



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Guilherme Pazini Abatti

Modificação pós-polimerização da polietersulfona UDEL[®] via acilação de Friedel-Crafts: síntese e caracterização das propriedades físico-químicas

Florianópolis

2021

Guilherme Pazini Abatti

Modificação pós-polimerização da polietersulfona UDEL[®] via acilação de Friedel-Crafts: síntese e caracterização das propriedades físico-químicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Thiago F. Da Conceição

Florianópolis

2021

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

Abatti, Guilherme

Modificação pós-polimerização da polietersulfona UDEL® via
acilação de Friedel-Crafts : síntese e caracterização das
propriedades físico-químicas / Guilherme Abatti ;
orientador, Thiago Ferreira da Conceição, 2021.

114 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Poliétersulfona. 3. PSU. 4. Modificação pós
polimerização. 5. Acilação de Friedel-Crafts. I. Ferreira da
Conceição, Thiago. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Guilherme Pazini Abatti

Modificação pós-polimerização da polietersulfona UDEL® via acilação de Friedel-Crafts: síntese e caracterização das propriedades físico-químicas

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^ª. Maria Alice Witt, Dr^a

Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química pelo Programa de Pós Graduação em Química – UFSC.

Prof. Dr. Marcus César Mandolesi Sá
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Orientador - UFSC

Florianópolis, 10 de agosto de 2021

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Thiago Ferreira da Conceição pela orientação e parceria em seis anos de aprendizado que, com certeza foram cruciais em meu desenvolvimento pessoal e profissional. Orientando com sabedoria sempre guiando quando necessário e dando autonomia em todas as etapas decisórias, de modo a criar um doutor independente e crítico. Grato por isso!

Agradeço a todos os colegas e amigos vindos do POLIMAT, em especial ao Idejan P. Gross pela sabedoria química e senso de humor sem igual. Ao Rodrigo Saatkamp pela parceria ao longo dos anos e pelas “engenharias” feitas no laboratório. Ao Nicolas Decarli por ter explorado o tema anteriormente abrindo caminho para que este trabalho existisse.

A minha irmã Priscila Pazini Abatti pela presença e preocupação eterna com seu irmão caçula, agradeço pela força, pelas contribuições na área de orgânica e presença em todo o meu caminho até o doutoramento.

A toda minha família e amigos pelo apoio incondicional.

RESUMO

Os polímeros são largamente utilizados pela sociedade em praticamente todos os ramos de aplicação, porém, há uma classe de polímeros de alto desempenho com aplicações mais específicas. Nesta classe estão os polímeros aromáticos e, por sua vez, a polietersulfona (PSU), utilizada principalmente em membranas de separação, utensílios para micro-ondas e etc. Muitos estudos de modificações na superfície deste polímero, blendas e compósitos são reportados na literatura. Entretanto, poucas modificações estruturais são reportadas, entre elas, a nitração e a sulfonação. Este trabalho é organizado em três capítulos, sendo que no Capítulo I é relatada e discutida a síntese dos derivados acilados inéditos da PSU utilizando diferentes cloretos de acila (cloreto de acetila, hexanoila e decanoila) por meio da acilação de Friedel-Crafts. Os métodos de caracterização permitiram identificar o produto da reação e o grau de substituição. No Capítulo II são avaliadas as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e ópticas dos derivados, sendo produzidas blendas para os testes com filmes. Os resultados indicam que a acilação da PSU é adequada para diminuir a temperatura de transição vítrea e que a mesma varia de acordo com o grau de substituição e o tamanho da cadeia carbônica adicionada de acordo com a equação linear descrita neste trabalho. As propriedades mecânicas dos derivados, medidas a partir das blendas, são significativamente influenciadas pelo processo de acilação, principalmente a resposta viscosa do teste de relaxamento de tensão. As propriedades em solução dos derivados foram objeto de discussão do Capítulo II. Os resultados mostraram que tais propriedades são influenciadas pelo processo de acilação, alterando a solubilidade dos derivados, observados os parâmetros de solubilidade. Obteve-se uma equação linear para os valores do segundo coeficiente do virial de acordo com o grau de substituição e o tamanho da cadeia carbônica dos substituintes. O presente trabalho traz estudos e discussões acerca da relação estrutura/propriedade da PSU Udel[®] modificada, além de encontrar relações lineares que possibilitam prever propriedades de acordo com o substituinte e grau de substituição desejado. Portanto, este tipo de trabalho tem grande importância para a ciência assim como para a indústria, pois, entender a influência do comportamento micro nas propriedades macro do material permite desenvolver novos materiais à luz dos conhecimentos científicos para benefício da sociedade.

Palavras-chave: polietersulfona, PSU, acilação de Friedel-Crafts

ABSTRACT

Polymers are widely used by society in practically all application, however, there is a class of high performance polymers with more specific applications. In this class are aromatic polymers and, inside that class, the polyethersulfone (PSU), used mainly in separation membranes, microwave utensils, anticorrosive membrane, etc. There are many studies about modification in the surface of this polymer, blends and composites reported in the literature. However, few structural changes are reported, mostly nitration and sulfonation. The present work is organized in three chapters. In Chapter I, the synthesis of the novel acylated derivatives of the PSU are reported and discussed using different acyl chlorides (acetyl, hexanoyl and decanoyl chloride) by means of Friedel-Crafts acylation. The characterization methods allowed to identify the reaction product and the degree of substitution. In Chapter II, the thermal, dynamic-mechanical and optical properties of the derivatives are evaluated, (using blends for tests with films). The results indicates that the acylation of the PSU is adequate to decrease the glass transition temperature and that it varies according to the degree of substitution and the size of the carbon chain added according to the linear equation described in this work. The mechanical properties of the derivatives, measured from the blends, are significantly influenced by the acylation process, mainly the viscous response of the stress relaxation test. The solution properties of the derivatives were discussed in Chapter II. The results showed that such properties are influenced by the acylation process, changing the solubility of the derivatives, observing the solubility parameters. A linear equation was obtained using values of the second virial coefficient according to the degree of substitution and the size of the carbon chain of the substituents. The present work brings studies and discussions about the structure / property relationship of the modified PSU Udel[®], in addition to finding linear equations that make it possible to predict properties according to the desired substituent and degree of substitution. Therefore, this type of work is of great importance for science as well for the industry, due to the understanding of the influence from micro behavior in the macro properties of the material, allowing the development of new materials in the light of scientific knowledge for the benefit of society.

Palavras-chave: polyethersulfone, PSU, Friedel-Crafts acylation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da classificação dos polímeros quanto a commodities, médio e alto desempenho. No lado esquerdo, os polímeros amorfos, e no direito os semicristalinos. Na base, os polímeros mais abundantes, no topo, os menos.	23
Figura 2. Representação dos materiais usados em aviões boeing 787.	25
Figura 3. Fórmula estrutural da PSU.	27
Figura 4. Preparação da poli(n-alil acrilamida) por dois métodos: (direita) polimerização direta do monômero correspondente (não é possível); (esquerda) modificação pós-polimerização.	29
Figura 5. Mecanismo de formação do íon nitrônio.	30
Figura 6. Esquema geral de reações de substituição eletrofílica aromática. Marcado como a) está a etapa de ataque nucleofílico e em b) a etapa de abstração do hidrogênio para retomada da aromaticidade.	30
Figura 7. Mecanismo de sulfonação do benzeno.	32
Figura 8. Representação esquemática da reação global de acilação de Friedel-Crafts.	34
Figura 9. Representação esquemática do mecanismo da acilação de Friedel-Crafts separado em três etapas: a) formação do íon acílio, b) ataque do anel ao íon acílio e (c) retomada da aromaticidade do anel.	34
Figura 10. Acilação de Friedel-Crafts para a PSU.	46
Figura 11. Procedimento experimental representando a síntese de todos os derivados.	47
Figura 12. Aspecto visual da PSU e derivados: A19 (modificado com cloreto de acetila, GS de 19%), H12 (modificado com cloreto de hexanoila, GS de 12%) e D13 (modificado com cloreto de decanoila, GS de 13%).	49
Figura 13. Espectro de ^1H NMR da PSU. Na área ampliada, a região que apareceriam os H referentes aos grupos laterais adicionados.	50
Figura 14. Espectro de ^1H NMR da PSU na região dos hidrogênios aromáticos.	51
Figura 15. Espectro de ^1H NMR para derivados acetilados da PSU: a) A10; b) A16 e c) A19. Os hidrogênios 2 e 3 são indicados no espectro e na área ampliada.	53
Figura 16. Evolução do GS com o tempo de reação de acetilação (20, 40 e 60 minutos).	55
Figura 17. Espectros de infra vermelho do PSU e derivados acetilados.	56
Figura 18. Espectro de ^1H NMR para derivados acetilados da PSU: a) H7; b) H10 e c) H12. Os hidrogênios 2, 3 e 4 são indicados no espectro e na área ampliada.	57

Figura 19. Espectro de ^1H NMR para derivados acetilados da PSU: a) D5; b) D8 e c) D13. Os hidrogênios 2, 3 e 4 são indicados no espectro e na área ampliada.	59
Figura 20. Curvas de a) TGA e b) DTGA para PSU e seus derivados.	70
Figura 21. Curvas de DSC para a PSU e seus derivados.....	71
Figura 22. Valores de T _g para a PSU e derivados plotados por GS x NC. As equações mostradas são referentes a regressão linear ajustada aos pontos.....	73
Figura 23. Representação gráfica dos sistemas PSU, PSU-A e PSU-D. As superfícies representam a cadeia principal e os grupos ligados representam os grupos laterais.	74
Figura 24. Fotos da PSU e duas blendas. As setas mostram a fragilidade das blendas.	75
Figura 25. Curvas de DMA para PSU e blendas dos derivados da PSU com PSU pura: a) tan δ , b) módulo de perda e c) módulo de armazenamento plotados pela temperatura.	76
Figura 26. Valores de T _g para a PSU e duas blendas: da PSU com PSU-A e PSU-H em função de GS x NC. As equações mostradas são referentes a regressão linear ajustada aos pontos.	77
Figura 27. Curvas de relaxamento de tensão para PSU e blendas dos derivados da PSU com a PSU pura.	78
Figura 28. Modelos referentes aos modelos: a) SLS, b) Burgers e c) Maxwell generalizado com duas unidades de molas e amortecedores em paralelo com uma mola de equilíbrio.....	79
Figura 29. Parâmetros E ₁ , E ₂ , η_1 , η_2 e E _{eq} plotados por GS x NC para PSU e blendas dos derivados da PSU com a PSU pura.....	81
Figura 30. Exemplo de esfera de solubilidade de Hansen. Apenas os solventes que estão dentro da esfera são bons solventes.....	88
Figura 31. Espectros de UV-VIS para PSU e derivados em mesma concentração ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e os respectivos coeficientes de absorvidade molar.....	92
Figura 32. Fotografias das soluções PSU, A20, H23 e D30 em CHCl ₃	93
Figura 33. Curvas obtidas por análises de SLS (representativos de cada derivado). Os parâmetros obtidos pela regressão linear estão dispostos abaixo do nome da amostra..	96
Figura 34. Valores de A ₂ para a PSU e derivados plotados por GS x NC. As equações mostradas em a) são referentes a regressão linear ajustada aos pontos. Em b) os mesmos dados plotados separadamente (A, H e D), mostrando o R ² para melhor visualização..	97

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Alguns polímeros e suas temperaturas de transição vítrea. Em amarelo, polímeros aromáticos e, em azul, polímeros alifáticos..... **26**
- Tabela 2.** Graus de substituição dos derivados acilados da PSU. Prefixo A, H e D se referem ao cloreto de acila utilizado: acetila, hexanoila e decanoila, respectivamente. **54**
- Tabela 3.** Dados compilados de GS, Td e Tg da PSU e derivados. **72**
- Tabela 4.** Parâmetros obtidos pelo ajuste ao modelo de Maxwell generalizado a partir de testes de relaxamento para PSU e blendas dos derivados da PSU com a PSU pura. **79**
- Tabela 5.** Teste de solubilidade para diferentes derivados acilados da PSU em 6 diferentes solventes. Os símbolos significam: (+) solúvel, (-) insolúvel e (Δ) intumescido..... **94**
- Tabela 6.** Parâmetros de Hansen e Hildebrand para as espécies utilizadas no teste de solubilidade..... **94**
- Tabela 7.** Dados de massa molar e segundo coeficiente do virial obtidos por análises de SLS. Os valores de χ foram obtidos a partir da Equação 12 (considerou-se, $V_1 = 80,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $V_2 = 362,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ referentes ao CHCl_3 e PSU, respectivamente). **96**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PES	Polietersulfona
PSU	Polietersulfona Udel [®]
PSU-A	Polietersulfona modificada com cloreto de acetila
PSU-H	Polietersulfona modificada com cloreto de hexanoila
PSU-D	Polietersulfona modificada com cloreto de decanoila
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
¹ H NMR	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DMA	Análise dinâmico-mecânica
TGA	Análise termogravimétrica
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
T _δ	Temperatura de pico de Tan δ
NC	Número de carbonos da cadeia lateral alifática não ramificada
GS	Grau de substituição
A10	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de acetila, GS = 10%
A16	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de acetila, GS = 16%
A19	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de acetila, GS = 19%
A20	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de acetila, GS = 20%
H7	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de hexanoila, GS = 7%
H10	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de hexanoila, GS = 10%
H12	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de hexanoila, GS = 12%
H13	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de hexanoila, GS = 13%
H23	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de hexanoila, GS = 23%
D5	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de decanoila, GS = 5%
D8	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de decanoila, GS = 8%
D13	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de decanoila, GS = 13%
D17	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de decanoila, GS = 17%
D30	Polietersulfona Udel [®] acilada com cloreto de decanoila, GS = 30%
SLS	Espalhamento de Luz Estático

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO.....	22
1.2. OBJETIVOS	22
1.2.1. Objetivos Gerais.....	22
1.2.2. Objetivos Específicos	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. POLÍMEROS AROMÁTICOS	23
2.1.1. Polietersulfonas	27
2.2. DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	27
2.2.1. Modificação pós-polimerização.....	28
2.2.1.1. Nitração.....	29
2.2.1.2. Sulfonação	31
2.2.1.3. Acilação de Friedel-Crafts	33
2.3. EFEITO DO GRUPO LATERAL ADICIONADO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLÍMEROS.....	36
2.3.1. Polímero em estado sólido	36
2.3.2. Polímero em solução	39
CAPÍTULO I: Síntese e caracterização dos derivados acilados da psu.....	43
1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO	45
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
2.1. MATERIAIS	45
2.2. SÍNTESE DOS DERIVADOS.....	45
2.3. CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS.....	47
2.3.1. Ressonância magnética nuclear de H (¹H NMR)	47
2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	48
3.1. CARACTERIZAÇÃO VISUAL E ESPECTROSCÓPICA DOS DERIVADOS ACILADOS.....	48
4. CONCLUSÕES PARCIAIS	61

CAPÍTULO II: Efeito dos grupos laterais acila nas propriedades físico-químicas do

<i>polímero sólido</i>	63
1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO	65
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	67
2.1. ANÁLISES TÉRMICAS	67
2.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	67
2.1.2. Análise termogravimétrica.....	67
2.2. ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	68
2.2.1. Produção das blendas	68
2.2.2. Análise rampa de aquecimento (DTMA).....	68
2.2.3. Relaxamento de tensão	68
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	70
3.2. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS	74
4. CONCLUSÕES PARCIAIS	82
CAPÍTULO III: Efeito dos grupos acila nas propriedades físico-químicas do polímero em solução	84
1. INTRODUÇÃO	86
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	91
2.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO	91
2.1.1. Espectrofotometria de luz UV-VIS	91
2.1.2. Testes de solubilidade.....	91
2.1.3. Espalhamento de Luz Estático.....	91
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO	91
4. CONCLUSÕES PARCIAIS	99
CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
BIBLIOGRAFIA	93
APÊNDICE A – Equações dos modelos viscoelásticos: SLS, Burgers e Maxwell generalizado.	111
APÊNDICE B – Gráficos de resíduo para os ajustes das curvas de relaxamento de tensão aos modelos: a) SLS, b) Burgers e c) Maxwell generalizado (com duas	

unidades viscoelásticas).....	112
APÊNDICE D –Espectros de UV-VIS	114
APÊNDICE E – Gráficos obtidos por análises de SLS	115

1. INTRODUÇÃO

A modificação pós-polimerização é de extrema importância para a história da sociedade, mudando por exemplo o mercado automobilístico com a vulcanização da borracha natural em 1840 e o mercado de produção de fotografias e filmes com a descoberta da nitrocelulose e o acetato de celulose em 1847 e 1865, respectivamente. Nessa época, embora realizadas as modificações nos polímeros naturais para fins comerciais, pouco se conhecia sobre a natureza da modificação. Entretanto, nos dias atuais, o estudo de modificação pós-polimerização se torna cada vez mais frequente e avançado, visto a necessidade de produzir novos materiais poliméricos.

Há uma grande gama de aplicações para polímeros alifáticos, incluindo os classificados como *comodities* devido a alta gama de aplicação e volume de produção. De outro lado estão os polímeros aromáticos, chamados de polímeros de alto desempenho devido a sua alta estabilidade química, térmica e mecânica. São aplicados nas áreas médica, automobilística, aeroespacial, gasodutos e etc. Dentre os polímeros aromáticos de alto desempenho estão as polietersulfonas (PES), as quais são largamente utilizadas como membrana de separação (e.g. membrana para separação de gases, hemodiálise e etc.) (ABDELHAMID; EL-SAYED; KHALIL, 2020; FAN *et al.*, 2017; FERRARI *et al.*, 2021; VÁZQUEZ *et al.*, 2020), porém, também são utilizadas para fabricação de utensílios de micro-ondas, ferramentas cirúrgicas, placas de circuito impresso e componentes automotivos (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS, 2015).

Na ciência dos polímeros procura-se modificar, junto à estrutura, as propriedades térmicas, mecânicas e ópticas do material. Neste sentido, poucas são as modificações na estrutura química da PSU, sendo as mais reportadas pela literatura a sulfonação (GUAN *et al.*, 2005; SONG *et al.*, 2016) e a nitração (BOTVAY, Andrés; MÁTHÉ; PÖPPL, 1999; SIMSEK; AKDAG; CULFAZ-EMECEN, 2016). Uma possível modificação para polímeros aromáticos é a acilação de Friedel-Crafts, muito pouco explorada para a PSU, sendo encontrados até então apenas dois exemplos na literatura (SALEHI; SHAKERI; RASTGAR, 2018; WANG *et al.*, 2011), utilizando apenas o cloreto de acetila com aplicação em membranas. Além disso, Wang *et al.*⁽²⁰¹¹⁾ se diz pioneiro na acilação de PES, logo, esta linha de pesquisa ainda está inexplorada.

Tendo em vista o que foi discutido acima, neste trabalho buscou-se modificar a polietersulfona (PSU-Udel[®]), através da acilação de Friedel-Crafts, utilizando diferentes cloretos de acila (acetila, hexanoila e decanoíla) como reagentes e variando o grau de

acilação, observando relações estrutura/propriedade entre os polímeros modificados. Para tal, primeiramente, técnicas de H^1 NMR e FTIR foram utilizadas para caracterizar as amostras modificadas. As propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas do material sólido foram estudadas por meio de análises de TGA, DSC e DMA e foram realizados testes de solubilidade, espalhamento de luz estático e espectroscopia de luz UV-VIS para o polímero em solução.

1.1.PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO

No período em que o doutorado foi realizado, um artigo foi publicado com relação a tese aqui apresentada:

ABATTI, Guilherme Pazini; GROSS, Idejan Padilha; DA CONCEIÇÃO, Thiago Ferreira. Tuning the thermal and mechanical properties of PSU by post-polymerization Friedel-Crafts acylation. **European Polymer Journal**, v. 142, 2021.

1.2.OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos Gerais

Sintetizar novos derivados da polietersulfona (PSU Udel[®]) por meio da acilação de Friedel-Crafts e avaliar o efeito de diferentes grupos acila e graus de acilação nas propriedades térmicas e mecânicas dos derivados sólidos e de suas soluções.

1.2.2. Objetivos Específicos

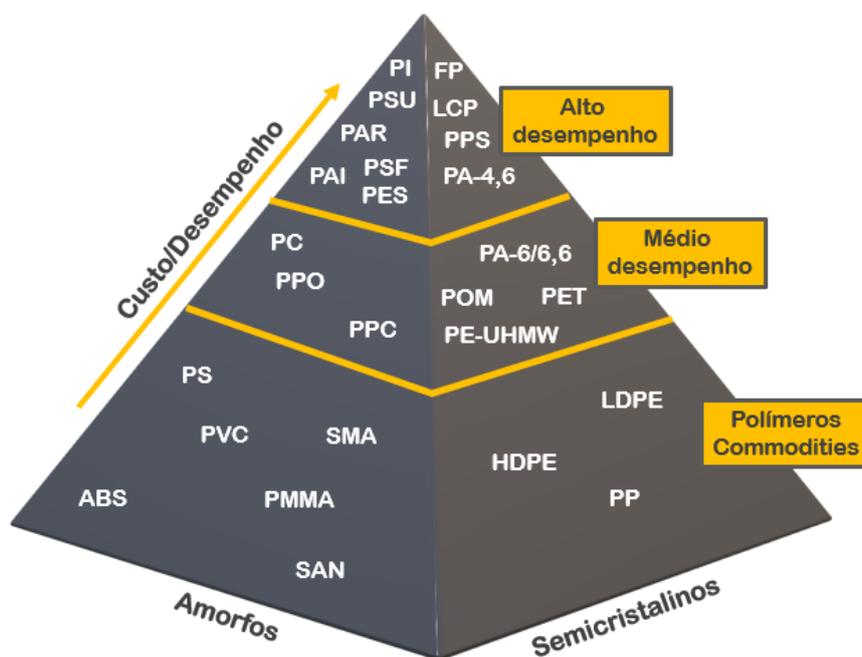
- Preparar derivados da polietersulfona (PSU) contendo os grupos acetila, hexanoíla e decanoíla ligados aos anéis aromáticos;
- Caracterizar as modificações e determinar o grau de acilação dos derivados sintetizados;
- Avaliar a influência do grau de modificação e tamanho dos grupos adicionados nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e em solução dos derivados sintetizados, utilizando teorias e modelos matemáticos;
- Obter equações lineares que relacionam mudanças na estrutura e mudanças nas propriedades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.POLÍMEROS AROMÁTICOS

Polímeros aromáticos são uma classe de polímeros que apresentam anéis aromáticos em sua cadeia principal (ALGER, 1996). A Figura 1 mostra uma representação esquemática dos polímeros separados em classes. Na base da pirâmide estão os polímeros comuns como o polipropileno (PP), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(cloreto de vinila) (PVC), entre outros, usados na sociedade para diversas aplicações do dia a dia. No centro da pirâmide estão os polímeros de médio desempenho, entre eles, as poliamidas alifáticas (PA), o poli(tereftalato de etileno) (PET)etc. No topo da pirâmide são apresentados os polímeros de alto desempenho, sendo a maioria deles polímeros aromáticos como a poliimida (PI), poli(éter imida) (PEI), poli(amida imida) (PAI), polietersulfona(PES)/(PSU) entre outros (REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018a).

Figura 1. Representação esquemática da classificação dos polímeros quanto a commodities, médio e alto desempenho. No lado esquerdo, os polímeros amorfos, e no direito os semicristalinos. Na base, os polímeros mais abundantes, no topo, os menos.

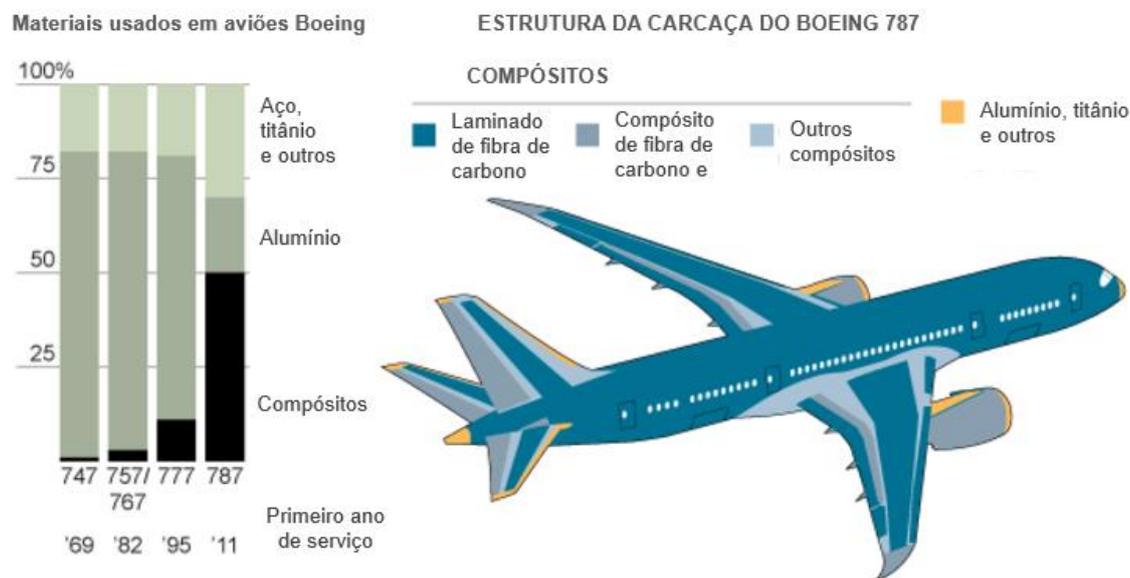


Fonte: Próprio autor.

O interesse nos polímeros de alto desempenho é principalmente das indústrias automobilística, aeroespacial e eletrônica, devido à alta estabilidade térmica e mecânica apresentada. Para a indústria automobilística há grande interesse devido a redução de peso do automóvel pela substituição do aço de algumas peças por polímero. As vantagens são: redução do peso e conseqüente redução do consumo de combustíveis; redução de tempo e custos de produção de peças; aumento da resistência a corrosão; processabilidade e torna os veículos mais silenciosos. As possíveis desvantagens são: estabilidade térmica e mecânica; baixa resistência ao impacto; dificuldades de adesão de tintas; inflamabilidade (HEMAIS, 2003). Entretanto, devido à grande diversidade de polímeros disponíveis no mercado, além do constante desenvolvimento de novos materiais poliméricos, essas desvantagens podem ser mitigadas ou até eliminadas usando-se polímeros diferentes para diferentes peças do automóvel.

São exemplos de aplicações de polímeros de alto desempenho na indústria, a PEI, presente na produção de celulares dobráveis e televisões finas, as quais participam dos circuitos flexíveis. Membranas de separação de gases, purificação de água e hemodiálises também são possibilidades para a PEI, e também para a PES/PSU. Um dos polímeros de alto desempenho mais utilizados em aeronaves é a poliamida Kevlar[®] (poli(aramida)) e a Nomex[®]. A diferença entre os dois é a orientação do grupo amida em relação ao anel aromático, sendo uma na posição para e outra na posição meta, respectivamente. Por serem leves, estes materiais estão presente em compósitos com fibra de carbono em aviões boeing 787 (Figura 2) para diminuir o peso da aeronave sem perder as propriedades necessárias.

Figura 2. Representação dos materiais usados em aviões boeing 787.



Fonte: Adaptado de (KRZYZAK et al., 2020)

Como pode ser observado na Figura 2, à medida que os materiais são estudados, são cada vez mais aplicados, visto a quantidade de compósitos usados em aviões boeing em 1969 e a partir de 2011. Os materiais compósitos (fibra de carbono e polímero de alto desempenho) já somam 25% do peso total de algumas aeronaves, melhorando o consumo de combustível, aumentando a durabilidade e consequentemente reduzindo os custos (KRZYZAK *et al.*, 2020). O Kevlar® está presente no assoalho e interior da cabine da aeronave, portas e trens de pouso, tanques de pressão contendo oxigênio, peças do motor, pneus, lâminas do rotor e etc. Além disso, este polímero ainda é usado em tecnologia aeroespacial, marítima, em carros de corrida, produção de celulares, cordas para/e equipamento de proteção individual e coletes a provas de bala. Todas estas aplicações são devido a altíssima resistência a cisalhamento, baixo peso, alta resistência a tensão e resistência térmica, preservando as suas características acima de 500 °C.

Mesmo com as qualidades e aplicações citadas acima, os polímeros de alto desempenho podem ser modificados por meio de modificações pós-polimerização, aumentando ainda mais a gama de estudos e aplicações. Na Tabela 1 são apresentados alguns dados sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros aromáticos e alguns alifáticos para comparação (MINNESOTA RUBBER AND QMR PLASTICS, 2003; REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018; SOLVAY SPECIALTY POLYMERS, 2017).

Tabela 1. Alguns polímeros e suas temperaturas de transição vítrea. Em amarelo, polímeros aromáticos e, em azul, polímeros alifáticos.

