Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Wesley de Souza Bezerra

Dinâmica molecular e formação de domínios em
copolímeros em bloco estudados por RMN de alta e
baixa resolução

São Carlos

2012

Wesley de Souza Bezerra

*Dinâmica molecular e formação de domínios em
copolímeros em bloco estudados por RMN de alta e
baixa resolução*

*Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física do
Instituto de Física de São Carlos da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.*

Área de Concentração: Física Aplicada.

*Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro
de Azevedo*

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

SÃO CARLOS

2012

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Bezerra, Wesley de Souza

Dinâmica molecular e formação de domínios em copolímeros em
bloco estudados por RMN de alta e baixa resolução./ Wesley de
Souza Bezerra; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo.—versão
corrigida--São Carlos, 2012.
129p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Física
Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo, 2012.

1. Copolímeros em bloco. 2. Difusão de spins. 3. RMN. 4. POE. 5.
PMAPEG. I. Título.

À todos que me apoiaram de qualquer
forma a executar e concluir esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A toda a minha Família, principalmente aos meus pais Miguel e Clarice, à minha esposa Vanessa e ao Fofão, a minha irmã Wal e a Mariana, a tia Maria, a Cláudia e ao Alison.

Sou grato ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo pela paciência e dedicação ao trabalho, exemplo de profissional, para a minha formação e de outros alunos.

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba pelo apoio e contatos.

Aos amigos Alexandre, Almir, Rubinho, Gallo, Fernando, Dê, Maurício, Lucas, Nabor, Douglas, Daniel, Coragem, Oigres, Greg, Zélia, Isabela, Pedro, Diogo, Fabiana, Marcos, Rodrigo, André, Marcel, Emerson, principalmente ao Márcio pela enorme contribuição no desenvolvimento desse trabalho, e aos esquecidos mas não menos importantes.

À CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

*“O menor desvio inicial da verdade multiplica-se
ao infinito à medida que avança.”*

Aristóteles

RESUMO

BEZERRA, W. S. **Dinâmica molecular e formação de domínios em copolímeros em bloco estudados por RMN de alta e baixa resolução.** 2012. 129p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

O objetivo desta dissertação é a utilização de metodologias de RMN para caracterizar a separação de fases e, em algum grau, a dinâmica de segmentos moleculares em copolímeros em bloco. Na primeira parte do trabalho, técnicas de RMN de Difusão de Spins, cujo fenômeno envolvido traz informações sobre a formação de domínios de segmentos moleculares, foram exploradas no sentido de avaliar seu desempenho assim como as principais dificuldades experimentais. Para isso, foi usado como referência o copolímero tri-bloco SEBS (*Estireno-EtilenoButileno-Estireno*), cuja morfologia é bem conhecida. Os testes experimentais foram realizados em equipamentos de RMN com campo magnético de 0.5 T e 9.4 T, sendo que em baixo campo uma proposta alternativa de tratamento dos dados foi utilizada. Como já apontado na literatura, os resultados indicaram que embora seja possível realizar tais experimentos em baixo campo a análise dos dados se torna mais complexa devido aos tempos de relaxação T_1 mais curtos, tornando necessário o uso de simulações numéricas, que fazem a análise mais dependente de modelos específicos. A segunda parte do trabalho foi dedicada ao estudo de copolímeros em bloco compostos por polióxidoetileno (POE) ou Polietileno Glicol (PEG – POE de baixo peso molecular) e poliestireno (PS) e também copolímeros a base de PS e acrilatos ramificados com POE (PMAPEG – do inglês Poly Methyl Acrylate Polyethylene Glicol). Nesses estudos, técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C como função da temperatura foram usadas para estudar as principais transições dinâmicas das cadeias de POE. Foi demonstrado que, embora o comportamento dinâmico das cadeias de POE seja similar em todos os copolímeros estudados, nas amostras de copolímeros com PMAPEG o grau de heterogeneidade dos movimentos das cadeias de POE é

consideravelmente menor, o que foi atribuído ao empacotamento local semelhante e mais regular nos segmentos PMAPEG. Experimentos de RMN de Difusão de Spins foram utilizados nos estudos de morfologia, sendo demonstrada a separação de fases com formação de domínios em todas as amostras, com a regularidade desses domínios dependendo da composição. As dimensões médias dos domínios foram estimadas e os resultados correlacionados com os aspectos dinâmicos.

Palavra-chave: Copolímeros em bloco. Difusão de Spins. RMN. POE. PMAPEG.

ABSTRACT

BEZERRA, W. S. **Molecular dynamics and formation of domains in block copolymers studied by high and low resolution NMR**. 2012. 129p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012

The main objective of this dissertation is the use of NMR methods to characterize the phase separation and, to some extent, the dynamics of the molecular segments in block copolymers. In the first part, NMR Spin Diffusion methods were explored in order to evaluate their performance as well as the main experimental difficulties. For that, a reference tri-block polymer SEBS (styrene-block-butadiene-block-styrene), which had a well known morphology, was used. The experimental tests were carried out in NMR equipments with magnetic field of 0.47 T and 9.4 T and at low field an alternative proposal for data analysis was used. As already shown in the literature, the results indicated that, despite being possible to accomplish these experiments in low field, the data analysis become more intricate due to the shorter T_1 values at this magnetic field, requiring the use of numerical simulations, which make the method more model dependent. The second part was dedicated to the study of copolymers consisting of Polyoxyethylene (PEO) or Polyethylene Glycol (PEG-low molecular weight PEO) and polystyrene (PS) as well as copolymers based on PS and Polyacrylates with PEO branches (PMAPEG –Poly Methyl Acrylate Polyethylene Glycol). In these studies, ^1H and ^{13}C NMR methods as function of temperature were used to characterize the main dynamic transitions in the PEO chains. It was shown that, despite similar dynamic behavior was observed in all samples, the PS-PMAPEG copolymers present a smaller degree of motional heterogeneity, which was attributed to the similar local packing of the PMAPEG chains. Using Spin diffusion NMR information about the morphology of the samples were obtained, showing evidences of phase separation and domain formation in all samples, being

the regularity of the domain related with the sample composition. The average domain sizes were estimated.

Keywords: Block Copolymers. Spin Diffusion. NMR. POE. PMAPEG.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 SISTEMAS POLIMÉRICOS.....	18
1.2 COPOLÍMEROS EM BLOCO	22
2 INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR.....	25
2.1 SPIN NUCLEAR.....	25
2.2 EFEITO ZEEMAN.....	26
2.3 APLICAÇÃO DO CAMPO DE RADIO-FREQUÊNCIA (RF) E DETECÇÃO DO SINAL DE RMN.....	28
2.4 INTERAÇÃO DE DESLOCAMENTO QUÍMICO	32
2.5 INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA	34
2.6 INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA	37
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	41
3.1 OBTENÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ESTADO SÓLIDO DE ^1H	41
3.2 ECO DE SPINS	43
3.3 ROTAÇÃO DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO (MAS).....	45
3.4 DESACOPAMENTO DIPOLAR	48
3.5 POLARIZAÇÃO CRUZADA (CP).....	50
3.6 DIPSHIFT - DIPOLAR CHEMICAL SHIFT CORRELATION.....	53
3.7 OBTENÇÃO DO ESPECTRO DE NÚCLEOS QUADRUPOLARES	55
3.8 DIFUSÃO DE SPINS.....	57
3.8.1 Descrição Fenomenológica	57
3.8.2 Aspectos gerais da técnica e análise das informações	62
3.8.3 Experimentos de difusão de spins de ^1H	68
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
5 MÉTODO DE DIFUSÃO DE SPINS NA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE COPOLÍMEROS EM BLOCO	79
5.1 DIFUSÃO DE SPINS EM CAMPO MAGNÉTICO DE 9.4 T, ALTO CAMPO.....	79
5.1.1 Preparação: Estabelecimento das Condições Físicas para a realização do Experimento.....	80
5.1.2 Calibração do Tempo de Filtro Dipolar	81
5.1.3 O Experimento de Difusão de Spins.....	82
5.1.4 Processamento dos Resultados	84
5.2. DIFUSÃO DE SPINS EM CAMPO MAGNÉTICO DE 0.5 T, BAIXO CAMPO ...	88

5.2.1	Preparação: Estabelecimento das Condições Físicas para a realização do Experimento	89
5.2.2	Calibração do Tempo de Filtro Dipolar	90
5.2.3	O Experimento de Difusão de Spins.....	91
5.2.4	Processamento dos Resultados.....	92
5.2.5	Comparação com os resultados de Alto Campo	95
5.3	DIFUSÃO DE SPINS COM USO DA TRANSFORMADA DE LAPLACE	
	INVERSA INVERSA (IL) EM BAIXO CAMPO	95
5.3.1	Preparação Experimental.....	97
5.3.2	Calibração do Tempo de Filtro Dipolar	99
5.3.3	Efeito de T_1	100
5.3.4	Obtenção das Curvas de Difusão de Spins	102
6	CARACTERIZAÇÃO DINÂMICA E MORFOLÓGICA DE COPOLÍMEROS EM BLOCO.....	105
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS TIPO PS-POE E PS-POE-PS...	106
6.1.1	Aspectos Dinâmicos das Cadeias dos Constituintes dos Copolímeros em Bloco	106
6.1.2	Aplicação da técnica de Difusão de Spins para estudo da separação de fases nos copolímeros PS-PEO.....	112
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS Á BASE DE UNIDADES	
	PMAPEG E PS	115
6.2.1	Caracterização da dinâmica das cadeias de PEO	116
6.2.2	Aplicação da técnica de Difusão de Spins para estudo da separação de fases nos copolímeros em bloco a base de PMAPEG e PS	119
7	CONCLUSÃO.....	127
	REFERÊNCIAS	129

1 INTRODUÇÃO

RMN de estado sólido aliada a outras técnicas é uma poderosa ferramenta de caracterização experimental. As técnicas de RMN de estado sólido podem ser utilizadas para obter diversas informações sobre dinâmica molecular, identificação de grupos químicos, morfologia e etc. Particularmente, experimentos de difusão de spins de ^1H permitem determinar o tamanho dos domínios de segmentos moleculares em materiais poliméricos. O tamanho desses segmentos está diretamente ligado a propriedades macroscópicas de interesse industrial, como por exemplo, a rigidez e capacidade de absorver impactos. A precisão do resultado depende não só da pré-calibração e ajustes do equipamento como das condições físicas em que o experimento é realizado. Encontrar as condições físicas ideais para a realização do experimento de difusão de spins nem sempre é uma tarefa simples quando se trata de compostos com características físico-químicas muito heterogêneas cujas propriedades não são bem conhecidas. Ainda que o sistema estudado tenha propriedades físicas bem conhecidas, o casamento desse conhecimento prévio com o experimento deve ser obtido através de uma fase preparatória para que se tenha a maior probabilidade possível de chegar ao resultado com o mínimo de incerteza. Mesmo em um equipamento de alto campo, a baixa resolução dos espectros de ^1H impõe limites para se obter informações precisas sobre a morfologia do sistema em estudo. Todas essas limitações expõem a técnica a erros indesejáveis na quantificação do tamanho de domínios de segmentos formados, dando a falsa impressão de que o experimento não funciona para tal fim. Um dos objetivos desse trabalho é mostrar de maneira sistemática como minimizar os erros desse experimento, ou seja, achar as condições físicas experimentais ideais para se realizar a medida e quantificar os resultados. Outro objetivo do trabalho é fazer uma comparação entre experimentos realizados em alto campo (RMN de alta resolução) e baixo campo (RMN no domínio do tempo), mostrando que para tal fim (difusão de spins) com um equipamento de baixo campo é possível obter bons resultados, entretanto sua precisão é limitada principalmente pelos efeitos da relaxação. Nesse sentido, várias técnicas foram aplicadas para a caracterização de copolímeros em bloco com

composição do tipo PS-POE (*Poliestireno-Polioxietileno*), e o tipo SEBS (*Estireno-Butadieno-Estireno*) foi usado como amostra padrão para fins de descrever o método e sua funcionalidade. As dificuldades em obter informações sobre as propriedades desses compostos em RMN no domínio do tempo serão abordadas juntamente com os resultados. Finalmente aplicamos o método de difusão de spin em conjunto com outras técnicas de RMN para estudar morfologia e dinâmica molecular em cadeias de copolímeros em bloco compostos por polióxidoetileno (POE) ou Polietileno Glicol (PEG – POE de baixa massa molar) e poliestireno (PS) e também copolímeros a base de PS e polimetacrilato de metila ramificados com POE (PMAPEG – do inglês Poly (methyl acrylate polyethylene glycol)).

1.1 Sistemas Poliméricos

Polímeros são *macromoléculas* de compostos químicos de origem natural ou sintética com elevada massa molar formados pela repetição de um grande número de unidades química. Quando constituídos por cadeias de moléculas constituídas por carbono, hidrogênios, fósforo, nitrogênio são classificados em *orgânicos*, quando formados predominantemente por cadeias de outros tipos de moléculas ligadas covalentemente geralmente de origem mineral são *inorgânicos*. Unidades que se repetem ao longo das cadeias poliméricas são conhecidas como *meros* ou *unidades repetitivas*. Estas podem variar quanto à forma de repetição ao longo da cadeia formando cadeias lineares, reticuladas ou ramificadas, as quais influenciam fortemente nas propriedades físicas do polímero (1).

A orientação dos substituintes dos meros (ramificações), que possuem grupos pendentes em relação ao plano formado pela cadeia principal em um polímero supostamente linear, é denominada taticidade e pode configurar-se em três diferentes formas:

- *Polímeros isotáticos* são aqueles que as ramificações R estão todas voltadas ao mesmo lado do plano, como representado pela Figura 1.1.1.

Figura 1.1.1 - Exemplificação de um polímero isotático.

- *Polímeros sindiotáticos* são aqueles que as ramificações R têm alternância de orientação em relação ao plano, como representado pela Figura 1.1.2.

Figura 1.1.2 - Exemplificação de um polímero sindiotático.

- *Polímeros atáticos* são aqueles que as ramificações R não têm regularidade de orientação em relação ao plano, como representado pela Figura 1.1.3.

Figura 1.1.3 - Exemplificação de um polímero atático.

O grau de polimerização, número médio de meros, além de relação direta com a resistência mecânica também determina o comprimento médio linear de uma cadeia polimérica e a massa molar média de um polímero.

Quando um polímero é constituído por duas ou mais unidades químicas repetitivas diferentes ele é denominado *copolímero* e há várias formas como essas unidades diferentes podem se arranjar: com alternâncias aleatórias das espécies ao longo da cadeia (*aleatório*, **A-A-B-A-B-A-B-B-A-A-B-B-A-B-A-B-A**), variando sistematicamente de uma espécie para outra ao longo da cadeia (*alternado*, **A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A**) e com um conjunto de uma espécie alternado por outro conjunto (*segmentados*, **...A-A-A-A-A//B-B-B-B-B-B-B//A-A-A-A-A//B-B-B-B-B...**). E para cada forma teremos propriedades físicas diferentes para um mesmo copolímero. Outro fator que também afeta as propriedades físicas de um dado polímero é a conformação que se originam de rotações presentes em torno das

ligações covalentes, as diferentes conformações e intensidade de forças de coesão presentes em um polímero dão origem a estados *amorfo*s (enovelamento ao acaso, sem regularidade espacial) e *cristalino*s (regularidade espacial).

A cristalização é dificultada pelo alto grau de polimerização e somente em condições especiais é alcançada, mas a cristalização total é inatingível (exceto em condições especiais em líquidos/solução). Na maioria dos casos encontramos um sistema na forma *semicristalina* (polímero parte amorfo e cristalino) e o grau de cristalinidade é dependente do fator estrutural e sua história térmica. Por exemplo, nos polímeros semicristalinos, a parte cristalina (denominados de cristalitos) apresenta um espectro de difração de raios-X com reflexões estreitas devido a periodicidade da estrutura. Já o espectro de raios-X da região amorfa é constituído por bandas largas (halo amorfo) devido à desordem estrutural das cadeias (8).

Quanto ao arranjo das cadeias poliméricas, os polímeros podem apresentar diferentes estruturas e morfologias. Usualmente, na escala de micrômetros podemos encontrar organização com formação de cristalitos que se repetem, emaranhados por regiões amorfas, ao longo de todo o material, visíveis a microscópio óptico, mostrado na Figura 1.1.4-a. Estes cristalitos são formados por lamelas, estrutura ordenada composta por região amorfa e cristalina, com espessuras de aproximadamente 4-40 nm ao longo do plano da rede, mas muitas vezes sua espessura pode se estender por mais de 100 nm em outra direção. Em uma amostra cristalizada por fusão, as lamelas são superestruturas aproximadamente esféricas (poliedral) chamadas “esferulitos”, que tem diâmetro na faixa de micrômetros a milímetros. Geralmente os esferulitos têm dimensões maiores que o comprimento de onda da luz visível, além de ser o maior responsável pelo espalhamento de luz, apesar de ter a aparência branca na maioria dos polímeros semicristalinos (polímeros amorfos que carecem de tais superestruturas são geralmente transparentes). Os centros dos esferulitos são os centros de nucleação do material. As lamelas crescem radialmente contrárias ao centro, e as cadeias são orientadas tangencialmente, como apresentado na Figura 1.1.4-b (6). A organização mesomórfica compõe-se por unidades moleculares organizadas de formas diferentes que podem ser

resgatados a partir de medidas de espalhamento de raios-X de alto ângulo (WAXS) como representado na Figura 1.1.4-c.

Figura 1.1.4 - a) Exemplificação de cristalitos presentes em polímeros organizados em escala mesoscópica, b) Típica estrutura lamelar de um polímero cristalino, com região cristalina e amorfa alternada e c) Organização na escala molecular. (1; 3)

Porém, alguns polímeros não apresentam estruturas organizadas com esferulitos devido a uma maior desordem estrutural. Neste caso, as estruturas cristalinas podem estar embebidas aleatoriamente na região amorfa, conforme ilustrado na Figura 1.1.5.

Figura 1.1.5 - Exemplo de polímero sem formação de esferulitos.(1; 3)

Quanto a estrutura molecular, polímeros semicristalinos podem assumir estrutura helicoidal que é classificada como m_n hélices, onde m denota o número de unidades de repetição estrutural por estrutura de repetição da hélice e n corresponde ao número de voltas ao longo do eixo da hélice. Podem ser encontrados dois tipos de hélices, a *hélice típica* cuja projeção no plano perpendicular ao eixo da cadeia tem m rotações simétricas ao longo do seu centro e a *hélice simples* que é composta por uma translação da cadeia por cada unidade de repetição, combinada com uma rotação da cadeia por $360^\circ n/m$ desconsiderando os extremos

da cadeia. Outra m_n hélices tem uma estrutura não imediatamente condizente com helicoidal, como é o caso de todas as cadeias trans do polietileno que podem ser classificadas como 2_1 hélice.

O eixo da rede é usualmente escolhido como o mesmo do eixo ao longo da cadeia, que na maioria das vezes é perpendicular a superfície lamelar. Conseqüentemente as seções ligadas de uma cadeia estão localizadas nas regiões cristalinas e amorfas como na Figura 1.1.4-b.

Dinâmica molecular representa uma característica marcante no comportamento microscópio de polímeros sólidos, expandindo a tradicional imagem estática de sua microestrutura: um típico grupo metil em temperatura ambiente executa rotações de 10^9 vezes por segundo em torno dos seus três eixos, anéis de fenileno podem girar 180° em polímeros vítreos (mais que 10^6 vezes por segundo em policarbonato em temperatura ambiente). Dinâmica molecular influencia em propriedades macroscópicas dos materiais tais como elasticidade, resistência mecânica entre outras.

1.2 Copolímeros em Bloco

Muitos dos materiais poliméricos não são homogêneos, isto é, são heterogêneos em termos de sua estrutura química e/ou física. Blendas poliméricas, misturas de polímeros com outros compostos, polímeros semicristalinos e copolímeros em bloco têm essa característica. A combinação de componentes pode resultar na combinação de propriedades que são exclusivas de polímeros. A saber, para o copolímero em bloco SBS (estireno-butadieno-estireno), o *butadieno* contribui para a mobilidade das cadeias poliméricas ajudando na dissipação da energia de impacto enquanto que o *estireno* dá rigidez à matriz polimérica. Por isso, é de grande interesse obter informações sobre a morfologia desses compostos através da determinação do tamanho de domínios formados por esses segmentos. Nessa linha, a técnica

de RMN de estado sólido possibilita a realização de experimentos de difusão de spins, que permite determinar o tamanho dos domínios desses segmentos.

Devido à incompatibilidade física e química existente entre os diferentes blocos constituintes desses copolímeros, esses materiais tendem a se auto-organizar em uma variedade de nanoestruturas ordenadas através da segregação de fase, sendo este processo dependente do número de diferentes blocos constituintes assim como o modo nos quais esses blocos são ligados (linear, ramificado ou cíclico); essas estruturas podem ter dimensões de algumas dezenas a centenas de nanômetros (39).

Os copolímeros em blocos podem ser constituídos de diversas maneiras. Podem ser di-, tri- ou multibloco, sendo estes blocos covalentemente ligados uns aos outros formando uma macromolécula. Essas variedades de sistemas copoliméricos podem se auto-organizar formando uma variedade de diferentes microfases mostrando diferentes comportamentos de fase no estado de *bulk*, solução e filmes finos.

Figura 1.1.6 - Morfologias devido à segregação de fase provocada pelos diferentes blocos (segmentos moleculares) constituintes do copolímero. As fases acima rotuladas são: S (esferas, rede bcc), C (cilíndricas), G (giróides) e L (lamelas) (26).

No estado de *bulk*, encontram-se padrões nanoestruturais com morfologias uniformes em formas de cilindros, esferas, lamelas assim como estruturas bicontínuas complexas (giróides), como mostrado na Figura 1.1.6. Orientações de longa ordem dos copolímeros em bloco geralmente são obtidas por cisalhamento mecânico (33), compressão, aplicação de gradientes de temperatura e alongamento dos copolímeros, fazendo com que seja favorecida a orientação de certos domínios (27).

Com o aparecimento de novos materiais poliméricos, uma infinidade de técnicas microscópicas de alta resolução têm sido empregadas para visualização e caracterização das estruturas sub-micrométricas. Técnicas como espalhamento de raios-X comumente são

empregadas para determinar a morfologia de copolímeros, mas nem sempre resulta em picos de difração bem definidos. Nesse sentido a técnica de difusão de spins torna-se uma ferramenta muito útil para a caracterização desses compostos.

2 INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR

A Ressonância Magnética Nuclear como todas as formas de espectroscopia, se baseia na da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A interação de uma onda eletromagnética na faixa de radio-freqüência com o momento magnético dos núcleos atômicos, na presença de um campo magnético externo, possibilita o estudo da matéria via técnicas de Ressonância Magnética Nuclear. Neste capítulo, alguns princípios básicos de RMN serão discutidos, dando ênfase àqueles mais importantes para o entendimento das técnicas usadas neste trabalho. Assim, o foco desse capítulo são as interações de spin nuclear, e de que forma essas interações afetam o espectro de RMN obtido.

2.1 Spin Nuclear

O núcleo atômico é formado por prótons e nêutrons, partículas que apresentam tanto momento angular orbital como de spin. Associado a esses momentos angulares existem momentos magnéticos, de modo que um núcleo possua um momento angular total $\vec{J}$ ao qual está associado um momento magnético $\vec{\mu}$, que são relacionados matematicamente por $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, sendo γ o fator magnetogírico, que é uma constante característica de cada tipo de núcleo específico. O momento magnético total de uma amostra constituída por vários núcleos é denominado de magnetização nuclear, a qual é dada por:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i . \quad (2.1)$$

Para materiais diamagnéticos, na ausência de um campo magnético externo, não existe uma orientação privilegiada para os momentos magnéticos de seus núcleos. Portanto teremos todas as orientações possíveis com igual probabilidade, resultando em uma Magnetização total nula da amostra. Nesse ponto, mesmo que não haja magnetização resultante, todas as interações de spin estão presentes na amostra. Para que estas interações sejam detectadas, é necessário tirar o sistema do equilíbrio usando as técnicas de RMN. Em RMN, exceto RMN de campo nulo, o primeiro passo a ser realizado é aplicar um campo magnético constante no tempo em toda a amostra a ser estudada, quebrando a degenerescência de spin.

2.2 Efeito Zeeman

Na presença de um campo magnético uniforme $\vec{B}$, os momentos magnéticos nucleares interagem com este, provocando um desdobramento de energia (efeito Zeeman Nuclear), como mostra a Figura 2.2.1 para spin = 1/2.

Figura 2.2.1 - Representação do Efeito Zeeman Nuclear em um núcleo de spin 1/2.

Adotando a direção do campo magnético como direção $\hat{z}$, $\vec{B} = \hat{z}B_0$, a energia de interação do momento magnético com o campo é dada por $E = -\mu_z B_0$. A quantização da componente z do momento magnético pode ser expressa matematicamente como (40):

$$\mu_z = m\hbar\gamma B_0, \quad (2.2)$$

onde γ é o fator magnetogírico do núcleo em questão e $\hbar$ a constante de Planck.

Com $m = -I$ a I (na equação 2.2) em passos de 1, sendo I o valor do spin nuclear $I = J/\hbar$, ou seja, os níveis de energia são restritos devido aos valores de I . Portanto, a diferença de energia entre os dois níveis da Figura 2.2.1 é $\Delta E = \hbar\gamma B_o$, sendo $\gamma B_o = \omega_o$ chamada de frequência de precessão de Larmor.

Desta forma, o Hamiltoniano H_Z desse sistema é devido à interação Zeeman, e é dado por

$$H_Z = - \sum_i \vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_o = -\hbar \sum_i \omega_o^i I_z^i, \quad (2.3)$$

onde ω_o^i é a frequência de precessão do i -ésimo núcleo presente na amostra sujeito a interação Zeeman. Então, o efeito da aplicação do campo externo $\vec{B}_o$ na amostra é o aparecimento de níveis de energia distintos de acordo com o spin nuclear da amostra, surgindo uma magnetização de equilíbrio do sistema. Outro detalhe importante é o fato de que o Hamiltoniano Zeeman é proporcional a magnitude do campo $\vec{B}_o$, ou seja, os níveis de energia são mais espaçados, sendo assim as linhas espectrais melhores resolvidas.

