , a situação é ligeiramente mais complicada. Todos os cálculos devem ser realizados em um mesmo sistema de coordenadas, sendo necessário expressar os tensores de deslocamento químico antes e depois de t_m em um dos dois SEPs. Se um deles for tomado como base, por exemplo, o SEP do tensor deslocamento químico

antes de t_m , os demais valores poderão ser representados nesse sistema de coordenadas através dos ângulos de Euler, como ilustrado na figura 3.2-8 para o caso da transformação do SEP para o Sistema Molecular, que será comentado adiante. Estes valores estão diretamente relacionados com os ângulos de reorientação do movimento molecular, que caracterizam a reorientação, permitindo que as frequências de RMN antes e depois de t_m possam ser calculadas para cada orientação, assumindo uma dada geometria do movimento.

Figura 3.2-8- Definição dos ângulos de Euler α, β e γ ^{4,24} (a) que determinam a orientação relativa entre o Sistema Molecular (SM) e o Sistema de Eixos Principais (SEP) e uma transformação esquemática (b).

Os tensores de deslocamento químico antes, $\tilde{\sigma}^A$, e depois, $\tilde{\sigma}^D$, de t_m podem ser representados neste sistema de coordenadas como:

$$\tilde{\sigma}^A = \tilde{\sigma}^{SEP} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{SEP} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^{SEP} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^{SEP} \end{pmatrix}$$

$$T(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (3.2-6)$$

$$\tilde{\sigma}^D = \vec{T}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \tilde{\sigma}^{SEP} \cdot \vec{T}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^D & \sigma_{xy}^D & \sigma_{xz}^D \\ \sigma_{yx}^D & \sigma_{yy}^D & \sigma_{yz}^D \\ \sigma_{zx}^D & \sigma_{zy}^D & \sigma_{zz}^D \end{pmatrix}$$

A matriz $\vec{T}$ representa uma rotação de Euler do sistema de eixos principais do tensor que ocorre devido à reorientação do segmento molecular. Deste modo, os ângulos α , β e γ representam três ângulos de Euler que estão diretamente relacionados com os ângulos de reorientação do movimento molecular, que

caracterizam a geometria do movimento. Uma vez que os tensores foram adequadamente representados, as frequências antes e depois de t_m são calculadas de acordo com a expressão (3.2-6), resultando em:²⁴

$$\begin{aligned}\omega_1(\theta, \phi) &= \omega_o \vec{b}_o^t \cdot \tilde{\sigma}^A \cdot \vec{b}_o \\ \omega_2(\theta, \phi) &= \omega_o \vec{b}_o^t \cdot \tilde{\sigma}^D \cdot \vec{b}_o\end{aligned}\quad (3.2-7)$$

Deste modo, as frequências de RMN antes e depois de t_m podem ser calculadas para cada orientação (θ, ϕ) , assumindo uma dada geometria do movimento molecular.

Embora esse procedimento seja a base geral do cálculo das frequências, nem sempre a orientação relativa entre os sistemas de eixos principais antes e depois de t_m (ângulos de Euler α, β e γ) é facilmente relacionada com os ângulos de reorientação envolvidos no movimento. No entanto, a orientação do SEP do tensor de deslocamento químico é geralmente expressa em relação a um sistema de coordenadas relacionado com a orientação molecular (sistema molecular - SM), o que torna possível relacionar diretamente a orientação relativa dos dois SEPs, antes e depois de t_m , e os ângulos envolvidos na reorientação. Considerando que as orientações dos SEPs antes e depois de t_m relativas ao sistema molecular sejam dadas, respectivamente, pelos ângulos $(\alpha_{SM}^A, \beta_{SM}^A, \gamma_{SM}^A)$ e $(\alpha_{SM}^D, \beta_{SM}^D, \gamma_{SM}^D)$,^{4,24} os correspondentes tensores de deslocamento químico podem ser representados por:

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}_{SM}^A &= \vec{T}(\alpha_{SM}^A, \beta_{SM}^A, \gamma_{SM}^A) \cdot \tilde{\sigma}^{SEP} \cdot \vec{T}^{-1}(\alpha_{SM}^A, \beta_{SM}^A, \gamma_{SM}^A) \\ \tilde{\sigma}_{SM}^D &= \vec{T}(\alpha_{SM}^D, \beta_{SM}^D, \gamma_{SM}^D) \cdot \tilde{\sigma}^{SEP} \cdot \vec{T}^{-1}(\alpha_{SM}^D, \beta_{SM}^D, \gamma_{SM}^D)\end{aligned}\quad (3.2-8)$$

em que a matriz $\vec{T}$ representa uma rotação dos SEPs antes e depois de t_m para o sistema molecular. Considerando agora que os ângulos θ e ϕ representam as coordenadas polares do versor campo magnético no sistema molecular, as frequências de RMN são calculadas como:

$$\begin{aligned}\omega_1(\theta, \phi) &= \omega_o \vec{b}_o^t \cdot \tilde{\sigma}_{SM}^A \cdot \vec{b}_o \\ \omega_2(\theta, \phi) &= \omega_o \vec{b}_o^t \cdot \tilde{\sigma}_{SM}^D \cdot \vec{b}_o\end{aligned}\quad (3.2-9)$$

- **Distribuição de ângulos de reorientação para movimentos moleculares ocorrendo em sistemas com desordem conformacional.**

Na seção anterior discutiu-se o procedimento básico para simulação de espectros de 2D-*Exchange*, levando em conta uma reorientação molecular simples. No entanto, em muitos casos o processo dinâmico envolve distribuições de ângulos de reorientação. Nesse caso depois de se calcular os espectros para ângulos de reorientação individuais, torna-se necessário fazer uma distribuição angular. Para isso utiliza-se a distribuição de ângulos de reorientação como fator de peso. No trabalho de Kaji e colaboradores,⁴³ foi apresentado um procedimento para se calcular a distribuição dos ângulos de reorientação em sistemas que possuem desordem conformacional. Foi mostrado neste trabalho que a desordem na conformação molecular ao longo do eixo do movimento altera a distribuição dos ângulos de reorientação, afetando a forma do espectro final de RMN de *Exchange*.

Para levar isso em consideração nas simulações dos espectros 2D-*Exchange*, usualmente uma distribuição de ângulos de reorientação ($R(\Delta\phi)$) é utilizada. Em uma aproximação mais simples, a distribuição $R(\Delta\phi)$ é assumida como sendo uma gaussiana e seu desvio quadrático médio fornece a amplitude média do movimento molecular. Contudo, Kaji e colaboradores mostraram que, para sistemas onde há desordem conformacional, $R(\Delta\phi)$ é uma função de auto-correlação da distribuição angular de posições $p(\phi - \bar{\phi})$ em um ambiente de segmentos equivalentes. Em outras palavras, para um segmento que tem uma probabilidade $p(\phi_1)$ de começar o seu movimento em uma orientação ϕ_1 e cuja probabilidade de realizar uma reorientação com ângulo $\Delta\phi$ é $p(\Delta\phi + \phi_1)$, $R(\Delta\phi)$ pode ser obtido por:

$$R(\Delta\phi) = \int_0^{2\pi} p(\phi_1) p(\Delta\phi + \phi_1) d\phi_1 \quad (3.2-10)$$

Para uma amplitude de movimento específica ϕ_D , $p(\phi - \bar{\phi})$ é uma função do tipo caixa, isto é, com probabilidade constante entre $-\phi_D$ e ϕ_D , o que leva a uma função triangular para $R(\Delta\phi)$. Assim, para levar em conta a desordem conformacional ou

configuracional, uma distribuição gaussiana de amplitudes, $A(\phi_D)$, com largura σ_D (desvio quadrático médio), é assumida e a distribuição de ângulos de reorientação $R(\Delta\phi)$ é calculada como a soma das contribuições de cada ϕ_D (*funções do tipo caixa*) pesadas pela amplitude $A(\phi_D)$ correspondente. Tal distribuição será, doravante, referida por *RAD*. A figura 3.2-9 ilustra essas distribuições para vários valores de σ_D .

Figura 3.2-9- Distribuições RAD para vários valores de σ_D .⁴⁴

Uma vez calculado *RAD*, os espectros 2D-Exchange são obtidos como descrito anteriormente

- **Exchange no regime de movimento intermediário**

Como comentado anteriormente o movimento molecular em RMN de sólidos é classificado em três regimes de acordo com a escala de tempo ou frequência em que eles ocorrem. No regime rápido, os movimentos ocorrem com frequências da ordem de MHz. Neste caso, a frequência desses movimentos é muito superior à anisotropia das interações internas de RMN e, portanto, o movimento molecular promove a promediação total das interações, fazendo com que tais movimentos só possam ser observados através de experimentos de relaxação longitudinal.^{4,24,28,29} No regime intermediário, a frequência dos movimentos moleculares é da ordem de kHz. Nesta faixa de frequência o movimento molecular promedia parcialmente as

interações de RMN, fazendo com que seja possível obter informação sobre tais movimentos através da análise da forma da linha, bem como através de medidas de tempos de relaxação transversal e longitudinal no sistema girante de coordenadas, T_2 e $T_{1\rho}$, respectivamente. Movimentos lentos ocorrem com frequências inferiores a kHz e geralmente só podem ser observadas por RMN de *Exchange*. No caso de movimentos termicamente ativados, a frequência dos mesmos dependerá da temperatura, que a princípio é um parâmetro livre que pode ser ajustado de tal modo que o movimento molecular ocorra dentro de uma faixa de frequências acessível a um determinado tipo de experimento. No entanto, esta descrição só é válida no caso de sistemas onde todos os movimentos moleculares ocorrem com taxas iguais ou semelhantes, definidas pela temperatura. Em sistema mais complexos, tais como polímeros ou outros materiais amorfos, normalmente o movimento molecular ocorre segundo uma distribuição de tempos de correlação. Isto faz com que em uma dada temperatura haja ao mesmo tempo segmentos se movendo no regime de movimento intermediário e lento, dependendo da distribuição de tempos de correlação. Do ponto de vista do experimento de *Exchange*, segmentos movendo-se no regime intermediário possuem tempos de correlação comparáveis aos tempos de evolução t_1 e t_2 . Neste contexto, a descrição dos experimentos de *Exchange* deve ser feita de modo a considerar o efeito do movimento molecular durante os tempos de evolução. Nestes casos, parte da riqueza do experimento de *Exchange* é perdida mas, mesmo assim, algumas informações interessantes podem ser obtidas. Para isso é necessário utilizar uma forma alternativa na descrição do experimento de *Exchange*, que é baseado na teoria de processos de estacionários de Markov e o no formalismo da matriz de *Exchange*. A descrição mais detalhada deste formalismo pode ser encontrada nas referências.^{4,24,28,29}

Em termos estatísticos pode-se dizer que o processo de *Exchange* é governado pela probabilidade de que ocorra uma reorientação molecular entre duas orientações acessíveis. A evolução dessa probabilidade como função do tempo pode ser tratada com relativa facilidade e representa uma importante classe de processos estocásticos de Markov estacionários.⁴ Mesmo processos estocásticos contínuos (isto é, difusos) podem ser tratados por discretização com um número de sítios suficientemente grande. Para processos de Markov estacionários, onde a probabilidade de um dado evento ocorrer só depende da situação do sistema em um

instante imediatamente anterior, a probabilidade, W_n , de que uma partícula ocupe um sítio $n = 1, \dots, N$ em um dado instante, t , tendo a mesma partido do sítio 1 em $t = 0$, pode ser descrito pela seguinte equação mestra:

$$\frac{dW_n}{dt} = \sum_{m=1}^N \Pi_{nm} W_m \Rightarrow \frac{d\vec{W}}{dt} = \tilde{\Pi} \vec{W} \quad (3.2-11)$$

$W_m(t)$ é a probabilidade condicional $W(m, t | 1, 0)$ de encontrar uma partícula no sítio m no instante t se ela ocupou o sítio 1 no instante $t = 0$. Esta expressão pode ser estendida para uma relação matricial de modo a levar em conta qualquer sítio como posição inicial, resultando em:

$$\frac{dW(n, t | k, 0)}{dt} = \sum_{m=1}^N \Pi_{nm} W(m, t | k, 0) \Rightarrow \frac{d\tilde{W}}{dt} = \tilde{\Pi} \tilde{W} \quad (3.2-12)$$

Os elementos da matriz de *Exchange* Π_{nm} para $m \neq n$ são as probabilidades de transição do sítio m para n (uma fração Π_{nm} de W_m é transferida para W_n por unidade de tempo). É interessante notar que os elementos diagonais Π_{mm} não representam as probabilidades de transição de m para m . Estes termos não podem ser também a probabilidade de permanecer em m porque $\tilde{\Pi} \tilde{W}$ representa uma mudança em $\tilde{W}$ com o tempo de acordo com a equação (3.2-13). Ao invés disso, Π_{nm} é sempre menor que zero, e seu valor em módulo representa a probabilidade de transição do sítio m para qualquer outro lugar. Portanto, $\Pi_{mm} = -\sum_{n(\neq m)} \Pi_{nm}$, que é equivalente a:

$$\sum_{m=1}^N \Pi_{nm} = 0. \quad (3.2-13)$$

A solução formal para a equação mestra 3.2-5, pode ser escrita como:

$$\tilde{W}(t) = e^{\tilde{\Pi}t} \tilde{W}(0) \quad (3.2-14)$$

Como mostrado nas referências^{4,24,28,29}, a matriz exponencial da expressão (3.2-14) pode ser avaliada se a matriz R que diagonaliza $\tilde{\Pi}$ for conhecida. A relação dos elementos matriciais de $e^{\Pi t}$ como função dos auto-valores e auto-vetores de $\tilde{\Pi}$ é dada por:

$$\left(R^{-1}e^{\Pi t}R\right)_{jk} = \delta_{jk}e^{\pi_j t} \quad (3.2-15)$$

em que π_j são os auto valores de $\tilde{\Pi}$ e R é a matriz onde a j -ésima coluna contém o autovetor de $\tilde{\Pi}$ correspondente ao auto valor j .

Uma vez descritos os processos de *Exchange* em termos das probabilidades condicionais $W_j(t)$, a extensão para o caso do espectro de RMN de *Exchange* é direta. O espectro de *Exchange* 2D representa uma probabilidade condicional. Deste modo, se cada frequência de precessão possível for encarada como um sítio acessível ao movimento molecular, o processo de *exchange* entre esses sítios que é observado no espectro de *Exchange* 2D também pode ser descrito diretamente em termos de uma equação mestra envolvendo a matriz de *exchange*:

$$\frac{dS(\omega_2, t_m | \omega_1, 0)}{dt} = \sum_{\omega=1}^N \Pi_{\omega_1, \omega} S(\omega, t_m | \omega_1, 0) \quad (3.2-16)$$

onde foi assumido o processo de *exchange* entre N frequências discretas. Deste modo, a dependência do processo de *exchange* como função de t_m é dada pela solução da equação (3.2-16), que em termos matriciais fica:

$$\tilde{S}(t_m) = e^{(\tilde{\Pi} - \tilde{T})t_m} \tilde{S}(0) \quad (3.2-17)$$

$\tilde{T}$ é uma matriz diagonal cujos coeficientes são as taxas de relaxação longitudinal de cada sítio. Deste modo, a dependência do processo de *exchange* com o tempo de mistura pode ser calculada a partir do formalismo da matriz de *exchange*. Como discutido anteriormente, no regime de movimentos lentos não há *exchange* durante o período de evolução e desta forma os spins de cada sítio evoluem independentemente com frequência definida pela orientação do segmento molecular.

Desprezando os efeitos da relaxação transversal, esta evolução durante o tempo t pode ser representada pelo seguinte operador matricial:

$$\tilde{S}(t) = e^{i\tilde{\omega}t} \quad (3.2-18)$$

em que a matriz $\tilde{\omega}$ é uma matriz diagonal cujos elementos são as frequências de cada sítio i, ω_i . Para N sítios magneticamente não-equivalentes,

$$\tilde{\omega} = \begin{pmatrix} i\omega_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & i\omega_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & i\omega_N \end{pmatrix} \quad (3.2-19)$$

De acordo com a figura 3.2-5, o experimento *Exchange* 2D no regime de movimentos lentos é caracterizado por um período de evolução t_1 , onde os spins evoluem segundo a frequência de cada sítio, seguido de um período de mistura, t_m , onde não há evolução e somente o processo de *exchange* ocorre e, finalmente, um período de detecção, t_2 , onde os spins evoluem novamente de acordo com a anisotropia de deslocamento químico. Deste modo, a evolução do sistema de spins em cada sítio no experimento de *exchange* 2D, pode ser calculada através do produto de três matrizes, representando respectivamente a evolução durante t_1 , t_m e t_2 :

$$\tilde{S}(t_1, t_2, t_m) = e^{i\tilde{\omega}t_1} e^{(\tilde{\Pi} - \tilde{R})t_m} e^{i\tilde{\omega}t_2} \quad (3.2-20)$$

O sinal detectado em RMN é a soma do sinal de todos os sítios, ponderada pela probabilidade de ocupação de cada um, o que pode ser representado por:

$$S(t_1, t_2, t_m) = \sum e^{i\tilde{\omega}t_1} e^{(\tilde{\Pi} - \tilde{R})t_m} e^{i\tilde{\omega}t_2} \tilde{P} \quad (3.2-21)$$

em que a soma é realizada sobre todos os elementos da matriz e $\tilde{P}$ é a matriz diagonal cujos elementos são as probabilidades de ocupação de cada sítio, P_i :

$$\tilde{P} = \begin{pmatrix} P_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & P_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & P_N \end{pmatrix} \quad (3.2-22)$$

Portanto, através da expressão (3.2-21) o sinal obtido no experimento *Exchange* 2D no domínio do tempo pode ser calculado e a transformada de Fourier deste sinal resulta no espectro de *Exchange* 2D.