Abreviação	Nome do polímero	T _g (°C)
PAI	Poli(amida imida) (Torlon [®])	275
PI	Poli(imida) (Aurum [®])	250
PES	Polietersulfona	224
PEI	Poli(éter imida)	213
PSU Udel[®]	Polietersulfona Udel [®]	185
PC	Policarbonato	150
PEEK[®]	Poli(éter éter cetona)	143
PTFE	Poli(tetra flúor etileno)	130
PS	Poliestireno	104
PA	Poliamida 4,6	56

Fonte: Adaptado de Rezakazemi *et al.*⁽²⁰¹⁸⁾.

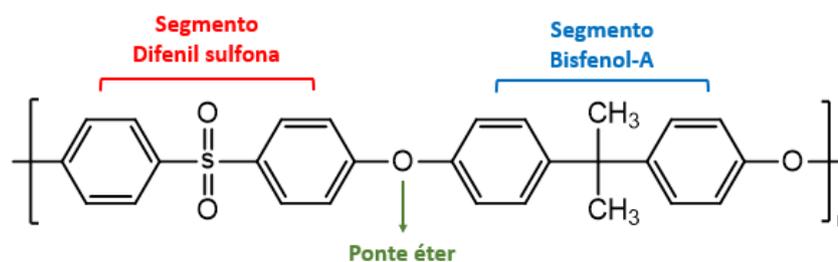
Pode-se notar a diferença de estabilidade térmica e de processamento/aplicação (segundo os valores de T_g) entre os polímeros aromáticos e os alifáticos listados acima, sendo o PTFE um polímero de alta estabilidade térmica quando comparado a outros polímeros alifáticos. Um fator de grande importância para o entendimento da estabilidade térmica são as forças intermoleculares entre cadeias poliméricas vizinhas (forças coesivas), que tem grande efeito no ponto de fusão (T_m) (quando semicristalino) e T_g(REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018). A ressonância de estruturas cíclicas (e.g. anéis aromáticos e etc.) aumenta a interação entre cadeias, com interações provenientes da sobreposição dos anéis aromáticos (π *stacking*). Além disso, a ressonância da cadeia principal dos polímeros aromáticos propicia alta estabilidade térmica quanto a degradação (ARNOLD, 1979), fazendo com que suas temperaturas de degradação sejam bastante elevadas. A PSU, por exemplo, apresenta a temperatura de máxima taxa de degradação térmica (T_d) de 550 °C.

As propriedades mecânicas também estão relacionadas com interações citadas acima. Valores altos de T_g e T_m são importantes para aplicações em elevadas temperaturas, na qual não se deseja perder as propriedades mecânicas do material polimérico. As forças intermoleculares que atuam entre as cadeias do polímero podem contribuir para aumentar ou diminuir T_g e T_m, porém podem também tornar o polímero rígido e quebradiço.

2.1.1. Poliétersulfonas

As poliétersulfonas são um grupo de polímeros aromáticos que contém o grupo sulfona ligado a anéis aromáticos e pontes éter. Dentre as mais utilizadas estão a poliétersulfona (PES), a poliétersulfona Cardo (PES-C) e a poliétersulfona Udel[®] (PSU) (Figura 3). A PSU Udel[®] apresenta além dos seguimentos sulfona e éter entre os anéis aromáticos, o seguimento bisfenol-A. O monômero bisfenol-A é um importante componente para a produção de polímeros como os policarbonatos, resinas epóxi, polisulfonas e poliimidas (TRAD *et al.*, 2005).

Figura 3. Fórmula estrutural da PSU.



Fonte: Próprio autor

A PSU Udel[®] é um polímero termoplástico amorfo que apresenta boas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. A estabilidade térmica é conferida pelas estruturas dos grupos éter, sulfona e arila do polímero (BRUGGEN, 2009). Suas aplicações são as mais variadas, como utensílios de micro-ondas, ferramentas cirúrgicas, utensílios médicos e odontológicos em geral, placas de circuito impresso, componentes automotivos, tubos, válvulas e etc. (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS, 2015, 2017). Entretanto, a área mais estudada para aplicação de PSU é a de membranas de microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração, separação de gases, líquidos e membranas seletivas sensíveis a pH e até para hemodíalises (FAN *et al.*, 2017), sendo a PSU um dos polímeros mais importantes e utilizados para fins de separação (ABDELHAMID; EL-SAYED; KHALIL, 2020; FERRARI *et al.*, 2021; VÁZQUEZ *et al.*, 2020).

2.2. DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Uma vantagem dos polímeros em relação a outros materiais é a capacidade de alterar suas propriedades com diferentes métodos de modificação de acordo com as aplicações desejadas. Sendo assim, novos materiais poliméricos podem ser obtidos partindo-se de polímeros comerciais, por meio da mistura com outros polímeros (blendas poliméricas) (AILI *et al.*, 2020; BARRETO LUNA *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2020), mistura com outros materiais (compósitos) (BAGHERIPOUR *et al.*, 2018; KURTYKA; RYLKO, 2017; ZHANG, D. *et al.*, 2018), aplicação de aditivos (plastificantes, etc.), modificação superficial (HO *et al.*, 2018; HOSEINPOUR *et al.*, 2018; MICHALJANIČOVÁ *et al.*, 2016; YANG, P. *et al.*, 2018), polimerização de monômeros modificados (LAMM *et al.*, 2019; PATRA; PATRA; PAL, 2020) e por meio da modificação da estrutura química do polímero (BRUGGEN, 2009; SOUTIF; BROSSE, 1990). O último método é também conhecido como “modificação pós-polimerização”, assim definido por Hermann Staudinger (ROMERO; PARKER; SWAGER, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

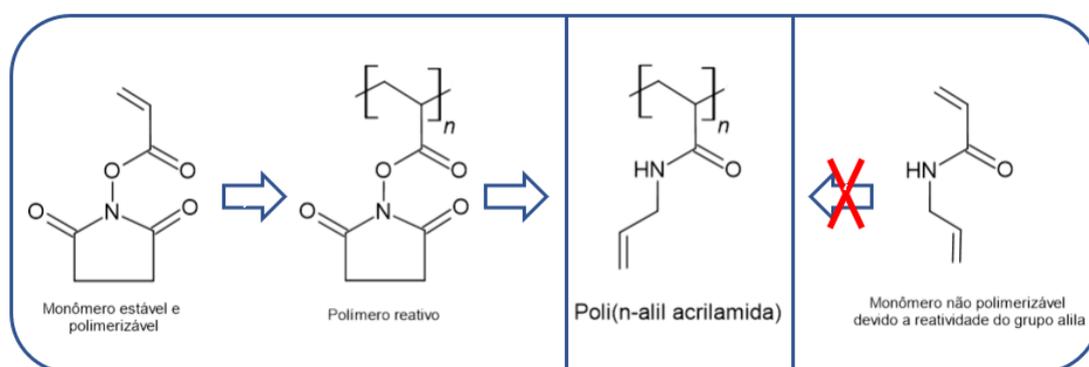
As modificações pós-polimerização já estavam presentes no século XIX. Bons exemplos são: a borracha vulcanizada, descoberta em 1840, nitrocelulose, em 1847, acetato de celulose em 1865 entre outros, embora a natureza química dessas macromoléculas fosse pouco conhecida nas respectivas épocas (GUNAY; THEATO; KLOK, 2013). Nos dias atuais, as modificações pós-polimerização são aplicadas em diversas áreas, como a preparação de nanopartículas estabilizadas com polímeros (GALHOUM *et al.*, 2017), sensores (LI, J.; LI; LIU, 2019), materiais autocuráveis (LI, G. *et al.*, 2015), membranas de alto desempenho (CARLOS *et al.*, 2012; FAN *et al.*, 2017; REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018; ZHAO *et al.*, 2013) e etc.

2.2.1. Modificação pós-polimerização

Diferentemente das modificações superficiais e da preparação de blendas e compósitos, a modificação pós-polimerização visa obter um material quimicamente distinto, com propriedades específicas. A modificação é feita no *bulk*, ou seja, em toda a matriz polimérica, pois há a interação dos reagentes com todos os grupos disponíveis do polímero. A modificação pós-polimerização ainda permite que se modifique apenas uma parte do polímero, podendo-se obter um material com características mistas, sendo mensurável o Grau de Substituição (GS) por técnicas como o H^1 NMR (DECARLI; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018). Além disso, algumas reações para produção

de polímeros modificados têm reações indesejadas quando feitas nos monômeros para posterior polimerização (BLASCO *et al.*, 2017; GAUTHIER; GIBSON; KLOK, 2009). Um exemplo é a preparação da poli(n-alil acrilamida) (Figura 4) que não é possível via polimerização direta do monômero, porém, a partir da modificação pós-polimerização é possível (FERRUTI; BETTELLI; FERE, 1972). Sendo assim, as possibilidades de criação de novos materiais poliméricos que podem potencialmente apresentar propriedades físico-químicas desejáveis para determinadas aplicações são maiores com o uso da modificação pós-polimerização.

Figura 4. Preparação da poli(n-alil acrilamida) por dois métodos: (direita) polimerização direta do monômero correspondente (não é possível); (esquerda) modificação pós-polimerização.



Fonte: Adaptado de BLASCO *et al.*(2017)

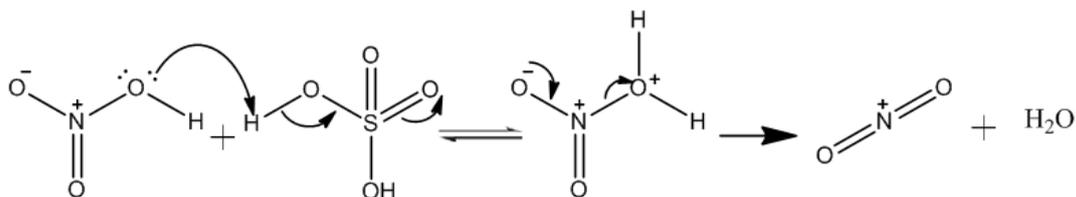
Para os polímeros aromáticos valem os mesmos benefícios da modificação pós-polimerização para polímeros alifáticos, a diferença são as possibilidades de reações químicas. Entre as modificações em polímeros aromáticos destacam-se a nitração e a sulfonação. Ambas são reações de substituição eletrofílica aromática, assim como a alquilação e acilação de Friedel-Crafts, que também podem ser exploradas como modificações pós-polimerização para polímeros aromáticos, neste caso, a PSU.

2.2.1.1. Nitração

A nitração de polímeros aromáticos é normalmente realizada utilizando uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico para formar o íon nitrônio (NO_2^+) (Figura 5) no meio reacional (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). O ácido nítrico age co-

mo uma base de Lewis, abstraindo um próton do ácido sulfúrico que age como um ácido de Lewis, resultando na liberação de água e geração do íon nitrônio.

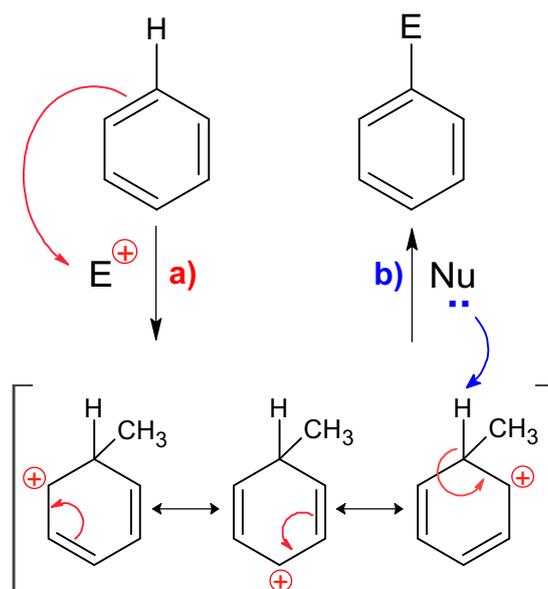
Figura 5. Mecanismo de formação do íon nitrônio.



Fonte: (SERIES; ROUSH; GILLIS, 1982)

Após a formação do íon nitrônio (eletrófilo) no meio reacional, ocorre o ataque do anel (nucleófilo), a perda do hidrogênio da mesma posição, seguido da estabilização da carga e retomada da aromaticidade, respectivamente (SERIES; ROUSH; GILLIS, 1982). A reação acontece seguindo um esquema geral de substituição eletrofílica aromática (Figura 6).

Figura 6. Esquema geral de reações de substituição eletrofílica aromática. Marcado como a) está a etapa de ataque nucleofílico e em b) a etapa de abstração do hidrogênio para retomada da aromaticidade.



Fonte: Próprio autor.

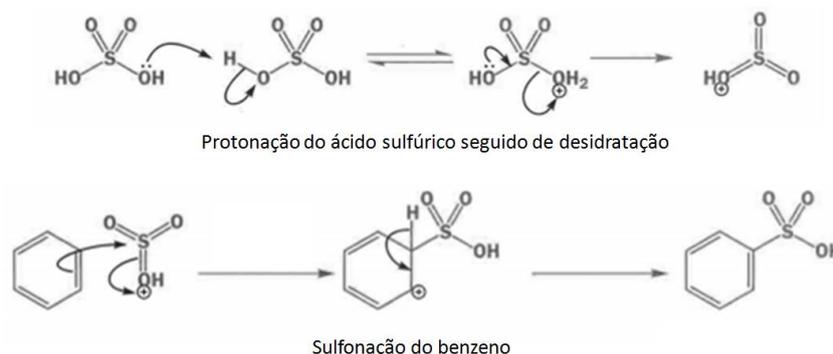
Diversos autores reportam a nitração de polímeros aromáticos. Conceição *et al.*⁽²⁰⁰⁸⁾ preparam derivados da poli(éter éter cetona) (PEEK) a partir da reação de nitração em suspensão usando uma mistura de HNO₃/H₂SO₄ na proporção 4:1 (v/v). Botvay *et al.*⁽¹⁹⁹⁹⁾ por sua vez reporta a nitração da PES e da PSU utilizando nitrato de amônio e anidrido trifluoracético.

Simsek *et al.*⁽²⁰¹⁶⁾ relatam em seu trabalho a modificação da estrutura química da PES. Para isso, partiram de uma reação de nitração (-NO₂) da PES, seguido de redução para grupos amina (-NH₂). A PES-NH₂ então reage com anidrido acético para produzir amida (-NHAc). Após a aminação do polímero, foram feitas análises de ¹H NMR para a identificação das modificações, que indicaram a adição de um grupo amina para cada anel aromático presente no polímero. Foram produzidas membranas de PES/PES-NH₂ e PES/PES-NHAc a partir de soluções com 10% (m/V) de PES e 6% (m/V) de PES-modificado tendo assim, membranas produzidas a partir de soluções de 16% de PES em dimetilformamida (DMF). As membranas modificadas se mostraram mais hidrofílicas, tendo o ângulo de contato com a água de 76,6° para PES pura enquanto apresentou 48,1° para a membrana de PES/PES-NHAc. Ainda, foram feitas análises mecânicas, indicando uma diferença na elongação até a ruptura (aproximadamente 25% para PES e 4% para PES-NHAc). Por último, as membranas modificadas mostraram propriedades antimicrobianas, diferente da PES pura.

2.2.1.2. Sulfonação

Para a reação de sulfonação, existe um método no qual se utiliza apenas o polímero aromático e o ácido sulfúrico. O mecanismo segue o esquema apresentado na Figura 7 (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). Em soluções aquosas de H₂SO₄, há a formação da espécie SO₃, que será a espécie reativa. Devido à baixa densidade eletrônica do átomo de enxofre na molécula de SO₃, ela agirá como um eletrófilo para a reação.

Figura 7. Mecanismo de sulfonação do benzeno.



Fonte: Adaptado de (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012).

Da Conceição *et al.*⁽²⁰⁰⁹⁾ reportaram a nitração e sulfonação da PEEK, mostrando a rota sintética e a caracterização dos derivados PEEK nitrada (NPEEK) e PEEK sulfonado e nitrado (SNPEEK). Os autores determinaram o grau de modificação a partir de curvas termogravimétricas (TGA) dos materiais e das análises de ¹H NMR, tendo boa aproximação nos valores obtidos pelos dois métodos. Obtiveram após 90 minutos de reação a 75 °C um máximo de nitração de 247%, uma média de 2,47 grupos nitro por unidade de repetição. A sulfonação da NPEEK máxima foi de 72%, calculado por TGA, sendo a reação feita em 100 °C. Ainda foram preparadas membranas por *casting* com potencial aplicação como células combustíveis.

Blanco *et al.*⁽²⁰⁰¹⁾ reportaram uma reação de sulfonação de PES Cardo (PES-C), onde não se usa solvente para a reação, sendo apenas utilizado ácido sulfúrico (H₂SO₄) e controlados a temperatura e tempo de reação. Após a modificação química a membrana se tornou hidrofílica e, segundo os autores, tem potencial para ser usada em ultra ou nanofiltração, devido a capacidade *antifouling* empregada pelo aumento da hidrofilicidade.

Song *et al.*⁽²⁰¹⁶⁾ sintetizaram SPES via sulfonação direta para preparação de membranas de blendas PES/SPES e análise de propriedades de separação das mesmas. Com a adição de 15% (m/m) de SPES na composição da membrana se obteve um ângulo de contato 23% menor em relação à membrana de PES, ou seja, aumentou a hidrofilicidade. Além disso, a superfície da PES-SPES se mostrou mais porosa e negativamente carregada. Ao testar as membranas para rejeição de ácido húmico, a PES-SPES apresentou 86,8% de rejeição, enquanto a membrana de PES apresenta 90% aproximadamente. A vantagem na membrana modificada está no fluxo de permeação,

sendo que a membrana mais modificada chegou a um fluxo de aproximadamente 250 L m⁻² h⁻¹ enquanto a membrana de PES chegou a aproximadamente 100 L m⁻² h⁻¹. Os autores salientam o potencial dessas membranas modificadas para a purificação de água contaminada, seja por uso doméstico ou mesmo para extração de drogas do meio aquoso.

Guan *et al.*⁽²⁰⁰⁵⁾ reportaram a sulfonação de PES por reação de ácido clorosulfônico como agente sulfonante e ácido sulfúrico concentrado como solvente. A modificação foi confirmada e quantificada por análises de ¹H NMR e FTIR. A estabilidade térmica do SPES e PES foi avaliada por TGA, propriedades mecânicas avaliadas por tensão-deformação e os ângulos de contato com a água foram determinados de amostras de SPES com diferentes graus de sulfonação. As análises de TGA mostraram que há absorção de água quando se adiciona mais grupos sulfona, o que corrobora com os dados de ângulo de contato (SPES mais modificada apresentou 36,6 °, enquanto o PES apresentou 75,9 °). A resistência à tração das amostras diminuiu com o aumento do grau de sulfonação. Os autores sugerem que este SPES tem potencial para ser utilizado em célula combustível.

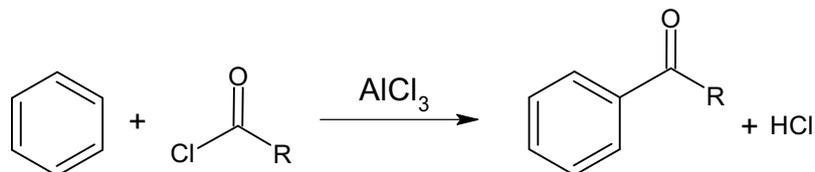
Embora a sulfonação de polímeros aromáticos seja um método barato, uma desvantagem da sulfonação é a redução da massa molar (degradação da cadeia principal), quando a temperatura é elevada ou o tempo de reação é muito longo. Isso pode acarretar em alteração de propriedades físico-químicas desejadas do polímero, impedindo até se formem membranas de boa qualidade (BRUGGEN, 2009). Neste sentido, a acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização da PSU apresenta eficiência sem redução da massa molar, ainda que haja a necessidade de produzir blendas devido a diminuição da capacidade de formar filmes maleáveis. Neste sentido, encontra-se na literatura a produção de blendas de PSU modificadas com a pura por meio da mistura em solução, visto que a adição de grupos laterais pode diminuir a sua capacidade de formar filmes maleáveis (BRUGGEN, 2009; SALEHI; SHAKERI; RASTGAR, 2018).

2.2.1.3. Acilação de Friedel-Crafts

Nas reações de Friedel-Crafts, ligações C-H de um anel aromático são substituídas por uma ligação C-C proveniente do eletrófilo utilizado. Atualmente é largamente utilizada por indústrias petroquímicas e para sintetizar diversos compostos orgânicos. É uma reação de substituição eletrofílica aromática, onde se reage o anel aromático com

um haleto de alquila (para obter derivados alquilados) ou haleto de acila (para derivados acilados (representado na Figura 8) e um ácido de Lewis (como o cloreto de alumínio) (SADIQ *et al.*, 2018).

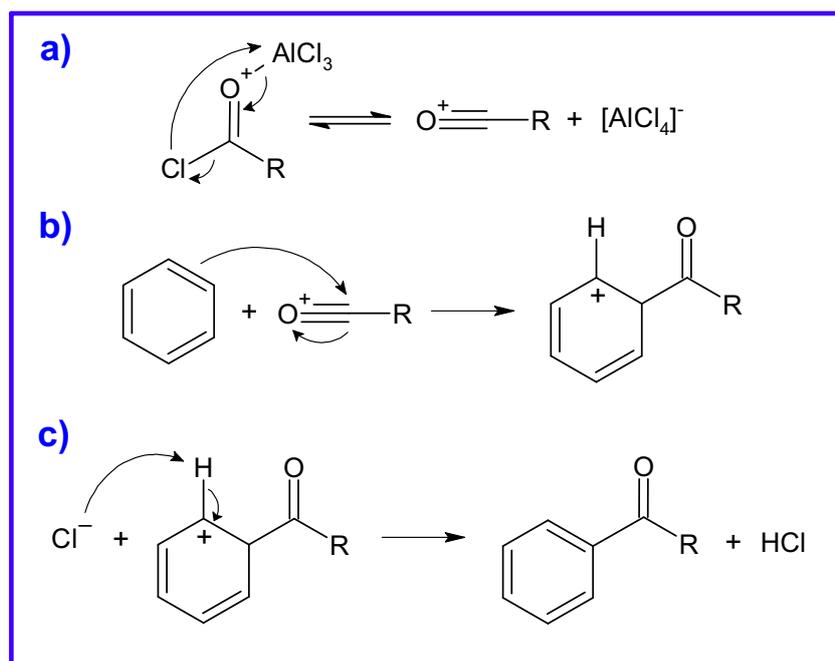
Figura 8. Representação esquemática da reação global de acilação de Friedel-Crafts.



Fonte: Próprio autor.

O anel funciona como o nucleófilo enquanto o eletrófilo é o íon acílio, formado a partir dos reagentes haleto de acila (ou alquila) e ácido de Lewis, assim como é mostrado na Figura 9 (CAREY; SUNDBERG, 2007). Quando os elétrons do anel (nucleófilo) atacam o íon acílio (eletrófilo), a aromaticidade é quebrada. Para a retomada da aromaticidade há a abstração do hidrogênio vizinho a nova ligação C-C.

Figura 9. Representação esquemática do mecanismo da acilação de Friedel-Crafts separado em três etapas: a) formação do íon acílio, b) ataque do anel ao íon acílio e (c) retomada da aromaticidade do anel.



Fonte: Próprio autor

Quando se faz uma alquilação de Friedel-Crafts há uma maior probabilidade de se modificar o anel aromático em mais de uma posição, em comparação com uma acilação, devido ao efeito indutivo do grupo alquila, que aumenta a densidade eletrônica do anel. Por outro lado, em uma acilação, um grupo retirador de elétrons é adicionado diretamente ao anel aromático (carbonila), diminuindo a sua densidade eletrônica e, conseqüentemente, sua reatividade frente à eletrófilos (SERIES; ROUSH; GILLIS, 1982). Logo, reações de acilação de Friedel-Crafts são mais indicadas para realizar apenas uma substituição por anel disponível.

Em seu estudo, Hird *et al.*⁽¹⁹⁹³⁾ promoveram a acetilação de Friedel-Crafts pós-polimerização no poliestireno (PS) seguido da oxidação do grupo acetil para carboxil. O rendimento da acilação foi de 96%. Os autores verificaram, por meio da cromatografia por exclusão de tamanho, que a reação não acarretou na diminuição da massa molar do PS. Segundo os autores, a sequência de adição dos reagentes para a acilação é importante para que não haja a degradação da cadeia principal ao longo da reação. A sequência usada foi a mesma adotada no presente trabalho, com a formação do íon acílio separadamente do polímero, para posterior mistura no meio reacional. É interessante que, mesmo para um polímero alifático como o PS, com menor estabilidade que polímeros aromáticos, a acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização manteve a massa molar sem qualquer redução. Esta estabilidade foi observada por Gao⁽²⁰⁰⁴⁾ ao promover a acilação no PS sindiotático. A reação foi realizada de 5 a 30 °C em dissulfeto de carbono.

Foi reportado por Wang *et al.*⁽²⁰¹¹⁾, a produção de PES carboxilada (CPES) por meio de reação de Friedel-Crafts, seguida de oxidação dos grupos acetila para carboxila. Após a caracterização por ¹H NMR e FTIR, os autores produziram blendas CPES/PES em proporções 1:10, 1:4 e 1:2 (m/m). O ângulo de contato diminuiu da membrana de PES pura (82,3°) para a blenda CPES/PES mais modificada (35,0°). A membrana CPES/PES se mostrou sensível a mudanças de pH, sendo que em meio ácido, o fluxo de água é maior do que em meio básico, característica que a PES não demonstra. A blenda apresenta menor absorção de albumina bovina, porém melhores propriedades *antifouling* e de absorção de metais em solução. Para concluir, os autores comentam que até então não se havia reportado na literatura esta acilação de Friedel-Crafts seguida de oxidação dos grupos adicionados. Além disso, eles afirmam que os grupos adicionados poderiam facilitar no enxerto de proteínas na PES para melhorar hemocompatibilidade.

Salehi *et al.*⁽²⁰¹⁸⁾ seguiram a metodologia de Wang *et al.*⁽²⁰¹¹⁾ e reportaram a síntese de CPES e PES acetilada. Os produtos de síntese foram caracterizados por FTIR e ¹H NMR. Os autores produziram membranas compósitas de PES e CPES com outros componentes, de modo a avaliar o potencial da CPES como membranas sensíveis a mudança de pH. Com o aumento de CPES na composição da membrana, foi aumentada a hidrofilicidade e a porosidade. Em pH ácido, a morfologia das membranas porosas de CPES são tipo esponja, apresentando menor porosidade, enquanto em pH básico a morfologia dos poros são *finger like* e apresenta maior porosidade em relação as outras membranas.

A acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização é um método já conhecido e que não promove redução da massa molar da PSU, mesmo assim, existem poucos artigos na literatura sobre esse método aplicado à PSU. Este é um indício de que essa é uma área ainda pouco explorada, ampliando as possibilidades de modificação, caracterização e aplicação destes novos materiais poliméricos. Além disso, a acilação permite adicionar diversos grupos como grupos laterais em polímeros aromáticos ou que contenham anéis aromáticos, permitindo até tratamentos pós acilação para obtenção de novos materiais.

2.3.EFEITO DO GRUPO LATERAL ADICIONADO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLÍMEROS

Nos casos de modificação pós-polimerização pode-se dizer que foram adicionados grupos laterais na cadeia principal do polímero, visto que não se pretende quebrá-la ou alterá-la. Com isso, pode-se atribuir as mudanças em propriedades físico-químicas como efeito da adição destes grupos laterais. Diversos trabalhos na literatura relatam que a inserção de grupos laterais alifáticos na estrutura macromolecular tem influência significativa nas propriedades dos polímeros. A maior parte dos trabalhos relata sobre propriedades térmicas e mecânicas (ALENAZI *et al.*, 2017; PARK; LEE; BAE, 2016; WILLIAMSON *et al.*, 2019).

2.3.1. Polímero em estado sólido

Cavaye *et al.*⁽²⁰¹⁷⁾ reporta poli(borano fosfina)s sintetizadas com diferentes grupos laterais alquila para avaliar seu efeito na T_g. Os autores obtiveram derivados com valores mais baixos de T_g, variando de -65 °C a -58 °C. A diminuição de T_g foi atribuída

a um aumento no volume livre do polímero, o qual, por sua vez, está relacionado ao tamanho da cadeia lateral. Cavaye e colaboradores também avaliaram a estabilidade térmica dos grupos laterais alquilas, visto que as poli(borano fosfina)s são considerados quase materiais cerâmicos devido a sua alta estabilidade térmica. Os dados de TGA mostram que os grupos adicionados, n-butil e n-hexil, mostraram maior estabilidade térmica, além de menor massa perdida, o que é proporcional ao tamanho do grupo lateral. Por sua vez, o polímero contendo o grupo lateral 2-etil-hexil mostrou-se menos estável (redução de 50 °C na T_d em relação ao mais estável), devido, segundo os autores, ao volume do grupo lateral causar estresse estérico na cadeia principal, facilitando a saída dos grupos laterais.