Numa amostra macroscópica há cerca de 10^{23} núcleos na presença do campo $\vec{B} = \hat{z}B_o$. Como o sistema está em equilíbrio térmico a uma temperatura T , existe a possibilidade de ocupação que qualquer estado de energia definido pela interação Zeeman, sendo que o que determina a população dos níveis energéticos são o campo magnético aplicado e a temperatura. Admitindo que logo após a aplicação do campo magnético o sistema encontra-se em equilíbrio, surge uma diferença de população entre os níveis de energia de spins, que é dada pela distribuição de Boltzman. Isso ocorre devido ao fenômeno da relaxação, que pode ser sucintamente compreendido como uma tendência do sistema de spins em atingir um estado de equilíbrio térmico com a rede (vizinhanças do núcleo) após a aplicação do campo magnético. A Figura 2.2.2 ilustra um sistema de spins nucleares com $I = 1/2$ (dois níveis de energia com populações N_+ e N_-) sujeitos a ação de um campo magnético uniforme.

Figura 2.2.2 - Distribuição de populações entre dois níveis de spin nuclear.

A razão entre as populações N_+ e N_- é dada pela distribuição de Boltzmann, onde $\hbar\gamma B_0$ representa a diferença de energia entre os níveis Zeeman, ou seja,

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left\{-\frac{\hbar\gamma B_0}{kT}\right\} \Rightarrow \frac{N_- - N_+}{N} \approx \frac{\hbar\gamma B_0}{kT} . \quad (2.4)$$

Sendo assim, surge uma magnetização resultante na direção do campo $\vec{B}_0$ associada à diferença de população dos níveis Zeeman. Para B_0 da ordem de alguns Teslas, a razão entre a diferença de populações dos níveis Zeeman e o total de núcleos (equação 2.4) é de aproximadamente 10^{-6} (uma parte por milhão), sendo esta a densidade de magnetização disponível para a detecção do sinal de RMN.

2.3 Aplicação do Campo de Radio-Frequência (RF) e Detecção do Sinal de RMN

Após a aplicação do campo $\vec{B}_0$, surge uma magnetização de equilíbrio. Uma maneira eficaz de perturbar o sistema é aplicando um campo magnético oscilante perpendicular ao campo $\vec{B}_0$, pois somente a componente perpendicular a $\vec{M}$ pode causar um torque efetivo sobre a mesma, obtendo desta forma uma eficiência maior na perturbação do sistema. Se a frequência desse campo for muito próxima a frequência de precessão dos momentos magnéticos, podem ser induzidas transições entre os níveis de energia, alterando assim as suas populações, e conseqüentemente tirando o vetor magnetização do equilíbrio. Com isso, podemos manipular a magnetização da amostra, aplicando pulsos de RF.

A Figura 2.3.1 ilustra o que acontece com a magnetização após a aplicação de pulsos de RF. Para ter uma idéia mais pictórica do fenômeno é conveniente adotar um sistema de coordenadas girantes (40) $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z})$, que gira com frequência ω próximo a frequência de Larmor dos spins nucleares. Nesse sistema de coordenadas, a magnetização nuclear executará um movimento de precessão em torno do campo magnético $\vec{B}_{eff} = (B_0 - \omega/\gamma)\hat{z}$. Logo, se a frequência do sistema de coordenadas girante estiver em ressonância com a frequência de Larmor $\omega = \gamma B_0$ o campo magnético efetivo sentido pela magnetização no sistema girante é nulo, ou seja, não haverá precessão. Por outro lado se além do campo $\vec{B}_0$ for aplicado também um campo magnético de rádio frequência $\vec{B}_1(t) = \hat{x}B_1\cos(\omega t)$, este campo será estático e na direção $\hat{x}'$ do sistema girante. Isso significa que o único campo magnético sentido pela magnetização será o campo $\vec{B}_1 = \hat{x}'B_1$, e portanto, ela irá executar um movimento de precessão em torno deste campo. Então, o Hamiltoniano H_{RF} devido ao campo de RF é dado por

$$H_{RF} = - \sum_i \vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_1(t) = -\hbar \sum_i \gamma^i B_1(t) I_x^i . \quad (2.5)$$

Se o campo de RF for interrompido em um dado instante τ_1 , (pulso de RF) a magnetização terá girado um ângulo $\theta = \gamma B_1 \tau_1$ em relação à direção $\hat{z}$, ou seja, é possível retirar a magnetização de sua situação de equilíbrio aplicando um pulso de RF.

Figura 2.3.1 - a) Pulso de RF visto no referencial estático. b) Mesmo pulso visto no sistema de coordenadas girantes.

No sistema de coordenadas estático o que acontece é um movimento do tipo espiral esférica, tal como mostrado na Figura 2.3.1a. Imediatamente após a aplicação de um pulso de

RF de $\pi/2$, a magnetização irá girar no plano xy apenas na presença de $\vec{B}_0$, com a frequência de Larmor. Normalmente, em um espectrômetro de RMN, uma bobina que é utilizada para aplicar os pulsos de RF é empregada também para a detecção do sinal. Como a magnetização $\vec{M}$ nada mais é do que um pequeno ímã, uma variação de fluxo de campo magnético ocorrerá no interior da bobina de RF e, segundo a Lei de Faraday, surgirá uma força eletromotriz nos terminais da mesma na forma:

$$S(t) = M e^{i\omega t} e^{-t/T_2^*} . \quad (2.6)$$

Este sinal é universalmente denominado FID (*Free Induction Decay*), que significa a precessão livre dos spins após o pulso de RF. Na expressão (2.6), T_2^* é a constante de decaimento do FID e é devida a interações de spin nuclear.

Comumente trabalha-se com amostras contendo várias frequências de ressonância, de maneira que os sinais podem sobrepor-se, dificultando a determinação das frequências corretas. Para sanar esse problema, o FID, é usualmente representado através de sua Transformada de Fourier (TF), que corresponde a uma forma simplificada de graficar a intensidade do sinal, proporcional ao número de spins que formaram a magnetização resultante, em função da frequência (39).

Figura 2.3.2 - a) Parte real do sinal adquirido pelo receptor. b) Parte imaginária do sinal adquirida pelo receptor. c) Sinal após a Transformada de Fourier. (14)

As figuras 2.3.2-a e 2.3.2-b mostram um exemplo de sinal (equação 2.6) de RMN adquirido como função do tempo. O espectro de RMN é mostrado na figura 2.3.2c, que é a transformada de Fourier do sinal $S(t)$.

Considere que tenha sido aplicado um pulso de RF de modo a retirar a magnetização do seu estado de equilíbrio. Então, de alguma forma a magnetização foi perturbada e decorrido um intervalo de tempo, verifica-se que a magnetização volta a seu estado inicial. Esta volta ao equilíbrio pode ser caracterizada por dois tempos distintos denominados tempos de relaxação. Um que indica o restabelecimento das populações de equilíbrio, ou seja, o “reaparecimento” da magnetização longitudinal, e outro que está relacionado com o desaparecimento da magnetização perpendicular a $\vec{B}_0$, plano transversal. A esses tempos de relaxação denominamos respectivamente de tempo de relaxação longitudinal ou spin rede T_1 e tempo de relaxação transversal ou spin-spin T_2 .

O fenômeno da relaxação longitudinal está relacionado com transições entre os níveis de energia graças a campos magnéticos oscilantes oriundos do ambiente magnético no entorno do núcleo (denominado de forma geral de rede). Esses campos estabelecem o contato entre o sistema de spins e a rede, proporcionando o equilíbrio entre os dois sistemas. Já o fenômeno da relaxação transversal não envolve troca de energia, ele deve-se apenas à perda de coerência de fase entre os spins que constituem a magnetização macroscópica transversal devido a diferenças locais nos campos magnéticos flutuantes que se originam nas interações magnéticas com os spins da rede. Isso faz com que a frequência de precessão dos spins que constituem a amostra seja diferente (estão submetidos a campos magnéticos localmente distintos), o que ocasiona uma perda de coerência de fase, que tende a eliminar a magnetização transversal. Essa perda de coerência ocorre independentemente do retorno das populações à condição de equilíbrio térmico, logo T_2 não é necessariamente igual a T_1 sendo válida a relação $T_1 > T_2$. Considerando que a magnetização encontra-se inicialmente no plano transversal (direção x), as equações que descrevem o movimento dos spins na presença de relaxação são:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_o e^{-t/T_2} \cos \omega_{eff} t \\ M_y(t) &= M_o e^{-t/T_2} \sin \omega_{eff} t \quad , \\ M_z(t) &= M_{eq} (1 - e^{-t/T_1}) \end{aligned} \tag{2.7}$$

onde ω_{eff} é a velocidade angular efetiva vista no sistema de coordenadas girantes, e M_{eq} a magnetização de equilíbrio. A figura 2.3.3 mostra a evolução das componentes transversal e longitudinal da magnetização.

Figura 2.3.3 - Evolução temporal das componentes da magnetização. a) Componente transversal. b) Componente longitudinal.

Observando o gráfico da evolução da componente longitudinal, nota-se que esta retorna quase totalmente a posição de equilíbrio para $t = 5T_1$, ou seja, para repetir um experimento após um pulso de $\pi/2$ é necessário uma espera de no mínimo $5T_1$ para que se tenha toda a Magnetização à disposição novamente.

2.4 Interação de Deslocamento Químico

O deslocamento químico tem sua origem na interação das nuvens eletrônicas com o campo externo aplicado. O campo externo aplicado induz uma circulação adicional dos elétrons nas nuvens eletrônicas, tal como a Lei de Lenz para espiras na presença de um campo magnético variável, as quais geram campos magnéticos locais secundários nos diferentes sítios dos núcleos atômicos. Estes novos campos magnéticos são proporcionais ao campo externo aplicado, e se opõem a $\vec{B}_o$, alterando o campo magnético visto pelo núcleo atômico, de forma a ter diferentes frequências de ressonância na amostra $\vec{\omega} = \gamma(\vec{B}_o + \vec{B}_{ind})$.

Usualmente, o campo induzido é escrito como $\vec{B}_{ind} = \sigma^i \vec{B}_o$, sendo σ chamada de constante de proteção magnética, e o índice i representa o núcleo em questão. Como a nuvem de elétrons é uma propriedade do grupo químico (átomos envolvidos nas ligações químicas entre os átomos em que está o núcleo observado e o tipo de ligação química envolvida), as frequências de RMN passam a ser impressões digitais dos grupos químicos, ou seja, podem ser utilizadas para espectroscopia. De fato, o deslocamento químico depende fortemente do tipo de grupo químico, mas como é um efeito relacionado à interação com nuvens eletrônicas, também pode variar de acordo com a orientação relativa entre dois grupos ligados entre si. Isto torna o deslocamento químico também sensível à conformação molecular, principalmente em sólidos onde as moléculas encontram-se estáticas (44).

Até agora, assumimos que a blindagem nuclear pelos elétrons podia ser caracterizada por um número (a constante de proteção magnética). No entanto, isso só é verdade em soluções isotrópicas onde a rotação rápida das moléculas faz com que somente o valor médio do campo de blindagem possa ser observado em um experimento de RMN. De modo geral, a anisotropia da corrente eletrônica faz com que o campo induzido apareça em outras direções diferentes daquela em que o campo magnético foi aplicado. A expressão para o Hamiltoniano da interação de deslocamento químico H_{CS} é dada por (14):

$$H_{CS} = - \sum_i \vec{\mu}^i \cdot \sigma^i \cdot \vec{B}_o = -\hbar \sum_i \gamma^i \vec{I}^i \cdot \sigma^i \cdot \vec{B}_o \quad . \quad (2.8)$$

Como o campo induzido é diferente em cada direção, podemos dizer que cada direção pode ser caracterizada por um tensor de blindagem σ . Assim, em um sólido policristalino ou amorfo, mesmo para um dado tipo de grupo químico, existe uma distribuição de frequências correspondentes as várias orientações moleculares. Isto causa um alargamento enorme no espectro (tipicamente de ~3 kHz para grupos alifáticos, CH, CH₂, CH₃, até ~ 15 kHz para grupos aromáticos), tornando impossível a distinção entre o sinal de núcleos provindos de diferentes grupos químicos devido a superposição espectral. A expressão para a frequência de

deslocamento químico, considerando tanto a parte isotrópica como a anisotrópica pode ser escrita como:

$$\omega_{DQ} = -\omega_{iso} + \frac{\delta_{DQ}}{2} [3\cos^2 \theta - 1 - \eta_{DQ} \cdot \sin^2 \theta \cos(2\phi)] , \quad (2.9)$$

onde θ e ϕ representam ângulos que dependem da orientação molecular, ω_{iso} representa um termo independente da orientação (contribuição isotrópica), δ_{DQ} é conhecido como parâmetro de anisotropia do deslocamento químico e mede o grau de anisotropia da nuvem eletrônica, η_{DQ} é conhecido como parâmetro de assimetria e mede o desvio da simetria da nuvem eletrônica em relação a simetria axial. Portanto, a presença da anisotropia do deslocamento químico é um problema para resolução dos espectros de RMN de sólidos, mas, a técnica denominada Rotação em Torno do Ângulo Mágico (MAS), que veremos no próximo capítulo, pode solucioná-lo.

2.5 Interação Dipolar Magnética

Cada núcleo presente na amostra possui um momento magnético, e estes interagem através do espaço. Essa interação é chamada de *acoplamento dipolar* ou *acoplamento dipolo-dipolo*. Num líquido, esse acoplamento é usualmente promediado devido ao movimento molecular isotrópico. Já nos sólidos, a interação dipolar é a principal causa de alargamento de linha no espectro de RMN.

Para simplificar a discussão, considere um sistema onde há apenas dois tipos de núcleos, denotados por seus respectivos spins nucleares $\vec{I}$ e $\vec{S}$. Estes podem interagir tanto com spins de um mesmo tipo de núcleo (*interação dipolar homonuclear*: **I–I** ou **S–S**), ou com spins de núcleos distintos (*interação dipolar heteronuclear*: **I–S**). De maneira geral, o hamiltoniano da interação dipolar H_D desses dois núcleos pode ser escrito como:

$$H_D = -\left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\gamma_I\gamma_S\hbar\left(\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - 3\frac{(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5}\right) , \quad (2.10)$$

onde será denotado por $\delta = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\gamma_I\gamma_S\hbar$ a constante de acoplamento dipolar (em unidades de rad s^{-1}) e r a distância internuclear. A solução da equação (2.10) em coordenadas esféricas é dada pelos polinômios de Legendre. A solução até a segunda ordem é o suficiente para tratar os efeitos da interação dipolar no espectro de RMN. Termos de ordem superior devem ser importantes para processos de relaxação, mas não contribuem significativamente para a energia do sistema de spins (14). Assim, de forma simplificada temos:

$$H_D = -\frac{\delta}{2}(3\cos^2\theta - 1)[3I_zS_z - \vec{I} \cdot \vec{S}] . \quad (2.11)$$

As componentes x e y do produto $\vec{I} \cdot \vec{S}$ na equação (2.11) podem ser escritas em termos dos operadores de levantamento e abaixamento. Desta forma, reescrevendo a expressão (2.11) tem-se:

$$H_D = -\delta(3\cos^2\theta - 1)\left[I_zS_z - \frac{1}{4}(I_+S_- + I_-S_+)\right] . \quad (2.12)$$

O último termo entre colchetes da equação (2.12) pode ocasionar “flips” no conjunto de spins fazendo com que o estado do sistema seja alterado. Além disso, estas transições podem ser induzidas somente quando a frequência de precessão do spin $\vec{I}$ em torno do campo $\vec{B}_o$ é aproximadamente igual à frequência do spin $\vec{S}$. Assim, para um spin $\vec{S}$ induzir transições num spin $\vec{I}$, ou vice-versa, o campo local gerado por $\vec{S}$ tem de ser tal que $\omega_S = \omega_I$. Por isso, o último termo entre colchetes da equação (2.12) não tem efeito para a interação dipolar heteronuclear. Assim, a interação dipolar heteronuclear tem caráter bastante local já que os campos magnéticos dipolares decaem com $1/r^3$. De fato, para um par carbono-hidrogênio, podemos desprezar a interação dipolar para distâncias maiores que 4 Angstroms. No caso da interação dipolar homonuclear, embora também varie localmente com $1/r^3$, a situação é mais

complicada, devido a efeitos denominados de multi-spin. No caso de um sistema de muitos spins acoplados com uma banda de frequência definida (no sentido de que as frequências $\omega_S = \omega_I$ no caso de um sistema de dois spins), transferência de magnetização entre os vários spins pode ocorrer sucessivamente, fazendo com que a interação dipolar homonuclear tenha um efeito de longo alcance, conferindo um caráter não local a interação dipolar homonuclear. Esse fenômeno é denominado difusão de spins e no caso de núcleos de ^1H pode chegar a distância de centenas de nanômetros. A figura 2.5.1 ilustra os efeitos do acoplamento dipolar em um sistema de N spins.

Figura 2.5.1 - Sistema de N núcleos sob o efeito da interação dipolar. O acoplamento dipolar altera os níveis de energia do sistema.

Considerando estados de spin $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ e $|\beta\beta\rangle$, o termo contendo o operador $I_z S_z$ (componente longitudinal) no Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear causa um “deslocamento” da energia Zeeman para todos eles. Esses quatro estados são de fato autoestados do operador $I_z S_z$. Já o termo contendo o operador $I_+ S_- + I_- S_+$ (componente transversal) não tem como autoestados as funções $|\alpha\beta\rangle$ e $|\beta\alpha\rangle$, e sim uma combinação linear das mesmas. Quando $I_+ S_- + I_- S_+$ é aplicado nesses estados, as funções $|\alpha\beta\rangle$ e $|\beta\alpha\rangle$ são misturadas, no sentido de que α torna-se β e vice-versa. Esses estados são degenerados, em relação à interação dipolar homonuclear. O efeito da mistura desses estados devido à ação do operador $I_+ S_- + I_- S_+$ causa uma abertura nos níveis de energia do sistema, e quanto maior o

número de spins, maior a degenerescência, e maior a abertura desses níveis, conforme figura 2.5.1.

O acoplamento homonuclear em um sistema multi-spin causa o alargamento da linha de ressonância, que tende a uma gaussiana, pois há um número muito grande de estados. A largura de linha do ^1H em sólidos orgânicos é tipicamente da ordem de algumas dezenas de kHz podendo chegar a 100 kHz. Já o alargamento de linha devido ao acoplamento heteronuclear pode chegar a cerca de 20 kHz. Além disso, a interação dipolar também é responsável pela relaxação do sistema de spins no plano transversal. Assim, a interação dipolar magnética faz-se importante no que diz respeito ao entendimento das técnicas de RMN em geral. No capítulo 3 serão discutidas algumas técnicas experimentais onde as informações são extraídas através do acoplamento dipolar.

2.6 Interação Quadrupolar Elétrica

Uma distribuição de cargas, tal como prótons em um núcleo, não pode ser adequadamente descrita simplesmente especificando a sua carga total. Em geral, um tratamento adequado requer a expansão do potencial elétrico $V(\vec{r})$ em uma série de potências.

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \underbrace{\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \Big|_{r=0}}_{V_{\alpha}} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \Big|_{r=0}}_{V_{\alpha\beta}} + \dots \quad (2.13)$$

Na expressão (2.13), $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ significa x, y ou z , respectivamente. Assim, a energia de uma distribuição de cargas de densidade $\rho(\vec{r})$ sujeito ao potencial da expressão (2.13) é dada por (40):

$$E = V(0) \int d^3r \rho(\vec{r}) + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int d^3r x_{\alpha} \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \int d^3r x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\vec{r}) + \dots \quad (2.14)$$

O primeiro termo da equação (2.14) é a energia de um núcleo visto como uma carga pontual. O segundo termo envolve o momento de dipolo elétrico do núcleo. Este termo se anula desde que o centro de massa e o centro de carga coincidam. A interação quadrupolar é dada pelo terceiro termo da equação (2.14). Essa interação tem origem no acoplamento entre o momento de quadrupolo nuclear e o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo. Se o núcleo em questão tem simetria esférica (spin $\frac{1}{2}$), a reorientação do mesmo não altera a energia eletrostática do sistema. Por isso, a interação quadrupolar elétrica é relevante apenas para núcleos com spin maior do que $\frac{1}{2}$. A expressão para o Hamiltoniano H_Q da interação quadrupolar é dado por:

$$H_Q = \sum_{\alpha, \beta} \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \vec{I} \cdot V_{\alpha\beta} \cdot \vec{I} \quad . \quad (2.15)$$

A quantidade eQ representa o momento de quadrupolo elétrico do spin $\vec{I}$, e $V_{\alpha\beta}$ é a segunda derivada do potencial elétrico no sítio do núcleo $\vec{I}$, sendo assim um tensor que descreve o gradiente do campo elétrico da componente α na direção β . Essa interação tem a mesma forma tensorial da anisotropia do deslocamento químico, podendo o hamiltoniano da interação quadrupolar em primeira ordem ser reescrito em termos dos ângulos polares (θ, ϕ) :

$$H_Q = \frac{3\chi}{8I(2I-1)} \left(3 \cos^2 \theta - 1 + \frac{1}{2} \eta_Q \sin^2 \theta \cos 2\phi \right) (3I_z^2 - I^2) \quad . \quad (2.16)$$

Na expressão (2.16), χ é a constante de acoplamento quadrupolar (em unidades de rad s^{-1}) e η_Q é o parâmetro de assimetria que mede o desvio do gradiente de campo em relação à

simetria axial. A interação quadropolar elétrica é muito forte comparada às outras interações estudadas até aqui. O alargamento causado no espectro de RMN pode ser da ordem de MHz.

Até o momento foram abordadas as principais interações nucleares necessárias para o entendimento das técnicas de RMN. No próximo capítulo, serão abordadas as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, bem como que informações obter através das mesmas, levando em conta todas as interações estudadas até aqui.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

RMN de estado sólido envolve uma grande gama de técnicas experimentais, as quais são utilizadas separadamente ou em conjunto para obter as informações necessárias para a caracterização das amostras estudadas. Tentaremos discutir os principais pontos das técnicas utilizadas, sempre indicando uma referência quando mais detalhes forem necessários para um entendimento mais completo.

3.1 Obtenção do Espectro de RMN de estado sólido de ^1H

Núcleos de ^1H têm abundância natural de 100%, sendo o sinal de RMN devido a esse tipo de núcleo facilmente detectado em amostras poliméricas. O esquema da figura 3.1.1 mostra como fazê-lo experimentalmente.

Figura 3.1.1 - Esquema de excitação e detecção de núcleos de ^1H .

Denota-se por $d1$ o tempo de espera após o final de uma aquisição e o começo de uma nova excitação do sistema. Esse tempo é necessário para que a magnetização retorne ao equilíbrio disponibilizando assim uma maior quantidade de magnetização para a próxima repetição do experimento, sendo $d1 \approx 5T_1$, conforme visto anteriormente. Em geral, para se obter um espectro com boa relação sinal ruído (s/n) são necessárias várias aquisições, sendo que s/n depende de vários fatores, como a quantidade de amostra disponível, abundância do

núcleo na amostra, entre outros. Ainda na figura 3.1.1, pw (pulse width) é a largura do pulso de excitação e dt é o tempo morto. O pulso pw faz com que a magnetização de ^1H seja tirada da sua posição de equilíbrio, e imediatamente após esse pulso um sinal é induzido na bobina de detecção devido a abrupta variação de fluxo magnético. Por isso, se a aquisição do FID é feita logo após o pulso pw, um sinal espúrio aparecerá no espectro. Assim, obrigatoriamente espera-se um tempo dt ($dt \approx pw$) para começar a adquirir o sinal. A figura 3.1.2 mostra um espectro de hidrogênio de um copolímero do tipo POE-PS obtido com esse experimento.

Figura 3.1.2 - Espectro de ^1H obtido à temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) após 32 repetições do experimento 3.1.1.

Em geral, os espectros de ^1H em copolímeros desse tipo possuem uma linha larga (da ordem de dezenas kHz – parte baixa do espectro), e um pico mais estreito acima (da ordem de 3 kHz à meia altura). Esse alargamento do espectro de ^1H é devido à forte interação dipolar magnética ^1H - ^1H , como fora mostrada no capítulo anterior. Pode-se dizer que o copolímero possui duas fases dinâmicas distintas, ou seja, uma com interação dipolar mais forte (fase rígida – tempo de relaxação menor) que a outra (fase móvel – tempo de relaxação maior). De fato, uma deconvolução do espectro de hidrogênio 3.1.2 em uma gaussiana (fase rígida) e uma lorentziana (fase móvel) é perfeitamente factível. Isso será muito útil quando tratarmos experimentos de difusão de spins.

3.2 Eco de Spins

Em casos em que a amostra em estudo possui tempo de decaimento do FID T_2^* muito curto, o tempo morto pode diminuir consideravelmente a intensidade do sinal detectado e causar distorções de fase. Uma maneira de contornar o problema do tempo morto é usar um eco de spin (40) (eco de Hahn), o qual é capaz de produzir a refocalização de interações que possuem dependência linear com o operador de spin I_z , como a interação Zeeman (inhomogeneidade de campo), o deslocamento químico e a interação dipolar heteronuclear. A figura 3.2.1 mostra o experimento de eco de spin.

Figura 3.2.1 - Sequência de pulsos de um experimento de eco de spin.

Com a magnetização em equilíbrio Boltzmann, é aplicado um pulso de $\pi/2$, levando-a assim para o plano transversal. Visto no sistema de coordenadas girante, os spins tendem a relaxar (perda de coerência de fase), e após um tempo τ é aplicado um pulso π , o qual faz com que a fase de todos os spins seja invertida naquele momento, ou seja, um spin com dada fase φ passa a ter fase $-\varphi$, porém continua seu movimento de precessão de modo que sua fase continue a crescer. Isso faz com que após um tempo τ da aplicação do pulso π , um eco seja detectado. Após a aquisição do eco em $t = 2\tau$, se outro pulso de 180° é aplicado depois de um novo delay τ , outro eco se formará em $t = 4\tau$, e repetindo esse procedimento pode-se adquirir o sinal de n ecos até que a intensidade do sinal decaia a zero, isso devido à relaxação transversal T_2 do sistema de spins. Essa nova sequência de pulsos (46) é chamada de CP* (*Carr–Purcell*), tendo seu ciclo de fases modificado por Meiboom e Gill para produzir ecos sempre positivos, recebendo então o nome CPMG (*Carr–Purcell–Meiboom–Gill*). Essa sequência é comumente utilizada usada para determinar o tempo de relaxação T_2 , pois

refocaliza os efeitos da homogeneidade de campo e minimiza os efeitos de difusão molecular nos ecos. No entanto, é importante salientar que na sequência CPMG não ocorre a refocalização da interação dipolar homonuclear, e portanto, em sistemas onde esta interação está presente o decaimento CPMG não representa de fato a relaxação T_2 do sistema, mas uma mistura entre o decaimento T_2 e o decaimento devido a evolução sobre o Hamiltoniano dipolar.

