

Nícolas Oliveira Decarli

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS ACILADOS
DO POLÍMERO POLI(ÉTER IMIDA) (ULTEM 1000)**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção
do grau de Mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Thiago Ferreira
da Conceição

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Decarli, Nicolás Oliveira

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS ACILADOS DO POLÍMERO POLI(ÉTER IMIDA) (ULTEM 1000) / Nicolás Oliveira Decarli ; orientador, Thiago Ferreira da Conceição, 2018.

79 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Físico-Química. 3. Polímeros. 4. Poli(éter imida). 5. Friedel-Crafts. I. da Conceição, Thiago Ferreira . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Nícolas Oliveira Decarli

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS ACILADOS
DO POLÍMERO POLI(ÉTER IMIDA) (ULTEM 1000)**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de **Mestre em Química** e aprovada em sua forma final pelo Programa de **Pós-Graduação de Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 19 de março de 2018.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini
Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau

Dr^a. Marli Ferreira
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aqueles que estiveram ao meu lado durante toda a trajetória acadêmica, sendo eles: Ana Maria Oliveira Decarli e Loreni Romeu Decarli, meus pais, Mariana Oliveira Decarli e Rafael Oliveira Decarli, meus irmãos, a Priscila Pazini Abatti, minha companheira, a toda família Oliveira e Decarli e a todos os amigos que de alguma forma estiveram presentes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, mas em especial aos meus pais que sempre me apoiaram e me incentivaram em todas as escolhas que fiz. Por todo carinho que sempre recebi de toda minha família;

A minha namorada Priscila por todo companheirismo, suporte e amor ao longo de todo o caminho acadêmico que segui até aqui;

Ao Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição que me orientou durante esses dois anos de mestrado e me deu liberdade de escolher um projeto e suporte para desenvolvê-lo;

Aos demais Professores do POLIMAT, Alexandre Luis Parize e Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, pela convivência e auxílio quando necessário;

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef pelo suporte nas questões teóricas para o desenvolvimento das reações utilizadas neste trabalho, além de alguns reagentes emprestados;

Ao Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo e ao Prof. Dr. Antônio Luiz Braga pelos reagentes e vidrarias cedidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Moacir Geraldo Pizzolati que autorizou a utilização do Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) para as reações das sínteses realizadas;

Agradecer especialmente o Dr. Leandro Espíndola que auxiliou durante o desenvolvimento da reação para todos derivados sintetizados;

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a todos os professores do departamento de química, em especial aqueles de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica;

Aos membros da banca examinadora por aceitarem compor a mesma;

Aos colegas do POLIMAT e do LQPN por todo o coleguismo, amizade e ajuda durante o mestrado;

Aos amigos por se fazerem presentes nos momento mais importantes e por toda a amizade;

Aos amigos do Tóx Tolo F.C. e do PREC que compõem o futebol de segunda e sexta, junto com o terceiro tempo;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por todo financiamento durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.

(Marie Curie, 1911)

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados cinco derivados do polímero poli(éter imida) (PEI) a partir da reação de acilação de Friedel-Crafts. Os derivados foram sintetizados a partir da PEI e diferentes cloretos de acila em presença de cloreto de alumínio como catalisador. Os cloretos ácidos utilizados foram o cloreto de acetila, cloreto de butanoíla, cloreto de hexanoíla, cloreto de decanoíla e cloreto de benzoíla, a partir dos quais foi possível obter os derivados denominados de PEI-A, PEI-B, PEI-H, PEI-D e PEI-Bz, respectivamente. Os derivados obtidos foram caracterizados por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e também por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR). Através destas análises foi possível quantificar a porcentagem de modificação para cada derivado, a partir das mudanças nos espectros de ^1H NMR e o surgimento de um novo sinal de carbonila no FTIR. O grau de substituição (GS) para cada derivado foi de **44%** (PEI-A), **41%** (PEI-B), **36%** (PEI-H), **58%** (PEI-D) e **4%** (PEI-Bz). Foram também caracterizados termicamente através das análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e por Análise Termogravimétrica (TGA). Através da análise de DSC foi possível observar uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) dos derivados, conforme se aumentou o número de carbonos (NC) do grupo adicionado, sendo os valores das T_g para os derivados **216°C** (PEI), **198°C** (PEI-A), **175°C** (PEI-B), **162°C** (PEI-H), **72°C** (PEI-D) e **219°C** (PEI-Bz). Ainda foi possível verificar que essa mudança na T_g apresenta um comportamento linear com a quantidade de carbonos adicionada e a porcentagem de modificação, sendo verificado pelo gráfico de T_g vs NC GS. A equação da reta obtida para este gráfico foi **$T_g = -25,059(NC \times GS) + 217,12$** . Observou-se também que a degradação dos derivados aconteceu em temperaturas mais baixas que o polímero, mas sem apresentar uma tendência clara. Foram realizadas determinações em espectrometria de UV-Vis onde foi observado um aumento do coeficiente de absorvidade dos derivados em relação ao polímero. Foram realizados também testes para formação de filmes, onde se verificou a fragilidade dos filmes formados que se apresentaram muito quebradiços impossibilitando testes para utilização para filmes anticorrosivos e como membranas semipermeáveis.

Palavras-chave: Poli(éter imida). Modificação de polímeros. Grau de substituição.

ABSTRACT

In this work was performed the synthesis of five derivatives of polymer poly(ether imide) (PEI) from Friedel Crafts Acylation reaction. The derivatives were synthesized from PEI and different acyl chlorides in the presence of aluminum chloride as catalyst. The acyl chloride used were acetyl chloride, butyryl chloride, hexanoyl chloride, decanoyl chloride and benzoyl chloride, from which was possible to obtain the derivatives named as PEI-A, PEI-B, PEI-H, PEI-D e PEI-Bz, respectively. The obtained derivatives were characterized by Fourier Transform infrared spectrometry (FTIR) and by nuclear magnetic resonance of hydrogen (^1H NMR). By these analyses was possible to identify the modification percentage for each derivative, from the changes in the ^1H NMR spectrum and the presence of a new carbonyl signal at FTIR spectrum. The substitution degree (GS) for each derivative was **44%** (PEI-A), **41%** (PEI-B), **36%** (PEI-H), **58%** (PEI-D) e **4%** (PEI-Bz). Moreover, the new PEI derivatives were thermally characterized by analysis of differential scanning calorimetry (DSC) and by Thermogravimetric analysis (TGA). By DSC analyses was possible to observe a decrease of glass transition temperature (T_g) of derivatives, with the increase of carbons number (NC) of additional group. The derivatives T_g values were **216°C** (PEI), **198°C** (PEI-A), **175°C** (PEI-B), **162°C** (PEI-H), **72°C** (PEI-D) e **219°C** (PEI-Bz). It was possible to identify that this change of T_g show a linear comportment with the number of carbons added and the percentage of modification of polymer, being verified by the plotting T_g vs $NC \times GS$. The linear equation obtained for this graphic was $T_g = -25,059(NC \times GS) + 217,12$. Besides that, it was observed the derivatives degradation happened in lower temperatures than the polymer (PEI), but without a clear tendency. Determinations were performed in UV-Vis spectrometry where an increase of the absorption coefficient of the derivatives with respect to the polymer was observed. Tests were also carried out for film formation, where the brittleness of the films that were very brittle was verified, making it impossible to use tests for anticorrosive films and as semipermeable membranes.

Keywords: Poly(ether imide). Polymers modifications. Substitution degree.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A) Esquema geral da estrutura de poliimidas aromáticas, sendo R1 e/ou R2 aromáticos. B) Estrutura química da ULTEM 1000 (PEI).	25
Figura 2. Estrutura química da benzidina modificadas nas posições 2 e 2' sintetizadas por Pyo e colaboradores.	37
Figura 3. Aparato utilizado para destilação	43
Figura 4. Aparato utilizado para a síntese de todos os derivados.....	44
Figura 5. Estrutura química da PEI (ULTEM 1000) com a respectiva numeração dos hidrogênios.	50
Figura 6. Espectro de RMN ¹ H 400 MHz do 1,3-poli(éter imida) (PEI) em clorofórmio deuterado.	51
Figura 7. Imagem do derivado PEI-A com a numeração dos hidrogênios.....	52
Figura 8. Espectro de RMN ¹ H 400 MHz do derivado PEI-A em clorofórmio deuterado.	53
Figura 9. Imagem do derivado PEI-H com a numeração dos hidrogênios.....	54
Figura 10. Espectro de RMN ¹ H 400 MHz do derivado PEI-H em clorofórmio deuterado.	55
Figura 11.A) Comparação entre os espectros de infravermelho para os derivados acilados do PEI. B) Imagem ampliada da região dos estiramentos de carbonilas.	57
Figura 12. Análise de calorimetria diferencial para todos os derivados juntamente com a do PEI. (a)PEI, (b)PEI-A, (c)PEI-B, (d)PEI-H, (e)PEI-D, (f)PEI-Bz.	58
Figura 13. Gráfico de T _g vs NCxGS.	59
Figura 14. Análise termogravimétrica para todos os derivados. (a)PEI, (b)PEI-A, (c)PEI-B, (d)PEI-H, (e)PEI-D, (f)PEI-Bz.	61
Figura 15. Derivada do TGA dos derivados.	61
Figura 16. Imagem das soluções 10% m/V dos derivados em diclorometano. ..	62
Figura 17. Ilustração dos complexos de transferência de carga entre os anéis da PEI pura e modificada	64
Figura 18. Comparação entre um filme de PEI (esquerda) e um do derivado PEI-B (direita).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de reação e resultados das sínteses	45
Tabela 2. Derivados e os graus de modificação para as duas posições	56
Tabela 3. Dados dos GS, número de carbonos e Tg dos derivados.....	60

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese da Kapton. Formação do ácido poliâmico com posterior aquecimento e liberação de água para fechamento do anel imida.....	27
Esquema 2. Síntese da ULTEM 1000. Formação do ácido poliâmico com posterior aquecimento e liberação de água para fechamento do anel imida.	28
Esquema 3. Sulfonação do PEEK através do ataque do anel ao eletrófilo SO_3H^+ , com posterior retomada da conjugação do anel pela perda do próton a uma base genérica.....	33
Esquema 4. Híbridos de ressonância para compostos aromáticos. A) com substituinte doador. B) com substituinte retirador.	33
Esquema 5. Mecanismo de formação do íon nitrônio pela reação com ácido sulfúrico.	35
Esquema 6. (A) Reação de Friedel-Crafts. (B) Formação do íon acílio. (C) Ataque do anel ao íon acílio. (D) Retomada da aromaticidade do anel.	39
Esquema 7. Acilação de Friedel-Crafts aplicada ao PEI.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PEI – Poli(éter imida)
PEI-A – Derivado da PEI modificado com cloreto de acetila
PEI-B – Derivado da PEI modificado com cloreto de butanoíla
PEI-H – Derivado da PEI modificado com cloreto de hexanoíla
PEI-D – Derivado da PEI modificado com cloreto de decanoíla
PEI-Bz – Derivado da PEI modificado com cloreto de benzoíla
PEEK – Poli (éter éter cetona)
PES – Poli (éter sulfona)
PhTD – 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
GS – Grau de substituição
NC – Número de carbonos do grupo lateral adicionado
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
¹H NMR – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
COSY – Análise de correlação espectrométrica bidimensional
UV-Vis – Espectroscopia de UV-Visível
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
T_g – Temperatura de transição vítrea
T_c – Temperatura de cristalização
T_m – Temperatura de fusão
TGA – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

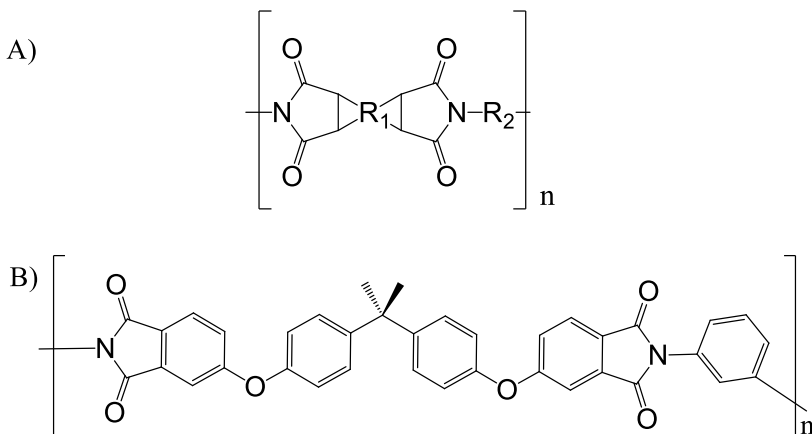
SUMÁRIO	47
1. INTRODUÇÃO	25
1.1. POLÍMEROS AROMÁTICOS	26
1.2. MODIFICAÇÕES DE POLÍMEROS	29
1.2.1. Blendas Poliméricas	29
1.2.2. Compósitos	30
1.2.3. Modificações da estrutura química de polímeros	31
1.2.3.1. Sulfonação de polímeros aromáticos	32
1.2.3.2. Nitração de polímeros aromáticos	35
1.2.3.3. Outras modificações	36
1.3. ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS	38
2. OBJETIVOS	41
2.1. OBJETIVO GERAL	41
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	41
3. PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1. MATERIAIS	43
3.2. SÍNTESE DOS DERIVADOS	45
3.2.1. Análise de ressonância nuclear magnética	46
3.2.1.1. Descrição dos sinais dos ^1H NMR	46
3.2.2. Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
3.2.3. Análise de espectroscopia de UV-Visível (UV)	47
3.3. ANÁLISES TÉRMICAS	48
3.3.1. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	48
3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	49
4.2. CARACTERIZAÇÃO POR ^1H NMR	49
4.2.1. Caracterização ^1H NMR da PEI	49
4.2.2. Caracterização por ^1H NMR dos derivados sintetizados	51

4.3.	CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO	56
4.4.	PROPRIEDADES TÉRMICAS	58
4.4.1.	Análises de DSC	58
4.5.	PROPRIEDADES ÓPTICAS	62
4.6.	FILMES DOS DERIVADOS	64
5.	CONCLUSÕES	67
6.	PERSPECTIVAS	69
7.	REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

As poliimidas aromáticas fazem parte de uma classe de polímeros que apresentam alta estabilidade térmica e mecânica, denominada de “polímeros de alto desempenho”. Sendo utilizadas por diferentes setores da indústria, com destaque para a utilização como substrato de circuitos flexíveis, e como material estrutural para engenharia aeroespacial. A estrutura química desses polímeros, mostrada na Figura 1A, consiste em grupos imida ligados a anéis aromáticos. Dentre as poliimidas mais estudadas e comercializadas, a poli(éter imida) (PEI), ULTEM 1000, cuja estrutura química é mostrada na Figura 1B, destaca-se por apresentar uma combinação de estabilidade térmica e mecânica com boa processabilidade, sendo solúvel em diversos solventes orgânicos e passíveis de processamento por extrusão e injeção. Diversos estudos na literatura descrevem as propriedades de blendas e compósitos da PEI, e um número menor de trabalhos descreve a preparação e caracterização de derivados.

Figura 1. A) Esquema geral da estrutura de poliimidas aromáticas, sendo R1 e/ou R2 aromáticos. B) Estrutura química da ULTEM 1000 (PEI).



Por apresentar anéis aromáticos em sua estrutura, a PEI é suscetível a reações de substituição nucleofílica e eletrofílica aromática. A literatura descreve as mudanças produzidas nas propriedades físico-químicas de polímeros aromáticos por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, com destaque para a sulfonação. Muitos destes

estudos mostram que a inserção do grupo sulfonil confere propriedade de capacidade de troca iônica, característica desejável para aplicações em células combustíveis, além de influenciar a temperatura de transição vítrea e gerar mudanças na degradação térmica. Além da sulfonação há poucos métodos descritos na literatura para a substituição aromática da PEI. Entretanto, existem outras reações que podem ser abordadas para modificação de polímeros aromáticos. Das quais se destaca as reações de Friedel-Crafts, que permitem a substituição de hidrogênios por grupos alquilas e acilas nos anéis aromáticos. Porém, apesar de serem tão utilizadas para reações orgânicas em geral, essas reações ainda são pouco exploradas para modificações de polímeros.

Através das reações de Friedel-Crafts, pode-se ter uma série de polímeros alquilados e acilados com grupos substituintes de tamanhos diferentes, de maneira a estabelecer relações entre estrutura e propriedade. Dessa forma esse trabalho tem como objetivo a preparação de diferentes derivados acilados da PEI. A intenção desse estudo é avaliar a influência do tamanho do grupo lateral adicionado nas propriedades do material final.

