

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE *N*- (4-iodo-1,3-  
difenilbutil)acrilamida**

**Chun Te Huang**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, setembro de 2018

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE *N*-(4-iodo-1,3-  
difenilbutil)acrilamida**

**Chun Te Huang**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, setembro de 2018

**Dedicatória**

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus, minha família, namorada, orientador e os membros do laboratório K-215. Dedico esta conquista a todos que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim me apoiando.

子曰：「夫仁者，己欲立而立人，己欲達而達人。  
能近取譬，可謂仁之方也已。」

"Quanto ao homem bom: o que deseja alcançar para si ele ajuda os outros a alcançar; o que deseja obter para si ele possibilita que os outros obtenham - a habilidade de simplesmente tomar as próprias aspirações como guia é a receita da bondade."

Confúcio (Analectos, 6.21)

### **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, que iluminou o meu caminho durante esta longa jornada.

A toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

À minha namorada, Stephanie Madeira Pedroso, que de forma especial e carinhosa me deu coragem necessária, ajudando a superar todos os momentos de dificuldades.

Ao meu professor orientador, Cesar Liberato Petzhold, por seus ensinamentos, paciência, confiança e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

A todos os membros do laboratório K-215 que de alguma forma me auxiliaram e apoiaram, em especial ao professor Douglas Gamba e à Grasiela Gheno.

**Lista de trabalhos gerados****Resumo em eventos:**

Chun Te Huang, Douglas Gamba, Cesar Liberato Petzhold; **Synthesis of Copolymer of Aromatic Acrylamide and Styrene via Iodide Mediated Radical Polymerization**; 46<sup>th</sup> World Chemistry Congress (IUPAC); at WTC Convention Center (São Paulo, Brazil) from 09 July to 14 July, 2017.

Chun Te Huang, Douglas Gamba, Cesar Liberato Petzhold; **Síntese e Modificação Funcional de Copolímeros de Acrilamida Aromática**; 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímero (CBPol); Centro de Eventos Hotel Majestic (Águas de Lindóia, Brasil) de 22 de outubro a 26 de outubro, 2017.

## Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	4
2.1	Polimerização Radicalar Controlada.....	4
2.1.1	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP).....	5
2.1.2	Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP).....	5
2.1.3	Transferência de Cadeia Reversível por Adição-Fragmentação (RAFT).....	6
2.1.4	Polimerização por Transferência de Iodo (ITP).....	7
2.2	Pós-Modificação de Polímeros.....	9
2.3	Polimerização Radicalar de Monômeros Vinílicos Funcionalizados.....	10
2.4	Poliacrilamidas Modificadas Hidrofobicamente.....	12
3	Parte Experimental.....	14
3.1	Metodologias para caracterizações.....	14
3.1.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	14
3.1.2	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).....	14
3.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	14
3.1.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	15
3.1.5	Cromatografia a Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrômetria de Massas com Analisador de Tempo de Voo (UHPLC-QTOF-MS).....	15
3.2	Síntese.....	15
3.2.1	Síntese da <i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM).....	15
3.2.2	Polimerização Radicalar da NIAM.....	16
3.2.3	Copolimerização Radicalar da NIAM.....	16
3.2.3.1	Procedimento Geral.....	17
3.2.3.2	Investigação da Copolimerização de NIAM com Acrilamida.....	17
3.2.3.2.1	Iniciação Redox.....	17

3.2.3.2.2	Iniciação Térmica.....	18
3.2.3.3	Síntese dos copolímeros de NIAM via Reação de Ritter .....	18
3.2.4	Síntese de <i>N</i> -(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida (NOHAM) .....	20
3.2.5	Polimerização Radicalar de NOHAM .....	21
3.2.6	Copolimerização Radicalar de NOHAM.....	21
4	Resultados e Discussão.....	22
4.1	Síntese de <i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) .....	22
4.2	Polimerização Radicalar de NIAM .....	26
4.3	Copolimerização Radicalar de NIAM com Comonômeros Vinílicos.....	34
4.3.1	Copolimerização de <i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Acrilonitrila (AN) 35	
4.3.2	Copolimerização de <i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Metacrilato de Metila (MMA).....	37
4.3.3	Copolimerização de <i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Estireno (SM)..	41
4.3.4	Copolimerização de <i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Acrilamida (AM) 54	
4.3.5	Copolimerização Radicalar de NIAM e Modificação Química através Reação de Ritter 60	
4.4	Síntese de <i>N</i> -(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida (NOHAM) .....	63
4.5	(Co)polimerização Radicalar de <i>N</i> -(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida (NOHAM) .....	66
5	Conclusão .....	69
6	Referências Bibliográficas.....	71
7	Anexos.....	76
7.1	Anexo I.....	76
7.1.1	Introdução .....	76
7.1.2	Metodologia.....	76



7.1.3 Resultados e Discussões .....	76
7.2 Anexo II.....	79
7.2.1 Introdução .....	79
7.2.2 Metodologia.....	79
7.2.3 Resultados e Discussões .....	79

## Lista de Figuras

Figura 1. Exemplificação de copolímeros com arquiteturas moleculares bem definidas. ....	2
Figura 2. Representação esquemática de métodos de graftização (a) <i>grafting-onto</i> , (b) <i>grafting-through</i> , and (c) <i>grafting-from</i> . Adaptada de Guerra, E.S., Lima, E.V. [35]. ....	10
Figura 3. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do composto NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).....	22
Figura 4. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN do composto NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz). ....	23
Figura 5. Espectro de HSQC do composto NIAM ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	24
Figura 6. Termograma da NIAM (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	25
Figura 7. Curva de DSC da NIAM (1. Aquecimento, 20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	26
Figura 8. Cromatograma no UHPLC-QTOF-MS dos analitos da reação CTH42. ....	27
Figura 9. Espectro de $^1\text{H}$ RMN da reação CTH42 polímero de NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz).....	29
Figura 10. Cromatograma da reação CTH42 do homopolímero de NIAM (THF, 1 mL/min). ....	30
Figura 11. Espectro de $^1\text{H}$ RMN da reação CTH04 homopolímero de NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz). .....	31
Figura 12. Cromatograma da reação CTH04 homopolímero de NIAM (THF, 1 mL/min). ....	32
Figura 13. Termograma do homopolímero da NIAM (CTH04) com taxa de 20 °C/min. ....	33
Figura 14. Curva de DSC do homopolímero da NIAM (2. aquecimento, 20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	34
Figura 15. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do copolímero NIAM e AN ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz). ....	35
Figura 16. Termograma do copolímero da NIAM e AN (CTH08) (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	36
Figura 17. Curva de DSC do copolímero da NIAM e AN (CTH08) (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	37
Figura 18. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do copolímero NIAM e MMA ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz). ....	38
Figura 19. Cromatograma do copolímero de NIAM e MMA (THF, 1 mL/min). ....	39
Figura 20. Termograma do copolímero da NIAM e MMA (CTH09) (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	40
Figura 21. Curva de DSC do copolímero da NIAM e MMA (CTH09) (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	41
Figura 22. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do copolímero NIAM e SM (CTH10) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).....	42
Figura 23. Cromatograma do copolímero de NIAM e SM (THF, 1 mL/min). ....	43
Figura 24. Curva de comportamento da polimerização da reação CTH10. ....	44
Figura 25. Curva de $\ln([M]_0/[M])$ vs tempo da reação CTH10. ....	45
Figura 26. Cromatogramas do copolímero CTH10 com o decorrer do tempo (THF, 1 mL/min). ....	46
Figura 27. Curva de massa molar numérica média do copolímero CTH10 em função da conversão. .....	47

Figura 28. Espectros de $^1\text{H}$ RMN dos copolímeros CTH10, CTH11, CTH12 e CTH13. ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz). .....	50
Figura 29. Cromatogramas dos copolímeros CTH10, CTH11, CTH12 e CTH13 (THF, 1 mL/min). .....	51
Figura 30. Curva de %molar de NIAM contra %molar dos copolímeros CTH10, CTH12 e CTH13. ....	52
Figura 31. Termograma do copolímero da NIAM e SM (CTH10) (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). .....	53
Figura 32. Curva de DSC do copolímero da NIAM e SM (CTH10) (20 °C/min, $\text{N}_2$ ). ....	54
Figura 33. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do copolímero NIAM e AM ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz). .....	55
Figura 34. Cromatograma do copolímero de NIAM e AM ( $\text{NaNO}_3$ 0,1 M, 0,5 mL/min). ....	56
Figura 35. Termograma do copolímero da NIAM e AM (CTH07) com taxa de 20 °C/min. ....	57
Figura 36. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do copolímero de AN e SM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz). .....	61
Figura 37. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do copolímero (CTH35) de AN e SM modificado ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400MHz). .....	62
Figura 38. Cromatogramas dos copolímeros CTH34 e CTH35 (THF, 1 mL/min). ....	63
Figura 39. Espectro de $^1\text{H}$ RMN do composto NOHAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz). .....	64
Figura 40. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN do composto NOHAM ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz). ....	65
Figura 41. Espectro de HSQC do composto NOHAM ( $\text{CDCl}_3$ ). ....	66
Figura 42. Espectros de $^1\text{H}$ RMN do copolímero CTH40 e CTH41 de NOHAM e AM ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz). .....	67

**Lista de Esquemas**

Esquema 1. Síntese de compostos <i>N</i> -(4-iodo-1,3-diarilbutil)acetamidas. Adaptada de Huang <i>et al.</i> [17]. .....	2
Esquema 2. Mecanismo de ATRP. Adaptada de Matyjaszewski, K., Xia, J. [27]. .....	5
Esquema 3. Equilíbrio de ativação-desativação na NMP. (a) Sistema de iniciação bicomponente; (b) sistema de iniciação monocomponente. Adaptado de Nicolas <i>et al.</i> [28]. .....	6
Esquema 4. Mecanismo de polimerização RAFT. Adaptado de Moad, G. <i>et al.</i> [29]. .....	7
Esquema 5. Etapas fundamentais de ITP. Adaptada de David, G. <i>et al.</i> [30]. .....	8
Esquema 6. Reação de Ritter com exemplos clássicos. Esquema de Guérinot <i>et al.</i> [39]. .....	11
Esquema 7. Reação de Ritter do estireno com acrilonitrila. ....	15
Esquema 8. Copolimerização de (a) NIAM com diferentes comonômeros. ....	16
Esquema 9. Síntese do copolímero de NIAM via reação de Ritter. ....	19
Esquema 10. Síntese de NOHAM a partir da NIAM. ....	20
Esquema 11. Possíveis produtos formados na reação de NIAM com AIBN. ....	28
Esquema 12. Mecanismo da reação de polimerização de NIAM e SM por transferência de iodo. ....	48

**Lista de Tabelas**

Tabela 1. Homopolimerização de NIAM em diversas condições reacionais.....	16
Tabela 2. Condições de copolimerização de NIAM com monômeros vinílicos. ....	17
Tabela 3. Condições reacionais da copolimerização de NIAM e acrilamida.....	18
Tabela 4. Dados dos sistemas de modificação química do CTH34. ....	20
Tabela 5. Dados das condições reacionais de polimerização.....	21
Tabela 6. Dados de composição, massa molar numérica média ( $M_n$ ) e dispersidade ( $\mathcal{D}$ ) dos copolímeros de NIAM e SM. ....	49
Tabela 7. Dados dos sistemas de polimerização de NIAM e AM.....	58
Tabela 8. Dados dos sistemas de polimerização de AM e monômeros hidrofóbicos. ....	68

**Abreviaturas**

$^{13}\text{C}$ RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$
$^1\text{H}$ RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$
AIBN	Azobisisobutironitrila
AM	Acrilamida
AN	Acrlonitrila
ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (do inglês <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> )
$\text{CDCl}_3$	Clorofórmio Deuterado
CRP	Polimerização Radicalar Controlada (do inglês <i>Controlled Radical Polymerization</i> )
$\text{D}_2\text{O}$	Água Deuterada
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- $d_6$	Dimetilsulfóxido Deuterado
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
HSQC	Espectroscopia de Coerência Heteronuclear de Simple Quantum (do inglês <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy</i> )
ITP	Polimerização por Transferência de Iodo (do inglês <i>Iodine Transfer Polymerization</i> )
MeOH	Metanol
MMA	Metacrilato de Metila
NIAM	<i>N</i> -(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida
NMP	Polimerização Mediada por Nitróxido (do inglês <i>Nitroxide-Mediated Polymerization</i> )
NOHAM	<i>N</i> -(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida
PAMMHM	Poliacrilamidas Hidrolisadas e Modificadas Hidrofobicamente

PPM	Pós-Modificação de Polímeros (do inglês <i>Post-Polymerization Modification</i> )
PTSA	Ácido p-toluenossulfônico
RAFT	Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (do inglês <i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i> )
SAN	Copolímero de Estireno e Acrilonitrila
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (do inglês <i>Size-Exclusion Chromatography</i> )
SM	Estireno
TGA	Termogravimetria (do inglês <i>Thermogravimetric analysis</i> )
THF	Tetrahidrofurano
UHPLC-QTOF-MS	Cromatografia a Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrômetro de Massas com Analisador de Tempo de Voo (do inglês <i>Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry</i> )

## Resumo

Atualmente existe um número limitado de estudos de poliacrilamidas aromáticas. Dentre as possibilidades de desenvolvimento tecnológico neste segmento, o monômero *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) permitiu ampliar a versatilidade na construção de macromoléculas. No presente estudo, foram sintetizados e caracterizados polímeros à base da NIAM. Inicialmente realizou-se a homopolimerização radicalar da NIAM com iniciador AIBN levando a formação de um polímero com dispersidade de 1,1 e transição vítrea em torno de 20 °C, porém com baixos rendimentos. A copolimerização da NIAM com diversos monômeros vinílicos, como estireno, metacrilato de metila, acrilonitrila e acrilamida ampliou a possibilidade de obtenção de novos materiais e sugeriram que a polimerização pode ocorrer pelo mecanismo radicalar por transferência de iodo. Além disso, a presença de um grupo iodo na NIAM permite obter outros compostos, como a *N*-(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida (NOHAM) e seus respectivos polímeros, aumentando assim o leque de opções de poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente.



## Abstract

Currently there are a limited number of studies on aromatic polyacrylamides. Among the possibilities of technological development in this field, *N*-(4-iodo-1,3-diphenylbutyl)acrylamide (NIAM) is a potential monomer to obtain a new class of materials. In the present study, polymers based on NIAM were synthesized and characterized. Initially, radical homopolymerization of NIAM was carried out using AIBN as initiator leading to a polymer with dispersity of 1.1 and glass transition at around 20 °C, however with low yields. Copolymerization of NIAM with vinyl monomers as styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile and acrylamide were performed and was suggested that the polymerization may occur by Iodine Transfer Polymerization. The iodine-functionalized monomer NIAM allows obtaining other compounds such as *N*-(4-hydroxy-1,3-diphenylbutyl) acrylamide (NOHAM) and their respective polymers increasing the range of hydrophobically modified polyacrylamide.

# 1 INTRODUÇÃO

O advento de Polimerização Radicalar Controlada (CRP), especialmente técnicas como a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP), a Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP), a Transferência de Cadeia Reversível por Adição-Fragmentação (RAFT) e a Polimerização por Transferência de Iodo (ITP), abriram um novo caminho para preparação de polímeros com arquiteturas moleculares bem definidas em condições brandas [1,2]. Essas técnicas diferem entre si pelo método de geração de radicais e são controladas por terminação reversível ou transferência reversível [3]. Além disso, o progresso em CRP permitiu a síntese de polímeros com massas molares controladas, estreita dispersidade e com diferentes funcionalidades terminais [4,5].

