

# Aplicação de Técnicas Combinadas de NMR no Estado Sólido para Avaliação do Sistema EPDM/PPa

Naira M. da Silva e Maria Inês B. Tavares

**Resumo:** A utilização de técnicas de ressonância magnética nuclear (NMR) de carbono-13 de alta resolução no estado sólido tornou possível um estudo detalhado de misturas poliméricas. Tendo em vista a aplicação destas técnicas na observação diferenciada de domínios de mobilidades diferentes na macromolécula, pode-se considerar a igualdade entre os espectros obtidos como resultante da homogeneidade total, da compatibilidade e características de alta flexibilidade das amostras.

**Palavras-chave:** NMR estado sólido, CP/MAS/DD, EPDM e PPa

## INTRODUÇÃO

A evolução da espectrometria de ressonância magnética nuclear tornou este método extremamente útil na caracterização estrutural e morfológica de sistemas poliméricos [1]. Este método permite analisar os núcleos no estado sólido e em solução, fornecendo informações referentes ao movimento molecular, flexibilidade de cadeia, cristalinidade, peso molecular, entrelaçamentos físicos, taticidade e composição química[2].

A combinação das técnicas de polarização cruzada, rotação segundo o ângulo mágico e forte desacoplamento de hidrogênio, tornou possível a obtenção de espectros de alta resolução de sólidos, permitindo a observação de núcleos de spins raros (como o núcleo de carbono-13) ao longo do campo de radiofrequências apropriado. A técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS) para o núcleo de carbono-13, informa a respeito da compatibilidade de misturas poliméricas a nível molecular, e a técnica de rotação segundo o ângulo mágico (MAS), sob condições apropriadas, é aplicada na observação seletiva de domínios de mobilidades

distintas [3-5]. Todavia, uma observação seletiva do núcleo quaternário ocorre através da aplicação da seqüência de pulsos denominada defasamento dipolar (dipolar dephasing - DD), que é derivada da técnica CP/MAS, caracterizada como CP/MAS/DD, onde através desta seqüência de pulsos pode-se também detectar um núcleo de alta mobilidade, como metila, ou núcleos que constituem um domínio de alta flexibilidade [6-7].

Neste trabalho serão abordadas as técnicas de NMR no estado sólido citadas, considerando que o objetivo maior é a caracterização de misturas físicas poliméricas à base de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e polipropileno atático (PPa).

## PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram utilizadas misturas de dois tipos de EPDM denominados como A e B (por diferenciarem em composição) e polipropileno atático onde variou-se a quantidade deste último até a faixa ideal de compatibilidade [8].

**Naira M. da Silva e Maria Inês B. Tavares\*** Instituto de Macromoléculas/Universidade Federal do Rio de Janeiro CP: 68525, Cep: 21945-970, Rio de Janeiro, R.J., Brasil (enviar correspondência para\*)

As medidas de ressonância magnética nuclear (NMR) foram realizadas em espectrômetro de NMR VARIAN VXR 300, com frequência de 299.9 MHz para o núcleo hidrogênio e 75.4 MHz para o núcleo de carbono-13. As técnicas empregadas e as condições para cada análise foram: rotação segundo ângulo mágico (janela espectral - 50000 e intervalo entre os pulsos - 0,3s), polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (janela espectral - 50000; intervalo entre os pulsos 2s e tempo de polarização - 2ms) e o experimento de defasamento dipolar (janela espectral - 50000; intervalo entre os pulsos - 2s; janela de defasamento - 40 $\mu$ s e tempo de contato - 2ms).

As seqüências de pulso empregadas neste trabalho estão representadas na Figura 1.

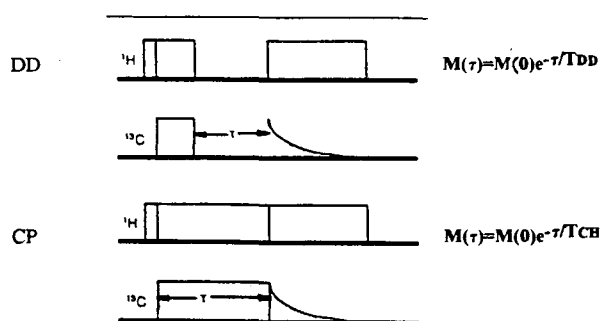


Figura 1 - Sequência de pulsos empregada nas técnicas de NMR.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisadas amostras de EPDM/PPa variando-se o teor de PPa 3-70% para dois elastômeros (EPDM A e EPDM B), utilizando técnicas combinadas de NMR de carbono-13 no estado sólido (Figura 2).