Se o spin nuclear for igual a 1, usa-se um eco quadrupolar (39) para refocalizar a interação quadrupolar de primeira ordem. A sequência de pulsos a ser usada difere da 3.2.1 por um pulso de 90° substituindo o pulso de 180° . O eco sólido serve para refocalizar interações de spins de um mesmo tipo sujeitos a Hamiltonianos bilineares, como a interação quadrupolar e a interação dipolar homonuclear.

Como foi comentado, o espectro de RMN de ^1H é fortemente alargado devido à interação dipolar ^1H - ^1H . O eco sólido refocaliza esta interação em primeira ordem, tendo portanto eficiência limitada. Para aumentar a eficiência desse tipo de refocalização foi proposta uma nova sequência chamada de MSE (do inglês *Magic Sandwich Echo*) (42). A parte em amarelo na figura 3.2.2 significa irradiação contínua de RF no primeiro período de 2τ com fase $+x$ e no segundo período $-x$.

Figura 3.2.2 - Esquema da sequência de pulsos MSE.

É importante que os pulsos sejam aplicados com as fases corretas para que a interação seja suprimida, e o sinal fique livre de artefatos (2). Analogamente a sequência CPMG, a sequência de MSE pode ser repetida para produzir n ecos e se a amplitude dos ecos for adquirida como função do tempo ao eco (tempo entre a excitação e o eco), o resultado é uma curva com decaimento que não depende do termo secular do Hamiltoniano da interação

dipolar magnética, a qual foi suprimida pelo MSE, sendo portanto uma medida de T_2 mais real em sistemas com interação dipolar que a técnica CPMG. Neste caso, como a aquisição do sinal do eco MSE é feita de maneira estroboscópica, a sequência será referida como MSE estroboscópico (31). Experimentos como o CPMG e o MSE são comumente realizados em equipamentos de RMN de baixo campo para quantificar os decaimentos devido a relaxação T_2 .

3.3 Rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS)

Como abordado anteriormente, no estado sólido as moléculas na amostra não estão livres como em um líquido, de forma que é inevitável a presença da anisotropia do deslocamento químico, causando o alargamento de linha. A técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico é comumente usada em RMN de sólidos devido ao seu poder de remover esse efeito.

É bom lembrar que esta técnica remove apenas a parte anisotrópica da interação, que depende da orientação molecular, ainda restando a contribuição isotrópica, a qual nos permite identificar as diferentes frequências de ressonância presentes na amostra. Como visto na expressão 2.9 na interação de anisotropia do deslocamento químico, aparecem dois termos, sendo o segundo responsável pelo alargamento do espectro no caso de materiais amorfos ou policristalinos. Assim, eliminando a contribuição do segundo termo para a frequência estaremos eliminando o alargamento espectral proporcionado pelo mesmo. Isso pode ser conseguido com a proposta de Lowe (28), que sugeriu que ao girar a amostra em torno do ângulo de $54,74^\circ$ o segundo termo da equação 2.9 não contribuiria para o espectro de RMN. O tratamento matemático deste fenômeno pode ser feito de maneira bastante elegante (39). No entanto, na expressão 2.9, se fizermos $\theta = 54,74^\circ$, o termo $3\cos^2\theta - 1$ se anula. Obviamente, isso é impossível de se fazer em uma amostra policristalina estática, já que para cada molécula teríamos um θ distinto. É basicamente por isso que é necessário girar a

amostra, pois com isso consegue-se que somente um eixo seja importante e se esse eixo estiver orientado a $\theta_m = 54,74^\circ$, o termo $3\cos^2\theta - 1$ se anulará para todas as moléculas. Além disso, a rotação da amostra também proporciona a anulação do segundo termo fazendo com que sob MAS somente o termo isotrópico contribua para a frequência de RMN.

Para anular ou reduzir consideravelmente as componentes anisotrópicas das interações, a frequência de rotação macroscópica da amostra deve ser comparável à largura da banda estática. Para que se obtenha uma boa resolução, é necessário girar a amostra a uma frequência angular comparável à anisotropia de deslocamento químico δ . Para o deslocamento químico em núcleos de ^{13}C essa velocidade varia tipicamente de 3 kHz (para grupos alifáticos, CH, CH₂, CH₃) até 15 kHz (para grupos aromáticos). Para os acoplamentos dipolares heteronucleares, as anisotropias estão na faixa de até 30 kHz, interações dipolares homonucleares, na faixa de até 100 kHz, interações quadrupolares podem ir das dezenas de kHz até MHz, por isso, essas interações são mais difíceis de serem suprimidas pelo MAS, tendo em vista o limite de rotação da sonda de RMN a ser utilizada. Atualmente, existem sondas que gira a amostra a uma frequência de 100 kHz.

Se a frequência de rotação da amostra, ν_r , for menor que a largura espectral estática (também chamada de *padrão de pó*), Figura 3.3.1-a, o sinal isotrópico aparece ladeado de réplicas, denominadas bandas laterais, as quais são separadas de ν_r . Se ν_r for baixo (Figura 3.3.1-b) comparado ao padrão de pó, as intensidades das bandas laterais continuam a delinear o espectro estático, mas quando ν_r aumenta, essas intensidades diminuem rapidamente e as bandas laterais afastam-se da linha central isotrópica, representado na Figura 3.3.1-c. Assim, conseguimos diferenciar os picos isotrópicos das bandas laterais, pois mudando ν_r as bandas laterais se movimentam enquanto que o pico central isotrópico permanece estacionário. O efeito da técnica MAS pode ser descrito matematicamente observando a fase acumulada pela magnetização transversal durante seu movimento de precessão quando a técnica é aplicada.

Figura 3.3.1 - Efeito da velocidade de rotação da amostra no espectro. a) Amostra estática. O sinal detectado depende da orientação molecular e é chamado de padrão de pó. b) Bandas laterais aparecem no espectro em MAS. c) Aumentando a rotação da amostra, as bandas laterais envelopadas pelo padrão de pó diminuem.(3)

Com a rotação da amostra sob um ângulo θ , a frequência de RMN adquire uma dependência temporal periódica em $\theta(t)$ e $\phi(t)$, com o período igual ao período de rotação, e conseqüentemente a frequência de deslocamento químico ($\omega_{DQ} = \omega_{iso} + \omega_{aniso}(\theta, \phi)$) também tem a mesma periodicidade. Assim a fase acumulada pela magnetização transversal em um tempo t é dada por:

$$\Phi_{DQ} = \int_0^t dt' \omega_{DQ}(t') = \omega_{iso}t + \int_0^t dt' \omega_{aniso}(t') \quad . \quad (3.1)$$

A cada período ou rotação completa t_r , ou seja, $t = nt_r$, com n inteiro, a fase acumulada devido à anisotropia é nula, ou seja, a defasagem acumulada na primeira metade do ciclo desaparece ao fim da segunda metade do ciclo de rotação. Na visão dos spins, se todos os momentos magnéticos dos núcleos estiverem inicialmente em fase, eles voltaram à mesma condição inicial após um período de rotação, ou seja, produz-se um eco conhecido como eco rotacional o qual aparece a cada período de rotação da amostra t_r . Note que a parte isotrópica da interação de deslocamento químico é independente da orientação e não está sujeita a defasagem, assim podemos definir a fase total acumulada durante um período de rotação como sendo somente a componente isotrópica, pois a componente anisotrópica é anulada. Se a rotação da amostra é baixa, durante a aquisição do sinal vários ecos rotacionais contribuirão para o sinal de RMN no tempo (FID) e após a transformada de Fourier aparecerão como uma modulação periódica do espectro (bandas laterais). Porém, se a frequência de rotação da amostra for aumentada os ecos rotacionais apareceram mais juntos no domínio do tempo e, portanto, mais afastados no domínio da frequência, resultando no afastamento das bandas

laterais. Para frequências de rotação maiores que a anisotropia da interação, as bandas laterais não aparecerão e, portanto não haverá ecos rotacionais. De fato a observação das bandas laterais pode ser útil, pois a análise de suas intensidades permite estimar os valores principais do tensor da interação de spin nuclear. Para a interação de deslocamento químico, Herzfeld e Berger (21) propuseram que através da razão entre os picos das bandas laterais e o pico da linha central (pico isotrópico) é possível quantificar os valores principais dos tensores do deslocamento químico.

No entanto, em algumas situações é desejável que durante um período de tempo a dependência da fase acumulada pela magnetização transversal dependa da anisotropia da interação, mesmo usando MAS. Isso pode ser conseguido utilizando um trem de pulsos de 180° adequadamente sincronizados com a rotação da amostra, o que é comumente denominado de reintrodução da interação ou *recoupling*. Com isso, torna-se possível fazer RMN de alta resolução para obter informações sobre movimentos de reorientações moleculares. Este é o princípio usado pela técnica de exchange chamada CODEX (*Centerband-Only Detection of Exchange*), (35) mas foge do escopo desse trabalho. A aplicação de pulsos de RF sincronizados com a rotação da amostra também desempenha um papel importante no uso da técnica de DIPSHIT, a qual será detalhada mais adiante.

3.4 Desacoplamento Dipolar

Outro exemplo de interação anisotrópica que afeta o espectro de RMN é a interação dipolar magnética com os núcleos vizinhos. A presença de um núcleo com momento magnético nas proximidades do núcleo em observação induz um campo magnético de origem dipolar na posição do núcleo observado mudando sua frequência de RMN. Esse campo dipolar depende da orientação do núcleo vizinho e pode ser tanto positivo (na direção do campo $\vec{B}_0$) como negativo (na direção contrária ao campo $\vec{B}_0$), dependendo da orientação do

momento magnético do núcleo que o gerou. Esta interação não possui termo isotrópico (equação 2.11) e, portanto, é totalmente eliminada em líquidos. No entanto, em sólidos ela produz um alargamento muito grande do espectro, usualmente maior que a anisotropia de deslocamento químico e por isso precisa ser eliminada se necessitarmos de um espectro com alta resolução. A técnica de desacoplamento é usada para suprimir a interação dipolar magnética entre os spins nucleares. Será discutido somente o caso do desacoplamento heteronuclear carbono-hidrogênio, uma vez que o acoplamento homonuclear carbono-carbono é irrisório devido à baixa abundância do ^{13}C . Para suprimir a interação dipolar ^{13}C - ^1H utilizamos o método denominado Desacoplamento Heteronuclear – que foi proposto primeiramente por Sarles e Cotts em 1958 (36). A técnica consiste em irradiar continuamente rádio frequência (RF) na ressonância do hidrogênio, enquanto é feita a observação do sinal de carbono. Isso faz com que o campo dipolar induzido pelo hidrogênio na posição do carbono seja em média nulo e, portanto, não contribua para o alargamento do espectro do carbono, pois as frequências de ressonância dos dois núcleos são muito distintas para altos campos magnéticos externos. Por exemplo, para um campo $B_0 = 9,4$ Teslas, as frequências do ^1H e ^{13}C são respectivamente de aproximadamente 400 MHz e 100 MHz.

Obviamente, essa técnica de desacoplamento heteronuclear não funciona no caso da interação homonuclear, já que ambos os spins acoplados sentiriam o mesmo efeito da RF usada no desacoplamento. Para eliminar a interação dipolar homonuclear é necessário utilizar esquemas de desacoplamento especiais, chamados de desacoplamento homonuclear. Uma dessas técnicas é chamada de desacoplamento homonuclear de *Lee-Goldburg* (LG), onde um pulso de RF é aplicado fora de ressonância de uma quantidade $\Delta\omega$ de modo que o campo efetivo sentido pelos spins esteja a $54,7^\circ$ do eixo z do sistema de coordenadas girante. Isso faz com que em média o termo da interação dipolar magnética homonuclear, que é proporcional a $3I_zS_z - \vec{I} \cdot \vec{S}$, onde nesse contexto, $\vec{I}$ e $\vec{S}$ representam dois núcleos idênticos acoplados, seja nulo, eliminando assim o efeito da interação dipolar homonuclear. Em uma variante mais sofisticada, o offset de ressonância é alternado entre valores $\pm \Delta\omega$, aumentando a eficiência do desacoplamento (10). Neste caso a técnica passa a se chamar *Frequency Switched Lee Goldberg* (FSLG).

Outras técnicas de desacoplamento homonuclear serão discutidas juntamente com a técnica de Difusão de Spins.

3.5 Polarização Cruzada (CP)

Esta é uma das técnicas mais utilizadas em experimentos de alta resolução em sólidos, junto à rotação em torno do ângulo mágico e o desacoplamento heteronuclear (CPMAS), sendo indispensável no estudo de núcleos pouco abundantes, como é o caso do isótopo ^{13}C do carbono. Esta técnica se aproveita da interação heteronuclear, comumente entre ^1H e ^{13}C , pela qual se faz a transferência de magnetização cruzada, ou seja, entre núcleos diferentes. É claro que o hidrogênio é muito usado como fonte de magnetização devido a sua abundância, e ao alto valor de sua constante magnetogírica, que comparada a do ^{13}C é cerca de 4 vezes maior. Para isso faz-se o sistema entrar em ressonância através da aplicação de pulsos de RF simultaneamente nos dois núcleos, pois nessa condição a transferência é maximizada $\gamma_C B_{1C} = \gamma_H B_{1H}$ (condição de Hartmann-Hahn), ou seja, se a condição é satisfeita, quando os campos de RF para ^1H e ^{13}C , B_{1H} e B_{1C} respectivamente, são aplicados simultaneamente, teremos a transferência de polarização que pode induzir um aumento máximo na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C de um fator 4, (38) relativo à magnetização que seria obtida através da polarização da magnetização ao longo de $\vec{B}_0$ e posterior pulso de $\pi/2$.

Além disso, a magnetização nuclear tem um tempo de relaxação T_1 , e como visto anteriormente, o tempo de espera entre dois experimentos sucessivos deve ser de $5T_1$ (Figura 2.3.3-b) para que toda a magnetização retorne a situação de equilíbrio ao longo de $\vec{B}_0$. Logo, em uma excitação direta dos núcleos de ^{13}C , para repetir o experimento após a aquisição de um FID, teríamos que aguardar um intervalo de tempo de aproximadamente 5 vezes o T_1 do ^{13}C para que a magnetização retornasse completamente a seu estado de equilíbrio. No experimento CP ao invés de esperarmos a relaxação do ^{13}C , o tempo de espera para a

aquisição do experimento é de $5T_1$ do ^1H , já que a fonte de magnetização é exatamente este núcleo. Como em sistemas poliméricos o T_1 do ^1H é usualmente 10 vezes mais curto que o de carbono, isso representa um ganho considerável em termos de tempo de experimento. Vale lembrar que experimentos de polarização cruzada não revelam a quantidade de núcleos de um dado tipo, como em espectros obtidos pela aquisição após pulso de $\pi/2$, pois a eficácia da transferência depende da magnitude do acoplamento dipolar, que pode variar de acordo com o tipo de grupo químico. Dessa forma os espectros obtidos são apenas qualitativos, no sentido que não revelam a abundância de um dado tipo de grupo químico na amostra, mas a informação sobre a presença de diferentes grupos químicos revelados através da frequência de deslocamento químico é preservada.

Em um experimento de CPMAS, figura 3.5.1-a, um pulso de $\pi/2$ é aplicado na frequência do ^1H , e em seguida o chamado pulso de contato é aplicado de maneira que seja satisfeita a condição de Hartmann-Hahn (CP). Imediatamente após a transferência de polarização, os núcleos de hidrogênio são irradiados continuamente em ressonância (Desacoplamento heteronuclear) e, ao mesmo tempo, a aquisição do sinal do ^{13}C é feita após um eco de spins. O resultado dessa técnica é uma boa relação sinal/ruído e baixo tempo de experimento comparado ao DPMAS no qual a aquisição do carbono é feita após a excitação direta do ^{13}C por um pulso de $\pi/2$ e um eco de spins como no esquema da figura 3.5.1-b.

Figura 3.5.1 - a) Experimento de CPMAS com eco de spins. b) Experimento de (DPMAS) com eco de spins.

O espectro de CPMAS, figura 3.5.2-a, mostra as linhas de frequências de deslocamento químico do *poli-metil-metacrilato* (PMMA) em 40 ppm, para *polietileno glicol* (POE) em 70 ppm, o *poliestireno* (PS) em 130 ppm, e por fim, a *carbonila* em 180 ppm. Já o

espectro de DPMAS, figura 3.5.2-b, mostra apenas a banda do POE em 70 ppm. Isso sugere que os outros segmentos têm uma dinâmica molecular lenta comparada a do POE, de modo que a polarização cruzada aumenta significativamente o ganho de sinal nestes grupos químicos. Os picos marcados com * são as bandas laterais identificadas com a respectiva cor de sua banda central.

Figura 3.5.2 - a) Espectro de CPMAS do polímero DG330. b) Espectro de DPMAS do mesmo polímero. Ambos os espectros foram obtidos com a amostra girando em MAS a 4.75 kHz.

Pela primeira vez no texto aparece a frequência de deslocamento químico expressa em ppm (parte por milhão). Por exemplo, ao contrário de espectroscopia no infravermelho ou ultravioleta-visível, onde os picos de absorção são identificados por uma frequência (ou comprimento de onda) única, em RMN a posição dos picos de ressonância depende da magnitude de B_0 . Uma vez que dois magnetos não possuem exatamente o mesmo campo $\vec{B}_0$, as frequências de ressonância serão distintas de acordo com o espectrômetro utilizado, sendo necessário um método alternativo para especificar as frequências no espectro de RMN. Uma maneira de resolver este problema é expressar a posição de um sinal de RMN em um espectro em relação a um sinal de referência a partir de um composto padrão. O *Tetrametilsilano*, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, geralmente referido como TMS, possui um pico de ressonância estreito e não interfere com as frequências normalmente observadas em compostos orgânicos, por isso tornou-se o composto de referência escolhido para RMN de próton e de carbono. Em geral, os espectrômetros de RMN operam a uma frequência de MHz (B_0 é da ordem de Teslas), e a frequência adimensional em ppm é dada pela expressão

$(\nu_{\text{Ressonância}} - \nu_{\text{Referência}})/\nu_{\text{Espectrômetro}}$. Esta é de fato a frequência da maneira expressada na figura 3.5.2.

A combinação das técnicas de desacoplamento heteronuclear, MAS e CP em um único experimento foi proposto por Schaefer na Stejskal (37) e de certa forma marcou o nascimento da espectroscopia de alta resolução em sólidos via RMN para núcleos pouco abundantes. Com o uso dessa técnica é possível obter espectros onde a presença de diferentes grupos químicos pode ser identificada.

3.6 DIPSHIFT - Dipolar Chemical Shift Correlation

A técnica de DIPSHIFT é usada para sondar movimentos moleculares (com tempos de correlação na escala de μs a ms) e em certos casos a geometria desses movimentos. A metodologia usa a interação dipolar heteronuclear entre spins abundantes e spins raros (^{13}C - ^1H , por exemplo) para obter tais informações (22).

Visto que a interação dipolar é anisotrópica, a fase adquirida por um spin em um tempo t_1 dentro de um período de rotação t_r da amostra em MAS é dado por:

$$\Phi_{CH}(t_1) = \int_0^{t_1} dt \omega_{CH}(t) = \int_0^{t_1} dt \frac{\delta_{CH}}{2} [3 \cos^2 \theta(t) - 1] = \delta_{CH} \int_0^{t_1} dt f(t) , \quad (3.2)$$

onde o subscrito CH refere-se a interação dipolar entre o carbono e o hidrogênio, δ_{CH} é a constante de acoplamento dipolar carbono-hidrogênio, e $f(t)$ é uma função periódica. Então, a fase adquirida pelo spin nuclear sujeito à interação dipolar ^{13}C - ^1H depende da integral de $f(t)$ periódica, pesada pelo acoplamento ^{13}C - ^1H .

No experimento de DIPSHIFT, Figura 3.6.1-a, a magnetização do carbono é obtida via CP, e em seguida o sistema evolui durante um tempo t_1 sob as interações dipolar ^{13}C - ^1H e de deslocamento químico, enquanto que a interação dipolar ^1H - ^1H é suprimida pela aplicação do

desacoplamento LG. A anisotropia do deslocamento químico é suprimida pelo MAS e a sua parte isotrópica é refocalizada em $2t_r$ pelo pulso π aplicado em t_r (eco Hahn). Assim, a interação dipolar ^{13}C - ^1H é a única efetiva durante t_1 . A detecção do sinal é feita para diferentes valores de t_1 , com t_1 variando de 0 a t_r .

Figura 3.6.1 - a) Esquema do experimento de DIPSHIFT. CP é a polarização cruzada, LG é o desacoplamento dipolar homonuclear *Lee-Goldburg*, DD é o desacoplamento heteronuclear, t_1 é o tempo de duração do LG, t_r é um período de rotação da amostra. b) Curvas típicas de DIPSHIFT. τ_c é o tempo de correlação do movimento, dado acima de cada curva. (12; 10)

A rotação da amostra pode ser sincronizada com o pulso π , possibilitando que o experimento seja realizado em múltiplos do período de rotação, e garantindo que o sinal seja adquirido virtualmente a partir do mesmo ponto em que o experimento iniciou. Esse sincronismo é importante para experimentos como o CODEX (11), onde se deseja obter informações sobre ângulos de reorientação molecular (18). A rotação sincronizada é controlada por uma fibra ótica que fica abaixo do rotor. Por exemplo, quando o sinal da fibra ótica é emitido, o LG é aplicado durante t_1 , e após outro sinal emitido pela fibra ótica (t_r) o pulso de π é aplicado e, novamente depois de outro sinal ótico ($2t_r$) a detecção é feita. Esse sincronismo não é necessário neste experimento desde que o pulso de π seja aplicado em um tempo múltiplo do período de rotação da amostra, tendo em vista que um eco rotacional devido a interação ^{13}C - ^1H é formado a cada período de rotação em MAS.

A Figura 3.6.1-b mostra curvas típicas de DIPSHIFT. As curvas têm a intensidade normalizada (igual a 1) em $t_1 = 0$ e decaem até um valor que depende da magnitude do acoplamento dipolar ^{13}C - ^1H em $t_1 = t_r/2$. Isto ocorre porque a integral da função $f(t)$ tem

um valor mínimo nesse ponto. As curvas retornam a intensidade máxima para $t_1 = t_r$ devido à formação do eco rotacional da interação ^{13}C - ^1H . À medida que o tempo de correlação diminui, o acoplamento dipolar se torna mais forte, ou seja, para movimentos de reorientação mais lentos, o acoplamento dipolar é mais efetivo, e como a curva de DIPSHIFT é pesada por δ_{CH} e normalizada pelo valor máximo (quando $t_1 = 0$), vê-se uma variação mais acentuada da intensidade para acoplamentos fortes (τ_c da ordem de ms) enquanto que para τ_c da ordem de μs tem-se menor variação da intensidade DIPSHIFT. Além disso, a magnitude da interação dipolar pode ser obtida através das curvas de DIPSHIFT. Em geral, a interação dipolar é promediada por movimentos rápidos (τ_c da ordem de μs). Se a interação é totalmente promediada, $\omega_{CH} = 0$ em média, e a intensidade de DIPSHIFT é constante e igual a 1, significando um movimento molecular isotrópico. Mesmo para $\tau_c \sim \mu\text{s}$, a intensidade da curva de DIPSHIFT pode não ser constante (Figura 3.6.1-b) e portando ω_{CH} não é zero em média, sugerindo que somente parte da cadeia executa movimento molecular rápido ou o movimento é anisotrópico. Então, a intensidade da curva de DIPSHIFT decai para um valor que depende da anisotropia do movimento.

3.7 Obtenção do espectro de núcleos quadrupolares

A interação quadrupolar elétrica é a que mais causa alargamento do espectro de RMN em vista das outras interações estudadas. A sequência de pulsos para a obtenção do espectro de RMN de núcleos quadrupolares é mostrada na figura 3.7.1.

A aquisição do sinal de RMN de um núcleo quadrupolar é feita depois da excitação por um pulso de $\pi/2$ e um eco sólido ($\tau - \pi/2 - \tau$). De fato, o eco sólido é calculado usando o Hamiltoniano de um spin 1. Para núcleos de spin 3/2 o segundo pulso deve ser de aproximadamente 54° . O experimento pode ser realizado com (Figura 3.7.1-a) ou sem (Figura 3.7.1-b) desacoplamento heteronuclear ^1H - ^7Li . Os resultados obtidos pelos experimentos

3.7.1, são efetivamente dominados apenas pelas interações dipolar ^1H - ^7Li e quadrupolar entre os núcleos de ^7Li e o gradiente do campo elétrico. Espectros típicos obtidos através desses experimentos com a amostra estática são mostrados na figura 3.7.2.

Figura 3.7.1 - Sequência de pulsos para aquisição do espectro de ^7Li . a) Desacoplamento dipolar ^1H - ^7Li desligado. b) Desacoplamento dipolar ^1H - ^7Li ligado.

A forma de linha larga do pico da Figura 3.7.2-a (espectro obtido através do experimento 3.7.1-a) é devido a interação dipolar ^1H - ^7Li . O alargamento da parte mais baixa do espectro é atribuído as duas interações em questão, porém com maior peso para a quadrupolar elétrica, como sugerido pelo espectro 3.7.2-c (obtido através do experimento 3.7.1-b) onde a interação dipolar ^1H - ^7Li é suprimida pelo desacoplamento heteronuclear.