Em estudo semelhante, Park *et al.* (2016) introduziram grupos laterais alcóxi na PSU por meio da reação tiol-ene (do tipo *click chemistry*) e investigaram as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos derivados. Os derivados apresentaram um novo estágio de perda de massa na análise de TGA (entre 350 e 450 °C), o qual foi associado à degradação dos grupos laterais. O estágio de degradação da cadeia principal continua em cerca de 550 °C. Também foi observada uma diminuição na T_g do polímero. Segundo análises de DSC, o derivado com o grupo lateral mais longo apresentou a maior queda de T_g em relação à PSU pura (114 contra 192 °C, respectivamente). Esse resultado foi corroborado pela análise dinâmico-mecânica. Os autores classificaram o grupo lateral como “plastificantes internos” devido ao seu efeito na T_g , embora os dados de tensão-deformação apontem para um comportamento contrário de um plastificante, deixando os filmes com ainda menos alongação até a ruptura.

Um levantamento feito por Maiti *et al.* (1986) junta dados (patentes e artigos) de diferentes polímeros aromáticos sintetizados e suas propriedades. Entre eles estão as polietersulfonas e os poli(éter fenileno)s. Alguns dados mostram mesmas cadeias principais com diferentes grupos laterais, como o caso de uma PSU com a porção bisfenol-A (BPA) modificada na posição *meta* ao grupo isopropilideno. Logo, são as PSUs com porção: tetrametil-BPA, dimetil-BPA e tetraisopropil-BPA, sendo os valores de T_g respectivamente 235, 178 e 175 °C. Os autores não explicam essa tendência. O poli(éter fenileno) puro apresentou T_g de 85 °C enquanto o mesmo dissubstituído (posições *orto* ao grupo éter) com -CH₃ apresentou o valor de 211 °C de T_g , ou seja, uma tendência divergente das PSUs. Yang *et al.* (1995), por sua vez, sintetizaram novas poli(imina)s aromáticas conjugadas a partir da polimerização de monômeros com diferentes grupos laterais. Os autores observaram mudanças na estabilidade térmica, viscosidade intrínseca,

entre outras propriedades das amostras. Importante chamar a atenção que nestes dois casos, os dados são provenientes de estudos realizados a partir da polimerização de monômeros, sendo a “modificação” total em relação ao polímero puro, logo, pode-se considerar como efeito dos grupos laterais.

Conceição *et al.*⁽²⁰⁰⁸⁾ preparam derivados de PEEK a partir da reação de nitração em suspensão usando uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Posteriormente realizaram a redução da NPEEK obtendo a NH_2 -PEEK e avaliaram a sua estabilidade térmica por TGA. Segundo os autores, os derivados NPEEK e NH_2 -PEEK apresentam estabilidade térmica até 350 °C com dois estágios de degradação distintos (o primeiro relacionado aos grupos nitro e amino, respectivamente), ao passo que a PEEK pura apresenta apenas um estágio em 550 °C. Estes dados revelam que os grupos laterais nitro e amino diminuem a estabilidade térmica da cadeia principal da PEEK em diferentes graus de modificação.

Em outro trabalho, Conceição *et al.*⁽²⁰⁰⁹⁾ reportaram a nitração e sulfonação do PEEK, obtendo a NPEEK e SNPEEK (parte nitrada e parte sulfonada). Análises de DSC e TGA foram realizadas. Segundo os autores os valores de T_g para a NPEEK são levemente mais altos que para a PEEK (cerca de 5 °C acima), já para a SNPEEK mostra que o efeito dos grupos laterais sulfona na T_g são mais acentuados. Com graus de sulfonação/nitração de 25/81 e 72/23 a T_g subiu de 150 °C (PEEK pura) para 169 e 188 °C respectivamente. Os autores explicam esse efeito acentuado para os derivados sulfonados pelo aumento da interação entre cadeias adjacentes. As amostras de SNPEEK (25/81 e 72/23) apresentaram três estágios de degradação, sendo a primeira (200-300 °C) referente aos grupos sulfona, o segundo, em cerca de 350 °C, referente aos grupos nitro, estando de acordo com o trabalho mencionado acima (CONCEIÇÃO *et al.*, 2008). Sobre a cadeia principal, ambas as modificações diminuem sua estabilidade térmica.

Botvay *et al.*⁽¹⁹⁹⁹⁾ reportaram uma nitração da PES e da PSU utilizando nitrato de amônio e anidrido trifluoracético. As amostras de PES- NO_2 e PSU- NO_2 foram caracterizadas por FTIR e suas propriedades térmicas foram investigadas por TGA e DSC. As amostras PSU e PSU- NO_2 apresentaram T_g de 187,3 °C e 189,1 °C, respectivamente, enquanto a PES e PES- NO_2 apresentaram T_g de 225,0 °C e 226,9 °C, respectivamente. A mudança foi mais expressiva nas curvas de TGA, sendo que para as amostras nitradas, a perda de massa começa entre 300-400 °C, referentes aos grupos adicionados, enquanto para os polímeros puros, a degradação térmica começa em 550 °C aproximadamente.

Em trabalhos realizados anteriormente pelo grupo, Decarli⁽²⁰¹⁸⁾ reportou a modificação da PEI por acilação de Friedel-Crafts. Nesse trabalho o autor utilizou diferentes

cloretos de acila (acetila, propanoila, hexanoila, decanoila e benzoíla) e o cloreto de alumínio como catalisador. Todas as reações foram feitas em refluxo em diclorometano durante 24 h. Segundo o autor, o grau de substituição para cada derivado foi de 44%, 41%, 36%, 58% e 4% respectivamente. Este grau de substituição (GS) foi calculado por meio das análises de ^1H NMR. O autor ainda realizou análises de DSC nas amostras e constatou que, conforme foi aumentado o número de carbonos (NC) do grupo acila adicionado aos anéis, os valores de T_g também mudaram (216 °C para o PEI puro, 198 °C acetila, 175 °C butanoíla, 162 °C hexanoíla, 72 °C decanoíla e 219 °C benzoíla). Além disso, o autor verificou uma relação linear entre o GS, o NC e a T_g , através do gráfico T_g vs NC x GS. Essa relação linear tem grande importância, pois possibilita a determinação do grau de substituição a partir da temperatura de transição vítrea, e vice-versa.

2.3.2. Polímero em solução

De modo análogo, ao alterar a estrutura de um polímero por modificação pós-polimerização, as propriedades físico-químicas do polímero em solução também devem se alterar. Entretanto, não se encontra tanta literatura como para propriedades de polímeros modificados sólidos. De qualquer forma, existem técnicas como a Espectrofotometria de luz UV-VIS, o Espalhamento de Luz Estático (SLS), testes de solubilidade e medidas de viscosidade intrínseca (não é possível para polímeros de baixa massa molar) que podem fornecer diversas informações para verificar a influência da modificação pós-polimerização nas propriedades do polímero em solução. A partir destes resultados, pode-se fazer análises quantitativas e qualitativas em torno do comportamento das cadeias poliméricas em solução a luz de parâmetros de solubilidade de Hansen e teorias como a de Flory-Huggins.

Análises de UV-VIS para a PES em solução (DMF, NMP ou CHCl_3) são reportadas na literatura, as quais apresentam banda centrada em aproximadamente 270 nm (TOISERKANI *et al.*, 2010; TSHANGANA *et al.*, 2020). Em outro estudo, Kébir *et al.*⁽²⁰¹³⁾ realizaram sulfonação, nitração e aminação da PSU, obtendo os espectros respectivos de UV-VIS em n-metilpirrolidona (NMP), com a banda de absorção centrada em 285 nm. Segundo os autores, a substituição com grupos laterais sulfona em 100% das unidades monoméricas, não produziu diferenças significativas na banda de absorção. Por outro lado, a substituição com o grupo nitro e amino promoveram deslocamento para maiores valores de λ , mesclando as absorções da PSU/PSU- NO_2 e

PSU/PSU-NH₃ devido ao GS próximo a 50% dos mesmos.

Decarli *et al.*⁽²⁰¹⁸⁾ realizaram análises de UV-VIS em amostras de PEI modificadas com diferentes grupos acila (em CHCl₃). Segundo os autores, não ocorrem mudanças significativas na forma das bandas, mantendo-se a banda principal com ponto máximo centrado em 247 nm para todos os derivados, apenas observou-se um alargamento da banda para λ maiores, chegando a indicar possíveis mudanças na região do visível. O coeficiente de absorvidade molar de cada derivado foi: 80,5 L g⁻¹ cm⁻¹ para a PEI, 213,2 L g⁻¹ cm⁻¹ para PEI-A (modificado com cloreto de acetila), 215,5 L g⁻¹ cm⁻¹ para a PEI-B (butirila), 172,2 L g⁻¹ cm⁻¹ para a PEI-H (hexanoila) e 142,3 L g⁻¹ cm⁻¹ para a PEI-D (decanoila), sendo que não observaram tendência clara. Os autores chegaram à conclusão que as acilações promoveram aumento nos processos inter e intramoleculares de transferência de carga.

Ghosal *et al.*⁽¹⁹⁹⁵⁾ promoveram a nitração da PSU com GS de 50%, 98% e 192%, sendo que a amostra com maior GS não se mostrou solúvel em CHCl₃. A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi medida em DMF à 25 °C, os dados mostram que a interação da PSU-NO₂ com DMF melhora até o GS = 98% ($[\eta] = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), ao passo que a amostra com GS = 192% apresenta piora na interação ($[\eta] = 0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). A viscosidade intrínseca pode indicar a qualidade do solvente para o polímero em questão, sendo que em um bom solvente, devido às interações polímero-solvente, o novelo formado pelas cadeias poliméricas fica maior (mais inchado), e em maus solventes, os novelos ficam menores, com as cadeias mais próximas entre si. A qualidade do solvente também pode ser verificada em análises de SLS, a partir da obtenção do segundo coeficiente do virial.

O teste de solubilidade é utilizado na literatura tanto para moléculas pequenas quanto para polímeros diversos. O método utilizado varia de acordo com o autor, porém todos avaliam aspectos visíveis da solução. São realizados testes de solubilidade na literatura partindo de concentrações de 1,0% até 5,0% (m/V), com ou sem auxílio de agitação e uso de temperatura elevada, sendo a observação do sistema após determinado tempo o modo de coleta de dados (FILA *et al.*, 2020; KRISHNAN *et al.*, 2010; REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018a; YAN *et al.*, 2011). Li *et al.*⁽²⁰¹⁴⁾ reportaram um teste de solubilidade para polibenzimidazol (PBI) e seus derivados em 7 diferentes solventes, deixando sob agitação leve de 24 a 48 h. Os autores afirmam que os PBI modificados apresentaram melhor solubilidade para os solventes devido a introdução de grupos com maior mobilidade na sua cadeia principal, permitindo melhor so-

lubilização. Além disso, observaram que os solventes que não solubilizavam o PBI puro, também não solubilizavam os modificados.

As análises de espalhamento de luz estático (SLS) podem ser utilizadas para determinar a massa molar (M_w) (KÉBIR *et al.*, 2013) e o segundo coeficiente do virial (A_2) de partículas pequenas. Os dados de M_w são importantes para investigar se há qualquer redução na massa molar no processo de modificação pós-polimerização. Além disso, os valores de A_2 descrevem as propriedades de interações intermoleculares binárias (polímero-polímero, polímero-solvente e solvente-solvente) em concentrações baixas (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

CAPÍTULO I

Síntese e caracterização dos derivados acilados da PSU

1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO

Conforme discutido na revisão bibliográfica, a modificação pós-polimerização é uma estratégia bastante utilizada para produzir novos materiais poliméricos. De acordo com as propriedades desejadas, pode-se realizar diferentes modificações, como a nitração (SERIES; ROUSH; GILLIS, 1982), sulfonação (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), alquilação (WILLIAMSON *et al.*, 2019) e acilação de Friedel-Crafts (SADIQ *et al.*, 2018), sendo elas realizadas em apenas uma etapa ou em mais.

Neste trabalho, a acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização será realizada na PSU, uma estratégia pouco explorada para este polímero na literatura, comumente associada apenas ao estudo de membrana de separação (SALEHI; SHAKERI; RASTGAR, 2018; WANG *et al.*, 2011). Para tal, será usada temperatura de reação relativamente baixa e adição dos íons acílio (previamente produzidos pela interação do $AlCl_3$ com o cloreto de acila) diretamente na solução polimérica como realizado e discutido na literatura. (DECARLI; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018; HIRD; EISENBERG, 1993).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

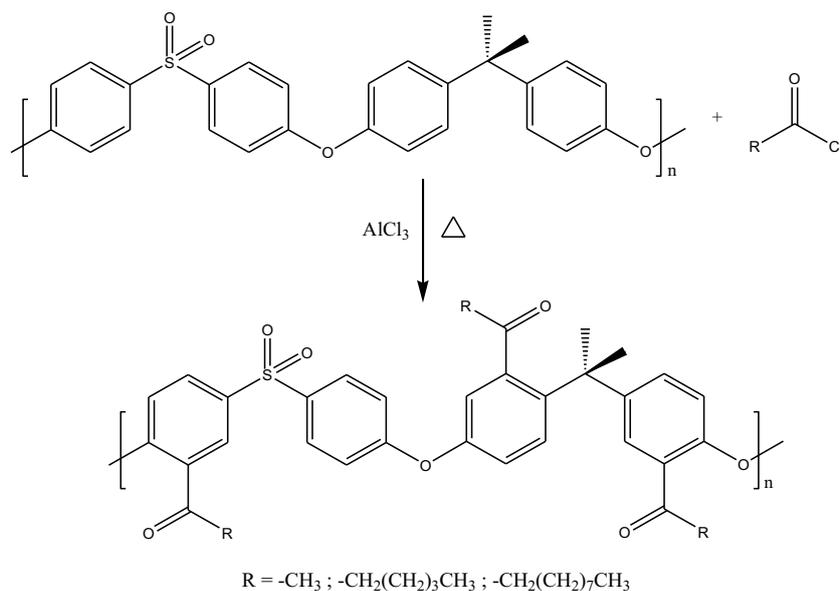
2.1. MATERIAIS

A polietersulfona Udel[®] foi obtido da Solvay na forma de grânulos. Esses *pellets* são moídos e secos sob pressão reduzida a 90 °C por 12 h. O solvente diclorometano (VETEC, 99,5% de pureza) foi seco com peneira molecular por 48 h e armazenado sob atmosfera de argônio. Utilizou-se clorofórmio (Synth, 99,8% de pureza) para preparar filmes a partir de blendas de PSU com respectivos derivados acilados. O cloreto de alumínio anidro e os cloretos de acila foram obtidos da Sigma Aldrich. Todos os cloretos de acila foram destilados antes do uso.

2.2. SÍNTESE DOS DERIVADOS

Os derivados foram preparados por meio da acilação de Friedel-Crafts (Figura 10). O procedimento é descrito abaixo e representado na Figura 11.

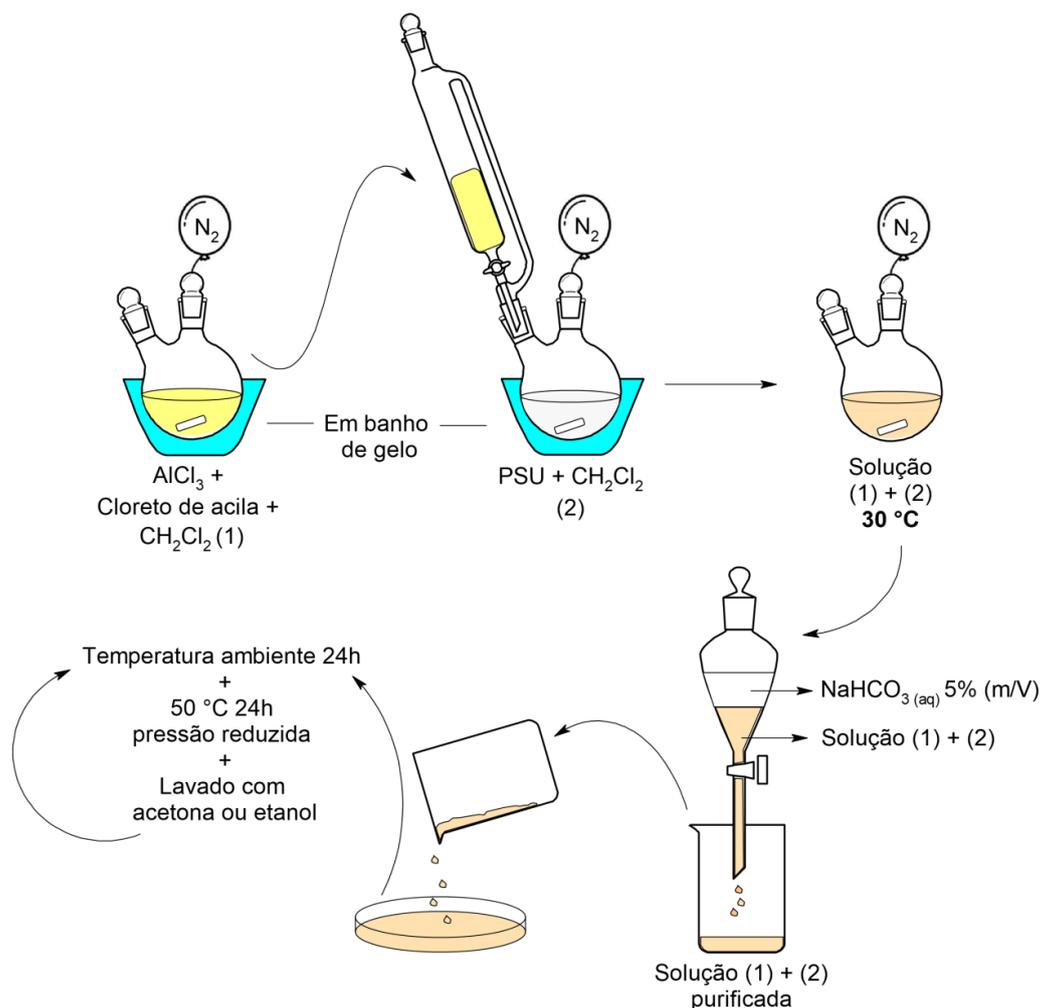
Figura 10. Acilação de Friedel-Crafts para a PSU.



Fonte: Próprio autor.

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, sob atmosfera de nitrogênio, dissolveram-se 2,0 g de PSU em 104 mL de diclorometano. Em outro balão, o complexo AlCl_3 /cloreto de acila (2,2 equivalentes cada, em relação à unidade de repetição da PSU) foi preparado em um banho de gelo, em 40 mL de diclorometano. Assim, o complexo foi adicionado lentamente à solução de PSU, em banho de gelo, usando um funil. Depois que o sistema alcançou a homogeneidade, a solução foi aquecida a 30 °C e mantida sob agitação por 0,5 - 5,0 h para obter derivados com diferentes graus de acilação. Em seguida, foi adicionada água para interromper a acilação devido à sua forte reação com AlCl_3 e cloreto de acila. Uma extração líquido-líquido, com 10 lavagens de 15 mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio 5% (m/V) foi realizada para remover o ácido carboxílico (anteriormente cloreto de acila) da fase orgânica por completo. Em seguida, o solvente foi evaporado durante 24 h sob temperatura ambiente para obter o polímero sólido. Posteriormente deixou-se secar por mais 24 h a 50 °C sob pressão reduzida. Após a secagem, o produto foi lavado com etanol ou acetona (dependendo da impureza) e repete-se o processo de secagem.

Figura 11. Procedimento experimental representando a síntese de todos os derivados.



Fonte: Próprio autor.

Os produtos purificados e secos em estufa à vácuo foram separados para o preparo das amostras para obtenção de análises, filmes e blendas. No texto, as amostras serão identificadas como A, H ou D com o respectivo grau de substituição (GS), por exemplo: A19 para o derivado de acetila com 19% de GS, H10 para o derivado de hexanoila com 10% de GS e D8 para derivado de decanoíla com 8% de GS.

2.3. CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

2.3.1. Ressonância magnética nuclear de H (^1H NMR)

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 sinais.

O grau de substituição pode ser calculado a partir de análises de ^1H NMR (BOTVAY, Andras; MATHE; POPPL, 1999), partindo de um sinal no espectro que não se altera devido a modificação, que no caso dos polímeros com segmento bisfenol-A, é o sinal atribuído aos seis hidrogênios do grupo isopropilideno. A partir do cálculo da integral deste sinal, atribui-se como um total de seis, para que se compare com a integral referente aos grupos laterais acila adicionados. Este método foi utilizado por Decarli *et al.*⁽²⁰¹⁸⁾ com eficácia para a PEI Ultem 1000 que possui o grupo bisfenol-A assim como a PSU Udel[®] utilizada neste trabalho. Logo, utilizando a relação entre as integrais calculadas pelo espectro e o valor teórico das mesmas em cada posição considerando total de modificação, pode-se obter o grau de substituição (GS), ($GS = \frac{A_{H_{MODexperimental}}}{A_{H_{MODteórico}}} \times 100$). Este GS seria de 100% para apenas um anel aromático substituído por unidade monomérica. Caso haja substituição em diferentes anéis, (até 3 por unidade monomérica) deve-se considerar um total de 300% de grau de substituição possível.

2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram realizados utilizando o espectrofotômetro de infravermelho SHIMADZU IRPrestige-21, por transmissão, utilizando placas de Si como suporte para filmes finos de PSU e derivados. Para tal, usou-se soluções 2% (m/V) de PSU e derivados em CHCl_3 . Dispersou-se gotas sobre as superfícies das placas de Si e deixou-se secar. A faixa selecionada foi de 400 a 4000 cm^{-1} com 40 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} .

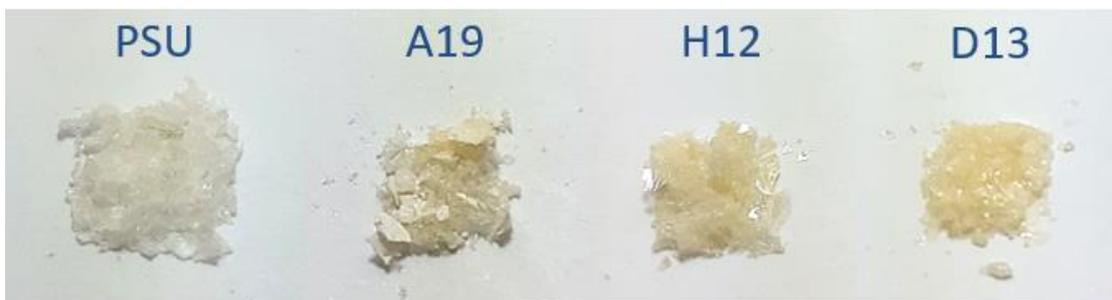
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO VISUAL E ESPECTROSCÓPICA DOS DERIVADOS ACILADOS

O aspecto visual é alterado após a reação de acilação de Friedel-Crafts. Enquanto a PSU pura forma filmes transparentes e maleáveis, os derivados acilados da

PSU se apresentam em grande maioria quebradiços e com cor que varia para a cor alaranjada como pode ser observado na Figura 12.

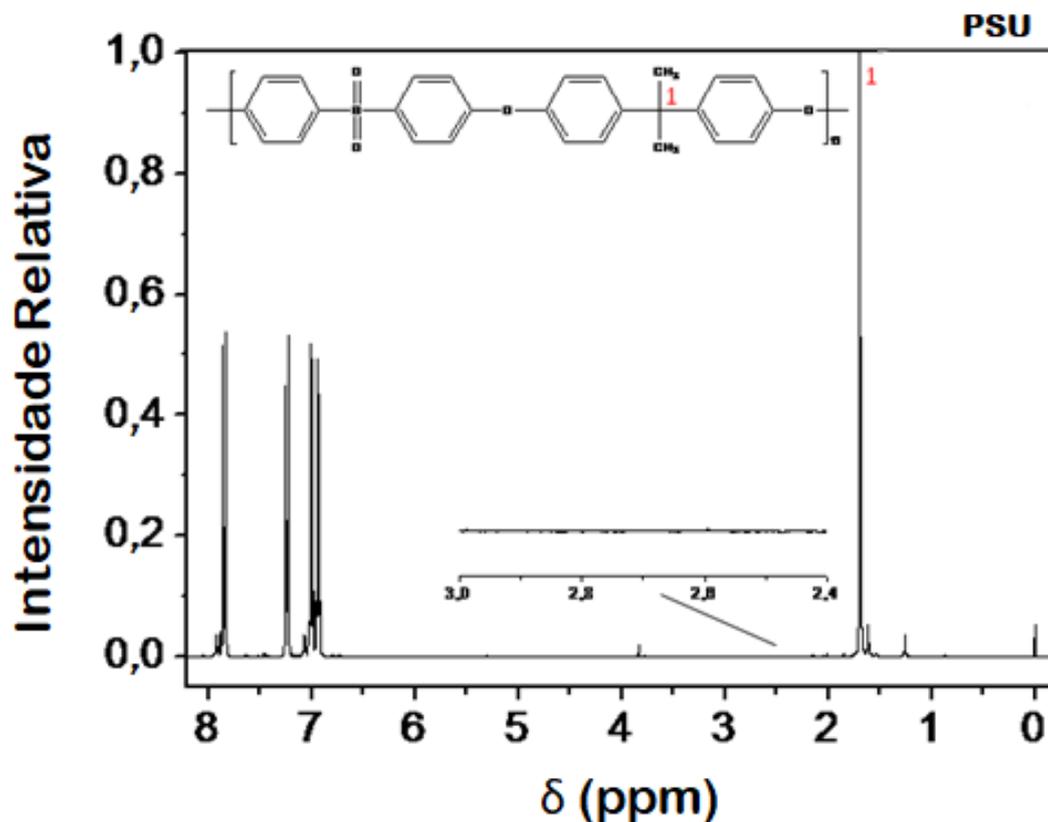
Figura 12. Aspecto visual da PSU e derivados: A19 (modificado com cloreto de acetila, GS de 19%), H12 (modificado com cloreto de hexanoila, GS de 12%) e D13 (modificado com cloreto de decanoila, GS de 13%).



Fonte: Próprio autor.

Além da observação do aspecto visual das amostras, para acompanhar a substituição nos anéis aromáticos, precisa-se observar e caracterizar o espectro de ^1H NMR para a PSU pura e atribuir os sinais aos grupos presentes na molécula. Além disso, a estrutura química da PSU possui hidrogênios ligados a carbonos sp^3 e carbono sp^2 aromáticos. O sinal dos seis hidrogênios, referentes às duas metilas do isopropilideno, se encontra em deslocamentos químicos (δ) de menores valores em ppm. Na Figura 13, observa-se um simpleto, indicado pelo número 1, com δ de 1,71 ppm. Logo, os sinais observados à esquerda do gráfico, em deslocamentos químicos de valores maiores, se referem aos hidrogênios dos anéis aromáticos.

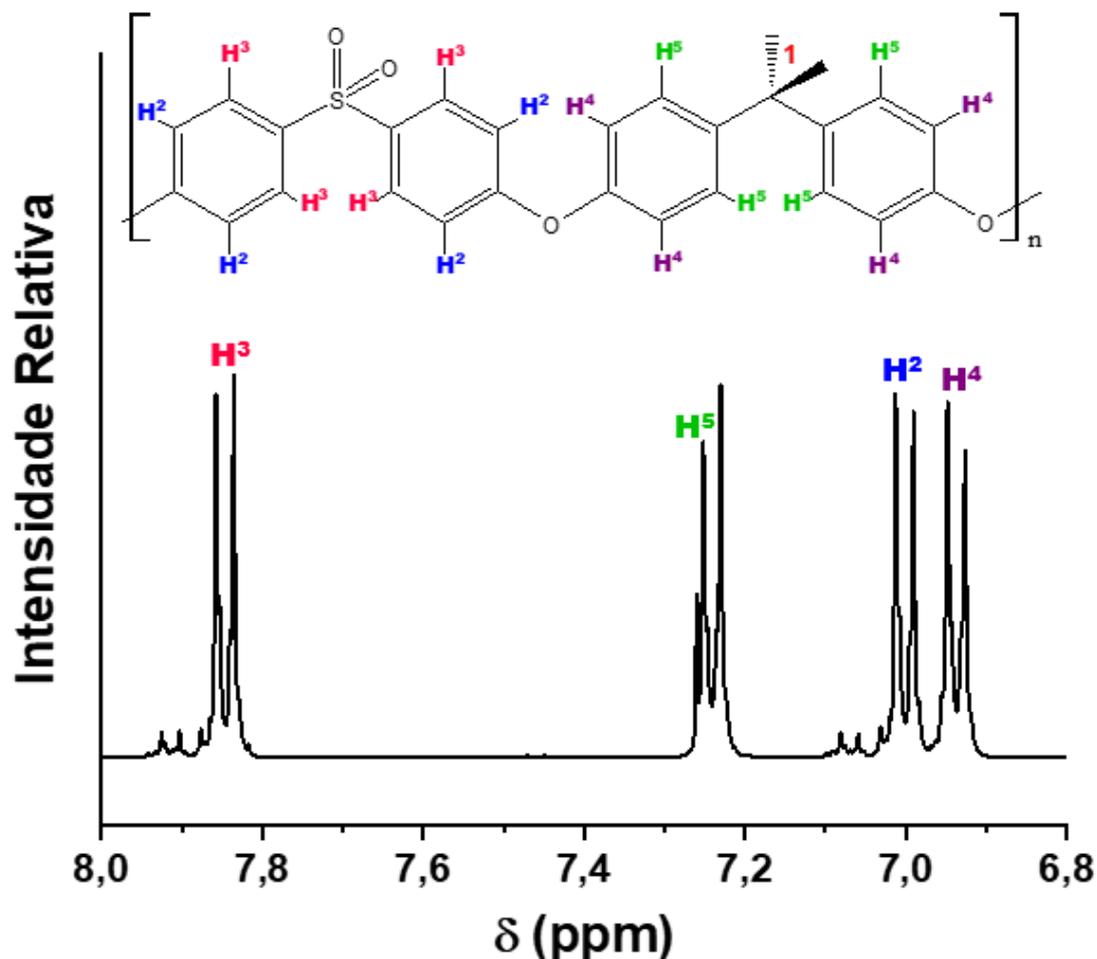
Figura 13. Espectro de ^1H NMR da PSU. Na área ampliada, a região que apareceriam os H referentes aos grupos laterais adicionados.