1.1. POLÍMEROS AROMÁTICOS

Os polímeros aromáticos são chamados de polímeros de alta performance por apresentarem elevada resistência térmica e mecânica. Devido a essas características, são utilizados principalmente em aplicações com alto valor agregado, justificando o custo de produção desses materiais. Entre as principais áreas de aplicação destaca-se a engenharia aeroespacial e também a indústria eletrônica. Entre os polímeros aromáticos, pode-se destacar os policarbonatos, as polisulfonas, a poli(éter éter cetona) e as poliimidas.(Berlin et al 1961; Dutta et al 2017; Michaljaničová et al. 2016)

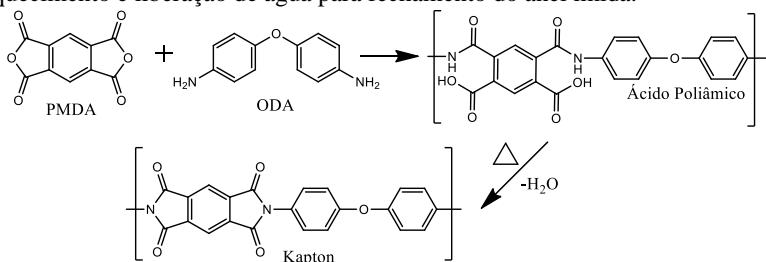
O policarbonato é um dos polímeros empregados na indústria civil devido a suas propriedades mecânicas e ópticas, sendo muitas vezes utilizado como substituto do vidro, principalmente por ser mais resistente. Apresenta resistência ao impacto, ao calor e a ignição, além de alta transparência óptica.(Goyal et al., 1999; Haba, Itakura, Ueda, & Kuze, 1999) Já as polisulfonas são principalmente aplicadas como membrana para superfiltração, pois apresentam, entre outras propriedades comuns aos polímeros aromáticos, estabilidade à oxidação e hidrólise. Membranas de polisulfona são utilizadas em aparelhos para purificação do sangue, como em hemodiálises, separação de gases, osmose reversa etc.(Zhao, Xue, Ran, & Sun, 2013) A poli(éter éter

cetona) (PEEK) vem sendo aplicada, na área da medicina, como biomaterial para implantes e próteses, e o seu derivado sulfonado (SPEEK), como membrana de condução protônica para células a combustível. Também apresenta aplicações na indústria aeroespacial e automotiva como material estrutural. (Shukla, Negi, Uppadhyaya, & Kumar, 2012; Wiacek, Terpiłowski, Jurak, & Worzakowska, 2016)

Dentre os polímeros de alta performance, as poliimidas destacam-se pela elevada estabilidade térmica e pela resistência a solventes. Dentre as principais aplicações destes materiais destacam-se a utilização de filmes como substratos flexíveis para eletrônicos e como material estrutural. Se, por um lado, a alta estabilidade térmica e a resistência a solventes é uma vantagem para o produto final, por outro lado, essas propriedades dificultam o processamento. Muitas poliimidas só podem ser processadas na forma do seu precursor, o ácido poliâmico, que é solúvel e apresenta baixa T_g , quando comparada com a respectiva imida. Muitas poliimidas foram sintetizadas com o objetivo de aliar alta estabilidade térmica com uma melhor processabilidade (sobretudo, solubilidade), dentre as quais destaca-se a ULTEM 1000. Essa poliimida tem uma T_g de **215 °C**, podendo ser processada por volta de **300 °C**, e é solúvel em solventes como dimetil acetamida e *N*-metil pirrolidona. (Hasegawa et al. 2001; Liaw et al. 2012; Sava et al. 2012)

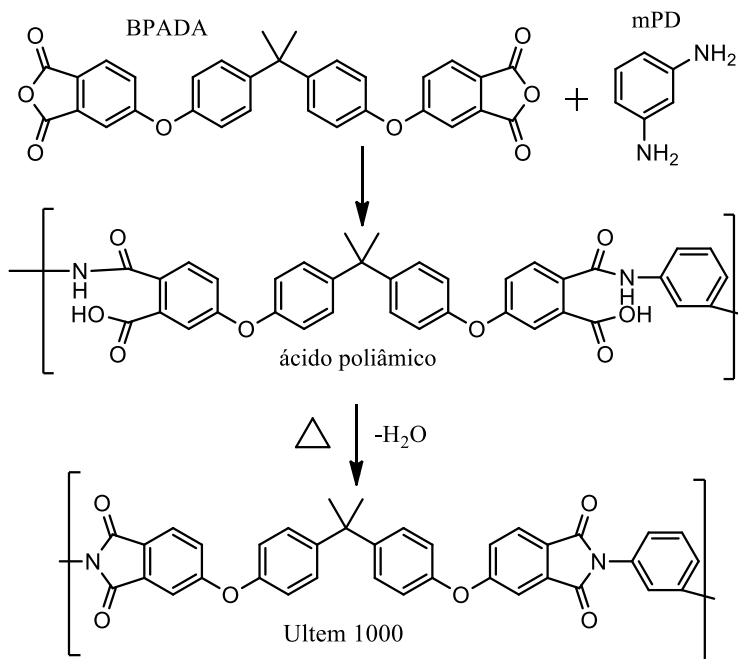
Outra poliimida de relevância comercial é a Kapton, que também apresenta ponte éter entre os anéis aromáticos. A Kapton é sintetizada através da reação do anidrido piromelítico (PMDA) e a 4,4'-oxidianilina (ODA), com posterior aquecimento para o fechamento do anel imida (Esquema 1). (Ghosh, Sen, Banerjee, & Voit, 2012) A Kapton é a poliimida mais empregada industrialmente e apresenta uma faixa de trabalho entre **-69 °C** e **400 °C**. Suas aplicações são variadas, sendo utilizada como peças mecânicas, partes eletrônicas, cabos de fibra ópticas, isolamento elétrico, entre outros.

Esquema 1. Síntese da Kapton. Formação do ácido poliâmico com posterior aquecimento e liberação de água para fechamento do anel imida.



Apesar da menor estabilidade da ULTEM 1000 em relação à Kapton, ela também é considerada um polímero de alta estabilidade térmica. Sua síntese é realizada por meio da condensação entre a *m*-fenilenodiamina (mPD) com o dianidrido 4,4'-bisfenol A (BPADA), cujo esquema da reação é apresentado no Esquema 2. A ULTEM 1000 difere da ULTEM pela posição das aminas na dianilina, sendo *meta* na ULTEM 1000 e *para* na ULTEM. Essa diferença auxilia na solubilidade da ULTEM 1000, pois a sobreposição entre as cadeias é menos eficiente e assim facilita a entrada do solvente, aumentando a solubilidade desse polímero. A ULTEM 1000 apresenta aplicações na indústria automotiva e também como suporte para circuitos flexíveis na indústria de eletrônicos. (Ghosh et al., 2012)

Esquema 2. Síntese da ULTEM 1000. Formação do ácido poliâmico com posterior aquecimento e liberação de água para fechamento do anel imida.



1.2. MODIFICAÇÕES DE POLÍMEROS

Apesar da versatilidade dos polímeros, um determinado material polimérico frequentemente não apresenta todas as propriedades desejadas para um fim específico. O conjunto de propriedades desejadas pode ser obtido por meio da mistura de dois ou mais polímeros (blendas), da adição de cargas na matriz polimérica (compósitos) ou por meio da modificação da estrutura química do polímero (reações). (Barreto et al. 2015; McGarry et al 1994; Soutif et al 1990; Zhao et al. 2013)

1.2.1. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros com o intuito de se obter propriedades desejadas ao material final. Uma das vantagens da utilização de blendas é que o custo para o desenvolvimento de uma blenda é menor que o de um novo polímero, além de se poder adequar as propriedades finais pelo controle da porcentagem de cada componente. Pode-se dizer que as blendas são uma maneira tecnologicamente viável de se desenvolver um novo material para dada aplicação. Blendas poliméricas podem ser obtidas por solução, ou seja, pela mistura da solução de dois polímeros em um solvente, seguida da evaporação do solvente. Outra maneira de se preparar uma blenda é pela mistura mecânica no estado líquido, sendo normalmente realizada em uma extrusora. (Barreto Luna et al., 2015)

A miscibilidade de uma blenda pode ser acompanhada pelo número e posição das transições vítreas (T_g). Isso porque, quando em uma blenda os polímeros estão miscíveis, ou seja, estão misturados a nível molecular, há apenas um valor de T_g , sendo que este aparece entre os valores das T_g dos dois polímeros puros. Já para blendas imiscíveis, será observada a presença das T_g dos componentes puros da blenda, devido à presença de domínios de cada componente puro. Já para as parcialmente miscíveis, tem-se a presença de T_g igual ao número de componentes, com valores intermediários às T_g dos componentes puros. (Luna et al. 2015)

Pedicini e colaboradores relatam a formação de blendas, entre a PES sulfonada (SPES) em diferentes graus de sulfonação (**40**, **48** e **69%**) e o poliuretano alifático, visando a aplicação da mesma em células combustíveis. A blenda foi obtida a partir de soluções de SPES em dimetilacetamida e adição de **18%** em massa do poliuretano com posterior formação de filme por *casting*. Os autores observaram que o

menor valor de resistência elétrica foi obtido para a blenda formada pelo SPES (48%) e poliuretano (18%), sendo este valor $0,24 \Omega \text{ cm}^{-2}$ a 80°C . Além disso, esta blenda foi a que os autores obtiveram os melhores resultados da capacidade de troca iônica. Os autores concluíram que houve um *crosslink* iônico entre os grupos sulfona do SPES e os nitrogênicos do poliuretano o que contribuiu para um aumento da capacidade de troca iônica.(Pedicini et al., 2013)

Cafiero e colaboradores relataram a formação de blendas por extrusão a temperaturas de 190°C a 390°C , entre a PEEK e a PEI, onde variaram a fração de cada componente entre 0 e 100%. A partir dos resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC), eles observaram que a PEI pura apresenta-se totalmente amorfa, tendo apenas a T_g como evento térmico, enquanto que a PEEK pura apresenta-se semicristalina, com eventos de transição vítrea (T_g), pico de cristalização (T_c) e pico de fusão (T_m). Os resultados para as blendas sugerem, segundo os autores, que os dois polímeros se mostraram completamente miscíveis na fase amorfa apresentando apenas uma T_g , situada entre as T_g dos polímeros puros. Além disso, foi observado um aumento da T_c conforme aumenta-se a porcentagem de PEI, enquanto que a temperatura de fusão variou de forma menos clara.(Cafiero et al 2016)

Fu e colaboradores desenvolveram blendas entre PEI e a poliimida Matrimid (PI) em proporções de 0 a 100%. Observaram um aumento na T_g conforme aumentou-se a porcentagem da poliimida obedecendo a equação de Flowry-Fox: $\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}}$, onde x_1 é a fração em massa do primeiro componente e x_2 a fração mássica do segundo componente, enquanto que T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítrea de cada componente. Os autores relatam ainda que os dois polímeros foram miscíveis em qualquer proporção e também que conforme aumentou-se a porcentagem de PEI na blenda houve um aumento da temperatura de degradação térmica.(Fu et al., 2017)

1.2.2. Compósitos

Os compósitos poliméricos são materiais formados pela dispersão de cargas em uma matriz polimérica. As cargas que podem ser dispersas na matriz são muito variadas e vão desde fibras macroscópicas até nanoestruturas complexas. No caso das fibras, quando adicionadas à matriz polimérica, podem provir ao material uma orientação axial, redução do tamanho de falhas e orientação de defeitos micro

estruturais.(McGarry et al. 1994; Kurtyka et al. 2017) Os compósitos poliméricos apresentam propriedades como: baixa densidade, elevada resistência específica, elevada rigidez, entre outras.(Antipov et al. 2016) O crescimento da aplicação desses materiais fez com que a pesquisa visando novas técnicas para obtenção dos mesmos aumentasse. Pesquisadores buscam, através de técnicas mais modernas de moldagem e produção de plásticos, a formação de materiais com estrutura pré-determinada. Isso auxilia na obtenção de compósitos com uma distribuição mais homogênea, o que é importante, já que a distribuição de tamanhos das partículas, que reforçam a matriz, tem grande influência nas propriedades do material final.(McGarry et al. 1994; Kurtyka et al. 2017)

Miyazaki e colaboradores relataram a utilização de **30% (m/m)** de fibra de carbono em PEEK. Esse compósito foi desenvolvido para avaliar a bioatividade do mesmo em comparação ao PEEK. Os autores observaram que houve um aumento relativamente grande na bioatividade do compósito em relação a do PEEK, esse aumento foi associado aos grupos funcionais incorporados na superfície das fibras de carbono, o que favoreceu a nucleação da apatita (mineral). Assumiram ainda, que o compósito formado poderia ser utilizado para reconstrução da coluna vertebral, devido a sua bioatividade e sua elevada resistência mecânica.(Miyazaki et al. 2017)

Wang e colaboradores desenvolveram compósitos de nanotubos de halosita (HNT) em PEI para membranas de polímeros, com posterior adição de eletrólito para formação de gel, visando a utilização como eletrólito em baterias de íons de lítio. Sendo que este compósito foi formado a partir de uma solução contendo PEI e HNT em *N*-metilpirrolidona (NMP). Então, utilizando a técnica de *eletrospinning*, foram obtidas as membranas de nanofibras do compósito HNT/PEI, sendo três concentrações, **0, 5, 1 e 2%** em massa de HNT. Os autores observaram que com o aumento da concentração de HNT houve um leve aumento da estabilidade térmica da PEI. Por outro lado, análises de DSC demonstraram que não houve qualquer mudança na T_g do polímero. Além disso, o compósito apresentou estabilidade térmica, porosidade aceitável e boa afinidade entre as nanofibras do compósito e o eletrólito utilizado para formação do gel.(Wang et al. 2018)

1.2.3. Modificações da estrutura química de polímeros

Tanto as blendas como os compósitos são materiais gerados através da mistura física entre materiais/polímeros e ou

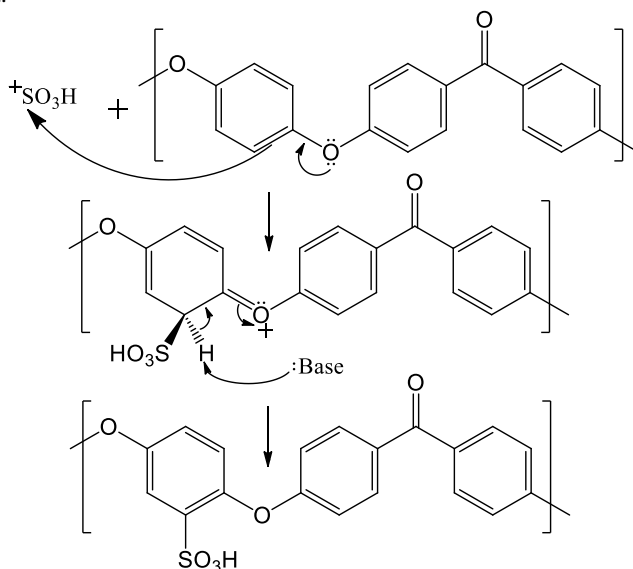
polímero/polímero. Nesses materiais tem-se apenas uma interação intermolecular entre as cadeias poliméricas e o outro componente. Já a modificação do polímero, feita através de uma reação química, gera uma mudança estrutural, e, assim, pode conferir propriedades totalmente novas a um polímero já conhecido. Dentre as principais modificações realizadas em polímeros aromáticos destaca-se a sulfonação. Essa modificação é realizada através de reações de substituição eletrofílica nos anéis aromáticos presentes na estrutura do polímero. Pode-se dizer que, dentre os polímeros aromáticos, um dos que mais se destaca, por uma grande porção de trabalhos descritos na literatura, é o poli(éter éter cetona) (PEEK), muito estudado para aplicação em células combustíveis.(Conceição et al. 2008; Soutif et al. 1990)

1.2.3.1. Sulfonação de polímeros aromáticos

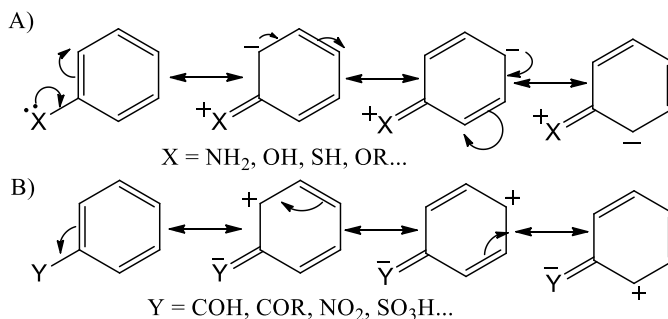
A sulfonação está entre as modificações mais empregadas em polímeros aromáticos, tendo sido aplicada em polímeros como a poli(éter éter cetona) (PEEK), a poli(éter sulfona) (PES), poli(éter imida) (PEI), entre outros. É uma reação de substituição eletrofílica aromática e acontece com o ataque do anel ao enxofre da espécie ativa (SO_3 , SO_3^{2-} ou HSO_3^-) que é o átomo com menor densidade eletrônica. A reação é mais detalhada no Esquema 3. Grupos adicionados ao anel, que aumentam a densidade eletrônica do mesmo, normalmente átomos com pares de elétrons isolados que podem entrar em ressonância com o anel ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{OR}$, entre outros), auxiliam a reação e orientam a entrada do grupo eletrofílico em posições *orto* e *para* à sua posição. Isso ocorre porque, como observado no Esquema 4A, os híbridos de ressonância apresentam formas em que a densidade de carga negativa se encontra nessas posições. Por outro lado, grupos retiradores de densidade eletrônica ($-\text{COH}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$) desfavorecem a reação, pois tornam o anel um nucleófilo mais fraco, e orientam em *meta*. Os híbridos de ressonância para grupos retiradores são mostrado na Esquema 4B.(Series et al. 1982)

É importante salientar que, mesmo com grupos retiradores de densidade eletrônica, a reação pode ocorrer, sendo apenas desfavorecida cineticamente. A orientação *meta* se dá devido ao fato de ser essa a única posição sem densidade de carga positiva nos híbridos de ressonância (Esquema 4B).(Series et al. 1982)

Esquema 3. Sulfonação do PEEK através do ataque do anel ao eletrófilo SO_3H^+ , com posterior retomada da conjugação do anel pela perda do próton a uma base genérica.