Figura 3.7.2 - a) Espectro de ^7Li obtido através do experimento 3.7.1-a. A forma da linha larga é devido as interações dipolar ^1H - ^7Li e quadrupolar elétrica. b) Padrão de pó (ideal) devido à interação quadrupolar de um núcleo de spin 3/2. As três transições possíveis $-3/2 \rightarrow -1/2$, $-1/2 \rightarrow +1/2$ e $1/2 \rightarrow 3/2$ têm picos bem definidos. c) Espectro de ^7Li obtido através do experimento 3.7.1-b. A linha larga é devida apenas a interação quadrupolar. (39; 14)

A Figura 3.7.2-b mostra o padrão de pó de apenas um núcleo de spin 3/2 devido somente a interação quadrupolar elétrica. A intensidade das transições satélites ($-3/2 \rightarrow -1/2$ e $1/2 \rightarrow 3/2$) mostradas em 3.7.2-b é observada no espectro 3.7.2-c, mas sem os picos definidos

devido à variação do gradiente do campo elétrico para diferentes locais na amostra. Isso ocorre devido à orientação molecular aleatória, enquanto que na 3.7.2-b é considerado apenas um núcleo.

Em suma, os espectros de ^7Li carregam informações sobre o acoplamento dipolar ^1H - ^7Li o qual talvez possa ser promediado totalmente aumentando a temperatura da amostra, podendo este fato ser comprovado por experimentos 3.7.1-a como função da temperatura. A perda da intensidade da interação quadrupolar elétrica pode ser detectada da mesma maneira.

3.8 Difusão de Spins

Nesta Dissertação será dada uma descrição mais detalhada da técnica de Difusão de Spins, não minorando a importância das outras técnicas apresentadas, mas em particular pelo fato de que eu tenho certa simpatia pelo método que foi muito utilizado durante o desenvolvimento desse trabalho. Será dada uma descrição fenomenológica antes de discutir os aspectos experimentais da técnica.

3.8.1 Descrição Fenomenológica

Num sistema de spins, como discutido anteriormente, o acoplamento homonuclear está fortemente presente, e através dele pode haver transferência de magnetização entre os núcleos. Essa transferência é chamada de difusão de spins e ocorre livremente no sistema, ou seja, sem a necessidade de excitação por RF durante o processo de difusão. O alcance da difusão de spins de ^1H pode chegar a centenas de nanômetros possibilitando que a polarização “passeie” pelas cadeias moleculares na amostra. Assim, é possível obter informação sobre a

morfologia do sistema nessa escala através da relação entre o sinal de RMN e o tempo de difusão.

Difusão de spins de ^{13}C pode ocorrer via transferência de magnetização por spins de ^1H , visto que o ^{13}C é um núcleo raro e a interação ^{13}C - ^{13}C pode ser desprezada. Nesse texto, trataremos apenas de difusão de spins de ^1H .

Para simplificar a discussão, considere um sistema de vários spins alinhados em linha reta como mostra a Figura 3.8.1-a. Para que ocorra difusão de spins, uma distribuição da magnetização espacialmente não homogênea deve ser gerada. Em um caso mais favorável, a magnetização de uma componente (tipo de cadeia molecular) é selecionada enquanto que o restante é saturado. Suponha que a amostra em estudo possua duas fases de mobilidades distintas, as quais são separadas uma a esquerda (azul) e outra a direita (verde) da Figura 3.8.1-a.

Figura 3.8.1 - a) Sistema de spins em equilíbrio térmico com $\vec{B}_0$. b) Excitação do sistema por pulsos de RF. c) Seleção de uma das fases através de um filtro. d) A magnetização selecionada anteriormente no plano transversal é levada na direção de $\vec{B}_0$ por um pulso de RF. Nesse ponto, ocorre a mistura das fases deixando-as evoluir livremente. e) Flip-Flop do sistema. Processo de difusão ocorre durante o tempo de mistura. f) Processo de difusão em equilíbrio. Por fim, o sistema retorna ao equilíbrio térmico em a) por relaxação T_1 .

A descrição apresentada a seguir é somente pictórica, mas dá uma boa idéia do que acontece no processo de difusão. Inicialmente, Figura 3.8.1-a, o sistema encontra-se em equilíbrio térmico após um longo período da aplicação de $\vec{B}_0$. Depois da aplicação de um pulso de RF, a magnetização é levada ao plano transversal, Figura 3.8.1-b, e em seguida um filtro seletivo (mais adiante serão tratados alguns tipos de filtro) é aplicado, selecionando a magnetização devida aos spins verdes no plano transversal, enquanto que a magnetização dos

spins azuis é saturada (nula), Figura 3.8.1-c. Após a seleção, Figura 3.8.1-d, a magnetização resultante (devida aos spins verdes) é levada ao eixo z (paralela ou antiparalela a $\vec{B}_0$) e o sistema evolui livremente durante um período t_m chamado tempo de mistura. Durante t_m ocorre o processo de difusão de spins, Figura 3.8.1-e. Nesse processo a magnetização da fase verde é transferida para a fase azul. No início do processo, $t_m \sim \mu s$, ocorreram poucos flip-flops, e a magnetização ainda está quase toda na fase verde. Para tempos de mistura muito longos (da ordem de 1 s), o processo de difusão é completo, Figura 3.8.1-f, e logo após o sistema retorna ao equilíbrio térmico, Figura 3.8.1-a. Em geral, em polímeros, para t_m da ordem de 100 ms, o processo de difusão está praticamente completo.

Considerando ainda que o processo de difusão aconteça em apenas uma direção, como na Figura 3.8.1, denote por a a distância entre dois núcleos consecutivos. Em um intervalo de tempo Δt , um dado núcleo doa uma fração de sua magnetização $f_M = \Delta t \cdot \Omega$ para os seus vizinhos, onde Ω é a taxa com que a transferência ocorre. Lembrando que a transferência ocorre com a magnetização em $\hat{z}$, e indexando por j o núcleo doador, tem-se:

$$\frac{\Delta M_j}{\Delta t} = -\Omega(M_j - M_{j+1}) - \Omega(M_j - M_{j-1}) = -\Omega(2M_j - M_{j+1} - M_{j-1}) \quad (3.3)$$

Tomando o limite em que $\Delta t \rightarrow 0$ e $a \rightarrow 0$, $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta M_j}{\Delta t} = \frac{\partial M}{\partial t}$ e $\lim_{a \rightarrow 0} \frac{(M_{j+1} - M_j) - (M_j - M_{j-1}))}{a^2} = \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}$, a equação resultante é chamada de segunda lei de Fick (equação de difusão) e é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} M(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} M(x, t) \quad (3.4)$$

A relação entre a taxa de transição e a distância entre os vizinhos $\Omega a^2 = D$ é o coeficiente de difusão. Para polímeros, distâncias típicas entre núcleos vizinhos são de $a \sim 0.25$ nm e a taxa de transição tem aproximadamente o valor da frequência do acoplamento dipolar $^1H-^1H$ (largura de linha), sendo $\Omega \sim 20$ kHz. Portanto, $D \sim 1 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Isso significa que em 1 milissegundo a polarização devida a um dado núcleo é redistribuída entre os spins em um

quadrado de lado 1 nanômetro. Em polímeros, a difusão de spins de ^1H acontece rapidamente devida ao forte acoplamento dipolar ^1H - ^1H , justificando a descrição contínua (equação 3.4) do processo.

A transferência de polarização em um sistema de dois spins $\frac{1}{2}$ pode ser tratada usando o formalismo do operador densidade. O uso desse formalismo faz-se necessário em RMN, pois em um sistema de núcleos tem-se de fato uma mistura estatística de estados. O operador densidade $\rho(t)$ descreve o estado do sistema de spins, enquanto que o Hamiltoniano H representa a interação que tenta mudar esse estado. A relação entre eles é dada pela equação de von Neumann (39):

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H, \rho(t)] \quad , \quad (3.5)$$

a qual representa a generalização da equação de Schrödinger. Para o Hamiltoniano independente do tempo, a solução da equação 3.5 é:

$$\rho(t) = e^{-iHt}\rho(0)e^{iHt} \quad . \quad (3.6)$$

Expandindo os operadores exponenciais, e definindo $[H, \rho(0)] := C_1$, $[H, C_1] := C_2, \dots$, $[H, C_n] := C_{n+1}$, a equação 3.6 resulta em:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho(0) + [-iHt, \rho(0)] + \frac{1}{2!}[-iHt, [-iHt, \rho(0)]] \\ &\quad + \frac{1}{3!}[-iHt, [-iHt, [-iHt, \rho(0)]]] + \dots \\ &= \rho(0) - it C_1 + \frac{(it)^2}{2!}[H, C_1] - \frac{(it)^3}{3!}[H, C_2] + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sabendo o estado inicial $\rho(0)$ e calculando os valores dos comutadores da equação 3.7 é possível descrever a evolução do sistema de spins.

Considere o caso de dois núcleos de ^1H denotados por seus operadores de spin $\vec{I}$ e $\vec{S}$ e estado inicial $\rho(0) = I_z$, ou seja, somente um dos spins está inicialmente polarizado. O Hamiltoniano da interação dipolar dado pela expressão 2.11 pode ser reescrito da forma:

$$H_D = \omega_D (3I_z S_z - \vec{I} \cdot \vec{S}) \quad , \quad (3.8)$$

onde ω_D é a frequência da interação dipolar homonuclear devida aos spins $\vec{I}$ e $\vec{S}$. Note que:

$$\begin{aligned} \exp(-iH_D t) &= \exp[-i\omega_D t(2I_z S_z - I_x S_x - I_y S_y)] \\ &= \exp[-i\omega_D t(2I_z S_z)] \exp[i\omega_D t(I_x S_x + I_y S_y)] \quad . \quad (3.9) \end{aligned}$$

A primeira exponencial da equação 3.9 comuta com $\rho(0) = I_z$, e não altera o estado do sistema, sendo este termo irrelevante para descrever as transições de spin. Os operadores de spin da segunda exponencial da equação 3.9 podem ser escritos como na expressão 2.12, explicitando as transições devido ao flip-flop do sistema. Então, na expressão 3.9, o Hamiltoniano relevante $H_R := -\omega_D(I_x S_x + I_y S_y) = -\frac{\omega_D}{2}(I_+ S_- + I_- S_+)$ deve ser usado para calcular os comutadores da equação 3.7.

$$\begin{aligned} C_1 &= [H_R, \rho(0)] = -\omega_D [I_x S_x + I_y S_y, I_z] = i\omega_D (I_y S_x - I_x S_y) \\ C_2 &= [H_R, C_1] = i\omega_D^2 [I_x S_x + I_y S_y, I_y S_x + I_x S_y] = \frac{\omega_D^2}{2} (I_z - S_z) \\ C_3 &= [H_R, C_2] = \omega_D^2 C_1 \\ C_4 &= [H_R, C_3] = \omega_D^2 C_2 \\ &\vdots \\ C_n &= [H_R, C_{n-1}] = \omega_D^2 C_{n-2} \quad , \quad (3.10) \end{aligned}$$

onde foram usadas relações de comutações das matrizes de Pauli (16). Colocando o resultado da 3.10 na equação 3.7 tem-se:

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \rho(0) - \frac{C_1}{\omega_D} \left(i\omega_D t + \frac{(i\omega_D t)^3}{3!} + \dots \right) + \frac{C_2}{\omega_D^2} \left(1 + \frac{(i\omega_D t)^2}{2!} + \frac{(i\omega_D t)^4}{4!} + \dots \right) - \frac{C_2}{\omega_D^2} \\
&= I_z + (I_y S_x - I_x S_y) \sin \omega_D t + \frac{1}{2} (I_z - S_z) \cos \omega_D t - \frac{1}{2} (I_z - S_z) \\
&= \frac{1}{2} I_z (1 + \cos \omega_D t) + \frac{1}{2} S_z (1 - \cos \omega_D t) + (I_y S_x - I_x S_y) \sin \omega_D t \quad . \quad (3.11)
\end{aligned}$$

Note que como inicialmente $\rho(0) = I_z$, o aparecimento do operador S_z na equação 3.11 evidencia a transferência de polarização do núcleo I para S através do acoplamento homonuclear. As oscilações na equação 3.11 aparecem devido ao tratamento dado a um sistema de apenas dois núcleos. À medida que aumenta o número de núcleos, as oscilações tendem a sumir, da mesma forma como há perda de coerência quando um sistema tem várias componentes polarizadas aleatoriamente (luz de uma lâmpada incandescente, por exemplo).

3.8.2 Aspectos gerais da técnica e análise das informações

Neste trabalho foram realizados experimentos de difusão de spins de ^1H com aquisição do sinal de ^1H . Esses experimentos podem ser desempenhados em equipamentos mais simples (baixo campo). Outro tipo de experimento de difusão de spins de ^1H , porém com aquisição do sinal de ^{13}C (RMN de alta resolução) também foi realizado. O tratamento deste último será dado em outra seção.

Os experimentos de difusão de spin com aquisição do sinal de ^1H são realizados com a amostra estática. A figura 3.8.2 mostra o experimento de Goldman-Shen, o mais simples para difusão de spins de ^1H .

O experimento, Figura 3.8.2, começa com a magnetização em $\hat{z}$ na situação de equilíbrio Boltzmann. A excitação do sistema é feita através do primeiro pulso de $\pi/2$, levando a magnetização para o plano transversal. Durante o tempo de evolução t_e , a seleção da magnetização é feita baseada nas diferenças do tempo de relaxação transversal T_2 . Isso ocorre devido às diferenças no acoplamento dipolar nas cadeias moleculares. A magnetização

da fase rígida defasa no plano transversal (decaimento da curva em azul), enquanto que a da fase móvel continua polarizada (curva mostrada em verde) no final do período t_e . O segundo pulso de $\pi/2$ leva a magnetização para $\hat{z}$, e a difusão ocorre durante t_m . A curva verde (fase móvel) decai, enquanto que a curva azul (fase rígida) cresce, indicando que a transferência de polarização ocorreu. Após o terceiro pulso, o sinal é detectado.

Figura 3.8.2 - Esquema do experimento de Goldman-Shen. Após o primeiro pulso, a seleção da magnetização é feita devido aos diferentes acoplamentos dipolares experimentados pela fase móvel (verde) e rígida (azul) durante o tempo de evolução t_e . Depois do segundo pulso a magnetização resultante é levada para z , onde ocorre a difusão da fase móvel para a rígida durante o tempo de mistura t_m . O terceiro pulso leva a magnetização para o plano transversal e o sinal é detectado após o tempo morto t_d . O experimento é repetido para vários valores de t_m .

Em geral, para um sistema de duas fases, o espectro de ^1H obtido pode ser deconvolvido (24) em uma gaussiana (fase rígida) e uma lorentziana (fase móvel), como mostrado na Figura 3.8.3-b.

a)

b)

Figura 3.8.3 - Espectros típicos de sistemas poliméricos de duas fases. a) Espectro de ^1H obtido após seleção da fase móvel ($t_m = 0$). b) Espectro de ^1H obtido após tempo de mistura longo ($t_m \sim 1\text{s}$). Linha contínua: espectro de ^1H . Linhas pontilhadas: deconvolução do espectro. Linha azul é a gaussiana representando a fase rígida. Linha vermelha representando a fase móvel (Lorentziana).

A fase móvel possui uma linha estreita (tipicamente 3 kHz) como mostrada na figura 3.8.3-a para $t_m = 0$. Aumentando t_m , a difusão ocorre, e o crescimento do sinal da fase rígida – ou decaimento da fase móvel – pode ser monitorado através da deconvolução do espectro de ^1H , Figura 3.8.3-b. Informações sobre a morfologia do sistema podem ser obtidas através dessas curvas. Para tanto, é preciso saber como a intensidade do sinal e o tempo de mistura se relacionam.

Considere um sistema arbitrário de duas fases, sendo a fase rígida denotada por RP e a fase móvel por MP , e a magnetização inicialmente distribuída homogeneamente em MP , sendo nula em RP . Para tempos de mistura suficientemente longos, $t_m \rightarrow \infty$, a intensidade do sinal da fase rígida é $I_{RP}(t_m \rightarrow \infty) = 100\%$. Por outro lado, para tempos de mistura suficientemente pequenos, $t_m \rightarrow 0$, em toda a interface $MP - RP$ tem-se a mesma dependência da densidade de magnetização $m(x, t)$ na coordenada x perpendicular a interface. Assim, pode-se escrever a intensidade do sinal devida à fase rígida como:

$$I_{RP}(t_m) = \int_{RP} d^3r \, m(\vec{r}, t) \cong S_{Int} \int_0^\infty dx \, m(x, t) \quad . \quad (3.12)$$

A integral 3.12 deve ser avaliada em todo o volume da fase rígida presente na amostra, sendo S_{Int} a área de todas as interfaces $MP - RP$. Essa integral pode ser calculada usando a solução da equação de difusão 3.4 para o coeficiente de difusão D independente da posição (39). Essa restrição será resolvida adiante considerando a solução mais geral. Assim, a expressão resultante é $I_{RP}(t_m) = S_{Int} m_o \sqrt{Dt_m/\pi}$ (considerando que t_m é pequeno o suficiente para que os efeitos devido ao tamanho finito do domínio sejam desprezados), sendo m_o a magnetização inicial, e quando o processo de transferência for completo, $I_{RP}(t_m \rightarrow \infty) = f_{RP} I_o$, onde I_o é a intensidade do sinal total e f_{RP} a fração volumétrica dos domínios da fase rígida. O sinal total inicialmente é devido à fase móvel. Portanto $I_o = m_o V_{MP} = m_o f_{MP} V_{Tot}$, com V_{Tot} o volume total e $f_{MP} = V_{MP}/V_{Tot}$. Então, a normalização da intensidade RP dá a seguinte relação:

$$\frac{I_{RP}(t_m)}{I_{RP}(t_m \rightarrow \infty)} = \frac{1}{f_{MP} f_{RP}} \frac{S_{Int}}{V_{Tot}} \sqrt{Dt_m/\pi} \quad . \quad (3.13)$$

É razoável esperar que o tamanho do domínio d seja proporcional a V_{Tot}/S_{Int} .

$$\begin{aligned} \frac{f_{MP} V_{Tot}}{S_{Int}} &= \frac{d_{MP}}{2} && \text{lamelar} \\ \frac{f_{MP} V_{Tot}}{S_{Int}} &= \frac{\pi h \left(\frac{d_{MP}}{2}\right)^2}{2\pi h \frac{d_{MP}}{2}} = \frac{1}{2} \frac{d_{MP}}{2} && \text{cilíndrico} \\ \frac{f_{MP} V_{Tot}}{S_{Int}} &= \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{MP}}{2}\right)^3}{4\pi \left(\frac{d_{MP}}{2}\right)^2} = \frac{1}{3} \frac{d_{MP}}{2} && \text{esférico,} \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde para uma estrutura lamelar periódica, Figura 3.8.4-a, (lembrando que S_{Int} é área total devida a todas as interfaces) é necessária a divisão por 2 pelo fato de haver duas interfaces por lamela. Os cálculos das equações 3.14 levam ao mesmo resultado para cilindros de base quadrada e circular, ou cubos ao invés de esferas.

Figura 3.8.4 - a) Estrutura lamelar periódica. A difusão de spins ocorre na direção x indicada. d_I é a distância interdomínio. b) morfologia cilíndrica (base quadrada). Duas direções (x e y indicadas) são relevantes no processo de difusão. No caso de segmentos com estrutura cúbica, a difusão pode ocorrer em todo o espaço.

Definindo a dimensionalidade ε (número de direções ortogonais em que o processo de difusão é restrito), as equações 3.14 podem ser sumarizadas em:

$$\frac{d_{MP}}{2} = \varepsilon f_{MP} \frac{V_{Tot}}{S_{Int}} \quad . \quad (3.15)$$

Assumindo a dependência inicial da intensidade do sinal com $\sqrt{t_m}$, pode-se obter o valor t_m^s para o qual a intensidade $I_{RP}(\sqrt{t_m}) = 100\%$ extrapolando uma reta a partir da inclinação inicial do gráfico de I_{RP} versus $\sqrt{t_m}$, Figura 3.8.5. Esse método é denominado de IRA (*Initial Rate Approximation*). Note que tanto para *MP* quanto *RP* a inclinação inicial do gráfico é a mesma. Portanto, para a análise completa é suficiente tratar apenas uma das fases. Assim, para $t_m = t_m^s$, o lado esquerdo da equação 3.13 vale 1. Nessa situação, juntando as equações 3.13 e 3.15, e usando o fato de que $f_{RP} + f_{MP} = 1$, tem-se:

$$d_{MP} = \varepsilon \frac{1}{f_{RP}} \sqrt{4D t_m^s / \pi} = \varepsilon \sqrt{4D t_m^{s,o} / \pi} \quad , \quad (3.16)$$

onde a última igualdade é obtida através de relações geométricas da figura 3.8.5 ($\sqrt{t_m^s} = f_{RP} \sqrt{t_m^{s,o}}$). O resultado 3.16 pode ser generalizado usando a solução da equação de difusão para $D_{RP} \neq D_{MP}$, dando:

$$d_{MP} = 4\varepsilon \frac{\sqrt{D_{RP} D_{MP}}}{\sqrt{D_{RP}} + \sqrt{D_{MP}}} \sqrt{t_m^{s,o} / \pi} \quad . \quad (3.17)$$

Figura 3.8.5 - Curvas de difusão de spins de ^1H . Inicialmente o sinal da fase móvel (MP) é 100% enquanto que o da fase rígida (RP) é nulo.

Os coeficientes D_{RP} e D_{MP} podem ser determinados pelas seguintes equações (13):

$$D_{RP} = \frac{1}{12} \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} \langle r^2 \rangle_{RP} \Delta v_{1/2}^G$$

$$D_{MP} = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle_{MP} \sqrt{\alpha \Delta v_{1/2}^L} \quad , \quad (3.18)$$

onde $\langle r^2 \rangle_{RP}$ e $\langle r^2 \rangle_{MP}$ é a distância quadrática média do próton mais próximo na fase *RP* e *MP*, $\Delta v_{1/2}^G$ e $\Delta v_{1/2}^L$ são a largura a meia altura da gaussiana (*RP*) e lorentziana (*MP*) respectivamente. Na última equação, α é o parâmetro de corte para calcular a área integrada da lorentziana. Assim, o tamanho do domínio d_{MP} é determinado, já que $\langle r^2 \rangle$ é facilmente encontrado na literatura para diversos materiais. Outra maneira de determinar o coeficiente D_{MP} é usando o método proposto por Spiess et. al. (32). Para $T_2 > 1$ ms,

$$D_{MP} = 8.2 \times 10^{-6} T_2^{-1.5} + 0.007 \quad , \quad (3.18.1)$$

e para $T_2 < 1$ ms,

$$D_{MP} = 4.45 \times 10^{-5} T_2^{-1} + 0.26 \quad . \quad (3.18.2)$$

Outro tamanho importante a ser determinado é a distância interdomínio d_I (4) mostrada na Figura 3.8.4, que é comumente determinada pela técnica de SAXS (Difração de Raios-X de Pequeno Ângulo). Considerando a estrutura da figura 3.8.4-a, $d_I = d_{MP} + d_{RP}$, tem-se $\frac{V_{Tot}}{V_{MP}} = \left(\frac{d_{MP} + d_{RP}}{d_{MP}} \right) \frac{S_{Int}}{S_{Int}} \Rightarrow d_{MP} + d_{RP} = d_{MP} \frac{V_{Tot}}{V_{MP}}$ logo, $d_I = \frac{d_{MP}}{f_{MP}}$. Similarmente, para cilindros $\frac{V_{Tot}}{V_{MP}} = \left(\frac{\frac{d_{MP} + d_{RP}}{2}}{\frac{d_{MP}}{2}} \right)^2 \frac{\pi h}{\pi h} \Rightarrow d_I = \frac{d_{MP}}{\sqrt{f_{MP}}}$, e esferas $\frac{V_{Tot}}{V_{MP}} = \left(\frac{d_{MP}/2 + d_{RP}/2}{d_{MP}/2} \right)^3 \frac{4\pi}{3} \frac{3}{4\pi} \Rightarrow d_I = \frac{d_{MP}}{\sqrt[3]{f_{MP}}}$. Sumarizando essas equações, uma relação simples para a distância interdomínio é dada por:

$$d_I = \frac{d_{MP}}{\sqrt[\varepsilon]{f_{MP}}} \quad . \quad (3.19)$$

É razoável esperar que 3.19 dependa de $\sqrt[\varepsilon]{f_{MP}}$ já que a intensidade do sinal de difusão tem dependência espacial com a magnetização na equação 3.12, ou seja, I_o é proporcional a d^ε .

Com os resultados dessa seção é possível obter informações sobre o tamanho de domínios formados por segmentos rígidos bem como a distância interdomínio. As técnicas para obter as curvas de difusão e extrair essas informações serão apresentadas a seguir.

3.8.3 Experimentos de difusão de spins de ^1H

O experimento de Goldman-Shen, Figura 3.8.2, usa as diferenças nos tempos de relaxação da amostra como filtro durante o tempo de evolução. Um dos problemas desse método é que os tempos de relaxação devido à heterogeneidade da amostra podem não mudar o suficiente para que uma das componentes seja filtrada eficientemente. A eficiência da filtragem dipolar pode ser aumentada utilizando uma sequência de múltiplos, usualmente denominada de filtro dipolar, cujo objetivo é suprimir a interação dipolar entre os núcleos de ^1H , aumentando o contraste entre as fases Figura 3.8.6 (7). Com esta sequência, o tempo de evolução pode ser aumentado para eliminar totalmente uma das componentes, obviamente às custas de alguma perda de intensidade do sinal de RMN. Nesse sentido, existe um tempo de evolução ótimo para que o filtro seja eficiente e o sinal de RMN não seja sacrificado. O tempo de evolução ou tempo de filtro, pode ser otimizado experimentalmente. A Figura 3.8.6-a mostra os espectros de ^1H como função do tempo de filtro. Para obter os espectros de ^1H como função do tempo de filtro, o valor de t_m é fixado em zero para que não ocorra difusão e a eficiência do filtro seja provada (7). Assim, o experimento 3.8.6-b começa com a magnetização em equilíbrio Boltzmann e após o primeiro pulso a magnetização é levada ao plano xy e depois de um tempo $\tau \sim 10\mu\text{s}$ um filtro dipolar de 12 pulsos de $\pi/2$ é aplicado. Quanto menor o tempo τ mais efetivo é o filtro, pois o sistema evolui durante um período menor e a interação dipolar é promediada rapidamente. Porém há um limite devido ao pulso de $\pi/2$ que é da ordem de $5\mu\text{s}$. A medida que τ se aproxima da largura do pulso de $\pi/2$ aplicado, o próximo pulso irá carregar os efeitos devido ao anterior e isso acontece sucessivamente. Além disso, diminuindo τ , tanto (RP) quanto (MP) serão promediadas. Aumentando o valor de τ , o sistema evolui durante mais tempo sob a ação da interação dipolar, e RP não é totalmente promediada, restando depois de alguns ciclos somente a

magnetização devida a *MP* cujo acoplamento dipolar é menor devido ao rápido movimento molecular.