A presença de grupos funcionais nos polímeros preparados pela CRP torna possível a construção de diversas morfologias (Figura 1), incluindo copolímeros em bloco, estrela, gradiente e grafitizado [3,4,6]. Sordi *et al.* relataram a síntese de copolímeros em bloco com base no monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila com potencial aplicação em materiais modificados, obtido através do grupo episulfeto [7]. Os copolímeros em bloco são polímeros que possuem segmentos de sua cadeia composto por diferentes monômeros. Estes tipos de copolímeros têm potencial para gerar produtos que podem agregar as propriedades desejáveis de dois ou mais homopolímeros [3,8]. Um copolímero estrela é considerado uma micela unimolecular, que possui alta densidade de funcionalidade terminal, baixa viscosidade e demonstra propriedades diferenciadas em uma variedade de aplicações em comparação com seus análogos lineares [9-11]. Investigações experimentais mostraram que o copolímero gradiente de metacrilato de metila e dimetilsiloxano apresentou uma faixa ampla de transição vítrea localizada entre as temperaturas de transição vítrea dos respectivos homopolímeros. Além disso, esses copolímeros gradiente apresentaram o módulo de Young próximo do copolímero aleatório de composição comparável, mas o copolímero gradiente apresentou maior resistência mecânica [12,13]. De uma maneira geral, os copolímeros grafitizados são mais termoestáveis do que seus respectivos homopolímeros [14].

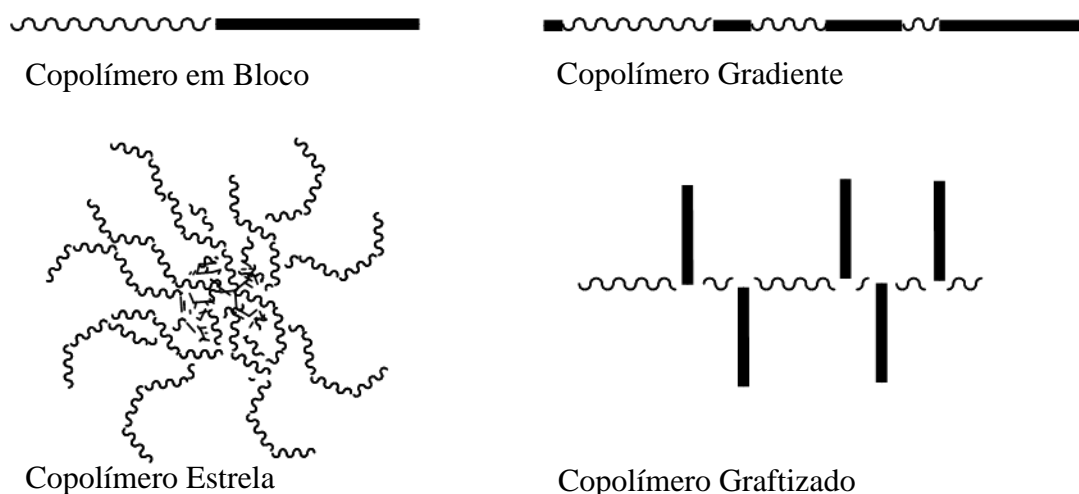
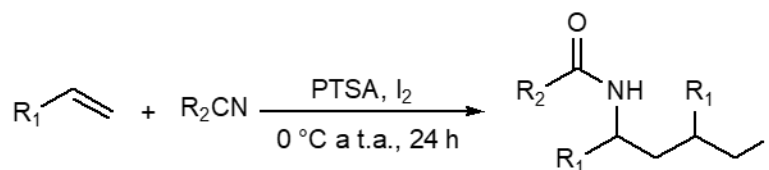


Figura 1. Exemplificação de copolímeros com arquiteturas moleculares bem definidas.

A técnica de pós-modificação de polímeros (PPM) por enxerto ou graftização apresenta grande importância para obtenção de copolímeros com novas propriedades, pois estes permitem diversas variações estruturais como composição, comprimento da ramificação e espaçamento entre ramificações [15].

Assim, a combinação da versatilidade da CRP e PPM causou um grande impacto em termos do avanço na química de polímeros e revolucionou o desenvolvimento de reações orgânicas em níveis macromoleculares [16].

Em 2012 Huang *et al.* [17] descreveram a síntese de uma nova série de compostos *N*-(4-iodo-1,3-diarilbutil)acetamidas (Esquema 1) através da reação de Ritter. A reação de Ritter apresenta alta eficiência e simplicidade para produzir amidas secundárias promovida pela reação de nitrilas com alcenos ou álcoois [18].



Esquema 1. Síntese de compostos *N*-(4-iodo-1,3-diarilbutil)acetamidas. Adaptada de Huang *et al.* [17].

O composto *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida ( $R_1$ =fenila;  $R_2$ =vinil) foi sintetizado pela dimerização cabeça-cauda do estireno, catalisado pelo ácido *p*-toluenossulfônico, mediado por iodo na presença de acrilonitrila [17]. O emprego desta acrilamida aromática torna-se interessante por apresentar grupo potencialmente polimerizável e iodo na sua estrutura molecular. A presença deste último grupo funcional permite a obtenção de diversos macromônmeros pela rota de substituição nucleofílica. Essas reações de substituição nucleofílica são de ampla utilidade sintética, pois podem envolver diversas combinações de reagentes [19].

Além disso, o limitado número de poliacrilamidas aromáticas encontradas na literatura, faz com que o desenvolvimento de polímeros à base de *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (ainda não estudadas) tenha potencial tecnológico e permite ampliar a versatilidade da construção de macromoléculas com propriedades diferenciadas. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de polímeros derivados de *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM), uma acrilamida hidrofóbica contendo um grupo funcional iodo e a sua posterior modificação química.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA

Nas últimas décadas, a polimerização radicalar se tornou um dos processos mais importantes para preparação de polímeros, resultando em diversas aplicações industriais, assim como contribuiu significativamente para o desenvolvimento do atual estado da arte [20,21]. Entretanto, o controle da polimerização e a síntese de macromoléculas com arquiteturas moleculares bem definidas não tinha sido alcançada devido às limitações do processo radicalar convencional [21]. O progresso no desenvolvimento de polimerização radicalar controlada permitiu a preparação de polímeros bem definidos com controle da massa molar, dispersidade, composição e funcionalidade terminal. Este processo é denominado de polimerização radicalar controlada e possibilitou a construção de materiais altamente específicos [22].

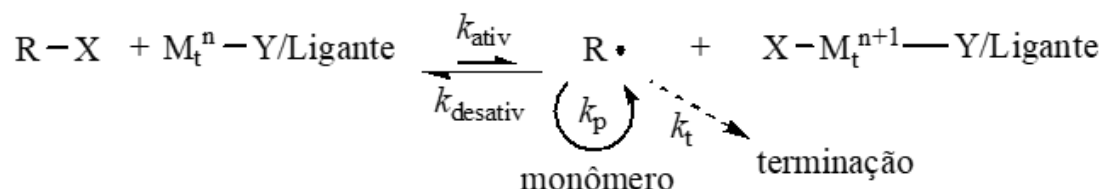
Polímeros com funcionalidade terminal encontram uma ampla gama de aplicações. Um dos métodos de preparação de polímeros com funcionalidade terminal é através do uso de iniciadores funcionalizados [23]. Entre os métodos de iniciação química, destacam-se a decomposição térmica e as reações de oxirredução. Na decomposição térmica, ocorre a cisão homolítica de uma ligação covalente fraca na molécula do iniciador e a espécie ativa formada reage imediatamente com o monômero, gerando um radical livre que inicia a polimerização. As reações de iniciação por oxirredução podem ser realizadas a temperaturas mais baixas, pela decomposição de peróxidos, hidroperóxidos, perésteres e azocompostos na presença de agentes redutores (são comumente usados sais ferrosos ou tiosulfato de potássio) [24].

A polimerização radicalar controlada difere do processo convencional pelo tempo de vida útil dos radicais propagantes causada pela ocorrência de terminação bimolecular (combinação e/ou desproporção). As polimerizações radicalares controladas foram alcançadas minimizando a terminação bimolecular normal e prolongando o tempo de vida das espécies radicalares, através da introdução de estados dormentes para a espécie de propagação [3].

Há um esforço contínuo para explorar as possibilidades sintéticas de polimerização controlada e o número de métodos de CRP desenvolvidos tem sido crescente destacando-se principalmente as técnicas ATRP, NMP, RAFT e ITP [25,26].

### 2.1.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP)

O nome ATRP origina-se da etapa de transferência de átomo, que é a principal reação elementar responsável pelo crescimento uniforme das cadeias poliméricas. Um mecanismo geral para a ATRP é mostrado no Esquema 2. Os radicais, ou as espécies ativas, são gerados através de um processo redox reversível catalisado por um complexo de metal de transição ( $M_t^n$ -Y/Ligante, onde Y pode ser outro ligante ou o contra íon) que sofre oxidação com abstração concomitante de um átomo de (pseudo)halogênio, X, de uma espécie dormente, RX. Esse equilíbrio está deslocado no sentido das espécies dormentes e a polimerização ocorre somente a partir das espécies radicalares ativas, semelhante a uma polimerização radicalar convencional, com a mesma constante de velocidade de propagação, porém em baixas concentrações. Reações de terminação também ocorrem na ATRP, principalmente através de combinação e desproporção. No entanto, em uma ATRP bem controlada, pequenas frações das cadeias poliméricas são submetidas à terminação. Uma ATRP com êxito terá não apenas uma pequena proporção de cadeias terminadas, mas também um crescimento uniforme de todas as cadeias, o que é alcançado através de iniciação rápida e rápida desativação reversível [27].

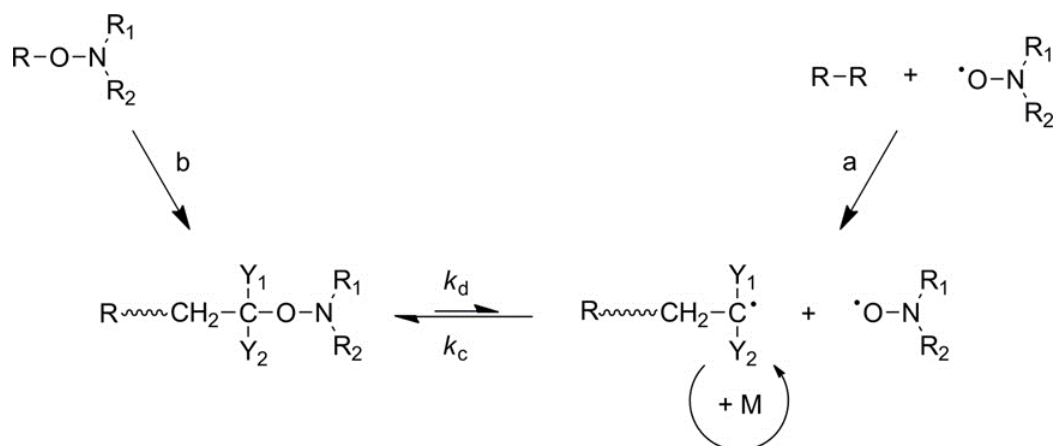


Esquema 2. Mecanismo de ATRP. Adaptada de Matyjaszewski, K., Xia, J. [27].

### 2.1.2 Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP)

O NMP é baseado em um mecanismo de terminação reversível do (macro)radical propagante e o nitróxido, que atua como um agente de controle, produzindo uma (macro)alcoxiamina como a espécie predominante. Esta funcionalidade dormente gera novamente o radical propagante e o nitróxido por uma simples clivagem homolítica sob ação da temperatura. Quando o nitróxido é criteriosamente escolhido, é estabelecido um equilíbrio entre as espécies dormentes e ativas, denominado de equilíbrio ativação-desativação (Esquema 3). Este equilíbrio apresenta a vantagem de ser um processo puramente térmico, e não há necessidade do

uso de catalisador. A cinética de polimerização é governada por este equilíbrio de desativação-ativação (com  $K = k_d/k_c$ , constante de equilíbrio ativação-desativação) e o efeito do radical persistente [28].

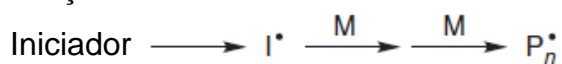


Esquema 3. Equilíbrio de ativação-desativação na NMP. (a) Sistema de iniciação bicomponente; (b) sistema de iniciação monocomponente. Adaptado de Nicolas *et al.* [28].

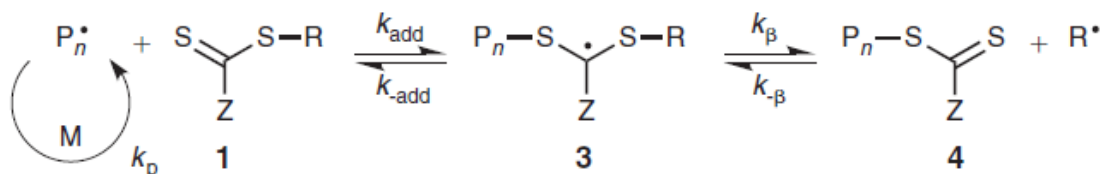
### 2.1.3 Transferência de Cadeia Reversível por Adição-Fragmentação (RAFT)

A característica chave do mecanismo de polimerização RAFT é a sequência de equilíbrio de adição-fragmentação, como mostrado no Esquema 4. A iniciação e a terminação por combinação ocorrem como na polimerização radicalar convencional. Nos estágios iniciais da polimerização, a adição de um radical propagante ( $P_n^\bullet$ ) ao composto tiocarbônico [ $RSC(Z)=S$ , **1**] seguido de fragmentação do radical intermediário fornece um composto polimérico tiocarboníltio [ $P_nS(Z)C=S$ , **4**] e um novo radical ( $R^\bullet$ ). A reação deste radical ( $R^\bullet$ ) com o monômero forma um novo radical propagante ( $P_m^\bullet$ ). O rápido equilíbrio entre os radicais propagantes ativos ( $P_n^\bullet$  e  $P_m^\bullet$ ) e os compostos poliméricos tiocarboníltio dormentes **4** fornece uma probabilidade igual para que todas as cadeias cresçam e permite a produção de polímeros de dispersidade estreita. Quando a polimerização está completa, a maioria das cadeias retém o grupo terminal tiocarboníltio e podem ser isoladas como materiais estáveis [29].

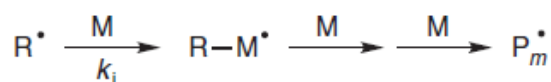
Iniciação



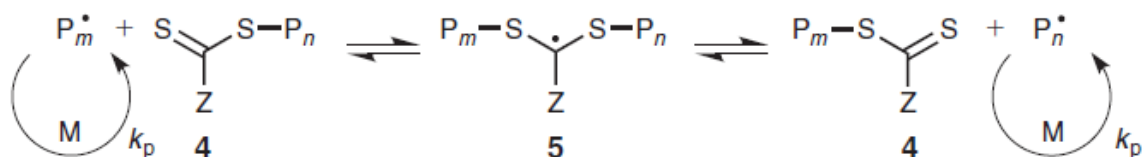
Transferência de cadeia reversível



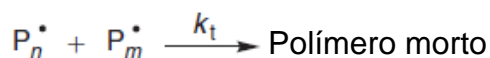
Reniciação



Equilíbrio de cadeias poliméricas



Terminação



Esquema 4. Mecanismo de polimerização RAFT. Adaptado de Moad, G. *et al.* [29].

#### 2.1.4 Polimerização por Transferência de Iodo (ITP)

A síntese de polímeros bem definidos pelo método de ITP tem sido empregado com sucesso devido a simplicidade do sistema orgânico e a versatilidade dos agentes de transferência de cadeia [30].

O mecanismo de ITP, apresentado no Esquema 5, pode ser descrito da seguinte forma. O radical de iniciação,  $\text{A}^{\bullet}$ , gerado por decomposição térmica de um iniciador convencional (a) (tal como AIBN), adiciona-se ao monômero M e o radical resultante se propaga (b). A troca de iodo do agente de transferência, R-I, para o radical de propagação,  $\text{P}^{\bullet}_n$ , resulta na formação do polímero de iodeto de alquila,  $\text{P}_n\text{-I}$ , e um novo radical de iniciação,  $\text{R}^{\bullet}$  (c). Diferenças na

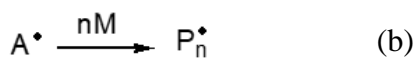


estabilidade dos reagentes e produtos envolvidos na etapa **c** podem resultar na mudança abrupta do equilíbrio para a direita ( $K_{(c)} > 1$ ) ou para a esquerda ( $K_{(c)} < 1$ ). Portanto, quando a estrutura de R se assemelha com a do radical propagante, a etapa de transferência é quase termodinamicamente neutra ( $K_{(c)} = 1$ ). Agentes de transferência com  $K_{(c)} > 1$  são preferidos para gerar as cadeias poliméricas dormentes no início do processo. Agentes de transferência  $K_{(c)} < 1$  resultariam em uma geração lenta de novas cadeias poliméricas ao longo de todo o processo, ampliando a distribuição da massa molar. No passo **d**, a espécie  $R^\bullet$  gerada a partir do iodeto de alquila, ou  $P_n^\bullet$ , adiciona-se a uma unidade monomérica e propaga-se. O processo de troca descrito na etapa **e** é termodinamicamente neutro porque as cadeias de propagação  $P_n$  e  $P_m$  apresentam estrutura similar (é a chamada reação de transferência degenerativa cuja constante de equilíbrio  $K_{(e)}$  vale 1). Como em qualquer processo radicalar, a terminação ocorre também na polimerização ITP (etapa **f**). Minimizar a etapa de terminação continua sendo essencial para manter um bom controle da polimerização. Idealmente na ITP, para obter polímero com uma distribuição de massa molar estreita, a taxa de troca deve ser maior que a da propagação [30].