A grande vantagem do formalismo da matriz de *exchange* é que o mesmo pode ser utilizado para calcular os espectros de *exchange* em qualquer regime do movimento molecular. Neste caso, a única modificação necessária é considerar o efeito do *exchange* durante os períodos de evolução. Isto pode ser feito inserindo a matriz de *exchange* na matriz de evolução (3.2.19), que passa a ser escrita como:

$$\tilde{S}(t) = e^{(\tilde{\Gamma} + i\tilde{\omega})t} \quad (3.2-23)$$

Substituindo essa expressão na equação (3.2-21), o sinal de *exchange* 2D no domínio do tempo pode ser calculado por:

$$S(t_1, t_2, t_m) = \sum e^{(\tilde{\Gamma} + i\tilde{\omega})t_1} e^{(\tilde{\Gamma} - R)t_m} e^{(\tilde{\Gamma} + i\tilde{\omega})t_2} \tilde{P} \quad (3.2-24)$$

Esta expressão permite que se possa fazer as simulações dos espectros de RMN de *exchange* e obter informações sobre os movimentos no regime intermediário, uma vez que a forma do espectro é ligeiramente alterada neste regime.

3.3 Novas técnicas de *exchange* em estado sólido.

Existem duas limitações inerentes à técnica de *Exchange* convencional, que impedem que tal metodologia possa ser utilizada com sucesso em todos os casos. Quando a maioria dos segmentos moleculares estão “rígidos” na escala de tempo do experimento de *Exchange*, esta técnica tem sua aplicabilidade prejudicada, pois nestes casos o intenso padrão diagonal referente aos segmentos “rígidos” se sobrepõe completamente ao sinal dos segmentos móveis, impedindo a sua observação. Esse

problema fica proeminente nos espectros bidimensionais de *exchange* de amostras com muitos segmentos rígidos (como polímeros semicristalinos) ou com movimentos fora da escala de tempo do experimento, já que tais espectros apresentam uma intensa linha diagonal que muitas vezes “mascara” o sinal dos segmentos móveis que se quer observar. Além disso, independentemente de haver segmentos imóveis na amostra, uma parte do sinal sempre aparece ao longo da diagonal do espectro de *exchange* 2D. Este sinal corresponde aos segmentos que realizaram o movimento e depois retornaram ao sítio original durante o tempo de mistura. Este problema pode ser resolvido utilizando-se uma metodologia recém desenvolvida, denominada “*Pure Exchange NMR*” (PUREX),^{22,24} onde é possível a obtenção de espectros de *Exchange* seletivamente dos segmentos móveis, isto é, a diagonal do espectro é suprimida. Esta técnica permite que sistemas com maior complexidade morfológica sejam estudadas por RMN de *Exchange*. Quando a complexidade química da molécula é grande, por se tratar de um experimento que não utiliza rotação da amostra em torno do ângulo mágico, os espectros obtidos na técnica de RMN de *Exchange* são muito largos, correspondentes a espectros típicos de pó. Isto faz com que, para amostras com vários grupos químicos, os espectros individuais de cada grupo apareçam superpostos, tornando impossível analisar de forma detalhada o movimento molecular de cada sítio da molécula utilizando RMN de *Exchange*. Esta limitação também pode ser superada utilizando-se uma técnica recém introduzida denominada “*Centerband only detection of Exchange*” CODEX.^{21,24} Nesta técnica, a dinâmica lenta é observada individualmente, com alta sensibilidade (CP-DEC-MAS), para cada sítio nuclear. Esta técnica provê informações independentes sobre a escala de tempo e geometria do movimento. Utilizando esta técnica, a dinâmica molecular lenta pode ser estudada mesmo em sistemas de grande complexidade química, já que as linhas dos diferentes grupos químicos da amostra são observadas individualmente. Nas próximas seções serão apresentadas de forma sucinta essas duas novas técnicas.

3.3.1 *Pure exchange* (PUREX).

O experimento PUREX é uma diversificação do experimento de *exchange* convencional. No PUREX o sinal de RMN é modulado pela função $\sin^2((\omega_1 - \omega_2)\tau/2)$, em que τ é o período dos pulsos de RF acrescentados na

sequência de pulsos de *exchange* responsável pela modulação seno quadrado, ω_1 e ω_2 representam as frequências de um sítio específico antes e depois de t_m , respectivamente. Quando o sinal é proveniente de segmentos não móveis tem-se que $\omega_1 = \omega_2$ e a função de modulação anula-se, eliminando dessa forma a contribuição do sinal dos segmentos não móveis no espectro observado. O mesmo acontece com os segmentos que realizam o movimento, mas voltam à posição original antes do fim de t_m . A figura 3.3.1-1 mostra a comparação entre um espectro de *exchange* convencional e um espectro PUREX 2D para a dimetil sulfona (DMS)^{22,24} que, à temperatura ambiente, realiza reorientações moleculares entre dois sítios na escala de tempo de 10 ms. O DMS ((CH₃)₂SO₂) é um cristal molecular com todos os segmentos móveis. Portanto, a intensa linha diagonal observada, que corresponde a 50% do espectro, é devida unicamente aos segmentos que retornam à sua posição original antes do fim de t_m , figura 3.3.1-1(a). Essa linha diagonal não aparece no espectro PUREX-2D, figura 3.3.1-1(b). Além disso, o experimento PUREX-2D também elimina os artefatos visíveis na figura 3.3.1-1(a) associados à diagonal do espectro, porque o espectro é modulado por $\sin^2((\omega_1 - \omega_2)\tau/2)$ e não apenas multiplicado matematicamente por essa função - isso significa que ω_1 e ω_2 , na função de modulação, são as frequências de precessão dos spins, em outras palavras é a física do sistema que modula o sinal. Os artefatos observados na figura 3.3.1-1(a) são provenientes do truncamento do intenso sinal diagonal ao longo de t_1 . A figura 3.3.1-1(c) mostra a simulação do espectro PUREX-2D (ou a simulação do espectro de *exchange* sem o sinal diagonal).

Figura 3.3.1-1 Espectros de *exchange* 2D para o DMS. (a) Espectro obtido com o experimento de *exchange* convencional, (b) espectro obtido com o experimento PUREX 2D e (c) simulação do espectro de *exchange* sem o sinal diagonal. Além do sinal diagonal o experimento PUREX elimina os artefatos relacionados a essa contribuição.^{22,24}

• PUREX-1D

Pode-se ter uma variação do experimento PUREX-2D, que é o experimento PUREX-1D.^{22,24} Neste experimento o período t_1 responsável pela segunda dimensão do espectro 2D não é mais tão necessário, porque a informação sobre o movimento (amplitude do movimento) está guardada nos períodos de evolução τ_{CSA} . O experimento PUREX-1D é um experimento de eco estimulado com detecção espectral e supressão dos segmentos não móveis na escala de ms a s. O espectro PUREX-1D também traz informação sobre o movimento através da modulação do sinal de *exchange* pela função $\sin^2((\omega_1 - \omega_2)\tau/2)$.

Para criar a modulação do espectro, são acrescentados dois períodos de evolução τ figura 3.3.1-2 (a), um antes e outro depois do tempo de mistura, t_m . É através dessas duas evoluções adicionais que surge um fator multiplicativo no sinal de *exchange* que depende de ω_1 e ω_2 na forma do quadrado do seno da diferença dessas frequências. A figura 3.3.1-2 mostra a seqüência de pulsos necessária para a realização do experimento PUREX-1D.

Figura 3.3.1-2- Seqüências de pulsos necessárias para obtenção do sinal PUREX-1D. (a) Seqüência de pulsos para o sinal de *exchange* modulado por $\cos(\omega_1\tau - \omega_2\tau)$, chamado de S . (b) Seqüência de pulsos para o sinal de referência, chamado de S_0 . (c) Espectro PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, experimental e simulado. Muda-se de (a) para (b) apenas invertendo-se os períodos t_m e t_z no que diz respeito à sua duração. Dessa forma os fatores de relaxação durante as seqüências são sempre os mesmos. O ciclo de fases indicado em (a) deve ser aplicado em duas aquisições sucessivas. Com isso e manipulando-se os sinais de (a) e de (b), o sinal PUREX modulado por $\sin^2(\omega_1 - \omega_2)\tau/2$ pode ser obtido. Este sinal é livre da interferência da relaxação e dos segmentos não móveis. CP = polarização cruzada e DEC = desacoplamento dipolar heteronuclear.

As evoluções dos operadores de spin durante os intervalos (τ) faz a modulação necessária ao experimento PUREX, sendo que o sinal PUREX-1D surge da manipulação dos sinais resultantes das duas seqüências da figura 3.3.1-2. A mesma seqüência de pulsos é utilizada na aquisição dos espectros modulado e de referência ou não-modulado. Isto é obtido invertendo-se as posições dos intervalos de tempo t_m e t_z .

No esquema da figura 3.3.1-2 (a), é adquirido um sinal com o t_m adequado para que ocorra o movimento molecular (da ordem de centenas de ms a s), enquanto que o intervalo de tempo t_z é muito mais curto, da ordem de 1ms. A fase do receptor é escolhida de forma que sejam somadas em aquisições sucessivas as componentes $\sin(\omega_1\tau)\sin(\omega_2\tau)$ e $\cos(\omega_1\tau)\cos(\omega_2\tau)$ da magnetização, resultando no sinal $S = S(t_m, 2\tau)$. Dessa maneira, obtém-se um sinal modulado por $\cos(\omega_1\tau - \omega_2\tau)$ figura 3.3.1-2 (c) chamado se S.

A seguir tem-se o esquema da evolução do sistema através da notação de operadores de spin, a partir da magnetização criada através da polarização cruzada.

I_y	I_y
$\downarrow \tau$	$\downarrow \tau$
$I_y \cos(\omega_1\tau) - I_x \cos(\omega_1\tau)$	$I_y \cos(\omega_1\tau) - I_x \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow 90^\circ -x$	$\downarrow 90^\circ y$
$-I_z \cos(\omega_1\tau) + I_x \cos(\omega_1\tau)$	$I_y \cos(\omega_1\tau) + I_z \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow t_m$	$\downarrow t_m$
$-I_z \cos(\omega_1\tau)$	$I_z \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow 90^\circ x$	$\downarrow 90^\circ -y$
$I_y \cos(\omega_1\tau)$	$-I_x \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow \tau$	$\downarrow \tau$
$[I_y \cos(\omega_2\tau) - I_x \sin(\omega_2\tau)] \cos(\omega_1\tau)$	$-[I_x \cos(\omega_2\tau) + I_y \sin(\omega_2\tau)] \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow 90^\circ -x$	$\downarrow 90^\circ x$
$-[I_z \cos(\omega_2\tau) + I_x \sin(\omega_2\tau)] \cos(\omega_1\tau)$	$[-I_x \cos(\omega_2\tau) + I_z \sin(\omega_2\tau)] \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow t_m$	$\downarrow t_m$
$-I_z \cos(\omega_2\tau) \cos(\omega_1\tau)$	$I_z \sin(\omega_2\tau) \sin(\omega_1\tau)$
$\downarrow 90^\circ x$	$\downarrow 90^\circ -x$
$I_y \cos(\omega_2\tau) \cos(\omega_1\tau)$	$I_y \sin(\omega_2\tau) \sin(\omega_1\tau)$

Basicamente, o experimento detecta a redução do sinal devido às mudanças na freqüência de deslocamento químico, resultante das reorientações dos segmentos moleculares ocorridas durante t_m .

Durante o primeiro período de evolução τ , os spins evoluem sob a interação anisotrópica de deslocamento químico (CSA) caracterizada pelo parâmetro de anisotropia δ . Depois, a magnetização é armazenada na direção z , onde ela não precessiona ou defasa durante t_m . Se não ocorrerem movimentos dos segmentos moleculares lentos durante t_m , a CSA será refocalizada depois de um pulso de leitura e outro período de evolução τ (tempo total de evolução $\tau_{CSA}=2\tau$). Neste ponto a magnetização é novamente guardada na direção z durante um curto período de tempo t_z ($\ll t_m$) e depois ela é colocada no plano transversal para detecção. Se ocorrerem reorientações dos segmentos moleculares durante t_m , a frequência de deslocamento químico dependente da orientação muda e a CSA não é completamente refocalizada. Tem-se como resultante um defasamento do eco estimulado que é observado como um decréscimo na intensidade do espectro detectado.

A evolução é obtida de acordo com as fases dos pulsos indicadas na figura 3.3.1-2 (a) para duas aquisições sucessivas. Assim, com o receptor em I_y , ao final de duas aquisições obtém-se o sinal modulado por:

$$\cos(\omega_2\tau)\cos(\omega_1\tau) + \sin(\omega_2\tau)\sin(\omega_1\tau) = \cos(\omega_1\tau) - \cos(\omega_2\tau) \quad (3.3.1-1)$$

Para se obter o sinal de referência ou não modulado chamado de S_0 , figura 3.3.1-2 (b), utiliza-se a mesma seqüência do espectro modulado trocando o valor de t_m pelo valor utilizado para t_z da seqüência do espectro modulado. Como o novo t_m é muito pequeno não vai ocorrer movimento molecular neste período, além disso faz-se com que t_z tenha o valor de t_m da seqüência do espectro modulado, de maneira que a soma $t_z + t_m$ seja constante nos dois experimentos, fazendo com que os efeitos de relaxação sejam iguais para o sinal modulado e o sinal de referência. Deste modo, neste segundo experimento, o sinal é modulado por $\cos(\omega_1\tau - \omega_1\tau) = 1$, resultando no sinal $S_0 = S(0, 2\tau)$. Desta maneira, obtém-se dois experimentos distintos que apresentam os mesmos fatores de relaxação e que, portanto, podem ser comparados: um que resulta em um espectro de *exchange* modulado por $\cos(\omega_1\tau - \omega_2\tau)$ (S) e outro que é um espectro de referência (S_0). A subtração do espectro modulado do espectro de referência resulta na modulação final

$\sin^2((\omega_1 - \omega_2)\tau/2)$ necessária para produzir o espectro PUREX-1D. A igualdade trigonométrica responsável pela modulação seno-quadrado é a seguinte:

$$\begin{aligned} \sin^2[(\omega_1 - \omega_2)\frac{\tau}{2}]S(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{2}[1 - \cos((\omega_1 - \omega_2)\tau)]S(\omega_1, \omega_2) \\ \cos[(\omega_1 - \omega_2)\tau]S(\omega_1, \omega_2) &= [\cos(\omega_1\tau)\cos(\omega_2\tau) + \sin(\omega_1\tau)\sin(\omega_2\tau)]S(\omega_1, \omega_2) \end{aligned} \quad (3.3.1-2)$$

Levando-se em conta a relaxação por T_2 tem-se:

$$S_{PUREX-1D}(t) = e^{\frac{-2\tau}{T_2}} [1 - \cos((\omega_1 - \omega_2)\tau)]e^{i\omega_2 t} = e^{\frac{-2\tau}{T_2}} [2\sin^2((\omega_1 - \omega_2)\tau)e^{i\omega_2 t}] \quad (3.3.1-3)$$

Desta maneira só contribuirão para o sinal aqueles spins em que $\omega_1 \neq \omega_2$. O resultado é um espectro de pó, cuja intensidade é proveniente somente daqueles sítios que se reorientaram durante o tempo de mistura, com alguma modulação relacionada com o valor de τ e de $|\omega_1 - \omega_2|$. A escolha de τ determina se grandes ou pequenas mudanças da frequência serão observadas. O espectro PUREX-1D pode ser considerado como a progressão do espectro 2D na direção ω_2 .²⁴

Para se remover a contribuição dos segmentos que não se moveram na escala de milissegundos, faz-se a subtração do espectro $S(t_m, \delta\tau_{CSA})$ do espectro de referência $S_0 = S(t_z, \delta\tau_{CSA})$, que possui os mesmos fatores de relaxação do espectro modulado S , mas não possui os efeitos do movimento durante t_m . E para se eliminar os efeitos da relaxação por T_1 e T_2 durante t_m e τ_{CSA} , faz-se a divisão da diferença entre os espectros S_0 e S , o resultado é a intensidade normalizada $E(t_m, \delta\tau_{CSA}) = \frac{S_0 - S}{S_0}$, com intensidade devida apenas aos segmentos que se movimentaram na escala de tempo do experimento, mas que não contém os efeitos da relaxação, uma vez que os dois espectros (S_0 e S) estão sujeitos à relaxação, ao se dividir um pelo outro ela é eliminada.