Figura 3.8.6 - a) Espectros de ^1H em função do tempo de filtro dipolar. b) Esquema do experimento de difusão de spins. Primeiro pulso leva a magnetização ao plano transversal e em seguida é aplicado o filtro dipolar (12 pulsos). Depois a magnetização é levada a z e durante t_m ocorre a difusão. Após o último pulso o sinal é detectado no plano xy .

Note a diferença entre efetivo e eficiência. O filtro é efetivo quando se deseja suprimir toda a interação (devido as duas componentes), e 100% eficiente quando age somente em apenas uma das componentes. Assim, o filtro pode ser aplicado n vezes (n ciclos), Figura 3.8.6-a (1 ciclo = $163.2 \mu\text{s}$, 2 ciclos = $326.4 \mu\text{s}$ e assim por diante). Aumentado o tempo de filtro, chega-se ao limite em que a eficiência é máxima, ou seja, a largura de linha do ^1H não muda. É importante lembrar que as fases dos pulsos devem ser respeitadas para que a evolução do sistema sob a interação dipolar seja suprimida. Além disso, depois de t_m é necessário que a magnetização seja levada para $+\hat{z}$ e $-\hat{z}$ alternadamente a cada aquisição.

Feita a calibração do filtro, os experimentos de difusão podem ser realizados agora como função de t_m , e com o tempo ótimo de filtro fixado. As curvas obtidas são analisadas da forma descrita na seção 3.8.2.

A baixa resolução dos espectros de ^1H pode ser a principal fonte de erros no tratamento dos dados experimentais. Como descrito anteriormente, é necessário que cada componente (*RP* e *MP*) tenham seus picos bem definidos sem sobreposição significativa do sinal devido a eles. Por isso, pode-se realizar o mesmo experimento 3.8.6-b, mas com detecção de núcleos de ^{13}C em MAS, Figura 3.8.7. Antes do período de detecção, a magnetização dos núcleos de ^{13}C é armazenada via LGCP (Lee Godburg Cross Polarization) e depois o sinal de ^{13}C é detectado (19) com desacoplamento heteronuclear DD. O desacoplamento LG é usado para minimizar os efeitos da interação ^1H - ^1H durante o CP.

Figura 3.8.7 - Experimento de difusão de spins de ^1H com detecção do sinal de ^{13}C . Após a difusão de spins de ^1H , a magnetização é transferida para os núcleos de ^{13}C via polarização cruzada e em seguida o sinal é detectado.

Nesse sentido, o sinal de ^{13}C será proporcional a magnetização do ^1H em suas proximidades, ou seja, uma pequena porção da magnetização dos núcleos de ^1H é transferida para os núcleos de ^{13}C seletivamente via CP (15). Para $t_m = 0$, o espectro de ^{13}C tem apenas o pico correspondente a fase móvel, POE (em verde) na Figura 3.8.8-a, e o espectro de ^1H é uma lorentziana estreita, em verde na Figura 3.8.8-b. Para $t_m = 10$ ms, em azul na Figura 3.8.8-a e 3.8.8-b, a fase rígida (PS) ganha magnetização devido a difusão aparecendo o seu sinal juntamente com o da carbonila no espectro de ^{13}C , e o respectivo espectro de ^1H sofre um pequeno alargamento.

Figura 3.8.8 - a) Espectros de ^{13}C em função do tempo de mistura (experimento 3.8.7). Para $t_m = 0$ somente o sinal da fase móvel (POE) aparece. Aumentando t_m , a fase rígida (PS) aparece no espectro juntamente com a carbonila. b) Monitoramento do espectro de ^1H em função do tempo de mistura. As curvas em verde, azul e vermelho em b) representam os três espectros em a).

Em $t_m = 100$ ms, curvas vermelhas em 3.8.8-a e 3.8.8-b, o processo de difusão é completo e o espectro de ^1H é composto por uma gaussiana larga na parte inferior indicando que a fase rígida está presente, o que é comprovado pelo respectivo espectro de ^{13}C .

Outro tipo de filtro que pode ser usado para a seleção da fase móvel é o MAPE (13) (do inglês *Magic And Polarization Echo*). Outra possibilidade é fazer o experimento de difusão de spins com um filtro Double Quantum (DQ), o qual seleciona a magnetização da fase rígida (7; 30), sendo conveniente o seu uso quando se dispõe de uma amostra com fração rígida muito maior do que a móvel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O copolímero tri-bloco SEBS (estireno-bloco-butadieno-bloco-estireno), cedido pelo Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani da Universidade Federal do ABC, foi escolhido como amostra padrão devido a sua estrutura bem conhecida, conforme tabela 4.1.1, com o objetivo de mostrar como obter informações morfológicas de um polímero usando as técnicas de RMN de estado sólido em baixo e alto campo. A estrutura química do SEBS é mostrada na Figura 4.1.1. Esse copolímero possui mobilidades distintas em suas cadeias moleculares, sendo um desses segmentos rígido, RP, devido ao bloco PS (*Poliestireno*) presente 32 % em peso, e outro com alta mobilidade, MP, devido ao bloco EB (*etileno butileno*) presente 68 % em peso. A morfologia do SEBS pode assumir várias formas (20), mas em nosso caso é hexagonal cilíndrica, conforme resultados de experimentos de difração de Raios-X, realizados em conjunto com o Professor Gerson Luiz Mantovani, formando cilindros de PS com diâmetro de aproximadamente 10 nm e separação estimada em 55 nm, embebidos em uma matriz de PEB.

Tabela 4.1.1- Propriedades do copolímero SEBS estudado.

Blocos poliestireno (PS)	32 % peso
Blocos poli(etileno butileno) (PEB)	68 % peso
Estrutura molecular	Hexagonal cilíndrica com formação de cilindros de PS embebidos em uma matriz de PEB
Tamanho médio dos cilindros de PS	10 nm
Tamanho médio da matriz de PEB	45 nm

Para exemplificação do método estudado foram utilizados os copolímeros di-bloco DG417 PS-POE (*Poliestireno-Polioxietileno*), DG413 PMAPEG-PS (*Poli metacrilato de*

metila Polioxietileno - Poliestireno) e tri-bloco DG401 PS-POE-PS (*Poliestireno-Polioxietileno-Poliestireno*), DG330 PMAPEG-PS-PMAPEG (*Poli metacrilato de metila Polioxietileno-Poliestireno- Poli metacrilato de metila Polioxietileno*) e DG391 PS-PMAPEG-PS (*Poliestireno- Poli metacrilato de metila Polioxietileno-Poliestireno*), Figura 4.1.1, preparadas e cedidas pelos pesquisadores da Universidade de Marselha, França, Dr. Didier Gignes e David Glé no âmbito do projeto CAPES/COFECUB coordenado no Brasil pelo Prof. Tito José Bonagamba. O estudo dessas amostras foi realizado separadamente devido as suas composições químicas. Assim, foi feita a seguinte divisão: DG401 PS-POE-PS e DG417 PS-POE que contém somente dois compostos (PS e POE) na cadeia principal e DG330 PMAPEG-PS-PMAPEG, DG391 PS-PMAPEG-PS e DG413 PMAPEG-PS que contém blocos de PMMA (*poli metacrilato de metila*) ramificado por cadeias de POE, copolimerizado com PS. Os cinco copolímeros DG's são dopados com íons de Lítio, sendo que para cada 30 átomos de oxigênio da cadeia de POE existe 1 átomo de Lítio. A estrutura química e composição física das amostras estudadas são mostradas na Figura 4.1.1.

Figura 4.1.1 - Estrutura química dos copolímeros estudados.

O copolímero DG417 possui 227 unidades de EO (*oxietileno*) e 130 unidades de S (*estireno*), e uma razão entre as massas molares $S/EO = 1,3$, e tem morfologia lamelar sendo a distância interdomínio de aproximadamente 25 nm conforme resultado de experimento prévio de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, SAXS, cedido pelos pesquisadores da Universidade de Marselha, França, Dr. Didier Gigmes e David Glé, Figura 4.1.2-a. Os outros quatro copolímeros DG's estudados não apresentam padrão de SAXS bem definido, o que pode ser ocasionado pela grande dispersão de tamanhos de domínios e desordem posicional dos mesmos. Por isso experimentos de difusão de spins foram realizados, já que a técnica não é sensível à desordem posicional, podendo fornecer dimensões médias dos domínios.

Figura 4.1.2 – Resultado de SAXS para a amostra DG417 revela morfologia lamelar e dimensão de 25 nm.

O copolímero DG401 possui 227 unidades de EO e 40 unidades de S, sendo a razão entre as massas molares $S/EO = 0,4$. O copolímero DG391 possui 20 unidades de EO para cada unidade PMAPEG e 300 unidades de S, sendo a razão entre os pesos moleculares $S/PMAPEG = 0,67$. O copolímero DG330 possui 20 unidades de EO para cada unidade PMAPEG e 230 unidades de S, sendo a razão entre as massas molares $S/PMAPEG = 0,41$. O copolímero DG413 possui 20 unidades de EO para cada unidade PMAPEG e 240 unidades de S, sendo a razão entre os pesos moleculares $S/PMAPEG = 0,47$. Esses copolímeros foram sintetizados usando o método de polimerização via radical nitróxido em solução hidroalcoólica, do inglês Nitroxide-Mediated radical polymerization in Hydroalcoholic

solutions (9), que provê um excelente controle da massa molar de cada copolímero que são obtidos com polidispersividade muito próxima de 1, o que significa que os tamanhos das moléculas formadas é bem definido, tendo poucas variações (1; 17).

Todas as medidas experimentais foram realizadas com amostras sólidas em forma de filmes.

Os experimentos de RMN de baixo campo foram realizados em um espectrômetro BRUKER que opera em uma frequência de 20 MHz, e é equipado com unidade VT possibilitando variar a temperatura da amostra entre -150 °C e +150 °C. As sequências de pulsos foram implementadas pelo estudante de doutorado Márcio Fernando Cobo do grupo de RMN do Instituto de Física de São Carlos-USP. Os experimentos foram realizados utilizando pulsos de $\pi/2$ de 3,2 μs e π de 6,4 μs para o ^1H e atenuação de 6 db, recycle delay de 1 s. Os experimentos de difusão de spins foram realizados usando um filtro dipolar para obter o sinal devido aos prótons com maior mobilidade na amostra. O tempo entre pulsos usado para o filtro dipolar foi $\tau = 16 \mu\text{s}$ sendo o tempo de filtro 0,5 ms o suficiente para o estudo do fenômeno, e o tempo de mistura t_m variando de 0 a 400 ms, as aquisições dos FID's foram feitas depois de um tempo morto de 11 μs . Também foi feita a aquisição do sinal FID com eco MSE com tempo de eco de 85 μs , e os experimentos envolvendo o uso da IL foram adquiridos estroboscopicamente com eco MSE com tempo de eco de 85 μs .

Os experimentos de RMN de Alto Campo foram realizados em um espectrômetro Varian-Inova de 9,4 Tesla, cujas frequências de ressonância do carbono e hidrogênio são respectivamente 100,5 MHz e 400 MHz, utilizou-se uma sonda de dupla ressonância de 7 mm, equipada de um sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, com estabilidade de ± 2 Hz, e com possibilidade de variação de temperatura em uma faixa de -50°C até 100°C. Espectros foram adquiridos usando técnica de CPMAS com rotação da amostra de 4,75 kHz utilizando pulsos de $\pi/2$ para ^1H de 4,5 μs , tempo de contato de 1ms, tempo de espera entre aquisições de 3s, amplitude de rádio frequência durante a polarização cruzada de $\omega_1/2\pi = 40$ kHz e desacoplamento heteronuclear de ^1H do tipo TPPM de $\omega_2/2\pi = 60$ kHz. Nos experimentos de difusão de spins de ^1H o tempo entre pulsos usado

para o filtro dipolar foi $\tau = 16 \mu\text{s}$ e o tempo de mistura t_m variando de 0 a 2 s, as aquisições dos FID's foram feitas depois de um tempo morto de $6 \mu\text{s}$.

5 MÉTODO DE DIFUSÃO DE SPINS NA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE COPOLÍMEROS EM BLOCO

A técnica de Difusão de Spins, cujo princípio foi discutido na seção 3.8, é bem conhecida por pesquisadores da área de RMN e é comumente aplicada em conjunto com outras técnicas experimentais para o estudo da morfologia e dinâmica de compostos poliméricos. No entanto, não se trata de uma técnica de aplicação direta, pois existem vários detalhes experimentais que devem ser entendidos para que os parâmetros relevantes sejam corretamente ajustados para garantir o bom desempenho da técnica. Como um dos objetivos desta dissertação é exatamente desenvolver o know-how necessário para a aplicação da técnica de difusão de spins, incluindo o conhecimento das limitações inerentes à mesma, antes de aplicar a técnica ao sistema de interesse, será apresentado um estudo em um sistema conhecido, a fim de vislumbrar as dificuldades experimentais e checar a confiabilidade da metodologia. Além disso, aproveitaremos esta parte para comparar a técnica quando aplicada em campos magnéticos de 9,4 T, Alto Campo, e 0,5 T, Baixo Campo, enfatizando as características importantes em cada caso. O uso dos experimentos de difusão de spins em Baixo Campo é relativamente recente (31), mas bastante promissor, já que requer equipamentos mais simples e baratos.

5.1 Difusão de Spins em Campo Magnético de 9,4 T, Alto Campo

Nesta parte, será mostrado o procedimento experimental usado para a quantificação dos domínios de segmentos moleculares (que é a principal quantidade em interesse quando se realiza um experimento de difusão de spins) formados em um copolímero tri-bloco. Como já

discutido na seção 3.8 para realização dos experimentos de difusão de spins é necessário conseguir separar o sinal da fase rígida do da fase móvel. No caso de aquisição de ^1H , o maior obstáculo encontrado em alto campo é a baixa resolução dos espectros, a qual dificulta a separação, ou melhor, a distinção entre as fases rígida e móvel. Essas dificuldades, assim como a metodologia para a determinação do tamanho de domínios, serão enfatizadas para amostra SEBS, a qual tem cerca de 30% de prótons rígidos devido às cadeias de *poliestireno* (PS) e aproximadamente 70% de prótons móveis devido às cadeias de *etileno de butadieno* (EB). Essa amostra foi escolhida para esse estudo devido ao seu comportamento no que se refere à separação de fases ser bem conhecida.

5.1.1 Preparação: Estabelecimento das Condições Físicas para a realização do Experimento

Antes de realizar um experimento de difusão de spins é imprescindível que se tenha um conhecimento prévio do comportamento da amostra em estudo, como por exemplo, massa, composição química, temperaturas de transições termodinâmicas... . Este último é importante para que o experimento seja realizado na temperatura em que se tem o melhor contraste entre as fases rígida (RP) e móvel (MP), ou seja, deve ser garantido que naquela temperatura as quantidades RP e MP sejam bem distinguíveis experimentalmente. Em Alto Campo, isso pode ser determinado pelo comportamento do espectro de ^1H como função da temperatura. Em temperaturas abaixo das transições vítreas dos dois componentes, todos os seguimentos moleculares estão rígidos e o espectro é composto por uma linha larga (~ 50 kHz). À medida que a temperatura da amostra é aumentada, uma fração da amostra (MP) ganha mobilidade, dando origem ao aparecimento de uma linha estreita e permitindo distinguir entre o sinal das fases móvel e rígida. Neste sentido, quando a distinção entre os dois sinais é a melhor possível (maior contraste), será a temperatura adequada para realização

do experimento de difusão de spins. Essa situação pode ser obtida experimentalmente deconvoluindo o espectro em dois componentes. Se a composição do copolímero (quantidade de segmentos em cada componente) for conhecida, quando a deconvolução espectral resultar na quantidade RP e MP conhecida previamente, esta será a temperatura ótima para se realizar os experimentos. A Figura 5.1.1-a mostra o espectro de ^1H do SEBS.

Figura 5.1.1 – a) Espectro de ^1H à temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$). b) Estrutura química do SEBS. No centro a composição molecular móvel MP. Nas extremidades do copolímero, o composto rígido RP devido ao poliestireno.

A deconvolução do espectro de ^1H , Figura 5.1.1, resulta em uma gaussiana e uma lorentziana com respectivas larguras de 37 kHz e 2 kHz. As frações RP e MP resultante da deconvolução espectral são respectivamente 0,28 e 0,72, que é aproximadamente a composição especificada da amostra. Assim, o SEBS possui bom contraste entre RP e MP e a princípio os experimentos de difusão de spins podem ser realizados à temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$).

Depois de obter a temperatura em que haja um bom contraste entre os segmentos RP e MP, a próxima etapa experimental é a calibração do filtro dipolar, cuja funcionalidade foi discutida na seção 3.8.3.

5.1.2 Calibração do Tempo de Filtro Dipolar

A importância da calibração do tempo de filtro se dá ao fato de que as duas fases do copolímero devem estar separadas para o início de um experimento de difusão de spins, ou seja, no caso do filtro dipolar usado aqui, deve-se garantir que após a aplicação do filtro, somente a magnetização devida aos segmentos moleculares móveis MP esteja polarizada.

A Figura 5.1.2-a mostra os espectros de hidrogênio obtidos para o SEBS como função do tempo de filtro. O experimento mostra a perda de intensidade da linha gaussiana larga na parte inferior do espectro de ^1H conforme o tempo de filtro dipolar aumenta. Para tempo de filtro maior que $350\ \mu\text{s}$ nenhuma mudança considerável ocorre no espectro, ou seja, quase toda a fase rígida foi filtrada.

Figura 5.1.2 – a) Espectro de ^1H em função do tempo de filtro dipolar. b) Sequência de pulsos do experimento de difusão de spins.

A escolha do tempo de filtro de $500\ \mu\text{s}$ garante somente a polarização MP para iniciar o processo de difusão. Para tanto, foi utilizado um tempo entre pulsos $\tau = 16,4\ \mu\text{s}$ e dois ciclos de filtro. Assim, conforme Figura 5.1.2-b, após dois ciclos de filtro a magnetização devida a MP é armazenada paralelamente a $\vec{B}_0$ e o processo de difusão dos segmentos móveis de etileno-butadieno para os segmentos rígidos de estireno ocorre durante t_m .

5.1.3 O Experimento de Difusão de Spins

Com a temperatura e tempo de filtro ajustados, o experimento de difusão de spins consiste da variação de um único parâmetro, o tempo de mistura t_m . Vale lembrar que inicialmente as curvas de difusão de spins, conforme discutido na seção 3.8.2, variam linearmente com $\sqrt{t_m}$, e por isso é conveniente variar esse parâmetro no experimento de modo que a diferença entre a raiz quadrada de dois tempos consecutivos seja sempre constante, ou seja, $\sqrt{t_{m1}} - \sqrt{0} = K$, $\sqrt{t_{m2}} - \sqrt{t_{m1}} = K$, $\sqrt{t_{m3}} - \sqrt{t_{m2}} = K, \dots$, onde K assume algum valor real. Dessa forma, os pontos do gráfico da intensidade de difusão *versus* $\sqrt{t_m}$ estarão igualmente espaçados facilitando a visualização do resultado experimental. Outro fato que se deve atentar é o efeito do tempo de relaxação T_1 , o qual será discutido na próxima seção. Assim como veremos, é necessário ter informações sobre o tempo de relaxação spin-rede T_1 . Um experimento para obter o valor de T_1 pode ser realizado deixando o filtro dipolar da Figura 5.1.2-b desligado, resultando na magnetização total RP + MP. Assim, variando o tempo de mistura, a relaxação ocorrerá, visto que ambos os segmentos RP e MP estão polarizados inicialmente. O resultado obtido experimentalmente é mostrado na Figura 5.1.3.

Figura 5.1.3 – a) Curva de difusão de spins do copolímero SEBS obtida experimentalmente. b) Curva de decaimento obtida experimentalmente para a determinação do tempo de relaxação T_1 .

Como a amostra SEBS em estudo tem sua maior fração molar móvel, sendo o contraste entre as fases móvel e rígida razoavelmente grande, é possível considerar o sinal da fase rígida apenas como uma linha de base, considerando então que a curva de difusão é formada pela intensidade das linhas estreitas do espectro de ^1H como função de t_m , como na Figura 5.1.3-a. Este tratamento é mais simples do que a deconvolução espectral em função de

t_m , que deve ser realizada quando a quantidade de segmentos rígidos predominar. O decaimento da curva de difusão de spins, Figura 5.1.3-a, tem intensidade nula para tempos de mistura longos. Isso acontece devido ao decaimento devido à relaxação T_1 que se sobrepõe ao decaimento devido à difusão de spins. A curva ideal de difusão de spins (sem o efeito da relaxação) discutido na seção 3.8.2 (Figura 3.8.5), formaria um patamar de intensidade constante indicando que o processo de difusão está completo. O tempo de relaxação médio $T_1 = 497$ ms foi obtido através do ajuste do decaimento obtido na Figura 5.1.3. Neste caso, o experimento é realizado sem o filtro dipolar, fazendo com que não haja difusão de spins e, portanto, o único decaimento observado será devido à T_1 .

Até agora, o que se pode afirmar é que o copolímero SEBS de fato possui uma separação de fases, fato evidenciado pela calibração do filtro, onde a linha gaussiana perde intensidade e também quanto à existência dos efeitos da relaxação evidenciados pela Figura 5.1.3. Assim, além de toda a preparação experimental, os resultados obtidos ainda devem ser tratados cuidadosamente de forma obter a uma quantificação verdadeira dos tamanhos de domínios formados.

5.1.4 Processamento dos Resultados

Como vimos na seção 3.8.2, para determinar o tamanho dos domínios é preciso conhecer os coeficientes de difusão do sistema em estudo. Para isso, as larguras de linha $\Delta\nu_{1/2}^G = 37$ kHz e $\Delta\nu_{1/2}^L = 2$ kHz determinadas pela deconvolução do espectro de ^1H são usadas nas equações 3.18. Usando os valores de $\langle r^2 \rangle_{PS} = 0,58$ nm (13), $D_{RP} = 0,27$ nm²/ms. O parâmetro de corte $\alpha = 200$ foi usado, valor para o qual a contribuição da linha lorentziana é desprezível. Assim, o coeficiente de difusão da fase móvel calculado foi $D_{MP} = 0,17$ nm²/ms aproximadamente, isto usando $\langle r^2 \rangle_{EB} = 0,50$ nm (13). O método da equação 3.18.2 foi usado, com $T_2 = 1,04$ ms, à temperatura ambiente (~ 27 °C), obtido via experimento de

CPMG. O resultado obtido foi $D_{MP} = 0,25 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Comumente na literatura é usado o coeficiente de difusão para o PS, $D_{RP} = 0,8 \text{ nm}^2/\text{ms}$, determinado através da combinação de experimentos de SAXS e difusão de spins por Spiess et al (45). O uso deste valor se justifica pelo fato do PS se tratar de um polímero extremamente rígido, de modo que não se espera que o coeficiente de difusão de spins dos ^1H varie apreciavelmente de um sistema para outro (45). Além disso, o cálculo do coeficiente de difusão via largura de linha para segmentos muito rígidos é bastante questionável, já que o rápido decaimento do sinal faz com que a quantificação exata da largura de linha seja prejudicada devido ao tempo morto do espectrômetro. O valor do coeficiente de difusão da fase móvel também possui discrepâncias na literatura, os quais são de aproximadamente 0,1 a 0,3 nm^2/ms . No entanto, neste caso as discrepâncias podem ser devido às diferenças no grau de mobilidade da MP em diferentes sistemas. Sendo assim, para identificar o melhor método para determinação dos coeficientes de difusão quantificaremos as dimensões dos domínios do SEBS usando os coeficientes de difusão da MP calculados pela largura de linha e por T_2 e da RP determinados pela largura de linha e encontrado na literatura. Comparando, com as dimensões dos domínios obtidos por SAXS, avaliamos assim o método que utilizaremos para determinar os coeficientes de difusão daqui em diante.

Sabendo-se os coeficientes de difusão, é necessário o conhecimento prévio do tipo de domínio formado pelo SEBS. É sabido que esse composto forma domínios cilíndricos de PS embebidos numa região amorfa de etileno-butadieno, e sendo assim, a difusão de spins efetivamente ocorre de forma bidimensional ($\varepsilon = 2$). Então, basta saber o valor do intercepto $\sqrt{t_m^{s,o}}$ para determinar o tamanho do domínio do segmento móvel formado, de acordo com a equação 3.17. Como visto anteriormente, a curva de difusão da Figura 5.1.3-a está sujeita aos efeitos de relaxação. O valor do intercepto obtido através daquela curva dá uma idéia do tamanho dos domínios formados. Entretanto como veremos o efeito da relaxação pode sobreestimar o tamanho dos domínios.

Pode-se definir o tempo característico de difusão como sendo a razão $\frac{d^2}{D}$, onde d é o tamanho do domínio e D é o coeficiente efetivo de difusão. Assim, para $\frac{T_1 D}{d^2} \sim 1$, caso do copolímero SEBS para Alto Campo onde $T_1 \approx 500 \text{ ms}$, o efeito da relaxação não pode ser

desprezado. Não obstante, os efeitos de T_1 podem ser minimizados, ou mesmo suprimidos, pela divisão da curva de difusão de spins por e^{-t_m/T_1} , que é o fator esperado de decaimento da curva devido ao efeito de T_1 . O resultado é a curva formada pelos pontos circulares mostrados na Figura 5.1.4. Neste caso o patamar de intensidade formado está em concordância com as características da amostra, ou seja, 70% de segmentos móveis. Nota-se ainda uma pequena diferença entre os valores dos interceptos $\sqrt{t_m^0}$ das curvas sem e com o efeito da relaxação, evidenciando esse efeito.