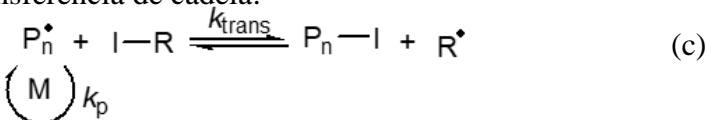
Decomposição de iniciador ( $A_2$ )



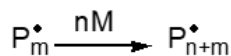
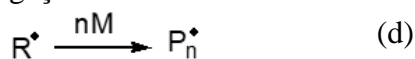
Iniciação:



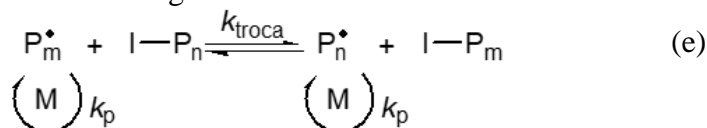
Transferência de cadeia:



Propagação:



Transferência Degenerativa:



Terminação:



Esquema 5. Etapas fundamentais de ITP. Adaptada de David, G. *et al.* [30].

Os compostos de iodo são altamente atrativos como potenciais intermediários para a síntese de diversas substâncias orgânicas e macromoléculas, devido à capacidade do átomo de iodo de ser um bom grupo de saída, abrangendo a aplicação em diversos campos de estudos. Além disso, são considerados agentes de transferência eficientes na polimerização radicalar controlada [19,30].

## 2.2 PÓS-MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Nos últimos anos, a preparação de polímeros funcionalizados tem chamado atenção devido suas propriedades únicas e potencial em diversas aplicações. A presença de funcionalidade em polímeros traz uma gama de propriedades diferenciadas, tais como a adesão, biocompatibilidade, condutividade, anti-incrustação e hidrofília [31,32].

Polímeros funcionalizados podem ser preparados pelos métodos conhecidos como funcionalização direta (*in situ*), pós-modificação de polímeros e transformação de grupo funcional. A PPM é uma abordagem atraente para a síntese de polímeros funcionalizados que contorna a tolerância limitada da presença do grupo funcional de muitas técnicas de polimerização controlada [31,33].

O princípio da PPM ocorre pela incorporação de grupos funcionais na cadeia polimérica modificando o pré-polímero com uma substância química apropriada e/ou espécie biológica [34]. Entre diversas técnicas de PPM, destaca-se a graftização ou enxerto por apresentar alta versatilidade para fornecer polímeros novos e inovadores com arquitetura sofisticada [35].

Entre as técnicas para síntese de copolímeros graftizados destacam-se a *grafting-onto*, *grafting-from* e *grafting-through* (Figura 3). A primeira técnica, *grafting-onto* (também conhecida como *grafting-to*), envolve a reação da funcionalidade terminal das unidades monoméricas presentes na cadeia polimérica com um polímero pré-formado. González *et al.* empregaram essa técnica para preparar membranas de troca aniônica de sal benzílico de amônio quaternário contendo heterociclo alifático [35,36]. A técnica *grafting-through* utiliza macromônmeros (cadeias poliméricas de baixa massa molar ou oligômeros) contendo grupos polimerizáveis. A copolimerização com um segundo monômero (comonômero) na presença de condições adequadas torna possível a construção de copolímeros graftizados com topologias complexas [35]. Estudos recentes [37] utilizaram a técnica *grafting-through* para preparar polímeros bem definidos, com arquitetura molecular do tipo escova, contendo polipeptídios como cadeias laterais. *Grafting-from* é o método mais popular usado para obter polímeros graftizados, e

requer um polímero contendo grupos reativos (de unidades monoméricas funcionalizadas ou iniciador) ao longo de sua cadeia que, na presença de monômeros em condições adequadas, favorecem o crescimento de enxertos a partir da superfície do substrato. Em 2018, Arrington *et al.* demonstraram a síntese de adesivos sensíveis à pressão, com reticulação reversível, utilizando a estratégia *grafting-from* a partir de uma combinação de fotopolimerização *iniferter* e polimerização via metátese por abertura de anel [35,38].

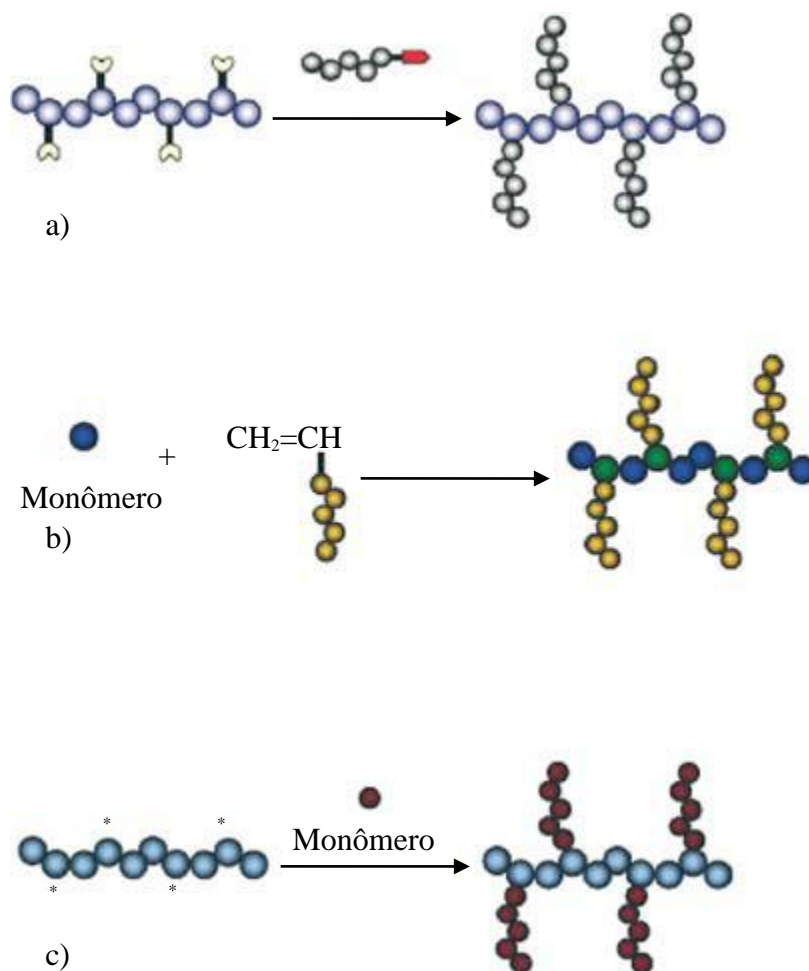


Figura 2. Representação esquemática de métodos de graftização (a) *grafting-onto*, (b) *grafting-through*, and (c) *grafting-from*. Adaptada de Guerra, E.S., Lima, E.V. [35].

### 2.3 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MONÔMEROS VINÍLICOS FUNCIONALIZADOS

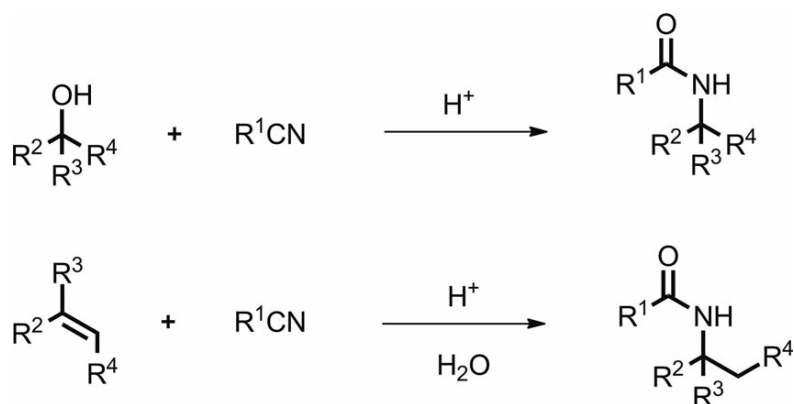
Polímeros com grupos funcionais podem ser preparados através do uso de iniciadores ou monômeros funcionalizados [3,24]. Monômeros vinílicos com grupos funcionais tais como nitrila,

éster, ácido carboxílico, cetona e éter, podem ser polimerizados pelos métodos de polimerização radicalar produzindo polímeros com aplicações em diversas áreas.

Além disso, a copolimerização desses monômeros também é muito importante do ponto de vista tecnológico, pois permite a síntese de ilimitado número de diferentes produtos por variações na natureza e quantidades relativas das unidades monoméricas no copolímero [3].

A reação de Ritter é um exemplo de obtenção de monômeros funcionalizados. Esta reação foi introduzida pela primeira vez em 1948 e atraiu a atenção de diversos grupos de pesquisadores, pois permitiu a síntese de amidas a partir da reação de nitrilas com alcenos ou álcoois (Esquema 1). Essa reação é particularmente útil para preparação de amidas contendo substituintes volumosos e que podem ser precursoras de aminas com alto impedimento estérico [17,39]. Amidas com elevado impedimento espacial reagem geralmente com bons rendimentos, embora temperaturas de reação mais altas sejam necessárias [40].

É possível sintetizar uma variedade de amidas *N*-substituídas pela adição de nitrilas a compostos capazes de formar um carbocátion estável através de reação de Ritter constituindo um procedimento importante para a preparação de amidas [41]. Em sua forma mais geral, a reação de Ritter (Esquema 6) é a reação de nitrilas com álcoois ou alcenos para produzir amidas na presença de quantidades estequiométricas de um ácido.



Esquema 6. Reação de Ritter com exemplos clássicos. Esquema de Guérinot *et al.* [39].

Em 2012, Huang *et al.* [17] descreveram a síntese do composto *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida ( $\text{R}_1$ =fenila;  $\text{R}_2$ =vinil) pela dimerização cabeça-cauda do estireno, catalisado pelo ácido *p*-toluenossulfônico, mediado por iodo na presença de acrilonitrila (Esquema 1). Este composto apresenta um grupo acrilamida polimerizável e um grupo iodo na

sua estrutura molecular, que permite a obtenção de diversos macromônmeros através de uma reação de substituição nucleofílica.

## 2.4 POLIACRILAMIDAS MODIFICADAS HIDROFOBICAMENTE

Poliacrilamida é um polímero solúvel em água muito utilizado em diferentes aplicações, tais como recuperação avançada de óleo, tratamento de esgoto e indústria de papel [42].

Poliacrilamidas hidrolisadas e modificadas hidrofobicamente (PAMHMH) superaram as deficiências de seus análogos não modificados ou parcialmente hidrolisados na utilização na recuperação avançada de petróleo. Aqueles são menos sensíveis à degradação mecânica, à presença de eletrólitos e à alta temperatura (condições normalmente encontradas em poços de petróleo), e formam agregados hidrofóbicos em solução aquosa a partir de uma determinada concentração de polímero [43-45]. A formação desses agregados confere um aumento do volume hidrodinâmico do polímero em solução aquosa proporcionando um aumento da resistência mecânica e, em consequência, um aumento da viscosidade, criando também maior tolerância ao meio salino e melhor resistência às forças de cisalhamento [46,47].

Em grande parte dos trabalhos encontrados na literatura, os grupos hidrofóbicos contidos nas poliacrilamidas hidrolisadas e modificadas hidrofobicamente estão presentes em pequenas quantidades, para que não se altere o coeficiente de solubilidade em água [43,48]. A inclusão de grupos hidrofóbicos no polímero também pode melhorar as propriedades reológicas. Por exemplo, na recuperação avançada de petróleo, a idéia básica é aumentar a viscosidade da solução aquosa utilizando polímeros modificados hidrofobicamente de alta massa molar [49]. Observou-se em um estudo que apesar dos grupos naftilas do monômero hidrofóbico terem influenciado pouco na hidrofobicidade, foi verificado um aumento na viscosidade da solução com aumento da proporção de monômeros hidrofóbicos no copolímero [50].

Poucos estudos têm sido realizados no que se refere a poliacrilamidas contendo grupos hidrofóbicos aromáticos. Braham *et al.* realizaram a investigação dos efeitos da microestrutura do polímero no comportamento associativo de terpolímeros anfifílicos de acrilamida, ácido acrílico e *N*-(4-decilfenil)acrilamida [50]. Abu-Sharkh *et al.* mostraram que copolímeros de acrilamida e *N*-fenilacrilamida preparados a partir da técnica de copolimerização micelar, possui potencial tecnológico. As porções hidrofóbicas desses copolímeros promoveram associações hidrofóbicas

intermoleculares e a formação de micelas polimoleculares, que exibiram alta viscosidade. Além disso, uma tolerância relativamente elevada ao sal, típica de polímeros não iônicos, foi também exibida pelos copolímeros [49]. Outras poliacrilamidas hidrofóbicas aromáticas empregando como comonômero *N*-(4-butilfenil)acrilamida e *N*-(4-etilfenil)acrilamida também foram estudadas. Esses monômeros têm a vantagem de serem ativos na região de ultravioleta, facilitando a determinação do teor de hidrofóbicos mesmo em baixas concentrações [51].

Até o momento nenhum estudo envolvendo a copolimerização de NIAM com acrilamida foi investigado para obtenção de PAMHMH. Neste sentido, a proposta deste trabalho visa a preparação de polímeros derivados de NIAM e acrilamida, que contêm substituintes aromáticos para produzir poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

Toda infraestrutura necessária para o desenvolvimento do trabalho foi disponibilizada no Instituto de Química da UFRGS.

#### **3.1 METODOLOGIAS PARA CARACTERIZAÇÕES**

##### **3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Cerca de 5 a 15 mg de cada amostra foram dissolvidas em solventes deuterados e submetidas à análise de ressonância magnética nuclear em equipamento Bruker 400 MHz.

##### **3.1.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)**

Cerca de 20 mg das amostras foram dissolvidas em solução aquosa (de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M) ou orgânica (tetrahidrofurano), dependendo da sua respectiva solubilidade, filtradas em filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  e injetadas em sistema cromatográfico, usando como fase móvel solvente purificado, na vazão de 0,5 mL/min para solução aquosa e 1,0 mL/min para solução orgânica. As análises de soluções aquosas foram realizadas em cromatógrafo Viscotek (VE2001) equipado com detector de índice de refração RI VE-3580, pré-coluna Shodex (SB-807G) e três colunas Shodex (SB 807 HQ e SB 806M HQ) e calibradas com padrões de poli(óxido de etileno). As análises de soluções orgânicas foram realizadas em cromatógrafo Viscotek com módulo GPCmax (VE2001) equipado com detector TDA402 e colunas Shodex (806M, 805L, 804L, and 803L). A massa molar foi determinada empregando curva de calibração com padrões de poliestireno.

##### **3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Cerca de 5 a 10 mg, foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi TGA Q50 da TA Instruments.

### 3.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio. A vazão de gás utilizado foi de 50 mL/min. O equipamento utilizado foi DSC Q2000 produzido pela TA Instruments.