Fonte: Próprio autor.

A região aromática do espectro é apresentada em maiores detalhes na Figura 14. Observa-se a presença de quatro sinais, ou seja, quatro hidrogênios magneticamente distintos. Ao total, são dezesseis hidrogênios aromáticos. A presença do grupo sulfona provoca a desblindagem magnética nos hidrogênios da posição *orto*, sendo assim, estes estarão localizados em δ maiores (à esquerda do gráfico). Já o grupo éter ($-\text{O}-$), provoca a blindagem magnética dos hidrogênios da posição *orto* e, portanto, estes núcleos estarão mais blindados e localizados em δ menores (à direita do gráfico).

Figura 14. Espectro de ^1H NMR da PSU na região dos hidrogênios aromáticos.



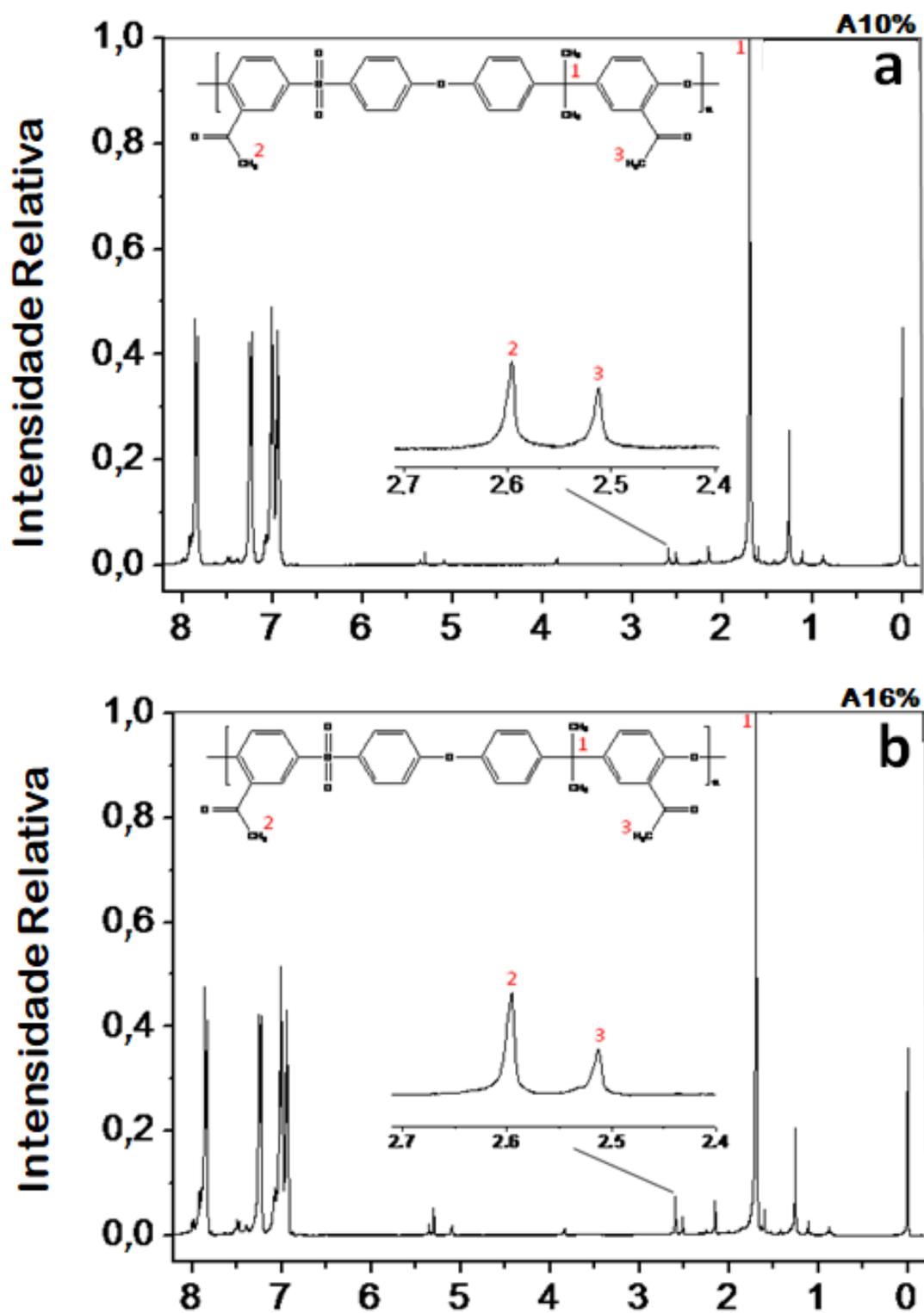
Fonte: Próprio autor.

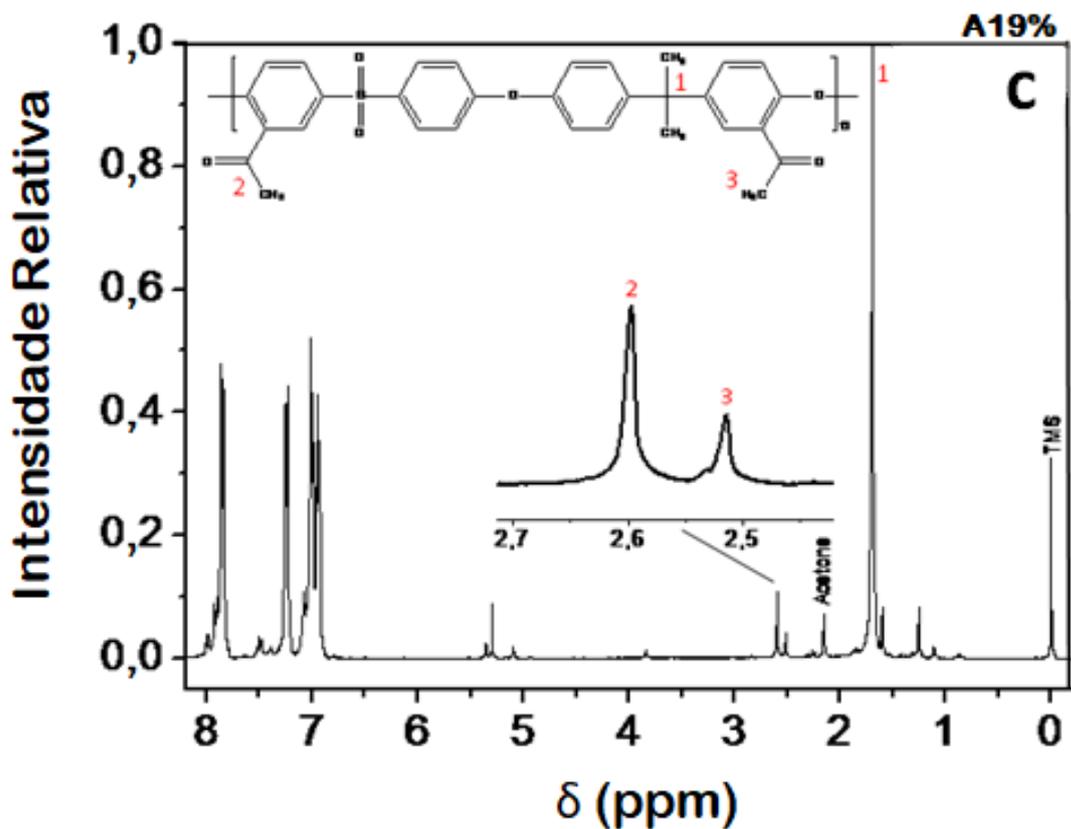
Assim sendo, temos que os hidrogênios H³ são os núcleos mais desblindados e os hidrogênios H⁴ são os mais blindados. O sinal dos hidrogênios H³ é um duplete localizado aproximadamente em 7,83 ppm, com a constante de acoplamento $J = 8,9$ Hz. Os hidrogênios H² estão acoplando com os hidrogênios H³, podendo ser observado no duplete situado em 7,00 ppm com constante de acoplamento $J = 8,9$ Hz. Por conseguinte, o sinal referente aos hidrogênios H⁴ é o duplete localizado aproximadamente em 6,93 ppm, tendo a constante de acoplamento $J = 8,7$ Hz. Os hidrogênios H⁵ acoplam com os hidrogênios H⁴, sendo reconhecido pelo duplete em 7,24 ppm e pela sua constante de acoplamento $J = 8,8$ Hz.

Após realizada a reação de acilação de Friedel-Crafts com o cloreto de acetila, obteve-se espectros de ^1H NMR para os derivados acilados (Figura 15). Não foi utilizada a área dos sinais referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos para

determinar o GS pois não se consegue distinguir os novos sinais referentes a modificação, logo, foca-se na área alifática do espectro. Aparecem dois sinais distintos no espectro, atribuídos a acilações em duas posições possíveis. O anel aromático ligado ao grupo sulfona é acilado na posição meta devido ao efeito retirador de elétrons do grupo sulfona. Os hidrogênios deste grupo acil (marcados como 2 na Figura 15) aparecem como um simpleto a 2,60 ppm. O anel aromático ligado ao grupo isopropilideno também é acilado na posição meta ao grupo, devido ao impedimento estérico produzido pelo grupo isopropilideno (SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, 2005). Os hidrogênios deste grupo acila (hidrogênio 3 na Figura 15) aparecem como um simpleto a 2,51 ppm. O GS foi calculado pela área desses hidrogênios em relação ao valor esperado para uma acilação de 100% (uma acilação de 100% é considerada aqui como um grupo acil por unidade de repetição). O sinal em 2,16 ppm é atribuído à presença de acetona devido ao processo de purificação. Estes sinais comparados ao sinal referente aos 6 hidrogênios, das duas metilas do grupo isopropilideno (integral padrão) podem demonstrar a pequena quantidade de unidades monoméricas que foram modificadas. Os GS pequenos foram planejados e executados com o objetivo de conseguir derivados de PSU que formem filmes. O fato dos filmes ficarem quebradiços com alto GS já fora observada em trabalhos anteriores do grupo (DECARLI, Nicolas Oliveira; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018) para a PEI, se aplicando também para a PSU em estudos preliminares.

Figura 15. Espectro de ^1H NMR para derivados acetilados da PSU: a) A10; b) A16 e c) A19. Os hidrogênios 2 e 3 são indicados no espectro e na área ampliada.





Fonte: Próprio autor.

A partir destes dados, para cada tempo de reação realizado, utilizando a equação ($GS = \frac{A_{HMOD\text{experimental}}}{A_{HMOD\text{teórica}}} \times 100$), determinou-se o grau de substituição para cada uma das PSU aciladas seguindo o método descrito na metodologia. Os resultados são mostrados na Tabela 2 de forma arredondada.

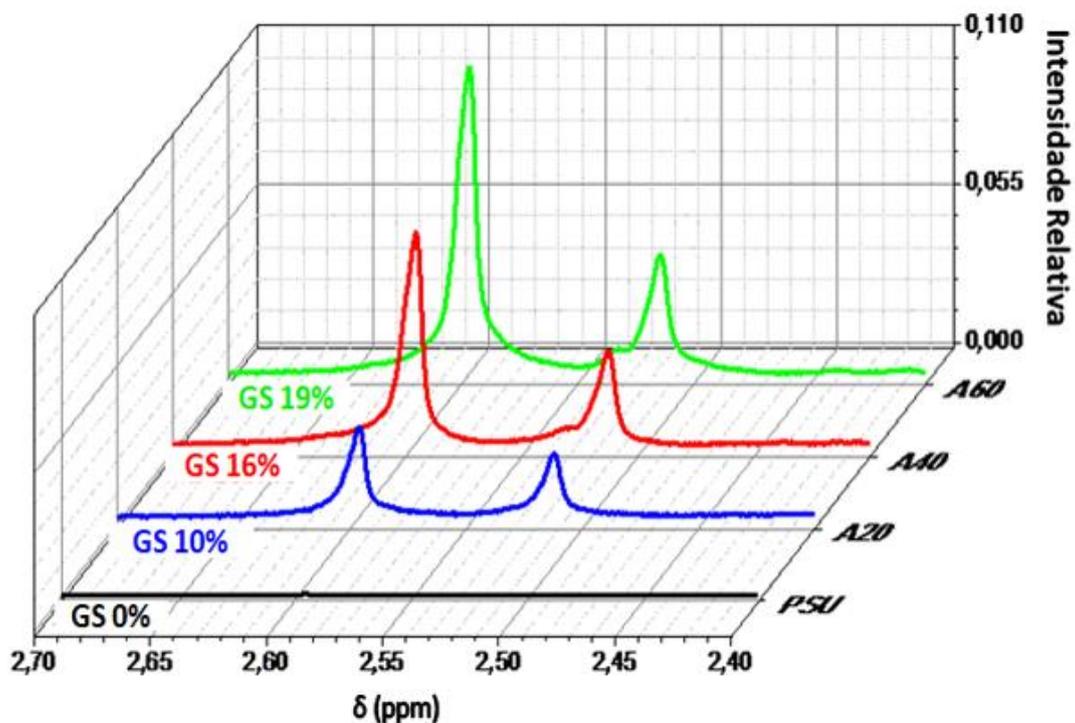
Tabela 2. Graus de substituição dos derivados acilados da PSU. Prefixo A, H e D se referem ao cloreto de acila utilizado: acetila, hexanoila e decanoila, respectivamente.

Amostra	PSU	A10	A16	A19	H7	H10	H12	D5	D8	D13
GS (%)	0	10	16	19	7	10	12	5	8	13

Fonte: Próprio autor.

A evolução desses sinais com o tempo de reação é mostrada na Figura 16. Pode-se ver claramente que, com o aumento do tempo de reação, a intensidade desses sinais aumenta.

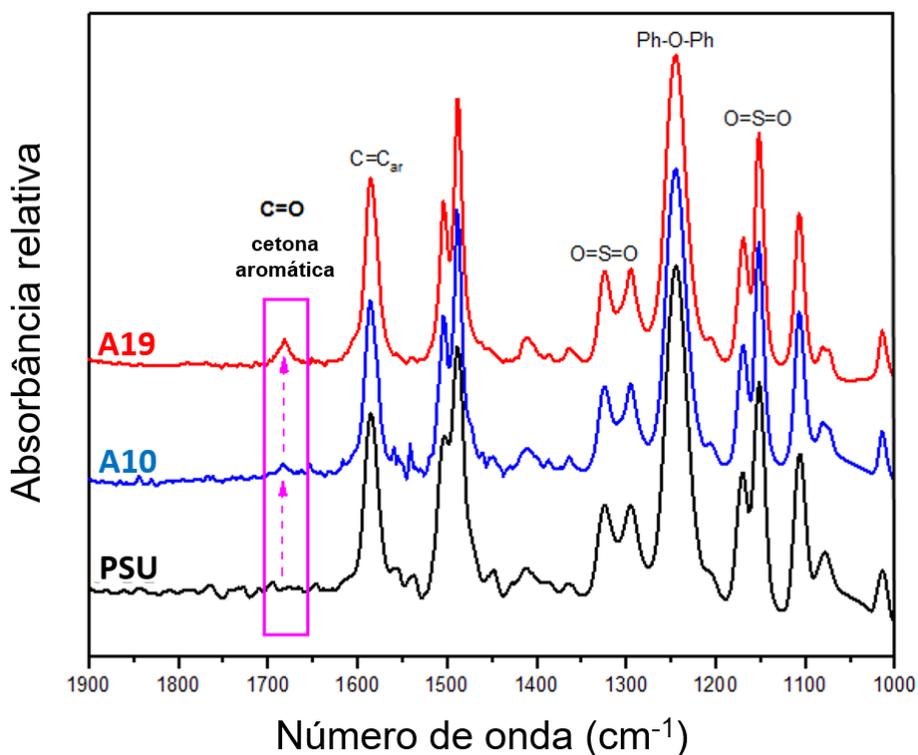
Figura 16. Evolução do GS com o tempo de reação de acetilação (20, 40 e 60 minutos).



Fonte: Próprio autor.

A estrutura química dos derivados preparados foi posteriormente investigada por meio de espectroscopia FTIR. Os espectros para PSU, A10 e A19 são mostrados na Figura 17. Os sinais são atribuídos, comparados e discutidos de acordo com as referências (SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, 2005; WANG *et al.*, 2011b).

Figura 17. Espectros de infra vermelho do PSU e derivados acetilados.



Fonte: Próprio autor.

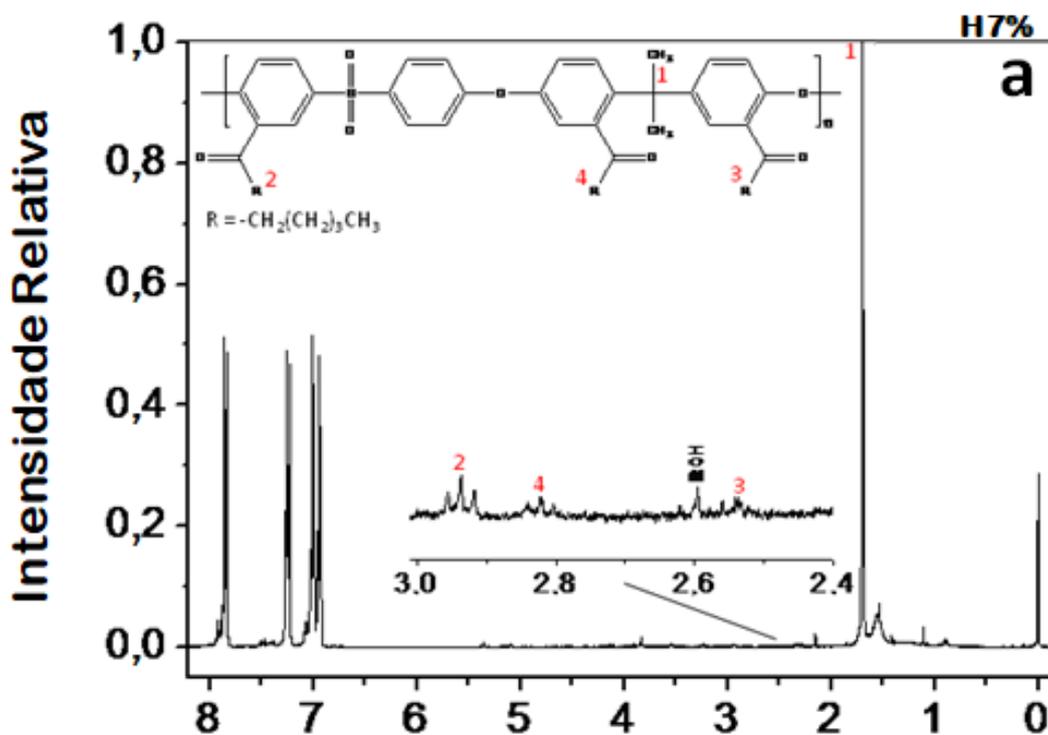
As bandas centradas em 1320 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} são características do grupo sulfona ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) e estão relacionadas a deformações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente. A banda de 1240 cm^{-1} está relacionada ao Ph-O-Ph (estiramento C-O) (SALEHI; SHAKERI; RASTGAR, 2018; WANG *et al.*, 2011b). Um sinal pode ser observado a 1166 cm^{-1} relacionado à deformação angular C-H do anel aromático, que diminui com o aumento do GS. Também existem sinais em 1580 , 1506 e 1482 cm^{-1} que se referem ao alongamento do anel aromático C=C. A em 1506 cm^{-1} diminui com o aumento do GS. Essas alterações são devidas à adição do grupo cetona (carbonila) ligado diretamente ao anel para retirar a densidade de elétrons. É importante destacar que foram feitas as devidas normalizações nos espectros utilizando uma banda não alterada pela acilação e que tentou-se utilizar razões entre bandas para determinar o GS por meio dos espectros de FTIR, porém, devido ao baixo GS das amostras, não foi possível.

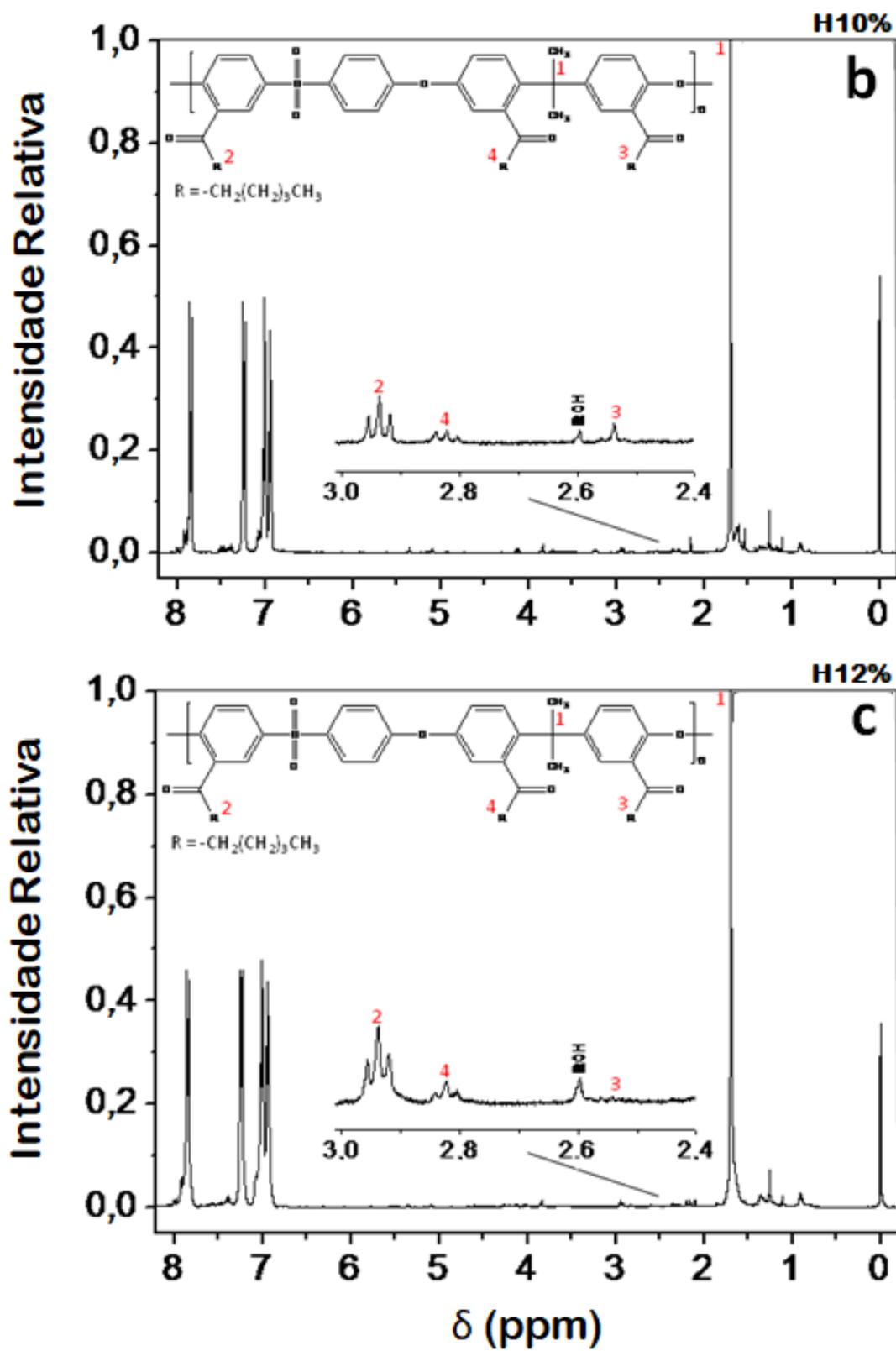
Pode-se observar que, com o aumento do GS, a intensidade da banda em 1681 cm^{-1} aumenta. Bandas semelhantes são descritas por Wang *et al.*⁽²⁰¹¹⁾ para PSU acetilada. Esta banda refere-se ao estiramento de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de cetona aromática,

mesma atribuição para os espectros de PSU-H e PSU-D, devido ao mesmo grupo carbonila ligado ao anel aromático.

Os espectros de ^1H NMR dos derivados PSU-H e PSU-D são mostrados nas Figuras 18 e 19. Para os espectros PSU-D são atribuídos os mesmos picos que os espectros PSU-H. Em comparação com os espectros da PSU-A, existem algumas diferenças referentes a multiplicidade dos picos (devido a presença de alfa $-\text{CH}_2-$) e ao deslocamento químico.

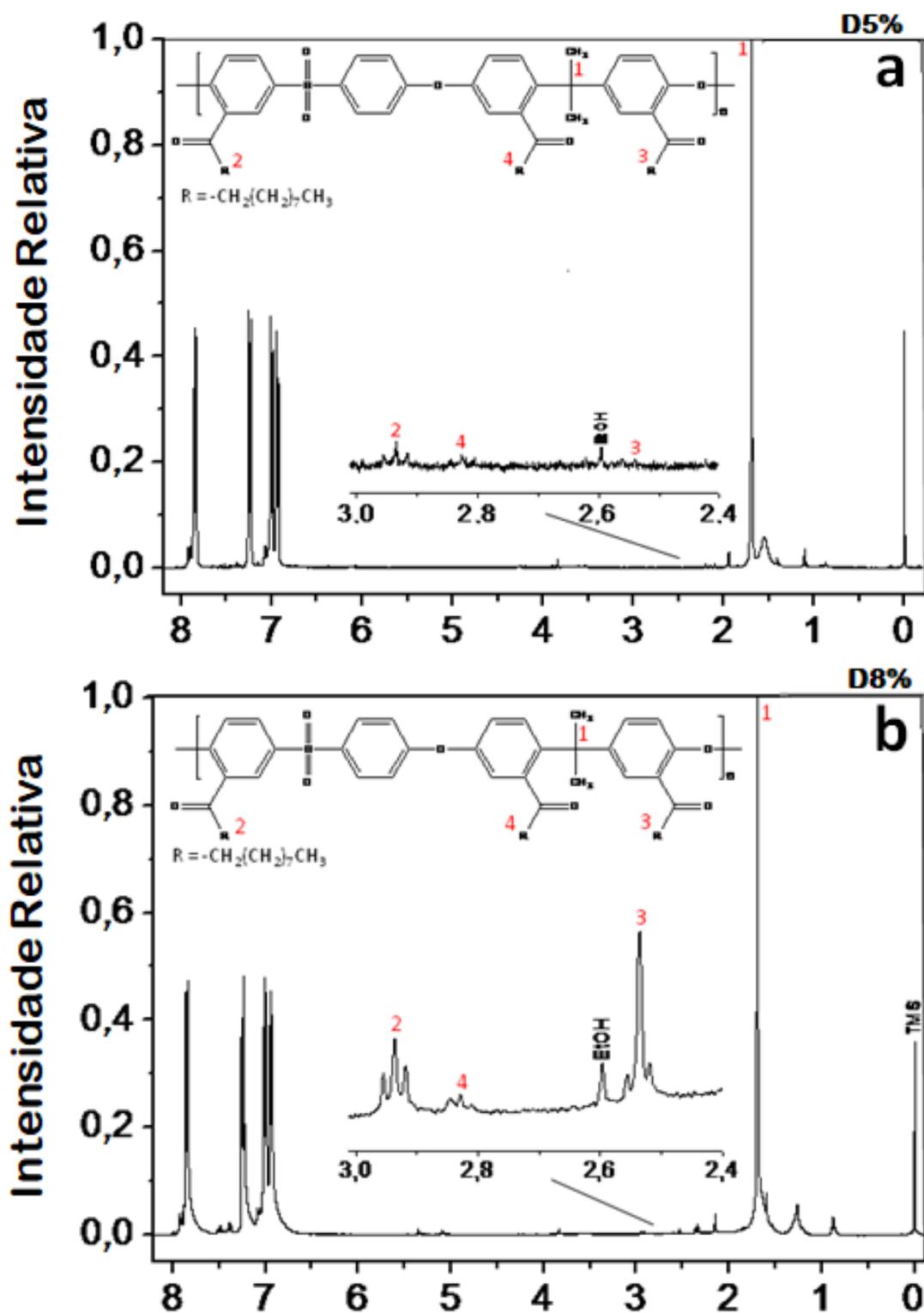
Figura 18. Espectro de ^1H NMR para derivados acetilados da PSU: a) H7; b) H10 e c) H12. Os hidrogênios 2, 3 e 4 são indicados no espectro e na área ampliada.