Figura 5.1.4 – a) Curva de difusão de spins do copolímero SEBS obtida experimentalmente em Alto Campo.

Um resumo dos resultados usando os diferentes coeficientes de difusão obtidos, como discutido na seção 3.8.2, e tomando os valores encontrados na literatura é mostrado na tabela 5.1. A diferença entre os resultados se deve a discrepância entre os valores obtidos para os coeficientes de difusão.

Estruturas cilíndricas hexagonais com domínios aleatoriamente arranjados apresentam picos de SAXS nas razões $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}$ correspondentes as distâncias dos planos (100), (200), (110), (210) e (300) do sistema hexagonal, como mostrado na Figura 5.1.6-b. Assim, d_{100} é equivalente a distância interlamelar entre os dois planos mais próximos na rede, e D_c é a distância centro a centro entre os domínios cilíndricos de PS. A Figura 5.1.5-a mostra os picos de difração do SEBS sugerindo a estrutura cilíndrica hexagonal.

A morfologia desse tipo de polímero estudado aqui é bem conhecida por outros métodos experimentais (26). Pode-se dizer que os domínios de segmentos rígidos formados são cilindros de diâmetro aproximadamente igual a 9,1 nm embebidos em uma região amorfa de

tamanho 46,3 nm de acordo com os resultados de difusão de spins. Os resultados de SAXS sugerem que a distância entre os cilindros de PS é 65,4 nm. Esse tipo de morfologia com cilindros de PS pode tornar um pouco confusa a comparação dos resultados de RMN e SAXS.

Tabela 5.1.1- Tamanhos de domínios obtidos em Alto Campo.

Coeficientes de Difusão (nm²/ms)	d_{MP} (nm)	d_I (nm)
$D_{MP} = 0,25$ (Calculado usando T_2) $D_{RP} = 0,27$ (Calculado pela Largura de Linha)	36,8	44,0
$D_{MP} = 0,17$, $D_{RP} = 0,27$ (Calculados pela Largura de Linha)	33,2	39,7
$D_{MP} = 0,25$ (Calculado usando T_2) $D_{RP} = 0,8$ referência (39)	46,3	55,4

De fato, se a morfologia do polímero em questão fosse lamelar, a distância interdomínio d_I determinado via RMN seria igual a d_{100} obtido pelo SAXS, pois tanto os segmentos cristalinos quanto os amorfos teriam uma periodicidade unidimensional. Entretanto, para morfologia cilíndrica, o tratamento dado via RMN prevê a distância d_I entre cilindros amorfos, diferentemente do D_C que é a distância entre os cilindros formados por segmentos rígidos, como mostra a Figura 5.1.5-b. Seguindo esse modelo, Figura 5.1.5-b, o tamanho d_I determinado via RMN deve ser comparado à distância entre os planos de difração d_{100} obtida através do SAXS, a saber, **$d_{100} = 56,6$ nm**, muito próximo do obtido na tabela 5.1.1. Uma pequena discrepância entre esses valores pode ocorrer se o sistema possui desordem de longo alcance (que não é o caso do SEBS), pois o método de Difusão de Spins leva em conta o ensemble, resultando assim em um valor médio, enquanto que o SAXS deve ser mais afetado por essas desordens.

Em Alto Campo, uma fonte de erro pode ser a aproximação feita em relação ao sinal detectado ser devido somente a MP, mas geralmente o pico da lorentziana é de fato o pico do

espectro de ^1H quando a composição de prótons é majoritariamente móvel. Outro fator de discrepância pode ser a existência de uma interface móvel ou rígida, as quais não foram levadas em conta.

Figura 5.1.5 – a) SAXS do copolímero SEBS. b) Modelo de estrutura HCP. Os cilindros amarelos representam os domínios de PS envolvidos por uma interface na cor laranja. Os círculos em verde representam o PB amorfo.

5.2. Difusão de Spins em Campo Magnético de 0,5 T, Baixo Campo

RMN de Alto Campo é um método muito aplicado atualmente devido a sua confiabilidade e, o avanço dos equipamentos, no sentido de que cada vez se consegue campos mais altos e sondas bem equipadas, faz com que esta técnica seja uma poderosa ferramenta para a solução de problemas relacionados à Física, Química e outras ciências. Por outro lado, RMN de Baixo Campo vem crescendo e se tornando uma área de pesquisa independente e, a inabilidade de se obter informações sobre efeitos dependentes do campo, por exemplo, deslocamento químico, implica no uso do equipamento para o estudo dirigido a interações independentes do campo, como a interação dipolar. A aplicação mais comum é na

relaxometria, que tem como objetivo detectar diferentes tipos de relaxação em um dado composto (34).

O fenômeno de difusão de spins depende do acoplamento dipolar, que por sua vez não depende do campo. Assim, a difusão de spins pode ser estudada em Baixo Campo investigando as diferenças de T_2 entre as duas fases, por exemplo, a fase polimérica com alta mobilidade, MP, apresenta T_2 mais longos, enquanto que a fase de baixa mobilidade, RP, relaxa rapidamente devido ao forte acoplamento dipolar.

Nesta parte do trabalho, a técnica de difusão de spins foi aplicada em Baixo Campo para investigar a viabilidade do seu uso para se obter informações sobre o tamanho de domínios formados pelos segmentos moleculares. Assim como em Alto Campo, mostraremos todo o caminho experimental realizado.

5.2.1 Preparação: Estabelecimento das Condições Físicas para a realização do Experimento

Na seção 5.1 já foi discutido a importância da fase de preparação experimental para a realização do experimento de difusão de spins. Analogamente, agora para Baixo Campo, todo o tratamento experimental é feito no domínio do tempo, e a procura pela temperatura de melhor contraste pode ser investigada pela aquisição do sinal de ^1H , como discutido na seção 3.1, como função da temperatura. Na Figura 5.2.1-a, a intensidade do FID em $-40\text{ }^\circ\text{C}$ decai rapidamente a zero, indicando que o sistema está rígido. À medida que aumenta a temperatura, o decaimento do FID se torna mais lento, e a partir da temperatura ambiente ($\sim 27\text{ }^\circ\text{C}$) nota-se que existe um decaimento inicial mais acentuado, e após $30\text{ }\mu\text{s}$ o sinal decai lentamente, apontando para a separação das duas fases do SEBS, Figura 5.2.1.

Figura 5.2.1 – a) Decaimentos do sinal de ^1H como função da temperatura. b) Ampliação da parte inicial dos decaimentos mostrados em a).

Em temperaturas mais altas, 40 °C e 60 °C, o decaimento do FID praticamente não muda em relação a temperatura ambiente (~ 27 °C). Então, como esperado, os experimentos podem ser realizados à temperatura ambiente.

5.2.2 Calibração do Tempo de Filtro Dipolar

Como discutido na seção 5.2.1, em Baixo Campo a separação das fases pode ser vista através do sinal FID. Assim, aplicando o mesmo filtro dipolar usado em Alto Campo, espera-se que o sinal seja filtrado como naquela situação. De fato, à medida que aumenta o tempo de filtro, o decaimento inicial acentuado devido a RP tende a sumir e, para 500 μs de filtro, somente o decaimento mais lento MP aparece no sinal adquirido, indicando que a fase rígida não está polarizada, restando somente magnetização devida à fase móvel.

Assim como em Alto campo, o tempo de filtro ótimo para a realização do experimento de difusão de spins é de 500 μs , o que é razoável de se esperar já que a interação dipolar não depende do campo.

Figura 5.2.2 – Calibração do filtro dipolar em Baixo Campo. Para 500 μs é observado somente o decaimento mais lento devido a MP.

5.2.3 O Experimento de Difusão de Spins

Como discutido na seção 5.1.3, depois da fase de preparação e calibração do filtro dipolar, o experimento de difusão consiste de variar o tempo de mistura, e aqui, em Baixo Campo, a variação desse parâmetro foi feita da mesma forma que em Alto Campo e com o mesmo objetivo.

Em Baixo Campo, a curva de difusão não pode ser obtida diretamente, como na Figura 5.1.3-a para Alto Campo, no sentido de que tomar a intensidade do FID não é o análogo a tomar a intensidade do espectro de ^1H . O tratamento da curva de difusão será dado na próxima seção. Outro problema é o tempo de relaxação T_1 . A relaxação em Baixo Campo ocorre muito mais rápido do que em Alto Campo, limitando o tempo de mistura a valores menores, devido perda de polarização. A saber, em Alto Campo foi possível variar t_m de 0 a 2 segundos, enquanto que em Baixo Campo t_m assumiu o valor máximo de 400 milisegundos. Além disso, o tempo morto de 11 μs , no espectrômetro utilizado neste trabalho, faz com que parte do sinal devido à parte rígida seja parcialmente perdido, ocasionando erros indesejáveis. O problema da relaxação é um pouco mais complicado de se tratar, mas a questão do tempo morto foi resolvida aplicando um eco MSE (42) antes de adquirir o sinal e, devido a sua habilidade de refocalizar a interação dipolar, possibilitou a aquisição de todo o sinal de RMN.

A Figura 5.2.3-a mostra o decaimento inicial dos FID's, apenas 200 μ s de aquisição, que é o suficiente para mostrar os decaimentos devido às duas fases poliméricas. Inicialmente, $t_m = 0$, apenas a componente MP é mostrada na Figura 5.2.3-a. À medida que t_m aumenta, a componente RP cresce e o início do FID toma uma forma gaussiana. O experimento para obter o valor de T_1 , Figura 5.2.3-b foi realizado da mesma maneira feita em Alto Campo, sem o filtro dipolar, resultando na magnetização total RP + MP, e dessa forma não ocorre difusão de spins e o decaimento observado é devido à relaxação.

Figura 5.2.3 – a) Experimento de difusão de spins. FID's adquiridos em função de t_m . b) Decaimento devido a relaxação longitudinal.

Vale lembrar que o tempo de relaxação do FID não é igual a T_2 (tempo de relaxação transversal). Uma maneira de tratar os dados seria realizar os experimentos de difusão de spins com a aquisição do sinal através de um experimento de CPMG ao invés do FID (19). Entretanto, assim como a relaxação T_2 , o decaimento do FID sofre a influência da interação dipolar, como discutido na seção 5.2.1 na análise dos FID's *versus* Temperatura. Assim, o fenômeno pode ser tratado usando as diferenças no decaimento do próprio FID.

5.2.4 Processamento dos Resultados

Para o tratamento dos FID's obtidos no experimento de difusão de spins, Saalwachter et. all (31) propuseram a seguinte função de ajuste:

$$\frac{\text{FID}(t)}{\text{FID}(0)} = f_r e^{-\left(\frac{t}{T_r}\right)^2} + (1 - f_r) e^{-\left(\frac{t}{T_m}\right)^{v_m}}, \quad (5.1)$$

onde f_r é a porção cristalina (RP) contida na amostra e $(1 - f_r)$ a fração amorfa (MP), T_r e T_m são as constantes de decaimento do FID devido a RP e MP respectivamente, e v_m indica o quanto o decaimento é côncavo ($v_m < 1$) ou convexo ($v_m > 1$).

Posteriormente, fora introduzido na equação 5.1 um termo devido à interface rígida (30), e a função de ajuste usada para obter os pontos da curva de difusão é dada por:

$$\frac{\text{FID}(t)}{\text{FID}(0)} = f_r(1 - f_{ri}) e^{-\left(\frac{t}{T_r}\right)^2} + f_r f_{ri} e^{-\left(\frac{t}{T_{ri}}\right)^{v_{ri}}} + (1 - f_r) e^{-\left(\frac{t}{T_m}\right)^{v_m}}. \quad (5.2)$$

Na equação 5.2 a fração de interface rígida f_{ri} tem um tempo de decaimento característico T_{ri} , e v_{ri} indica a forma com que ele ocorre. O ajuste das curvas da Figura 5.2.3 foram feitos para um tempo de aquisição de 200 μs , pois para tempos mais longos o FID toma uma forma complexa e isso depende de fatores como a inomogeneidade do campo ou a própria inomogeneidade da amostra. À medida que o processo de difusão se estabelece, o início do FID toma uma forma gaussiana, como sugerido na Figura 5.2.3-a, devido ao forte acoplamento dipolar, ao qual é atribuído o primeiro termo da equação 5.2. A Figura 5.2.4 mostra a curva de difusão resultante dos ajustes dos FID's adquiridos em função de t_m . O tempo de decaimento da fase rígida foi estimado em $T_r \approx 16 \mu\text{s}$, enquanto que $T_{ri} \approx 22 \mu\text{s}$. Os valores de $v_m = 1,23$ e $v_{ri} = 0,76$ encontrados para o ajuste dos FID's sugerem que a fase móvel possui uma forma convexa e esta decai com o tempo $T_m \approx 560 \mu\text{s}$, enquanto que a interface rígida tem uma linha côncava.

Figura 5.2.4 – Curva de difusão de spins obtida em Baixo Campo (pontos quadrado). Os pontos circulares correspondem a tentativa de remover o efeito da relaxação da curva de difusão.

A curva de difusão de spins resultante, Figura 5.2.4, mostra claramente os efeitos da relaxação, já que um patamar com intensidade em torno de 0,7 (devido a MP) deveria se formar. Os pontos circulares em vermelho no gráfico ilustram uma tentativa de minimizar os efeitos de T_1 com a divisão da curva de difusão por e^{-t_m/T_1} , e como se pode ver esse procedimento não funciona nesse caso. De fato, esse tratamento só é bom para tempos de relaxação consideravelmente maiores que o tempo característico de difusão. O tempo de relaxação determinado nas Figuras 5.1.3-b e 5.2.3-b correspondem ao valor médio de T_1 , no sentido de que cada fase polimérica possui T_1 diferentes, o que está associado aos diferentes graus de mobilidade de cada fase. Assim, o decaimento T_1 deve ter duas componentes, e para $\frac{T_1 D}{d^2} \sim 0.1$, caso do Baixo Campo, a diferença entre os tempos de relaxação longitudinal de RP e MP devem ser levadas em conta. Os tempos de relaxação T_1 de RP e MP podem ser determinados por um experimento de Saturação e Recuperação (23) precedido pela aplicação de um filtro dipolar, obtendo T_1 devido a MP, e precedido pela aplicação de um filtro DQ, obtendo T_1 devido a RP. Entretanto, os ajustes ainda são problemáticos, como mostra a referencia (31). Uma maneira de tratar esse problema é resolver a equação de difusão computacionalmente incluindo os efeitos de relaxação, mas não o faremos aqui, já que o objetivo dessa seção é apenas apontar as dificuldades da aplicação da técnica em baixo campo, deixando uma análise mais detalhada para trabalhos futuros.

Para a quantificação do tamanho dos domínios, foram usados os coeficiente de difusão $D_{RP} = 0,8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ que é bem aceito para o PS, e $D_{MP} = 0,25 \text{ nm}^2/\text{ms}$ calculado

anteriormente pelo valor de T_2 da fase móvel. Os valores dos tamanhos de domínios calculados a partir da curva de difusão da Figura 5.2.4 são: $d_{MP} = 37,6$ nm e $d_I = 45,0$ nm.

5.2.5 Comparação com os resultados de Alto Campo

A curva de difusão obtida em Baixo Campo, Figura 5.2.4, sugere que existe uma interface rígida relativamente grande indicada pelo tamanho convexo inicial da curva (que vai de $\sqrt{t_m} = 0$ até $\sqrt{t_m} = 6 \text{ ms}^{1/2}$ aproximadamente). De acordo com os resultados de Alto Campo, Figura 5.1.4, esse fato não é apontado. A função de ajuste possui vários parâmetros e torna-se vulnerável a erros indesejáveis, visto que existem várias combinações desses parâmetros que reproduzem bem o resultado experimental, e de forma aparentemente coerente de acordo com as características da amostra. De acordo com o resultado de Alto Campo, possivelmente a interface pode não ser totalmente rígida, ou mesmo ser desprezível para o processo, visto que a fração rígida é pequena comparada a móvel.

Os problemas da relaxação são particularmente difíceis de serem resolvidos para Baixo Campo, e o tratamento dos dados torna-se vulnerável a erros. Em Alto Campo os efeitos da relaxação podem ser minimizados conhecendo-se o T_1 médio do sistema. Assim, a confiabilidade do equipamento de Alto Campo ainda é maior no que diz respeito à técnica de difusão de spins, e a caracterização dos outros copolímeros estudados neste trabalho será feita nele.

5.3 Difusão de Spins com uso da Transformada de Laplace Inversa (IL) em Baixo Campo

Como discutido anteriormente, quando o sistema de spins é tirado da situação de equilíbrio ele fica sujeito ao fenômeno da relaxação, que é descrito por decaimentos observados em RMN. Os tempos de relaxação carregam informações sobre a dinâmica molecular e, como discutido na seção 5.2, as diferenças de T_2 são responsáveis pela seleção das fases poliméricas para se obter informações sobre a difusão de spins. Em geral, para polímeros compostos quimicamente por blocos de diferente mobilidade, como os estudados nessa dissertação, o decaimento T_2 obtido, por exemplo, através de um experimento de CPMG possui não só uma componente exponencial devido à fase móvel, mas também uma componente gaussiana que é devido à fase rígida. O objetivo do uso da transformada de Laplace Inversa, IL, é ir do domínio do tempo entre ecos para o domínio do tempo de relaxação transversal, determinando diretamente as distribuições de T_2 (5), assim como o uso da transformada de Fourier determina as frequências de grupos químicos distintos em Alto Campo. Assim, com o uso da IL é possível tratar de uma maneira mais elegante os experimentos realizados em Baixo Campo. A IL utilizada neste trabalho conta com apenas um núcleo exponencial, ou seja, é possível fitar apenas distribuições com decaimentos exponenciais (5). Com a aquisição de um FID simplesmente não seria possível o uso da IL devido sua inabilidade de ajuste para este tipo de decaimento. Ao invés de experimentos de CPMG, que consiste de ecos de spins com trem de pulsos de π , foram realizados experimentos com trem de ecos MSE (MSE estroboscópico), como discutido na seção 3.2, o qual refocaliza a interação dipolar, minimizando o efeito do decaimento inicial da função gaussiana, possibilitado que a Transformada de Laplace Inversa com núcleo exponencial seja utilizada mesmo que ainda de forma aproximada.

A IL foi usada como uma nova proposta para o tratamento da técnica de difusão de spins sendo o programa e método utilizado desenvolvido pela pelo Dr. Y-Q.Song da empresa Schlumberger-Doll Research Center a qual nos forneceu a autorização de uso. Apesar dos problemas citados acima, a técnica mostrou grande potencial, mas são necessários mudanças no núcleo para que ele possa ser utilizada em problemas de aplicação. Fica a expectativa do aperfeiçoamento desse método para o futuro, principalmente no que diz respeito à utilização de núcleos mais apropriados. Para isso o grupo está iniciando uma colaboração com o Dr. Marcel d'Euridice e Prof. Tito José Bonagamba, onde pretende utilizar um método desenvolvido pelos mesmos que permite usar núcleos duplos (gaussiano e exponencial) no processamento. Nas próximas seções, será discutido o procedimento experimental usado e os testes realizados para testar as perspectivas de utilização do método.

5.3.1 Preparação Experimental

Antes de dar o tratamento experimental para o SEBS, mostraremos os compostos polibutadieno e poliestireno em experimentos MSE estroboscópico, somente para o esboço da distribuição dos tempos de relaxação dos compostos separadamente, ilustrando os efeitos esperados por estes segmentos no copolímero SEBS. Comumente os tempos de relaxação T_2 são determinados por experimentos de CPMG. Aqui, também iremos denotar por T_2 o tempo de relaxação obtido pelos experimentos de eco MSE estroboscópico, porém deve-se fazer distinção entre os resultados obtidos por CPMG, onde não há refocalização da interação dipolar e portanto os ecos são fortemente atenuados pela presença da interação dipolar residual, como mostra a Figura 5.3.1.

Figura 5.3.1 - Aquisição de trem de ecos por experimentos de CPMG e MSE Estroboscópico. a) Polibutadieno. b) SEBS.

Mesmo que o trem de ecos seja adquirido para o Polibutadieno puro, que tem alta mobilidade, os decaimentos da Figura 5.3.1-a evidencia o acoplamento dipolar residual devido à dinâmica não isotrópica. O processo semelhante ocorre para o SEBS, Figura 5.3.1-b.

Para o poliestireno, a distribuição T_2 assume um valor médio de $300\ \mu\text{s}$, mostrando ser um composto rígido comparado ao polibutadieno que tem o valor médio de T_2 em torno de 30 ms, Figura 5.3.2-a.

Figura 5.3.2 - Experimentos em Baixo Campo. a) Distribuição de T_2 obtida através da IL dos decaimentos obtidos experimentalmente mostrados em b) dos compostos puros *poliestireno* e *polibutadieno*. b) O ajuste, curvas contínuas, mostra-se muito bom para os pontos experimentais.

Mostraremos como obter as condições de temperatura de melhor contraste através de experimentos realizados em Baixo Campo com a amostra SEBS com o uso da IL. O método consiste em obter as curvas de relaxação no domínio do tempo, usando o experimento eco MSE com aquisição estroboscópica, como função da temperatura, e resolver estas curvas com a IL, ou seja, ir para o domínio de T_2 .

A Figura 5.3.3-a mostra todas as curvas obtidas em escala real do experimento. Para baixas temperaturas, abaixo de $-20\ ^\circ\text{C}$, a distribuição de T_2 é dominada predominantemente por tempos de relaxação curtos ($\sim 100\ \mu\text{s}$), e nesta situação os segmentos moleculares contidos na amostra executam movimentos lentos, existindo apenas a fase rígida. À medida que a temperatura aumenta, acima de $0\ ^\circ\text{C}$, as moléculas ganham mobilidade e a distribuição é deslocada para a direita (T_2 maiores).

À temperatura de $20\ ^\circ\text{C}$ começa-se a observar uma distribuição com duas curvas separadas centradas em $250\ \mu\text{s}$ e 2 ms. Aumentando a temperatura, acima dos $25\ ^\circ\text{C}$, o pico em $250\ \mu\text{s}$ permanece estático e o pico em 2 ms continua deslocando para a direita, e em $30\ ^\circ\text{C}$ (linha mais espessa, Figura 5.3.3-a e 5.3.3-b), os dois picos são bem separados, sendo assim as duas fases RP e MP bem distinguidas nessa temperatura. Nesta situação, as frações

correspondentes a cada pico são exatamente as frações MP e RP conhecidas previamente pela composição da amostra.

Figura 5.3.3 - Experimentos de eco MSE estroboscópico em Baixo Campo realizados na amostra SEBS. a) e b) Distribuição de T_2 obtida através da IL a partir das curvas de relaxação como função da temperatura.

Para temperaturas acima de 40 °C, a distribuição à esquerda (centrada em 250 μ s) dá indícios de perda de intensidade e a distribuição à direita continua se deslocando sugerindo que os segmentos moleculares estão ganhando mobilidade, aumentando desta forma o tempo de relaxação médio. Então, a temperatura escolhida para realizar os experimentos de difusão de spins, conforme discutido anteriormente é de 40 °C.

5.3.2 Calibração do Tempo de Filtro Dipolar

As curvas mostradas na Figura 5.3.4-a são as IL's do decaimento T_2 obtidos experimentalmente. Essas curvas estão normalizadas e assim como em Alto Campo, para tempos de filtro maior que 316 μ s, praticamente não há magnetização devida a RP, porém a filtragem é completa apenas para 2995 μ s de filtro. Entretanto, as mesmas curvas de IL não normalizadas, Figura 5.3.3-b, mostram que a intensidade do sinal para 2995 μ s de filtro cai para a metade do valor inicial devido a relaxação transversal. Em Baixo Campo isso é uma

perda significativa de polarização, limitando a detecção do processo de difusão. Assim, deve-se optar pela escolha de um tempo de filtro menor, mesmo que ainda haja alguma polarização RP remanescente e isso possa ser uma pequena fonte de erro experimental. Possivelmente, o aparecimento de polarização rígida após 500 μs de filtro deve ser algum artefato da IL, pois o resultado de Alto Campo é bem confiável e para 500 μs aponta apenas a existência de sinal devido a MP.

Figura 5.3.4 - Eficiência do filtro dipolar. Em cada gráfico, cada curva corresponde a um tempo de filtro diferente conforme legenda. Em a) Distribuição de T_2 normalizada e b) não normalizada obtidas através da IL a partir das curvas de relaxação adquiridas estroboscópicamente com eco MSE após o filtro dipolar.

Então, o tempo de filtro escolhido para realizar os experimentos de difusão de spins foi de 0.5 ms, onde ainda tem-se disponível mais de 80% da magnetização MP polarizada e a fração RP é quase zero.

5.3.3 Efeito de T_1

Como mencionado anteriormente, o tempo de relaxação T_1 é um fator importante nos experimentos de difusão de spins, principalmente em Baixo Campo. A amostra SEBS tem a sua maior fração molecular móvel, assim, o problema torna-se ainda maior, devido ao curto T_1 dos segmentos MP comparado ao do RP.

Para determinar as curvas de difusão é necessário levar em conta esse efeito, ou seja, o sinal de difusão de spins deve ser normalizado pela curva de relaxação T_1 . O método usado adquire a curva de difusão contendo o efeito de T_1 , e em seguida adquire a curva de T_1 com um experimento de difusão de spins sem o filtro dipolar, como obtido nas seções anteriores. Para o uso da IL, o experimento de difusão de spins foi feito com a aquisição estroboscópica após o tempo de mistura, possibilitando obter as curvas de relaxação T_2 como função de t_m . A Figura 5.3.5 mostram as IL's obtidas como função do tempo de mistura para a amostra SEBS.

Figura 5.3.5 - Experimento para obter o tempo de relaxação longitudinal. a) Magnetização total em $t = 0$. b) Em $t = 144$ ms a intensidade do sinal caiu devido a relaxação T_1 . Em c), curvas de relaxação das fases móvel e rígida.

A IL desses decaimentos resulta na distribuição de T_2 e esta carrega as informações sobre o processo de difusão. No entanto, a intensidade dessas distribuições é ponderada pelo

processo de difusão de spins e pelo tempo de relaxação de cada fase, já que durante t_m esses efeitos ocorrem simultaneamente. Essas curvas, Figura 5.3.5, mostram a distribuição de T_2 com a intensidade devido à relaxação T_1 . Pela deconvolução dessas curvas é possível obter os tempos de relaxação T_1 de RP e MP.