As medidas da intensidade do sinal PUREX-1D feitas em função de t_m permitem a determinação da função de correlação e do tempo de correlação, τ_c , que estão relacionados à dinâmica do movimento. As medidas feitas em função de 2τ

possibilitam a obtenção da amplitude ou dos ângulos de reorientação envolvidos no movimento.

Através do sinal PUREX-1D também é possível a obtenção da fração dos sítios móveis (f_m) envolvidos na dinâmica molecular lenta do polímero. A informação sobre f_m é obtida a partir da intensidade do sinal de *exchange* para tempos, t_m e τ_{CSA} , longos (E_∞), que também depende no número de sítios com orientações não equivalentes acessíveis ao movimento (M).

Por exemplo, supondo um sistema em que os grupos laterais realizam um movimento de 180° chamado de *flip* (*jump* discreto entre dois sítios) $M=2$, E_∞ é dado por:²⁴

$$E_\infty = \Delta S(t_m \gg \tau_c, \delta\tau \gg 1) / S_0 = f_m (1 - 1/M) \quad (3.3.1-4)$$

em que δ é o parâmetro de anisotropia do deslocamento químico, f_m é a fração móvel de *flip*. Com a equação 3.3.1-4 o exemplo acima para o movimento de *flip* dos grupos laterais resulta em $f_m = 2 E_\infty$, i.e., a fração móvel dos sítios móveis é sempre duas vezes o nível observado para E_∞ . No caso de movimentos de reorientações aleatórias (difusos), onde há a probabilidade de que um grande número de sítios participe do movimento, e no caso em que todos os segmentos participem do movimento de difusão rotacional, $E_\infty \approx 1$.²⁴

- **Intensidade PUREX-1D no regime de movimento lento: *Jumps* discretos**

Para *jumps* discretos com tempos de correlação τ_c na faixa de milissegundos a segundos, a intensidade normalizada $E(t_m, \delta\tau_{CSA}) = S_0 - S / S_0$ pode ser aproximada pela seguinte expressão:²⁴

$$E(t_m, \delta\tau_{CSA}) = E_\infty \llbracket [1 - \phi(t_m)] \langle 2 \sin^2(\omega_1 - \omega_2) \tau_{CSA} / 4 \rangle \rrbracket \quad (3.3.1-5)$$

em que $\phi(t_m)$ é a função de correlação do movimento molecular. Como dito anteriormnete, a dependência com t_m de $E(t_m, \delta\tau_{CSA})$ fornece a escala de tempos do movimento, enquanto que a dependência com τ_{CSA} fornece informações sobre a

amplitude das reorientações dos segmentos moleculares ocorridas durante t_m . Para *jumps* discretos ocorrendo com tempos de correlação simples, a função de correlação $\phi(t_m)$ é exponencial, i.é, $\phi(t_m) = e^{-t_m/\tau_c}$, e $E(t_m, \delta\tau_{CSA})$ fornece diretamente o tempo de correlação para o movimento lento. No entanto, se os movimentos moleculares ocorrerem seguindo uma distribuição de tempos de correlação $g(\tau_c)$, a intensidade $E(t_m, \delta\tau_{CSA})$ será obtida como uma superposição de curvas para tempos de correlação simples pesadas por $g(\tau_c)$, i.e.:

$$E(t_m, \delta\tau_{CSA}) = f_m [1 - \phi(t_m)] \langle 2 \sin^2(\omega_1 - \omega_2) \tau_{CSA} / 4 \rangle \int_0^\infty [1 - e^{-t_m/\tau_c}] g(\tau_c) d\tau_c \quad (3.3.1-6)$$

No entanto, uma distribuição de tempos de correlação vai gerar uma intensidade $E(t_m, \delta\tau_{CSA})$ não exponencial em função de t_m . A equação 3.3.1-6 somente permanece verdadeira se todos os tempos da distribuição estiverem no regime lento.

- **Forma de linha PUREX-1D versus a geometria e a amplitude do movimento**

A sensibilidade do experimento PUREX-1D à amplitude do movimento, em particular para pequenos ângulos de reorientação β_R , possui uma forte dependência com os parâmetros τ_{CSA} e t_m , além disso pode-se determinar através do PUREX-1D o número de sítios acessíveis ao movimento. No entanto, a amplitude e o número de sítios fornece apenas uma descrição parcial da geometria do movimento. O eixo ou eixos de rotação da molécula têm que ser conhecidos para especificar completamente o movimento. Devido à relação simples entre frequência e a orientação do segmento molecular no sinal de RMN estático, as formas de linha PUREX-1D refletem os aspectos da geometria do movimento muito melhor do que os experimentos com MAS.

Quando a CSA não é uniaxial, o processo de *exchange* necessita ser caracterizado pelo três ângulos de reorientação ($\alpha_R, \beta_R, \gamma_R$), ou pelas orientações (θ_{Ax}, ϕ_{Ax}) dos eixos de rotação e pela amplitude Ψ da rotação em torno do eixo.

- **PUREX-1D no regime de movimento intermediário**

Para movimentos com tempos de correlação da ordem de τ_{CSA} , i.e., os movimentos ocorrem na escala de tempo de evolução da CSA, e descrição utilizada para o regime lento não pode ser mais utilizada. No entanto, pode-se tratar o problema levando em consideração movimentos em qualquer escala de tempo. No caso de movimentos rápidos ($\tau_C \ll 1\mu s$) a interação CSA é promediada durante o período de evolução, τ_{CSA} , impossibilitando a detecção das reorientações, porque a promediação da CSA não é invariante sob movimento. Por outro lado, movimentos ocorrendo na escala de tempos de $10\mu s$ a ms promediam parcialmente a interação CSA e alguma intensidade de *exchange* pode ser observada.²⁹

Dois efeitos na intensidade PUREX-1D podem ser esperados nesse regime. O primeiro está associado com a promediação do CSA durante o próprio τ_{CSA} , que torna a análise das reorientações moleculares mais complicada. O segundo está relacionado ao período finito de tempo t_z utilizado para se adquirir o sinal de referência. Valores típicos para t_z são da ordem de centenas de microssegundos a alguns milissegundos, que são comparáveis aos tempos de correlação do movimento. Portanto, uma análise correta deste regime de movimento ($10\mu s$ a ms) tem que levar em consideração a dependência da intensidade PUREX-1D com os parâmetros t_m e τ_{CSA} .

A intensidade $E(t_m, \delta\tau_{CSA})$ neste regime de movimento pode ser calculada usando a aproximação descrita por Kaufmann e colaboradores.⁴⁵ De acordo com este tratamento, a magnetização complexa com $t_m + \tau_{CSA}$, ignorando os efeitos da relaxação, pode ser calculada como:

$$G(t_m, \delta\tau_{CSA}) = \langle 1 | \exp\{(\tilde{\Pi} - i\tilde{\omega})\tau_{CSA}/2\} \exp\{\tilde{\Pi}t_m\} \exp\{(\tilde{\Pi} + i\tilde{\omega})\tau_{CSA}/2\} \tilde{P} | 1 \rangle \quad (3.3.1-7)$$

em que $\tilde{P}$ e $\tilde{\omega}$ são matrizes diagonais em que os elementos são, respectivamente, populações e frequências, dos sítios acessíveis. $\tilde{\Pi}$ é a matriz de *exchange*, em que estão presentes os tempos de correlação do movimento, e $\langle 1 | = (1, 1, 1, \dots, 1)$ é um vetor para se fazer a soma sobre a contribuição de todos os sítios. Para se calcular a

intensidade PUREX-1D, é necessário calcular a magnetização em $t_m + \tau_{CSA}$, desde que todos os efeitos de *exchange* estão codificados neste ponto.

A intensidade de *exchange* $S(t_m, \delta\tau_{CSA})$, i.e., a componente da magnetização $\cos(\omega_1 \tau_{CSA} / 2) \cos(\omega_2 \tau_{CSA} / 2) + \sin(\omega_1 \tau_{CSA} / 2) \sin(\omega_2 \tau_{CSA} / 2)$, é calculada da função G. da seguinte maneira:

$$S = S(t_m, \delta\tau_{CSA}) = \text{Re}\{G_-(t_m, \delta\tau_{CSA})\} \quad (3.3.1-8)$$

Similarmente, a intensidade de referência $S(t_m, \delta\tau_{CSA})$ (S_0) é calculada somente trocando t_m por t_z . Então, a intensidade PUREX-1D normalizada fica:

$$S(t_m, \delta\tau_{CSA}) = \left(\frac{S_0 - S}{S_0} \right) = \frac{\text{Re}\{G_-(t_z, \delta\tau_{CSA})\} - \text{Re}\{G_-(t_m, \delta\tau_{CSA})\}}{\text{Re}\{G_-(t_z, \delta\tau_{CSA})\}} \quad (3.3.1-9)$$

Desta maneira pode-se calcular a intensidade $E(t_m, \delta\tau_{CSA}) = S_0 - S / S_0$ para qualquer regime de movimento.

3.3.2 Centerband-Only Detection of Exchange (CODEX)

A técnica *Centerband-Only Detection of Exchange*, CODEX)^{21,24} possibilita o estudo de movimentos lentos na faixa de 0,1 Hz a 10 kHz, através de espectros de RMN com alta sensibilidade e resolução, obtidos sob MAS e com supressão total de bandas laterais (TOSS).^{21,24}

As seqüências de pulsos necessárias para a realização dos experimentos CODEX estão apresentadas na figura 3.3.2-1.

(a) modulado

(b) referência

Figura 3.3.2-1- Seqüências de pulsos necessárias para obtenção do sinal CODEX. (a) Seqüência de pulsos para o sinal de *exchange* modulado pelo fator $\langle \text{Re}[\exp[i(\Phi_1 - \Phi_2)]] \rangle$. (b) Seqüência de pulsos para o sinal de referência. Muda-se de (a) para (b) apenas invertendo-se os períodos t_m e t_z , assim os fatores de relaxação durante as seqüências são sempre os mesmos. Os pulsos de $\pi/2$ e π estão evidenciados em preto e branco, respectivamente. CP = polarização cruzada e DEC = desacoplamento dipolar. A ciclagem de fases para os pulsos de $\pi/2$ está indicada na seqüência e é complementada de forma a permitir a remoção de vários artefatos, tais como: relaxação longitudinal durante t_m e problemas instrumentais (linha de base, defeitos de quadratura, etc.). A seqüência TOSS (*total suppression of spinning sidebands*) pode ser aplicada antes da detecção.²⁴

A partir de duas séries de espectros CODEX/MAS unidimensionais pode-se determinar as funções de correlação, os tempos de correlação, a geometria e amplitude do movimento molecular para cada linha individual do espectro, devido à alta sensibilidade e resolução que o experimento CODEX proporciona.

Como as técnicas de RMN de *exchange* utilizam a anisotropia das interações de spin nuclear para obter informações sobre os movimentos lentos em

sólidos, é necessário que a anisotropia apareça no espectro. Por outro lado, como o experimento CODEX é realizado sob MAS para se aumentar a sensibilidade e a resolução espectral, e neste caso a anisotropia seria promediada a zero, tornou-se necessário um meio de se re-introduzir a anisotropia no espectro, e isto é realizado através da aplicação de um pulso de 180° em cada período de rotação.

Na primeira metade dos N períodos de rotação da amostra, os spins evoluem sob a ação da interação de deslocamento químico, cuja parte anisotrópica é re-introduzida através da aplicação de dois pulsos de 180° em cada período de rotação t_r , figura 3.3.2-2.

Figura 3.3.2-2- Re-introdução da interação de deslocamento químico anisotrópico depois de um período de rotação do rotor. A e B representam as fases adquiridas durante cada meio período de rotação do rotor. Normalmente a interação de deslocamento químico anisotrópico defasa após uma rotação. Com a introdução de um pulso de π em meio período de rotação a fase é re-introduzida pela inversão do sinal da fase B.²⁴

Após $N/2$ períodos de rotação, a magnetização de cada isocromata adquire uma fase Φ_1 característica, que depende da orientação do seu respectivo segmento molecular. A figura 3.3.2-3, mostra como a re-introdução da interação de deslocamento químico é utilizada para modular a fase do sinal de *exchange* no experimento CODEX da figura 3.3.2-1.

Após adquirir a fase Φ_1 , a magnetização é armazenada na direção z com a aplicação de um pulso de 90° ($\pi/2$), figuras 3.3.2-3(a) e 3.3.2-3(c). Nessa nova situação ela não executa movimento de precessão e, conseqüentemente, não defasa durante o tempo de mistura subsequente. Esse tempo de mistura deve ser um múltiplo inteiro de t_r , para que o rotor esteja com a mesma fase inicial no segundo ciclo de $N/2$ períodos de rotação. Após um segundo pulso de 90° , aplicado com a fase adequada, e outros $N/2$ períodos de rotação, também com a re-introdução da interação de deslocamento químico anisotrópico, a fase adquirida em cada isocromata será $(\Phi_1 - \Phi_2)$ e a magnetização total será modulada pelo fator

$\langle \text{Re} \{ \exp [i(\Phi_1 - \Phi_2)] \} \rangle$, onde o símbolo $\langle \rangle$ indica a média tomada sobre as fases de todas as isocromatas. Se não ocorrerem movimentos ao longo dos diversos segmentos da cadeia polimérica durante t_m , Φ_1 será igual a Φ_2 e a detecção do sinal ocorrerá com todos os spins re-focalizados. Se ocorrerem movimentos durante o tempo de mistura, Φ_1 será diferente de Φ_2 , devido à dependência com o campo local da interação deslocamento químico anisotrópico.

Figura 3.3.2-3- Re-introdução do deslocamento químico anisotrópico por um pulso π para se observar o movimento durante t_m no experimento CODEX. (a) Série de pulsos π em cada meio período do rotor. A fase total acumulada depois de N períodos de rotação é $2\phi_1$. (b) Eliminação de um pulso π da sequência mostrada em (a) na metade dos N períodos de rotação. A fase total acumulada, neste caso, é nula. (c) Introdução de um tempo de mistura após $N/2$ períodos de rotação do rotor. Se houver movimento durante t_m , a fase total acumulada será $\phi_1 - \phi_2$, caso contrário será nula como em (b).²⁴

Devido a essa diferença nas fases de evolução antes e depois do tempo de mistura, a re-focalização dos spins não será completa, figura 3.3.2-3 (c). A defasagem dos spins devida ao *Exchange* durante t_m é observada para cada sítio nuclear como um decréscimo na intensidade de cada linha independentemente.

Para se remover os efeitos da relaxação T_1 durante t_m e T_2 durante Nt_r um espectro de referência $S_0 = S(0, \delta Nt_r)$ é adquirido, contendo todos os mesmos

fatores de relaxação mas nenhum movimento durante t_m , figura 3.3.2-3(b). Isso é obtido invertendo-se as durações de t_m e t_z . Para as análises quantitativas, a intensidade CODEX $S = S(t_m, \delta N t_r)$ é subtraída daquela do espectro de referência S_0 para se obter apenas a intensidade dos segmentos que realizam o movimento (*pure exchange*) $\Delta S = S_0 - S$.

No experimento CODEX o sinal pode ser adquirido em função do tempo de mistura, t_m , ou em função do tempo de evolução dos spins ao longo da seqüência de pulsos π sincronizados com a frequência de rotação da amostra, $N t_r$. As medidas feitas em função de t_m permitem a determinação da função e do tempo de correlação e as medidas feitas em função de $N t_r$ possibilitam o cálculo da amplitude do movimento. Através do sinal CODEX também é possível obter a fração dos sítios móveis (f_m) envolvidos nos movimentos lentos, semelhante ao experimento PUREX.

Um exemplo de aplicação da técnica CODEX é a curva de intensidade por $N t_r$, para os poli(metacrilato de n-alquila) PnMA,²³ figura 3.3.2-4.

A curva da intensidade de exchange contra $N t_r$ para os PnMA é composta basicamente de duas componentes, uma referente ao movimento de *flip* de 180° do grupo lateral (γ) e outra que surge do movimento de rotação de pequenos ângulos em torno da cadeia principal (α), como mostra a figura 3.3.2-4 (a). Na figura 3.3.2-4 (b) estão alguns exemplos de comportamento das curvas CODEX em função de $N t_r$ para o *flip* e para diferentes valores das rotações de pequenos ângulos. A figura 3.3.2-4 (c) mostra os dados obtidos para o PEMA com as componentes da simulação que melhor reproduz a curva observada.