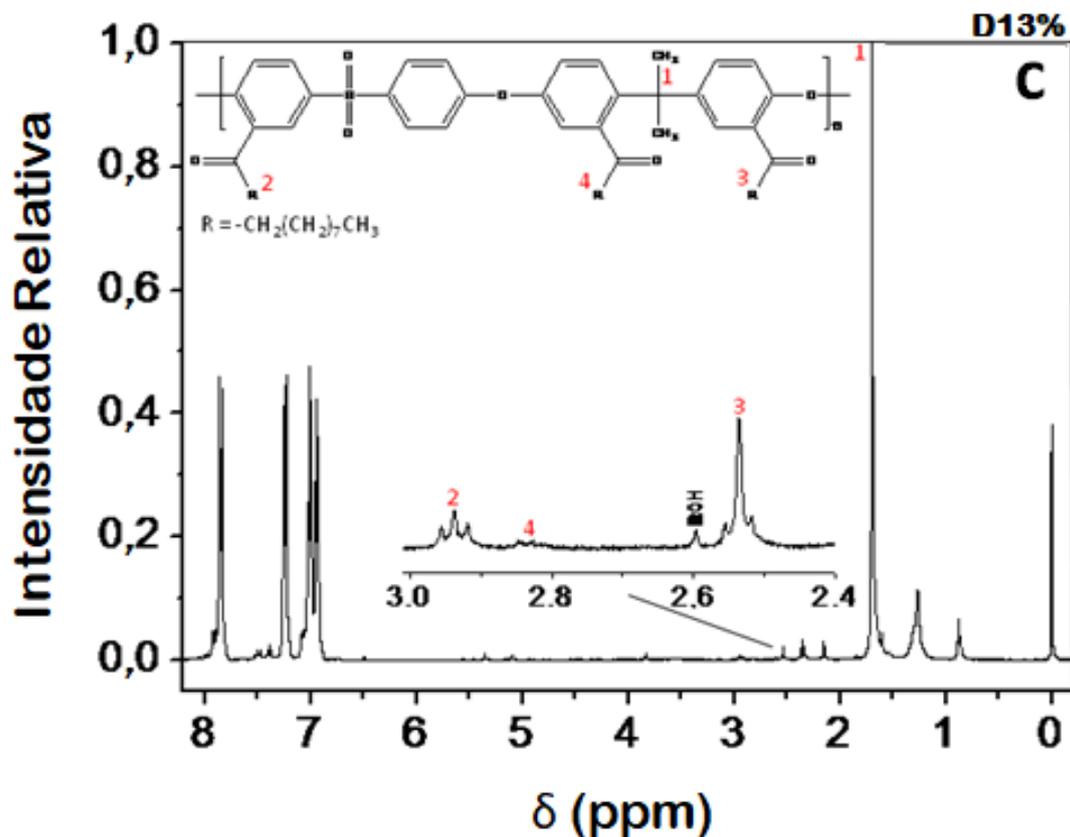




Fonte: Próprio autor.

Figura 19. Espectro de ^1H NMR para derivados acetilados da PSU: a) D5; b) D8 e c) D13. Os hidrogênios 2, 3 e 4 são indicados no espectro e na área ampliada.





Fonte: Próprio autor.

O sinal de 2,60 ppm está relacionado a presença de etanol como impureza. Sinais abaixo de 2,50 ppm estão relacionados às impurezas ácidas. O sinal referente à metila ($-\text{CH}_3$) de final de cadeia dos grupos laterais (hexanoil e decanoil) aparece em 0,88 ppm devido à grande distância do grupo carbonila. Para estes derivados, houve o surgimento de um sinal a mais, um tripleto em 2,83 ppm, referente a acilação da posição orto do anel aromático ao grupo isopropilideno (marcado pelo número 4). Este sinal aparece com GS relativamente baixo, provavelmente devido ao impedimento estérico causado pelo volume ocupado pelo grupo isopropilideno. Em 2,95 ppm e 2,55 ppm aparecem dois tripletos referentes a dois hidrogênios cada (marcados como 2 e 3, respectivamente). Este tripleto em 2,55 ppm aparece com proporção diferente da esperada (1:2:1), devido a frequência relativamente baixa do equipamento utilizado para fazer as medidas de ^1H NMR (SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, 2005). A partir destes dados, para cada tempo de reação realizado, determinou-se o grau de substituição para cada PSU-H e PSU-D (sendo $A_{HMODteórica} = 2,0$). Os GS calculados a partir da área dos picos 2, 3 e 4 (Figuras 18 e 19) foram de 7%, 10% e 12% para PSU-H e 5%, 8% e 13% para PSU-D.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização da PSU se mostrou efetiva utilizando a metodologia proposta. Desta forma, foi possível obter diferentes derivados (acila, hexanoila e decanoíla) da PSU com diferentes GS dentro de um limite pré-estabelecido em estudos preliminares. A reação ocorreu em banho de óleo de 30 °C, o que traz viabilidade de maior escala para a acilação da PSU e menor possibilidade de reações indesejadas como clivagem de cadeia principal. Os sinais de todos os espectros foram atribuídos de forma condizente com a literatura. Partindo dos espectros de ^1H NMR foi possível determinar o GS de todas as amostras.

CAPÍTULO II

Efeito dos grupos laterais acila nas propriedades físico-químicas do polímero sólido

1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO

Embora a modificação pós-polimerização seja um tema antigo (década de 1920), defendido e estudado por Hermann Staudinger, foram nas últimas duas décadas que o tema vem se expandindo na comunidade científica, visto a necessidade de se obter novos materiais poliméricos com propriedades adequadas para diferentes aplicações (GUNAY; THEATO; KLOK, 2013). Como visto na revisão bibliográfica, ao modificar a estrutura química de um polímero (modificação pós-polimerização), altera-se suas propriedades físico-químicas. Seria interessante encontrar então relações entre a adição de grupos laterais e algumas dessas propriedades.

Modificações pós-polimerização podem fazer com que as propriedades mecânicas se alterem dificultando a produção de filmes flexíveis. A necessidade de produzir blendas para conseguir filmes é reportada por diversos autores ao modificarem a PSU, seja por meio de acilação, sulfonação, nitração entre outras (BLANCO; NGUYEN; SCHAETZEL, 2001; BOTVAY, András; MÁTHÉ; PÖPPL, 1999; BRUGGEN, 2009; SALEHI; SHAKERI; RASTGAR, 2018; WANG *et al.*, 2011a)

Zhang *et al.* ⁽²⁰¹⁹⁾ relata uma inserção de dimetilamina e 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol como grupos laterais na PSU Udel[®] com alto GS. A partir dos resultados de TGA os autores destacaram que a primeira etapa de degradação está relacionada aos grupos laterais, no entanto, o T_d foi adequado ao seu escopo de aplicação. Embora os autores não estejam discutindo a degradação da cadeia principal da PSU, pode-se observar a menor estabilidade térmica causada pela inserção desses grupos laterais.

Em outro estudo, Gindt *et al.* ⁽²⁰¹⁷⁾ produziram a PSU modificada a partir da polimerização de monômeros com diferentes grupos laterais sulfonados (sulfona, sulfonato de alilo e sulfonato de estireno). Segundo os autores, a PSU com grupo lateral sulfonato de alilo apresenta a menor estabilidade térmica do grupo $-SO_3H$, devido ao menor efeito de conjugação causado pelo isolamento do grupo (causado pela cadeia carbônica do grupo lateral). Além disso, a estabilidade térmica característica da cadeia principal da PSU permanece aproximadamente a mesma para os derivados. No entanto, Molnár *et al.* ⁽²⁰⁰⁵⁾ mostra em seu estudo que diferentes grupos laterais (bromometilados, nitrados, etc.) podem reduzir consideravelmente a estabilidade térmica da cadeia lateral da PSU e alterar o mecanismo de degradação. O derivado de PSU bromado apresenta o mesmo mecanismo e T_d que o PSU puro.

Além de determinar os efeitos da acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização nas propriedades da PSU, deve-se procurar elucidar o que está associado a esses efeitos. Segundo alguns autores, algumas mudanças nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas do polímero podem ter origem no aumento do volume livre causado pela adição dos grupos laterais (DECARLI, Nicolas Oliveira; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018) e na flexibilidade das cadeias carbônicas mais longas (LI, P. *et al.*, 2018; PARK; LEE; BAE, 2016).

O aumento do volume livre é discutido por Aitken *et al.*⁽¹⁹⁹²⁾ em um estudo sobre os efeitos da adição de grupos metila no seguimento bisfenol-A da PSU (chamado de PSF pelos autores), di e tetrassubstituído, relacionando mudanças na transição vítrea e nas relaxações secundárias com as mudanças de volume livre. Segundo os autores o bisfenol-A dissustituído deve apresentar volume livre menor, o que foi atribuído a um possível preenchimento de espaço livre entre as cadeias, aumentando o empacotamento e conseqüentemente, dificultando as transições secundárias em relação aos outros. Os autores explicam que o aumento do volume livre facilita o movimento das cadeias, diminuindo a temperatura de relaxações secundárias (T_{γ_2} igual a -80, -60 e -92 °C, respectivamente para a PSU, di e tetrassubstituído). Por outro lado, a T_g segue no sentido contrário dessas transições para a PSU com segmento tetrassubstituído devido ao retardo causado pelos grupos na movimentação ao longo da cadeia principal do polímero. A T_g para a PSU não modificada foi de 186 °C, enquanto para o dimetil foi 180 °C e o tetrametil 242 °C.

Os resultados encontrados por Ghosal *et al.*⁽¹⁹⁹⁵⁾ ajudam a entender os efeitos da adição de grupos laterais nas propriedades da PSU. Os autores promoveram a nitração da PSU com GS de 50%, 98% e 192%. Quanto mais grupos -NO₂ são adicionados, menor é o volume livre e maior é a T_g . Segundo os autores, isto se dá devido a dois efeitos: melhor empacotamento promovido pelos grupos -NO₂, preenchendo os espaços livres e aumento das interações entre as cadeias devido ao caráter polar dos grupos -NO₂ adicionados.

Dorkenoo *et al.*⁽¹⁹⁹⁸⁾ adicionaram grupos laterais alifáticos com diferentes comprimentos no polinorborneno, de 1 até 10 carbonos de comprimento. O aumento do grupo lateral acarretou numa diminuição do volume livre, indicado pelo volume livre, visto que os polinorbornenos apresentam anel alifático na sua unidade de repetição. Isso se deve ao preenchimento dos espaços livres por conta do grupo lateral de maior comprimento. A T_g do polinorborneno com menor grupo lateral (-CH₃) é maior que 380

°C, enquanto a do maior grupo lateral ($-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$) é de 150 °C, uma redução de 230 °C.

Os efeitos da adição de cadeias laterais em polímeros não dependem apenas de uma variável, como o volume livre, pois a natureza da cadeia principal se mostra de grande importância para o efeito. Os exemplos dados de polímeros aromáticos como a PEI, PSU e PEEK compartilham de interações intermoleculares π -stacking, e os anéis são planares, podendo rotacionar apenas nas pontes éter e, no caso da presença de segmentos bisfenol-A, no grupo isopropilideno. Já no exemplo anterior, dos polinorbornenos, onde todas as ligações dispõem de livre rotação, os efeitos da adição de grupos laterais podem ser distintos.

Com isso, acredita-se que seja possível encontrar certos padrões de alterações de propriedades devido a adição de grupos laterais dentro da classe de polímeros aromáticos. Portanto, neste capítulo será discutido os dados referentes às análises de TGA, DSC, relaxamento de tensão e DTMA, de modo a obter dados que ajudem a compreender melhor a relação entre estrutura e propriedades. Os dados obtidos por análises de relaxamento de tensão foram ajustados por três modelos distintos para encontrar o melhor ajuste, e assim, poder interpretá-los.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. ANÁLISES TÉRMICAS

2.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para se obter a T_g e observar o comportamento térmico dos derivados de PSU, foram realizadas análises de DSC no equipamento Shimadzu, modelo DSC-50. Para a primeira corrida foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} de 24 °C a 250 °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 250 °C a uma taxa de 5 °C min^{-1} . Ambas corridas são realizadas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min^{-1}).

2.1.2. Análise termogravimétrica

Para determinar o comportamento de degradação térmica da PSU e derivados, análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. As medidas foram feitas de 24 °C a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min⁻¹).

2.2. ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS

A análise mecânica de blendas dos derivados com PSU pura foi investigada por meio de ensaios de relaxamento de tensão e análise dinâmico-mecânica (rampa de aquecimento) (DMTA) no modo tensão em um analisador dinâmico mecânico DMA Q800 (TA Instruments). Para ambas as análises, foram utilizados filmes retangulares de cada mistura (blenda PSU/PSU acilado), com dimensões de 5 x 20 mm e 0,04 mm de espessura.

2.2.1. Produção das blendas

As blendas foram produzidas partindo de uma solução contendo 150 mg de PSU e 150 mg de PSU acilada (proporção 50/50% em massa) em 50 mL de CHCl₃ sob agitação mecânica por 4 h. Após passado o tempo de agitação, a solução é vertida em uma placa de petri para secar sob temperatura ambiente na capela por 48 h. Após esse período de secagem, a blenda é colocada na estufa a vácuo a 50 °C por mais 24 h para retirada de solventes remanescentes. Esta razão foi escolhida testando blendas PSU/A20 desde 10/90% em massa até a razão escolhida (50/50%) devido ao ajuste da fragilidade dos filmes de modo a possibilitar a realização dos testes de rampa de aquecimento e relaxamento de tensão.

2.2.2. Análise rampa de aquecimento (DTMA)

Para análise de DTMA, foi empregada uma taxa de aquecimento de 5,0 °C min⁻¹, de 40 °C a 200 °C, juntamente com uma deformação senoidal mecânica com frequência de 1,0 Hz.

2.2.3. Relaxamento de tensão

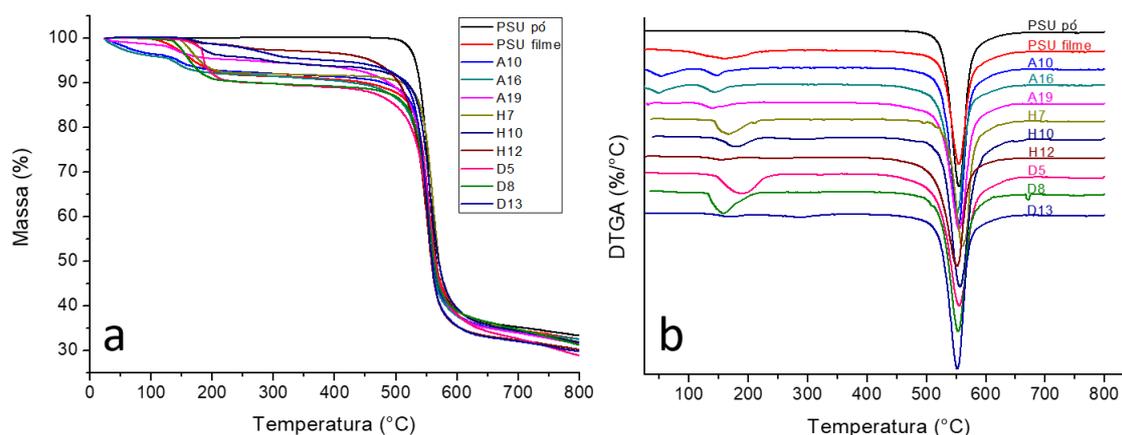
Os testes de relaxamento foram realizados submetendo as amostras a uma deformação fixa de 1,0% e monitorando o relaxamento da tensão por até 4,0 min. Os resultados foram ajustados para três modelos diferentes: Padrão Linear Sólido (SLS) (LIN, 2020), modelo de Burgers (MARTINS *et al.*, 2015) e modelo generalizado de Maxwell (CHANDRA; SOBRAL, 2000; NAVARRO, 2017; SHIRAI *et al.*, 2013). As equações para o modelo SLS, Burgers e Maxwell são apresentadas no Apêndice A.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

As análises de TGA e DSC permitiram elencar e compreender melhor os efeitos dos grupos laterais acila na PSU. Não foi possível obter derivados diferentes com o mesmo grau de acilação devido à influência da variação da umidade ambiente nas reações. Logo, escolheu-se 3 amostras de cada derivado com GS dentro de uma faixa que fosse possível também produzir filmes na forma de blendas com PSU. São as amostras: PSU, A10, A16, A19, H7, H10, H12, D5, D8 e D13 (por exemplo, H12 é a PSU com GS = 12% de grupos laterais hexanoil). A Figura 20 mostra curvas de TGA e DTGA para PSU e seus derivados.

Figura 20. Curvas de a) TGA e b) DTGA para PSU e seus derivados.



Fonte: Próprio autor.

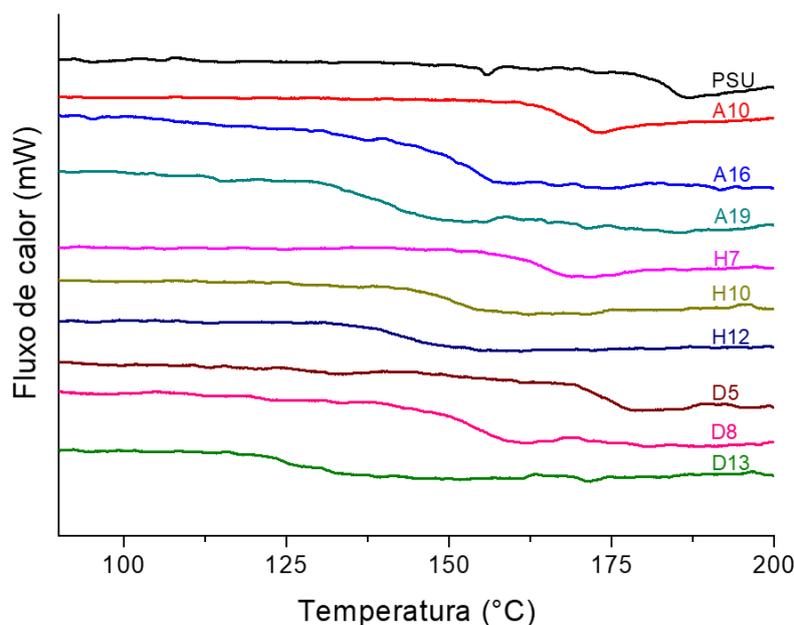
A perda de massa observada abaixo de 400 °C (130-230 °C) está relacionada à evaporação do solvente. Isso pode ser confirmado comparando-se as curvas do pó da PSU e do filme da PSU. É interessante observar que esse pico de taxa de perda de massa aparece em diferentes temperaturas para os derivados, o que pode estar relacionado a diferenças na interação polímero/solvente causada pela adição dos grupos laterais, pois, ao alterar o polímero, altera-se o seu parâmetro de solubilidade, logo, a sua afinidade por determinados solventes pode mudar (GHOSAL *et al.*, 1995). Como pode ser observado na curva DTGA, todos os derivados apresentam estabilidade térmica semelhante à da PSU pura (mesma temperatura para o pico DTGA). Isto é uma

vantagem, pois mesmo modificando a estrutura do polímero, ainda que em pequena proporção, se mantém a estabilidade térmica da cadeia principal da PSU.

A literatura relata o efeito da adição de grupos laterais na T_g de poli (éter sulfona) (BLANCO; NGUYEN; SCHAETZEL, 2001; BOTVAY, András; MÁTHÉ; PÖPPL, 1999; GINDT *et al.*, 2017). De acordo com Blanco *et al.*⁽²⁰⁰¹⁾, por exemplo, a sulfonação do poli (éter sulfona) cardo (PES-C) causa uma elevação de T_g devido ao impedimento estérico. O PES-C mais sulfonado mostra uma T_g de aproximadamente 350 °C, contra 260 °C do PES-C puro, no entanto, para um menor grau de sulfonação, a elevação da T_g é muito pequena. O mesmo comportamento de T_g foi observado para a nitração da PSU por Botvay *et al.*⁽¹⁹⁹⁹⁾.

A Fig. 21 mostra as curvas DSC para PSU e os derivados preparados.

Figura 21. Curvas de DSC para a PSU e seus derivados.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a T_g dos derivados é menor que a T_g da PSU pura e estes valores parecem depender do grau de substituição (GS) e do comprimento do grupo acila (NC). Reduzir a T_g de um polímero sem diminuir sua temperatura de degradação (T_d), ou modificar o mecanismo de degradação, é muito interessante do ponto de vista do processamento, pois pode contribuir para uma redução significativa de custos durante o processamento do material polimérico sem prejudicar a resistência a altas

temperaturas.

A Tabela 3 resume os resultados obtidos pelas análises de DSC e TGA.

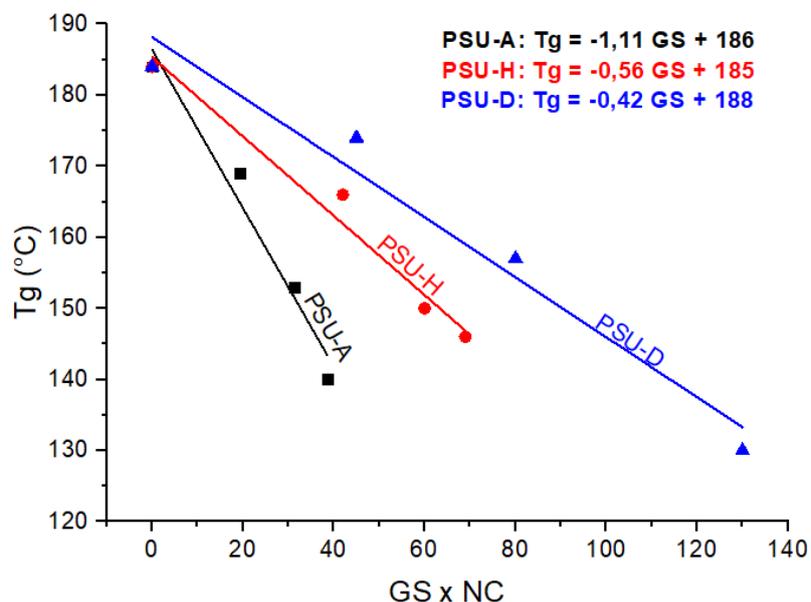
Tabela 3. Dados compilados de GS, T_d e T_g da PSU e derivados.

Amostra	GS (%)	T_d (°C)	T_g(°C)
PSU	0	555	184
A10	10	554	169
A16	16	551	153
A19	19	555	140
H7	7	561	166
H10	10	557	150
H12	12	551	146
D5	5	555	174
D8	8	553	157
D13	13	552	130

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a T_d permanece praticamente igual, enquanto a T_g varia para valores menores conforme aumenta-se o GS e o NC. Para os derivados PSU-A obteve-se uma redução máxima (A19) na T_g de 44 °C em relação a PSU pura. Para o PSU-H e PSU-D mais modificados (H12 e D13) obteve-se uma diminuição de 38 °C e 54 °C, respectivamente. Para efeito de comparação pode-se selecionar as amostras A16, H12 e D13. Mesmo o GS da PSU-A sendo a maior, a sua T_g é a maior dos 3 derivados selecionados (153 °C contra 146 °C e 130°C, respectivamente). Isso indica que o NC tem importância significativa para as alterações nas propriedades físico químicas da PSU, corroborando com a literatura (DECARLI, Nicolas Oliveira; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018; DORKENOO; PFROMM; REZAC, 1998).

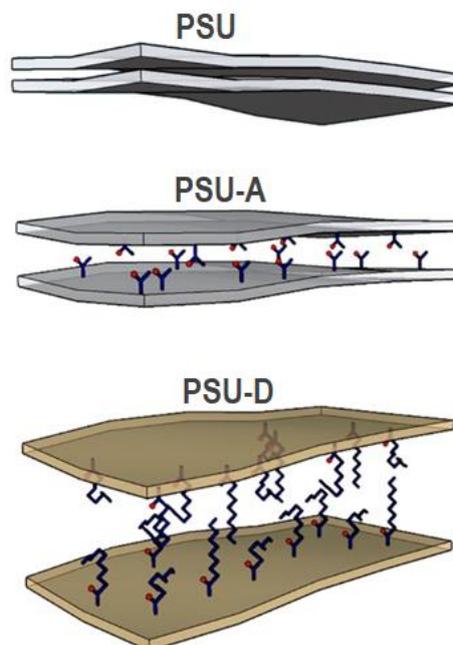
Figura 22. Valores de T_g para a PSU e derivados plotados por GS x NC. As equações mostradas são referentes a regressão linear ajustada aos pontos.



Fonte: Próprio autor.

É observada uma relação linear entre T_g e o GS. Como mostrado na Figura 22, cada derivado apresenta diferentes inclinações, isso representa uma constante multiplicada pelo número de carbonos no grupo acila (NC). Esse comportamento pode ser descrito pela fórmula geral $T_g = \alpha \text{ GS} + \beta$, na qual β é o T_g da PSU pura e α é o produto de uma constante empírica e NC. A dependência da inclinação por NC sugere que a inclinação está relacionada ao volume do grupo lateral. Ao aumentar o comprimento do grupo lateral, a distância entre as cadeias poliméricas aumenta e, conseqüentemente, o volume livre aumenta. De acordo com a literatura, a T_g dos polímeros diminui à medida que o volume livre aumenta (representado na Figura 23) (CAVAYE *et al.*, 2017; DORKENOO; PFROMM; REZAC, 1998; LI, P. *et al.*, 2018). Além disso, à medida que o comprimento do grupo lateral e o GS aumentam, a força das interações polímero/polímero, como a interação π -stacking, torna-se progressivamente mais fraca. Esses dois efeitos contribuem para a diminuição observada na T_g .

Figura 23. Representação gráfica dos sistemas PSU, PSU-A e PSU-D. As superfícies representam a cadeia principal e os grupos ligados representam os grupos laterais.



Fonte: Próprio autor.

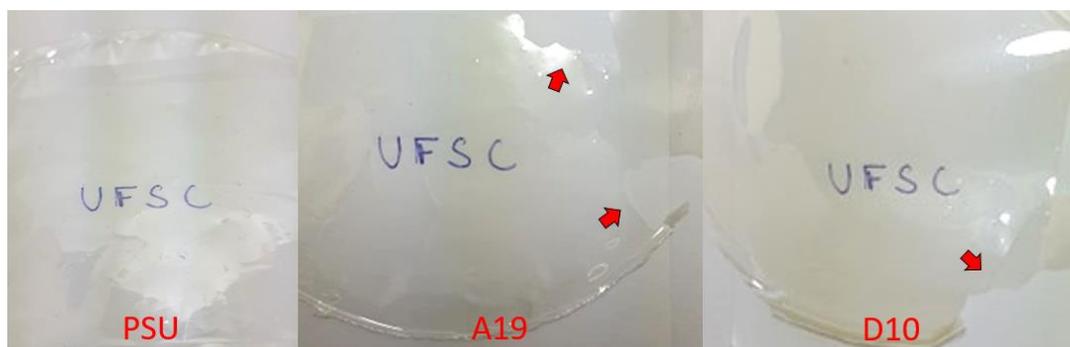
Decarli *et al.*⁽²⁰¹⁸⁾ relatam uma relação linear semelhante para PEI acilada. Segundo os autores, a T_g varia linearmente com GS igualmente para todos os comprimentos de grupos laterais (NC), dada apenas uma equação para todos os derivados. No entanto, é importante mencionar que, no estudo mencionado, todos os derivados tiveram um GS superior a 36%, enquanto que, no presente estudo, o maior GS é de 19%. Essa diferença na faixa de GS pode ser responsável pelos diferentes comportamentos observados. Esses resultados sugerem que todos os polímeros aromáticos podem apresentar tendências semelhantes e abrem um interessante tema de pesquisa na área de modificação de polímeros. Estudos teóricos e experimentais sobre a acilação de outros polímeros aromáticos podem contribuir para o estabelecimento de uma teoria para a transição vítrea de polímeros aromáticos.