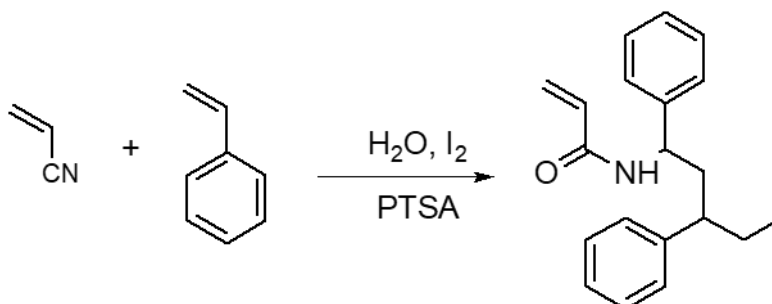
### 3.1.5 Cromatografia a Líquido de Ultra Eficiência Acoplado a Espectrômetria de Massas com Analisador de Tempo de Voo (UHPLC-QTOF-MS)

Espectros de massas foram obtidos em um equipamento de cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplado a espectrômetro de massas com analisador de tempo de voo da Waters Q-TOF Premier equipado com uma fonte nanospray de íons operando em modo positivo.

## 3.2 SÍNTESE

### 3.2.1 Síntese da *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM)

A síntese do composto NIAM foi realizada conforme a literatura [17] e mostrado no Esquema 7.



Esquema 7. Reação de Ritter do estireno com acrilonitrila.

Em um balão de fundo redondo (2000 mL), adiciona-se água deionizada (2 mL), ácido p-toluenossulfônico (PTSA, 19,2 mmol), iodo molecular (I<sub>2</sub>, 192 mmol) e acrilonitrila (AN, 150 mL) a 0 °C durante 5 minutos. Após adiciona-se lentamente estireno (SM, 192 mmol) à mistura sob agitação magnética até atingir a temperatura ambiente. Após 24 horas de reação, adiciona-se 60 mL de solução saturada de tiosulfato de sódio. Extraem-se os produtos com acetato de etila (2 x 300 mL). Lava-se a fase orgânica com salmoura (100 mL). Seca-se a fase orgânica com sulfato de sódio. Realiza-se a concentração dos produtos em rotaevaporador.



Purifica-se o concentrado por cromatografia em coluna sobre gel de sílica para obter o produto de interesse, NIAM. O monômero foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , Espectroscopia de Coerência Heteronuclear de Simples Quantum (HSQC), TGA e DSC.

### 3.2.2 Polimerização Radicalar da NIAM

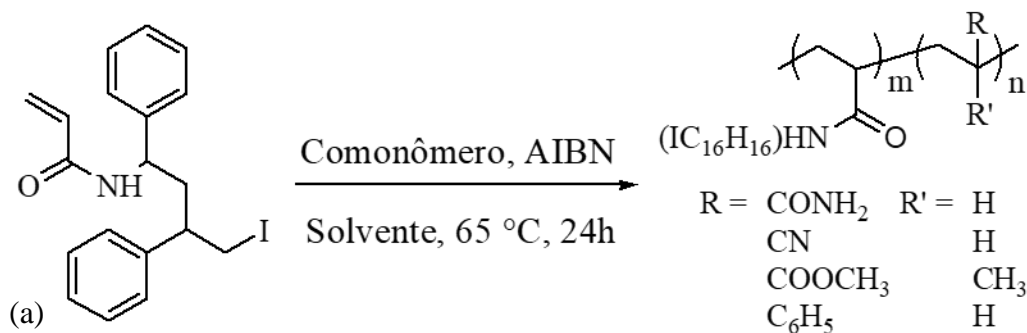
A síntese do homopolímero de NIAM foi avaliada em diversas condições reacionais, apresentadas na Tabela 1. O procedimento geral é descrito a seguir. Em um balão de fundo redondo de 25 mL, foram adicionados o solvente previamente seco e NIAM. A mistura reacional foi desaerada pelo borbulhamento com  $\text{N}_2$ . O balão foi colocado sob agitação e aquecimento e o iniciador transferido para o balão. Após 24 h de reação, o solvente foi removido a pressão reduzida e o produto caracterizado por  $^1\text{H}$  RMN, SEC, UHPLC-QTOF-MS, TGA e DSC.

Tabela 1. Homopolimerização de NIAM em diversas condições reacionais.

Reação	$n_{\text{NIAM}}$ (mmol)	$n_{\text{iniciador}}$ (mmol)		Volume <sub>solvente</sub> (mL)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
		AIBN	Acetona		
CTH02	0,5	0,005	5	90	
CTH03	0,1	0,1	5	90	
CTH04	0,1	0,45	5	65	
		Peróxido de Benzoíla		Tolueno	
CTH05	0,2	0,2	6	90	
		AIBN		THF	
CTH06	0,5	0,5	4	65	
CTH42	1	1	4	65	

### 3.2.3 Copolimerização Radicalar da NIAM

A síntese dos copolímeros de NIAM foi realizada com diferentes comonômeros (acrilamida, acrilonitrila, metacrilato de metila e estireno) em diversas condições reacionais com a finalidade de investigar a condição adequada de reação (Esquema 8).



Esquema 8. Copolimerização de (a) NIAM com diferentes comonômeros.

### 3.2.3.1 PROCEDIMENTO GERAL

Em um balão de fundo redondo de 50 mL são adicionados NIAM (0,5 mmol), comonômero vinílico, iniciador AIBN (0,1 mmol) e solvente orgânico. O sistema é borbulhado com gás inerte e a mistura reacional colocada em banho termostaticado a 65 °C. Após 24 horas é adicionado solvente ao sistema reacional e o polímero é precipitado em meio adequado e seco na estufa a 60 °C sob pressão reduzida. Condições detalhadas estão apresentadas na Tabela 2. Os copolímeros de NIAM foram caracterizados por <sup>1</sup>H RMN, SEC, TGA e DSC.

Tabela 2. Condições de copolimerização de NIAM com monômeros vinílicos.

Reação*	Comonômero	n <sub>comonômero</sub> (mmol)	Volume <sub>solvente</sub> (mL)	
			THF	Tolueno
CTH07	AM	21,82	5,27	-
CTH08	AN	21,82	-	2,75
CTH09	MMA	21,82	-	2,75
CTH10	SM	21,82	-	2,75
CTH11	SM	10,91	-	1,375
CTH12	SM	10,91	-	2,75
CTH13	SM	5,45	-	2,75

ACRILAMIDA (AM); ACRILONITRILA (AN); METACRILATO DE METILA (MMA); ESTIRENO (SM).

\*Reações realizadas a 65 °C, 24 h e usando 0,5 mmol de NIAM e 0,1 mmol de AIBN.

### 3.2.3.2 INVESTIGAÇÃO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE NIAM COM ACRILAMIDA

A síntese de poli(acrilamida modificada hidrofobicamente em meio aquoso/orgânico foi realizada empregando iniciação redox e térmica.

#### 3.2.3.2.1 Iniciação Redox

Em um balão de fundo redondo de 50 mL são adicionados NIAM (0,29 mmol), acrilamida (AM; 14,1 mmol), 8 mL de solvente (mistura equivolúmica de THF e água deionizada), iniciador persulfato de amônio (7,1 μmol) empregado junto com bissulfito de sódio (0,2% em massa). O sistema é borbulhado com gás nitrogênio e conduzido a temperatura ambiente. Após 24 horas, a solução é concentrada e precipitada em acetona. O copolímero de NIAM e AM foi caracterizado por <sup>1</sup>H RMN e SEC.

### 3.2.3.2.2 Iniciação Térmica

Foram adicionados NIAM, AM, iniciador (AIBN) e solvente (tetrahydrofurano, água, dimetilformamida, dimetilsulfóxido ou metanol) em um balão de fundo redondo de 50 mL. Os dados específicos dos sistemas estão listados na Tabela 3. O sistema é borbulhado com gás nitrogênio e aquecido em banho termostatizado a 60 °C sob agitação magnética. Após 24 horas, o polímero é precipitado, lavado e seco na estufa a 60 °C sob pressão reduzida. O copolímero de NIAM e acrilamida foi caracterizado por <sup>1</sup>H RMN e SEC.

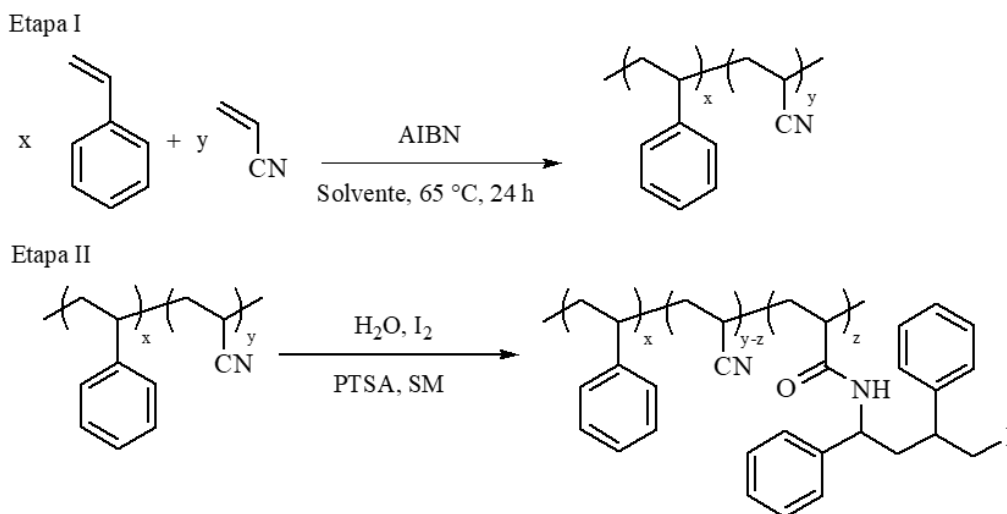
Tabela 3. Condições reacionais da copolimerização de NIAM e acrilamida.

Reação*	n <sub>NIAM</sub> (mmol)	n <sub>AM</sub> (mmol)	Volume <sub>solvente</sub> (mL)					n <sub>AIBN</sub> (mmol)
			THF	H <sub>2</sub> O	DMF	DMSO	MeOH	
CTH15	0,50	4,50	2	2	-	-	-	0,1
CTH16	0,25	4,75	2	2	-	-	-	0,1
CTH17	0	5,00	2	2	-	-	-	0,1
CTH18	0,50	4,50	4	-	-	-	-	0,1
CTH19	0,25	4,75	4	-	-	-	-	0,1
CTH20	0,12	4,88	4	-	-	-	-	0,1
CTH21	0	5,00	4	-	-	-	-	0,1
CTH22	0	5,00	4	-	-	-	-	2,5 10 <sup>-3</sup>
CTH23	0,25	4,75	4	-	-	-	-	5,0 10 <sup>-3</sup>
CTH24	0,25	4,75	4	-	-	-	-	2,5 10 <sup>-3</sup>
CTH25	0,25	4,75	2	2	-	-	-	2,5 10 <sup>-3</sup>
CTH26	0,25	4,75	2	2	-	-	-	0,1 10 <sup>-3</sup>
CTH27	0,25	4,75	-	-	-	4	-	2,5 10 <sup>-3</sup>
CTH28	0,25	4,75	-	-	4	-	-	5,0 10 <sup>-3</sup>
CTH29	0,25	4,75	2	2	-	-	-	0,1 10 <sup>-3</sup>
CTH30	0,25	4,75	-	-	-	-	4	5,0 10 <sup>-3</sup>
CTH31	0,25	4,75	-	-	-	4	-	0,1
CTH32	0,25	4,75	-	-	-	-	4	0,1
CTH33	0,25	4,75	-	-	4	-	-	0,1

\*Reações realizadas a 60 °C, 24 h.

### 3.2.3.3 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS DE NIAM VIA REAÇÃO DE RITTER

A síntese destes copolímeros foi realizada em duas etapas. Inicialmente foi realizada a polimerização radicalar via térmica de AN com SM seguida de reação de Ritter, conforme mostrado no Esquema 9.



Esquema 9. Síntese do copolímero de NIAM via reação de Ritter.

Em um balão de fundo redondo de 50 mL são adicionados AN (54,5 mmol), SM (54,5 mmol), iniciador AIBN (1 mmol) e solvente tolueno (27,5 mL). O sistema é borbulhado com gás inerte e aquecido em banho termostatzado a 65 °C. Após 24 horas, parte da solução é separada e outra parte é precipitada em etanol e seco na estufa a 60 °C sob pressão reduzida. O copolímero de NIAM (CTH34) obtido foi caracterizado ( $^1\text{H}$  RMN e SEC) e conduzido para segunda etapa onde ocorre a modificação funcional dos grupos nitrilas.

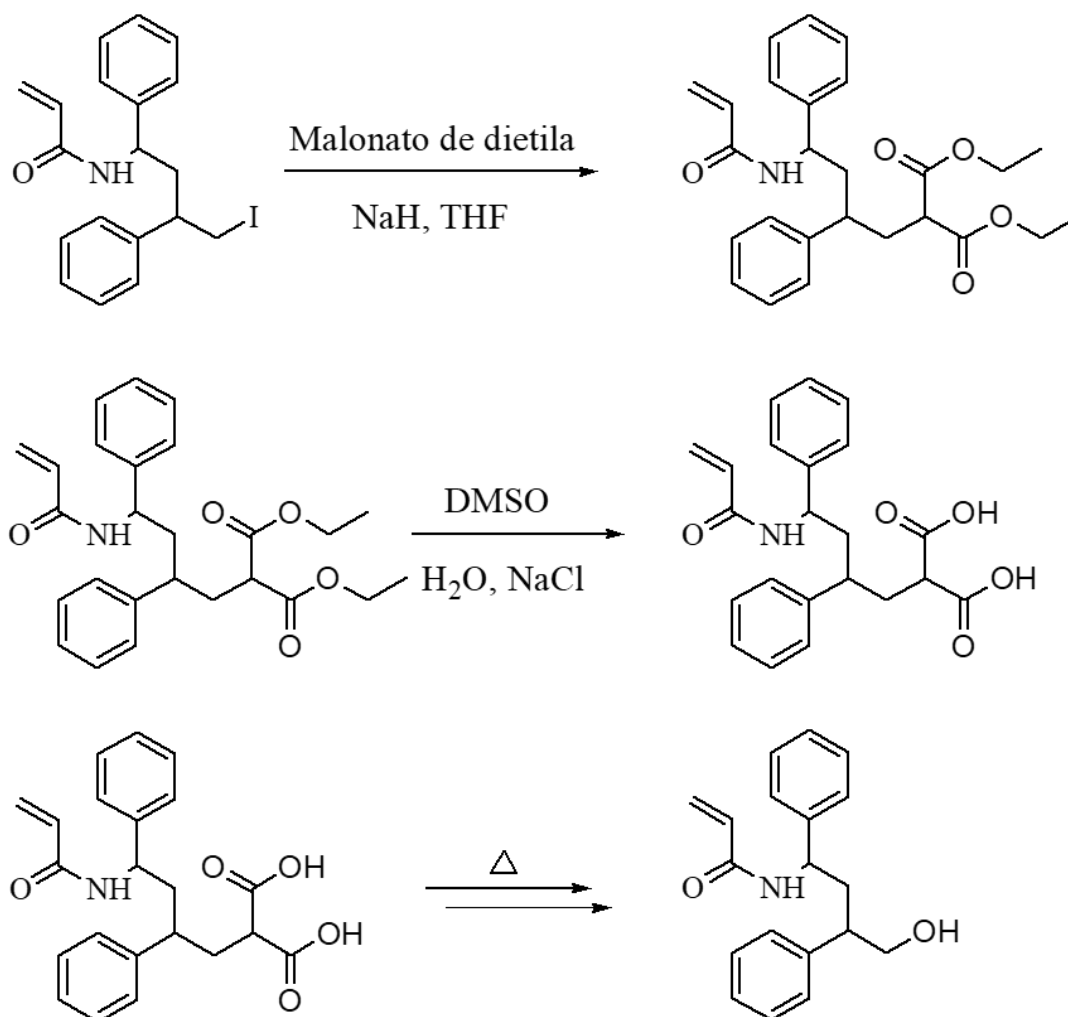
Para realizar a modificação química do copolímero de acrilonitrila e estireno foi utilizada a solução de polímero da reação CTH34 ou o polímero precipitado. Em um balão de fundo redondo (50 mL) adicionam-se água deionizada, PTSA (0,6 mmol),  $\text{I}_2$  (6 mmol) e solvente (quando necessário) a 0 °C durante 5 minutos. Após adiciona-se lentamente SM (6 mmol) à mistura sob agitação magnética até atingir a temperatura ambiente. Após 24 horas de reação, adiciona-se 20 mL de solução saturada de tiosulfato de sódio. Extraem-se os produtos com THF (2x 100 mL). Concentra-se a solução em rotaevaporador a 40°C. Precipita-se o polímero em etanol gelado. Seca-se o polímero na estufa a 60°C sob pressão reduzida. O produto foi caracterizado por  $^1\text{H}$  RMN e SEC. As condições reacionais dos sistemas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Dados dos sistemas de modificação química do CTH34.