Figura 3.3.2-4- Exemplo de aplicação da técnica CODEX para o estudo da amplitude de movimentos moleculares lentos. (a) Eixos de rotação na unidade de repetição do PMMA representando os dois movimentos básicos do grupo lateral COO no PMMA e nos poli(metacrilatos de alquila) em geral. Rotações em torno da ligação C-C que conecta o grupo lateral à cadeia principal são indicadas por um ângulo γ . Rotações em torno do eixo da cadeia local são caracterizadas pelo ângulo α . (b) Simulações da dependência da intensidade das curvas CODEX com o movimento. (c) Dados obtidos para o PEMA com as componentes da melhor simulação que descreve a curva experimental.²³⁻²⁵

4 Poli(metacrilatos de n-alquila) e o estudo das relaxações α e β

Neste capítulo são apresentados os poli(metacrilatos de n-alquila) estudados neste trabalho. São também apresentados alguns resultados da literatura sobre as relaxações estruturais α e β dos PnMA obtidos através das técnicas de relaxação mecânica e dielétrica¹ e alguns resultados sobre a dinâmica molecular dos PnMA obtidos por RMN.^{15,21-26}

- **Poli(metacrilatos de n-alquila)**

Os poli(metacrilatos de n-alquila) PnMA são polímeros acrílicos conhecidos desde 1877 quando Fittig¹ polimerizou o poli(metacrilato de etila) ($R = \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) PEMA. Os PnMA podem ser obtidos na forma amorfa ou semi-cristalina e consistem de uma cadeia principal não polar, de ramos laterais flexíveis formados por grupos polares $-\text{COO}-$ e por grupos substituintes alquilas apolares $R_n = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.^{1,6-12} O estudo das suas propriedades foi iniciado a partir da sua produção industrial por volta de 1931 com o poli(metacrilato de metila) ($R = \text{CH}_3$) PMMA, que foi o primeiro polímero acrílico produzido industrialmente.¹ Ele foi inicialmente vendido em solução como solvente orgânico para uso como lacas e revestimento superficiais, em seguida foi desenvolvido um método econômico para a fabricação do monômero. A sua polimerização pode ser feita em massa, solução, emulsão ou através de suspensão por granulação. Hoje em dia os PnMA são utilizados na indústria para substituir vidros, na fabricação de lanternas de carro, eles também são utilizados na indústria eletroeletrônica e na área de saúde e estética.

As principais propriedades do PMMA são: temperatura de transição vítrea $T_g = 105^\circ \text{C}$, ponto de amolecimento 125°C , resistência a tração 60 kg/cm^2 , excelente transparência com uma transmissão da luz de 92%, excelente resistência a agentes atmosféricos, temperatura de moldagem entre 150 e 170°C , é solúvel na maioria das cetonas, ésteres e hidrocarbonetos clorados e aromáticos e incha em contato com o éter, é resistente ao contato de álcalinos, dos ácidos diluídos e das soluções aquosas

dos sais inorgânicos, possui propriedades elétricas, exibindo baixa condutividade elétrica e resistência ao arco elétrico. O PMMA é um polímero polar, ele também possui momento de dipolo que podem se movimentar em torno da cadeia principal, permitindo que se realize o estudo da sua dinâmica através da relaxação dielétrica. O PMMA apresenta permissividade elétrica entre 3,0 e 3,6 a 1kHz.¹

Quando o PMMA é preparado através de iniciação por radicais livres em temperaturas elevadas, ele fica na forma amorfa, apresentando alto grau de caráter sindiotático ($\cong 60\%$), no entanto, variando-se a temperatura de polimerização ou através do uso de catalisadores específicos é possível preparar o polímero na forma cristalina, com alto grau de estereo regularidades.^{1,7,25}

A figura 4-1 apresenta a estrutura molecular dos polímeros estudados neste trabalho com as suas respectivas massas molares e temperaturas de transição vítrea, os dados foram fornecidos pelo fabricante.

Figura 4-1- Poli(metacrilatos de n-Alquila) PnMA, com as suas respectivas massa molares e T_g .

Vários estudos foram realizados nos poli(metacrilatos de n-alquila), utilizando as técnicas de relaxação mecânica e dielétrica,^{1,2,6-9} RMN,^{11-19,21-26} infra-vermelho, espalhamento de nêutrons e raios-x,^{2,10} fornecendo informações sobre o seu processo

de relaxação, a sua estrutura e a sua dinâmica molecular. Hoje em dia sabe-se que os poli(metacrilatos de n-alquila) possuem várias formas de relaxação estrutural, entre elas a relaxação α que acontece na região da temperatura de transição vítrea T_g e a relaxação β que acontece a temperaturas abaixo da T_g , e outras relaxações que ocorrem a mais baixas temperaturas.^{1-3,46} Em muitos estudos utilizou-se a forma mais leve da série homogênea dos poli(metacrilatos de n-alquila) que é o PMMA com $R = CH_3$. Alguns dos resultados obtidos para a relaxação mecânica e dielétrica dos PnMA serão apresentados na próxima seção.

4.1 Estudo das relaxações α e β no PMMA, utilizando-se a técnica de relaxação mecânica.

O primeiro estudo de relaxação mecânica no PMMA foi realizado por Alexandrov e Lazurkin (1940) apud McCRUM¹. Eles mediram como a amplitude de deformação causada por uma tensão senoidal de amplitude constante com frequência de 1,67 a 16,7 Hz variava com a temperatura, e constataram que a relaxação α ficou evidenciada a partir de 110 °C e estava completa a 180° C. Estas medidas estão consistentes com o mecanismo envolvendo os movimentos da cadeia principal e a T_g . Depois os estudos realizados por Macloughlin e Tobolsky (1952) apud McCRUM¹ por meio de relaxação de tensão, mostraram o decréscimo na temperatura da relaxação α causado pelo efeito plasticizante da água absorvida pela amostra de PMMA.

Junto com o mecanismo de relaxação α no PMMA, vários pesquisadores observaram uma pequena relaxação mecânica chamada de relaxação β que está associada a rotação do grupo lateral $COOCH_3$, a qual foi primeiro detectada nas medidas de Lelhessich (1950) apud McCRUM.¹

Nos resultados de Heijboer (1965) apud McCRUM¹ para o PMMA utilizando relaxação mecânica a frequência de 1Hz, o pico de perda β acontece a 10° C com uma energia de ativação de 18 kcal mol⁻¹ e o pico de perda da relaxação α foi detectado a 120° C.

4.2 Estudo das relaxações α e β no PMMA, utilizando-se a técnica de relaxação dielétrica.

Existe uma relação muito próxima entre os resultados obtidos através da relaxação mecânica e da relaxação dielétrica para o PMMA. Os resultados de Mikhailov e outros (1956) apud McCRUM¹ para relaxação do PMMA utilizando a técnica de relaxação dielétrica mostram a dependência com a temperatura do fator de perda a uma frequência de 20 Hz. As medidas apresentam um pico em aproximadamente 117° C e um pico largo em 35° C, que correspondem às relaxações α e β , respectivamente.

A técnica de relaxação dielétrica foi utilizada por Heijboer (1956) apud McCRUM¹, ele mediu a relaxação β com uma energia de ativação entre 19 e 23 kcal mol⁻¹, e Saito e Nakajima (1959) apud McCRUM¹ mediram a energia de ativação da relaxação α e obtiveram o valor de 110 Kcal mol⁻¹. A partir destas medidas inferiu-se que: a causa provável para o pico alargado da relaxação β são as distribuições de tempos de correlação e de energia associadas a esta relaxação. O alto valor da energia de ativação para a relaxação α indicava que esta relaxação origina-se de movimentos complexos e correlacionados das moléculas da cadeia principal e do ramo lateral, como esperado para a T_g .¹

4.3 Estudo das relaxações α e β nos PnMA

A família dos PnMA apresenta uma variação no tamanho do ramo lateral e conseqüentemente na sua massa molar, este fato faz com que seja interessante o estudo comparativo do comportamento do PMMA com os outros PnMA existentes.¹

As propriedades dos PnMA dependem do tamanho do grupo alquila, somente alguns dos PnMA são vítreos à temperatura ambiente. Esta propriedade é refletida pelo decréscimo da T_g com o incremento do tamanho do grupo n-alquila, similarmente as temperaturas das relaxações α mecânica e dielétrica também decrescem.¹ Uma possível explicação para este decréscimo é que com o aumento do tamanho do grupo lateral as cadeias da vizinhança ficam mais afastadas e separadas, e isto faz com que diminua o impedimento estérico para os movimentos da cadeia principal. Este efeito é similar ao produzido pela adição de um plasticizante e é

conhecido como “plasticização interna”.¹ Em adição a esta hipótese há o fato da diminuição da densidade com o aumento do tamanho do grupo lateral.

Se os grupos n-alquila são substituídos por grupos iso- ou t-alquila as temperaturas das T_g e da relaxação α são geralmente deslocadas para cima. Esta situação é exemplificada pelo fato da T_g para o poli(metacrilato de isobutila) (PiBMA) ser 40° C maior do que a do polimetacrilato de n-butila (PnBMA), isso porque o grupo isobutila é menor e mais rígido e possui um efeito de plasticização interna menos efetivo do que o grupo n-butila que é mais linear e flexível. Desde que as densidades destes dois polímeros são aparentemente similares, as forças coercivas intercadeias são provavelmente similares, por isso o efeito da plasticização interna pode ser compensado para o caso do PiBMA por um aumento no impedimento das rotações intermoleculares produzido pela rigidez do substituinte isobutila. Este efeito é exemplificado pelo aumento da T_g quando o grupo n-propila é substituído pelo grupo isopropila ou quando o grupo n-hexila é substituído pelo grupo ciclohexila que é menos flexível. Como no PMMA, os outros polímeros da família dos PnMA possuem polidispersividade e diferentes graus de regularidades, que também influenciam na sua T_g .¹

4.3.1 Estudos das relaxações α e β nos PnMA, utilizando-se a técnica de relaxação mecânica.

Um estudo sistemático da relaxação mecânica em um grupo de polímeros da família dos PnMA, como o PEMA e o PnBMA entre outros, foi realizado por Ferry e outros apud McCRUM.¹ Os experimentos foram realizados em uma faixa de temperatura entre 10 e 90 °C acima da T_g , para cada polímero. Os resultados apresentaram anomalias e não respeitavam a equação WLF. Estas anomalias foram atribuídas à presença da relaxação β que se sobrepõe a relaxação α . Para a relaxação β a dependência com a temperatura obedeceu a equação de Arrhenius e foi observado um decréscimo da temperatura com o aumento do tamanho do grupo lateral.

Para a relaxação α foi detectado um aumento na mobilidade da cadeia principal com o aumento do tamanho do grupo lateral. Estas observações são consistentes com a diminuição da T_g e da temperatura do pico de relaxação α decorrente do aumento do ramo lateral.

Heijboer (1960) apud McCRUM¹ apresentou um estudo de relaxação α e β mecânica para o PMMA, PEMA e o PchMA, em que os picos de relaxação β ocorrem essencialmente à mesma temperatura ($\approx 25^\circ \text{C}$) para cada polímero, parecendo que o tempo médio da relaxação mecânica para cada temperatura, e a energia de ativação para a relaxação β independem do tamanho do grupo alquila, estes resultados são contrários aos apresentados por Ferry apud McCRUM¹ que apresentavam uma diminuição na energia de ativação da relaxação β com o aumento do tamanho do grupo lateral n-alquila. Segundo Heijboer e Schwarzl (1962) apud McCRUM¹ a técnica de relaxação mecânica não possui acuidade suficiente para fornecer os valores reais da energia de ativação do mecanismo de relaxação β .

A partir destes experimentos foi inferido que o mecanismo de relaxação β é influenciado pelo processo de relaxação α . Em termos do grupo lateral foi sugerida uma interpretação para a relaxação β , em que, na região de temperatura e frequência onde as relaxações α e β se sobrepõem, a barreira de oposição aos movimentos de rotação do ramo lateral decresce com o aumento da flexibilidade da cadeia principal. Isto é colaborado pelos resultados de Ferry e Strella apud McCRUM¹ que mediram um aumento na mobilidade da cadeia principal na ordem PEMA, PnBMA.

4.3.2 Estudos das relaxações α e β nos PnMA, utilizando-se a técnica de relaxação dielétrica.

A relaxação α e β foi estudada por M. Khailov e Boninova (1958) apud McCRUM¹ que mediram as relaxações do PMMA, PEMA, PnPMA, PnBMA e PiPMA. As medidas do PEMA, PnPMA e PnBMA apresentaram um decréscimo na temperatura do pico α com o aumento do tamanho do grupo lateral, para o caso do PiPMA ($R = -\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$) os picos α e β ficaram bem resolvidos. Para a relaxação β foi medida para as amostras de PMMA, PEMA e PnPMA uma energia de ativação de 21 kcal/mol e para o PiPMA a energia ficou um pouco abaixo, em torno de 16 kcal/mol.

As medidas mostraram também que o pico α aumenta a sua magnitude com o aumento do tamanho do grupo lateral enquanto que o pico β decresce, Heijboer⁶

atribuiu esta observação ao fato de que com os grupos laterais largos um número menor de cadeias laterais podem participar do movimento a temperaturas abaixo da T_g enquanto que acima da T_g os movimentos do grupo lateral podem ocorrer juntamente com os movimentos da cadeia principal, aumentando assim a magnitude da relaxação α .

Brouchese e Offergeld (1958) apud McCRUM¹ mediram a constante dielétrica e os fatores de perda para o PMMA, PEMA, PnBMA e PiBMA para uma faixa de frequências entre 500 e 500 kHz e observaram o aumento da energia de ativação com o aumento do tamanho do grupo n-alquila, a energia de ativação ficou em 23 kcal/mol para o PMMA, 30 kcal/mol para o PnBMA e 43 kcal/mol para o PiBMA.

Estas inconsistências entre os dados dos pesquisadores podem ser originadas pela superposição das relaxações α e β que ocorre quando as medidas são efetuadas a frequências e temperaturas altas e nestas condições a equação de Arrhenius não é obedecida. Os resultados dependem também da forma de preparação, da geometria da amostra, das massas molares diferentes, da presença de impurezas e umidade, do tratamento térmico, etc.

Esta hipótese é corroborada pelos resultados para relaxação dielétrica de Ishida e Yamafuji (1961) apud McCRUM¹ que realizaram os experimentos com uma faixa de frequência entre 10 a 10^6 Hz nas amostras de PMMA, PEMA, PnBMA, PiBMA e PCHMA. Nas medidas para o PMMA junto com a relaxação β foi observada uma indicação de pequena relaxação α , sendo que para altas temperaturas os picos α e β são indistinguíveis, similarmente a distribuição de tempos de correlação diminui rapidamente com o aumento da temperatura tendendo a um valor limite.

As medidas de relaxação dielétrica para o PMMA, PEMA e PnPMA a baixas temperaturas, mostraram as relaxações α e β bem resolvidas no tempo, e que a relaxação β nesta região independe do tamanho do grupo n-alquila. Para grupos n-alquila mais longos a situação é mais complicada pela sobreposição das relaxações α e β , como na relaxação mecânica, a relaxação dielétrica para os PnMA mostra que os movimentos do grupo lateral podem não ser independentes dos movimentos da cadeia principal.⁶

4.4 Mecanismo de relaxação para o PMMA através da técnica de RMN de *exchange-2D*.

Muitas hipóteses sobre a dinâmica da relaxação β nos PnMA foram levantadas no passado utilizando-se das informações fornecidas pelas medidas de relaxação dielétrica e mecânica.^{1,6-11,46} Algumas delas sugeriam que acoplado à rotação do ramo lateral (movimentos de grandes ângulos) existem movimentos de pequenos ângulos da cadeia principal.

Há alguns anos atrás foram publicados alguns trabalhos que exploraram a anisotropia de deslocamento químico do ^{13}C do grupo carboxila (COO) do poli(metacrilato de metila) (PMMA) através de experimentos de RMN de *exchange* em duas dimensões. Estes trabalhos elucidaram a dinâmica do processo de relaxação estrutural β .¹⁵ Como descrito no Cap.3 estes experimentos consistem na observação das frequências de RMN de um determinado segmento molecular em dois períodos de tempo diferentes: antes (ω_1, t_1) e depois (ω_2, t_2) de um tempo de mistura (t_m). Se o segmento molecular se movimentar na escala de tempos de t_m , as frequências serão diferentes, se não elas serão iguais. Apresentando as frequências ω_1 e ω_2 do segmento molecular em um gráfico bidimensional, tem-se um mapa das probabilidades condicionadas, que exibem a possibilidade de se encontrar o segmento molecular com a frequência ω_2 no período t_2 , depois de ter possuído a frequência ω_1 em t_1 .⁴ Os experimentos, que foram realizados a temperaturas abaixo da T_g , forneceram o tipo de dinâmica responsável pelo processo de relaxação β , a sua amplitude angular 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 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 um possível acoplamento do processo de relaxação β com o processo de relaxação α que consiste de movimentos da cadeia principal. 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.é, a molécula fica fora do volume necessário para comportar a mudança conformacional, exigindo o rearranjo da cadeia principal.