3.2.AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

De modo a compreender a influência dos grupos laterais nas propriedades mecânicas da PSU, foram produzidas blendas de derivados selecionados com PSU pura, na proporção de 50/50% em massa, e suas propriedades dinâmico-mecânicas foram

avaliadas. As blendas foram preparadas devido a fragilidade apresentada pelos filmes, quando formados, de derivados puros. Algumas blendas de PSU/PSU-H e PSU/PSU-D mostraram dificuldades de execução no DMA, devido à fragilidade dos filmes, sendo que, para as análises de DTMA, as amostras utilizadas foram PSU, A10, A16, A19, H7 e H10. Importante notar que conforme o GS e o NC aumentam, a T_g diminui, o que para polímeros que apresentam T_g na faixa próxima a temperatura ambiente indicaria maior maleabilidade dos filmes produzidos. Porém, para polímeros com alta T_g é importante lembrar que as relaxações secundárias podem estar sendo suprimidas, o que explica o aumento da fragilidade dos filmes dos derivados da PSU. Para a análise de relaxamento de tensão, foi possível realizar a medida com a amostra D5, porém a amostra A19 se rompia antes da deformação ser completada. A Figura 24 mostra fotos da PSU e suas blendas. Além disso, nota-se a mudança de cor, de acordo com a observada na Figura 12.

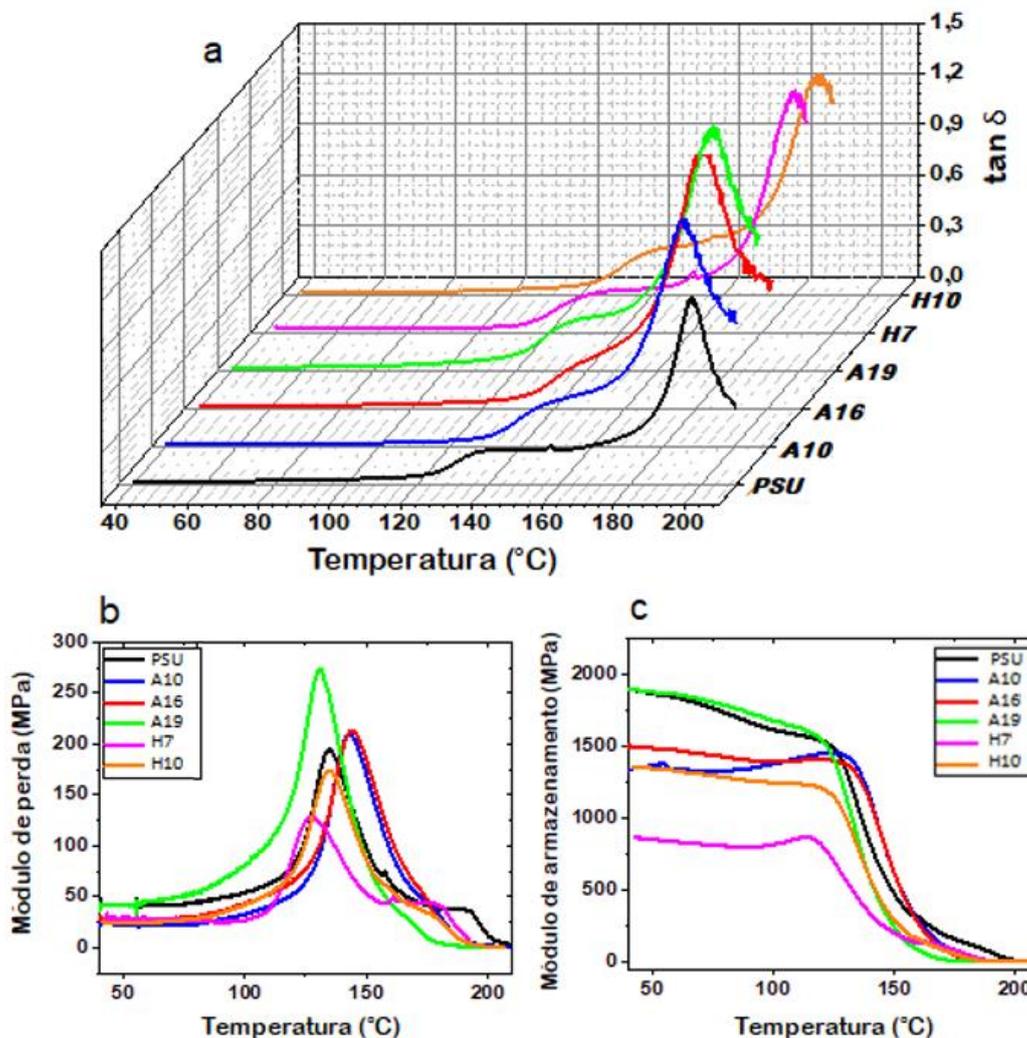
Figura 24. Fotos da PSU e duas blendas. As setas mostram a fragilidade das blendas.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 25 mostra as curvas de $\tan \delta$, módulo de armazenamento e módulo de perda para todas as amostras preparadas. Pode-se observar que as blendas produzidas mostram dois relaxamentos na região de 120-200 °C. O primeiro aparece como um ombro e está associado à evaporação do solvente, de acordo com os resultados do DTGA (Figura 20b). A segunda relaxação, com maior fator de amortecimento, foi associada à transição vítrea das blendas. As curvas $\tan \delta$ das misturas (Figura 25a) mostram comportamento semelhante ao PSU puro, no entanto, uma mudança para temperaturas mais baixas é observada, o que está de acordo com os resultados do DSC (diminuição de T_g).

Figura 25. Curvas de DMA para PSU e blendas dos derivados da PSU com PSU pura: a) $\tan \delta$, b) módulo de perda e c) módulo de armazenamento plotados pela temperatura.



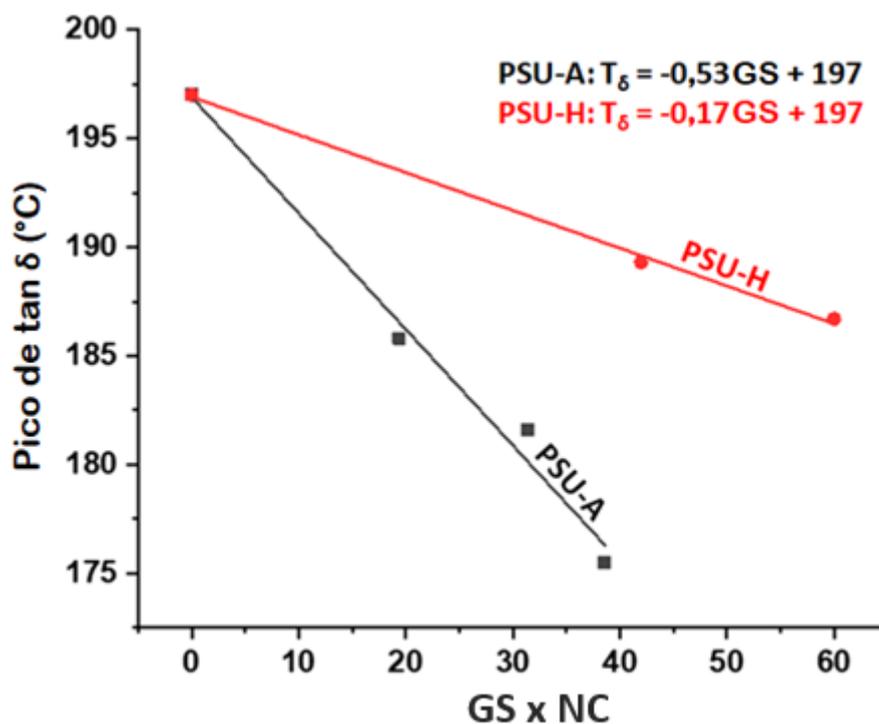
Fonte: Próprio autor.

As diferenças entre os valores de T_g e temperatura de pico de $\tan \delta$ (T_δ) se dão devido às análises de DSC serem feitas com os derivados puros, enquanto para as análises de DTMA foram usadas blendas dos derivados com a PSU pura. Além disso, a natureza das duas análises é diferente, podendo haver pequenas diferenças entre a T_g e a T_δ .

As temperaturas de pico $\tan \delta$ obtidas a partir da Figura 25a foram representadas graficamente contra GS (Figura 26). Esses dados foram ajustados a uma equação linear, assim como foi feito para os resultados do DSC, ajustando a equação $T_\delta = \alpha' GS + \beta'$. Embora as inclinações (α') sejam mais baixas, a mesma tendência observada na Figura

22 foi observada para a T_{δ} das blendas. Este resultado corrobora com os observados para a T_g , visto que ambos valores foram plotados por GS x NC, reforçando o efeito da mudança do volume livre causado pela adição de grupos laterais na transição vítrea da PSU. Nenhuma tendência regular foi observada para os módulos de perda e armazenamento quando plotados por GS x NC.

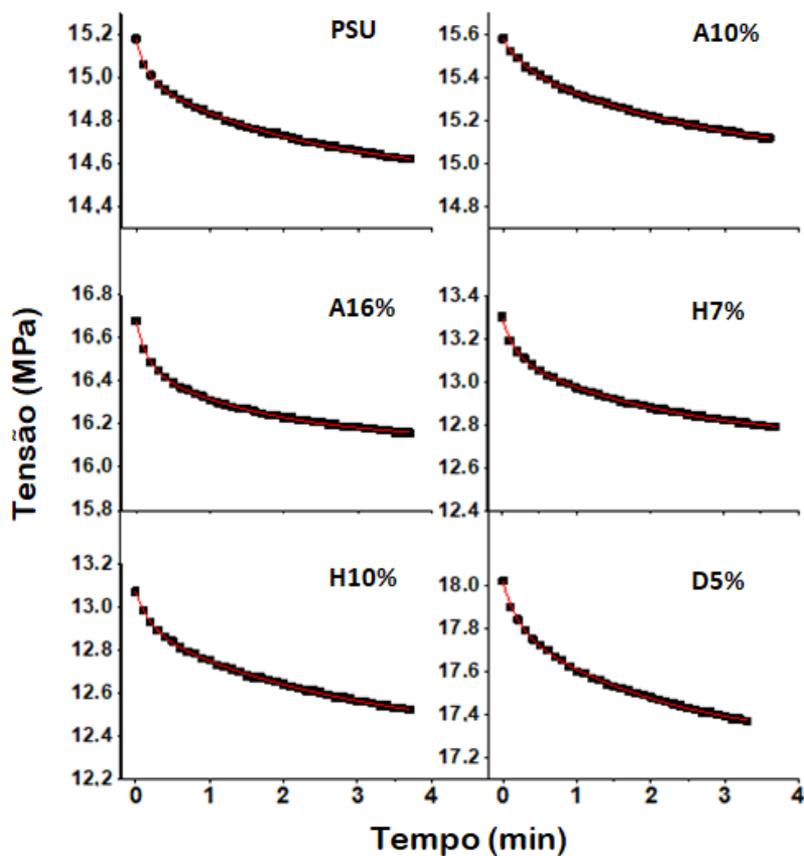
Figura 26. Valores de T_{δ} para a PSU e duas blendas: da PSU com PSU-A e PSU-H em função de GS x NC. As equações mostradas são referentes a regressão linear ajustada aos pontos.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 mostra os resultados obtidos para a PSU pura e as blendas nos testes de relaxamento da tensão. Os testes foram realizados em triplicata (média e desvio são apresentados na Tabela 4), porém, só serão apresentadas uma curva de cada para melhor visualização.

Figura 27. Curvas de relaxamento de tensão para PSU e blendas dos derivados da PSU com a PSU pura.



Fonte: Próprio autor.

Todos os dados foram ajustados para três modelos viscoelásticos diferentes, sendo eles: o modelo SLS, o modelo de Burgers e o modelo de Maxwell generalizado. No entanto, apesar dos coeficientes de correlação razoáveis obtidos com os modelos SLS e Burgers, os resíduos do gráfico não foram aleatórios e se mostraram relativamente maiores em amplitude do que os obtidos com o modelo de Maxwell generalizado, como mostra um gráfico de resíduo *versus* variável independente (Apêndice B).

A melhor precisão obtida ajustando os dados ao modelo generalizado de Maxwell era esperada, uma vez que o modelo SLS é um modelo muito simples que compreende apenas um componente viscoelástico em paralelo com uma mola de equilíbrio, que geralmente não se encaixa tão bem em sistemas complexos como materiais poliméricos. O modelo de Burgers, embora apresente duas unidades viscoelásticas, não apresenta mola de equilíbrio, portanto, o material representado pelo

modelo poderia escoar até uma tensão igual a zero. O fato do ajuste dos dados pelo modelo de Burgers não ser o melhor pode estar associado a esse fator, visto que essa é a maior diferença entre esse modelo e o de Maxwell generalizado com duas unidades viscoelásticas.

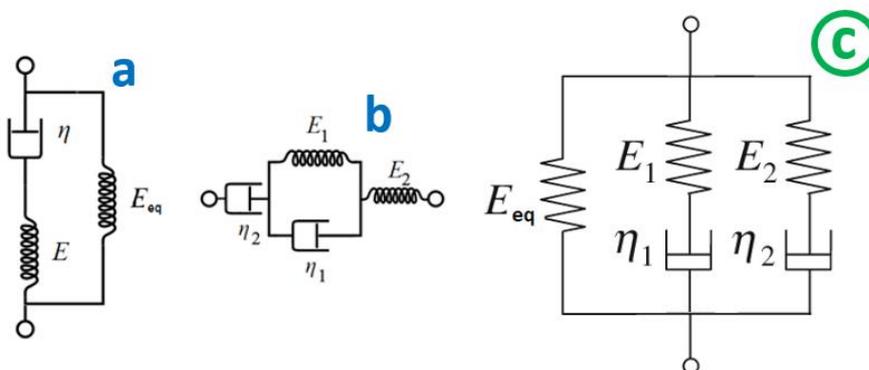
Como pode ser visto no Apêndice C, todas as amostras mostram a melhor correlação quando ajustadas ao modelo generalizado de Maxwell com dois componentes viscoelásticos em paralelo e uma mola de equilíbrio, conforme ilustrado na Figura 28c. Os resultados dos ajustes para o modelo de Maxwell generalizado são mostrados na Tabela 3.

Tabela 4. Parâmetros obtidos pelo ajuste ao modelo de Maxwell generalizado a partir de testes de relaxamento para PSU e blendas dos derivados da PSU com a PSU pura.

Modelo de Maxwell generalizado					
Amostra	E_1	E_2	η_1	η_2	E_{eq}
PSU	$16,7 \pm 3,5$	$50,5 \pm 3,5$	$13,0 \pm 1,5$	$139,0 \pm 39,3$	$1524,4 \pm 61,5$
A10	$14,8 \pm 3,7$	$48,4 \pm 3,1$	$2,7 \pm 0,2$	$115,7 \pm 17,4$	$1456,2 \pm 46,9$
A16	$18,7 \pm 3,1$	$35,5 \pm 4,0$	$3,3 \pm 0,3$	$66,0 \pm 10,5$	$1658,0 \pm 40,7$
H7	$14,9 \pm 2,0$	$37,6 \pm 5,5$	$2,2 \pm 0,5$	$87,3 \pm 2,2$	$1256,6 \pm 85,1$
H10	$16,8 \pm 0,9$	$47,4 \pm 4,1$	$3,4 \pm 0,3$	$123,4 \pm 26,0$	$1242,5 \pm 15,5$
D5	$20,7 \pm 1,1$	$54,9 \pm 2,3$	$3,6 \pm 0,2$	$123,8 \pm 5,7$	$1622,7 \pm 120,1$

Fonte: Próprio autor.

Figura 28. Modelos referentes aos modelos: a) SLS, b) Burgers e c) Maxwell generalizado com duas unidades de molas e amortecedores em paralelo com uma mola de equilíbrio.



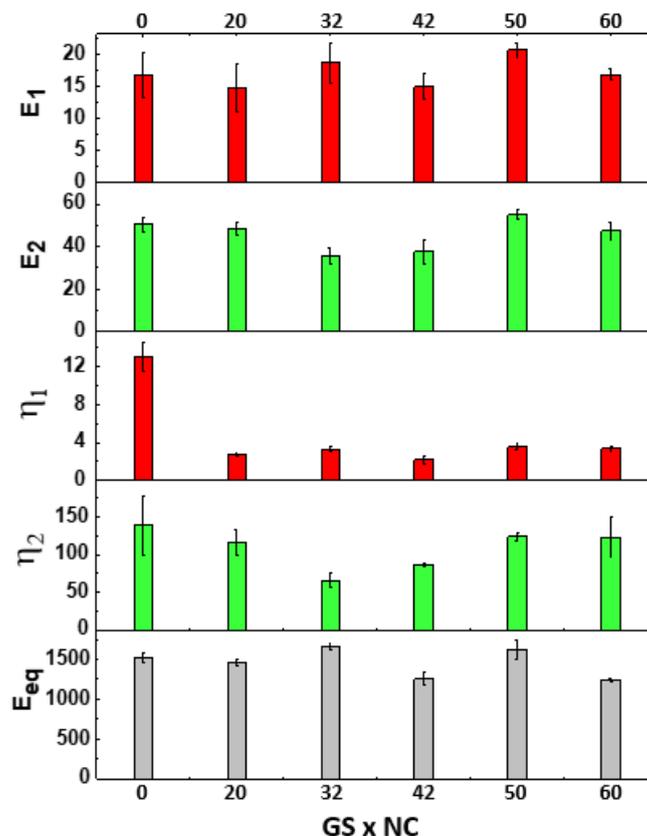
Fonte: Próprio autor

Os parâmetros E_1 , E_2 , η_1 , η_2 e E_{eq} são apresentados na Tabela 3 e na Figura 28, que consiste em um gráfico de colunas com os parâmetros plotados por GS x NC para as amostras (blendas 50/50% dos derivados da PSU com a PSU pura) analisadas.

Os resultados para as blendas mostram que a acilação não tem efeito significativo nos componentes elásticos (E_1 , E_2 e E_{eq}), sugerindo que a adição do grupo lateral não afeta as deformações reversíveis comumente associadas às deformações de comprimento e ângulo da ligação (SHIRAI *et al.*, 2013).

Os componentes viscosos (η_1 e η_2) são associados às unidades de amortecedor e sugerem um comportamento interessante para deformações irreversíveis, comumente associadas à quebra e formação de interações inter e intramoleculares (CUQ *et al.*, 1996). Como pode ser observado na Figura 29, o parâmetro η_1 diminui drasticamente com a acilação, mas não é afetado pelo aumento de GS x NC. Esses resultados sugerem que η_1 pode estar associado às interações entre os esqueletos de PSU-PSU (principalmente π -stacking) que são suprimidas por grupos laterais de enxerto. Nesse contexto, é importante destacar que as interações do esqueleto PSU-PSU podem ser afetadas pelo efeito estérico e eletrônico, uma vez que o grupo carbonila é um retirador de densidade eletrônica.

Figura 29. Parâmetros E_1 , E_2 , η_1 , η_2 e E_{eq} plotados por GS x NC para PSU e blendas dos derivados da PSU com a PSU pura.



Fonte: Próprio autor.

Como pode-se observar, o parâmetro η_2 diminui até um mínimo e depois volta a aumentar em uma função de GS x NC. Esse comportamento sugere que o η_2 pode depender principalmente das alterações de volume livre, inserindo diferentes quantidades de diferentes tipos de grupos acila. Quando GS x NC aumenta, o η_2 diminui inicialmente, como esperado pelo aumento do volume livre até o GS x NC igual a 32. Porém, após atingir esse mínimo, o parâmetro começa a aumentar, o que pode ser resultado do emaranhamento e entrelaçamento das cadeias laterais, aumentando o número de interações dispersivas e o impedimento estérico produzido pelo grupo lateral.

Curiosamente, o GS x NC de 32 equivale a amostra A16, onde o NC é de apenas 2. Para este NC o efeito do emaranhamento e entrelaçamento das cadeias laterais é muito pequeno, prevalecendo provavelmente o efeito da carbonila e o aumento do volume livre, diminuindo a interação entre cadeias, o que facilita o escoamento de uma cadeia polimérica sobre a outra (cisalhamento). Com isso, acredita-se que as amostras

acetiladas (PSU-A) continuariam diminuindo o parâmetro η_2 com o aumento de GS.

Pode-se destacar os efeitos competitivos da adição das cadeias laterais para a análise do parâmetro η_2 , sendo que os fatores que facilitam o escoamento das cadeias poliméricas são o aumento do volume livre e a inibição das interações π -stacking. Os fatores que dificultam este escoamento são: emaranhamento e entrelaçamento das cadeias laterais, efeito estérico e o aumento das interações intermoleculares entre as cadeias laterais. Este fato ajuda a corroborar a proposta levantada neste capítulo. Para visualizar melhor o que propomos, verificar a Figura 23, onde são representados os derivados e os volumes ocupados pelos grupos laterais.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A acilação de Friedel-Crafts da PSU é um método adequado para diminuir a temperatura de transição vítrea do polímero sem diminuir a estabilidade térmica do polímero. Com a escolha adequada do NC e do GS é possível ajustar a T_g do polímero para um valor desejado usando as equações lineares encontradas neste estudo. Este resultado é muito interessante do ponto de vista prático e teórico. Por um lado, permite a diminuição da temperatura de processamento do polímero e, por outro lado, pode contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos de transição vítrea nos polímeros aromáticos.

As propriedades mecânicas dos derivados também são significativamente influenciadas pelo processo de acilação, conforme observado nos testes de relaxamento de tensão. Enquanto a resposta elástica não é muito sensível à acilação, a resposta viscosa é consideravelmente alterada pela inserção dos grupos laterais. Esse resultado está relacionado ao aumento do volume livre, emaranhamento e entrelaçamento das cadeias laterais, como pode ser concluído a partir da análise dos elementos elásticos e viscosos dos modelos viscoelásticos aplicados. Todos estes resultados demonstram o potencial da acilação de Friedel-Crafts pós-polimerização para preparar novos derivados de polímero com propriedades ajustadas para diferentes aplicações.

CAPÍTULO III

Efeito dos grupos acila nas propriedades físico-químicas do polímero em
solução

1. INTRODUÇÃO

Como visto na revisão bibliográfica e confirmado no capítulo anterior, ao se modificar a estrutura química de um polímero, alteram-se suas propriedades físico-químicas. Para este capítulo, busca-se encontrar as relações entre a estrutura modificada da PSU e algumas propriedades obtidas em solução. Para facilitar a compreensão da discussão que será feita a seguir, será apresentada uma breve introdução com algumas teorias utilizadas para entender soluções poliméricas.

A solubilidade de um dado soluto em um dado solvente pode ser descrita a partir da termodinâmica para sistemas binários. Sendo assim, para que dois componentes se misturem homogeneamente, temos que satisfazer a condição $\Delta G_{\text{mis}} < 0$, sendo que:

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T\Delta S_{\text{mis}} \quad (1)$$

Onde ΔH_{mis} , ΔS_{mis} e ΔG_{mis} são, respectivamente, as variações na entalpia, entropia e energia livre de Gibbs devido a mistura dos dois componentes (moléculas pequenas). Neste caso, a entropia é definida como:

$$\Delta S_{\text{mis}} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2)$$

Sendo que, R é a constante dos gases, n é a quantidade de matéria e o x_i é a fração molar do componente i . Porém, quando o polímero é um dos componentes, deve-se assumir que ele ocupa um espaço muito maior do que de moléculas pequenas em uma mesma grade. Segundo a teoria de Flory-Huggins, o espaço ocupado na grade pela macromolécula aumenta proporcionalmente à fração volumétrica. Logo, pode-se substituir a fração molar pela fração volumétrica (RAVVE, 2000):

$$\Delta S_{\text{mis}} = -nR(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) \quad (3)$$

Onde ϕ_i representa a fração volumétrica do componente i da mistura. Pode-se observar a semelhança entre a entropia de mistura de soluções de moléculas pequenas (equação 2) e com componentes macromoleculares (equação 3).

No caso da entalpia de mistura observa-se que para soluções ideais (moléculas pequenas e estruturalmente parecidas) seu valor é zero, visto que as interações soluto-

soluto, soluto-solvente e solvente-solvente são de mesmas magnitudes. Para soluções entre um soluto não polimérico e um solvente segue a equação mostrada abaixo (soluções regulares):

$$\Delta H_{mis} = \xi nRT x_1 x_2 \quad (4)$$

Sendo que o parâmetro ξ expressa a diferença entre as energias das interações entre os componentes (1-1, 1-2 e 2-2). De modo semelhante, a variação de entalpia de mistura para misturas entre um solvente e um polímero fica:

$$\Delta H_{mis} = \chi nRT x_1 \phi_2 \quad (5)$$

Onde χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins, x_1 é a fração molar do solvente e ϕ_2 é a fração volumétrica do polímero. O parâmetro χ tem significado semelhante ao ξ , só que é usado para misturas binárias polímero-solvente. Tendo em vista as equações anteriores, pela teoria de Flory-Huggins, a energia livre de mistura fica:

$$\Delta G_{mis} = nRT(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + \chi x_1 \phi_2) \quad (6)$$

Nota-se que valores de χ positivos muito pequenos ou negativos favorecem a solubilização, sendo que os fatores $\ln \phi_1$ e $\ln \phi_2$ são negativos. Usa-se então o parâmetro de Flory-Huggins para indicar se haverá compatibilidade entre o solvente e o polímero, sendo que: valores de $\chi > 0,5$ indicam que o solvente é ruim, ou seja, as interações polímero-polímero e solvente-solvente prevalecem; valores de $\chi < 0,5$ indicam que o solvente é bom, pois há interações entre polímero e solvente com mais intensidade do que entre si; valores de $\chi = 0,5$ onde as interações solvente-solvente, polímero-solvente e polímero-polímero tem mesma intensidade (condição *theta*).

Além da teoria de Flory-Huggins, os parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ) e Hansen (δ_d , δ_p , δ_h) são utilizados para prever a solubilidade de polímeros em determinados solventes. O parâmetro de Hildebrand prevê a solubilidade com sucesso de soluções apolares e soluções poliméricas de termoplásticos amorfos. A equação é determinada como:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap}}{V}} = \sqrt{DEC} \quad (7)$$

Onde a Densidade de Energia Coesiva (DEC) é igual à razão entre a entalpia de vaporização e o volume molar. Uma vez tendo o parâmetro de Hildebrand, pode-se determinar o ΔH_{mis} da seguinte forma:

$$\Delta H_{mis} = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

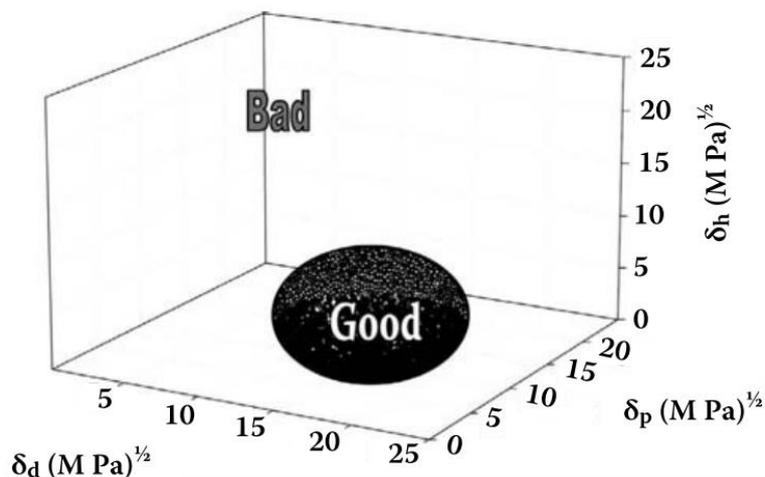
Levando em conta as frações volumétricas e os parâmetros de solubilidade do solvente e polímero. A teoria de Hildebrand se aplica a casos onde as variações de entropia e entalpia são positivas. Logo, lembrando a Equação 1, quanto menor a variação de entalpia, melhor a solubilização. De acordo com essa teoria, um bom solvente é aquele que apresenta valor do parâmetro de solubilidade (δ) próximo ao do polímero.

O parâmetro de solubilidade de Hansen, já mais abrangente, prevê todos os tipos de sistemas binários (terciários, etc.) pois desdobra o parâmetro de Hildebrand em três parâmetros:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (9)$$

Os três parâmetros são relacionados, respectivamente, a interações por forças de dispersão (London), polares e ligações de hidrogênio. Para os parâmetros de solubilidade, quanto mais próximo seus valores entre polímero e solvente, maior é a probabilidade de formar uma solução. Hansen define também a esfera de solubilidade do polímero (Figura 30), obtida empiricamente, plotada em três dimensões, sendo cada uma delas um dos parâmetros e o centro é dado pelos parâmetros do polímero (HANSEN, 2007).

Figura 30. Exemplo de esfera de solubilidade de Hansen. Apenas os solventes que estão dentro da esfera são bons solventes.