Os gráficos obtidos, Figura 5.3.5-a, apontam a existência de 3 distribuições de T_2 , sendo uma devido a RP (à esquerda), outra devido a MP (à direita) e entre MP e RP, a qual chamaremos de Intermediário. O ajuste feito com auxílio do programa Peak Fit mostra-se satisfatório, visto que a não coincidência dos pontos a direita do pico móvel deve ser devido a artefatos da IL. Com a magnetização total em $t = 0$, Figura 5.3.5-a, as frações das distribuições MP, RP e Intermediário são respectivamente de 0,75, 0,19 e 0,06. Para $t = 144$ ms, Figura 5.3.5-a, as frações são de 0,4, 0,4 e 0,1 para MP, RP e Intermediário respectivamente. Nota-se um aumento entre a razão RP/MP, sugerindo que a fase rígida de fato possui tempo de relaxação T_1 maior que o da fase móvel. As curvas de decaimento obtidas através desse método são mostradas na Figura 5.3.5-c, sendo os tempos de relaxação determinados para RP e MP de 64,1 ms e 39,8 ms respectivamente.

5.3.4 Obtenção das Curvas de Difusão de Spins

A variação do parâmetro t_m foi feita da maneira descrita na seção 5.1.4. A única diferença em relação ao experimento de difusão de spins anterior é a aquisição do trem de ecos ao invés do FID. As IL's dos decaimentos de T_2 como função de t_m são mostradas na Figura 5.3.6-a. As curvas de difusão de spins, Figura 5.3.6-b foram obtidas através da deconvolução de cada curva mostrada na Figura 5.3.6-a, e conseguinte divisão por $0,7\exp(-t_m/40) + 0,3\exp(-t_m/64)$ para tentar suprimir os efeitos de T_1 na curva resultante, e claramente esse método não se aplica para estágios mais longos do processo de difusão.

Os tempos de relaxação tanto de RP quanto MP são muito pequenos em Baixo Campo quando comparados ao tempo característico de difusão, d^2/D . No caso da amostra SEBS estudada, T_1 é igual a 40 ms e 64 ms para MP e RP respectivamente. Quando a razão entre o tempo de relaxação e o tempo de difusão $T_1 D/d^2$ é menor que 1, caso do SEBS em Baixo Campo $T_1 D/d^2 \approx 0,1$, a magnetização relaxa longitudinalmente antes que o processo de difusão se estabeleça, e ainda durante o processo, a influência da relaxação afeta diretamente a intensidade da curva de difusão de spins. Além disso, a relaxação rápida não permitiu que tempos de mistura maior que 400 ms fossem usados em Baixo Campo. Usando os coeficientes de difusão determinados anteriormente, $D_{RP} = 0,8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ e $D_{MP} = 0,25 \text{ nm}^2/\text{ms}$, os tamanhos de domínios obtidos são: $d_{MP} = 40,3 \text{ nm}$ e $d_I = 48,2 \text{ nm}$. Comparado ao resultado de Alto Campo, que é o mais confiável, o erro experimental fica em torno de 13 %.

Figura 5.1.6 - a) IL's dos experimentos de difusão de spins realizados em Baixo Campo. À medida que o tempo de mistura aumenta, a distribuição de T_2 da fase rígida cresce devido ao processo de difusão de spins. b) Curvas de difusão de spins obtidas pela deconvolução da IL.

O resultado do método da IL é de boa concordância com os resultados dos outros métodos usados, entretanto sua precisão ainda é questionável, visto que os decaimentos adquiridos estroboscópicamente após o eco MSE também não são puramente exponenciais devido à forte interação dipolar, apesar de o ajuste dos pontos experimentais pela Transformada de Laplace Inversa ser muito bom. Assim, fica a expectativa para no futuro de aprimorar esse método.

6 CARACTERIZAÇÃO DINÂMICA E MORFOLÓGICA DE COPOLÍMEROS EM BLOCO

Neste capítulo será apresentado um estudo do comportamento dinâmico e da morfologia de cinco copolímeros cujas unidades fundamentais são o poliestireno, o polioxietileno e o poli(metacrilato de metila). O estudo dessas amostras será dividido em duas partes.

Na primeira parte, serão apresentados os estudos referentes aos copolímeros di- e tri-blocos, DG417-PS-POE e DG401-PS-POE-PS, que são constituídos por unidades de polioxietileno (POE) e de poliestireno (PS). Será apresentando primeiramente a caracterização dinâmica das cadeias de POE e depois um estudo da morfologia desses compostos. Os tipos de copolímeros estudados neste capítulo são usados como condutores iônicos, e para isso as cadeias de POE funcionam como eletrólitos sólidos para íons de Lítio, que são adicionados as amostras por dopagem (29). Esses copolímeros podem assumir morfologias diversas, com a formação de domínios de POE imersos em uma matriz de PS ou vice-versa. Em temperatura ambiente, a alta mobilidade das cadeias de POE garante uma boa condução iônica dos compostos, tornando importante caracterizar a mobilidade das cadeias e as estruturas de domínios formadas.

Na segunda parte, serão estudados os copolímeros di- e tri-blocos, DG330-PMAPEG-PS-PMAPEG, DG391-PS-PMAPEG-PS e DG413-PMAPEG-PS, que são compostos por unidades de poliestireno (PS) e por unidades PMAPEG, que consistem de cadeias de polioxietileno (POE) ramificadas com poli(metacrilato de metila) (PMMA).

Um dos objetivos desse capítulo, além da aplicação da técnica de difusão de spins, é mostrar o comportamento dinâmico molecular das cadeias de POE nesses copolímeros. O tratamento de difusão de spins das amostras com ramificações (PMAPEG's) será dado no sentido de elucidar a possível separação de fase nesses copolímeros.

6.1 Caracterização dos Copolímeros tipo PS-POE e PS-POE-PS

Além da caracterização morfológica, também é importante saber como as cadeias moleculares do material em questão se comporta no que diz respeito a sua dinâmica. Quanto a morfologia, que é ligada as propriedades mecânicas do sistema, é importante que haja a garantia de uma boa resistência mecânica, para que o copolímero funcione como um eletrólito sólido, já que o POE é líquido a temperatura ambiente quando isolado dos outros compostos.

6.1.1 Aspectos Dinâmicos das Cadeias dos Constituintes dos Copolímeros em Bloco

Embora o principal objetivo deste capítulo seja utilizar a técnica de difusão de spins para obter informações da morfologia dos copolímeros em bloco, o funcionamento deste método depende de propriedades dinâmicas (filtro dipolar). Isso faz com que o conhecimento dos aspectos gerais da dinâmica molecular das cadeias seja bastante desejável. Além disso, o conhecimento de detalhes da dinâmica molecular pode ser também benéfico ao entendimento da morfologia dos copolímeros, já que alguns aspectos da morfologia podem se manifestar nas propriedades dinâmicas. Assim, além da caracterização morfológica, também é importante saber como as cadeias moleculares do material em questão se comporta no que diz respeito a sua dinâmica, e por isso, antes de prosseguir com a aplicação do método de difusão de spins, faremos um estudo da dinâmica das cadeias do POE nesses copolímeros.

No capítulo 3 foi mencionado que os espectros de ^{13}C obtidos por experimentos de CPMAS apresentam informações sobre os grupos químicos da amostra em estudo através da identificação das diferentes frequências de deslocamento químico. Também foi mencionado que a simples observação do espectro de RMN de ^1H como função da temperatura pode trazer

informação sobre a dinâmica das cadeias moleculares. Isso acontece porque o início de movimentos moleculares ocorrendo com taxas da ordem de dezenas de kHz, produz a promediação dos acoplamentos dipolares ^1H - ^1H , fazendo com que o espectro sofra um estreitamento conhecido como “motional narrowing”. Assim, observando o Espectro *versus* T, podem-se obter as temperaturas em que os movimentos moleculares atingem taxas nesta faixa dinâmica. A Figura 6.1.1-a e 6.1.1-b, mostra a identificação dos grupos químicos das amostras DG417 e DG401 respectivamente. Os picos marcados com * são bandas laterais.

Na Figura 6.1.1-c e 6.1.1-d estão mostrados os espectros de ^1H obtidos para as amostras DG417 e DG401. Como pode ser observado, a baixas temperaturas ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) os espectros são constituídos por linhas largas (larguras a meia altura $\sim 40\text{ kHz}$) devido a forte interação dipolar. À medida que a temperatura aumenta, o espectro gradualmente passa a ser constituído por duas linhas, uma mais estreita, cuja largura varia com a temperatura, e outra ainda com a largura em torno de 40 kHz . Essa mudança no padrão espectral sugere que parte das cadeias do polímero, possivelmente as cadeias do POE, começam a ganhar mobilidade nessa situação. Pode ser também observado que para ambas as amostras em temperaturas acima $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, praticamente não há mais alteração da largura da linha estreita, sugerindo que a essa temperatura a dinâmica das cadeias de PEO já ocorre com uma taxa bem mais alta que o acoplamento dipolar ^1H - ^1H . Essa informação é importante no sentido de funcionamento do copolímero como eletrólito para condução iônica, já que mostra que em $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura típica de referência para operação de baterias de íon Li) a taxa de movimento nas cadeias de PEO já é superior a 40 kHz , o que é suficiente para garantir uma boa condutividade dos íons Li. Outro aspecto a ser observado é que a largura residual (em alta temperatura) da linha atribuída ao POE é consideravelmente maior para a amostra DG401 ($\Delta\nu \sim 4\text{ kHz}$) que para a amostra DG417 ($\Delta\nu \sim 2\text{ kHz}$). Isto sugere um maior acoplamento dipolar ^1H - ^1H residual para a amostra DG401, mostrando que nesta amostra as cadeias de PEO possuem uma maior grau de restrição em seu movimento.

Figura 6.1.1 - Em a), c) e e) experimentos com o copolímero DG417, e em b), d) e f) com a amostra DG401. a) e b) Experimento de CP/MAS com MAS em 4.75 kHz à temperatura ambiente (~27 °C). Na estrutura química das amostras está enumerado cada átomo de carbono e os espectros mostram as suas respectivas frequências de deslocamento químico identificadas pela numeração correspondente. c) e d) Espectros de ^1H em função da temperatura. e) e f) Experimento de CP/MAS em função da temperatura. Os espectros de ^{13}C são mostrados na região da frequência de deslocamento químico das cadeias do POE.

Informações sobre a dinâmica nas cadeias do PEO podem também ser obtidas analisando o espectro de ^{13}C de alta resolução obtido pela técnica CPMAS. É bem conhecido que devido ao efeito conhecido como gamma-gauche (41), o deslocamento químico isotrópico dos núcleos de ^{13}C em cadeias de etileno CH_2 depende da conformação relativa entre carbonos separados por duas ligações. Isso faz com que a posição da linha dos ^{13}C nos espectros de CPMAS possa ser utilizada como sonda para as conformações locais e suas distribuições. Essa característica é apontada pelos espectros de ^{13}C em temperaturas mais baixas nas Figuras 6.1.1-e e 6.1.1-f que apresentam as linhas de ^{13}C do POE nos espectros CPMAS obtidos com MAS de 4,75 kHz para as amostras DG401 e DG 417. Como podem ser observadas as linhas não são alargadas homogeneamente, sugerindo que são de fato constituídas por um conjunto de linhas correspondentes as várias conformações dos grupos CH_2 no PEO.

O efeito gamma-gauche é observado também em polímeros em solução, pois, apesar do alto grau de dinâmica molecular, existem estados de conformação preferenciais das cadeias poliméricas. De fato, o efeito gamma-gauche é fundamental no estudo da microestrutura e estereoregularidade de polímeros em solução (43). No entanto, embora não elimine o efeito gamma-gauche, dinâmica molecular com taxas da ordem de centenas de kHz o afeta, já que produz uma randomização dinâmica das conformações locais. Neste sentido, a posição da linha dos ^{13}C nos espectros de CPMAS também pode ser utilizada como sonda para movimentos moleculares quando o efeito gamma-gauche está presente. Esse fato também é apontado pelos espectros de ^{13}C , Figuras 6.1.1-e e 6.1.1-f que apresentam as linhas do POE nos para as amostras DG401 e DG 401. Como pode ser observado, a linha do POE sofre um forte alargamento tendendo a se deslocar para regiões de menor deslocamento químico em temperaturas acima de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, sugerindo a presença de segmentos de mobilidades distintas na cadeia do POE. Assim, na Figura 6.1.1, à temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparenta ser um limiar no qual começa a ocorrer um ganho significativo de mobilidade molecular na faixa de centenas de kHz, o que é manifestado tanto pelo estreitamento da linha no espectro de ^1H como nas mudanças de posição e largura nas linha dos ^{13}C do PEO no espectro CPMAS. Outro aspecto interessante é que o espectro a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra DG401 é consideravelmente mais alargado

que o da amostra DG417. Isso sugere que durante a transição dinâmica a distribuição de estados conformacionais acessíveis é maior para a amostra DG401. Isso pode ser encarado como um reflexo do maior grau de desordem molecular nas cadeias do PEO desta amostra, que pode ser uma consequência das diferenças de morfologia entre as amostras. Isto, também poderia explicar a maior largura observada para o espectro de ^1H em alta temperatura desta amostra, já que o maior grau de desordem molecular pode levar a presença de segmentos com maior grau de restrição dinâmica, o que aumentaria o acoplamento dipolar residual entre os núcleos de ^1H - ^1H da amostra DG401. Assim, pode-se inferir que as cadeias do POE assumem uma conformação preferencial a baixas temperaturas podendo significar o ordenamento das mesmas.

As mudanças observadas na posição das linhas do PEO no espectro de ^{13}C CPMAS foram atribuídas a mudanças de conformação induzidas pela dinâmica molecular. No entanto, para confirmar essa atribuição se faz necessário mostrar que os grupos responsáveis pelas linhas em 69 e 71 ppm possuem de fato mobilidades distintas. Com este objetivo, realizamos experimento de DIPSHIFT, Como mencionado no capítulo 3, a técnica DIPSHIFT provê uma medida direta do acoplamento dipolar entre núcleos de ^{13}C e ^1H que por sua vez é promediado pela presença de dinâmica molecular. Esses experimentos são realizados através da aquisição de espectros de ^{13}C CPMAS o que permite que tomando a intensidade em 69 ppm (linha atribuída aos grupos CH_2 rígidos) e 71 ppm (linha atribuída aos grupos CH_2 móveis) possa se obter informações sobre as diferenças no acoplamento dipolar entre esses “dois tipos” de grupos CH_2 . Para isso, é necessário que os experimentos sejam realizados em uma temperatura onde as duas linhas estejam presentes, e por isso foi escolhida a temperatura de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ para realização dos experimentos.

A existência de dois grupos CH_2 de mobilidades distintas nas cadeias do POE a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ é apontada de forma evidente pelas curvas de DIPSHIFT mostradas na Figura 6.1.2 .

Figura 6.1.2 - Experimento de DIPSIFT realizado a temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em a) DG401, em b) DG417. As curvas de DIPSIFT são mostradas para frequências de ^{13}C distintas na região do POE. a) Para a frequência de 71 ppm o acoplamento dipolar é forte e a intensidade tem um mínimo de 0.2. A intensidade DIPSIFT em 69 ppm possui um mínimo 0.5, o que dá indícios de grupos de mobilidades distintas nas cadeias do POE. b) A intensidade DIPSIFT é a mesma para ambas frequências de deslocamento químico para a amostra DG417 a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. c) Curva de DIPSIFT do copolímero DG401 à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. d) Curva de DIPSIFT do copolímero DG417 à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para a amostra DG401, Figura 6.1.2-a, as curvas de DIPSIFT são claramente diferentes para frequências distintas de deslocamento químico de ^{13}C . Como mencionado no capítulo 3, a profundidade da curva DIPSIFT é proporcional ao acoplamento dipolar e, portanto, as curvas mostradas na Figura 6.1.2-a revelam que em $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ existem acoplamentos dipolares distintos nas cadeias do POE. Isso por sua vez indica que existe certo grau de heterogeneidade dinâmica na amostra, ou seja, na mesma temperatura existem cadeias de PEO mais rígidas e outras mais móveis. De fato, se considerando que neste polímero ocorre separação de fases entre as cadeias de PS e PEO, o que necessariamente implica na existência de uma região de interfase, essa heterogeneidade dinâmica deve ser consequência de que

segmentos de CH₂ do PEO nas regiões de interfase possuir dinâmica mais restrita que nas regiões mais interiores da fase móvel. No caso do copolímero DG417, Figura 6.1.2-b, as curvas de DIPSHIFT para as linhas em 69 e 71 ppm são praticamente idênticas. Indicando que em -10 °C a diferença de mobilidade entre os grupos responsáveis por estes sinais é menor que no caso da amostra DG401. De fato, isso pode ser explicado analisando o espectro de CPMAS da Figura 6.1.1-e, que mostra que a -10 °C a linha em 69 ppm tem intensidade menor quando comparada a da Figura 6.1.1-f correspondente ao copolímero DG401. Então, essa linha deve aparecer mais intensa para temperaturas um pouco acima de -10 °C, o que sugere que as cadeias do POE tem mobilidade mais restrita para a amostra DG417. Finalmente, nas Figuras 6.1.2-c e 6.1.2-d observa-se que a 40 °C os acoplamentos dipolares ¹³C-¹H correspondentes aos grupos CH₂ do PEO é promediado praticamente a zero (curva DIPSHIFT sem decaimento), mostrando que nesta temperatura a dinâmica do PEO é isotrópica e ocorre com taxas superiores a ~100 kHz, limite de sensibilidade da técnica DIPSHIFT (12).

6.1.2 Aplicação da técnica de Difusão de Spins para estudo da separação de fases nos copolímeros PS-PEO

Para a fase de preparação dos experimentos de difusão de spins, usamos os resultados da Figura 6.1.1-a e 6.1.1-b, em busca da temperatura de melhor contraste, como discutido no capítulo 5. A temperatura ambiente (~ 27 °C) foi escolhida para as duas amostras e, apesar da existência da diferença de mobilidade entre elas, as cadeias de POE não apresentam sinais de rigidez nessa condição, fato confirmado pelos espectros de ¹³C da Figura 6.1.1 a 20 °C. Os espectros de ¹H (sem filtragem) são mostrados na Figura 6.1.3. O programa de ajuste de curvas Peak Fit foi usado para realizar as deconvoluções.

Figura 6.1.3 - Deconvolução do espectro de ^1H em uma gaussiana (fração rígida RP) e uma lorentziana (fração móvel MP). Em a), DG401, e em b), DG417.

A linha gaussiana do copolímero DG401, Figura 6.1.3-a, é similar a do SEBS, o que é justificado pela fase rígida ser a mesma (poliestireno) nos dois polímeros. É visivelmente notável que, ao contrário do SEBS, a contribuição da fase rígida (linha gaussiana) no espectro do copolímero DG417 não é desprezível em relação a contribuição da fase móvel (linha lorentziana), Figura 6.1.3-b. Por este motivo o método da deconvolução como função de t_m , discutido no capítulo 3, foi adotado para o tratamento dos dados resultantes dos experimentos de difusão de spins.

Figura 6.1.4 - Calibração do tempo de filtro dipolar. Em a) DG401 e, em b) DG417.

A Figura 6.1.4 mostra os espectros de hidrogênio em função do tempo de filtro dipolar. O tempo de filtro usado nos experimentos de difusão de spins foi de $525 \mu\text{s}$, garantido uma boa eficiência do mesmo, como mostram a Figura 6.1.4 para ambos os copolímeros.

Aparentemente o tempo para filtragem da fase rígida no copolímero DG401, é menor que o do DG417, apontando para o fato de o DG401 ter mais mobilidade do que o DG417, como também mostrado nos experimentos realizados anteriormente.

O coeficiente de difusão da fase móvel foi determinado pela equação 3.18.1 e $D_{RP} = 0,8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ foi usado novamente. Assim, para $T_2 = 1,2 \text{ ms}$ determinado via experimento de CPMG à 25°C para a amostra DG417, $D_{MP} = 0,204 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Os mesmos procedimentos também foram usados para a amostra DG401. Assim, o tamanho dos domínios foi determinado conforme as equações 3.17 e 3.19.

Figura 6.1.5 - Curvas de difusão de spins em a) DG401 e em b) DG417.

Os resultados são mostrados na Tabela 6.1.1

Tabela 6.1.1 - Dimensão de domínios obtidos para as amostras DG417 e DG401.

	DG417	DG401
T_1 (Médio) (ms)	790	610
d_{MP} ($\varepsilon = 1,2,3$) (nm)	9,5, 19,0, 28,5	12,2, 24,4, 36,6
d_I ($\varepsilon = 1,2,3$) (nm)	<u>23,7</u> , 30,0, 38,7	18,0, 29,6, 41,6

A curva de difusão do copolímero tri-bloco DG401, Figura 6.1.5-a, não apresenta nenhum retardo para que ocorra o processo de difusão, não evidenciando a existência de interface rígida-móvel bem definida no sistema.

Para a amostra DG417, a existência de uma interface rígida é sugerida pela curva de difusão, Figura 6.1.5-b. O tamanho dessa interface pode ser estimado de acordo com a referência (4). A saber, para o DG417, o valor estimado da interface rígida é de 0,82 nm, resultando em uma distância interdomínio de aproximadamente $d_I = 25,3 \text{ nm}$ agora incluindo as interfaces e considerando a morfologia lamelar. Para uma amostra como esta, cuja fração rígida é maior que a móvel a morfologia é tal que se formam lamelas (segundo resultado de SAXS mostrado no capítulo 4) com alternância entre os domínios de PEO e PS. A evidência da morfologia bem formada (boa separação de fases entre os domínios de PEO e PS) está na presença de uma interface bem definida entre os domínios, o que ficou evidenciado pelos resultados de difusão de spins e também pelo menor grau de heterogeneidade na dinâmica dos segmentos de PEO em mais altas temperaturas. Por outro lado, a não observação de uma região de interfase na amostra DG401 e também o maior grau de heterogeneidade dinâmica, pode ser um indicativo de que as fases de PS e PEO não são tão bem definidas, sendo o valor de dimensão de domínio obtido um valor médio para toda a amostra. Isso também estaria de acordo com a não observação de um padrão de SAXS sem domínios bem definidos para essa amostra.

6.2 Caracterização dos Copolímeros á base de unidades PMAPEG e PS

Nesta seção, os resultados da caracterização das amostras DG330-PMAPEG-PS-PMAPEG, DG391- PS-PMAPEG-PS e DG413- PS-PMAPEG via RMN de Alto Campo serão apresentados. O objetivo principal é mostrar as diferenças de mobilidade das cadeias do POE, e a possibilidade da formação de domínios de segmentos moleculares com mobilidades distintas. Assim como na seção anterior, inicialmente será apresentada uma caracterização

geral da dinâmica das cadeias de PEO nos três copolímeros estudados e em seguida os resultados a técnica de difusão de spins.

6.2.1 Caracterização da dinâmica das cadeias de PEO

Os espectros de ^1H obtidos para as três amostras estudadas estão mostrados na Figura 6.2.1.

Figura 6.2.1 - Espectros de ^1H em função da temperatura. a) DG330, b) DG391 e c) DG413. Em d), e) e f) são mostradas as estruturas químicas e os espectros de ^{13}C obtidos por experimentos de CPMAS com MAS de 4.75 kHz. Em d) DG330, em e) DG391 e em f) DG413.

O comportamento observado para todas as amostras é similar, ou seja, em baixas temperaturas o espectro é constituído por uma linha de aproximadamente 50 KHz. Como mencionado anteriormente, essa largura é dominada pela interação dipolar homonuclear entre

os núcleos de ^1H . Com o aumento da temperatura, as moléculas ganham mobilidade e conseqüentemente a interação é promediada, produzindo o progressivo estreitamento das linhas. Assim, em temperaturas maiores, o espectro de hidrogênio apresenta uma linha estreita e uma base larga, sugerindo um ganho significativo de mobilidade das cadeias de POE provavelmente devido a sua transição vítrea.

A identificação das frequências dos ^{13}C devido aos diferentes grupos químicos das amostras estudadas está relacionada pela enumeração dos carbonos na estrutura química de cada copolímero e a banda correspondente no espectro, como mostra as Figuras 6.2.1-d, 6.2.1-e e 6.2.1-f.

Figura 6.2.2 - Espectros de ^{13}C em função da temperatura. Apenas a região de frequências de deslocamento químico correspondente a região das cadeias de POE são mostradas. a) DG330, b) DG391 e c) DG413.

Na Figura 6.2.2 estão apresentadas as linhas do PEO nos espectros de ^{13}C CPMAS das amostras DG330, DG391 e DG413. Em geral, os espectros de carbono não apresentam mudanças devido à variação da temperatura, exceto na região das cadeias de POE, mostradas na Figura. Como nos casos dos copolímeros DG417 e DG 401, em baixas temperaturas (abaixo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), há apenas uma linha em torno de 71 ppm correspondente a grupos CH_2 rígidos nas cadeias de POE, como discutido anteriormente. Aumentando a temperatura, a intensidade em 69 ppm também aumenta, e em $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente para as DG330, DG391 e DG413 o espectro apresenta dois picos bem distintos de intensidades aproximadamente iguais. Aumentando ainda mais a temperatura, o pico em 71 ppm tende a perder intensidade, enquanto o pico em 69 ppm se mostra estável após $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neste caso fica o efeito da promediação da conformação das cadeias de PEO na mudança de deslocamento químico é bastante evidente. De fato, a clara visualização dos dois picos bem definidos

durante a transição evidencia que, ao contrário das amostras DG417 e DG 401, a conformações da cadeia são bem definidas em baixa temperatura. Em outras palavras, abaixo da temperatura transição, as cadeias do PEO estão rígidas em certo arranjo conformacional, havendo uma transição para uma situação de maior mobilidade. Isso sugere que nessas amostras há um maior grau de ordenamento molecular das cadeias de PEO. Além disso, para certas temperaturas há a coexistência de grupos CH_2 rígidos e móveis indicando a presença de um gradiente de mobilidade ao longo das cadeias do PEO.