Reação	Solvente	Volume <sub>solvente</sub> (mL)	Volume <sub>água</sub> (mL)	Quantidade de CTH34
CTH35	Solução CTH34	4	0,2	4 mL da solução
CTH36	DMF	4	0,1	500 mg
CTH37	DMSO	4	0,1	500 mg

### 3.2.4 Síntese de *N*-(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida (NOHAM)

O composto *N*-(4-hidroxi-1,3-difenilbutil)acrilamida (NOHAM) foi sintetizado a partir da NIAM de acordo com procedimento experimental mostrado no Esquema 10.



Em um balão de reação são adicionados THF (25 mL) e hidreto de sódio (4,0 mmol). Malonato de dietila (4 mL, 26,0 mmol) é adicionado lentamente a 0°C e a mistura aquecida a

temperatura ambiente por 30 minutos. Adiciona-se NIAM (1,0 mmol) no sistema e aquece-se até 40 °C por 12 horas. Finaliza-se a reação com adição de água e o produto é extraído com acetato de etila, lavado com solução saturada de NaCl, seco com sulfato de sódio, filtrado e concentrado. O malonato de dietila é removido com pressão reduzida. O resíduo é dissolvido em DMSO (50 mL), seguido de adição de água deionizada (10 mL) e NaCl (10 g). O sistema é, então, aquecido a 100 °C por 12 horas e resfriado a temperatura ambiente. A mistura é extraída com acetato de etila, lavada com NaCl saturado, seca com sulfato de sódio, filtrada e concentrada a pressão reduzida a 100 °C. O resíduo é purificado por cromatografia em coluna sobre gel de sílica e caracterizado por  $^1\text{H}$  RMN.

### 3.2.5 Polimerização Radicalar de NOHAM

Em um balão de fundo redondo de 50 mL são adicionados NOHAM (50  $\mu\text{mol}$ ), iniciador (AIBN, 5  $\mu\text{mol}$ ) e 2,5 mL de metanol. O sistema é borbulhado com gás nitrogênio e aquecido em banho termostatizado a 70 °C sob agitação magnética. Após 24 horas, o produto é seco sob vácuo e então caracterizado por  $^1\text{H}$  RMN.

### 3.2.6 Copolimerização Radicalar de NOHAM

Em um tubo de reação de 25 mL com tampa de rosca são adicionados NOHAM, AM, iniciador (AIBN) e solvente (metanol). Os dados específicos dos sistemas estão listados na Tabela 5. O sistema é borbulhado com gás nitrogênio e aquecido em banho termostatizado a 60 °C sob agitação magnética. Após 10 horas, o polímero é seco na estufa a 60 °C sob pressão reduzida. Os copolímeros foram caracterizados por  $^1\text{H}$  RMN e SEC.

Tabela 5. Dados das condições reacionais de polimerização.

Reação	$n_{\text{NOHAM}}$ (mmol)	$n_{\text{AM}}$ (mmol)	$n_{\text{AIBN}}$ ( $\mu\text{mol}$ )	Volume <sub>MeOH</sub> (mL)
CTH40	0,025	0,475	10	0,4
CTH41	0,025	0,475	1	0,4

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE DE *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)ACRILAMIDA (NIAM)

*N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM, Esquema 7) foi sintetizada de acordo com o procedimento descrito na literatura [17]. Esta molécula apresenta características interessantes, pois possui um grupo polimerizável, a acrilamida, e um substituinte iodo, que é um excelente grupo de saída, favorecendo posteriores reações de substituição nucleofílica. NIAM foi obtida com baixo rendimento (9%) e sua estrutura confirmada através de espectroscopia de RMN, conforme apresentado nas Figuras 3 ( $^1\text{H}$  RMN), 4 ( $^{13}\text{C}$  RMN) e 5 (HSQC).

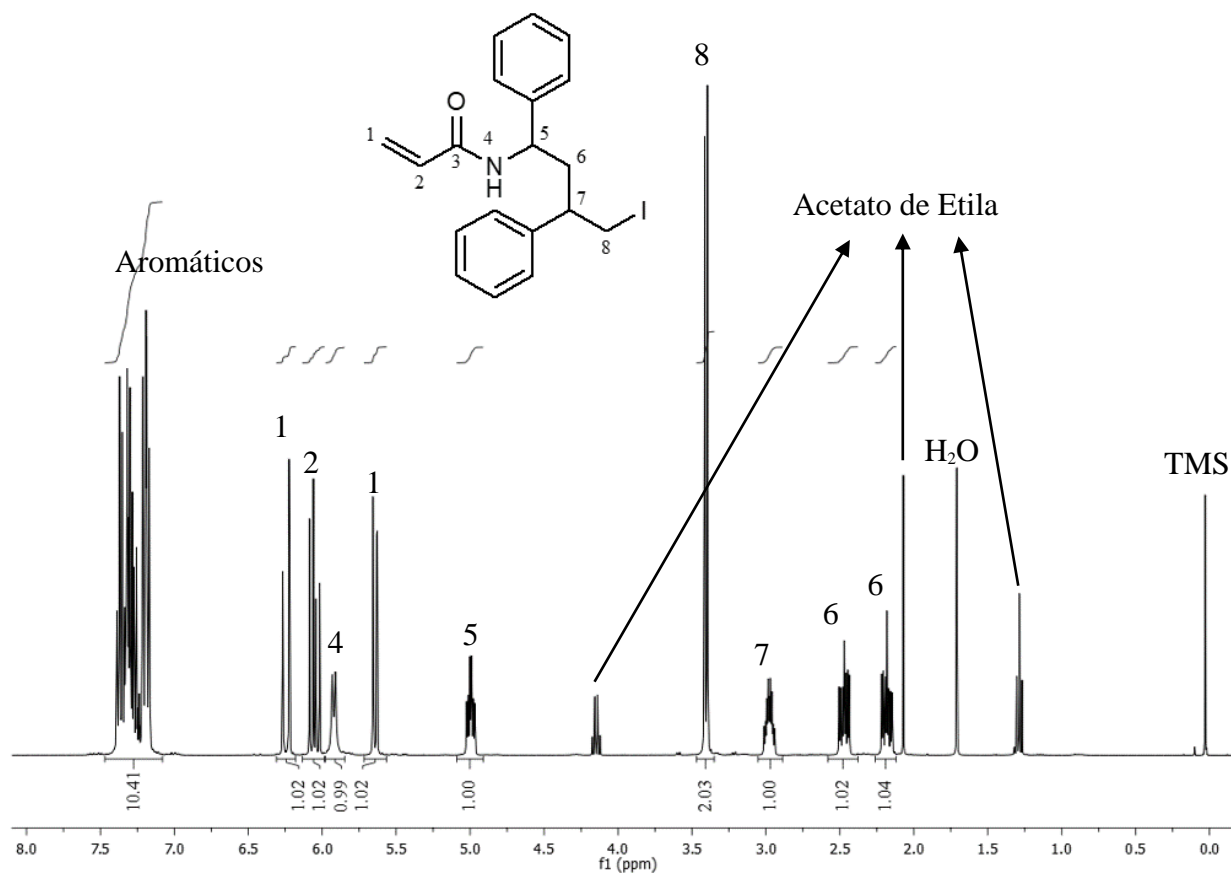


Figura 3. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

No espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 3) observam-se multipletos entre 7,40 e 7,15 ppm relativo aos hidrogênios aromáticos. O dubleto em 5,92 ppm é atribuído ao hidrogênio amídico na posição 4. Com relação à porção alifática da molécula são observados dois dubletos em 6,25 e 5,64 ppm, referentes aos hidrogênios vinílicos na posição C-1; um duplo-dubleto em 6,05 ppm,

referente ao hidrogênio vinílico na posição C-2; um multipletto em 5,00 ppm, referente ao hidrogênio no carbono assimétrico C-5; um dubleto em 3,41 ppm, referente ao hidrogênio no carbono halogenado C-8; um multipletto em 2,98 ppm, referente ao hidrogênio no carbono assimétrico C-7; dois multiplettos em 2,47 ppm e 2,18, referente aos hidrogênios diastereotópicos em C-6.

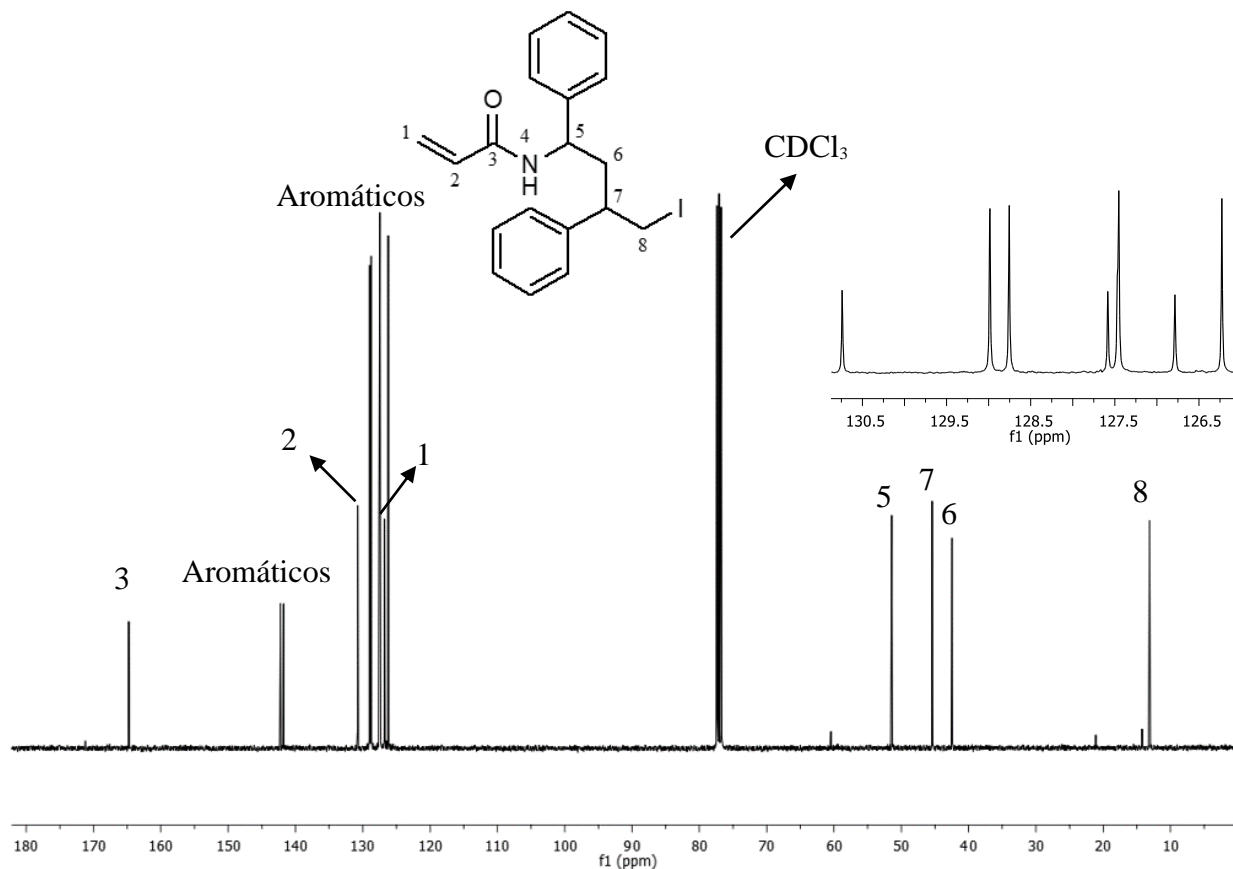


Figura 4. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do composto NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz).

No espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (Figura 4) observa-se um sinal em 164,8 ppm, referente ao carbono carbonílico (C-3). Na região entre 143 e 126 ppm são observados dez sinais: oito referentes aos carbonos aromáticos e dois referentes aos carbonos vinílicos (C-1 e C-2). Na região de campo mais alto, é observado um sinal em 51,5 ppm, referente ao carbono secundário C-5, ligado ao nitrogênio amídico. Em 45,4 ppm, observa-se o sinal referente ao carbono assimétrico C-7. Em 42,5 ppm observa-se o sinal referente ao carbono secundário C-6 e o sinal em 13,1 ppm referente ao carbono primário C-8, ligado ao átomo de iodo.



A técnica de HSQC é apresentada na Figura 5 e foi realizada com objetivo de confirmar a estrutura e o assinalamento dos sinais, por proporcionar correlação entre os espectros de carbono e hidrogênio.

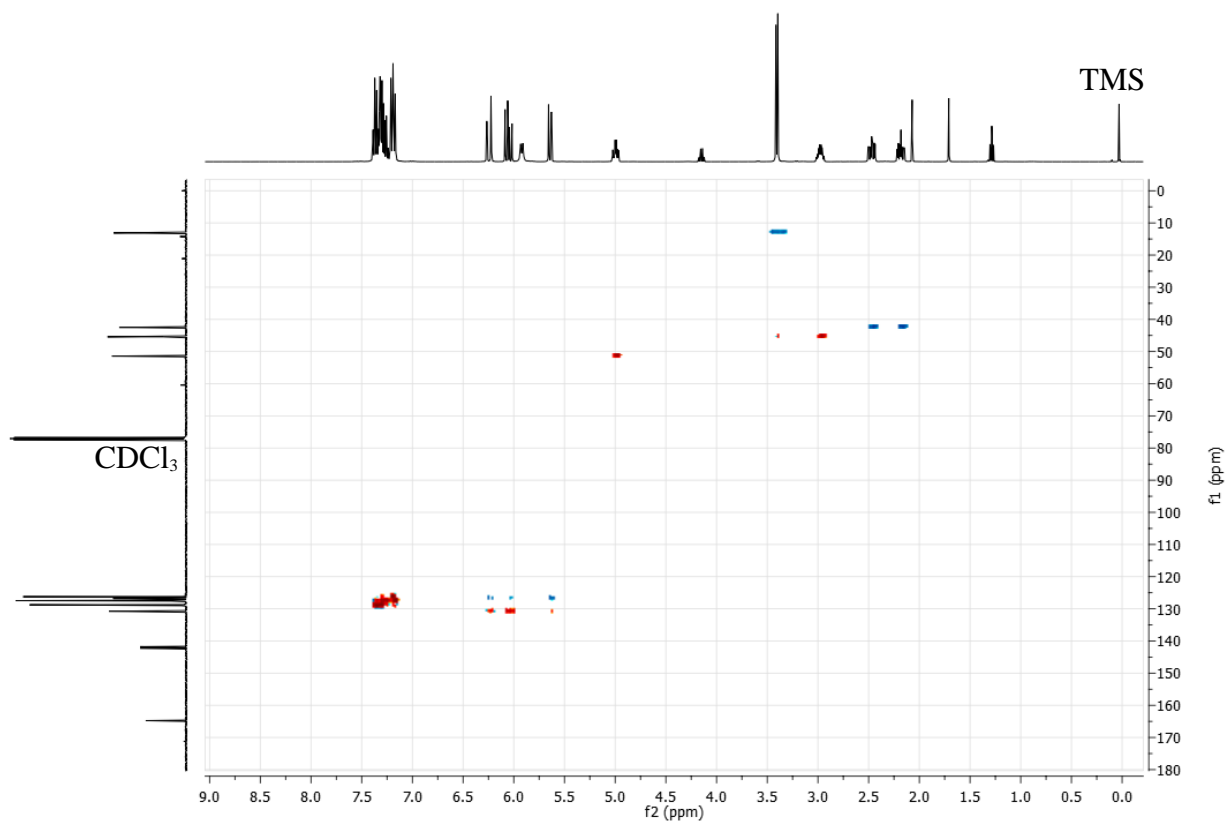


Figura 5. Espectro de HSQC do composto NIAM ( $\text{CDCl}_3$ ).