Fonte: Hansen solubility parameters : a user's handbook, 2nd ed. 2007, pg. 347-502 ⁽²⁰⁰⁷⁾.

A esfera, específica para cada polímero possui um raio de interação ou raio de solubilidade (R_2). Hansen ⁽¹⁹⁶⁷⁾ e Skaarup definem também a distância de solubilidade (definido como D_{12}) (LINDVIG; MICHELSEN; KONTOGEOORGIS, 2002) tal como segue:

$$D_{12} = 4(\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + (\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2 \quad (10)$$

Onde os subscritos 1 e 2 se referem respectivamente ao solvente e polímero. Quando o valor de D_{12} é menor que o R_2 , considera-se solúvel o polímero no solvente, quando maior, insolúvel.

Além dos parâmetros de Flory-Huggins, Hildebrand e Hansen vistos acima, existem outras formas de avaliar a qualidade de uma solução polimérica, como submeter soluções diluídas a técnica de Espalhamento de Luz Estático. Nesta técnica, a luz é espalhada ao passar por uma solução em um determinado ângulo. Quando o sistema é diluído e os centros de espalhamento (novelo de cadeias polímero) possuem dimensões 20 vezes menores que o comprimento de onda da radiação utilizada, pode-se usar a seguinte equação:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (11)$$

Sendo K a constante óptica (contempla o índice de refração e dn/dc), c é a concentração da solução, R_θ é a razão de Rayleigh, que leva em consideração a razão entre a luz espalhada e a incidente, o ângulo da luz espalhada e a distância entre a partícula e o detector.

Os valores de A_2 indicam a qualidade de um solvente para um determinado polímero, de forma que: $A_2 > 0$ indica um bom solvente, onde as interações polímero-solvente prevalecem sobre as interações polímero-polímero/solvente-solvente; $A_2 = 0$ indica o solvente *theta*, condição a qual o polímero se organiza como se não houvesse influência do solvente; $A_2 < 0$ indica um mau solvente, onde as interações solvente-solvente/polímero-polímero prevalecem sobre as interações polímero-solvente (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Pode-se ainda calcular o parâmetro de interação de Flory-Huggins conhecendo o valor de A_2 a partir da equação (HIEMENS; RAJAGOPALAN, 1997):

$$\chi = \frac{1}{2} - \left[\frac{A_2 \bar{V}_1}{\bar{V}_2 / M_w} \right] \quad (12)$$

Onde \bar{V}_1 e \bar{V}_2 são os respectivos volumes molares do solvente e polímero e M_w é a massa molar do polímero. Em uma análise breve, nota-se que, de acordo com o que foi discutido anteriormente; Se $A_2 > 0$, logo $\chi < 0,5$ (bom solvente para o polímero); se $A_2 < 0$, logo $\chi > 0,5$ (mal solvente para o polímero); se $A_2 = 0$, logo $\chi = 0,5$ (sistema em condição *theta*).

Além de analisar as soluções poliméricas a partir das teorias vistas acima, seguindo a lógica do Capítulo II, é possível que se encontre relações lineares em propriedades da PSU e seus derivados acilados para sistemas em solução, uma vez que a mudança na estrutura deverá alterar suas propriedades em geral. Para isto, as análises em solução realizadas foram: espectroscopia UV-VIS; teste de solubilidade para diversos solventes e; espalhamento de luz estático (SLS).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO

2.1.1. Espectrofotometria de luz UV-VIS

Os espectros UV-Vis foram obtidos para a PSU e seus derivados acilados a partir de soluções em CHCl_3 . Foi utilizado um espectrofotômetro modelo NOVA 1800UV com cuba de quartzo com 1,0 cm de comprimento de caminho óptico, à temperatura ambiente. Para a determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ), foram preparadas soluções na faixa de $8,6 \times 10^{-6}$ a $4,1 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} .

2.1.2. Testes de solubilidade

Em frascos de vidro fechados foram adicionados polímero e solvente em proporção de 5% (m/v), colocados no banho de ultrassom por 4 h e deixados mais 20 h sem agitação. A solução foi classificada de acordo com 3 possibilidades: (+) solúvel (quando o polímero e o solvente formam uma solução límpida); (-) insolúvel (quando o soluto não sofre qualquer mudança visual) e (Δ) intumescido (quando há clara mudança no formato do soluto, além do mesmo grudar nas paredes do tubo).

2.1.3. Espalhamento de Luz Estático

A massa molar da PSU e derivados foi determinada utilizando equipamento de espalhamento de luz estático, modelo Zetasizer Nano ZS da Malvern, utilizando CHCl_3 como solvente em uma faixa de concentração de 0,20 até 1,80 g L^{-1} , a 25 °C em ângulo de 173°. Pôde-se obter a M_w e o A_2 . O valor de $dn/dc = 0,195$ mL g^{-1} para a PSU em CHCl_3 foi obtido na literatura (KÉBIR *et al.*, 2013).

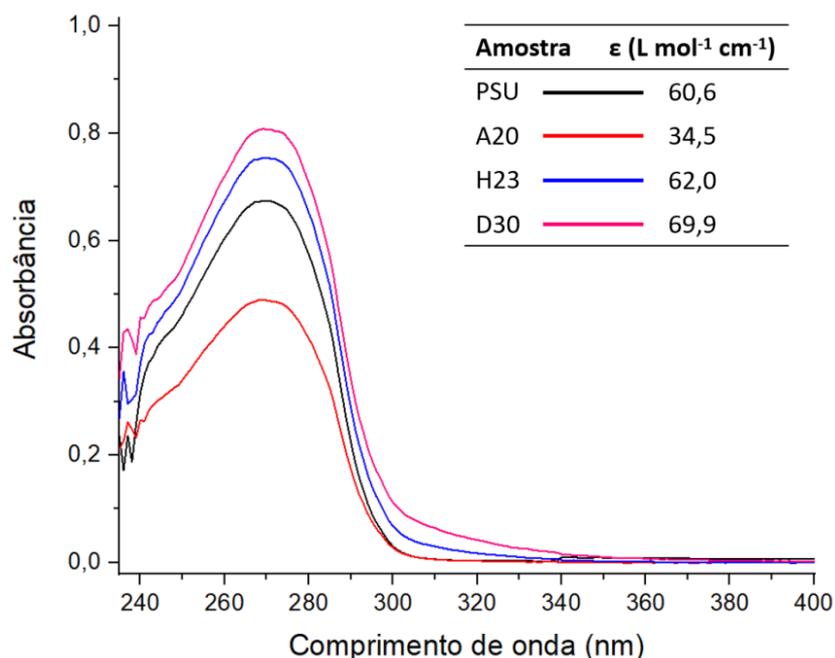
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO

A Figura 31 mostra o espectro de UV-VIS para a PSU e seus derivados (com

maiores GS) em mesmas concentrações ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) assim como os valores de ϵ , determinados por regressão linear utilizando a lei de Lambert-Beer (espectros disponíveis no Apêndice D).

Figura 31. Espectros de UV-VIS para PSU e derivados em mesma concentração ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e os respectivos coeficientes de absorvidade molar.



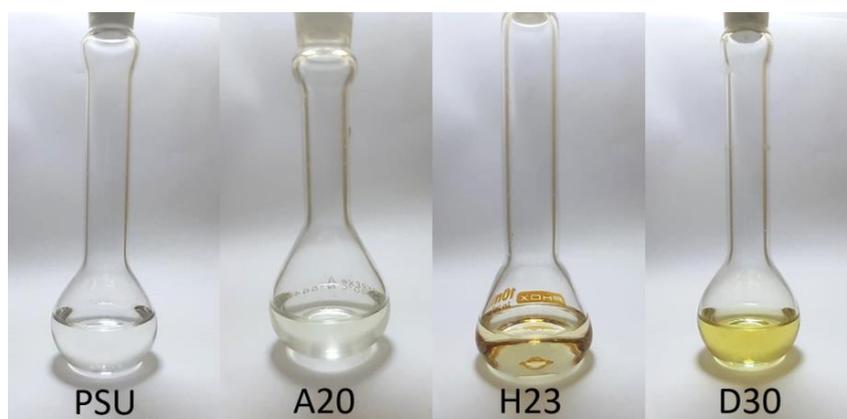
Fonte: Próprio autor

Nota-se que em todos os espectros, a banda principal é centrada em 270 nm, assim como descrito na literatura (TSHANGANA *et al.*, 2020), apresentando pequenos ombros por volta de 246 nm. A faixa de absorção de 200 a 350 nm é associada a transições $\pi\text{-}\pi^*$ (CALLISTER, 2002). Para comprimentos de onda maiores (porém, ainda na mesma faixa), observa-se um alargamento da banda (tal como observado para a PEI por Decarli *et al.*⁽²⁰¹⁸⁾) apenas para os espectros dos derivados H23 e D30. Os valores de ϵ tiveram mudanças pouco significativas em relação a PSU ($60,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), com exceção do derivado A20 que apresentou redução ($34,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Não foi possível observar tendência neste caso. Os gráficos usados para obtenção dos valores de ϵ estão dispostos no Apêndice D.

O aspecto visual das soluções concentradas das amostras PSU, A20, H23 e D30 estão dispostas na Figura 32. Nota-se a mudança de coloração conforme aumenta-se o GS e NC, como visto nas imagens das amostras modificadas (Figura 11). De acordo

com a literatura, materiais transparentes ou opacos e incolores apresentam gaps com energias aproximadamente menores que 1,8 eV e maiores que 3,1 eV, respectivamente (CALLISTER, 2002; L.COMPAGNINI, G.CALCAGNO, 1992). Portanto, as cores observadas para os derivados da PSU estão associadas a diminuição da distância HOMO-LUMO causada pela adição dos grupos laterais (diminuição da força de interações π -stacking).

Figura 32. Fotografias das soluções PSU, A20, H23 e D30 em CHCl_3 .



Fonte: Próprio autor

A Tabela 5 apresenta a solubilidade observada da PSU e derivados para diferentes solventes em temperatura ambiente. Já na Tabela 6, apresentam-se os respectivos parâmetros de solubilidade de Hansen (δ_d , δ_p e δ_h) e Hildebrand (δ) para efeito de comparação. Quanto mais parecidos os parâmetros entre os pares soluto/solvente, maior a possibilidade de solubilização do soluto. Além disso, estão na Tabela 6 os valores de D_{12} dos solventes em relação ao polímero e o R_2 do polímero.

Tabela 5. Teste de solubilidade para diferentes derivados acilados da PSU em 6 diferentes solventes. Os símbolos significam: (+) solúvel, (-) insolúvel e (Δ) intumescido.

Espécies	Água	Etanol	DMAc	Acetona	CHCl₃	Éter etílico
PSU	-	-	+	Δ	+	-
A10	-	-	+	Δ	+	-
A16	-	-	+	Δ	+	-
A20	-	-	+	Δ	+	-
H10	-	-	+	Δ	+	-
H13	-	-	+	Δ	+	-
H23	-	-	+	Δ	+	Δ
D5	-	-	+	Δ	+	-
D17	-	-	+	Δ	+	-
D30	-	-	+	+	+	Δ

Fonte: Próprio autor

Tabela 6. Parâmetros de Hansen e Hildebrand para as espécies utilizadas no teste de solubilidade.

Espécies	Parâmetros de Hansen (MPa)^{1/2}			Hildebrand (MPa)^{1/2}	D₁₂
	δ_d	δ_p	δ_h	δ	
Água	15,5	16,0	42,3	47,9	35,86
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,2	13,58
DMAc	16,8	11,5	10,2	22,5	6,89
Acetona	15,5	10,4	7,0	19,7	8,76
CHCl₃	17,8	3,1	5,7	18,7	6,95
Éter etílico	14,5	2,9	5,1	15,6	12,15
PSU	19,7	8,3	8,3	22,9	¹R₂ = 8,0

¹ Raio de solubilidade da PSU

Fonte: Adaptado de: *Hansen solubility parameters : a user's handbook*, 2nd ed. 2007, pg. 347-502 (2007).

Pode-se observar na Tabela 5 que todas as amostras se mostraram insolúveis para água e etanol, ao passo que totalmente solúveis para DMAc e CHCl₃. Embora os parâmetros de solubilidade de Hildebrand da acetona e do CHCl₃ sejam parecidos (Tabela 6), há clara mudança na solubilidade em relação a PSU e seus derivados. Para entender melhor, pode-se observar os parâmetros de solubilidade de Hansen. Ao comparar os respectivos valores observa-se que o parâmetro que mais favorece a solubilidade da PSU no solvente é o δ_d , sendo que o DMAc e CHCl₃ são os melhores dentre os solventes selecionados para o teste. Além disso, ao comparar os valores de D₁₂

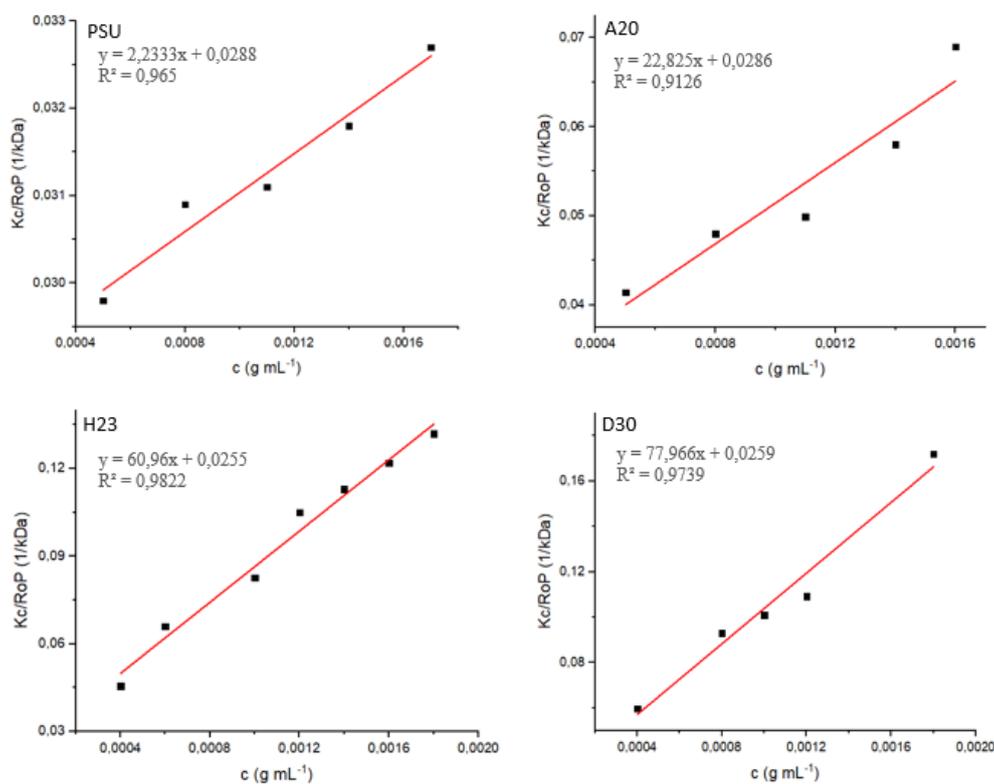
com R_2 (Tabela 6) e o teste de solubilidade, percebe-se que este método conseguiu prever a solubilidade da PSU com eficácia, sendo que os valores de D_{12} para DMAc (6,89) e CHCl_3 (6,95) ficaram menores que o R_2 , e o da acetona, que intumescceu a PSU, ficou acima, porém próximo (8,76). Assim como no teste de solubilidade, os solventes com $D_{12} > R_2$, não dissolveram a PSU.

O etanol apresenta o terceiro maior valor de δ_d e valor de δ_p mais próximo, entretanto não solubiliza a PSU. Isso pode estar associado ao elevado valor de δ_h (assim como a água), o que indica que o solvente preferencialmente fará interações de hidrogênio entre si, ao passo que com a PSU essas interações se dão apenas em finais de cadeia (-O-H). Os dados da acetona ajudam a entender essa relação, pois mesmo com valores de δ_d menores que o do etanol (portanto menos semelhante com a PSU), consegue promover o intumescimento da PSU e derivados e ainda solubilizar o D30. Os valores dos parâmetros de solubilidade do éter dietílico se diferem dos da PSU pura evidenciando a insolubilidade do par polímero-solvente. Entretanto, os derivados H23 e D30 intumescem após o tempo do teste de solubilidade, o que sugere uma aproximação do parâmetro δ_d . Isso não ocorre para a amostra A20 devido ao aumento da hidrofilicidade causada pela inserção de grupos acetila (baixo NC, diferentemente das amostras H e D) (WANG *et al.*, 2011b), o que deve aumentar as interações polares (δ_p) polímero-polímero, dificultando a interação com o solvente.

Pode-se destacar a partir das Tabelas 4 e 5 e da discussão acima (não mais sob a ótica dos parâmetros de solubilidade) que o aumento de GS e NC promove a melhora da solubilidade da PSU em acetona e éter dietílico. Este efeito pode ser atribuído ao aumento das interações de Van der Waals entre os grupos laterais e o solvente, além da diminuição de interações polímero-polímero causado pela dificuldade de empacotamento das cadeias principais da PSU, diminuindo a força das interações π -*stacking* e facilitando a solvatação das cadeias principais da PSU.

A Figura 33 mostra alguns dos gráficos de $\frac{Kc}{R\theta}$ por c obtidos a partir de análises de SLS para a PSU e seus derivados (os outros estão disponíveis no Apêndice E). A partir da regressão linear aplicada aos pontos (sendo que $\beta = \frac{1}{M_w}$ e $\alpha = 2A_2$) pode-se obter os valores de M_w e A_2 . Estes dados estão dispostos também na Tabela 7 para as amostras analisadas.

Figura 33. Curvas obtidas por análises de SLS (representativos de cada derivado). Os parâmetros obtidos pela regressão linear estão dispostos abaixo do nome da amostra.



Fonte: Próprio autor

Tabela 7. Dados de massa molar e segundo coeficiente do virial obtidos por análises de SLS. Os valores de χ foram obtidos a partir da Equação 12 (considerou-se, $\bar{V}_1 = 80,7$ cm³ mol⁻¹ e $\bar{V}_2 = 362,0$ cm³ mol⁻¹ referentes ao CHCl₃ e PSU, respectivamente).

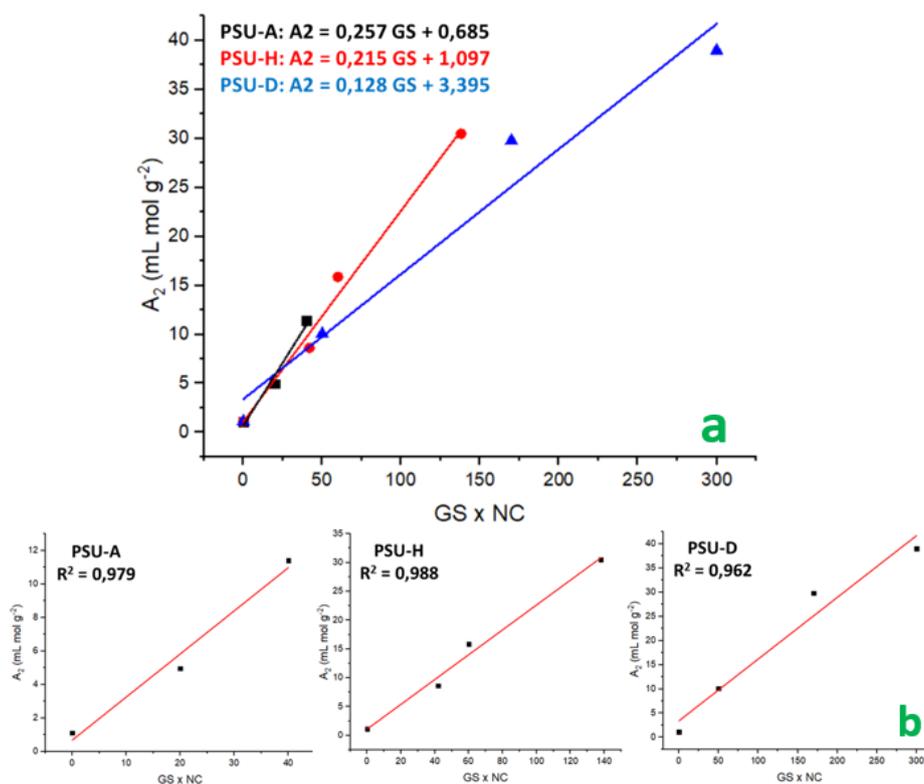
Amostra	GS x NC	M _w (kDa)	A ₂ (mL mol g ⁻²)	¹ χ
PSU	0	33,90	1,12 x 10 ⁻³	0,499
A10	20	38,61	4,96 x 10 ⁻³	0,496
A20	40	27,25	11,41 x 10 ⁻³	0,492
H7	42	27,10	8,62 x 10 ⁻³	0,494
H10	60	35,09	15,85 x 10 ⁻³	0,489
H23	138	39,22	30,48 x 10 ⁻³	0,478
D5	50	27,62	10,07 x 10 ⁻³	0,493
D17	170	27,10	29,78 x 10 ⁻³	0,479
D30	300	38,61	38,98 x 10 ⁻³	0,472

Fonte: Próprio autor

¹ valores obtidos considerando apenas a M_w da PSU não modificada.

A partir dos dados da Tabela 7, pode-se afirmar que a reação de acilação de Friedel-Crafts para a PSU usada neste trabalho não promove a clivagem da cadeia principal, sendo que os valores de M_w variam próximos ao reportado na literatura (34,6 kDa) (TOISERKANI *et al.*, 2010). Já o A_2 varia para valores maiores conforme aumenta-se o GS e o NC, indicando um aumento nas interações binárias polímero-solvente. Os maiores valores obtidos para cada derivado acilado foram, $11,41 \times 10^{-3} \text{ mL mol g}^{-2}$ para A20, $30,48 \times 10^{-3} \text{ mL mol g}^{-2}$ para H23 e $38,61 \times 10^{-3} \text{ mL mol g}^{-2}$ para D30, sendo que a amostra D17 apresentou valor de A_2 próximo ao de H23 e o H10 apresentou valor de A_2 acima do A20. Isso indica que há influência do NC adicionados à PSU além do seu GS, corroborando com as relações lineares de propriedades térmicas (Figura 21) e dinâmico-mecânicas (Figura 25) (dados analisados no Capítulo II). Tendo isso em vista, foi possível obter retas para os valores de A_2 e GS x NC, dispostas na Figura 34a e 34b.

Figura 34. Valores de A_2 para a PSU e derivados plotados por GS x NC. As equações mostradas em a) são referentes a regressão linear ajustada aos pontos. Em b) os mesmos dados plotados separadamente (A, H e D), mostrando o R^2 para melhor visualização.



Fonte: Próprio autor

A Figura 34a mostra as equações das retas obtidas, todas plotadas no mesmo gráfico. Para confirmar a qualidade do ajuste, a Figura 34b mostra os mesmos dados em gráficos separados com os devidos valores de R^2 (que ficaram acima de 0,962). As relações lineares entre A_2 e GS apresentam diferentes inclinações para os diferentes derivados. Analogamente ao discutido no Capítulo II, o comportamento de A_2 poderá ser descrito pela fórmula geral $A_2 = \alpha \text{ GS} + \beta$, onde β representa o A_2 do par PSU- CHCl_3 e α é o produto de uma constante empírica e o NC. Neste caso, a constante empírica pode estar relacionada tanto ao volume do grupo lateral quanto a natureza do mesmo.

Os valores de χ presentes na Tabela 7 foram obtidos utilizando a Equação 12. Para o cálculo utilizou-se a M_w da PSU pura para todos os casos com intuito de eliminar a margem de erro proveniente da M_w obtida por SLS, visto que o valor de M_w da PSU se aproximou do reportado na literatura (TOISERKANI *et al.*, 2010). A análise do parâmetro de interação de Flory-Huggins é muito parecida com a feita para A_2 , como visto acima (e na introdução do capítulo). Embora a diferença entre valores de χ não seja grande, valores de $\chi < 0,5$ indicam melhora na qualidade do solvente. Desta forma, nota-se a diminuição deste parâmetro de acordo com o aumento de GS e NC (aumento de A_2), sendo que há uma menor influência do GS quando o NC é menor (acetila). A maior redução no parâmetro de Flory-Huggins em relação a PSU (0,499) é da amostra D30 (0,472). Nota-se ainda que o valor de χ é muito próximo de 0,5, o que indica a proximidade do CHCl_3 a 25 °C da condição *theta*.

O aumento de A_2 (e redução de χ) se dá tanto pela diminuição das interações polímero-polímero, quanto pelo aumento das interações polímero-solvente. Um fator responsável pelo efeito citado é a diminuição da força das interações π -stacking causada pela adição de grupos laterais contendo C=O, como foi observado nos resultados dos ensaios de DMA. Outro fator é o tamanho da cadeia lateral (NC), que para a análise de relaxamento de tensão dos filmes era um fator que dificultava o escoamento das cadeias poliméricas devido ao entrelaçamento e interação entre grupos laterais, agora (em solução com CHCl_3) é facilitadora de solvatação, uma vez que estes grupos proporcionam mais “pontos de interação” do polímero com solvente e dificultaram o empacotamento das cadeias principais do polímero (vide esquema apresentado na Figura 22).

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Embora os derivados tenham apresentado cores de acordo com o aumento do GS e NC, não foram observadas grandes alterações nos espectros de UV-VIS. Mesmo assim, os dados obtidos ajudaram a entender melhor os efeitos da acilação nas propriedades da PSU.

Utilizando os parâmetros de solubilidade de Hansen foi possível avaliar qual o tipo de interação tem a maior contribuição para a solubilização da PSU e derivados (dispersivas, representado por δ_d). Solventes que fazem ligações de hidrogênio não mostram boa interação com a PSU. O raio de solubilidade para a PSU foi obtido da literatura (HANSEN, 2007) e a distância de solubilidade foi calculada a partir dos parâmetros de Hansen, mostrando a eficiência na predição de solubilidade para soluções poliméricas.

As propriedades em solução dos derivados são influenciadas pelo processo de acilação, conforme observado pelos testes de solubilidade e principalmente pelos valores de A_2 , que aumentaram de forma linear (de acordo com aumento de GS) para cada NC. Isto indica que as interações polímero-solvente estão aumentando de acordo com o aumento de GS e NC em relação às interações polímero-polímero. Os fatores responsáveis por essa mudança são: a diminuição das interações π -stacking da cadeia principal pela adição de grupos C=O (corroborando com as conclusões obtidas das análises de DMA) e o tamanho da cadeia lateral (NC), que além de facilitar a solvatação, aumentando as interações de Van der Waals do polímero com solvente, dificulta o empacotamento das cadeias principais da PSU. De forma análoga, observa-se o χ , calculado a partir dos valores de A_2 , apresenta diminuição, indicando a melhoria do solvente (CHCl_3) de com o aumento do GS e NC.

Por fim, análises em solução como as realizadas neste trabalho podem contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos de solvatação e interações binárias (polímero-polímero e polímero-solvente).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou e discutiu dados relativos a modificações pós-polimerização de polímeros aromáticos, com foco para a PSU, que foi modificada por meio da acilação de Friedel-Crafts usando três tamanhos de cadeia (NC) diferentes, dois, seis e dez, respectivamente. Desta forma, obteve-se derivados inéditos para a PSU com diferentes GS, visto que a acilação ocorreu em diferentes anéis das unidades de repetição da PSU.

As propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas foram obtidas e analisadas para os materiais obtidos sólidos. Devido a fragilidade dos filmes formados, necessitou-se a formação de blendas 50/50% PSU/PSU modificado, algo já visto para formação de membranas na literatura para PSU acilada. Além da acilação nos GS realizados não diminuir a estabilidade térmica, foi possível encontrar relações lineares para cada NC entre a T_g e o GS. Uma relação análoga foi encontrada a partir dos testes de rampa de aquecimento, entre T_δ (temperatura de pico de $\tan \delta$) e o GS. Foi possível ainda realizar uma análise do comportamento viscoelástico das blendas a partir de testes de relaxamento de tensão, relacionando o comportamento macro (propriedade observada) com o micro (interações e movimento das cadeias). Para estudar uma gama maior de GS para estes derivados acilados em trabalhos futuros, deverá ser utilizada uma PSU de maior massa molar (P3500, por exemplo).

Embora a literatura apresente diversos estudos focados em aplicação ad PSU, neste trabalho foi possível encontrar relações entre a estrutura e propriedades em solução. Os parâmetros de interação e solubilidade se mostraram eficientes na predição da solubilidade da PSU e derivados além de ajudar a elucidar os efeitos do GS e NC na solvatação do polímero. De modo análogo a relação encontrada no Capítulo II, os valores de A_2 variaram linearmente com o aumento de GS, com inclinações diferentes para cada NC, exibindo de forma equacionada o efeito da acilação nas propriedades da PSU.