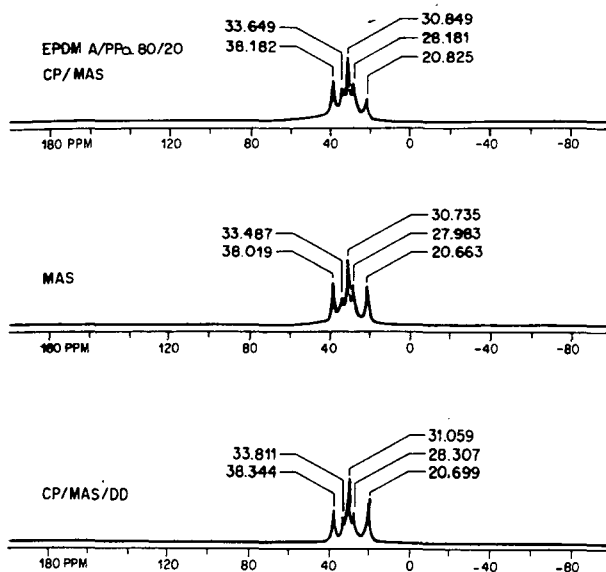


Figura 2 - Espectros de carbono-13 de NMR no estado sólido de técnicas combinadas para o sistema EPDM/PPa.

Foi observado que as amostras contendo até 30% de PPa apresentaram um domínio de alta mobilidade, caracterizada pela semelhança entre os espectros obtidos pelas três técnicas. Estes espectros foram comparados e interpretados para o sistema em estudo, considerando os fundamentos próprios de cada técnica individualmente.

O espectro de CP/MAS, obtido sob condições experimentais ótimas, nas quais o tempo de polarização cruzada utilizado (2ms) permite a observação de todos os núcleos, é capaz de informar a respeito da homogeneidade molecular global. Para o sistema EPDM/PPa, no espectro de CP/MAS foram detectados, também, os sinais de ressonância referentes ao PPa (Tabela 1). Na região do espectro de CP/MAS onde é observado a absorção da metila, não foi possível identificar variação significativa nos valores de deslocamento químico ( $\delta$ ), capaz de separar os picos referentes a cada seqüência configuracional presente no PPa (isotática, sindiotática e heterotática).

**Tabela 1** - Deslocamentos químicos dos polímeros puros no estado sólido.

Amostra	$\delta$ (ppm)				
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>3</sub>
EPDM	31,2	28,3	38,5	33,4	20,9
PPa	-	-	44,5	26,7	22,2

A técnica de MAS (rotação segundo o ângulo mágico) não envolve a utilização de nenhuma condição que aumente o sinal dos núcleos em observação. Os aparelhos de NMR de alta resolução no estado sólido são dotados de "probes" (porta amostra) posicionados no ângulo mágico. Portanto, a aplicação de um pulso de 90° coloca a magnetização no eixo rotatório (eixo de detecção do aparelho) e o sinal de NMR é registrado. Com isso, o fator determinante desta seqüência de pulso é o intervalo entre o pulso aplicado, sendo este monitorado após o tempo de aquisição do sinal. A técnica de MAS aplicada neste estudo em condições experimentais próprias para a detecção da região de alta mobilidade (delay = 0.3s), mostrou que todos os sinais de NMR de carbono-13 identificados no espectro são relativos ao domínio de alta flexibilidade do material, já que estudos preliminares mostraram que os polímeros EPDM/PPa apresentam características heterogêneas no que diz respeito a sua dinâmica molecular interna e global [4]. Assim, as semelhanças entre os espectros obtidos pelas técnicas de CP/MAS e MAS, as quais se observam na forma, na intensidade e nos valores de  $\delta$  dos sinais, foram interpretadas como resultante da compatibilidade entre os polímeros [3]. Neste caso, a

comparação e semelhança entre os espectros também corrobora o domínio homogêneo e de alta flexibilidade, do sistema EPDM/PPa até 70/30, o que foi detectado anteriormente pelo espectro obtido através do experimento de CP/MAS.