Baseado nos estudos de Spiess e colaboradores,¹⁵ os movimentos da cadeia principal e do grupo lateral do PMMA que estão relacionados com a relaxação estrutural β , são separados em três diferentes processos que podem ser observáveis por RMN, como mostra a figura 4.4-1.

Figura 4.4-1- Os três diferentes processos que podem ser observáveis por RMN, considerando-se os movimentos relacionados com a relaxação β investigados por Spiess e colaboradores em 1994.¹⁵

Não há como se observar a passagem de (a) para (b), posto que o processo (a) $\rightarrow$ (b) $\rightarrow$ (c) ocorre conjuntamente, isto é, o passo (b) apenas é mostrado para facilitar o entendimento do que está ocorrendo. Dessa forma, o primeiro processo é a passagem 1, da conformação (a) para a (c), na qual ocorre apenas 1 *flip* ou um

número ímpar de *flips*, e mais um *twist* com uma distribuição dos ângulos de reorientação de largura σ_a .

Este *twist* ocorre devido à acomodação do grupo lateral ao volume deixado por ele antes do movimento. Apesar deste processo envolver um *flip* e um *twist*, quando se analisa a situação antes e depois destes dois movimentos, que são acoplados, observa-se um efeito no sinal de *exchange* idêntico àquele observado considerando-se apenas o movimento de *flip*. Isso pode ser entendido pelo fato de que a mudança de (a) para (c) continua sendo uma mudança de grande amplitude, similar ao *flip*. Assim, para efeito do experimento de RMN e para as simulações, que consideram apenas a orientação relativa do SEP e do SM antes e depois do movimento, o resultado verificado é o mesmo. Isso significa que monitorando-se apenas o grupo lateral COO não se pode afirmar se o *twist* σ_a está ocorrendo ou não.

O segundo processo é a passagem 2, da conformação (a) para a (d), na qual ocorrem 2 *flips* (ou um número par de *flips*) e mais um *twist* com uma distribuição dos ângulos de reorientação de largura σ_b , que ocorre devido à ligeira mudança no posicionamento das cadeias vizinhas, devido ao movimento do grupo lateral. Neste caso, o experimento de *exchange* apenas consegue perceber o *twist* σ_b já que ao realizar um número par de *flips* o grupo lateral volta à posição original (mesma frequência de RMN).

O terceiro processo é a passagem 3, da conformação (a) para a (a'), na qual não ocorre nenhum *flip* do grupo lateral mas apenas um *twist* com uma distribuição dos ângulos de reorientação de largura σ_c , que pode ser explicado pelo movimento natural das cadeias vizinhas durante todo o processo de movimento molecular.

Uma forma de se observar se movimentos relacionados à cadeia principal estão realmente ocorrendo, como o *twist* σ_a do processo 1, é monitorar o sinal de *exchange* do carbono quaternário e do carbono do grupo CH₂ da própria cadeia principal dos PnMA.^{25,26}

Além destes movimentos é possível observar a ocorrência da difusão de spins entre os carbonos do grupo CH₂ e COO, que devem ter uma pequena contribuição. Em outras palavras, com a difusão de spins entre estes dois sítios mudam-se os valores principais do tensor (CSA) e trocam-se os respectivos sistemas de eixos principais, e o resultado final é como se estivesse ocorrendo um movimento de grande amplitude (com efeitos similares ao *flip* nas curvas de *exchange*).

Recentemente, a geometria e a dinâmica do grupo lateral nos PnMA foram intensamente estudadas por RMN de *exchange* utilizando-se as duas novas técnicas: a *Pure Exchange* 1-D (PUREX-1D) e a *Centerband-Only Detection of exchange* (CODEX).²¹⁻²⁶ Como dito anteriormente, nestas duas técnicas o sinal de RMN é modulado por uma função do tipo $\sin^2(\omega_1 - \omega_l)\tau/2$, que suprime o sinal dos segmentos não móveis na escala de tempo do *exchange*, fornecendo dessa maneira maior precisão nas medidas de pequeno ângulo e da fração móvel dos segmentos moleculares, além de não necessitar de amostras marcadas. É possível também determinar, a partir das curvas de intensidade versus t_m , a função de tempos de correlação.

Nestes trabalhos, estudou-se a dependência da dinâmica molecular com a temperatura e com o tamanho do ramo lateral. Foi observado que a fração móvel, à temperatura ambiente, diminui com o aumento do tamanho do grupo lateral, e que ela aumenta com o aumento da temperatura nos PnMA com grupos laterais flexíveis, exceto para o caso intrigante do PMMA^{25,26} em que a fração móvel não se alterou em uma faixa de temperaturas de 20 a 80 °C. Observou-se também o aumento da amplitude dos movimentos de pequeno ângulo. No poli(ácido metacrílico) PMAA nenhum movimento lento dos grupos laterais foi detectado.

Os experimentos mostraram que com o aumento da temperatura até próximo da T_g ocorrem distorções no espectro de pó, indicando a existência de movimentos moleculares no regime intermediário. Esses efeitos observados nos experimentos CODEX e PUREX-1D, comprometeram a determinação da amplitude dos movimentos de pequeno ângulo. Estas discrepâncias ocorreram porque as simulações utilizadas para se obter os ângulos de reorientação nos espectros PUREX-1D e CODEX não incluíram os efeitos do movimento no regime intermediário ou com tempos de correlação próximos a este regime e, como resultado, para temperaturas onde há movimentos nesta escala de tempos, os ângulos podem ter sido subestimados.^{22,23,26}

5 Resultados e conclusões: estudo da dinâmica molecular lenta em poli(metacrilatos de n-alquila) no regime lento e e sob o efeito da dinâmica no intervalo de 10 μ s a ms.

Nesse capítulo são apresentados os resultados da aplicação das técnicas de RMN ^{13}C -CPDEC e ^{13}C -PUREX-1D ao estudo da dinâmica molecular dos PnMA. Também são apresentados os efeitos da introdução dos movimentos na faixa de μ s a ms nas simulações dos espectros PUREX-1D e os efeitos da variação do parâmetro τ_{CSA} (200 e 750 μ s).

5.1 Sensibilidade do experimento PUREX-1D vs CPDEC, janela dinâmica e variação da forma e da largura de linha dos espectros RMN ^{13}C CPDEC.

Na primeira parte desta seção são apresentados os resultados de algumas das simulações dos espectros RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob a interação anisotrópica de deslocamento químico (CSA). Nessas simulações, fez-se a introdução dos efeitos dos movimentos moleculares utilizando-se o procedimento apresentado no capítulo 3. As simulações mostram a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_C), do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), do tipo de movimento e da amplitude dos ângulos de reorientação. Estas simulações mostram a janela dinâmica do experimento PUREX-1D e permitem que se faça uma comparação entre a sensibilidade do experimento CPDEC com o experimento PUREX-1D quando aplicados aos PnMA.

Na segunda parte são mostrados os resultados dos experimentos de RMN ^{13}C CPDEC realizados nos PnMA estudados neste trabalho. Estes espectros mostram a variação da forma e da largura de linha do grupo carboxila em função da temperatura nos PnMA, permitindo que se faça uma análise da influência do tamanho do grupo lateral na dinâmica molecular destes polímeros.

5.1.1 Sensibilidade do experimento PUREX-1D vs CPDEC e a janela dinâmica.

Como estudado no Cap.3 a forma de linha dos espectros, obtidos através dos experimentos PUREX-1D e CPDEC, é afetada por movimentos que se encontram na ordem do tempo de aquisição do sinal de RMN. Neste regime é observado um alargamento inicial na forma de linha do espectro de RMN seguido de um estreitamento da mesma. Esta mudança da forma de linha depende das características do movimento molecular como: a amplitude, a geometria, o tempo de correlação e se o movimento é isotrópico ou anisotrópico.^{4,29} As figuras 5.1.1-1 e 5.1.1-2 mostram as formas de linha resultantes das simulações dos espectros de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA ($\sigma_{11}=268$, $\sigma_{22}=150$, $\sigma_{33}=110$) sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{csa}), para o movimento do tipo *twist (jumps* entre dois sítios) com amplitudes de 5° e 30° . A simulação com $\tau_{\text{csa}} = 0$ μs representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC. As simulações foram realizadas utilizando-se o programa Fortran seguindo os procedimentos citados no Cap.3.

Pode-se observar na figura 5.1.1-1 que o experimento PUREX-1D é mais sensível que o experimento CPDEC para movimento com amplitude igual a 5° com tempos de correlação de 5 até 0,1ms. Observa-se também que a sensibilidade (alteração da forma de linha) varia com o parâmetro τ_{csa} , crescendo com o aumento do mesmo. Na figura 5.1.1-2 observa-se um aumento na sensibilidade de ambos os experimentos (CPDEC e PUREX-1D) com o aumento da amplitude do movimento. O aumento na sensibilidade é detectado na simulação do experimento CPDEC pela alteração da forma de linha dos espectros, o mesmo ocorrendo nos espectros

PUREX-1D que apresentam uma variação muito maior na forma de linha com *twist* de 30° do que com 5° .

Figura 5.1.1-1- Simulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, mostrando a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de 5° . A simulação com $\tau_{CSA} = 0 \mu s$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC.

Figura 5.1.1-2- Simulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, mostrando a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de 30° . A simulação com $\tau_{CSA} = 0 \mu s$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC.

Observa-se também um aumento na janela dinâmica observada, que passou de 0.1ms (amplitude de movimento de 5°) para 0,01ms (amplitude do movimento de 30°). Na figura 5.1.1-2 também se observa o aumento da sensibilidade (alteração da forma de linha) com o aumento do valor do parâmetro τ_{CSA} .

A figura 5.1.1-3 mostra as formas de linha resultantes das simulações dos espectros de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), para o movimento do tipo *flip+twist* (*jumps* entre quatro sítios) com amplitudes de 180° para o *flip* e 5° para o *twist*. A simulação com $\tau_{CSA} = 0 \mu\text{s}$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC. Neste caso também se observa a maior sensibilidade do experimento PUREX-1D em relação ao experimento CPDEC, que também aumentou a sua sensibilidade à dinâmica molecular. Aqui também se observa o aumento na janela dinâmica com a variação do parâmetro τ_{CSA} e da amplitude do movimento, chegando a 0,001ms.

Figura 5.1.1-3- Simulação do espectro de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, mostrando a variação da forma de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), para o movimento do tipo *flip+twist* com amplitude de 180° para o *flip* e 5° para o *twist*. A simulação com $\tau_{CSA} = 0 \mu\text{s}$ representa o espectro de RMN ^{13}C CPDEC.

Na figura 5.1.1-4 pode-se observar a maior sensibilidade do experimento PUREX-1D em relação ao experimento CPDEC, através dos espectros experimentais do PMMA. Os espectros foram registrados à mesma temperatura e pode-se observar também o aumento da sensibilidade com o aumento do parâmetro τ_{CSA} .

Figura 5.1.1-4- Comparação entre os espectros experimentais CPDEC e PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob a interação anisotrópica de deslocamento químico na temperatura de 55 °C.

Baseado nos resultados anteriores que mostraram uma grande diferença entre as formas de linha dos espectros PUREX-1D com $\tau_{CSA}=200$ e $750 \mu s$ em função das amplitudes do movimento, foram realizadas simulações das curvas de intensidade do espectro PUREX-1D normalizado (S_0-S / S_0) em função do tempo de correlação (τ_c), do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}) e da amplitude do movimento, para se quantificar o fator de modulação do sinal PUREX-1D. A figura 5.1.1-5 mostra a variação do fator de modulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de: a) 5°; b) 30° e c) 60°.

Observa-se na figura 5.1.1-5 que o fator de modulação do espectro PUREX-1D varia com o tempo de correlação, com o tempo de evolução do tensor deslocamento químico e com a amplitude do movimento molecular. Observa-se na figura 5.1.1-5 a) que o valor máximo da modulação para movimentos do tipo *twist*

(salto entre dois sítios) com amplitude de 5° é 0,52 para $\tau_{\text{CSA}} = 750 \mu\text{s}$ e 0,1 para $\tau_{\text{CSA}} = 200 \mu\text{s}$. As figuras 5.1.1.5-5 b) e 5.1.1.5-5 c) mostram que o valor da modulação varia com o crescimento da amplitude de movimento, quase igualando-se para os valores de τ_{CSA} utilizados.

Figura 5.1.1-5-Modulação do espectro RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função do tempo de correlação (τ_c) e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), para o movimento do tipo *twist* com amplitude de: a) 5° ; b) 30° e c) 60° .

Comparando-se as figura 5.1.1.5-5 a), b) e c) pode-se observar que quanto menor a amplitude do movimento mais acentuada é a diferença entre o fator de modulação em função do parâmetro τ_{CSA} , indicando que os movimentos de pequeno ângulo só são percebidos com uma boa precisão utilizando-se valores de τ_{CSA} acima de $200 \mu\text{s}$. Este resultado corrobora com os resultados das curvas CODEX para os PnMA.^{25,26} Outra informação importante que se pode obter da figura 5.1.1-5 é a largura da janela dinâmica do experimento PUREX-1D, quando este é aplicado no

estudo do grupo carboxila dos PnMA. A janela dinâmica ficou entre 100 μ s e 10ms, dependendo da amplitude do movimento e do valor do τ_{csa} .

A figura 5.1.1-6 mostra os gráficos dos tempos de correlação das relaxações estruturais α , β , $\alpha\beta$ e isotropização, ^{12,19,47} em função da temperatura de alguns PnMA, estudados por técnicas diferentes. A figura mostra também a janela dinâmica utilizada no experimento de RMN ¹³C PUREX-1D do grupo carboxila para o PMMA, o PEMA e o PBMA.

Figura 5.1.1-6. Tempo de correlação das relaxações estruturais α , β , $\alpha\beta$ e isotropização, de alguns PnMA, estudados por técnicas diferentes, mostrando a janela dinâmica do experimento de RMN ¹³C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, do PEMA e do PBMA (poli(metacrilato de butila)). No gráfico do PEMA estão indicadas as várias técnicas utilizadas para obtenção destes valores. ^{12,19,47}

A janela foi delimitada através dos valores dos tempos de correlação encontrados nas simulações anteriores e dos valores das temperaturas máximas utilizadas nos experimentos PUREX-1D nos PnMA. No gráfico do PEMA estão indicadas as várias técnicas utilizadas nestes experimentos.^{12,19,47} Como se pode observar nos gráficos do PMMA, PEMA e PBMA a janela dinâmica utilizada nos experimentos PUREX-1D varreu a região em que aparece mais a relaxação estrutural β do que a relaxação estrutural α , uma vez que os experimentos deste trabalho foram realizados com temperaturas variando entre $T_g - 50^\circ\text{C}$ até a T_g . Como veremos a seguir, nos experimentos CPDEC as duas relaxações estruturais estão presentes nos experimentos realizados a temperaturas acima da T_g .

5.1.2 Variação da forma e da largura de linha dos espectros RMN ^{13}C CPDEC.

Nesta seção são apresentados os resultados da aplicação da técnica de RMN ^{13}C -CPDEC no estudo da dinâmica molecular dos PnMA.

Com o intuito de se estudar os efeitos dos movimentos nos regimes lento e intermediário nos espectros de RMN de sólidos poliméricos da família dos poli(metacrilatos de n-alquila) PnMA, foram feitos neste trabalho experimentos utilizando-se a técnica RMN ^{13}C -CPDEC sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função da temperatura e do tamanho grupo lateral.

A figura 5.1.2-1 mostra a variação da forma e da largura de linha em função da temperatura dos espectros ^{13}C -CPDEC do grupo carboxila das amostras de PnMA. Observa-se nos espectros de PchMA, PiPMA e PiBMA uma linha em torno de 140 ppm a temperaturas acima da T_g , que são provenientes do grupo CH. Esta linha deve ser ignorada para o estudo comparativo da forma e largura de linha em função da temperatura. Observa-se também que em todas as amostras ocorre a inversão da intensidade dos picos do espectro de pó para temperaturas um pouco acima na T_g , este fato é devido a influência dos movimentos moleculares. Nos experimentos com o PMMA e com o PiBMA, as temperaturas chegaram a $T_g + 60^\circ\text{C}$ e $T_g + 70^\circ\text{C}$, respectivamente, para fazer com que as amostras estivessem em uma região próxima à condição de isotropização dos movimentos moleculares, em que as interações anisotrópicas são promediadas.

RMN ^{13}C CPDEC

Figura 5.1.2-1-Especros de RMN ^{13}C CPDEC do grupo carboxila sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função da temperatura, mostrando a variação na forma e e na largura de linha dos seguintes PnMA: a) PcHMA; b)PEMA; c)PiBMA; d)PiPMA; e)PMMA e f) PnBMA. Os espectros do PcHMA, do PEMA, do PiPMA e do PnBMA foram registrados em uma faixa de temperatura de $T_g - 50$ a $T_g + 50$ °C , os espectros do PMMA foram registrados em uma faixa de temperatura de $T_g - 50$ a $T_g + 60$ °C e nos espectros do PiBMA a faixa de temperatura foi de $T_g - 30$ a $T_g + 70$ °C.