Esquema 4. Híbridos de ressonância para compostos aromáticos. A) com substituinte doador. B) com substituinte retirador.



Huang e colaboradores sulfonaram o poli(éter éter cetona) (PEEK) e realizaram um estudo cinético da reação. Os autores determinaram que dois anéis aromáticos foram sulfonados, sendo o mais reativo o anel entre as pontes éter (segmento de hidroquinona). Segundo os autores, a sulfonação dos anéis ligados ao grupo cetona ocorre após

se atingir cerca de **95%** de sulfonação do anel do segmento de hidroquinona. Os autores também concluíram que a reação de sulfonação no PEEK é de segunda ordem e que o grau de sulfonação pode ser controlado através do tempo e também pela temperatura. A solubilidade do PEEK aumenta com a sulfonação, passando a ser solúvel em solventes orgânicos, como a dimetilformamida (DMF), com um grau de sulfonação superior a **55%**.(Series et al. 1982)

O PEEK também foi sulfonado após nitração, como relatam Conceição e colaboradores. Os autores determinaram que a sulfonação ocorreu preferencialmente na porção do anel entre os éteres como mostrado no Esquema 3. Também observaram que a T_g depende do grau de sulfonação dos anéis aromáticos e que a estabilidade térmica era de **300°C**, aproximadamente.(Conceição et al. 2009)

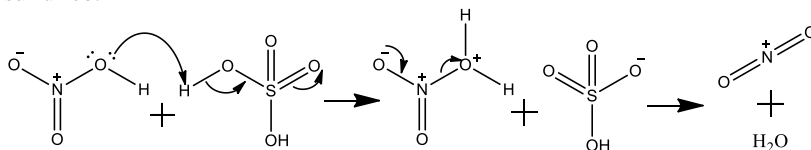
A literatura também relata a sulfonação da PEI (ULTEM 1000). Shu e colaboradores relatam que a síntese foi realizada utilizando-se o agente sulfonante, ácido clorossulfônico, em clorofórmio. Foi observado que a PEI sulfonada apresentou estabilidade térmica acima de **230 °C** e que a T_g e a solubilidade em solventes polares foi aumentada. Os autores demonstraram que a T_g aumenta com o grau de sulfonação, atingindo um valor máximo de **307 °C** para um grau de sulfonação acima de **60%**.(Shu et al., 2008)

Chã e colaboradores realizaram a sulfonação da PEI (ULTEM 1000) através da reação da mesma com **1 equivalente** (em relação à unidade monomérica) de sulfato de acetila ($\text{CH}_3\text{COOSO}_2\text{H}$) em *N*-metilpirrolidona e uma mistura equimolar de ácido sulfúrico/anidrido acético. Realizaram otimizações das condições reacionais, onde variaram o tempo (**30 – 90 min**) e a temperatura (**40 – 60 °C**). Os autores observaram que com o aumento da temperatura e do tempo de reação, aumentou-se o grau de sulfonação. Segundo os autores, não houve diferença entre o termograma obtido para o PEI e o obtido para o SPEI. Os autores também observaram, nos resultados de DSC, que houve uma variação muito sutil na T_g para o SPEI em relação à T_g do PEI, cerca de **0,5 °C**. Concluíram ainda, que após a sulfonação o SPES apresentou uma menor permeabilidade para CO_2 , O_2 e N_2 de **16, 40 e 33%** a menos, respectivamente. Os autores consideraram que a abordagem utilizada para a sulfonação foi uma maneira eficaz de produzir membranas para células a combustíveis.(Chã et al., 2014)

1.2.3.2. Nitração de polímeros aromáticos

Outra reação utilizada para modificação de polímeros é a nitração. Seu mecanismo funciona de acordo com a anterior, pois, assim como a sulfonação, a nitração é geralmente realizada utilizando-se uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, que forma o íon nitrônio (NO_2^+) no meio reacional, como mostra o Esquema 5. Os dois ácidos reagem como um par ácido/base em que primeiramente acontece a protonação do ácido nítrico, com posterior liberação de água e geração do íon nitrônio. Após a formação deste íon, o mecanismo segue o mesmo descrito no Esquema 3 para formação do derivado sulfonado, ou seja, há o ataque do anel aromático no nitrogênio do íon nitrônio (deficiente de elétrons) e posterior perda do hidrogênio da mesma posição para retomada da aromaticidade no anel. (Series et al. 1982)

Esquema 5. Mecanismo de formação do íon nitrônio pela reação com ácido sulfúrico.



Há relatos na literatura de trabalhos envolvendo a nitração de polímeros aromáticos. Conceição e colaboradores apresentaram resultados sobre a nitração do PEEK, onde a reação foi realizada com ácido nítrico/ácido sulfúrico na proporção de 4 para 1 (V/V), respectivamente. Foi obtido um máximo de nitração de **247%** em **90** minutos de reação a **75°C**, sendo este valor calculado a partir da análise termogravimétrica (TGA). Ainda observaram que o grau de nitração foi maior na porção do anel aromático entre éteres do PEEK, como esperado devido a orientação dos oxigênios (grupo doador de elétrons). (Conceição et al. 2009)

Botvay e colaboradores realizaram a reação de nitração para o PES e o PSU, duas poli(éter sulfonas), uma derivada do bisfenol A (PSU) e outra da hidroquinona (PES). Os autores observaram que as T_g de ambos os derivados, com aproximadamente **52%** de grau de modificação, quase não mudou em relação aos polímeros não modificados, tendo um aumento menor que **2 °C**. Ainda observaram que a degradação dos polímeros nitrados acontece em duas etapas. Sendo a

primeira, a perda do grupo nitro com posterior degradação da cadeia principal do polímero.(Botvay et al. 1999)

Kébir e colaboradores relataram a síntese de derivados da PSU com agentes de nitração $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ com grau de nitração de **5** a **53%**. Após a nitração, também foi realizada a redução desse grupo a amina com **54%** de grau de modificação, aproximadamente. Todos os graus de modificação foram determinados via ^1H NMR. Os autores relatam ainda que, em medidas de UV-Vis, foram observados deslocamentos batocrômicos quando adicionado grupos nitro e ou amina. Devido à mudança da interação provocada pela adição de um grupo lateral ao anel nos derivados em comparação ao polímero não modificado.(Kébir et al., 2013)

1.2.3.3. Outras modificações

Dentro da química orgânica existem muitas reações que são empregadas em compostos aromáticos para síntese de novas moléculas. Para os polímeros aromáticos não é diferente, porém a quantidade explorada é muito menor. Existem, além das reações de sulfonação e nitração, outras tantas reações que podem ser exploradas para a inserção de grupos diferentes dos já mencionados. Alguns exemplos são os grupos acila e alquila que podem ser inseridos por reações de Friedel-Crafts, além de grupos reativos que podem ser adicionados e posteriormente modificados como é o caso do haleto de sulfonila.

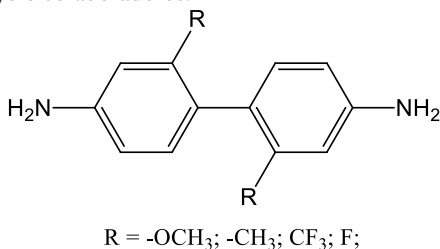
Shi e colaboradores relatam reações que podem ser realizadas no polímero PES a partir da entrada de um haleto de sulfonila. A primeira etapa mencionada é a entrada do cloreto de sulfonila a partir da reação do PES com o ácido clorossulfônico em clorofórmio. O átomo de cloro do cloreto de sulfonila é um bom grupo de saída, o que possibilita a reação com diferentes nucleófilos. Os autores mencionam a reação com dimetilaminoetanol que resulta em um derivado zwitteriônico. Esse novo polímero foi testado como membrana de superfiltração, onde mostrou propriedades únicas devido ao seu efeito antipolieletrólítico. Isso porque, a permeabilidade da membrana pôde ser ajustada pela carga.(Shi et al., 2008).

Outras modificações realizadas em polímeros com porções aromáticas são as apresentadas por Mallakpour e colaboradores. Os autores prepararam derivados do poliestireno contendo grupos 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PhTD) que foi adicionado através de uma reação eletrofílica aromática com um grau de substituição por volta de **80%**. As caracterizações foram feitas através de espectroscopia de

infra-vermelho (FTIR) e ^1H NMR e de ^{13}C NMR.(Mallakpour et al. 1989)

A literatura também descreve o efeito de grupos laterais nas propriedades físico-químicas de poliimidas por meio de modificação dos monômeros seguida da polimerização. Pyo e colaboradores realizaram alguns estudos deste tipo, onde sintetizaram quatro diferentes derivados da 4,4'-diaminobifenila (benzidina), substituindo os hidrogênios dos anéis nas posições **2** e **2'** por grupos metóxi, metila, fluoro e trifluorometil, Figura 2. Após a síntese desses derivados a polimerização foi realizada com a reação dos mesmos com o dianidrido piromelítico (PMDA), da mesma forma como a descrita para Kapton no Esquema 1. Os autores relataram que, para os derivados contendo $-\text{CF}_3$ ou $-\text{F}$, há apenas uma única etapa de degradação térmica, enquanto que, para os derivados contendo $-\text{CH}_3$ ou $-\text{OCH}_3$, há duas etapas de degradação. Além disso, a temperatura de início de degradação térmica também é afetada pelos grupos laterais. Os valores dos picos de degradação foram de **430 °C** ($-\text{OCH}_3$), **490 °C** ($-\text{CH}_3$), **520 °C** ($-\text{CF}_3$), **580 °C** (benzidina) e **600 °C** ($-\text{F}$). Já as T_g foram medidas e os valores obtidos pelos autores foram **328 °C** ($-\text{OCH}_3$), **355 °C** ($-\text{CH}_3$), **358 °C** ($-\text{CF}_3$) e **398 °C** ($-\text{F}$). Os módulos de Young variaram de **7,6 GPa** ($-\text{CF}_3$) a **11,1 GPa** (benzidina). Já a tensão máxima obtida pelos autores variou de **200 MPa** ($-\text{F}$) a **353 MPa** ($-\text{OCH}_3$). Os autores ainda concluíram que houve uma melhoria na fragilidade do polímero pela incorporação de grupos laterais metila, trifluorometil e metóxi, mas não com o grupo flúor.(Pyo, Kim, Shin, Park, & Ree, 1999)

Figura 2. Estrutura química da benzidina modificadas nas posições 2 e 2' sintetizadas por Pyo e colaboradores.



1.3. ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

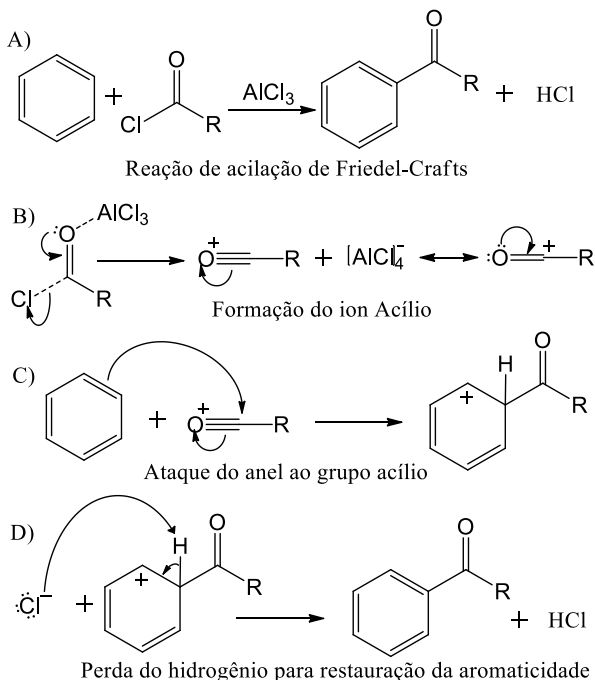
As reações de Friedel-Crafts foram desenvolvidas em 1877 por Charles Friedel e James Crafts para inserção de substituintes ao anel aromático. As reações de Friedel-Crafts (alquilação e acilação) são muito conhecidas e empregadas em diversas rotas sintéticas envolvendo substâncias aromáticas. São reações de substituição eletrofílica aromática que envolvem um anel aromático como nucleófilo e um cloreto de acila (acilação) ou um cloreto de alquila (alquilação) como eletrófilo. Essas reações são catalisadas por um ácido de Lewis sendo que o mais utilizado é o cloreto de alumínio anidro. A alquilação resulta em um produto com uma cadeia alquílica ligada ao anel aromático enquanto que a acilação forma um produto onde o anel está ligado a uma carbonila. O produto da reação de alquilação de Friedel-Crafts é mais reativo que o anel aromático inicial o que torna difícil a obtenção do produto monossustituído. Já para a acilação de Friedel-Crafts o produto da reação é menos reativo que o reagente inicial, pois a carbonila desativa o anel por efeito ressonante e assim o produto monossustituído é o majoritário. Essa diferença foi o que motivou a escolha da reação de acilação frente a alquilação para o presente trabalho. (Rueping et al. 2010)

A reação de acilação de Friedel-Crafts é uma reação que deve ser realizada com cuidado, pois tanto o catalisador quanto o cloreto ácido reagem com a água formando HCl, o ácido orgânico correspondente e hidróxido do catalisador. Além destes fatores, a água, em geral, é um nucleófilo mais forte que o anel aromático e a sua presença ocasionaria a diminuição do rendimento da reação. Por esses motivos o ambiente da reação deve ser anidro e os reagentes secos previamente. (Series et al. 1982)

O mecanismo dessa reação é mostrado no Esquema 6. Inicialmente ocorre a formação do complexo entre o cloreto ácido e o ácido de Lewis com a subsequente perda do cloreto para formação do íon acílio, que é um melhor eletrófilo, conforme é mostrado no Esquema 6B. Após esta etapa há então o ataque do anel aromático ao íon acílio e consequentemente perda da aromaticidade do anel (Esquema 6C). Por fim, ocorre a perda do próton para que a aromaticidade do anel possa ser retomada (Esquema 6D). O anel aromático é um nucleófilo fraco e é por este motivo que se faz necessária a utilização de um ácido de Lewis que favoreça a perda do cloreto do cloreto ácido e assim gere um eletrófilo mais reativo, íon acílio. A baixa nucleofilicidade do anel se deve à ressonância entre os pares de elétrons do mesmo, que por estarem

conjugados estão menos disponíveis para atacar o eletrófilo. Porém, após o ataque, a aromaticidade é perdida e desta forma a perda do hidrogênio para a retomada da aromaticidade é favorecida, sendo esta etapa a mais rápida. (Series et al. 1982)

Esquema 6. (A) Reação de Friedel-Crafts. (B) Formação do íon acílio. (C) Ataque do anel ao íon acílio. (D) Retomada da aromaticidade do anél.