Todavia, o espectro de NMR de carbono-13 obtido para o sistema EPDM/PPa até 70/30 através do experimento de CP/MAS/DD mostrou um comportamento mais seletivo, pois a técnica CP/MAS/DD permite a observação de núcleos de altíssimo grau de liberdade. O espectro de CP/MAS/DD mostrou apenas os sinais de carbono-13 referentes ao EPDM. Este fato indica a sensibilidade da técnica já que os elastômeros apresentam-se intrinsecamente mais flexíveis em relação ao PPa.

Um fato interessante foi caracterizado para amostras EPDM/PPa com teor de PPa acima de 45% (Figura 3). O experimento de defasamento dipolar mostrou o desmembramento do sinal atribuído à metila no estado sólido, o que normalmente só é possível de ser observado em solução. Isto permitiu o assinalamento das diferentes seqüências configuracionais presentes no sistema em função da microestrutura do PPa. Cabe ressaltar que o PPa também foi analisado através deste experimento e foram observados três sinais para a metila, onde os deslocamentos químicos assinalados foram os mesmos encontrados para o polímero quando este foi analisado em solução.

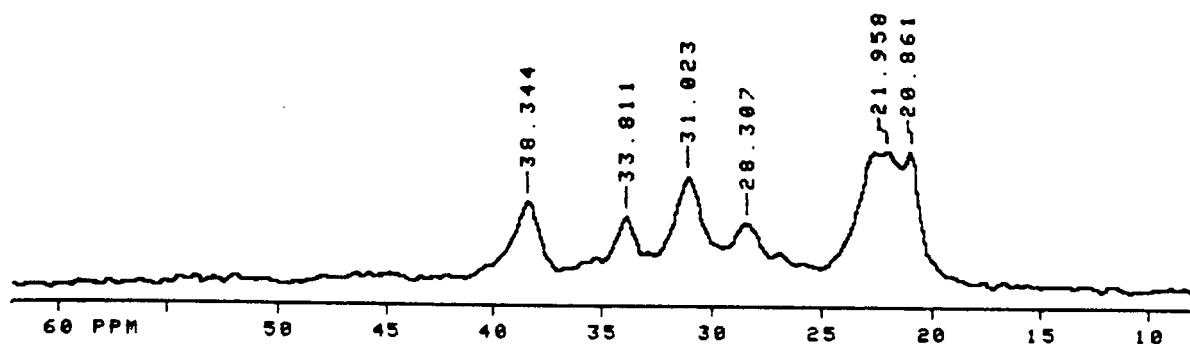


Figura 3 - Espectro de carbono-13 de NMR, empregando a técnica de defasamento dipolar.

## CONCLUSÕES

O experimento de defasamento dipolar - DD, é destinado a detectar núcleos quaternários e carbonos não protonados. Entretanto, núcleos que apresentam alta mobilidade como a metila ou metileno, ligado a oxigênio, ou grupos de cadeias de altíssima mobilidade são normalmente registrados. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que o experimento de DD é mais seletivo quanto à caracterização de domínios de alta mobilidade, além de permitir a distinção entre as metilas presentes em cadeias que apresentam

configurações distintas no estado sólido, devido às diferenças de mobilidade existentes entre elas.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal - CAPES, ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro deste trabalho e a Petrobrás/Cenpes/Diquim pela disponibilidade do equipamento de ressonância magnética nuclear.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHAEFER, J.; STEJSKAL, E.O. and BUCHDAL, R. - *Macromolecules*, 8, 291-296 (1975)
- [2] AXELSON, D.E. and RUSSELL, K.E. - *Polym.Sci.*, 11, 221-282 (1985)
- [3] SILVA, N.M. and TAVARES, M.I.B. em publicação (*Polymer Testing*)
- [4] TAVARES, M.I.B. and MONTEIRO, E.E.C. em publicação (*Polymer Testing*)
- [5] TAVARES, M.I.B.; MONTEIRO, E.E.C.; HARRIS, R.K. and KENWRIGHT, A. - *Eur.Polym.J.*, 30, 1089-1095 (1994)
- [6] TAVARES, M.I.B., Dsc. Tese, "Estudo de Sistemas PVC com Plastificantes, através da Medida dos Tempos de Relaxação dos Núcleos de Proton e carbono-13", IMA/UFRRJ, Rio de Janeiro, 1991.
- [7] STEJSKAL, E.O. and MEMORY, J.D., "High Resolution NMR in the Solid State", Ed. Oxford University Press, New York, 1994
- [8] SILVA, N.M. e TAVARES M.I.B. - *Polímeros*, ano IV, n 2, 43-47 (1994)