O comportamento térmico da NIAM foi verificado pelos termogramas apresentados nas Figuras 6 (TGA) e 7 (DSC).

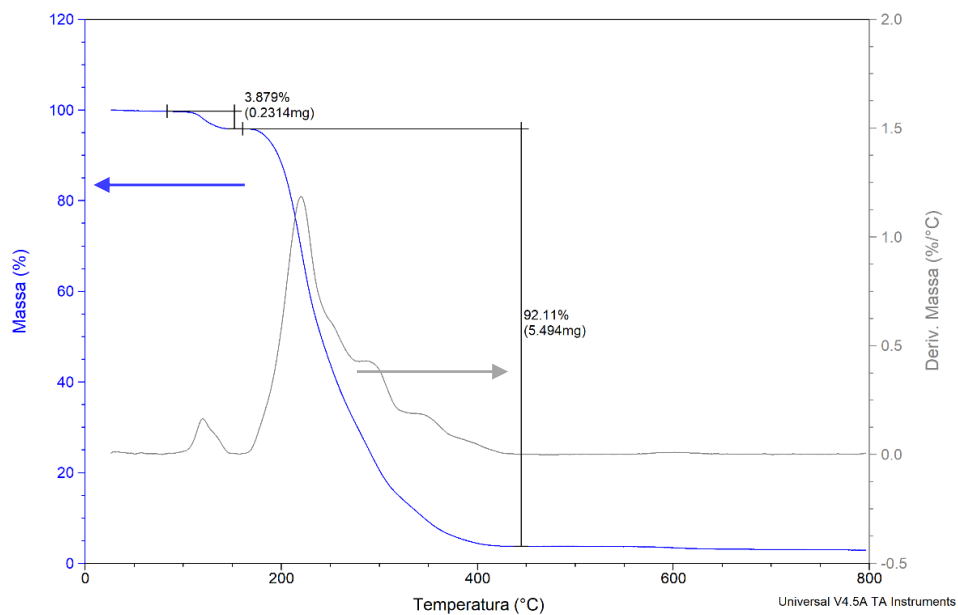


Figura 6. Termograma da NIAM (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de nitrogênio. Observa-se uma perda de massa (~3,9%) abaixo de 150 °C, típica da presença de voláteis. O material é relativamente estável até temperatura de 160 °C, acima dessa temperatura é observada uma perda de massa em multi-etapas indicando a decomposição térmica.

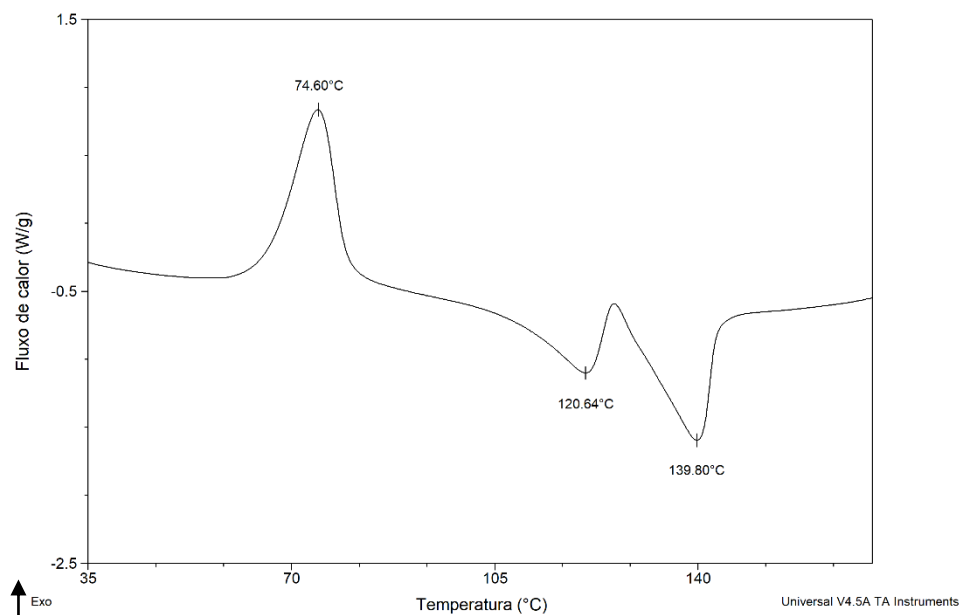


Figura 7. Curva de DSC da NIAM (1. Aquecimento, 20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A Figura 7 mostra a curva de DSC obtida a uma taxa de aquecimento 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. Foram verificadas duas transições endotérmicas entre 100-150 °C, que estão associados a fusão dos diastereoisômeros da amostra [17]. O monômero apresentou um pico exotérmico em 74,6 °C que corresponde a cristalização da NIAM.

## 4.2 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE NIAM

Inicialmente foram realizadas reações de polimerização térmica na presença de iniciador AIBN, a 90 °C em tolueno. Nas razões molares de AIBN: NIAM: 1:100 e 1:1 não ocorreram formação de polímero. Entretanto, na presença de excesso do iniciador AIBN com relação ao monômero NIAM (9:2) foi possível obter um homopolímero com alta conversão.

A dificuldade da homopolimerização do monômero NIAM pode estar relacionada com a presença da ligação C-I no monômero, a qual apresenta uma baixa energia de dissociação [3]. É conhecido da literatura que compostos contendo iodo como substituinte podem atuar como inibidores de radicais livres e têm sido empregados na polimerização radicalar controlada do tipo Polimerização por Transferência de Iodo (ITP) por serem potenciais intermediários para síntese de macromoléculas [30].

Para verificar essa hipótese os produtos da reação equimolar da NIAM com AIBN (CTH42) foram analisados por UHPLC-QTOF-MS,  $^1\text{H}$  RMN e SEC com purificação prévia em cromatografia em coluna sobre gel de sílica.

Os produtos da reação CTH42 foram caracterizados por UHPLC-QTOF-MS. Esta técnica permite realizar a elucidação estrutural de diferentes compostos orgânicos. A faixa de  $m/z$  estabelecida para aquisição de dados para espectrômetro de massas foi de 50 a 1000 Da. Os resultados (Figura 8) permitiram identificar os seguintes compostos obtidos de acordo com as reações mostradas no Esquema 11: 3,4-dihidro-2,4-difenil-2*H*-pirrol (1), *N*-(1,3-difenilbutil)acrilamida (2), NIAM (3), 4-ciano-4-metil-*N*-(1,3-difenilbutil)pentanamida (4) e 4-ciano-*N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)-4-metilpentanamida (5).

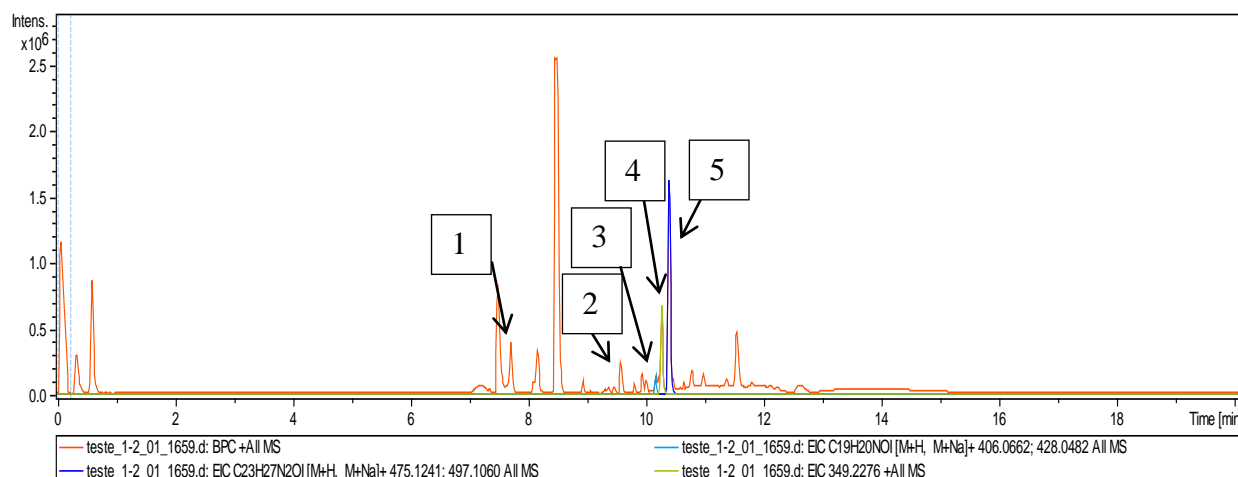
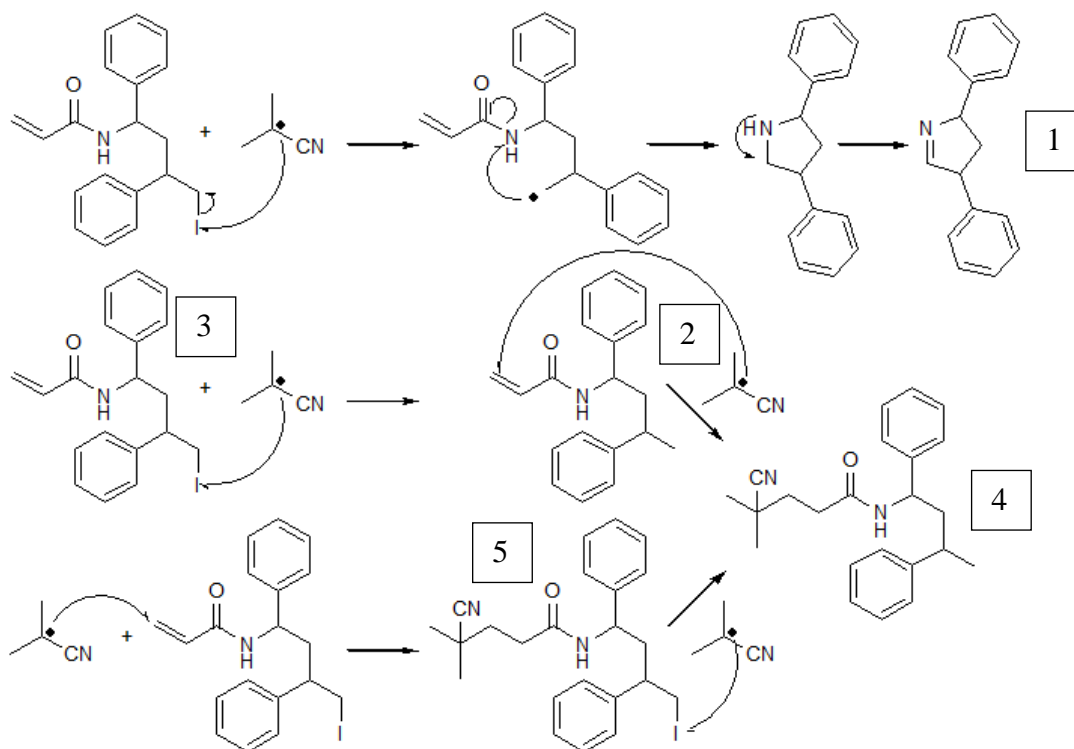


Figura 8. Cromatograma no UHPLC-QTOF-MS dos analitos da reação CTH42.

Os resultados da análise UHPLC-QTOF-MS indicaram que os radicais formados pelo AIBN reagem tanto com os grupos vinílicos como atuam na abstração do átomo de iodo da NIAM formando os compostos **5** e **2**, respectivamente.



Esquema 11. Possíveis produtos formados na reação de NIAM com AIBN.

O espectro de  $^1\text{H}$  RMN apresentado na Figura 9 mostra a formação do homopolímero de NIAM. Os assinalamentos dos hidrogênios são discutidos posteriormente.

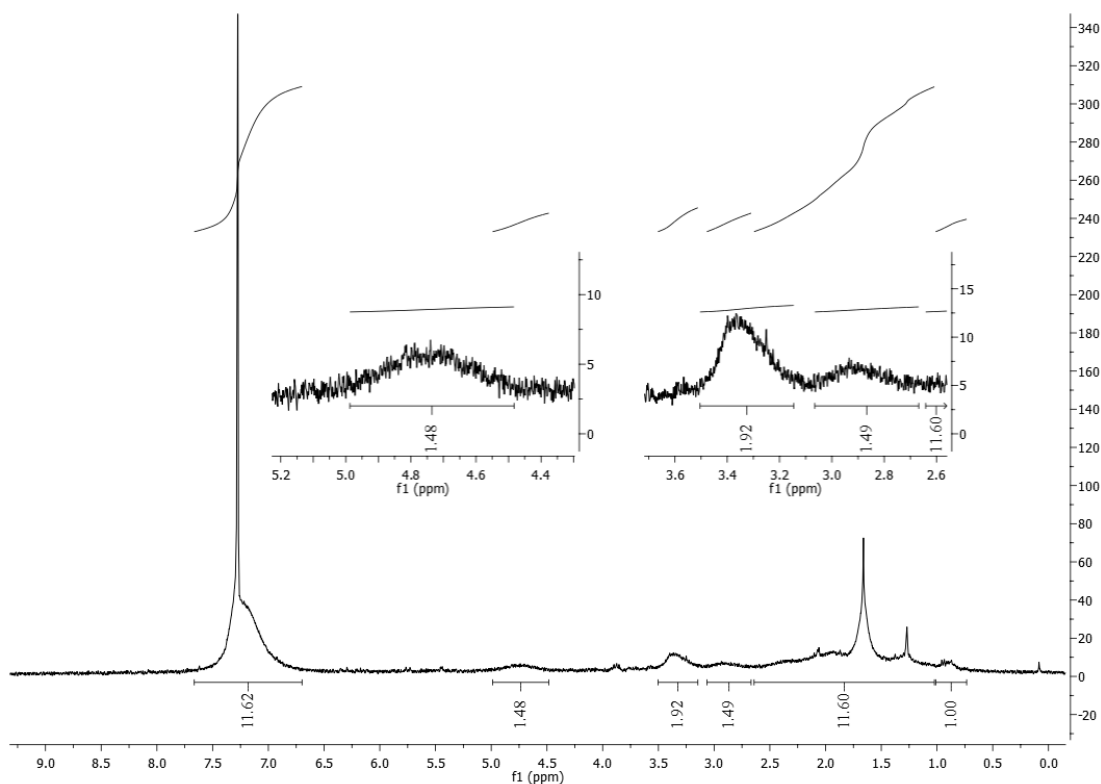


Figura 9. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN da reação CTH42 polímero de NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz).

É possível verificar uma redução relativa dos valores de integral dos hidrogênios do carbono ligado ao iodo, em 3,37 ppm. Desta maneira, foi determinado por  $^1\text{H}$  RMN que cerca de 21,3% das unidades monoméricas apresentaram perda de iodo.

Na Figura 10 é apresentado o cromatograma do homopolímero de CTH42. O valor de massa molar numérica média foi de  $1800 \text{ g mol}^{-1}$ , em relação a padrão de poliestireno, com dispersidade de 1,5.

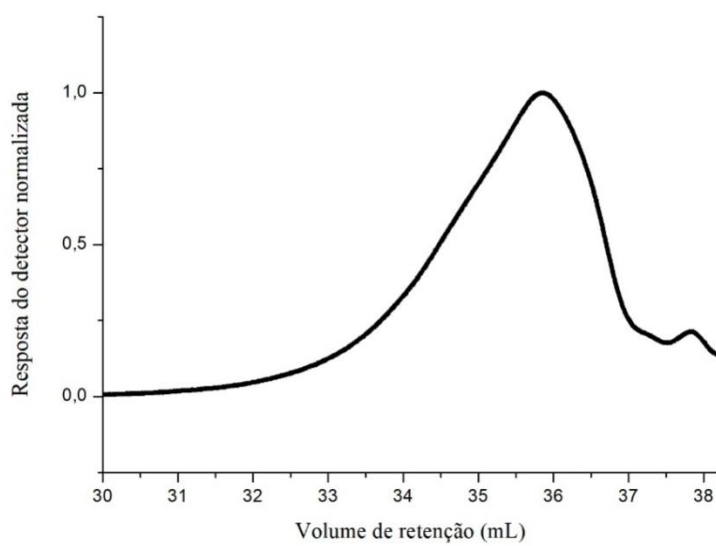


Figura 10. Cromatograma da reação CTH42 do homopolímero de NIAM (THF, 1 mL/min).