Wang e colaboradores utilizaram a reação de Friedel-Crafts para a acilação da poli(éter sulfona). Neste trabalho os autores relatam a utilização do cloreto de acetila na presença de cloreto de alumínio, em *N*-metilpirrolidona, com posterior oxidação, promovida pelo permanganato de potássio e formando o ácido carboxílico no lugar do grupo acetila, esse derivado recebeu o nome de CPES. Os autores concluíram que a blenda formada entre CPES e o PES apresentou uma maior hidrofiliçidade que o PES puro. Também observaram que a blenda apresentou boas propriedades *antifouling* pois apresentou um decréscimo na adsorção de BSA (Albumina de soro bovino). (Wang et al. 2011)

Considerando que as modificações químicas e estruturais dos polímeros aromáticos podem resultar em diferentes propriedades para o polímero de partida, sendo este, um mecanismo de baixo custo, neste trabalho propõe-se realizar cinco diferentes modificações na poli (éter imida) (ULTEM 1000), a fim de estudar as mudanças nas propriedades do polímero e entender qual a influência dos grupos laterais adicionados a essas propriedades.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos derivados da poli(éter imida), ULTEM 1000, por meio da acilação de Friedel-Crafts e avaliar o efeito de diferentes grupos substituintes nas propriedades térmicas e mecânicas do polímero.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Preparar derivados da poli(éter imida) contendo os grupos acetila, butanoila, hexanoila, decanoila e benzoila ligados aos anéis aromáticos;
- Realizar a caracterização espectroscópica e espectrofotométrica dos derivados sintetizados (^1H NMR, FTIR e UV-Vis);
- Determinar o grau de acilação dos derivados sintetizados;
- Caracterizar as propriedades térmicas dos derivados sintetizados por meio de análises de calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos derivados sintetizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

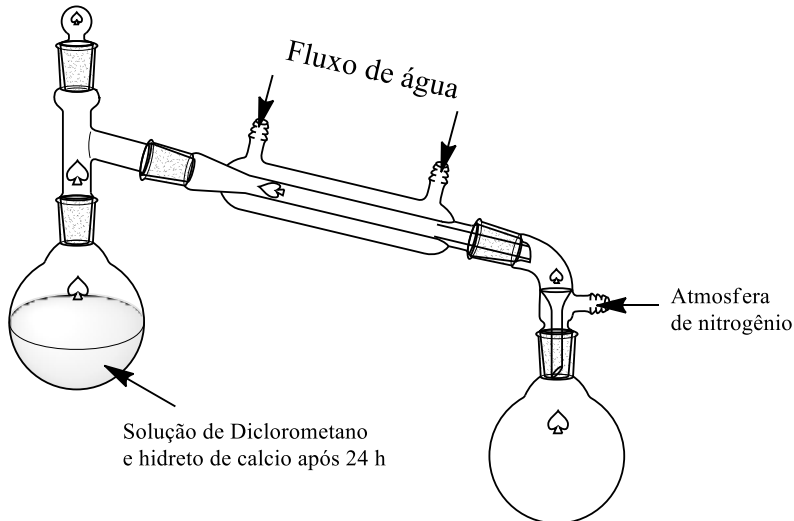
3.1. MATERIAIS

A PEI foi obtida da SABIC Innovative Plastics na forma de grânulos. Para utilização, a PEI foi primeiramente moída e posteriormente seca em uma estufa a vácuo a pressão reduzida.

Os solventes utilizados no trabalho foram diclorometano (VETEC, 99,5% de pureza), clorofórmio (Dinâmica, 99,8% de pureza) e hexano (NEON,).

O diclorometano (DCM) utilizado nas reações foi previamente seco. A metodologia para secagem foi a seguinte: primeiramente deixou-se 500 mL de DCM em um balão de 1 L de fundo redondo com uma barra magnética e hidreto de cálcio (Sigma-Aldrich) durante 24h. Depois foi destilado utilizando o sistema da Figura 3. Nesse sistema de destilação simples há o balão, um conector de duas bocas, um condensador, um receptor imóvel/adaptador de vácuo e um balão para recolhimento do destilado, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 3. Aparato utilizado para destilação



Para reação, Esquema 7, foi utilizado um sistema como o apresentado na Figura 4 onde tem-se um balão de 250 mL de duas bocas com uma barra magnética, um condensador e um funil de adição de

25 mL. Este sistema foi utilizado para todas as reações. Após o tempo de reação foi adicionado água destilada ao meio reacional.

Esquema 7. Acilação de Friedel-Crafts aplicada ao PEI

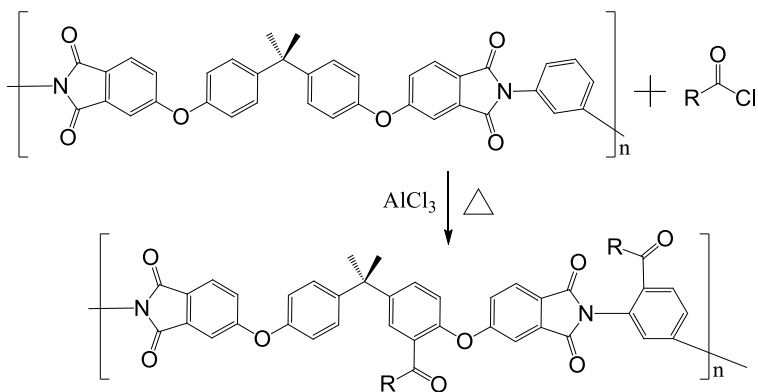
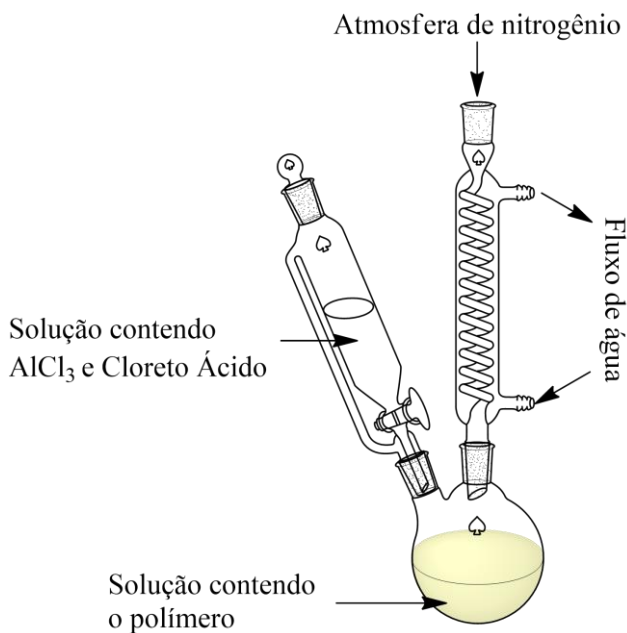


Figura 4. Aparato utilizado para a síntese de todos os derivados.



3.2. SÍNTESE DOS DERIVADOS

Foram sintetizados cinco derivados da PEI a partir da sua reação com os seguintes cloretos de ácido: cloreto de acetila (derivado denotado como PEI-A), cloreto de butanoíla (PEI-B), cloreto de hexanoíla (PEI-H), cloreto de decanoíla (PEI-D) e cloreto de benzoíla (PEI-Bz).

Todas as reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio em um balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um condensador (Figura 3), nas seguintes condições: uma quantidade de aproximadamente 3 mmol de PEI (unidade monomérica), previamente moída e seca em estufa, foi dissolvida em 40 mL de diclorometano. Essa solução foi colocada em banho de gelo e a ela foi adicionada, a uma taxa de 1 mL por minuto, uma solução contendo 6 equivalentes de cloreto de alumínio anidro e 6 equivalentes do cloreto de ácido (ambas em relação à unidade monomérica do polímero), em 15 mL de diclorometano. Essa solução foi previamente preparada em banho de gelo, ficando 45 minutos em agitação para a formação do complexo. Após a adição completa, retirou-se o banho de gelo e aqueceu-se a solução até 50 °C durante 4 horas.

Após um processo de adição de água à solução reacional e extração líquido-líquido da fase orgânica, o produto da reação foi precipitado em hexano (com exceção do PEI-D que foi obtido por evaporação de solvente em um rota-evaporador), filtrado e lavado com hexano. Por fim, o produto sólido foi levado à estufa a vácuo a aproximadamente 80°C para remoção dos solventes residual por 24 h. A Tabela 1 apresenta um resumo das condições de síntese e o grau de modificação para cada reação.

Tabela 1. Condições de reação e resultados das sínteses

Derivado	mmol PEI*	mmol AlCl ₃	mmol cloreto ácido	% modificação**
PEI-A	2,31	13,86	13,86	44
PEI-B	3,13	18,80	18,80	41
PEI-H	2,91	17,43	17,43	36
PEI-D	3,29	19,76	19,76	58
PEI-BZ	3,38	20,27	20,27	4

*Número de mol em relação ao monômero

**Porcentagem total.

3.2.1. Análise de ressonância nuclear magnética

Para análise de ^1H NMR, foi utilizado um espectrômetro da Bruker, modelo AVANCE DRX 400, de 400 MHz. Todos os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e analisados no software MestReNova, versão 6.0.2-5475, para a obtenção das constantes de acoplamento (J) e das integrais dos picos.

3.2.1.1. Descrição dos sinais dos ^1H NMR

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) **PEI**: δ 7,88 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,64 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,59 (d, 1H, $J = 6,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,50 (dd, 2H, $J = 6,6$ e 1,9 Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,43 (d, 2H, $J = 2,2$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,35 (dd, 2H, $J = 8,2$ e 2,2 Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,33 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,03 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$) e δ 1,75 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) **PEI-A**: δ 8,04 (d, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,93 (m, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,88 (d, $J = 8,1$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,79 (m, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,64 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,60 (t, $J = 8,1$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,50 (d, $J = 8,1$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,42 (d, $J = 1,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,40 (dd, $J = 8,7$ e 2,2 Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,35 (d, $J = 8,1$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,33 (d, $J = 8,5$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,15 (d, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,03 (d, $J = 8,5$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,0 (d, $J = 8,7$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 2,61 (s, $-\text{COCH}_3$), δ 2,55 (s, $-\text{COCH}_3$), δ 1,77 (s, $-\text{CH}_3$) e δ 1,75 (s, $-\text{CH}_3$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) **PEI-B**: δ 8,04 (d, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,93 (m, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,88 (d, $J = 8,2$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,79 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,64 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,59 (d, $J = 7,9$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,50 (d, $J = 7,9$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,42 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,38 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,35 (d, $J = 8,2$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,33 (d, $J = 8,4$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,15 (d, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,03 (d, $J = 8,4$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 6,99 (d, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 2,96 (t, $J = 7,4$ Hz, $-\text{COCH}_2-$), δ 2,86 (t, $J = 7,3$ Hz, $-\text{COCH}_2-$), δ 1,77 (s, $-\text{CH}_3$), δ 1,75 (s, $-\text{CH}_3$), 1,63 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,91 (m, $-\text{CH}_3$) e 0,84 (t, $J = 6,75$ Hz, $-\text{CH}_3$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) **PEI-H**: δ 8,04 (d, $J = 8,6$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,93 (m, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,88 (d, $J = 8,2$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,79 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,64 (s, $\text{Ar} - \text{H}$), δ 7,59 (d, $J = 7,9$ Hz, $\text{Ar} - \text{H}$),

δ 7,50 (d, $J = 7,9$ Hz, $Ar - H$), δ 7,42 (s, $Ar - H$), δ 7,38 (s, $Ar - H$), δ 7,35 (d, $J = 8,2$ Hz, $Ar - H$), δ 7,33 (d, $J = 8,4$ Hz, $Ar - H$), δ 7,15 (d, $J = 8,6$ Hz, $Ar - H$), δ 7,03 (d, $J = 8,4$ Hz, $Ar - H$), δ 6,99 (d, $J = 8,6$ Hz, $Ar - H$), δ 2,96 (t, $J = 7,4$ Hz, $-COCH_2-$), δ 2,86 (t, $J = 7,3$ Hz, $-COCH_2-$), δ 1,77 (s, $-CH_3$), δ 1,75 (s, $-CH_3$), 1,63 (m, $-CH_2-$), 1,37 (m, $-CH_2-$), 1,25 (m, $-CH_2-$), 0,91 (m, $-CH_3$) e 0,84 (t, $J = 6,75$ Hz, $-CH_3$).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) **PEI-D**: δ 8,04 (d, $J = 8,4$ Hz, $Ar - H$), δ 7,93 (m, $Ar - H$), δ 7,88 (d, $J = 8,2$ Hz, $Ar - H$), δ 7,79 (s, $Ar - H$), δ 7,64 (s, $Ar - H$), δ 7,59 (d, $J = 7,9$ Hz, $Ar - H$), δ 7,50 (d, $J = 7,9$ Hz, $Ar - H$), δ 7,42 (s, $Ar - H$), δ 7,38 (s, $Ar - H$), δ 7,35 (d, $J = 8,2$ Hz, $Ar - H$), δ 7,33 (d, $J = 8,4$ Hz, $Ar - H$), δ 7,15 (d, $J = 8,4$ Hz, $Ar - H$), δ 7,11 (d, $J = 8,7$ Hz, $Ar - H$), δ 7,03 (d, $J = 8,4$ Hz, $Ar - H$), δ 6,99 (d, $J = 8,5$ Hz, $Ar - H$), δ 2,96 (t, $J = 7,4$ Hz, $-COCH_2-$), δ 2,86 (t, $J = 7,4$ Hz, $-COCH_2-$), δ 1,77 (s, $-CH_3$), δ 1,75 (s, $-CH_3$), 1,63 (m, $-CH_2-$), 1,37 (m, $-CH_2-$), 1,25 (m, $-CH_2-$), 0,91 (m, $-CH_2CH_3$) e 0,84 (t, $J = 6,75$ Hz, $-CH_2CH_3$).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) **PEI-Bz**: δ 7,88 (d, $J = 8,5$ Hz, $Ar - H$), δ 7,64 (t, $J = 1,9$ Hz, $Ar - H$), δ 7,59 (d, $J = 8,2$ Hz), δ 7,50 (dd, $J = 8,2$ Hz), δ 7,43 (d, $J = 1,8$ Hz), δ 7,35 (dd, $J = 8,5$ Hz), δ 7,33 (d, $J = 8,6$ Hz), δ 7,03 (d, $J = 8,6$ Hz), δ 1,77 (s). e δ 1,75 (s).

3.2.2. Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As caracterizações por infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro da Shimadzu modelo IRPrestige-21 sendo feitas em filme para a PEI e em pastilha de KBr para os derivados. As análises foram feitas na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 1 cm^{-1} e com um total de 50 medidas por espectro.

3.2.3. Análise de espectroscopia de UV-Visível (UV)

Para as análises de UV-Vis, foi utilizado o espectrofotômetro da NOVA, modelo NOVA 1800UV, em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Soluções da PEI e de seus derivados foram preparadas em clorofórmio na faixa de concentração de $6,25 \times 10^{-7}$ a $2,00 \times 10^{-5}$ $g L^{-1}$ a temperatura ambiente. Para a obtenção dos

coeficientes de absorvidade molar (ϵ), cinco soluções foram preparadas para cada polímero.

3.3. ANÁLISES TÉRMICAS

3.3.1. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo DSC – 50. Para a primeira corrida foi utilizada uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 24°C a 300°C , para eliminar a memória térmica dos polímeros e remover solventes residuais. Após o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, foi realizada a segunda corrida, na qual a amostra foi aquecida de 24°C a 300°C a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g). Para a análise do derivado PEI-D, após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizado um resfriamento com nitrogênio líquido e a segunda corrida iniciou-se em -15°C .

3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo TGA – 50. As medidas foram feitas de 24°C a 900°C , a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como mencionado na revisão bibliográfica, a acilação de Friedel-Crafts se dá pelo ataque do anel aromático ao íon acílio, que é formado *in situ* pela reação entre o cloreto de alumínio e o cloreto de acila. A formação desse íon é altamente exotérmica, portanto, fez-se necessária a utilização de um banho de gelo. Ao ser formado, o íon acílio muda a tonalidade da solução para amarelo pálido, cor característica de soluções contendo este íon. Conforme se adiciona a solução do íon acílio à solução contendo o polímero, é observada uma mudança de coloração da solução polimérica, de amarelo pálido para vermelho escuro. A adição foi realizada a uma taxa de 1 mL min^{-1} para evitar a precipitação do polímero.

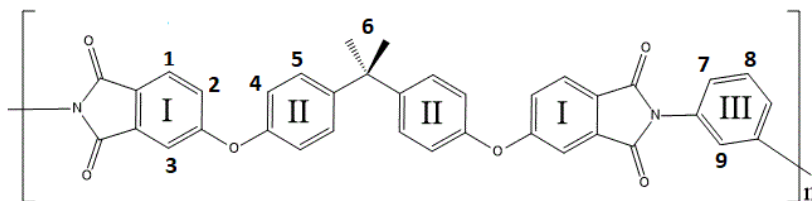
Após o tempo de 4 h de reação, o excesso de cloreto de acila foi removido por meio de extração líquido-líquido. Inicialmente, foi adicionada água à solução reacional, em banho de gelo, para conversão do excesso de cloreto de acila em ácido. Posteriormente, a fase orgânica foi lavada com 20 mL de solução de bicarbonato de sódio (5% m/m) por três vezes. Optou-se por utilizar um excesso de seis equivalentes de cloreto de acila na reação após testes preliminares, em que essa condição se mostrou a mais adequada. O produto acilado foi separado do meio reacional por meio de precipitação em hexano. Os precipitados tinham o aspecto granular de coloração esbranquiçada. O derivado PEI-D não precipitou em hexano devido a boa interação entre o grupo lateral adicionado e o hexano, e por isso foi separado por evaporação.