Interessante notar também que o PMMA é o que possui a maior variação na forma e na largura de linha, apresentando alterações no espectro de pó a temperaturas bem abaixo da T_g , enquanto que as outras amostras não apresentam grandes alterações, como já observado por outros pesquisadores.^{14,18} Esta observação é corroborada pelos resultados apresentados na figura 5.1.1-6 em que o PMMA apresenta o menor tempo de correlação na T_g em comparação com os outros PnMA. Este comportamento é um indicativo da influência do tamanho e do volume do grupo lateral nas relaxações estruturais β . A figura 5.1.2-2 apresenta a variação do parâmetro de ordem com a temperatura, nos PnMA estudados neste trabalho.

Figura 5.1.2-2-Variação do parâmetro de ordem definido como $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{rígida}}$ em função da temperatura, nos PnMA estudados neste trabalho. Os valores foram obtidos dos espectros de RMN ^{13}C CPDEC do grupo carboxila sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico da figura 5.1-6. A ordem da variação do parâmetro de ordem da maior para a menor variação, no intervalo de temperatura $T_g - 50$ a $T_g + 50^\circ\text{C}$, é: PMMA→PiPMA→PcHMA→PEMA→PiBMA→PnBMA. E na T_g é: PMMA→PiPMA→PEMA→PcHMA→PnBMA→PiBMA.

O parâmetro de ordem foi definido como $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{rígida}}$. Os valores foram obtidos dos espectros de RMN ^{13}C CPDEC do grupo carboxila sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico da figura 5.1.2-1.

A seqüência da variação do parâmetro de ordem, da maior para a menor no intervalo de temperatura $T_g - 50$ a $T_g + 50^\circ\text{C}$, é:

PMMA→PiPMA→PcHMA→PEMA→PiBMA→PnBMA.

E na T_g é: PMMA→PiPMA→PEMA→PcHMA→PnBMA→PiBMA.

Observa-se que a ordem de variação para o intervalo $T_g - 50$ a $T_g + 50$ °C não segue a mesma ordem de variação do tamanho e do volume do grupo lateral.

Colocando em ordem de linearidade temos a seguinte ordem de variação do parâmetro de ordem: PMMA-PEMA-PnBMA. Esta ordem mostra que para os PnMA estudados neste trabalho quanto maior e mais afastado está o ramo lateral da cadeia principal menor é a mobilidade do polímero provavelmente devido ao empacotamento e a maior massa molar do ramo lateral.

Também se observa que o PnBMA que apresenta a menor T_g , provavelmente devido ao efeito de plasticização interna¹, foi o que apresentou a menor variação do parâmetro de ordem, enquanto que o PMMA que possui a maior T_g apresentou a maior variação como já observado em outros trabalhos.¹ Isto pode ser um indicativo de que grupos laterais maiores necessitam de energias de ativação maiores para realizar os movimentos, provavelmente devido ao empacotamento (menor volume livre) e a massa molar.

Colocando em ordem de ramificação temos a seguinte ordem de variação do parâmetro de ordem: PMMA-PiPMA-PcHMA-PiBMA. Esta ordem mostra que quando o ramo lateral apresenta ramificações a mobilidade do polímero é afetada não só pela massa molar e pelo empacotamento mas também pela presença das ligações do tipo trans e gauche^{25,26} que podem mudar com o aquecimento proporcionando variações no comportamento dinâmico dos PnMA.

Observa-se também que existe uma temperatura relativa à T_g ($T_g + 50$ ° C), a partir da qual a variação do parâmetro de ordem passa a ser maior (maior promediação do espectro). Como mostra a figura 5.1.2-2 para o PMMA e o PiBMA. Baseado nesta observação, no fato de que o PiBMA apresentou uma variação do parâmetro de ordem semelhante ao PnBMA na faixa de temperatura de $T_g + 50$ ° C a $T_g - 50$ ° C, na ordem de variação na T_g e pensando em termos da promediação do espectro devido aos movimentos da cadeia principal, pode-se inferir que a partir de uma certa temperatura os movimentos da cadeia principal passam a ser mais rápidos, e são eles que promediam o espectro. Provavelmente devido ao aumento do volume livre em função do aumento da temperatura, o que implica na mudança do empacotamento,^{12,25,26} e que nesta temperatura atingiu-se a energia de ativação para realizar os movimentos da cadeia principal relacionados às relaxações estruturais α , promovendo a isotropização dos movimentos. Este comportamento pode ser devido à

separação entre as relaxações estruturais α , β , $\alpha\beta$ e isotropização nos PnMA,^{12,19} em função da temperatura, como mostra a figura 5.1.1-6.

Outra observação interessante são os pontos de inflexão que aparecem em todas as curvas da figura 5.2.2-2. Estes pontos podem estar relacionados ao acionamento das relaxações estruturais devido ao aumento da temperatura. Pode-se observar também que os pontos de inflexão ocorrem em temperaturas relativas a T_g (T/T_g) diferentes para cada PnMA. O que demonstra que o PnBMA em termos da temperatura relativa a T_g (T/T_g) demora mais para acionar os movimentos que promediam o espectro, devido provavelmente ao empacotamento das moléculas (menor volume livre), que é dependente da forma da molécula. Isto corrobora com a idéia de que a dinâmica molecular nos PnMA depende muito do empacotamento das moléculas, que por sua vez depende da forma das moléculas (lineares ou ramificados) e das ligações intermoleculares, resultando assim no comportamento classificado como memória conformacional.¹²

5.2 Simulações dos espectros PUREX-1D.

Na primeira parte desta seção são apresentados os resultados de algumas simulações dos espectros RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA sob a interação anisotrópica de deslocamento químico CSA. As simulações foram realizadas primeiramente sem levar em consideração os efeitos da dinâmica e depois com a introdução dos efeitos dos movimentos moleculares utilizando-se o procedimento apresentado no capítulo 3. As simulações mostram a variação na forma e na largura de linha dos espectros de referência (S_0) e modulado (S) em função do tempo de correlação (τ_c), do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}), do tipo e da distribuição dos ângulos de reorientação.

Na segunda parte são apresentados os resultados experimentais da aplicação da técnica PUREX-1D nos PnMA, juntamente com os resultados das simulações dos espectros PUREX-1D medidos. As simulações dos espectros experimentais foram realizadas fazendo-se a combinação dos espectros PUREX-1D dos movimentos de *flip* e *twist* simulados. Os espectros PUREX-1D experimentais mostram a variação na forma e na largura de linha do grupo carboxila em função da temperatura nos PnMA. As suas simulações fornecem informações sobre os movimentos dos

segmentos moleculares, que podem auxiliar na compreensão da influência do tamanho do grupo lateral nas relaxações estruturais nos PnMA.

5.2.1 Simulações dos espectros PUREX-1D em função da distribuição dos ângulos de reorientação, do tempo de evolução do tensor deslocamento químico (τ_{CSA}) e do tempo de correlação (τ_C).

Nesta seção são apresentados os espectros simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D para o grupo carboxila dos PnMA sob o efeito da interação de deslocamento químico, para valores de $\tau_{CSA}=200$ e $750\ \mu\text{s}$ no regime lento e sob o efeito da dinâmica com $\tau_C=10; 5; 3; 2; 1; 0,5$ e $0,3\ \text{ms}$. Os espectros foram simulados através dos métodos sugeridos no capítulo 3.

As simulações no regime lento foram realizadas levando-se em consideração apenas os aspectos geométricos (variação das orientações), com saltos entre dois sítios para os movimentos de *flip* e *twist*. Foi aplicada nessas simulações a função de distribuição de ângulos de reorientação do tipo RAD.

As simulações sob o efeito da dinâmica foram realizadas para os movimentos de *flip+twist* e para o movimento de *twist*, foi aplicada nessas simulações a função de distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana.

Nas figuras a seguir pode-se perceber a forma de linha resultante de cada tipo de movimento (*flip*, *twist* e *flip+twist*) e as modulações causadas pelos parâmetros τ_{CSA} e τ_C . Também se observa que para movimentos do mesmo tipo, os espectros com ângulos de reorientação maiores que 20° apresentam pouca diferença, tendendo a um valor limite em torno de 30° . Como observado por DeAzevedo²⁴ o erro na determinação dos ângulos muda de acordo com o valor do mesmo. Para pequenos ângulos até 10° o erro varia em torno de $\pm 1^\circ$, para ângulos maiores que 10° até 20° o erro pode variar em torno de $\pm 3^\circ$ e para ângulos maiores que 20° até 45° o erro pode variar em torno de $\pm 10^\circ$.

Figura 5.2.1-1- Simulação dos espectros referência (S_0) e modulado (S), no regime lento com $\tau_{\text{CSA}} = 200\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo RAD em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-2- Simulação dos espectros referência (S_0) e modulado (S), no regime lento com $\tau_{\text{CSA}}=750\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo RAD em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip*; b) *twist*.

Comparando-se as simulações com $\tau_{\text{CSA}}=200$ e $750\mu\text{s}$, observa-se a maior sensibilidade apresentada pelo espectro com $\tau_{\text{CSA}}=750\mu\text{s}$ a movimentos de pequeno ângulo.

Figura 5.2.1-3- Simulação dos espectros referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c = 10\text{ms}$ e $\tau_{\text{CSA}} = 200\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-4- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c=10\text{ms}$ e $\tau_{\text{CSA}}=750\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+ twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-5- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c = 5\text{ms}$ e $\tau_{CSA} = 200\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+ twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-6- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c=5\text{ms}$ e $\tau_{CSA}=750\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+ twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-7- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c = 1\text{ms}$ e $\tau_{\text{CSA}} = 200\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+ twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-8- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c = 1\text{ms}$ e $\tau_{\text{CSA}} = 750\text{ }\mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+ twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-9- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c = 500 \mu\text{s}$ e $\tau_{\text{CSA}} = 200 \mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+twist*; b) *twist*.

Figura 5.2.1-10- Simulação dos espectros re referência (S_0) e modulado (S), sob o efeito da dinâmica para $\tau_c = 500 \mu\text{s}$ e $\tau_{\text{CSA}} = 750 \mu\text{s}$ e distribuição de ângulos de reorientação do tipo gaussiana em torno de 5° , 10° , 20° e 30° . a) *flip+twist*; b) *twist*.

5.2.2 Resultados das simulações dos espectros PUREX-1D experimentais dos PnMA em função da temperatura e do tempo de evolução do tensor deslocamento químico.

Com o intuito de se estudar os efeitos dos movimentos no regime de 10 μ s a 1000ms nos espectros de RMN de sólidos poliméricos da família dos poli(metacrilatos de n-alquila) PnMA, foram realizados neste trabalho experimentos utilizando-se a técnica RMN ^{13}C PUREX-1D sob o efeito da interação anisotrópica de deslocamento químico, em função da temperatura e do tamanho grupo lateral.

Os espectros experimentais aqui apresentados são do grupo carboxila dos PnMA sob o efeito da interação de deslocamento químico, para valores de $\tau_{\text{CSA}}=200$ e 750 μ s.

Nesta seção são apresentados os resultados da aplicação da técnica de RMN ^{13}C -PUREX-1D ao estudo da dinâmica molecular dos PnMA. Através da simulação dos espectros experimentais determinou-se a fração móvel, a amplitude, o tipo e o tempo de correlação dos movimentos moleculares responsáveis pela relaxação estrutural β nos PnMA.

Nos estudos de Spiess e colaboradores,¹⁵ os movimentos da cadeia principal e do grupo lateral dos PnMA responsáveis pela relaxação estrutural β , são separados em três diferentes processos que podem ser observáveis por RMN, como mostra a figura 4.4-1. As simulações dos espectros RMN ^{13}C PUREX-1D experimentais foram realizadas utilizando-se o seguinte modelo:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{fm^{(1)}\Delta S_{\text{normalizado}}^{\text{flip}+\text{twist}_1} + fm^{(2)}\Delta S_{\text{normalizado}}^{\text{twist}_2}}{S_0^{\text{normalizado}}} \quad (5.2.2-1)$$

em que, $fm^{(1)}$ e $fm^{(2)}$ são as frações móveis dos movimentos de $\text{flip}+\text{twist}_1$ e twist_2 , respectivamente, $\Delta S_{\text{normalizado}}^{\text{flip}+\text{twist}_1}$ é a contribuição do movimento de $\text{flip}+\text{twist}_1$ normalizado, $\Delta S_{\text{normalizado}}^{\text{twist}_2}$ é a contribuição do movimento de twist_2 normalizado e $S_0^{\text{normalizado}} = fm^{(1)}S_{0(\text{normalizado})}^{(\text{flip}+\text{twist}_1)} + fm^{(2)}S_{0(\text{normalizado})}^{(\text{twist}_2)}$ é o espectro de referência normalizado total que é composto pelos dois tipos de movimento.

Como mostrado na seção 5.1 os espectros com $\tau_{\text{CSA}}=200 \mu\text{s}$ não possuem uma boa sensibilidade para pequenos ângulos, por isso nas simulações dos espectros com $\tau_{\text{CSA}}=200 \mu\text{s}$ os movimentos de pequeno ângulo podem ter sido subdimensionados ou superdimensionados.

As figuras a seguir apresentam os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de *flip*+*twist*₁ e *flip*₂, a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) de cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion* (troca de magnetização entre os átomos de ¹³C devido ao acoplamento homopolar e que neste experimento equivale ao movimento de *flip*).^{32,33,34} Nas figuras com distribuição dos ângulos de reorientação do tipo RAD, na distribuição relacionada ao movimento de *flip*+*twist*₁, o primeiro valor refere-se à variação em torno do ângulo de 180° para o *flip* e o segundo valor refere-se a variação do ângulo de *twist*. Nas figuras com distribuição dos ângulos de reorientação do tipo Gauss, na distribuição relacionada ao *flip*+*twist*₁, o valor refere-se à variação do ângulo de *twist*, i.e., o *flip* foi considerado sem distribuição neste caso.

- **Espectros experimentais e simulados do PMMA**

As figuras a seguir são dos espectros PUREX-1D do PMMA.

Figura 5.2.2-1-Espectros experimental e simulado de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = -40^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), para a fração móvel e o regime dinâmico.

O ajuste do espectro mostra que à temperatura de -40°C a dinâmica do grupo lateral do PMMA está no regime lento, o que permitiu este excelente ajuste. Este ajuste colabora com o modelo de dinâmica utilizado e mostra que realmente os ângulos de reorientação do tipo *twist*₂ são pequenos como os encontrados nos trabalhos citados no cap. 4.

Figura 5.2.2-2-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = -20^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = -20^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-3-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 0^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Interessante notar que à temperatura de 0°C ($T_g - 105^\circ\text{C}$) a dinâmica do ramo lateral do PMMA já promove alterações sensíveis no espectro modulado S.

Figura 5.2.2-4-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-5-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$; b). $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-6-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$; b). $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-7-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PMMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = 105^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 105^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

A tabela 5.2.2-1 apresenta o valor da fração móvel total do conjunto de medidas realizadas no PMMA em função da temperatura e de τ_{CSA} . Observa-se

na tabela 5.2.2-1 que para a faixa de temperaturas utilizada o valor da fração móvel total apresenta uma grande variação para $\tau_{CSA}=750\mu s$ passando por um valor máximo (saindo fora da janela dinâmica do experimento), o mesmo não ocorrendo para $\tau_{CSA}=200\mu s$ em que o valor da fração móvel permanece quase o mesmo. Os resultados para $\tau_{CSA}=750\mu s$ possuem mais precisão que os encontrados por Becker e colaboradores^{23,26} que não observaram variação na fração móvel total em um intervalo de 20 a 80 °C para o PMMA. A possível explicação para este fato é a grande distribuição de tempos de correlação apresentada pelo PMMA combinado com a sensibilidade a movimentos de pequeno ângulo do parâmetro τ_{CSA} , que como observado na seção 5.1 é muito menor para $\tau_{CSA}=200\mu s$. Implicando na pouca contribuição dos movimentos de pequeno ângulo nos espectros com $\tau_{CSA}=200\mu s$. A escolha do melhor ajuste foi baseada na forma de linha e na área delineada pelo espectro.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Diferença $D(S)=I(S_0)-I(S)$	Fração móvel total $D(S) / I(S_0)$
-40 °C	73,8	20,2	0,27
-20 °C	69,5	28,3	0,40
0 °C	67,1	35,2	0,52
20 °C	72,3	44,4	0,61
55 °C	76,7	42,5	0,55
105 °C	52,1	21,9	0,42
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Integral S $I(S)$	Fração Móvel total $I(S_0)- I(S)$
-20 °C	71,8	11,0	0,15
20 °C	77,3	22,0	0,28
55 °C	82,0	24,7	0,30
105 °C	88,1	26,3	0,30

Tabela 5.2.2-1- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e de τ_{CSA} para o PMMA.