Figura 6.2.3 - Curvas de DIPSIFT. As medidas foram realizadas na temperatura correspondente a existência de duas bandas na cadeia de POE, de acordo com os experimentos de CPMAS mostrado na Figura 5.3.2. Em a) DG330, b) DG391 e c) DG413.

As curvas de DIPSIFT, Figura 6.2.3, comprovam a coexistência de duas regiões dinâmicas, que a priori foram evidenciadas pelos espectros de CPMAS, à uma temperatura de 10 °C. Note que a intensidade das curvas é aproximadamente a mesma (75%) para um tempo de desacoplamento de $0,2t_r$. Para t_1 maior que $0,2t_r$, o pico em 69 ppm permanece com sua amplitude inalterada. Já a curva de DIPSIFT em 71 ppm tem um mínimo de intensidade (aproximadamente 20%) em $0,5t_r$, onde a fase acumulada é máxima, significando que a interação dipolar é muito maior que a taxa com que a cadeia está se movendo. Assim, nas temperaturas de transição, têm-se grupos CH_2 praticamente rígidos (alto acoplamento dipolar) como móveis com taxas de reorientação da ordem de kHz. Em mais altas temperaturas todos os grupos CH_2 adquirem mobilidade o que é importante em termos da funcionalidade desses materiais como condutores iônicos. Embora os comportamentos dinâmicos das três amostras estudadas sejam em geral similares, na Figura 6.2.3 existe uma diferença de $\sim 10^\circ$ entre as temperaturas onde as cadeias de POE adquirem o mesmo grau de mobilidade (temperatura onde o padrão espectral de duas linhas é similar). Isso pode ser tomado como resultado de

uma diferença de empacotamento entre as cadeias de POE, ou seja, temperaturas de transição dinâmica mais baixas indicam menor empacotamento molecular. Neste sentido, o grau de empacotamento molecular das cadeias de POE nas amostras estudadas seguiria a seguinte ordem $DG330 < DG391 < DG413$. Isso pode ser correlacionado com a própria constituição do copolímero, já que nos copolímeros tribloco a presença dos três segmentos deve evitar o contato entre cadeias de PEO de moléculas distintas, dificultando o empacotamento das cadeias de PEO por afinidade química (polaridade semelhante). Já no caso do copolímero dibloco a agregação das cadeias de PEO é facilitada, permitindo a aproximação das cadeias e diminuindo o volume livre, o que provoca o aumento da temperatura de transição dinâmica.

Em suma, o comportamento dinâmico das três amostras é muito similar, apresentando apenas pequenas diferenças de restrição. As cadeias de PS e MMA permaneceram rígidas em toda a faixa experimental observada, enquanto que o POE claramente passa por uma transição dinâmica em $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também foi observado que essa transição é heterogênea, no sentido que para certas temperaturas alguns segmentos de POE permanecem rígidos enquanto outros começam a se movimentar na escala de kHz. Nota-se que mesmo acima de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode haver cadeias de POE rígidas, mas a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a maior parte desses segmentos participam do movimento molecular.

6.2.2 Aplicação da técnica de Difusão de Spins para estudo da separação de fases nos copolímeros em bloco a base de PMAPEG e PS

Em copolímeros como estes, contendo três tipos de segmentos com dinâmicas distintas (POE, PS e MMA), o tratamento sobre difusão de spins dado anteriormente é bem mais complexo, como será discutido adiante, pode não revelar o tamanho de domínios formados. Assim, experimentos de difusão de spins foram usados aqui apenas para demonstrar a separação de fases nas unidades PMAPEG e a possível agregação molecular das

cadeias POE conforme sugerido pelos resultados de dinâmica. Neste caso os experimentos de espalhamento de Raios-X não mostraram a formação de domínios bem definidos (comunicação pessoal), mas uma vez que a técnica de difusão de spins tem caráter mais local, poderá revelar a presença de separação de fases, mesmo sem que os domínios formados não sejam bem definidos para serem caracterizados por experimentos de SAXS. Os experimentos usando a técnica de difusão de spins foram realizados à temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) para as três amostras.

Figura 6.2.4 - Espectros de ^1H em função do tempo de filtro dipolar. Em a) DG330, b) DG391 e c) DG413.

Na figura 6.2.4 estão apresentados os experimentos de calibração do filtro dipolar para a seleção da magnetização, tal qual discutido anteriormente. Note que $350\ \mu\text{s}$ de filtro são requeridos para um espectro livre da contribuição da fase rígida (PS e MMA neste caso) (linha gaussiana larga). Esse tempo de filtro foi então usado para obter os resultados que seguem.

No caso dos polímeros a base de PS e PEO, as fases rígida e móvel pertencem a unidades poliméricas distintas e, portanto o caminho de difusão da magnetização após a seleção pelo filtro dipolar é óbvio, ou seja, do PEO para o PS. No entanto, no caso do sistema PS/PMAPEG existem unidade de PS, POE (PEG) e PMMA. Isto se dá principalmente por que a transferência de magnetização nos experimentos do tipo difusão de spins pode também ocorrer localmente (entre segmentos separados por até $5\ \text{\AA}$) via efeito Overhauser Nuclear, NOE (25). Esse efeito é indistinguível do efeito de difusão de spins de longo alcance nos experimentos de difusão de spins com aquisição em ^1H (19). Em nosso caso específico, como as cadeias de PEO (móvel) estão ligadas nas cadeias de PMMA, essa transferência local pode ocorrer do PEO para o PMMA, mesmo que não haja separação de fase entre as cadeias de PS

e PMMA. Isso torna imprescindível conhecer exatamente o caminho da transferência de magnetização, para se inferir algum resultado sobre a separação de fases e/ou agregação molecular nestes sistemas. Isso pode ser conseguido através dos experimentos de difusão de spins com aquisição em ^{13}C via polarização cruzada, tal como discutido na seção 3.8.

Na Figura 6.2.5, estão apresentados os espectros de ^{13}C obtidos após a aplicação da sequência de pulsos da Figura 3.8.7 para tempos de mistura de 1, 10, 100 e 1000 ms.

Figura 6.2.5- Espectros de ^{13}C em função do tempo de mistura. Apenas a região de frequências de deslocamento químico correspondente a região das cadeias de POE, MMA e PS são mostradas. a), b) e c) DG330; d), e) e f) DG391; g), h) e i) DG413. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$).

Para facilitar a visualização, os espectros estão separados por regiões de deslocamento químico, sendo a primeira correspondente as linhas dos grupos CH_2 PEO, a), d), g), a

segunda a linha do grupo CH₂ das unidades de PMMA, b), e), h) e a terceira a linha do grupo CH aromático do PS, c), f), i).

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (~27 °C) e neste caso, no espectro ¹³C CPMAS, aparecem duas linhas correspondentes aos grupos CH₂ do POE, sendo a linha em 71 ppm correspondente a segmentos POE mais rígidos e em 69 ppm a segmentos com maior mobilidade como já discutido anteriormente, ver Figura 6.2.2. Como pode ser observado, para $t_m = 1$ ms, somente as linhas dos grupos CH₂ do PEO são observadas havendo uma forte supressão da linha em 71 ppm, mostrando que essencialmente, a magnetização dos CH₂ móveis do POE foi selecionada pelo o filtro dipolar. Com o aumento de t_m observa-se simultaneamente o crescimento da linha dos grupos CH₂ rígidos do POE, das linhas dos CH₂ do PMMA e dos grupos CH aromático do PS, sendo que em 100 ms a transferência é praticamente completa. Isso mostra que o processo de transferência de magnetização que ocorre dentro da escala de tempo de 100 ms envolve a migração da magnetização da fase móvel (segmentos de POE móveis) para todos os grupos rígidos, incluindo as unidades de PS. Além disso a eficiente transferência de polarização entre as cadeias de PEO móvel e rígido, sugere que uma parcela considerável dos segmentos de PEO móveis estão próximos dos segmentos de PEO mais rígidos (dentro do raio máximo de atuação da interação dipolar de ~ 3 Å ou transferência via NOE ~ 5 Å). Isso sugere que a transferência deve ocorrer intercadeia de POE, sugerindo que essas cadeias estejam “entrelaçadas” de modo que os segmentos da cadeia mais afastados dos pontos de ligação com o PMMA (segmentos com maior mobilidade) transfiram magnetização para aqueles segmentos próximos aos pontos de ancoramento do POE no PMMA. Isso por sua vez sugere que a afinidade entre as cadeias de POE faz com que as cadeias de PMMA estejam próximas, formando domínios de PMAPEG na matriz de PS, porém esses domínios possivelmente não possuem estrutura muito regular já que não são observados por SAXS. A proposição do PS como matriz está fundamentada no fato deste polímero ser majoritário em todas as amostras. Com esta conjuntura, a dependência do sinal com t_m deve refletir o tempo de difusão médio entre os segmentos de PEO no PMAPEG para os segmentos de PS e um valor de dimensão de

domínio médio pode ser estimado. Na figura 6.2.6 um desenho esquemático desta proposição para a formação de domínios de PMAPEG em uma matriz de PS está ilustrada.

As curvas de difusão de spin para as amostras DG330, DG391 e DG413 já corrigidas pelo decaimento T_1 (mostrado na tabela 6.2.1), estão mostradas na Figura 6.2.7. Fica evidente que, enquanto as amostras DG330 e DG413, apresentam decaimentos similares, o decaimento inicial da curva é mais longo para a amostra DG391.

Figura 6.2.6- Ilustração do esquema proposto para a formação de domínios de PMAPEG em uma matriz de PS.

Figura 6.2.7- Curvas de difusão de spins. Em a) DG330, em b) DG391, e em c) DG413. Cada curva foi dividida pelo decaimento T_1 correspondente.

As estimativas dos os valores das “dimensões dos domínios” formados por esses copolímeros, usando os coeficientes de difusão $D_{RP} = 0,8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ e $D_{MP} = 0,2 \text{ nm}^2/\text{ms}$, estão mostradas na tabela 6.2.1. As frações MP utilizadas nesse cálculo são aquelas correspondentes ao platô formado pela respectiva curva de difusão da Figura 6.2.7. Os resultados que estão na

tabela 6.2.1 foram calculados considerando estruturas tridimensionais ($\varepsilon = 3$). É interessante notar que o diâmetro médio dos domínios de PMAPEG para a amostra DG391 é consideravelmente maior que para as amostras DG330 e DG413. De fato, a ordem de dimensão dos domínios segue a mesma ordem do número de unidades de PMAPEG em cada amostra. Mas ainda, calculando o número de unidade de PMAPEG dividido pelo número de unidades da amostra DG391, chega-se a 0,62, 1 e 0,57 para as amostra DG330, DG391 e DG413, respectivamente. Já, tomando-se, a razão entre as diâmetro médio dos domínios obtêm-se 0,62, 1, 0,58. Isso demonstra uma correspondência entre o número de unidades de PMAPEG e os diâmetros médios dos domínios obtidos por difusão de spins, o que reforça a nossa interpretação das curvas de difusão de spins obtidas para as três amostras como sendo relacionadas aos domínios de PMAPEG na matriz de PS. Isso é reforçado pelo fato da dinâmica das cadeias de POE ser semelhante em todas as amostras, ver resultados obtidos usando a técnica DIPSHIFT, o que mostra que o empacotamento das unidades de PMAPEG é semelhante, proporcionando o mesmo volume livre para o movimento das cadeias de POE e justificando que as dimensões de domínio sejam proporcionais ao números de unidades PMAPEG.

Tabela 6.2.1 – “Dimensões de domínios” obtidos para as amostras DG330, DG391 e DG413.

	DG330	DG391	DG413
T_1 Médio (ms)	706	528	646
d_{MP} ($\varepsilon = 3$) (nm)	32,3	51,5	30,3

Em resumo, apesar de não formarem domínio regulares, os resultados obtidos com as técnicas de difusão de spin e os estudos da dinâmica molecular das cadeias do POE, apontam para a separação de fase com domínios de PMAPEG embebidos em uma matriz de PS, sendo o diâmetro desses domínios proporcionais ao número de unidades de PMAPEG nas cadeias. Nossos resultados também demonstraram claramente que em 40 °C a dinâmica das cadeias de

POE é semelhante em todas as amostras, o que explica o fato de todas as amostras apresentarem valores de condutividade iônica semelhantes.

7 CONCLUSÃO

Métodos de tratamento de dados em experimentos de difusão de spins foram usados tanto em Baixo quanto em Alto Campo com intuito de mostrar, ou melhor, tentar encontrar um melhor caminho para usar a técnica de maneira a obter resultados confiáveis, atentando para os problemas da técnica.

Os resultados da técnica de difusão de spins em Alto Campo mostra que sua confiabilidade é sim ainda restrita a determinação dos coeficientes de difusão. O método proposto por Demco et. al (13), para a determinação do coeficiente de difusão da fase rígida, D_{RP} , usa a largura da gaussiana de fundo do espectro de ^1H , que pode sofrer algumas variações já que o espectrômetro tem um tempo morto que é da ordem de grandeza do tempo de decaimento da fase rígida. Mesmo que seja feito um eco MSE para a refocalizar a interação dipolar, discrepâncias podem acontecer, visto que pequenas variações no domínio do tempo significam grandes variações na frequência de RMN, influenciando assim no resultado obtido para o coeficiente de difusão. O coeficiente D_{RP} também determinado pela equação 3.18, mostra variações de acordo com o parâmetro α escolhido. Além disso, como mostrado pelo ajuste do FID, equação 5.2, o decaimento da fase móvel pode não ser exponencial, ocasionando algum erro no tratamento da deconvolução dos espectros de ^1H supondo a fase móvel correspondente a uma Lorentziana. Os melhores resultados para os coeficientes de difusão foram os propostos por Spiess (32), sendo $D_{RP} = 0,8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ muito bem aceito já que o PS é um composto extremamente rígido e espera-se poucas variações em sua conformação e conseqüentemente em seu coeficiente de difusão. Já para a fase móvel, o método de determinação do coeficiente de difusão (equações 3.18.1 e 3.18.2) precisa ser analisado com mais cuidado, visto que, para os copolímeros usados nesse trabalho, o tempo de relaxação transversal varia muito com a temperatura. Usando esse último método proposto por Spiess para os coeficientes de difusão, os resultados obtidos neste trabalho são de plena concordância com os resultados de SAXS.

A técnica de difusão de spins em Baixo Campo mostrou a principal dificuldade encontrada é o curto tempo de relaxação longitudinal, o qual limita a detecção do processo de difusão e influencia diretamente na intensidade da curva experimental. O método de tratamento dos dados usado, ajuste do decaimento inicial do FID, também apresenta problemas já que vários parâmetros são requeridos para o ajuste, possibilitando vários ajustes com diferentes valores desses parâmetros, tornando o resultado pouco preciso. No entanto, o método dá uma boa estimativa das quantidades estudadas.

No estudo da amostra SEBS, os experimentos de difusão de spins foram realizados de maneira sistemática, desde a fase de preparação para aquisição até o tratamento dos dados obtidos. Os problemas da técnica foram apontados e entre eles os efeitos da relaxação longitudinal para Baixo e Alto Campo. O tempo característico de difusão, que assume valores parecidos para os tipos de polímeros estudados, é da mesma ordem de grandeza do tempo de relaxação T_1 em Alto Campo. Nesse caso, Alto Campo, é possível fazer uma correção desse efeito com uma função exponencial que decai com o tempo de relaxação médio determinado experimentalmente, e resultado é plenamente satisfatório comparado ao de Espalhamento de Raios-X. No caso do Baixo Campo o efeito da relaxação é ainda mais grave; os tempos de relaxação das duas componentes (RP e MP) foram estimados através da IL de experimentos de saturação e recuperação, mas ainda assim, o ajuste das curvas de difusão é problemático. Infelizmente, a IL ainda precisa ser aperfeiçoada no que diz respeito ao uso de mais de um núcleo, permitindo o ajuste não somente de funções exponenciais, mas também funções gaussianas entre outras. A melhor maneira encontrada para o tratamento dos dados de difusão de spins em Baixo Campo foi o método do ajuste do decaimento inicial do FID.

No estudo dos copolímeros tipo PS-POE sem ramificações, o método da deconvolução dos espectros foi aplicado devido à maior composição de segmentos rígidos do DG417 dando uma estimativa dos tamanhos de domínios formados. A dinâmica das cadeias de POE mostrou-se distinta para as duas classes de copolímeros estudadas, sem e com ramificações, revelando que as cadeias de POE podem assumir uma conformação preferencial (43) a mais alta temperatura no caso das amostras compostas quimicamente por unidades PMAPEG.

REFERÊNCIAS

- 1 AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.
- 2 AZEVEDO, E. R. D. **Novas metodologias de ressonância magnética nuclear para o estudo da dinâmica lenta em materiais orgânicos no estado sólido: aplicações em polímeros e proteínas**. 2001. 202p. Tese de Doutorado Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 3 BERNARDINELLI, O. D. **Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e empacotamento em semicondutores orgânicos**. 2011. 148p. (Dissertação (Mestrado em Física Básica)). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011..
- 4 BONK, F. A.; CALDARELLI, S.; PHAN, T.; BERTIN, D.; DEAZEVEDO, E. R.; MANTOVANI, G. L.; BONAGAMBA, T. J.; PLIVELIC, T. S.; TORRIANI, I. L. Investigation by Combined Solid-State NMR and SAXS Methods of the Morphology and Domain Size in Polystyrene-b-Polyethylene Oxide-b-Polystyrene Triblock Copolymers. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 48, n. 1, p. 55-64, Jan 2010.
- 5 BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 132, n. 1, p. 65-77, May 1998.
- 6 BRÜTTING, W. **Physics of organic semiconductors**. Germany: WILEY-VCH, 2005.
- 7 BUDA, A.; DEMCO, D. E.; BERTMER, M.; BLUMICH, B.; REINING, B.; KEUL, H.; HOCKER, H. Domain sizes in heterogeneous polymers by spin diffusion using single-quantum and double-quantum dipolar filters. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 24, n. 1, p. 39-67, Aug 2003.
- 8 CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber Editora, 2003.
- 9 CHENAL, M.; MURA, S.; MARCHAL, C.; GIGMES, D.; CHARLEUX, B.; FATTAL, E.; COUVREUR, P.; NICOLAS, J. Facile Synthesis of Innocuous Comb-Shaped Polymethacrylates with PEG Side Chains by Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in Hydroalcoholic Solutions. **Macromolecules**, v. 43, n. 22, p. 9291-9303, Nov 23 2010.

- 10 COBO, M. F.; MALINAKOVA, K.; REICHERT, D.; SAALWACHTER, K.; DEAZEVEDO, E. R. Intermediate motions and dipolar couplings as studied by Lee-Goldburg cross-polarization NMR: Hartmann-Hahn matching profiles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 32, p. 7036-7047, 2009.
- 11 DEAZEVEDO, E. R.; FRANCO, R. W. A.; MARLETTA, A.; FARIA, R. M.; BONAGAMBA, T. J. Conformational dynamics of phenylene rings in poly(p-phenylene vinylene) as revealed by C-13 magic-angle-spinning exchange nuclear magnetic resonance experiments. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 5, p. 2923-2934, Aug 2003.
- 12 DEAZEVEDO, E. R.; SAALWACHTER, K.; PASCUI, O.; DE SOUZA, A. A.; BONAGAMBA, T. J.; REICHERT, D. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 10, Mar 14 2008.
- 13 DEMCO, D. E.; JOHANSSON, A.; TEGENFELDT, J. Proton spin-diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, n. 1, p. 13-38, Jan 1995.
- 14 DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy principles and applications**. Oxford, UK: Blackwell Science, 2002.
- 15 EGGER, N.; SCHMIDT-ROHR, K.; BLUMICH, B.; DOMKE, W. D.; STAPP, B. Solid-State NMR investigation of cationic polymerized epoxy-resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, n. 2, p. 289-295, Jan 15 1992.
- 16 ENGEL, T. **Quantum chemistry & spectroscopy**. USA: Pearson, 2006.
- 17 FARIA, G. C. **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência**. 2008. 156p. Dissertação de Mestrado Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 18 FARIA, G. C.; PLIVELIC, T. S.; COSSIELLO, R. F.; SOUZA, A. A.; ATVARIS, T. D. Z.; TORRIANI, I. L.; DEAZEVEDO, E. R. A multitechnique study of structure and dynamics of polyfluorene cast films and the influence on their photoluminescence. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 33, p. 11403-11413, Aug 2009.
- 19 GABORIEAU, M.; GRAF, R.; SPIESS, H. W. Versatility of the dipolar filter selection: From H-1 nuclear spin diffusion experiment to the measurement of nuclear Overhauser effect in homopolymer melts. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 28, n. 2-4, p. 160-172, Sep 2005.

- 20 GANGULY, A.; BHOWMICK, A. K. Effect of polar modification on morphology and properties of styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene triblock copolymer and its montmorillonite clay-based nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 3, p. 903-918, Feb 2009.
- 21 HERZFELD, J.; BERGER, A. E. Sideband intensities in NMR-spectra of samples spinning at the magic angle. **Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 12, p. 6021-6030, 1980.
- 22 HONG, M.; GROSS, J. D.; RIENSTRA, C. M.; GRIFFIN, R. G.; KUMASHIRO, K. K.; SCHMIDT-ROHR, K. Coupling amplification in 2D MAS NMR and its application to torsion angle determination in peptides. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 129, n. 1, p. 85-92, Nov 1997.
- 23 HSU, J.-J.; GLOVER, G. H.; ZAHARCHUK, G. Optimizing Saturation-Recovery Measurements of the Longitudinal Relaxation Rate Under Time Constraints. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 62, n. 5, p. 1202-1210, Nov 2009.
- 24 KRETSCHMER, A.; DRAKE, R.; NEIDHOEFER, M.; WILHELM, M. Quantification of composition and domain sizes of industrial poly (phthalamide)/Poly(dimethylsiloxane) block copolymers using different H-1 solid state NMR methods. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 22, n. 2-3, p. 204-217, Sep-Nov 2002.
- 25 LONDON, R. E. Theoretical analysis of the inter-ligand overhauser effect: A new approach for mapping structural relationships of macromolecular ligands. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 141, n. 2, p. 301-311, Dec 1999.
- 26 LONGARESI, R. H. **Formação de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e aplicações em litografia**. 2008. 89p. ((Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008..
- 27 LORENZO, A. T.; ARNAL, M. L.; MULLER, A. J.; DE FIERRO, A. B.; ABETZ, V. Confinement effects on the crystallization and SSA thermal fractionation of the PE block within PE-b-PS diblock copolymers. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 3, p. 516-533, Mar 2006.
- 28 LOWE, I. J. Free induction decays of rotating solids. **Physical Review Letters**, v. 2, n. 7, p. 285-287, 1959 1959.

- 29 MATOBA, Y.; IKEDA, Y.; KOHJIYA, S. Ionic conductivity and mechanical properties of polymer networks prepared from high molecular weight branched poly(oxyethylene)s. **Solid State Ionics**, v. 147, n. 3-4, p. 403-409, Apr 2002.
- 30 MAURI, M.; THOMANN, Y.; SCHNEIDER, H.; SAALWAECHTER, K. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 34, n. 1-2, p. 125-141, Jul-Sep 2008.
- 31 MAUS, A.; HERTLEIN, C.; SAALWAECHTER, K. A robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 13, p. 1150-1158, Jul 5 2006.
- 32 MELLINGER, F.; WILHELM, M.; SPIESS, H. W. Calibration of H-1 NMR spin diffusion coefficients for mobile polymers through transverse relaxation measurements. **Macromolecules**, v. 32, n. 14, p. 4686-4691, Jul 1999.
- 33 MORTENSEN, K.; PEDERSEN, J. S. Structural study on the micelle formation of poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous-solution. **Macromolecules**, v. 26, n. 4, p. 805-812, Feb 15 1993.
- 34 RAJESWARI, M.; MOLUGU, T. R.; DHARA, S.; SASTRY, V. S. S.; VENU, K.; DABROWSKI, R. Slow dynamics in a liquid crystal: (1)H and (19)F NMR relaxometry. **Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 24, Dec 28 2011.
- 35 REICHERT, D.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Slow-down of C-13 spin diffusion in organic solids by fast MAS: a CODEX NMR study. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 151, n. 1, p. 129-135, Jul 2001.
- 36 SARLES, L. R.; COTTS, R. M. Double nuclear magnetic resonance and the dipole interaction in solids. **Physical Review**, v. 111, n. 3, p. 853-859, 1958 1958.
- 37 SCHAEFER, J.; STEJSKAL, E. O. C-13 Nuclear magnetic-resonance of polymers spinning at magic angle. **Journal of The American Chemical Society**, v. 98, n. 4, p. 1031-1032, 1976 1976.
- 38 SCHAEFER, J.; STEJSKAL, E. O. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle. **Journal of American Chemical Society**, v. 98, p. 1031-1032, 1976.

- 39 SCHIMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. **Multidimensional solid-state NMR and polymers**. San Diego, CA: Academic Press, 1994.
- 40 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic ressonance**. New York, NY: Haper & Row, 1963.
- 41 SUZUKI, S.; HORII, F.; KUROSU, H. Theoretical investigations of the gamma-gauche effect on the (13)C chemical shifts produced by oxygen atoms at the gamma position by quantum chemistry calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, n. 1-3, p. 290-294, Feb 17 2009.
- 42 TAKEGOSHI, K.; MCDOWELL, C. A. A magic echo pulse sequence for the high-resolution NMR-spectra of abundant spins in solids. **Chemical Physics Letters**, v. 116, n. 2-3, p. 100-104, 1985.
- 43 TONELLI, A. E. **NMR spectroscopy and polymer microstruture: the conformational connection**. New York, NY 10010: VHC, 1989.
- 44 VEEMAN, W. S. C-13 chemical-shift anisotropy. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 16, p. 193-235, 1984.
- 45 WEIGAND, F.; DEMCO, D. E.; BLUMICH, B.; SPIESS, H. W. Spatially resolved NMR spin diffusion in solid polymers. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 120, n. 2, p. 190-200, Jun 1996.
- 46 WHITTAKER, A. K.; BREMNER, T.; ZELAYA, F. O. The Effect of field inohomogeneities and molecular-diffusion on the NMR transverse relaxation behavior of polymer melts. **Polymer**, v. 36, n. 11, p. 2159-2164, May 1995.