4.2. CARACTERIZAÇÃO POR $^1\text{H NMR}$

4.2.1. Caracterização $^1\text{H NMR}$ da PEI

Para que possamos visualizar no espectro de $^1\text{H NMR}$ a mudança estrutural proveniente da acilação da PEI, é necessário, primeiramente, identificar os picos referentes ao polímero não modificado. A Figura 5 traz a estrutura química da PEI com a numeração dos átomos de hidrogênios, e o seu espectro é apresentado na Figura 6, juntamente com a atribuição dos sinais referentes aos hidrogênios numerados na figura anterior.

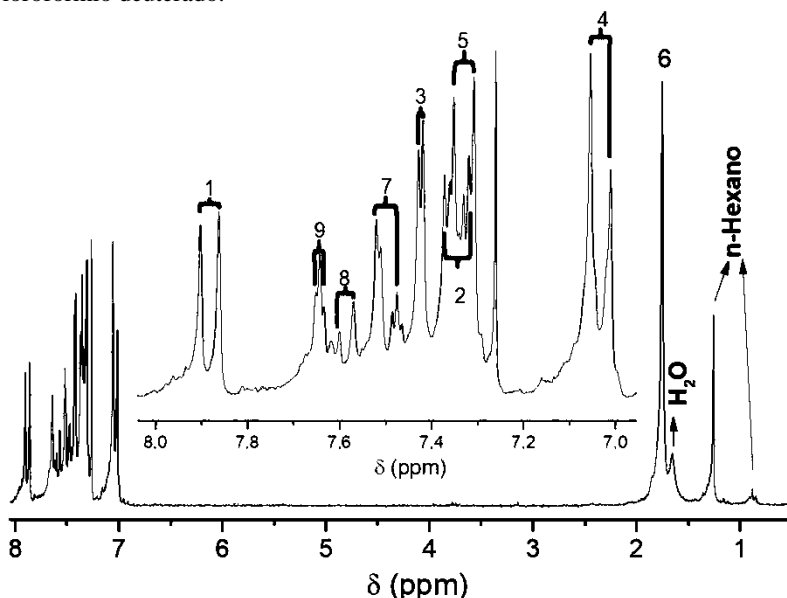
Figura 5. Estrutura química da PEI (ULTEM 1000) com a respectiva numeração dos hidrogênios.



Pode-se observar um sinal na região alifática, em **1,75 ppm**, referente aos seis hidrogênios das metilas. Os demais sinais nessa região são referentes à água (**1,58 ppm**) e à graxa proveniente do solvente hexano (**1,26 e 0,88 ppm**). Na região aromática, pode-se observar um duplete centrado em **7,88 ppm** com uma constante de acoplamento de **8,2 Hz** (acoplamento 3J) e com área relativa a dois hidrogênios (o sinal do grupo isopropila foi utilizado como referência interna). Sendo esse o sinal mais desblindado do espectro, ele foi atribuído ao hidrogênio **1**, que é vizinho à carbonila e não sofre o efeito doador do grupo éter, como o hidrogênio **3**, cujo sinal é um duplete centrado em **7,42 ppm**, que apresenta constante de acoplamento de **2,0 Hz** (acoplamento 4J) e área relativa a dois hidrogênios. Há também um duplo duplete centrado em **7,34 ppm**, condensado com um duplete centrado em **7,35 ppm**, que apresentam constantes de acoplamento de **8,2 Hz** (3J) e **2,2 Hz** (3J) para o duplo duplete e **8,7 Hz** para o duplete. Sendo o duplo duplete característico de anéis aromáticos trissubstituídos nas posições um, dois e quatro, e sendo a área desses sinais relativa a seis hidrogênios, o duplo duplete foi atribuído ao hidrogênio **2** (área relativa a dois hidrogênios) e o duplete atribuído ao hidrogênio **5** (área relativa a quatro hidrogênios).

Centrado em **7,03 ppm**, há um duplete com constante de acoplamento de **8,7 Hz** (3J) e área relativa a quatro hidrogênios, atribuído ao hidrogênio **4**, o hidrogênio aromático mais blindado devido ao efeito doador do grupo éter. Centrado em **7,50 ppm** há outro duplo duplete, com constantes de acoplamento de **6,5 Hz** (3J) e **1,8 Hz** (4J) e área relativa a dois hidrogênios, atribuído ao hidrogênio **7**. Há ainda um tripleto distorcido em **7,64 ppm** com constante de acoplamento de **1,8 Hz** (4J) e área relativa a um hidrogênio, atribuído ao hidrogênio **9**. Por fim, o duplete centrado em **7,58 ppm**, com constante de acoplamento de **6,5 Hz**, foi atribuído ao hidrogênio **8**.

Figura 6. Espectro de RMN¹H 400 MHz do 1,3-poli(éter imida) (PEI) em clorofórmio deuterado.



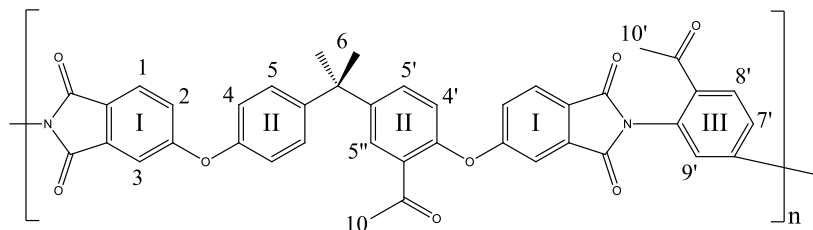
É importante ressaltar que, apesar de a PEI ser um polímero já muito conhecido, não foi encontrada na literatura uma discussão detalhada do seu espectro de ¹H NMR como a apresentada nesta dissertação. As atribuições dos sinais foram feitas com base em livros de espectroscopia e comparações com espectros de substâncias com estruturas mais simples, mas com o mesmo padrão de substituição. (Pavia, Lampman, Kriz, & Vyvyan, 2013)

4.2.2. Caracterização por ¹H NMR dos derivados sintetizados

Analisando-se a estrutura química da PEI, observa-se a presença de diferentes anéis aromáticos, denotados como **I**, **II** e **III** na Figura 5. Desses anéis, o **I** é o que apresenta menor densidade eletrônica devido à presença de duas carbonilas, sendo o menos reativo frente à reação de acilação. Já o anel **II** está ligado ao oxigênio da ponte éter, o que aumenta sua densidade eletrônica por efeito ressonante, e ao grupo alquílico (-C(CH₃)₂-), que também aumenta a densidade eletrônica, só que por efeito indutivo. O anel **III**, por sua vez, apresenta dois átomos de nitrogênios em posições *meta* um ao outro. Esses nitrogênios têm um par de elétrons livres co-planares ao anel e, portanto, podem atuar como

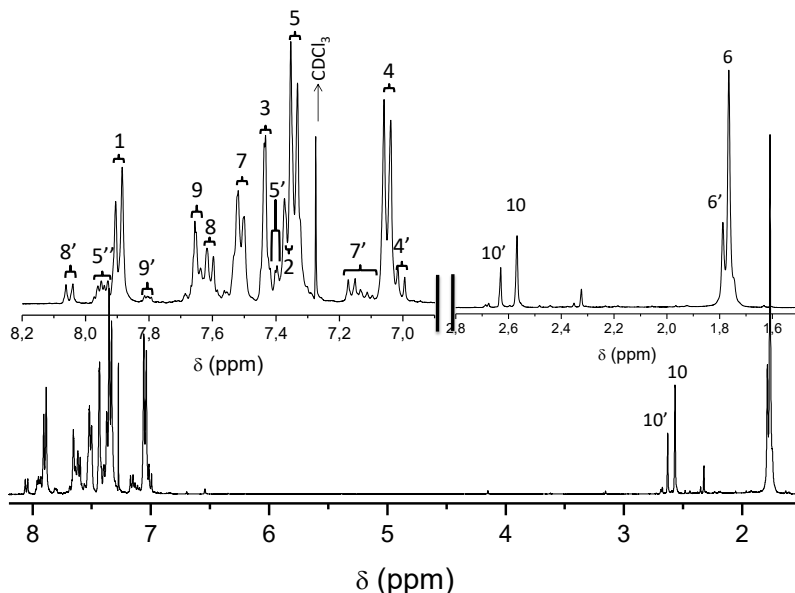
doadores ressonantes. Entretanto, por estarem ligados às carbonilas, esses pares de elétrons ficam menos disponíveis para entrar em ressonância com o anel. Desta forma, espera-se que esse anel seja menos reativo, em comparação ao anel **II**, frente à reação de acilação. A estrutura do derivado é mostrada na Figura 7.

Figura 7. Imagem do derivado PEI-A com a numeração dos hidrogênios.



Portanto, conclui-se que a acilação deve acontecer majoritariamente no anel **II**. Como o grupo éter é um grupo orientador *orto* e *para*, espera-se que a acilação ocorra na posição numerada como **4** desse anel, como mostra a Figura 7. Isso porque os híbridos de ressonância entre o oxigênio da ponte éter e o anel aromático **II** contribui para que haja um aumento da densidade de carga negativa nos carbonos nessas posições. Como a posição *para* já se encontra ocupada, restam apenas as posições *orto* para que ocorra a reação. O espectro de ^1H NMR do PEI-A é apresentado na Figura 8. Pode-se observar o surgimento de dois simpletos na região alifática, em **2,55 ppm** e em **2,61 ppm**. Com a acilação, era esperado o surgimento de apenas um simpleto nessa região, referente à metila do grupo acila ligado ao anel **II**. A presença desses dois simpletos sugere uma acilação em duas posições diferentes. Na região aromática, pode-se observar os sinais referentes aos hidrogênios da PEI pura e o surgimento de sinais em **7,00; 7,15; 7,40; 7,91 e 8,04 ppm**. Para auxiliar na atribuição dos sinais, foi realizada a análise de espectroscopia de correlação bidimensional (COSY), cujo resultado é apresentado no Anexo 1. Dessa análise, foi possível determinar que os sinais **7,00; 7,40 e 7,91 ppm** são de um mesmo anel e que os sinais **8,04 e 7,15 ppm** são de outro anel. Com base nessas informações e considerando que os anéis **II** e **III** são os mais reativos, conclui-se que o produto dessa reação tenha a estrutura química mostrada na Figura 7.

Figura 8. Espectro de RMN¹H 400 MHz do derivado PEI-A em clorofórmio deuterado.



Corroborar com essa conclusão o perfil característico para anéis tri-substituído nas posições um, dois e quatro, observado para os hidrogênios **5'**, **5''** e **4'** como discutido anteriormente. Os sinais referentes aos hidrogênios **7'**, **8'** e **9'** também deveriam apresentar esse perfil, no entanto, isso não foi observado, o que pode estar relacionado à resolução do equipamento. Entretanto, essa atribuição é corroborada pelo espectro do derivado PEI-H que será discutido adiante. Ademais, o sinal em **8,04 ppm** pode ser facilmente atribuído ao hidrogênio **8'**, que é o hidrogênio mais desblindado da estrutura química do derivado. Isso por que ele se encontra vizinho à carbonila e os pares de elétrons dos nitrogênios não aumentam a densidade eletrônica nessa posição do anel, *meta*.

Com relação aos dois sinais alifáticos, o sinal em **2,61 ppm** foi atribuído ao hidrogênio **10'**, enquanto que o sinal em **2,55 ppm** foi atribuído ao hidrogênio **10**, visto que o hidrogênio **10'** se encontra no anel mais desblindado. Ademais, pode-se observar o surgimento de um sinal em **1,78 ppm**, muito próximo ao sinal dos hidrogênios **6**. Esse sinal foi atribuído às metilas do grupo alquílico ($-C(CH_3)_2-$) ligado a um anel **II** modificado. O grau de substituição (*GS*) em cada anel pode ser determinado pela área dos picos referentes aos hidrogênios **10** e **10'** em

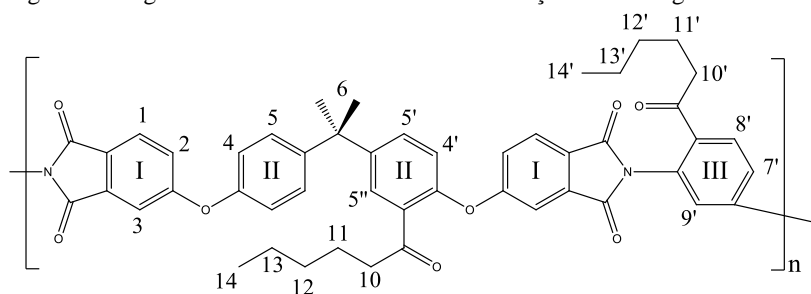
relação à soma das área dos picos relacionados aos hidrogênios **6** e **6'** a qual foi atribuído o valor de 6 hidrogênios, utilizando a equação 1:

$$\text{Equação 1} \quad GS = \frac{A_{H_{\text{Experimental}}}}{A_{H_{\text{Teórico}}}} \times 100$$

Sendo $A_{H_{\text{Experimental}}}$ a área do pico dos hidrogênios das metilas **10** ou **10'** e $A_{H_{\text{Teórico}}}$ a área correspondente a um GS de **100%**, ou seja, equivalente a três hidrogênios. Utilizando então a Equação 1 foi determinado um GS de **30%** para o anel **II** e **14%** para o anel **III**. Esse resultado está de acordo com a discussão apresentada acima, em que foi concluído que o anel **II** é mais reativo que o anel **III**.

Através da equação 1 e calculando as integrais da mesma forma descrita que para o PEI-A, foi realizado a determinação do grau de acilação para o PEI-H, estrutura mostrada na Figura 9. A soma dos valores das integrais para os sinais **6** e **6'** da Figura 10 foi de 6,00 hidrogênios. Os valores das integrais dos sinais **10** e **10'** foram 0,41 e 0,32 hidrogênios, respectivamente. Dessa forma utilizando a Equação 1 e sabendo que diferentemente do realizado para o PEI-A, o valor teórico desses sinais é de 2 hidrogênios, pois é referente ao hidrogênio (-CH₂-) vizinho a carbonila do derivado cloreto de hexanoíla. Desta forma o valor obtido através da relação entre o valor teórico (2 hidrogênios) e o experimental (área do pico da modificação **10** e **10'**) foi de, aproximadamente, **20,5%**, para o anel **II** e de **16%** para o anel **III**. Totalizando então **36,5%** de acilação para este derivado.

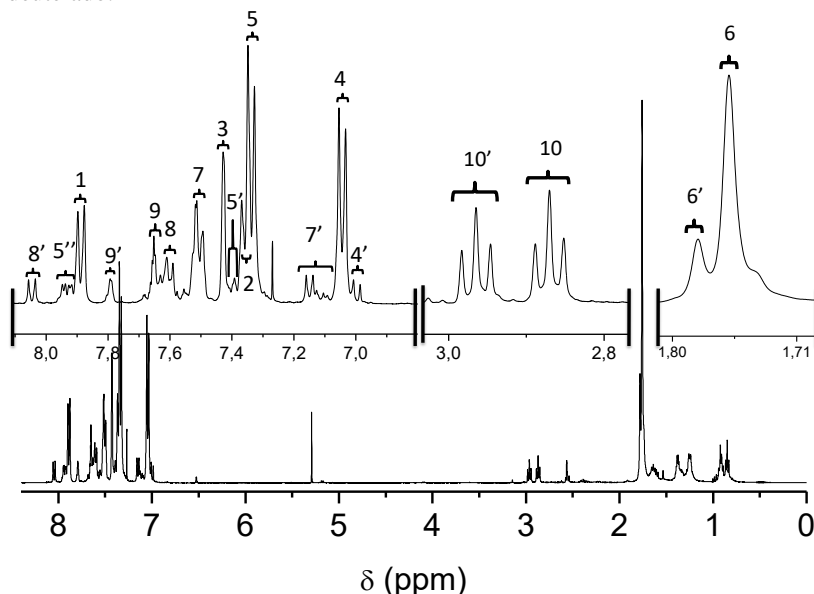
Figura 9. Imagem do derivado PEI-H com a numeração dos hidrogênios.



Olhando a porção aromática do espectro do PEI-H, Figura 10, pode ser observado que se manteve praticamente idêntico ao do PEI-A. Esse era um comportamento já esperado, pois o aumento da cadeia não

gera grande mudança nos hidrogênios dos anéis aromáticos da estrutura, pois a maior influência é devido a presença da carbonila vizinha aos anéis aromáticos **II** e **III** que foi adicionada. Esse mesmo comportamento foi observado também para os demais derivados.

Figura 10. Espectro de RMN¹H 400 MHz do derivado PEI-H em clorofórmio deuterado.