Por fim, os estudos de propriedades físico-química são de grande importância para a ciência assim como para a indústria, visto que, entender a influência do comportamento micro no comportamento macro do material permite encontrar novas modificações ou propriedades sob a luz de conhecimento disponíveis já discutidos. De uma forma mais direta, as relações matemáticas (lineares) encontradas facilitam a previsão das propriedades de acordo com as modificações realizadas.

BIBLIOGRAFIA

ABDELHAMID, Ahmed E.; EL-SAYED, Ahmed A.; KHALIL, Ahmed M. Polysulfone nanofiltration membranes enriched with functionalized graphene oxide for dye removal from wastewater. **Journal of Polymer Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 10, p. 833–841, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2020-0141>

AILI, David *et al.* Polysulfone-polyvinylpyrrolidone blend membranes as electrolytes in alkaline water electrolysis. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 598, n. June 2019, p. 117674, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117674>

AITKEN, C. L.; MCHATTIE, J. S.; PAUL, D. R. Dynamic mechanical behavior of polysulfones. **Macromolecules**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 2910–2922, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma00037a020>

ALENAZI, Noof A *et al.* **Modified polyether-sulfone membrane: A mini review**. [S. l.]: Taylor & Francis, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1398208>

ALGER, Mark. **Polymer Science Dictionary**. 2. ed. London, UK: [s. n.], 1996.

ARNOLD, C. Stability of high-temperature polymers. **Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 265–378, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1979.230140103>

BAGHERIPOUR, E *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry Novel composite graphene oxide / chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: Chromium removal and antifouling enhancement. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.009>

BARRETO LUNA, Carlos Bruno *et al.* Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 67, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p67>

BLANCO, J F; NGUYEN, Q T; SCHAETZEL, P. Novel hydrophilic membrane materials: Sulfonated polyethersulfone Cardo. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 186, n. 2, p. 267–279, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00331-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00331-3)

BLASCO, Eva *et al.* 50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 50, n. 14, p. 5215–5252, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00465>

BOTVAY, Andras; MATHE, Arpad; POPPL, Laszlo. Nitration of polyethersulfone by ammonium nitrate and trifluoroacetic anhydride. **Polymer**, [s. l.], v. 40, p. 4965–4970, 1999.

BOTVAY, András; MÁTHÉ, Árpád; PÖPPL, László. Nitration of polyethersulfone by ammonium nitrate and trifluoroacetic anhydride. **Polymer**, [s. l.], v. 40, n. 17, p. 4965–4970, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00841-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00841-6)

BRUGGEN, B Van Der. Chemical Modification of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes : A Review. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 114, p. 630–642, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app>

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais 5ª Ed.** [S. l.: s. n.], 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Técnicas de caracterização de polímeros.** [S. l.: s. n.], 2003.

CAREY, Francis A.; SUNDBERG, Richard J. **Advanced Organic Chemistry/ Part A: Structure and Mechanisms.** Fifth edited. [S. l.: s. n.], 2007.

CARLOS, Jose *et al.* Anion dopant effects on the structure and performance of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 421–422, p. 91–102, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.039>

CAVAYE, Hamish *et al.* Primary Alkylphosphine – Borane Polymers: Synthesis, Low Glass Transition Temperature, and a Predictive Capability Thereof. [s. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02030>

CHANDRA, Prabir K.; SOBRAL, Paulo J. do A. Calculation of viscoelastic properties of edible films: application of three models. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 250–256, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612000000200021>

CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart G. **Organic chemistry.** 2nd. ed. Oxford: Oxford University Press, 2012.

CONCEIÇÃO, T. F. *et al.* Poly (ether ether ketone) derivatives: Synthetic route and characterization of nitrated and sulfonated polymers. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 575–582, 2009. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.005>

CONCEIÇÃO, Thiago F *et al.* Preparation and Characterization of Poly(Ether Ether Ketone) Derivatives. **Article J. Braz. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 111–116, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000100016>

CUQ, Bernard *et al.* Rheological model for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 1116–1122, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf950389n>

DECARLI, Nicolas Oliveira. **Síntese e caracterização de derivados acilados da poli(éter imida) ULTEM 1000**. 46 f. 2018. - UFSC, [s. l.], 2018.

DECARLI, Nicolas Oliveira; ESPINDOLA, Leandro; DA CONCEIÇÃO, Thiago Ferreira. Preparation and characterization of acylated polyetherimide. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 220, n. March, p. 149–154, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.036>

DORKENOO, Kokou D.; PFROMM, Peter H.; REZAC, Mary E. Gas transport properties of a series of high Tg polynorbornenes with aliphatic pendant groups. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 797–803, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980415\)36:5<797::AID-POLB7>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980415)36:5<797::AID-POLB7>3.0.CO;2-I)

FAN, Kai *et al.* pH and thermal-dependent ultra filtration membranes prepared from poly (methacrylic acid) grafted onto polyethersulfone synthesized by simultaneous irradiation in homogenous phase. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 543, n. June 2016, p. 335–341, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.063>

FERRARI, Leila D *et al.* Fabrication and characterization of polysulfone and polyethersulfone membranes applied in the treatment of fish skin tanning effluent. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], p. 135907, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126127>

FERRUTI, P; BETTELLI, A; FERRE, Angelino. High polymers of acrylic and methacrylic esters of N-hydroxysuccinimide as polyacrylamide and polymethacrylamide precursors. [s. l.], v. 13, p. 462–464, 1972.

FILA, Karolina *et al.* Polymer side-chain modification in methacrylate and styrene copolymers through thiol-thioester dynamic exchange. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 136, n. June, p. 109918, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109918>

GALHOUM, Ahmed A. *et al.* Chemical modifications of chitosan nano-based magnetic particles for enhanced uranyl sorption. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 168, p. 127–134, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.011>

GAO, Yong; LI, Hua Ming. Synthesis and characterization of acetylated syndiotactic polystyrene. **Polymer International**, [s. l.], v. 53, n. 10, p. 1436–1441, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pi.1541>

GAUTHIER, Marc A.; GIBSON, Matthew I.; KLOK, Harm Anton. Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 48–58, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200801951>

GHOSAL, Kanchan *et al.* The effect of aryl nitration on gas sorption and permeation in polysulfone. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 657–666, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090330415>

GINDT, Brandon P. *et al.* Effects of sulfonated side chains used in polysulfone based PEMs for VRFB separator. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 532, n. July 2016, p. 58–67, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.013>

GUAN, Rong *et al.* Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 1554–1560, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.01.018>

GUNAY, Kemal Arda; THEATO, Patrick; KLOK, Harm-anton. Standing on the Shoulders of Hermann Staudinger: Post-polymerization Modification from Past to Present. [s. l.], p. 1–28, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pola.26333>

HANSEN, Charles M. **Hansen solubility parameters: a user's handbook**. 2nd. ed. [S. l.]: CRC Press, 2007. ISSN 00092460.

HANSEN, Charles M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation. **J. Paint Technology**, [s. l.], p. 104, 1967.

HEMAIS, Carlos A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 107–114, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000200008>

HIEMENS, Paul C.; RAJAGOPALAN, Raj. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3rd. ed. New York: Marcel Dekker, 1997. ISSN 15556212. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1054661818010194>

HIRD, B.; EISENBERG, A. P-Carboxylation of Linear High Molecular-Mass Polystyrene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1377–1381, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310604>

HO, Christian *et al.* Surface modification of polysulfone membranes applied for a membrane reactor with immobilized alcohol dehydrogenase. [s. l.], v. 14, n. December 2017, p. 160–168, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.12.019>

HOSEINPOUR, Vahid *et al.* Surface modification of PES membrane via aminolysis and immobilization of carboxymethylcellulose and sulphated carboxymethylcellulose for hemodialysis. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 188, n. February, p. 37–47, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.106>

KÉBIR, Nasreddine *et al.* Chemically modified polysulfones for molecular imprinting. Synthesis and complexation with a fluorescent model template. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 73, n. 3, p. 531–539, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.003>

KRISHNAN, N. Nambi *et al.* Sulfonated poly(ether sulfone)/sulfonated polybenzimidazole blend membrane for fuel cell applications. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 46, n. 7, p. 1633–1641, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.03.005>

KRZYŻAK, Aneta *et al.* Selected tribological properties and vibrations in the base resonance zone of the polymer composite used in the aviation industry. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 6, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13061364>

KURTYKA, Pawel; RYLKO, Natalia. Quantitative analysis of the particles distributions in reinforced composites. **Composite Structures**, [s. l.], v. 182, n. September, p. 412–419, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.09.048>

L.COMPAGNINI, G.CALCAGNO, G.Foti. Structural modification of polymer films by ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section**, [s. l.], v. 65, n. 1–4, p. IN7, 413–422, 1992. Disponível em: <https://www-sciencedirect-com.proxy.lib.umich.edu/science/article/pii/0168583X92950775?via%3Dihub>

LAMM, Meghan E. *et al.* Plant oil-derived copolymers with remarkable post-polymerization induced mechanical enhancement for high performance coating applications. **Polymer**, [s. l.], v. 174, n. April, p. 170–177, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.072>

LEE, Seoyun *et al.* [ASAP] Highly Self-Healable Polymeric Blend Synthesized Using Polymeric Glue with Outstanding Mechanical Properties. **Macromolecules**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02359>

LI, Guifei *et al.* Self-Healing Supramolecular Self-Assembled Hydrogels Based on Poly(L-glutamic acid). **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 16, n. 11, p. 3508–3518, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01287>

LI, Jiao; LI, Baoxin; LIU, Mei. One-step synthesis of mannose-modified polyethyleneimine copolymer particles as fluorescent probes for the detection of Escherichia coli. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 280, n. June 2018, p. 171–176, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.018>

LI, Ping *et al.* The degradability and thermal properties of chiral polyamide-imides synthesized from several L-amino acids: Side group effects. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 147, n. November 2017, p. 267–273, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.021>

LI, Xin *et al.* Influence of polybenzimidazole main chain structure on H₂/CO₂ separation at elevated temperatures. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 461, p. 59–68, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.008>

LIN, Che Yu. Alternative Form of Standard Linear Solid Model for Characterizing Stress Relaxation and Creep: Including a Novel Parameter for Quantifying the Ratio of Fluids to Solids of a Viscoelastic Solid. **Frontiers in Materials**, [s. l.], v. 7, n. February, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00011>

LINDVIG, Thomas; MICHELSEN, Michael L.; KONTOGEOGRIS, Georgios M. A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 203, n. 1–2, p. 247–260, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00184-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00184-X)

MAITI, Sukumar; MANDAL, Braja K. Aromatic polyethers by nucleophilic displacement polymerization. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 12, n. 1–2, p. 111–153, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(86\)90007-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(86)90007-9)

MARTINS, Cátia *et al.* Creep and Stress Relaxation Behaviour of PLA-PCL Fibres - A Linear Modelling Approach. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 114, n. September, p. 768–775, 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.024>

MICHALJANIČOVÁ, I. *et al.* Regular pattern formation on surface of aromatic polymers and its cytocompatibility. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 370, p. 131–141, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.160>

MINNESOTA RUBBER AND QMR PLASTICS. **Online technical report, Section 5: Plastic & thermoplastic elastomer materials**. [S. l.: s. n.], 2003.

MOLNÁR, Gábor *et al.* Thermal degradation of chemically modified polysulfones. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 89, p. 410–417, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.031>

NAVARRO, R. F. Modelos Viscoelásticos Aplicáveis a Materiais Reais: uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 1–20, 2017. Disponível em: www.ufcg.edu.br

PARK, Eun Joo; LEE, Woo-hyung; BAE, Chulsung. Versatile Functionalization of Aromatic Polysulfones via Thiol-Ene Click Chemistry. [s. l.], p. 3237–3243, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pola.28210>

PATRA, Priyapatim; PATRA, Niladri; PAL, Sagar. Reverse swelling characteristics through changing the connectivity in a biopolymeric hydrogel based on glycogen and glycine. **Polymer Chemistry**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0PY00117A>

RAVVE, A. **Principles of Polymer Chemistry**. [S. l.: s. n.], 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4227-8>

REZAKAZEMI, Mashallah; SADRZADEH, Mohtada; MATSUURA, Takeshi. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 66, p. 1–41, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.11.002>

REZAKAZEMI, Mashallah; SADRZADEH, Mohtada; MATSUURA, Takeshi. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 66, p. 1–41, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.11.002>

ROMERO, Nathan A.; PARKER, Wallace O.; SWAGER, Timothy M. Functional, Redox-Responsive Poly(phenylene sulfide)-Based Gels. **Macromolecules**, [s. l.], v. 52, n. 21, p. 8256–8265, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01855>

SADIQ, Zubi *et al.* Friedel-Crafts reactions in aqueous media and their

synthetic applications. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 255, p. 26–42, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.103>

SALEHI, Hasan; SHAKERI, Alireza; RASTGAR, Masoud. Carboxylic polyethersulfone : A novel pH-responsive modifier in support layer of forward osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 548, n. August 2017, p. 641–653, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.044>

SERIES, Ester; ROUSH, William R; GILLIS, Herbert R. Organic Chemistry ©. [s. l.], n. 7, p. 8–12, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0471648736>

SHIRAI, Marianne Ayumi *et al.* Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 4112–4117, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.054>

SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, Kiemle J. David. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. [S. l.: s. n.], 2005. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87024-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87024-X)

SIMSEK, Esra Nur; AKDAG, Akin; CULFAZ-EMECEN, Zeynep. Modification of poly (ether sulfone) for antimicrobial ultra filtration membranes. [s. l.], v. 106, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.061>

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS. Udel ® P-1700. [s. l.], n. November 2000, 2017.

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS. **Udel PSU Design Guide**. [S. l.: s. n.], 2015.

SONG, Di *et al.* Polysulfone / sulfonated polysulfone alloy membranes with an improved performance in processing mariculture wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 304, p. 882–889, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.009>

SOUTIF, Jean Claude; BROSSE, Jean Claude. Chemical modification of polymers I. Applications and synthetic strategies. **Reactive Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 3–29, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(90\)90058-C](https://doi.org/10.1016/0923-1137(90)90058-C)

TOISERKANI, Hojjat *et al.* Functionalization of polysulfones by click chemistry. **Macromolecular Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 211, n. 22, p. 2389–2395, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/macp.201000245>

TRAD, Hager *et al.* Synthesis of a novel luminescent copolymer based on bisphenol A. **Polymer International**, [s. l.], v. 54, n. 9, p. 1314–1319, 2005. Disponível

em: <https://doi.org/10.1002/pi.1849>

TSHANGANA, Charmaine S. *et al.* Poly (ether) sulfone electrospun nanofibrous membranes embedded with graphene oxide quantum dots with antimicrobial activity. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 21, p. 26845–26855, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09080-w>

VÁZQUEZ, Elizabeth *et al.* Obtainment and characterization of hydrophilic polysulfone membranes by N-vinylimidazole grafting induced by gamma irradiation. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 1–19, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/POLYM12061284>

WANG, Dongsheng *et al.* Preparation and characterization of functional carboxylic polyethersulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 374, n. 1–2, p. 93–101, 2011a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.021>

WANG, Dongsheng *et al.* Preparation and characterization of functional carboxylic polyethersulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 374, n. 1–2, p. 93–101, 2011b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.021>

WILLIAMSON, Jill B *et al.* C-H Functionalization of Commodity Polymers Angewandte. **Angew.Chem.Int. Ed.**, [s. l.], v. 58, p. 8654–8668, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201810970>

YAN, Xiaoming *et al.* Quaternized poly(ether ether ketone) hydroxide exchange membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 375, n. 1–2, p. 204–211, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.046>

YANG, Chen Jen; JENEKHE, Samson A. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines. **Macromolecules**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 1180–1196, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma00108a054>

YANG, Pengfei *et al.* Surface hydrophobic modification of polymers with fluorodiazomethanes. **Materials Letters**, [s. l.], v. 210, p. 295–297, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.008>

ZHANG, Dan *et al.* Fabrication of antifouling and antibacterial polyethersulfone (PES)/ cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 549, n. December 2017, p. 350–356, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.034>

ZHANG, Jujia *et al.* A new high temperature polymer electrolyte membrane based on tri-functional group grafted polysulfone for fuel cell application. **Journal of**

Membrane Science, [s. l.], v. 572, n. August 2018, p. 496–503, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.035>

ZHANG, Yueyan *et al.* Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers (CHIPs). **Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 10, n. 30, p. 4078–4105, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9py00636b>

ZHAO, Changsheng *et al.* Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002>

**APÊNDICE A – EQUAÇÕES DOS MODELOS VISCOELÁSTICOS: SLS,
BURGERS E MAXWELL GENERALIZADO.**

Modelo SLS:

$$\sigma_T(t) = \varepsilon_0 E_1 e^{-\frac{E_1 t}{\eta_1}} + \varepsilon_0 E_{eq}$$

Modelo de Burgers:

$$\sigma_T(t) = \frac{\varepsilon_0}{A} \left[\left(\eta_1 - \frac{\eta_1 \eta_2}{E_2} r_1 \right) e^{-r_1 t} - \left(\eta_1 - \frac{\eta_1 \eta_2}{E_2} r_2 \right) e^{-r_2 t} \right]$$

$$\text{Onde: } r_1 = \frac{\left(\frac{\eta_1}{E_1} + \frac{\eta_1 + \eta_2}{E_2} \right) - A}{2 \frac{\eta_1 \eta_2}{E_1 E_2}}; \quad r_2 = \frac{\left(\frac{\eta_1}{E_1} + \frac{\eta_1 + \eta_2}{E_2} \right) + A}{2 \frac{\eta_1 \eta_2}{E_1 E_2}}$$

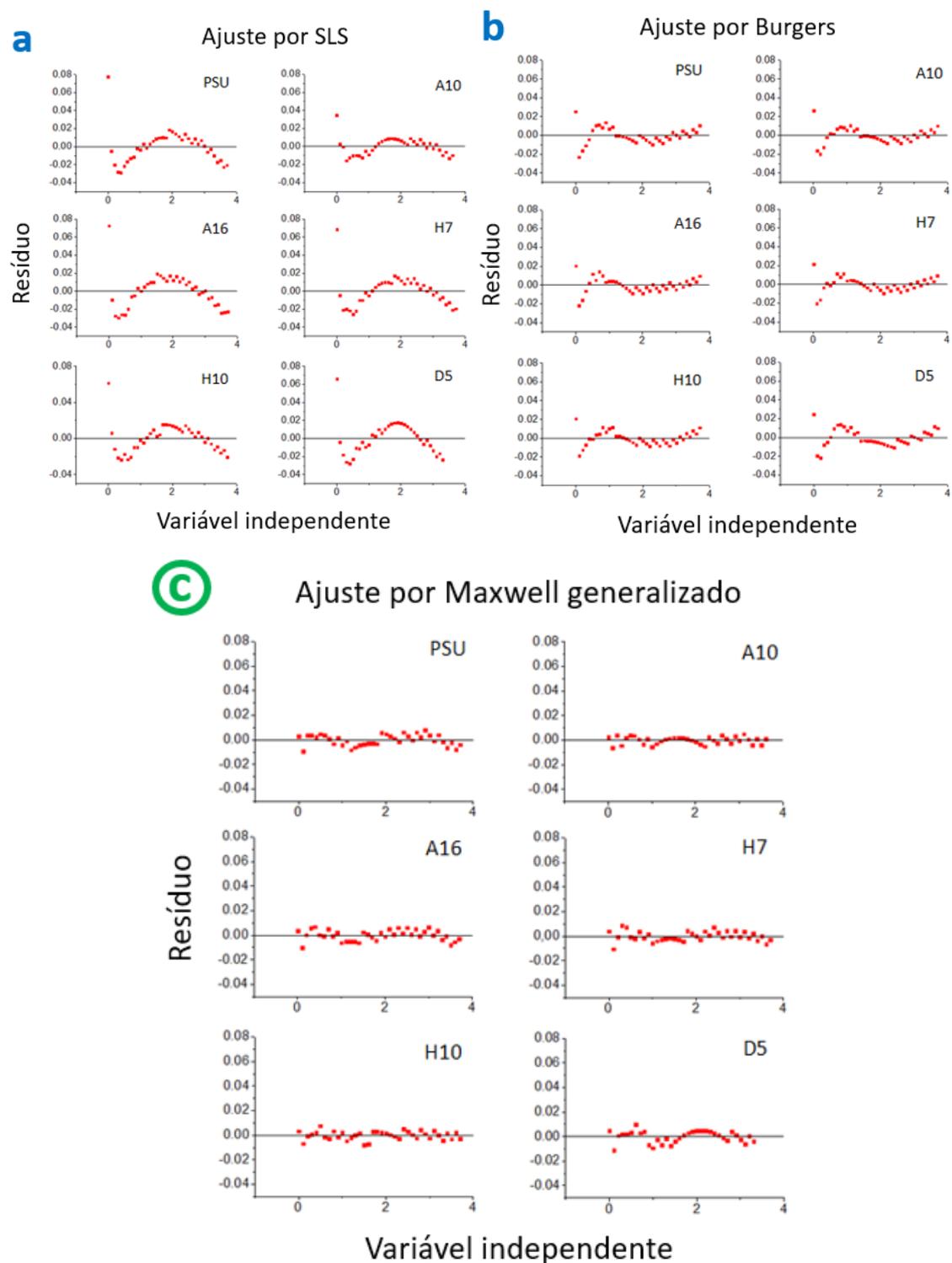
$$\text{E; } \quad A = \sqrt{\left(\frac{\eta_1}{E_1} + \frac{\eta_1}{E_2} + \frac{\eta_2}{E_2} \right)^2 - 4 \frac{\eta_1 \eta_2}{E_1 E_2}}$$

Modelo generalizado de Maxwell (duas unidades viscoelásticas):

$$\sigma_T(t) = \varepsilon_0 E_1 e^{-\frac{E_1 t}{\eta_1}} + \varepsilon_0 E_2 e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} + \varepsilon_0 E_{eq}$$

Onde σ_T é a tensão total, ε_0 é a deformação inicial causada pela tensão aplicada. E_1 e E_2 são os módulos de relaxação (elástico, representado no modelo mecânico pela mola) dos componentes e E_{eq} é o de equilíbrio. O componente η é o viscoso (representado no modelo mecânico pelo amortecedor).

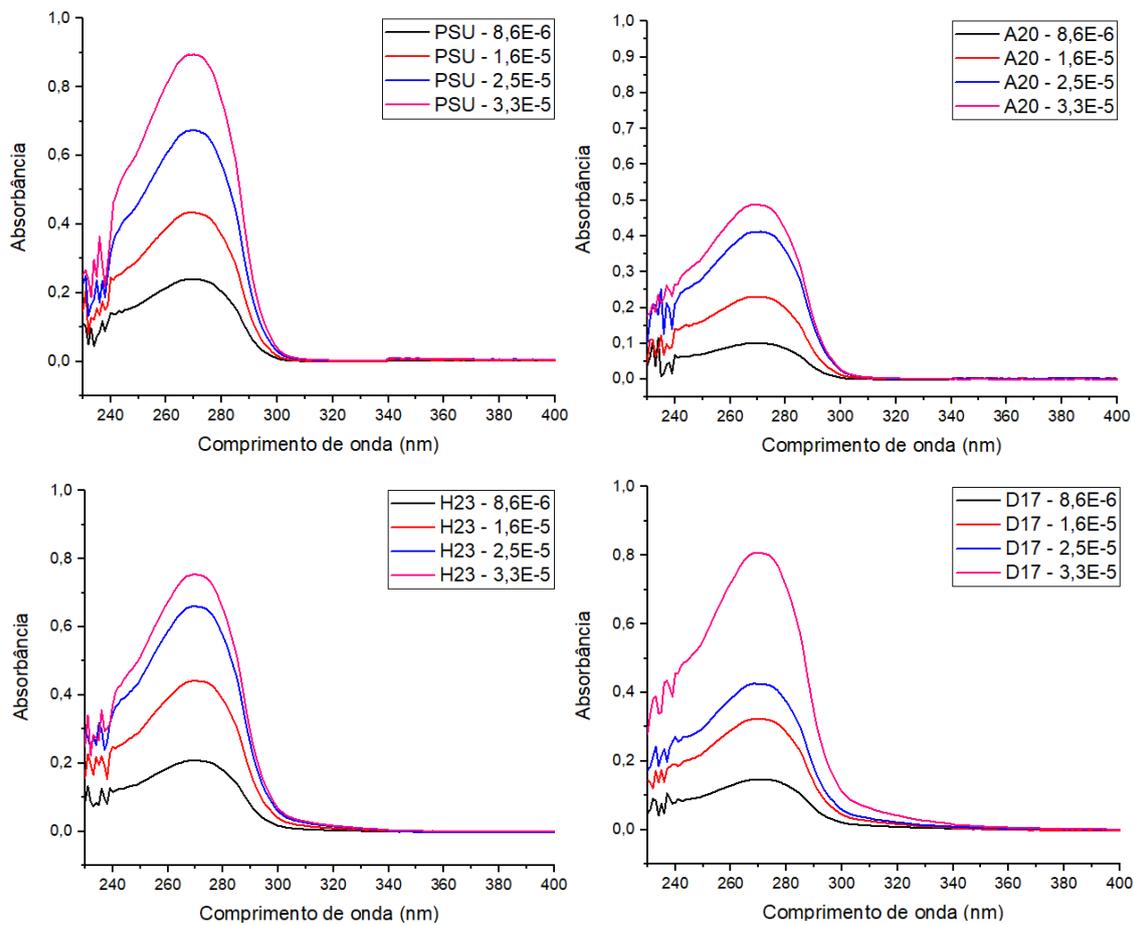
APÊNDICE B – GRÁFICOS DE RESÍDUO PARA OS AJUSTES DAS CURVAS DE RELAXAMENTO DE TENSÃO AOS MODELOS: A) SLS, B) BURGERS E C) MAXWELL GENERALIZADO (COM DUAS UNIDADES VISCOELÁSTICAS).



APÊNDICE C – PARÂMETROS OBTIDOS PELO AJUSTE AO MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO A PARTIR DE TESTES DE RELAXAMENTO PARA PSU E DERIVADOS. OS VALORES DE R²SÃO MOSTRADOS À DIREITA.

Amostra	E ₁	E ₂	η ₁	η ₂	E _{eq}	SLS R ²	Burgers R ²	Maxwell gener. R ²
PSU-1	13,1	53,8	13,8	180,2	1565,9	0,992	0,999	0,999
PSU-2	17,1	46,8	13,8	101,9	1453,8	0,980	0,995	0,999
PSU-3	20,0	51,0	11,3	135,0	1553,6	0,978	0,996	0,999
Média	16,7	50,5	13,0	139,0	1524,4	----	----	----
Desvio	3,5	3,5	1,5	39,3	61,5	----	----	----
A10%-1	15,7	51,8	2,5	96,7	1406,2	0,988	0,997	0,998
A10%-2	10,7	47,9	2,8	130,8	1499,1	0,993	0,998	0,999
A10%-3	17,9	45,6	2,9	119,7	1463,3	0,976	0,996	0,999
Média	14,8	48,4	2,7	115,7	1456,2	----	----	----
Desvio	3,7	3,1	0,2	17,4	46,9	----	----	----
A16%-1	21,0	34,4	3,4	60,2	1612,1	0,972	0,995	0,997
A16%-2	15,2	32,2	3,5	59,7	1672,2	0,986	0,997	0,998
A16%-3	20,0	39,9	3,0	78,1	1689,7	0,970	0,996	0,999
Média	18,7	35,5	3,3	66,0	1658,0	----	----	----
Desvio	3,1	4,0	0,3	10,5	40,7	----	----	----
H7%-1	16,8	40,6	2,7	85,7	1272,3	0,979	0,996	0,999
H7%-2	15,3	40,9	1,9	89,7	1332,7	0,977	0,994	0,999
H7%-3	12,8	31,2	1,9	86,4	1164,8	0,971	0,995	0,998
Média	14,9	37,6	2,2	87,3	1256,6	----	----	----
Desvio	2,0	5,5	0,5	2,2	85,1	----	----	----
H10%-1	17,7	44,1	3,1	97,7	1259,8	0,981	0,996	0,999
H10%-2	16,8	51,9	3,7	149,6	1237,9	0,985	0,998	0,999
H10%-3	16,0	46,1	3,4	123,0	1229,7	0,985	0,998	0,999
Média	16,8	47,4	3,4	123,4	1242,5	----	----	----
Desvio	0,9	4,1	0,3	26,0	15,5	----	----	----
D5%-1	20,9	55,7	3,3	130,4	1652,1	0,980	0,996	0,999
D5%-2	21,6	52,3	3,6	120,5	1490,7	0,979	0,996	0,999
D5%-3	19,5	56,7	3,8	120,6	1725,4	0,987	0,998	0,999
Média	20,7	54,9	3,6	123,8	1622,7	----	----	----
Desvio	1,1	2,3	0,2	5,7	120,1	----	----	----

APÊNDICE D – ESPECTROS DE UV-VIS



APÊNDICE E – GRÁFICOS OBTIDOS POR ANÁLISES DE SLS