Na Figura 11 é apresentado o espectro de  $^1\text{H}$  RMN do homopolímero de NIAM obtido na razão 9:2.

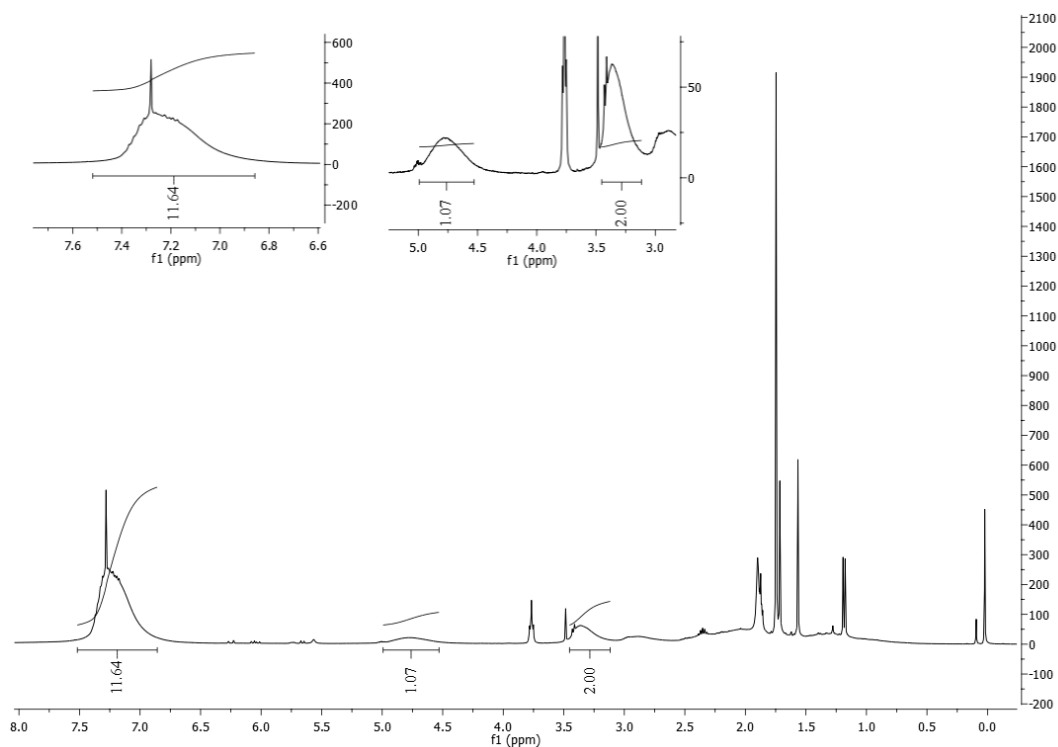


Figura 11. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN da reação CTH04 homopolímero de NIAM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz).

O multipeto do hidrogênio ligado ao carbono assimétrico vicinal ao grupo amídico se encontra deslocado para campo alto em 4,76 ppm, assim como o sinal dos hidrogênios do carbono ligado ao iodo, deslocado para 3,37 ppm. Na região de 7,55 a 6,75 ppm observa-se o sinal dos hidrogênios aromáticos. Entre 3,15 a 0,75 ppm são observados os sinais associados aos demais hidrogênios alifáticos da cadeia polimérica. Através do espectro de  $^1\text{H}$  RMN do homopolímero de NIAM foi possível estimar uma conversão de 92,6%.

Na Figura 12 é apresentada a curva de SEC do homopolímero CTH04. A massa molar numérica média foi de  $2800 \text{ g mol}^{-1}$  e a dispersidade de 1,1.



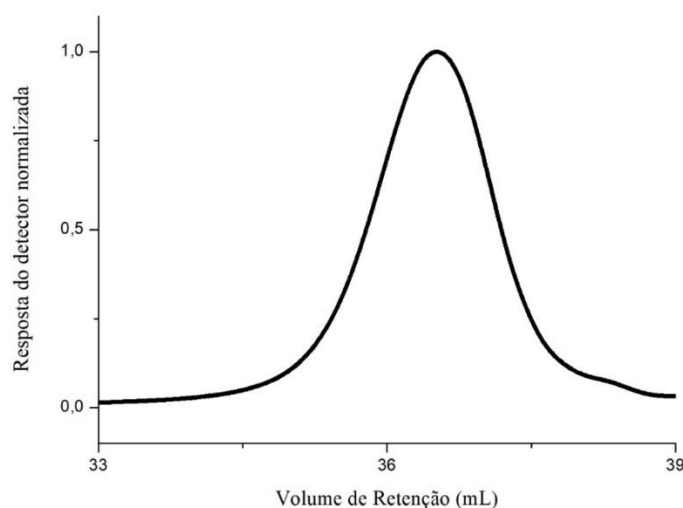


Figura 12. Cromatograma da reação CTH04 homopolímero de NIAM (THF, 1 mL/min).

O valor estreito de dispersidade pode ser devido a um processo de transferência de cadeia degenerativa devido a presença da ligação fraca C-I. A diminuição relativa de massa molar depende da magnitude da constante de transferência. Quando a constante da taxa de transferência é muito maior que a da propagação, o resultado é a formação de polímero de massa molar extremamente baixa (com grau de polimerização  $\approx 2-5$ ) [3]. Neste experimento um valor médio de 7 unidades repetitivas foi verificado.

O comportamento térmico do homopolímero da NIAM (CTH04) foi verificado pelos termogramas apresentados nas Figuras 13 (TGA) e 14 (DSC).

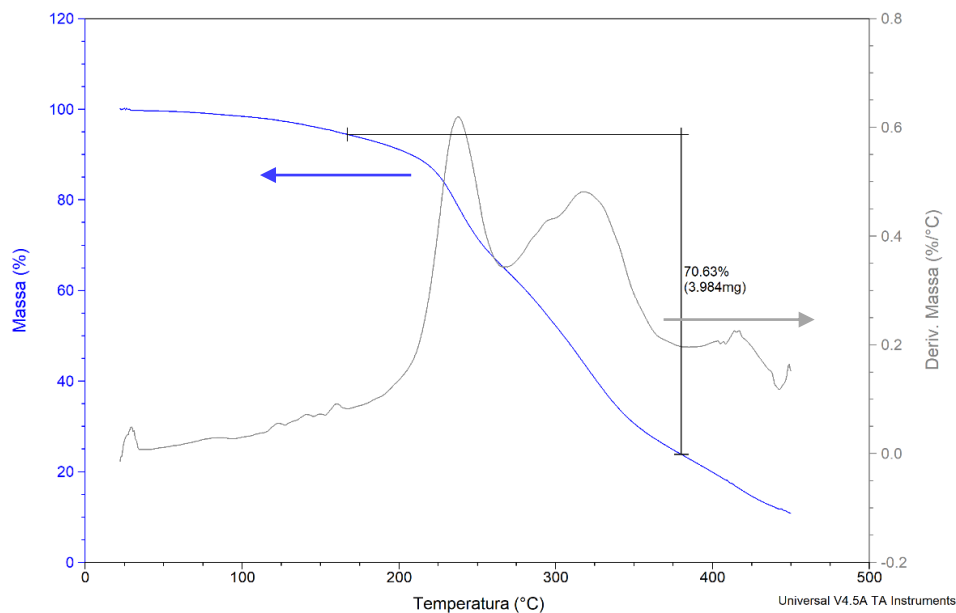


Figura 13. Termograma do homopolímero da NIAM (CTH04) com taxa de 20 °C/min.

Observa-se no termograma (Figura 13) perda de massa total de 70,6% em diversas etapas entre 165 e 380 °C, indicativo de decomposição térmica. A decomposição térmica do copolímero apresentou um perfil diferente, com faixa de temperatura de decomposição mais ampla que do monômero NIAM (Figura 6), o que pode ser atribuído a decomposição de polímeros com massas molares diferentes.

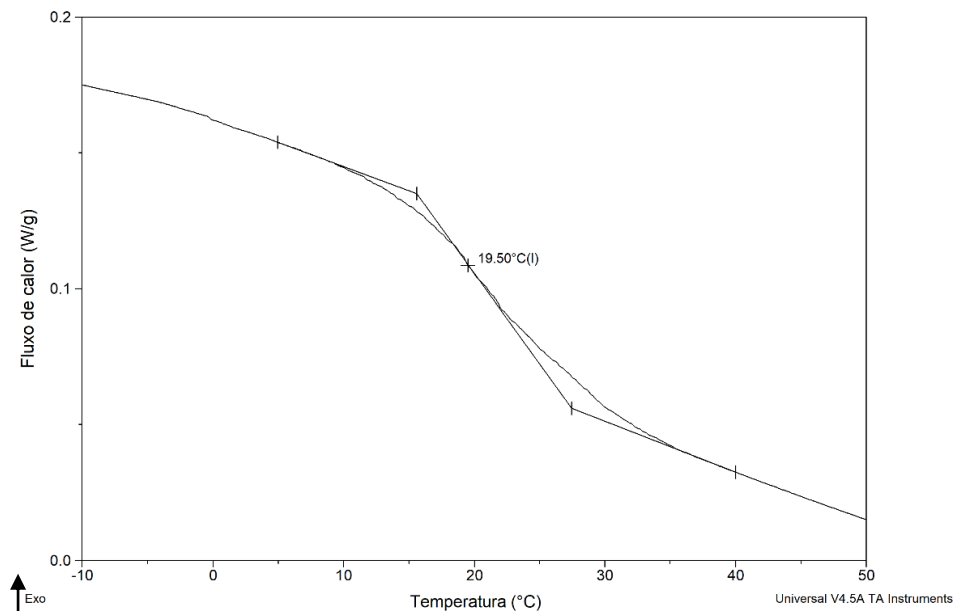


Figura 14. Curva de DSC do homopolímero da NIAM (2. aquecimento, 20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A Figura 14 mostra a curva de DSC para o polímero CTH04 e observa-se uma transição de segunda ordem em 19,5 °C que corresponde à transição vítrea do homopolímero. Nenhum sinal endotérmico foi observado indicando o caráter amorfo do polímero.

A presença de um substituinte volumoso dificulta também a reação de homopolimerização e, portanto, foi investigada a reação de copolimerização da NIAM com outros monômeros vinílicos como acrilamida, estireno, acrilonitrila e metacrilato de metila a fim de obter materiais com maior massa molar visando potencial aplicação.

### 4.3 COPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE NIAM COM COMONÔMEROS VINÍLICOS

As reações de copolimerização da NIAM empregando como comonômeros: acrilamida (AM), estireno (SM), acrilonitrila (AN) e metacrilato de metila (MMA) foram realizadas com iniciador radicalar (AIBN) em meio orgânico. As condições reacionais são apresentadas na Tabela 2 (tópico 3.2.3) e os resultados discutidos detalhadamente em tópicos separados.

### 4.3.1 Copolimerização de *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Acrilonitrila (AN)

A copolimerização entre NIAM e AN foi realizada em tolueno a temperatura de 65 °C durante 24 h e na razão molar [AIBN]:[NIAM]:[AN] de 1:5:218. O copolímero foi obtido com rendimento de 88%. A composição química e a estrutura do copolímero de NIAM e AN (CTH08) foi verificada por <sup>1</sup>H RMN e as atribuições dos hidrogênios são apresentadas na Figura 15.

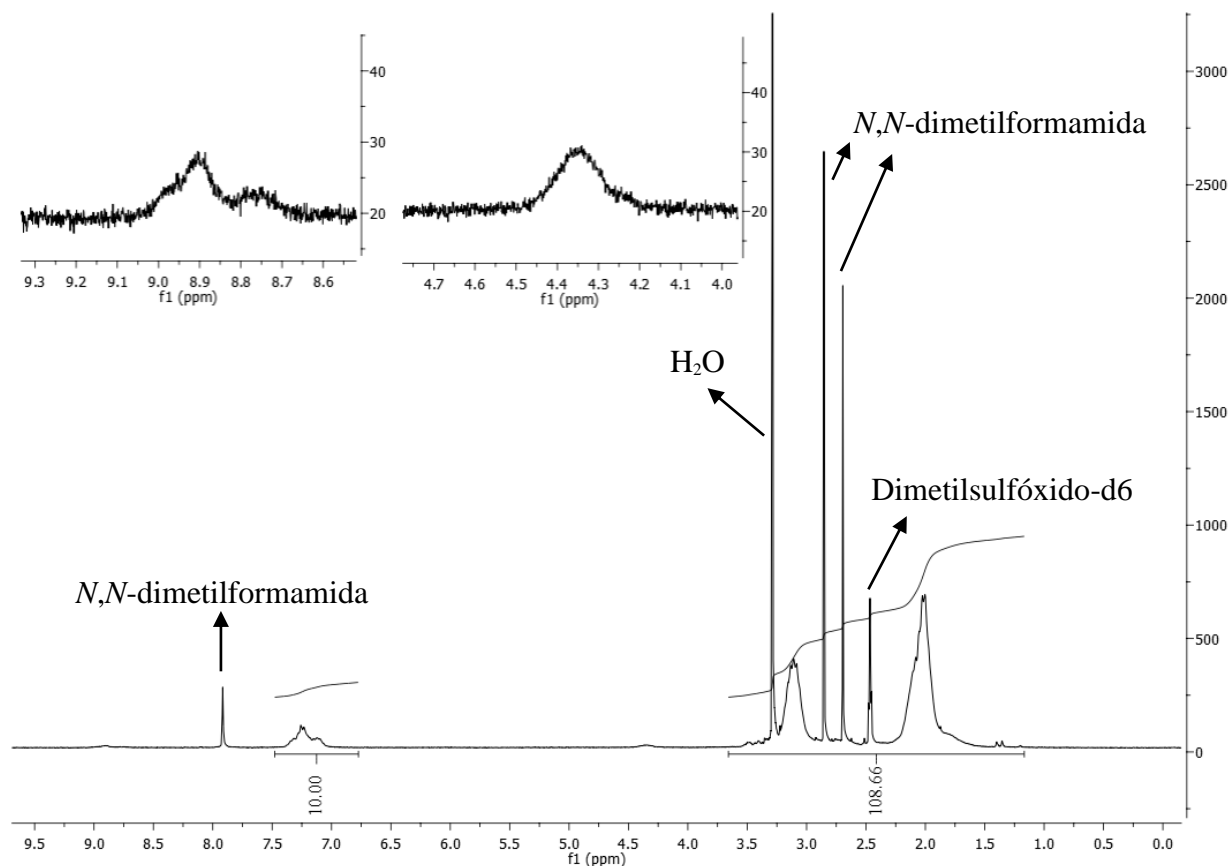


Figura 15. Espectro de <sup>1</sup>H RMN do copolímero NIAM e AN (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz).

O desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do grupo vinil na região entre 6,30 e 5,60 ppm indica a ocorrência da polimerização. Os sinais entre 9,08 e 8,59 ppm correspondem ao hidrogênio amídico das unidades NIAM incorporadas. Observa-se sinal entre 7,48 a 6,90 ppm correspondente aos hidrogênios aromáticos da NIAM. Na região de 4,50 a 4,19 ppm aparece o sinal referente ao hidrogênio no carbono assimétrico vicinal à amida das unidades monoméricas

de NIAM incorporadas. Entre 3,64 a 1,11 ppm são observados os sinais associados aos demais hidrogênios alifáticos da cadeia polimérica.

A porcentagem molar de NIAM no copolímero CTH08 foi determinada pela seguinte expressão:  $\text{NIAM (mol\%)} = 100 \frac{H_{\text{NIAM}}}{(H_{\text{NIAM}} + H_{\text{AN}})}$ , onde a  $H_{\text{NIAM}}$  e  $H_{\text{AN}}$  são, respectivamente, a área unitária do hidrogênio da NIAM incorporada e área unitária do hidrogênio da AN incorporada. O valor de  $H_{\text{NIAM}}$  foi obtido pela razão entre a área dos sinais dos hidrogênios aromáticos do NIAM por número de hidrogênios aromáticos da NIAM e o de  $H_{\text{AN}}$  obtido pela diferença da área da porção alifática do copolímero com área do solvente residual ( $H_{\text{DMF}}$ ,  $H_{\text{ÁGUA}}$  e  $H_{\text{DMSO-d}_6}$ ) e área dos hidrogênios da NIAM nessa região. Desta maneira, o copolímero, sintetizado a partir de 97,8 mol% de AN e 2,2 mol% de NIAM, apresentou a composição de 96,4 mol% de AN e 3,6 mol% de NIAM. Entretanto, não foi possível realizar a cromatografia por exclusão de tamanho do copolímero, uma vez que este não apresentou solubilidade nos solventes THF e água.