O mesmo perfil é observado para os outros três derivados, os espectros estão nos Anexos 2, 3 e 4. Seguindo o mesmo pensamento e os mesmos cálculos realizados anteriormente temos que para o derivado PEI-B obteve-se um grau de modificação de **22%** para o anel **II** e **19%** para o anel **III**. Já para o derivado PEI-D observou-se um grau de modificação de **27,0%** para a substituição no anel **II** e de **31%** para a substituição no anel **III**. E por fim, o derivado PEI-Bz foi o que apresentou o menor grau de substituição tendo sido **4%** para a substituição no anel **II**. Podemos dizer que o íon acílio formado a partir deste reagente foi menos reativo que os demais devido à maior deslocalização da carga gerada a partir da saída do cloreto do reagente cloreto de benzoíla. Uma solução para este problema seria a utilização de um reagente com um substituinte, um grupo retirador de elétrons, na posição “*para*” do anel aromático do cloreto de benzoíla assim provavelmente o anel, menos rico em elétrons, teria menor força para

estabilizar a carga positiva do íon acílio tornando-o mais reativo. Abaixo segue a Tabela 2 que traz os derivados e os graus de modificação dos mesmos, para as duas posições.

Tabela 2. Derivados e os graus de modificação para as duas posições

Modificação	PEI-A	PEI-B	PEI-H	PEI-D	PEI-Bz
Anel II	30%	22%	20%	26%	4%
Anel III	14%	19%	16%	29%	x
Total	44%	41%	36%	58%	4%*

X = Não foi possível determinar.

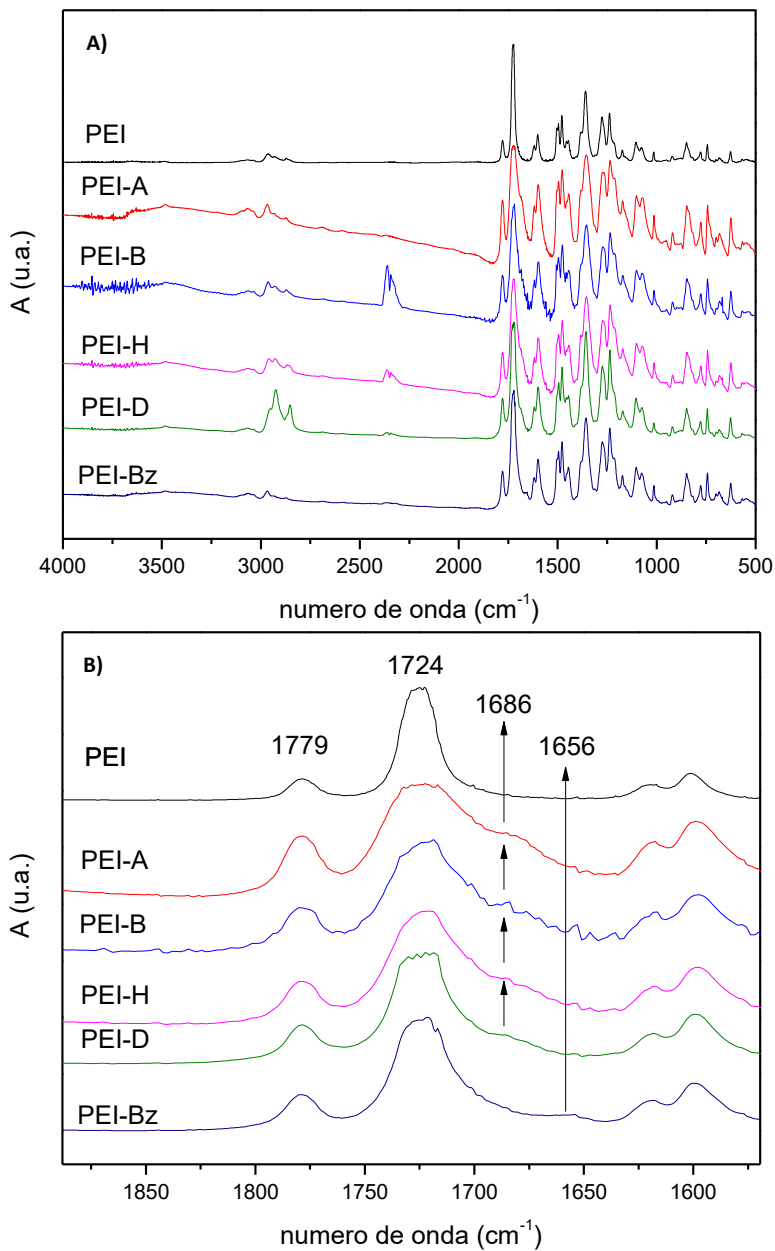
*Valor sem considerar a modificação no anel III

4.3. CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO

Ao analisarmos os espectros obtidos por espectrometria de infravermelho para a PEI e seus derivados (Figura 11), podem-se observar bandas características do grupo imida, em 1724 cm^{-1} e 1779 cm^{-1} . Esses sinais são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico das duas carbonilas, respectivamente. O estiramento assimétrico apresenta maior intensidade devido à maior variação no momento de dipolo associado a esse modo vibracional. Além dessas bandas, são características do espectro da PEI a banda referente ao estiramento e a torção das ligações C-N (1359 e 745 cm^{-1} respectivamente) e a banda característica de éteres aromáticos (1235 cm^{-1}). (Chen, Su, Tseng, & Tsay, 2006)

A principal diferença nos espectros da PEI pura e de seus derivados é o surgimento de uma banda de absorção por volta de 1686 cm^{-1} no espectro dos derivados. Esta banda é característica do estiramento C=O de carbonilas conjugadas, visto que a conjugação diminui o caráter de ligação dupla entre o carbono e o oxigênio e resulta em uma menor frequência vibracional. Esse fenômeno é intensificado no caso do derivado PEI-Bz, onde a carbonila se encontra entre dois anéis aromáticos e o seu estiramento aparece em 1656 cm^{-1} . Outra mudança observada é um aumento gradativo na intensidade das bandas na faixa entre 2900 e 3000 cm^{-1} , para os derivados com grupo acila alifático, na seguinte ordem: PEI-D > PEI-H > PEI-B > PEI-A. Este aumento está relacionado ao aumento do número de estiramentos C-H com a acilação.

Figura 11. A) Comparação entre os espectros de infravermelho para os derivados acilados do PEI. B) Imagem ampliada da região dos estiramentos de carbonilas.

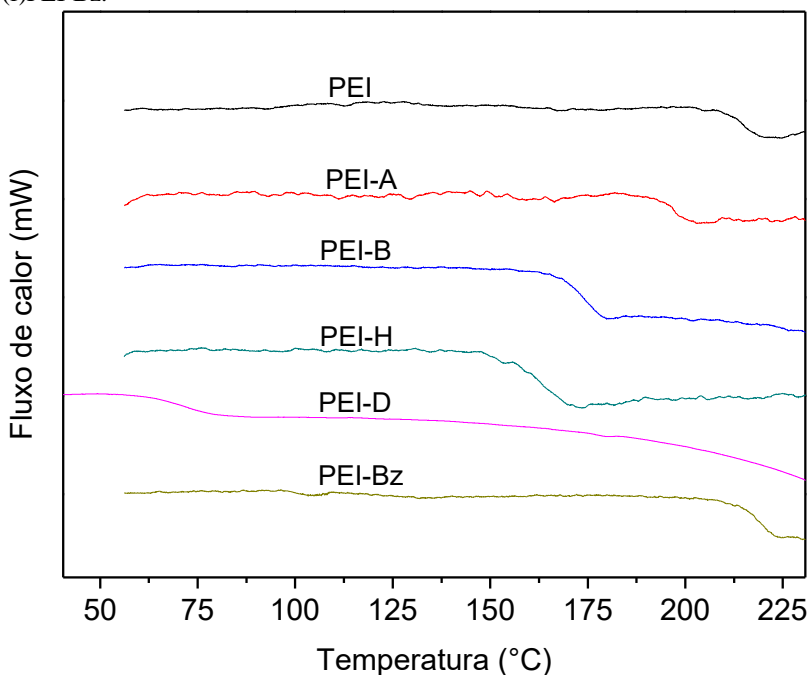


4.4. PROPRIEDADES TÉRMICAS

4.4.1. Análises de DSC

A Figura 12 mostra as curvas obtidas das análises de DSC para a PEI e seus derivados. Pode-se observar que a PEI, por ser um polímero amorfo, não apresenta pico de fusão. O único evento térmico observado é uma transição vítrea em **216 °C**. A alta T_g desse polímero deve-se à rigidez da cadeia aromática e interações entre anéis aromáticos, como as interações do tipo π -stack. Além disso, sua relaxação está associada a um movimento da cadeia principal, mais especificamente este movimento ocorre na ponte éter entre os anéis aromáticos, lugar onde também ocorreu a modificação proposta. Dessa forma se torna claro o motivo da variação da T_g para os derivados.

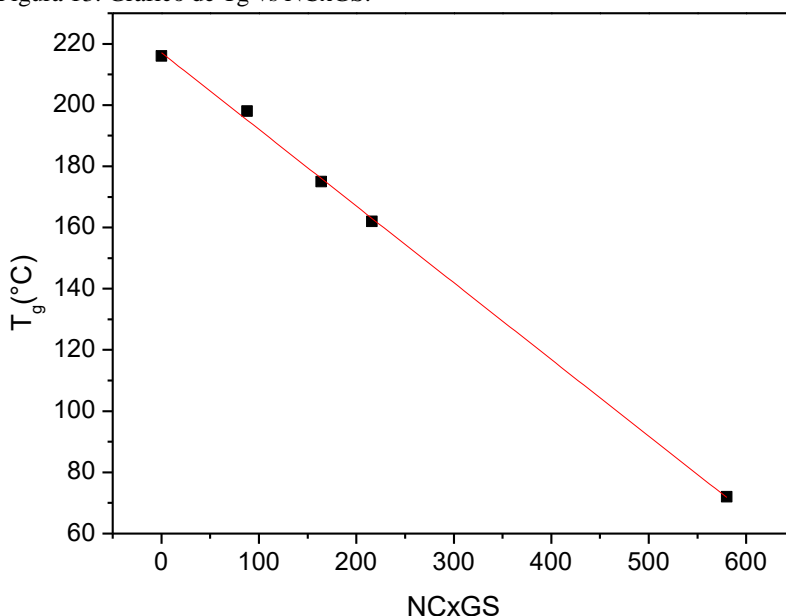
Figura 12. Análise de calorimetria diferencial para todos os derivados juntamente com a do PEI. (a)PEI, (b)PEI-A, (c)PEI-B, (d)PEI-H, (e)PEI-D, (f)PEI-Bz.



Os dados obtidos pelas análises de DSC, Figura 12, mostram que existe uma relação entre o tamanho da cadeia do grupo adicionado e a temperatura de transição vítrea (T_g). Pode-se observar uma diminuição da T_g para o PEI-A em relação a PEI que foi de aproximadamente **18 °C**. Já o PEI-B apresentou uma diminuição da T_g de **41 °C** em relação à T_g do PEI. O padrão segue para os outros dois derivados, PEI-H e PEI-D, que apresentaram diminuições de **54 °C** e **144 °C**, respectivamente, em relação à T_g do PEI. Foi observado que, ao plotarmos os dados de T_g vs $NCxGS$, sendo NC o número de carbonos do grupo acila e GS o grau de substituição total (nos dois anéis), obteve-se um comportamento linear (Figura 13), segundo a seguinte equação.

$$\text{Equação 2} \quad T_g = -0,25059(NC \times GS) + 217,12$$

Figura 13. Gráfico de T_g vs $NCxGS$.



Este resultado significa que ao se adicionar um grupo mais volumoso, há o afastamento das cadeias do polímero e com isso uma menor interação entre as mesmas. Isso facilita com que ocorra a relaxação α da cadeia principal e conseqüentemente a energia necessária para que a mesma ocorra é menor e assim a relaxação ocorre a uma

temperatura menor que para a PEI não modificada. Os dados utilizados para a curva estão compilados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados dos GS, número de carbonos e T_g dos derivados.

Derivado	NC	GS total (%)	NCxGS*	T _g (°C)
PEI	0	0	0	216
PEI-A	2	44	88	198
PEI-B	4	41	164	175
PEI-H	6	36	216	162
PEI-D	10	58	580	72

*multiplicação do NC e do GS

Estes resultados são muito interessantes e tecnologicamente podem ser explorados. No caso da diminuição da T_g o custo para o processamento deste polímero seria muito menor que para o caso do PEI. Além disso, poderia ser utilizado para reformulação de peças já que, por exemplo, o PEI-D, apresenta uma temperatura de transição vítrea muito menor que a da PEI de modo que valeria a pena à reciclagem de peças. Outra informação que podemos tirar do DSC é que não houve qualquer alteração quanto à cristalinidade do polímero, que continua amorfo, já que não é visto nenhum pico de cristalização e nem de fusão no termograma da Figura 12. Já a relação linear da T_g poderia ser utilizada como um método simples para a determinação do grau de substituição. Por outro lado, também poderia se prever a T_g de polímeros sintetizados nesta faixa, número de carbonos entre zero e dez, sabendo o número de carbonos do cloreto ácido escolhido e com um grau de substituição teórico. A limitação desta estratégia seria que o comportamento é previsto em uma faixa de zero a dez carbonos, para acetilação apenas e para cadeias lineares, sendo assim o estudo teria que ser repetido para cada tipo de modificação empregada.

A Figura 14 traz os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e a Figura 15 traz as derivadas do TGA. Através das quais pode-se observar a diminuição da estabilidade térmica dos derivados sintetizados em relação à PEI. Além disso, também podemos observar que o aumento do tamanho do grupo lateral adicionado apresentou uma diminuição do início da degradação. Nota-se também que os derivados de maior cadeia, PEI-H e PEI-D, apresentaram mais de um pico de degradação. Este pico a esquerda do pico principal, por volta de **400 °C** está associado à degradação do grupo lateral adicionado. Essa elevada temperatura indica a estabilidade térmica do grupo adicionado.

Figura 14. Análise termogravimétrica para todos os derivados. (a)PEI, (b)PEI-A, (c)PEI-B, (d)PEI-H, (e)PEI-D, (f)PEI-Bz.

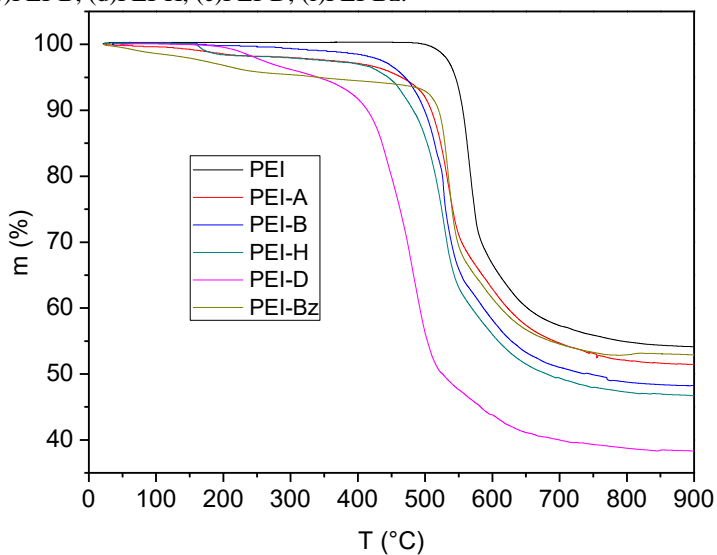
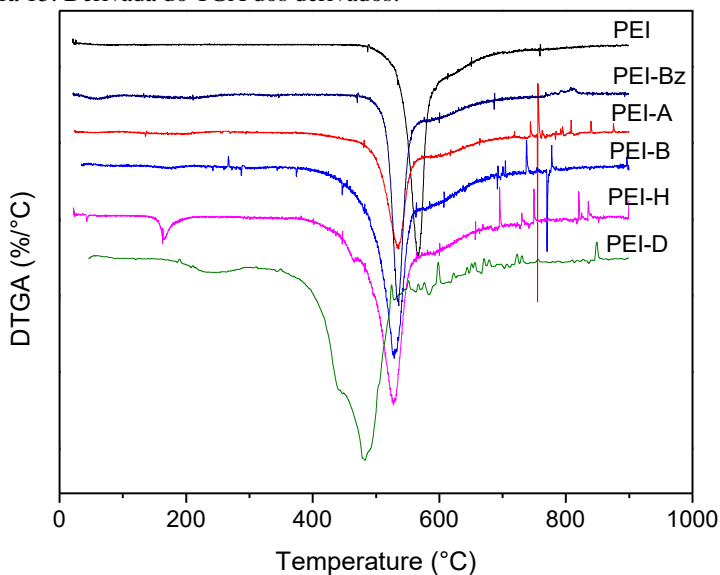


Figura 15. Derivada do TGA dos derivados.