A tabela 5.2.2-2 apresenta os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de *flip+twist*₁ e *flip*₂ para o PMMA. A tabela 5.2.2-2 também apresenta a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) para cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion*..

Observa-se na tabela 5.2.2-2 que existe uma grande variação de tempos de correlação do movimento em função da temperatura, que fica mais evidente para

$\tau_{CSA}=750\mu s$. O ângulo de $twist_1$ variou entre 12° e 15° e o de $twist_2$ entre 5° e 10° para $\tau_{CSA}=750\mu s$. Para $\tau_{CSA}=200\mu s$ o ângulo de $twist_1$ permaneceu em 12° e o de $twist_2$ variou entre 3° e 5° , mostrando que os ângulos aumentam com o aumento da temperatura.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_C)
-40 °C	20%-20°; 12°	75%-5°	5%	lento
-20 °C	37%-20°; 12°	58%-10°	5%	lento
0 °C	50%-12°	45%-5°	5%	$\tau_C=2ms$
20 °C	90%-15°	5%-10°	5%	$\tau_C=2ms$
55 °C	90%-15°	5%-10°	5%	$\tau_C=2$ e $1ms$
105 °C	90%-15°	5%-10°	5%	$\tau_C=500us$
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	Spin diffusion	Regime dinâmico (τ_C)
-20 °C	37%-20°; 12°	58%-3°	5%	lento
20 °C	65%-20°; 12°	30%-5°	5%	lento
55 °C	80%-20°; 12°	15%-5°	5%	lento
105 °C	90%-12°	5%-5°	5%	$\tau_C=500us$

Tabela 5.2.2-2- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de *spin diffusion*, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PMMA.

Os valores diferentes dos ângulos de $twist_1$ e de $twist_2$, para os valores de τ_{CSA} , podem ser explicados pela diferença no fator de modulação. Também se observa o aumento da fração móvel de $flip+twist_1$, que chegou a 90% da fração móvel total, indicando a grande contribuição deste movimento para as relaxações estruturais a temperaturas próximas a T_g .

Outra informação importante é o valor de 10° para $twist_2$ no espectro de 20 °C com $\tau_{CSA}=750\mu s$, que mostra o erro causado na determinação dos ângulos quando se está fora da janela dinâmica. Isto pode ter acontecido também nos espectros com $\tau_{CSA}=200\mu s$ no regime lento por causa do fator de modulação.

No espectro de 55 °C com $\tau_{CSA}=750\mu s$ o melhor ajuste da curva foi feito com uma combinação de espectros com tempos de correlação diferentes. O que demonstra que existe a necessidade de se levar em conta a distribuição dos tempos de correlação para se encontrar os melhores resultados. Outra informação interessante é o fato de que na T_g tanto o espectro com $\tau_{CSA}=200\mu s$ quanto o $\tau_{CSA}=750\mu s$ ficaram na mesma

faixa dinâmica, apesar da forma do espectro simulado S_0 para $\tau_{CSA}=200\mu s$ não ajustar-se bem ao espectro medido e da baixa relação sinal ruído dos espectros S_0 -S e S_0 -S/ S_0 para $\tau_{CSA}=750\mu s$. Este resultado corrobora com a observação de McCrum para os PnMA,^{1,9} em que a distribuição de tempos de correlação diminui rapidamente com o aumento da temperatura tendendo a um valor limite.

- **Espectros experimentais e simulados do PEMA**

As figuras a seguir são dos espectros PUREX-1D do PEMA.

Figura 5.2.2-8-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ T = - 26 °C; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ T = - 26 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-9-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 200\ \mu\text{s}$ T= 26 °C; b). $\tau_{CSA} = 750\ \mu\text{s}$ T= 26 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-10-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PEMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = 66^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 66^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

A tabela 5.2.2-3 apresenta o valor da fração móvel total do conjunto de medidas realizadas no PEMA em função da temperatura e de τ_{CSA} . Observa-se na tabela

que para a faixa de temperaturas utilizada, o valor da fração móvel total apresenta uma grande variação para $\tau_{CSA}=750\mu s$ passando por um valor máximo, o mesmo não ocorrendo para $\tau_{CSA}=200\mu s$ em que o valor da fração móvel está crescendo com o aumento da temperatura. A provável explicação são a distribuição de tempos de correlação e a sensibilidade à dinâmica do $\tau_{CSA}=750\mu s$.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Diferença $D(S)=I(S_0)-I(S)$	Fração móvel total $D(S) / I(S_0)$
-26 °C	71,3	28,1	0,39
26 °C	66,0	40,1	0,61
66 °C	64,6	37,2	0,57
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Integral S $I(S)$	Fração Móvel total $I(S_0)- I(S)$
-26 °C	73,9	10,7	0,14
26 °C	73,4	20,7	0,28
66 °C	78,4	3,0	0,41

Tabela 5.2.2-3- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PEMA.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_C)
-26 °C	30%-20°; 13°	65%-9°	5%	lento
26 °C	60%- 13°	35%-9°	5%	$\tau_C=10ms$
66 °C	60%-13°	35%-8°	5%	$\tau_C=1ms$
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_C)
-26 °C	30%-20°; 13°	58%-4°	5%	lento
26 °C	60%-20°; 13°	35%-6°	5%	lento
66 °C	60%-13°	35%-5°	5%	$\tau_C=10ms$

Tabela 5.2.2-4- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de *spin diffusion*, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PEMA.

A tabela 5.2.2-4 apresenta os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de $flip+twist_1$ e $flip_2$ do PEMA. A tabela 5.2.2-4 também apresenta a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) para cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion*.

Observa-se na tabela que existe uma grande variação de tempos de correlação do movimento, que fica mais evidente para $\tau_{CSA}=750\mu s$. O ângulo de $twist_1$ permaneceu

em 13° para ambos os τ_{CSA} . O ângulo de $twist_2$ variou entre 8° e 9° para $\tau_{CSA}=750\mu s$. Para $\tau_{CSA}=200\mu s$ o ângulo de $twist_2$ variou entre 4° e 6° .

Também se observa o aumento da fração móvel de $flip+twist_1$, que chegou a 60% da fração móvel total.

Outra observação interessante é o fato de que nas temperaturas de $26^\circ C$ e na T_g os espectros com $\tau_{CSA}=200\mu s$ e com o $\tau_{CSA}=750\mu s$ ficaram em faixas dinâmica diferentes. Pode-se inferir a partir deste resultado que no PEMA também existe uma grande distribuição de tempos de correlação com a temperatura e que o parâmetro τ_{CSA} deve exercer a função de um filtro dinâmico.

- Espectros experimentais e simulados do PiPMA

As figuras a seguir são dos espectros PUREX-1D do PiPMA.

Figura 5.2.2-11-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiPMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}}=200\ \mu\text{s}$ T= 31 °C; b) $\tau_{\text{CSA}}=750\ \mu\text{s}$ T= 31 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-12-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiPMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}}=200\ \mu\text{s}$ $T=81^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}}=750\ \mu\text{s}$ $T=81^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

A tabela 5.2.2-5 apresenta o valor da fração móvel total do conjunto de medidas realizadas no PiPMA em função da temperatura e de τ_{CSA} . Observa-se na tabela

que para a faixa de temperaturas utilizada, o valor da fração móvel total apresenta uma pequena variação para $\tau_{CSA}=750\mu s$, o mesmo não ocorrendo para $\tau_{CSA}=200\mu s$ que apresenta uma grande variação. A provável explicação para este resultado é a sensibilidade à dinâmica do parâmetro τ_{CSA} , mesmo caso do PMMA.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Diferença $D(S)=I(S_0)-I(S)$	Fração móvel total $D(S) / I(S_0)$
31 °C	70,9	39,6	0,56
81 °C	62,8	36,3	0,58
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Integral S $I(S)$	Fração Móvel total $I(S_0)- I(S)$
31 °C	74,4	18,7	0,25
81 °C	76,3	51,1	0,67

Tabela 5.2.2-5- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiPMA.

A tabela 5.2.2-6 apresenta os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de $flip+twist_1$ e $flip_2$ do PiPMA. A tabela 5.2.2-6 também apresenta a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) para cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion*.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	Spin diffusion	Regime dinâmico (τ_C)
31 °C	50%-20°; 13°	45%-5°	5%	$\tau_C=10ms$
81 °C	90%- 13°	5%-10°	5%	$\tau_C=1ms$
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	Spin diffusion	Regime dinâmico (τ_C)
31 °C	50%-20°; 13°	45%-5°	5%	lento
81 °C	90%-15°	5%-15°	5%	$\tau_C=10ms$

Tabela 5.2.2-6- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de *spin diffusion*, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiPMA.

Observa-se na tabela que existe uma grande variação de tempos de correlação do movimento, que fica mais evidente para $\tau_{CSA}=750\mu s$. O ângulo de $twist_1$ permaneceu em 13° e o ângulo de $twist_2$ variou entre 5° e 10° para $\tau_{CSA}=750\mu s$. Para $\tau_{CSA}=200\mu s$ o ângulo de $twist_2$ variou entre 5° e 15° e o de $twist_1$ entre 13° e 15°. Os grandes

valores dos ângulos encontrados para o espectro com $\tau_{\text{CSA}}=200\mu\text{s}$ na T_g podem ter sido superdimensionados, por causa do erro na janela dinâmica. E os valores para o espectro com $\tau_{\text{CSA}}=750\mu\text{s}$ na T_g não possuem uma boa precisão devido à baixa relação sinal ruído.

• Espectros experimentais e simulados do PcHMA

As figuras a seguir são dos espectros PUREX-1D do PcHMA.

Figura 5.2.2-13-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PcHMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ T=20 °C; b) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ T=20 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-14-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PcHMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA}=200\ \mu\text{s}$ T=54 °C; b). $\tau_{CSA}=750\ \mu\text{s}$ T=54 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-15-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PcHMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}}=200\ \mu\text{s}$ $T=104^\circ\text{C}$; b) $\tau_{\text{CSA}}=750\ \mu\text{s}$ $T=104^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

A tabela 5.2.2-7 apresenta o valor da fração móvel total do conjunto de medidas realizadas no PcHMA em função da temperatura e de τ_{CSA} . Observa-se na tabela que para a faixa de temperaturas utilizada, o valor da fração móvel total

apresenta uma variação sempre crescente com a temperatura, para ambos os valores de τ_{CSA} . A provável explicação para este resultado é o grande volume do ramo lateral do PcHMA, que faz com que ele demore mais para atingir a faixa dinâmica em que os movimentos moleculares possuem uma maior influência na promediação do espectro.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Diferença $D(S)=I(S_0)-I(S)$	Fração móvel total $I(S) / I(S_0)$
20 °C	68,0	17,3	0,25
54 °C	68,5	22,0	0,32
104 °C	71,0	55,6	0,78
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Integral S $I(S)$	Fração Móvel total $I(S_0)- I(S)$
20 °C	73,8	7,4	0,10
54 °C	69,3	9,2	0,13
104 °C	73,0	40,6	0,56

Tabela 5.2.2-7- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PcHMA.

A tabela 5.2.2-8 apresenta os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de $flip+twist_1$ e $flip_2$ do PcHMA. A tabela 5.2.2-8 também apresenta a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) para cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion*.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_c)
20- °C	14%-20°; 11°	81%-4°	5%	lento
54 °C	28%-20°; 11°	57%-5°	5%	lento
104 °C	90%- 15°	5%-9°	5%	$\tau_c=10ms$
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Fração móvel $flip+twist_1$ DAR	Fração móvel $twist_2$ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_c)
20 °C	14%-20°; 11°	81%-4°	5%	lento
54 °C	28%-20°; 11°	57%-4°	5%	lento
104 °C	90%-15°	5%-9°	5%	$\tau_c=10ms$

Tabela 5.2.2-8- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de *spin diffusion*, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PcHMA.

Observa-se na tabela que existe uma pequena variação dos tempos de correlação do movimento, para ambos os valores de τ_{CSA} , na faixa de temperaturas utilizada. O

ângulo de $twist_1$ variou entre 11° e 15° e o ângulo de $twist_2$ variou entre 4° e 9° para ambos os τ_{CSA} . Interessante notar também que neste caso, os ângulos e faixa dinâmica, não variaram para τ_{CSA} diferentes. A provável explicação para este resultado são os grandes peso e volume do ramo lateral do PcHMA, quando comparado com o PMMA. Este fato pode influenciar no empacotamento, restringindo a amplitude dos movimentos de pequeno ângulo do sistema e o tempo de correlação do movimento.

- Espectros experimentais e simulados do PiBMA

As figuras a seguir são dos espectros PUREX-1D do PiBMA.

Figura 5.2.2-16-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ T= 5 °C; b). $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ T= 5 °C. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-17-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PiBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. a) $\tau_{CSA} = 200\ \mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$; b) $\tau_{CSA} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 55^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

A tabela 5.2.2-9 apresenta o valor da fração móvel total do conjunto de medidas realizadas no PiBMA em função da temperatura e de τ_{CSA} . Observa-se na tabela que para a faixa de temperaturas utilizada, o valor da fração móvel total

apresenta uma variação sempre crescente com a temperatura, para ambos os valores de τ_{CSA} . A provável explicação para este resultado é o grande volume do ramo lateral do PiBMA, que influencia no empacotamento e faz com que ele demore mais para atingir a faixa dinâmica em que os movimentos moleculares possuem uma maior influência na promediação do espectro.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Diferença $D(S)=I(S_0)-I(S)$	Fração móvel total $D(S) / I(S_0)-$
5 °C	69,0	26,2	0,38
55 °C	61,7	48,9	0,79
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Integral S $I(S)$	Fração Móvel total $I(S_0)- I(S)$
5 °C	73,8	8,7	0,12
55 °C	70,6	44,1	0,62

Tabela 5.2.2-9- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiBMA.

A tabela 5.2.2-10 apresenta os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de *flip+twist*₁ e *flip*₂ do PiBMA. A tabela 5.2.2-10 também apresenta a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) para cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion*.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Fração móvel <i>flip+twist</i> ₁ DAR	Fração móvel <i>twist</i> ₂ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_c)
5 °C	30%-20°; 12°	65%-8°	5%	lento
55 °C	85%-20°; 13°	10%-12°	5%	$\tau_c=10ms$
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Fração móvel <i>flip+twist</i> ₁ DAR	Fração móvel <i>twist</i> ₂ DAR	<i>Spin</i> <i>diffusion</i>	Regime dinâmico (τ_c)
5 °C	30%-20°; 12°	65%-4°	5%	lento
55 °C	85%-13°	10%-8°	5%	$\tau_c=10ms$

Tabela 5.2.2-10- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de *spin diffusion*, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PiBMA.

Observa-se na tabela que existe uma pequena variação dos tempos de correlação do movimento, para ambos os valores de τ_{CSA} , na faixa de temperaturas utilizada . O ângulo de *twist*₁ variou entre 12° e 13° e o ângulo de *twist*₂ variou entre 8° e 12° para o $\tau_{CSA}=750\mu s$.

O ângulo de $twist_1$ variou entre 12° e 13° e o ângulo de $twist_2$ variou entre 4° e 8° para o $\tau_{CSA}=200\mu s$. Interessante notar também que neste caso, a faixa dinâmica, não variou para os diferentes τ_{CSA} . A provável explicação para este resultado são os grandes peso e volume e a maior rigidez do ramo lateral do PiBMA, quando comparado com o PMMA. Este fato pode influenciar no empacotamento restringindo a amplitude dos movimentos de pequeno ângulo do sistema e o tempo de correlação do movimento..

- Espectros experimentais e simulados do PnBMA.

As figuras a seguir são dos espectros PUREX-1D do PnBMA.

Figura 5.2.2-18-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PnBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. c) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = -30^\circ\text{C}$; d) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = -30^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

Figura 5.2.2-19-Espectros experimentais e simulados de RMN ^{13}C PUREX-1D do grupo carboxila do PnBMA, sob a interação anisotrópica de deslocamento químico. c) $\tau_{\text{CSA}} = 200\ \mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$; d) $\tau_{\text{CSA}} = 750\ \mu\text{s}$ $T = 20^\circ\text{C}$. A figura apresenta os valores encontrados para a distribuição de ângulos de reorientação (amplitude de movimento), a fração móvel, o tipo de movimento e o regime dinâmico.

A tabela 5.2.2-11 apresenta o valor da fração móvel total do conjunto de medidas realizadas no PnBMA em função da temperatura e de τ_{CSA} . Observa-se na tabela

que para a faixa de temperaturas utilizada, o valor da fração móvel total apresenta uma variação sempre crescente com a temperatura, para ambos os valores de τ_{CSA} . A provável explicação para este resultado é o grande volume do ramo lateral do PnBMA, que faz com que ele demore mais para atingir a faixa dinâmica em que os movimentos moleculares possuem uma maior influência na promediação do espectro.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Diferença $D(S)=I(S_0)-I(S)$	Fração móvel total $I(S) / I(S_0)$
-30 °C	72,0	27,6	0,38
20 °C	61,7	48,9	0,79
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Integral S_0 $I(S_0)$	Integral S $I(S)$	Fração Móvel total $I(S_0)- I(S)$
-30 °C	72,5	10,7	0,15
20 °C	75,3	39,0	0,52

Tabela 5.2.2-11- Variação da Fração Móvel total, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PnBMA.

A tabela 5.2.2-12 apresenta os valores da fração móvel parcial em porcentagem da fração móvel total, para os movimentos de *flip+twist*₁ e *flip*₂ do PnBMA. A tabela 5.2.2-12 também apresenta a distribuição de ângulos de reorientação (DAR) para cada movimento e a porcentagem de *spin diffusion*.

Temperatura ($\tau_{CSA}=750\mu s$)	Fração móvel <i>flip+twist</i> ₁ DAR	Fração móvel <i>twist</i> ₂ DAR	Spin diffusion	Regime dinâmico (τ_C)
-30 °C	30%-20°; 13°	65%-9°	5%	lento
20 °C	80%-20°; 13°	15%-9°	5%	$\tau_C=10ms$
Temperatura ($\tau_{CSA}=200\mu s$)	Fração móvel <i>flip+twist</i> ₁ DAR	Fração móvel <i>twist</i> ₂ DAR	Spin diffusion	Regime dinâmico (τ_C)
-30 °C	30%-20°; 13°	65%-4°	5%	lento
20 °C	80%-13°	15%-9°	5%	$\tau_C=10ms$

Tabela 5.2.2-12- Variação da fração móvel parcial, da distribuição de ângulos de reorientação e da porcentagem de *spin diffusion*, em função da temperatura e do τ_{CSA} para o PnBMA.

Observa-se na tabela que existe uma pequena variação dos tempos de correlação do movimento, para ambos os valores de τ_{CSA} , na faixa de temperaturas utilizada . O ângulo de *twist*₁ permaneceu em 13° e o ângulo de *twist*₂ permaneceu em 9° para o

$\tau_{CSA}=750\mu s$. O ângulo de $twist_1$ ficou em 13° e o ângulo de $twist_2$ variou de 4° para 9° para o $\tau_{CSA}=200\mu s$. Interessante notar também que neste caso, a faixa dinâmica, não variou para os diferentes τ_{CSA} . A provável explicação para este resultado também são a maior massa molar e o maior volume do ramo lateral do PnBMA, quando comparado com o PMMA. Este fato pode influenciar no empacotamento restringindo a amplitude dos movimentos de pequeno ângulo do sistema e o tempo de correlação do movimento.

A figura 5.2.2-20 mostra o valor da fração móvel de $flip+twist_1$, para todos os PnMA estudados neste trabalho. Pode-se perceber que as moléculas do ramo lateral do PMMA estão quase todas realizando o movimento de $flip+twist_1$ mesmo a temperaturas abaixo da T_g , enquanto que o PiPMA, o PiBMA, o PcHMA e o PnBMA apresentam uma taxa de crescimento da fração móvel com a temperatura.

Observa-se que com o aumento da temperatura todas as moléculas do ramo lateral destes polímeros tendem a entrar em movimento, chegando-se a uma fração móvel de 90% que pode ser considerado como 100%. A provável explicação para o fato da maioria das moléculas do ramo lateral do PMMA entrarem em movimento a temperaturas muito abaixo da T_g seja o pequeno tamanho do ramo lateral do PMMA quando comparado com o dos outros PnMA, o que permite uma maior mobilidade do ramo lateral. Também se observa que o PMMA apresenta o menor tempo de correlação da relaxação estrutural β .

Interessante observar o caso do PEMA em que há um valor limite para a fração móvel provavelmente devido a memória conformational derivada do empacotamento.

Figura 5.2.2-20-Fração móvel de $flip+twist_1$.

Conclusão e trabalhos futuros.

Este trabalho contribuiu muito na aquisição de conhecimento prático e teórico sobre as técnicas de RMN de *exchange* em estado sólido aplicadas ao estudo da dinâmica molecular lenta em polímeros amorfos. Outra contribuição importante foi o conhecimento adquirido sobre polímeros e as suas relaxações estruturais.

Este trabalho demonstrou que a técnica PUREX-1D apresentada no capítulo 3 é uma excelente técnica para se estudar a dinâmica molecular lenta e no intervalo de 100 μ s a 10ms, propiciando um excelente grau de detalhamento dos movimentos.

Outra contribuição deste trabalho foi a exploração da dependência da modulação $\sin^2(\omega_1 - \omega_2)\tau/2$ em função do parâmetro τ_{CSA} e do tempo de correlação do movimento τ_C , que demonstrou a variação da janela dinâmica do experimento PUREX-1D e a necessidade de se fazer uma distribuição de tempos de correlação para se encontrar com uma maior precisão os valores das reorientações de pequenos ângulos.

Em termos práticos, a aplicação da técnica PUREX-1D no estudo da dinâmica molecular responsável pelas relaxações estruturais α e β nos PnMA forneceu informações sobre os tempos de correlação do movimento, a amplitude e a geometria das reorientações moleculares e sobre a fração móvel dos sítios acessíveis aos movimentos. Os resultados obtidos demonstraram a grande variação de tempos de correlação do movimento em função da temperatura que ocorre nos PnMA, principalmente no PMMA. Os resultados demonstraram também que a distribuição de tempos de correlação é fortemente afetada pelo tamanho, pela distribuição de massa molar e principalmente pelo volume do ramo lateral nos PnMA, sendo que na T_g os PnMA apresentam tempos de correlação diferentes variando de 500 μ s a 10ms.

A aplicação da técnica RMN ^{13}C CPDEC nos PnMA demonstrou a variação da forma e da largura de linha em função da temperatura, também fornecendo informações sobre a dependência da dinâmica molecular com o tamanho, com a massa molar e principalmente com forma e o volume do ramo lateral. A comparação dos resultados obtidos do PMMA com os outros PnMA sugere que há um acoplamento entre as relaxações estruturais α e β , i.e., a maior mobilidade do ramo lateral contribui para a relaxação estrutural α .

Quanto as aplicações futuras, algumas já estão planejadas, e pretende-se implementá-las no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução do IFSC. Entre elas pode-se citar:

- O estudo da distribuição de tempos de correlação na determinação dos ângulos de reorientação nos PnMA, utilizando o parâmetro τ_{CSA} como filtro dinâmico.
- Produção de um programa para simular os espectros PUREX-1D levando-se em conta a distribuição de tempos de correlação.
- O estudo de copolímeros e blendas de PMMA, como: PMMA-Antracênica e PMMA-PEO.⁴⁸
- Estudo da Dinâmica e Estrutura de polímeros opticamente ativos utilizando-se técnicas de RMN em estado sólido.

Alguns destes trabalhos serão realizados em colaboração com o grupo de polímeros do IFSC.

Referências

- 1 McCrum, N.G.; Read, B. E.; Williams, G., Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids; 2nd ed.; Dover: New York, **1967**.
- 2 McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B., Principles of Polymer Engineering; 2nd ed.; Oxford University Press, Inc.: New York, **1997**.
- 3 Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, 2nd ed.; Elsevier: Netherlands, **1978**.
- 4 Schimdt-Rohr, K.; Spiess, H. W., Multidimensional Solid-State NMR and Polymers; 1st ed.; Academic Press: London, **1994**; Vol. 1.
- 5 Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A., Reologia de Polímeros Fundidos, EdUFSCAR, São Carlos, **2000**.
- 6 Heijboer, J., A molecular mechanics study on rotational motions of side groups in poly(methyl methacrylate), Polymer, **1987**, 28, 509-513.
- 7 Ishida, Y., Dielectric Relaxation of High Polymers in the Solid State, J. Polymer Sci., **1969**, 7, 1835-1861.
- 8 Sundararajan, P. R.; Flory, P. J., Configurational Characteristics of poly(methyl metacrylate), J. Am. Chem. Soc. **1974**, 7, 5025-5031.
- 9 Gall, W. G.; McCrum, N. G., Internal Friction in Stereoregular poly(methyl metacrylate), J. Polymer Sci., **1961**, 50, 489-495.
- 10 Lovell, R.; Windle, A. H., Determination of the local conformation of PMMA from wide-angle X-ray scattering , Polymer, **1981**, 22, 175-184.
- 11 Dabbagh, G.; Weliky, D. P.; Tycko, R., Determination of Monomer Conformations in noncrystalline Solid Polymers by Two-Dimensional NMR Exchange Spectroscopy, Macromolecules, **1994**, 27, 6183-6191.
- 12 Wind, M.; Graf, R.; Heuer, A.; Spiess, H. W., Structural Relaxations of Polymers at the Glass Transition: Conformational Memory in Poly(n-alkyl methacrylates), Phys. Rev. Lett., **2003**, 91, 155702.
- 13 Kulik, A. S.; Spiess, H. W., Orientational distribution in stretched poly(methyl metacrylate) from ¹³C NMR spectroscopy, Macromolecules, Chem. Phys., **1994**, 195, 1762-1762.
- 14 Kulik, A. S.; Radloff, D.; Spiess, H. W., Conformational Order in Molten Amorphous poly(ethyl methacrylate), Macromolecules, **1994**, 27, 3111-3113.

- 15 Schmidt-Rohr, K.; Kulik, A. S.; Beckham, H. W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C.; Spiess, H. W., Molecular Nature of the β Relaxation Poly(methyl metacrylate) investigated by Multidimensional NMR, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4733-4745.
- 16 Kulik, A. S.; Beckham, H. W.; Kuebler, Schmidt-Rohr, K.; Radloff, D.; Pawelzik, U.; Boeffel, C.; Spiess, H. W., Coupling of the α and β Processes in Poly(ethyl metacrylate) investigated by Multidimensional NMR, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4746-4754.
- 17 Kuebler, S. C.; Heuer, A.; Spiess, H. W., Geometry of Main Chain Motions in Poly(ethyl metacrylate) Monitored by 3D Difference Correlated NMR, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7089-7096.
- 18 Kuebler, S. C.; Schaefer, D. J.; Boeffel, C.; Pawelzik, U.; Spiess, H. W., 2D Exchange NMR investigation of the α -Relaxation in Poly(ethyl metacrylate) as Compared to Poly(methyl metacrylate), *Macromolecules*, **1997**, 30, 6597-6609.
- 19 Wind, M.; Brombacher, L.; Heuer, A.; Graf, R.; Spiess, H. W., ^{13}C solid state NMR investigation of structural relaxations of the polymer backbone in poly(ethyl methacrylate), *Solid State NMR* **2005**, 27, 132, 139.
- 20 Williams, G., *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 62, 2091.
- 21 deAzevedo, E. R.; Hu, W. G.; Bonagamba, T. J.; Schmidt-Rohr, K., Centerband-only detection of exchange: efficient analysis of dynamics in solids by NMR *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8411.
- 22 deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Schmidt-Rohr, K., Pure-Exchange Solid-State NMR *J. Magn. Reson.* **2000**, 142, 86-96.
- 23 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 *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.* **2001**, 39, 2445-2453.
- 24 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. Tese de Doutorado- Departamento de Física e informática-Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, Universidade de São Paulo.* **2001**.

- 25 Becker-Guedes, F., Estudo da Dinâmica e conformação de Polímeros utilizando-se Técnicas avançadas de RMN no Estado Sólido (Exchange e Double Quantum). Tese de Doutorado- Departamento de Física e informática-Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, Universidade de São Paulo. **2001**.
- 26 Becker-Guedes, F.; deAzevedo, E. D.; Bonagamba, T. J.; Schmidt-Rohr, K., Solid-State Exchange NMR Characterization of Segmental Dynamics in Glassy Poly(alkyl methacrylate)s Appl. Magn. Reson., **2004**, 27,383-400.
- 27 Flory, P. J., Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley-Interscience: New York, **1969**.
- 28 Schaefer, D.; Spiess, H. W., Two-dimensional exchange nuclear magnetic resonance of powder samples, IV. Distribution of correlation times and line shapes in the intermediate dynamic range, J. Chem. Phys, **1992**, 97, 7944-7953.
- 29 deAzevedo, E. R.; Tozoni, J. R.; Schmidt-Rohr, K.; Bonagamba, T. J., Analasys of 1D-Pure-Exchange NMR Experiments for Studying Dynamics With Broad Distributions of Correlation Times; J. Chem. Phys., **2005**, 142, 86-96
- 30 Stevens, M. P., Polymer Chemistry An Introduction, 2nd ed.; Oxford University Press, Inc.: New York, 1990.
- 31 Kalika, D. S. Viscoelastic Characterization of Polymer Blends in Polymer Blends, Vol. 1, D. R. Paul and C. B. Bucknall, Ed. John Wiley: New York, **2000**, 291-317.
- 32 Komoroski, R. A., High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk, VCH:, **1986**; Vol. 7.
- 33 Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A., Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, 1st ed.; Clarendon Press: New York, **1987**; Vol. 14.
- 34 Bonagamba, T. J., Espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN (Tese de Doutorado); Universidade de São Paulo; São Carlos, **1991**.
- 35 Sarles, L. R.; Cotts, E. M., Double nuclear magnetic resonance and the dipole interaction in solids, Phys. Rev., **1958**, 111, 853.
- 36 Lowe, I. J., Free induction decays of rotating solids, Phys. Rev.Lett., **1959**, 2, 285.
- 37 Andrew, E. R.; Bradbry, A.; Eades, R. G., Removal of dipolar broadening of NMR spectra of solids by specimen rotation, Nature, **1959**, 183, 1802.

- 38 Andrew, E. R.; Eades, R. G., Possibilities for high resolution nuclear magnetic resonance spectra of crystals, *Discuss. Faraday Soc.*, **1962**, 34, 569.
- 39 Hartmann, S. R.; Hahn, E. L., Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.*, **1962**, 128, 2042.
- 40 Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S., Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 569.
- 41 Dixon, W. T., Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 1800.
- 42 Bonagamba, T. J. Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (Tese de Livre Docência); Universidade de São Paulo; São Carlos, **1997**.
- 43 Kaji, H.; Miura, N.; Schmidt-Rohr, K., Rotational Motions in Atactic Poly(acrylonitrile) Studied by One- and –Two-Dimensional ^{15}N Solid-State NMR and Dielectric Measurements, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6100-6113.
- 44 Brasil, C. A., Estudo de compostos Intercalados através de RMN, Relatório de Iniciação Científica, PIBIC/CNPq, **2004**.
- 45 Kaufmann, S.; Wefing, S.; Schaefer, D.; Spiess, H. W., Two-dimensional exchange nuclear magnetic resonance of powder samples. III-Transition to motional averaging and application to the glass transition, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 1, 197-214.
- 46 Cowie, J. M. G.; Ferguson, R., Possible origins of the β -relaxation in poly(methyl methacrylate) and related structures from molecular mechanics calculation, *Polymer*, **1987**, 28, 508-507.
- 47 Wind, M., Festkörper-NMR-spektroskopie: Anisotrope moleküle Dynamik polymerer Achmelzen und dendritischer Systeme, Dissertation Doktor der naturwissenschaften-am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- 48 de Deus, J. F.; Souza, G.P., Corradini, W. A., Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L., Relaxations of poly(methyl metacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6938-6944.

Apêndice I- Descrição Experimental.

Os experimentos ^{13}C -CPDEC e PUREX-1D foram realizados a 100,5 MHz para o ^{13}C em um espectrômetro Varian Inova-400. Os dados foram adquiridos com uma sonda Doty de 7 mm com temperatura variável, utilizando-se pulsos de 90° para ^{13}C de 4,5 μs e para o ^1H de 3.5 μs , com desacoplamento de ^1H em $\gamma B_1/2\pi = 70$ kHz. O tempo de repetição para todas as amostras foi de 2 s. O tempo de polarização cruzada foi 1,5 ms para todas as amostras.

O número total de médias para os espectros ^{13}C -CPDEC ficou entre 1000 (para baixas temperaturas) e 5000 (para altas temperaturas). Com isso, dependendo da amostra e das condições experimentais, cada espectro ^{13}C demorou em média algumas horas para ser adquirido.

O número total de médias para os espectros PUREX-1D ficou entre 12.000 (para baixas temperaturas) e 80.000 (para altas temperaturas). Com isso, dependendo da amostra e das condições experimentais, os espectros ^{13}C PUREX-1D demoram de 6 a 48 horas para serem adquiridos.

Apêndice II- Preparação das amostras.

Os polímeros foram comprados diretamente da empresa *Scientific Polymer Products* (Sp^2), que forneceu os valores das massas molares e das T_g nominais.

As amostras foram preparadas aquecendo-se e comprimindo-se os polímeros na forma de pó dentro de um cilindro de latão com diâmetro de 6.9 mm. Em seguida o cilindro de latão e a amostra resfriaram a temperatura ambiente, e por fim as amostras foram retiradas de dentro do cilindro com o uso de um êmbolo e de uma morsa. Todas as amostras foram preparadas a temperaturas em torno de 30 $^\circ\text{C}$ acima das suas respectivas T_g monitoradas por um termômetro digital.