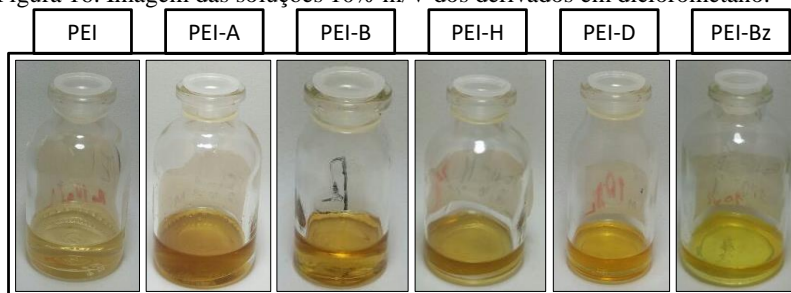
Esse resultado ainda mostra que a perda da estabilidade térmica foi pequena quando comparada com a diminuição da temperatura de

transição vítrea. Ademais, podemos ver que o perfil de todos os derivados na Figura 14 são muito parecidos, indicando um mecanismo de degradação semelhante, inclusive ao da PEI. Todos apresentam uma queda inicial com um posterior ombro com final próximo a **600 °C**, com exceção dos derivados PEI-H e PEI-D que apresentaram uma degradação referente ao grupo lateral antes da cadeia principal.

4.5. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Pode-se observar na Figura 16 que soluções dos derivados em diclorometano, de mesma concentração, apresentam a mesma coloração com intensidades diferentes. É descrito na literatura que a coloração das poliimidas se dá devido à complexos de transferência de carga (CT) por interação entre grupos da porção bisfenol A e da porção do anel imida, principalmente. Esse processo pode ocorrer de duas formas: intramolecular e intermolecular. Pode-se observar no Anexo 5 o espectro de UV-Vis de soluções da PEI em diferentes concentrações, em que se vê uma banda de absorção máxima em **246 nm** e uma banda com menor intensidade em **340 nm**. O pico em **246 nm** pode ser observado que encontra-se distorcido indicando a presença de ombros com absorbâncias abaixo e acima de **246 nm**. A banda em **246 nm** é referente a CT do tipo intramolecular enquanto que a banda em **340 nm** é referente a CT do tipo intermolecular. A maior intensidade da banda de transição intramolecular deve-se ao experimento ter sido realizado com soluções diluídas e portanto os complexos de transferência de carga intermolecular são suprimidos enquanto que os do tipo intramolecular não sofrem um efeito tão pronunciado. (Ghosh, M. K.;Mittal, 1996)

Figura 16. Imagem das soluções 10% m/V dos derivados em diclorometano.



Os espectros de UV-Vis dos derivados são apresentados nos anexos 5 a 10. Observa-se que, embora quase não se note mudança no

perfil das curvas dos derivados em comparação a PEI, pode-se observar com maior clareza os ombros da banda em **246 nm**, além da banda em **340 nm**. Embora as bandas de absorção máxima apareçam por volta do mesmo comprimento de onda o coeficiente de absorvidade (ϵ) na banda de absorbância máxima (em **246 nm**) variou significativamente para os derivados, apresentando os valores mostrados na Tabela 4. Este resultado é interessante, pois a PEI apresenta um ϵ de **80,47 Lg⁻¹ cm⁻¹**, valor bem abaixo do encontrado para os derivados. Esta mudança no coeficiente de absorvidade deve estar associada ao grupo lateral adicionado.

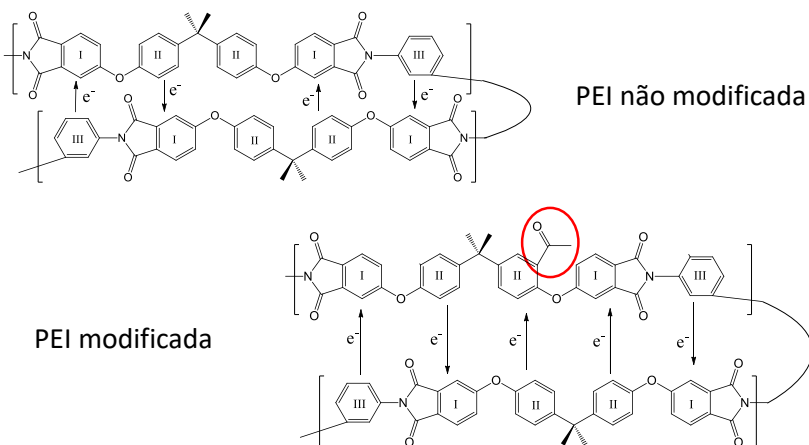
Tabela 4. Coeficientes de absorvidade dos derivados e o grau de modificação total.

Derivado	ϵ (L g ⁻¹ cm ⁻¹)	GS total
PEI	80,47	0
PEI-A	213,23	44
PEI-B	215,47	41
PEI-H	172,16	36
PEI-D	142,28	58
PEI-Bz	212,28	4

As modificações fizeram com que houvesse uma reorganização diferente nos derivados favorecendo a formação das CT. Isso porque, provavelmente, a adição de grupos retiradores de elétrons contribui para o aumento do número de anéis atuando como receptores de elétrons nos complexos de transferência de carga. Porém, como podemos observar pelo ϵ , há um máximo de modificação que influencia positivamente nos processos de transferência de carga. Isso faz sentido, pois, como esses processos dependem sempre de pares (doadores e aceitadores de elétrons) a partir do momento que aumentamos o número de aceitadores, conseqüentemente diminuímos o número de doadores, ou seja, um máximo seria esperado quando os números fossem aproximadamente iguais, o que provavelmente acontece próximo ao valor de **40%** de modificação, valor próximo ao que obtivemos o valor máximo de absorvidade, **215,47 Lg⁻¹ cm⁻¹** referente ao PEI-B. A partir da Figura 17, pode-se observar que para a PEI não modificada temos as possibilidades de CT entre os anéis **II** e **III** com o anel **I**, enquanto que para o polímero modificado temos as possibilidades de CT entre os anéis **II** e **III** para os anéis **I**, **II** (modificado) e **III** (modificado), ou seja,

há um aumento no numero de possibilidades e consequentemente a probabilidade de haver pares (doador aceptor) de CT.

Figura 17. Ilustração dos complexos de transferência de carga entre os anéis da PEI pura e modificada



4.6. FILMES DOS DERIVADOS

Após a realização dos testes anteriormente descritos, foram preparadas soluções **10%** em massa de polímero em diclorometano a fim de se obter filmes dos derivados. Foi observado que os filmes dos derivados apresentaram-se todos bem quebradiços o que impossibilitou o estudo da aplicação destes derivados como filmes anticorrosivos, como membranas semipermeáveis e dielétricos.

A Figura 18 traz a comparação entre o filme do derivado PEI-B e da PEI onde se pode observar que o derivado (direita) se apresenta bem quebradiços e frágil, não sendo possível removê-los da superfície, enquanto que o filme do PEI (esquerda) é bem maleável sendo possível removê-lo da superfície. Esse comportamento não era esperado, uma vez que houve um abaixamento da T_g após as modificações. A fragilidade dos filmes está associada ao alto grau de modificação da PEI no anel vizinho a ponte éter. Isso porque a ponte éter entre os anéis aromáticos é a responsável por relaxações secundárias do polímero, relaxações que dão mobilidade aos filmes da PEI pura.

Figura 18. Comparação entre um filme de PEI (esquerda) e um do derivado PEI-B (direita).



A PEI apresenta duas relaxações secundárias, sendo elas denominadas de β e γ . As relaxações β e γ são relaxações que acontecem a temperaturas abaixo da T_g e são localizadas em pequenas porções da cadeia. Essas relaxações secundárias são responsáveis pela maleabilidade do polímero abaixo da T_g . No caso da PEI, a relaxação γ está associada as rotações dos anéis ligados à ponte éter e ocorrem a temperaturas negativas (-90°C). (Larocca 2003) A modificação desta região causou um aumento da energia necessária para que ocorresse essa relaxação, de modo que ela se encontra, provavelmente, acima da temperatura ambiente para os derivados. Com o aumento da temperatura para que possam ocorrer essas relaxações o polímero se tornou mais rígido e frágil. (Cassu & Felisberti, 2005; Kamalova, Kolyadko, Remizov, Galimullin, & Salakhov, 2008)

5. CONCLUSÕES

Através das análises de ^1H NMR e de FTIR foi possível identificar e quantificar as modificações realizadas no PEI, obtendo valores absolutos de modificação de **44 %** (PEI-A), **41 %** (PEI-B), **36 %** (PEI-H), **58 %** (PEI-D) e **4 %** (PEI-Bz). Através dos espectros de ^1H NMR foi possível identificar a modificação em duas posições para cada derivado, sendo uma na posição do anel **II** e a outra na posição do anel **III**.

As modificações das propriedades foram observadas através de estudos térmicos, principalmente. Sendo esses estudos através de análises de DSC e TGA, onde se observou a diminuição da T_g dos derivados em relação a da PEI, exceto para o derivado PEI-Bz onde se observou um aumento da T_g . Obteve-se ainda uma relação linear através do gráfico de T_g vs $NC \times GS$, onde a equação da reta foi $T_g = -0,25059(NC \times GS) + 217,12$. Dessa forma se torna possível prever tanto a T_g de um derivado com cadeia alifática, quanto determinar o grau de acilação de um derivado através do gráfico e da T_g . Esse é um passo importante para os estudos das propriedades que um grupo adicionado infere a um polímero.

Investigou-se também, através da espectroscopia de UV-Vis, as propriedades óticas dos derivados, em que se notou um aumento da absorvidade dos derivados em relação ao PEI. Este comportamento está associado ao aumento dos complexos de transferência de carga intramolecular nos derivados, devido a adição de grupos retiradores de elétrons (C=O).

Além disso, como verificado pelos filmes, houve uma diminuição da resistência mecânica nos derivados. Isso pode ser explicado pela modificação com grupos mais volumosos que embora auxiliem na diminuição da T_g , dificultam as relaxações secundárias, pois uma das modificações acontece no anel vizinho ao oxigênio da ponte éter, região em que ocorre a rotação dos anéis dessas relaxações. Dessa forma a relaxação secundária (γ) precisa de uma maior energia para acontecer e assim, relaxações que aconteciam abaixo de **0 °C** agora acontecem próximo ou acima da temperatura ambiente. Devido a essa fragilidade dos filmes dos derivados, tornou-se inviável o estudo dos mesmos como filmes anticorrosivos e como membranas semipermeáveis.

Embora a aplicação dos derivados não tenha sido possível, nota-se que houve um passo muito grande em relação ao estudo de modificações de polímeros. Através da variação do grupo adicionado e

das mudanças geradas nas propriedades do material, obteve-se um entendimento da influência do grupo lateral adicionado. Além disso, a diminuição obtida para a T_g dos derivados apresenta grande potencial de aplicação tecnológica e industrial. Isso porque, associado a ela há também a diminuição da temperatura de processamento do polímero, o que permitiria a reutilização de peças assim como a moldagem mais barata de novas peças sem que haja significativa perda de estabilidade térmica.

6. PERSPECTIVAS

Como perspectivas espera-se estender a reação utilizada para a PEI a outros polímeros aromáticos como a poli(éter sulfona), por exemplo, a fim de se comparar os resultados obtidos entre os dois diferentes polímeros. Planeja-se também a redução das carbonilas dos grupos laterais adicionados para comparação dos derivados alquilados. Além disso, planeja-se fazer um estudo cinético das reações utilizadas e assim diminuir o tempo de reação e controlar o grau de modificação. Analisa-se também as possibilidades de utilização de outras reações para modificar a PEI, com o intuito de avaliar as propriedades físicas e estruturais dos novos derivados. Espera-se que essas novas modificações não apresentem os problemas de fragilidade como os da atual modificação o que seria útil para aplicações dos mesmos.

7. REFERÊNCIAS

- Antipov, Yu. V., A. A. Kul'kov, and N. V. Pimenov. 2016. "Polymer Composite Materials: Technologies and Applications." *Polymer Science Series C* 58(1): 26–37.
- Barreto Luna, Carlos Bruno et al. 2015. "Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Visando a Tenacificação Dos Polímeros: Uma Revisão." *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas* 36(1): 67.
- Berlin, A A, V I Liogon 'kii, and V P Parini. 1961. "Synthesis and Properties of Some Aromatic Polymers." *Journal of Polymer Science* 55(June 1960): 675–82.
- Botvay, Andras, Arpad Mathe, and Laszlo Poppl. 1999. "Nitration of Polyethersulfone by Ammonium Nitrate and Trifluoroacetic\r\nanhydride." *Polymer* 40: 4965–70.
- Cafiero, Livia, Salvatore Iannace, and Luigi Sorrentino. 2016. "Microcellular Foams from High Performance Miscible Blends Based on PEEK and PEI." *European Polymer Journal* 78: 116–28.
- Cassu, Silvana Navarro, and Maria Isabel Felisberti. 2005. "Comportamento Dinâmico-Mecânico E Relaxações Em Polímeros E Blendas Poliméricas." *Quimica Nova* 28(2): 255–63.
- Chã, Michelle S. V. et al. 2014. "Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(ether Imide) with Higher Thermal Stability and Effect on CO₂, N₂, and O₂ Permeabilities." *Materials Research* 17(3): 714–19.
- Chen, Bor-Kuan, Chia-Teh Su, Min-Chia Tseng, and Sun-Yuan Tsay. 2006. "Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties." *Polymer Bulletin* 57(5): 671–81.
- Conceição, T. F., J. R. Bertolino, G. M.O. Barra, and A. T.N. Pires. 2009. "Poly (Ether Ether Ketone) Derivatives: Synthetic Route and Characterization of Nitrated and Sulfonated Polymers." *Materials Science and Engineering C* 29(2): 575–82.
- Conceição, Thiago F et al. 2008. "Preparation and Characterization of Poly(Ether Ether Ketone) Derivatives." *Article J. Braz. Chem. Soc* 19(1): 111–16.
- Dutta, K., and S. De. 2017. "Aromatic Conjugated Polymers for Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater: A Short Review." *Environmental Science: Water Research and Technology* 3(5): 793–805.
- F. J. McGarry. 1994. "Polymer Composites." *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24: 63–83.
- Fu, Ywu Jang et al. 2017. "Adjustable Microstructure Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Thermally Stable

Polyetherimide/polyimide Blends for Gas Separation.” *Carbon* 113: 10–17.

Ghosh, M. K.;Mittal, K. L. 1996. “Polyimides: Fundamentals and Applications.”

Ghosh, Anindita, Suman Kumar Sen, Susanta Banerjee, and Brigitte Voit. 2012. “Solubility Improvements in Aromatic Polyimides by Macromolecular Engineering.” *RSC Advances* 2(14): 5900.

Goyal, Meenakshi et al. 1999. “Direct Synthesis of Aromatic Polycarbonate from Polymerization of Bisphenol A with CO Using a Pd-Cu Catalyst System.” *Polymer* 40(11): 3237–41.

Haba, Osamu, Isao Itakura, Mitsuru Ueda, and Shigeki Kuze. 1999. “Synthesis of Polycarbonate from Dimethyl Carbonate and Bisphenol-A through a Non-Phosgene Process.” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 37(13): 2087–93.

Hasegawa, M., and K. Horie. 2001. “Photophysics, Photochemistry, and Optical Properties of Polyimides.” *Progress in Polymer Science (Oxford)* 26(2): 259–335.

Kamalova, D. I. et al. 2008. “The Local Dynamics of Polyetherimides: Conformational Probes, IR Fourier Transform Spectra, and Quantum-Chemical Calculations.” *Russian Journal of Physical Chemistry A* 82(12): 2085–91.

Kébir, Nasreddine et al. 2013. “Chemically Modified Polysulfones for Molecular Imprinting. Synthesis and Complexation with a Fluorescent Model Template.” *Reactive and Functional Polymers* 73(3): 531–39.

Kurtyka, Pawel, and Natalia Rylko. 2017. “Quantitative Analysis of the Particles Distributions in Reinforced Composites.” *Composite Structures* 182(September): 412–19.

Larocca, N M, and L A Pessan. 2003. “Effect of Antiplasticisation on the Volumetric , Gas Sorption and Transport Properties of Polyetherimide.” 218: 69–92.

Liaw, Der Jang et al. 2012. “Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications.” *Progress in Polymer Science* 37(7): 907–74.

Mallakpour, Shadpour E, and George B Butler. 1989. “Modification of Polymers via Electrophilic Aromatic Substitution.” 27: 125–38.

Michaljaničová, I. et al. 2016. “Regular Pattern Formation on Surface of Aromatic Polymers and Its Cytocompatibility.” *Applied Surface Science* 370: 131–41.

Miyazaki, Toshiaki, Chisato Matsunami, and Yuki Shirosaki. 2017. “Bioactive carbon–PEEK Composites Prepared by Chemical Surface

Treatment.” *Materials Science and Engineering C* 70: 71–75.

Pavia, Donald L, Gary M Lampman, George S Kriz, and James R Vyvyan. 2013. *INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY*. Fifth Edit. CENGAGE Learning.

Pedicini, R. et al. 2013. “Study on Sulphonated Polysulphone/polyurethane Blend Membranes for Fuel Cell Applications.” *Chemical Physics Letters* 579: 100–104.

Pyo, S M et al. 1999. “Synthesis and Characterization of Fully Rodlike Poly (4,4'-biphenylene Pyromellitimide)s with Various Short Side Groups.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37(7): 937–57.

Rueping, Magnus, and Boris J. Nachtsheim. 2010. “A Review of New Developments in the Friedel-Crafts Alkylation - From Green Chemistry to Asymmetric Catalysis.” *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 6: 1–24.

Sava, Ion, and Stefan Chisca. 2012. “Surface Properties of Aromatic Polymer Film during Thermal Treatment.” *Materials Chemistry and Physics* 134(1): 116–21.

Series, Ester, William R Roush, and Herbert R Gillis. 1982. “Organic Chemistry ©.” (7): 8–12.

Shi, Qing et al. 2008. “Zwitterionic Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane with Superior Antifouling Property.” *Journal of Membrane Science* 319(1–2): 271–78.

Shu, Yao-Chi et al. 2008. “Sulfonated Poly(ether Imide) and Poly(ether Sulfone) Blends for Direct Methanol Fuel Cells. I. Sulfonation of PEI and Characterization of the Products.” *Journal of Applied Polymer Science* 107(5): 2963–69.

Shukla, Devesh, Yuvraj Singh Negi, Jugendra Sen Uppadhyaya, and Vijai Kumar. 2012. “Synthesis and Modification of Poly(ether Ether Ketone) and Their Properties: A Review.” *Polymer Reviews* 52(2): 189–228.

Soutif, Jean Claude, and Jean Claude Brosse. 1990. “Chemical Modification of Polymers I. Applications and Synthetic Strategies.” *Reactive Polymers* 12(1): 3–29.

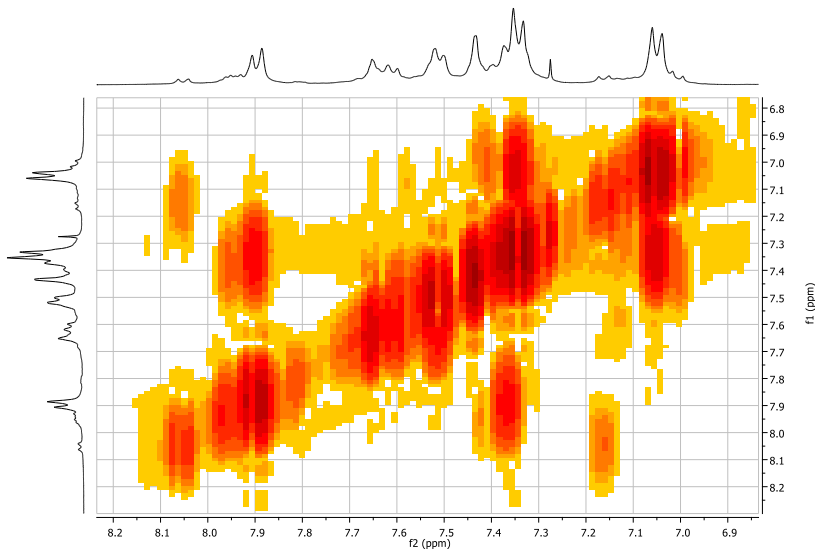
Wang, Dongsheng et al. 2011. “Preparation and Characterization of Functional Carboxylic Polyethersulfone Membrane.” *Journal of Membrane Science* 374(1–2): 93–101.

Wang, Huiyuan et al. 2018. “Remarkable Heat-Resistant Halloysite Nanotube/polyetherimide Composite Nanofiber Membranes for High Performance Gel Polymer Electrolyte in Lithium Ion Batteries.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 808(September 2017): 303–10.

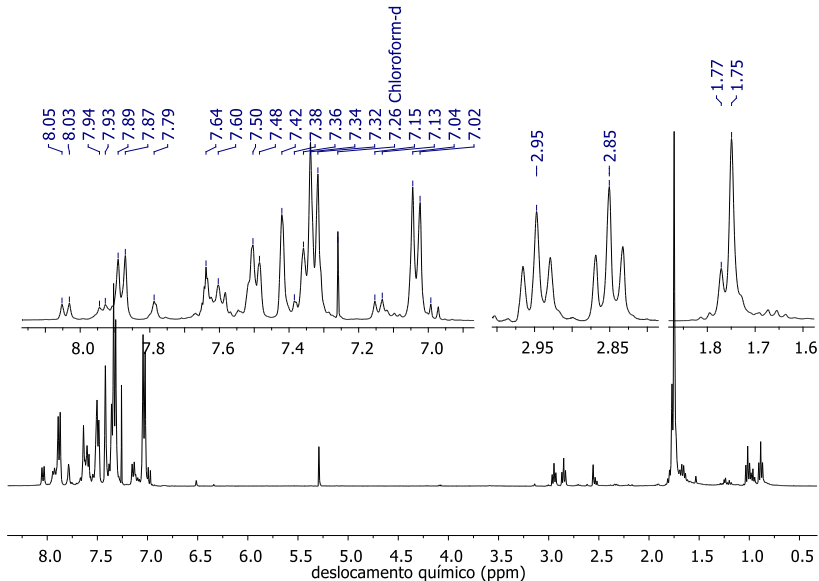
Wiacek, Agnieszka Ewa, Konrad Terpiłowski, Małgorzata Jurak, and Marta Worzakowska. 2016. "Low-Temperature Air Plasma Modification of Chitosan-Coated PEEK Biomaterials." *Polymer Testing* 50: 325–34.

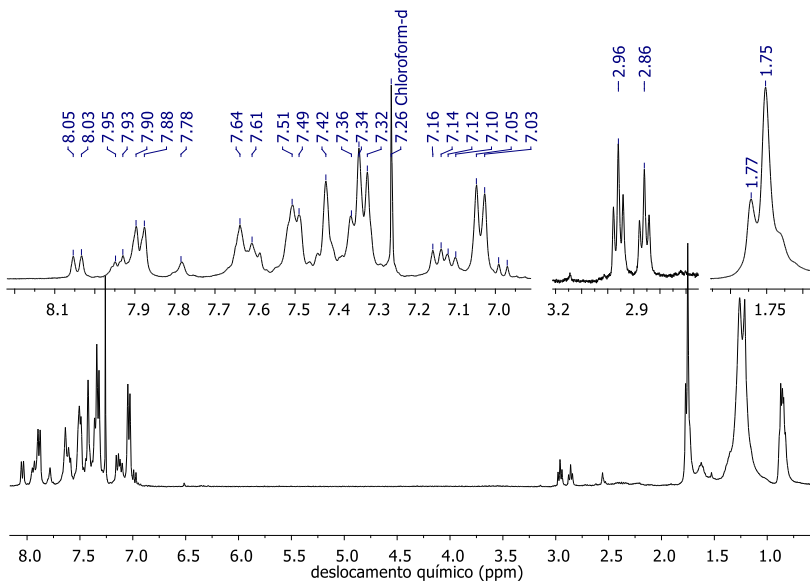
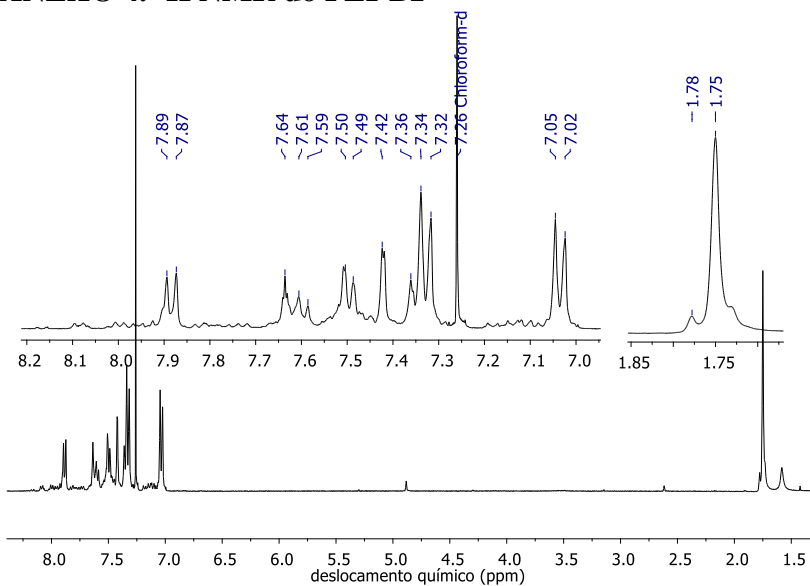
Zhao, Changsheng, Jimin Xue, Fen Ran, and Shudong Sun. 2013. "Modification of Polyethersulfone Membranes--a Review of Methods." *Progress in Materials Science* 58(1): 76–150.

ANEXO 1. Espectro 2D de Correlação de Hidrogênios (COSY) do PEI-A

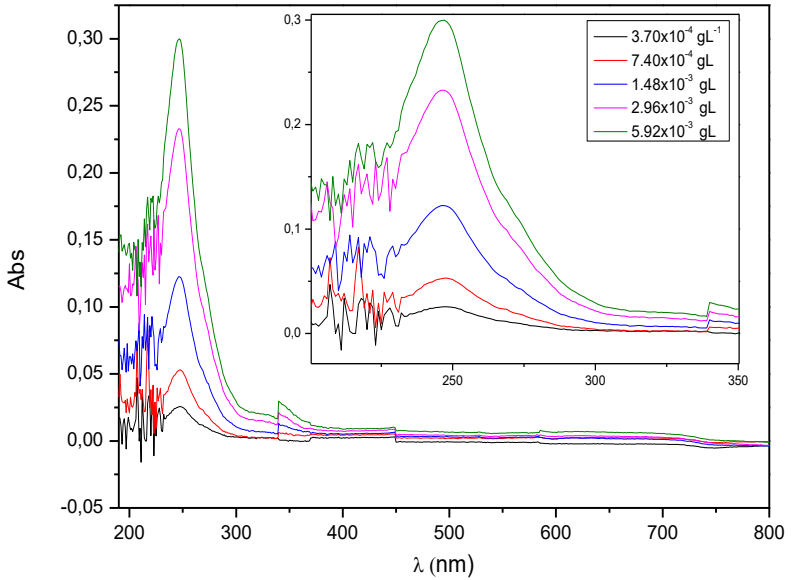


ANEXO 2. ^1H NMR do PEI-B

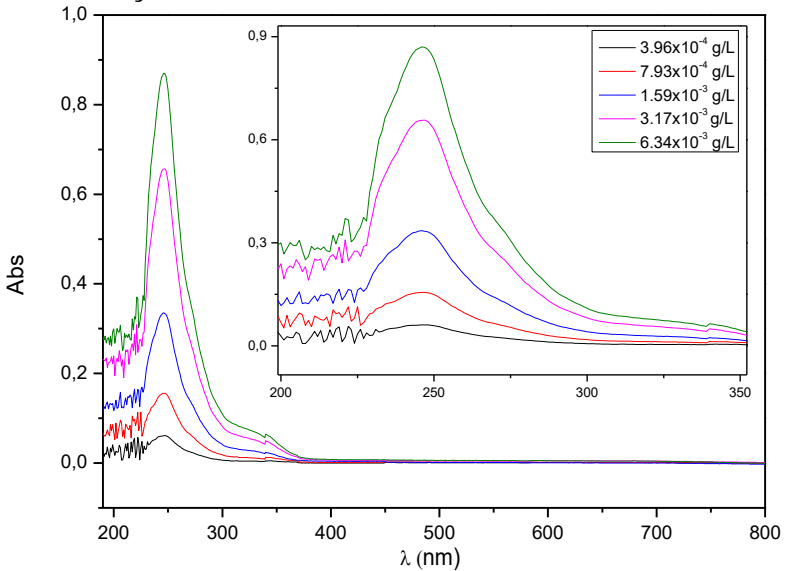


ANEXO 3. ^1H NMR do PEI-D**ANEXO 4. ^1H NMR do PEI-Bz**

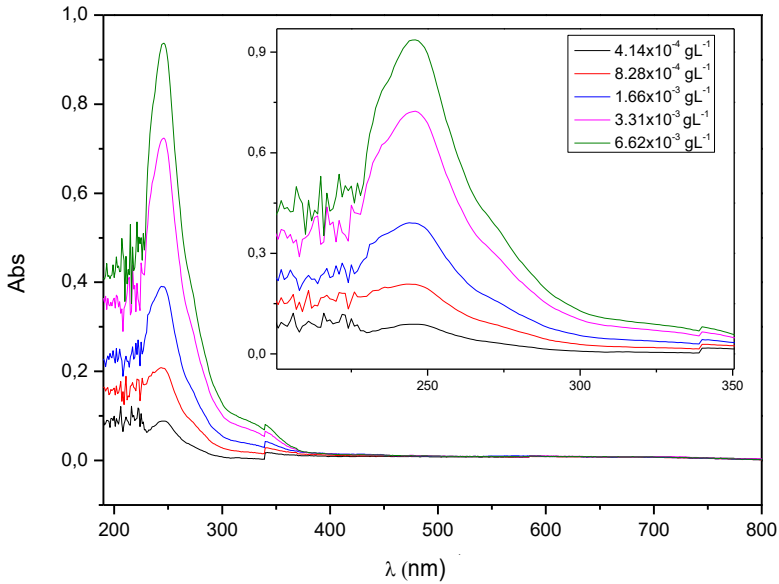
ANEXO 5: Curva de absorção da PEI em diferentes concentrações



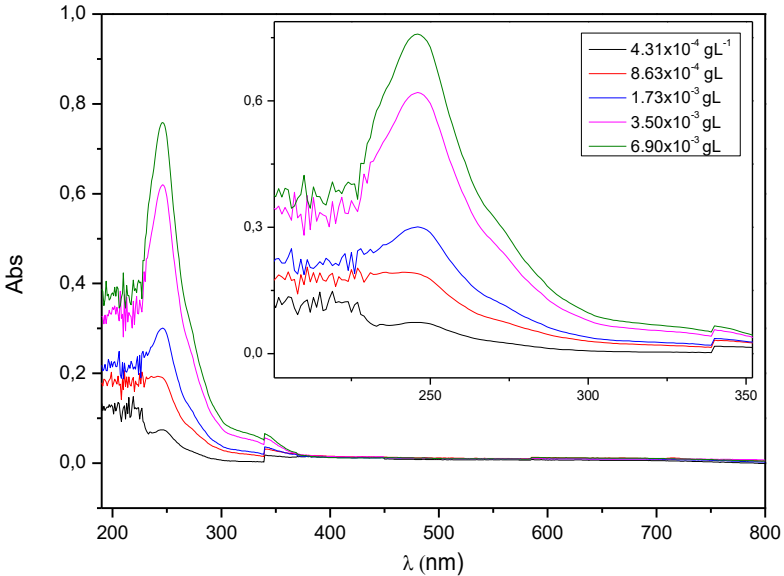
ANEXO 6: Curva de absorção do PEI-A em diferentes concentrações



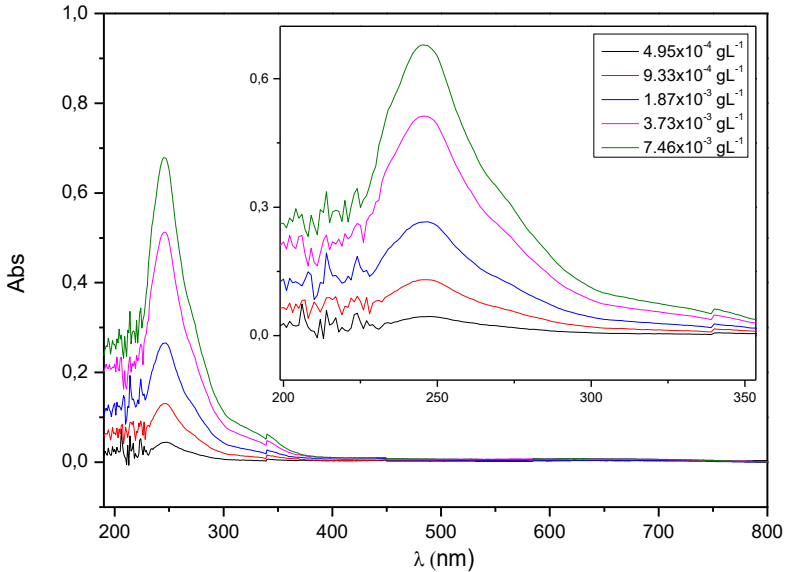
ANEXO 7: Curva de absorção do PEI-B em diferentes concentrações



ANEXO 8: Curva de absorção do PEI-H em diferentes concentrações



ANEXO 9: Curva de absorção do PEI-D em diferentes concentrações



ANEXO 10: Curva de absorção do PEI-Bz em diferentes concentrações