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica para verificar a estabilidade térmica. A Figura 16 mostra o termograma TGA do copolímero de NIAM e AN.

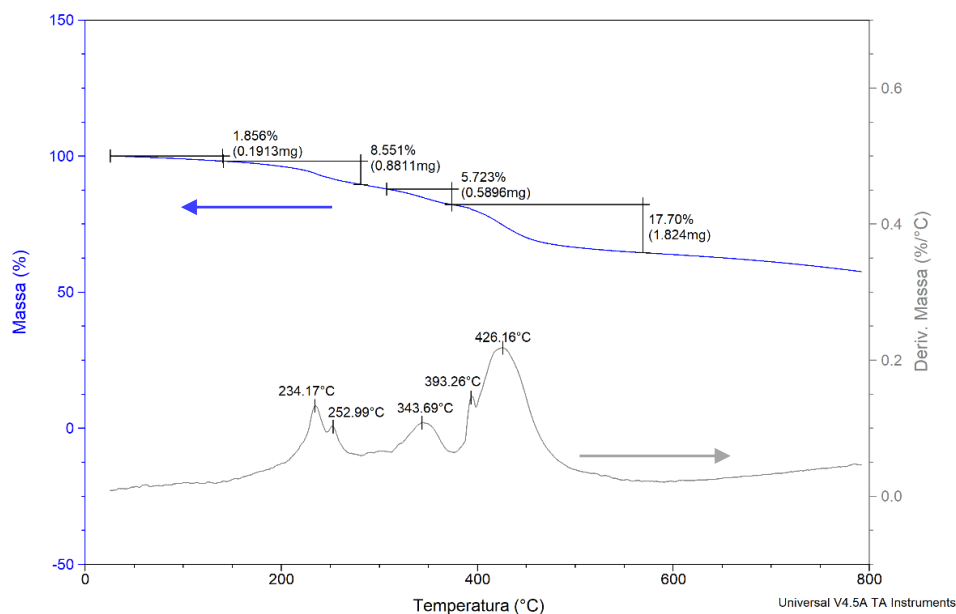


Figura 16. Termograma do copolímero da NIAM e AN (CTH08) (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

Até 140 °C foi verificada perda de massa de 1,8 %, aproximadamente, atribuída aos voláteis na amostra. Depois disso, a taxa de perda de massa se intensifica e três estágios principais de decomposição térmica são observados. O primeiro entre 140 °C e 280 °C

correspondendo a 8,5% de perda de massa é atribuído à decomposição da NIAM. A decomposição térmica das unidades estruturais de AN no copolímero inicia em torno de 300 °C, ocorrendo em duas etapas principais e apresentou uma massa de resíduo de 57,5% a 800 °C. Com base nos resultados apresentados no TGA, o copolímero apresentou a composição de 94,6 mol% de AN e 5,4 mol% de NIAM.

A Figura 17 mostra a curva de DSC obtida para o copolímero CTH08 onde observa-se uma temperatura de transição vítrea em 115,7 °C, aproximadamente.

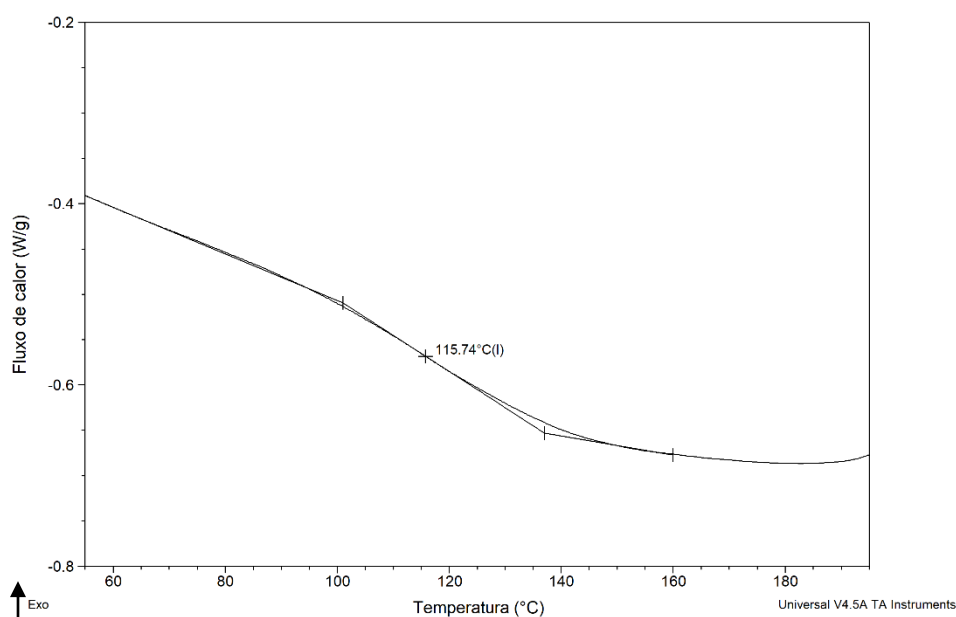


Figura 17. Curva de DSC do copolímero da NIAM e AN (CTH08) (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

#### 4.3.2 Copolimerização de *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Metacrilato de Metila (MMA)

A copolimerização entre NIAM e MMA foi realizada em tolueno, a temperatura de 65 °C durante 24 h e na razão molar [AIBN]:[NIAM]:[MMA] de 1:5:218. O copolímero foi obtido com rendimento de 96 %. A composição química e a estrutura do copolímero de NIAM e MMA (CTH09) foram verificadas por <sup>1</sup>H RMN e as atribuições dos hidrogênios são apresentadas na Figura 18.

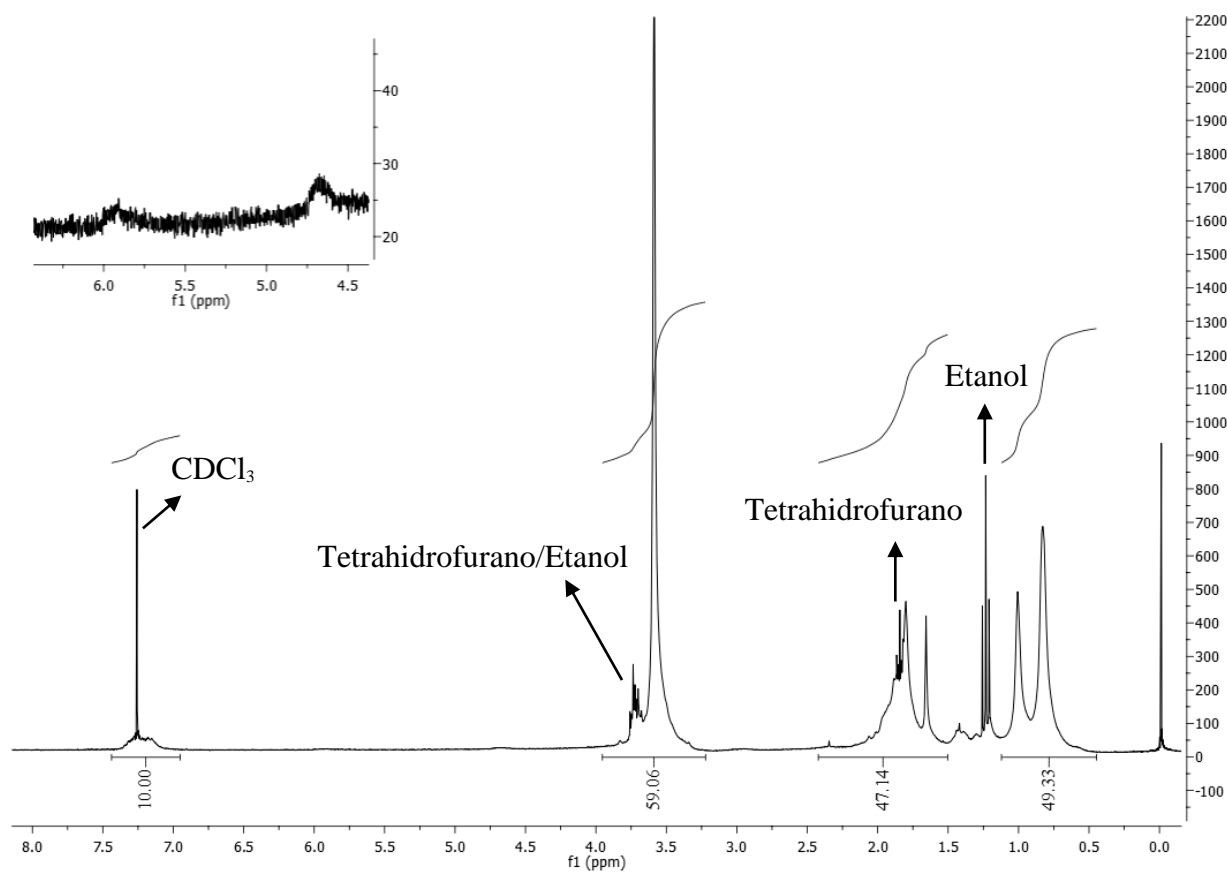


Figura 18. Espectro de <sup>1</sup>H RMN do copolímero NIAM e MMA (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

Novamente, o desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do grupo vinílico na região entre 6,30 e 5,55 ppm, indica a ocorrência da polimerização. Os sinais entre 7,47 e 6,90 ppm correspondem aos hidrogênios aromáticos das unidades NIAM incorporadas. Observa-se sinal em 6,02 a 5,77 ppm correspondente ao hidrogênio amídico da NIAM. Na região de 4,78 a 4,56 ppm, observa-se sinal referente aos hidrogênios metilênicos no carbono assimétrico vicinal à amida das unidades monoméricas de NIAM incorporadas. Entre 3,66 a 3,24 ppm é observado o sinal associado aos hidrogênios metílicos do carbono vizinho ao oxigênio (CH<sub>3</sub>-O) das unidades de MMA. O sinal entre 3,16 a 2,81 ppm está associado aos hidrogênios do carbono assimétrico C-6 das unidades de NIAM. São observados na região de campo alto entre 2,52 e 1,0 ppm, os demais sinais dos hidrogênios alifáticos da cadeia polimérica. Os sinais na região de 1,0 a 0,5 ppm são característicos dos hidrogênios metílicos da unidade MMA.

A porcentagem molar de metacrilato de metila no copolímero CTH09 foi determinada pela seguinte expressão:  $\text{NIAM (mol\%)} = 100 H_{\text{NIAM}} / (H_{\text{NIAM}} + H_{\text{MMA}})$ , onde a  $H_{\text{NIAM}}$  e  $H_{\text{MMA}}$  são, respectivamente, a área unitária do hidrogênio da NIAM incorporada e a área unitária do hidrogênio do MMA incorporado. O valor de  $H_{\text{NIAM}}$  foi obtido conforme descrito anteriormente e o de  $H_{\text{MMA}}$  pela diferença da área da porção alifática do copolímero e da área do solvente residual ( $H_{\text{THF}}$  e  $H_{\text{Etanol}}$ ) e da área dos hidrogênios da NIAM nessa região. O copolímero sintetizado a partir de 97,8% de MMA e 2,2% de NIAM apresentou a composição de 96,3% de MMA e 3,7% de NIAM.

Na Figura 19, é apresentado o cromatograma do copolímero CTH09, onde o valor de massa molar numérica média é de  $71100 \text{ g mol}^{-1}$ , em relação a padrão de poliestireno, e a dispersidade de 2,3, valores característicos de uma polimerização radicalar.

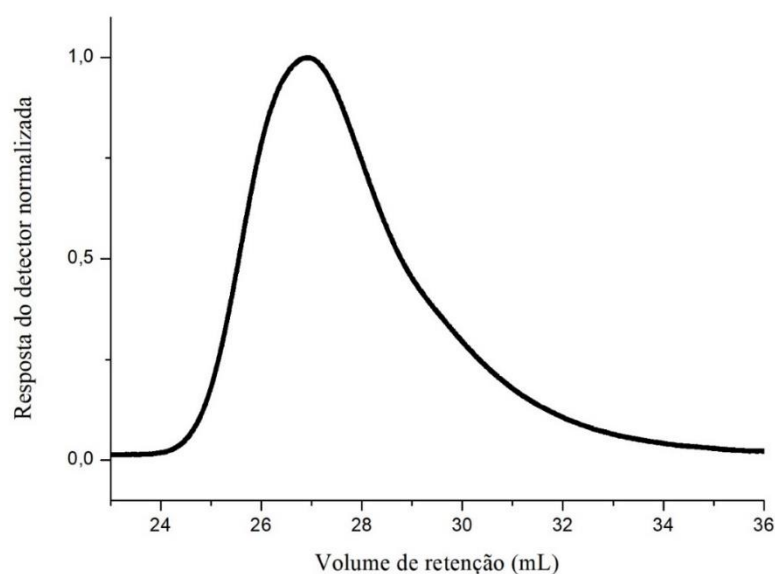


Figura 19. Cromatograma do copolímero de NIAM e MMA (THF, 1 mL/min).

As amostras foram submetidas às análises térmicas apresentados nas Figuras 20 (TGA) e 21 (DSC).



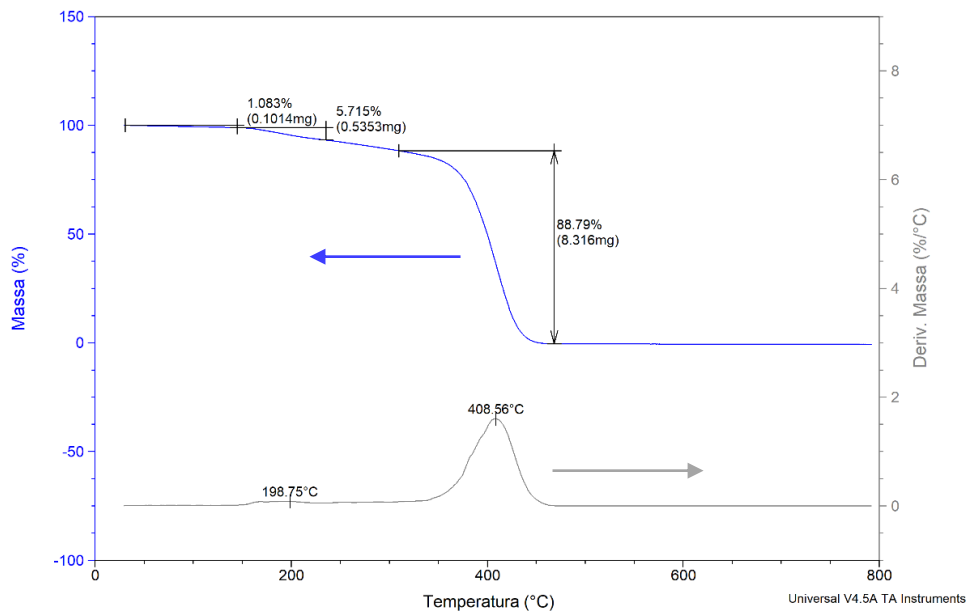


Figura 20. Termograma do copolímero da NIAM e MMA (CTH09) (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A curva de TGA do copolímero de NIAM e MMA (Figura 20) indicou que a decomposição térmica ocorre em duas etapas. Depolimerização inicia pela cisão das ligações carbono-iodo das unidades monoméricas da NIAM (com perda de massa de 5,7 % entre 145 °C e 235 °C) e desencadeando, por fim, em cisão aleatória das ligações da cadeia principal em temperaturas acima de 300 °C [52]. Com base nos resultados apresentados no TGA, o copolímero apresentou a composição de 94,7 mol% de MMA e 5,3 mol% de NIAM, confirmando os dados da espectroscopia de RMN.

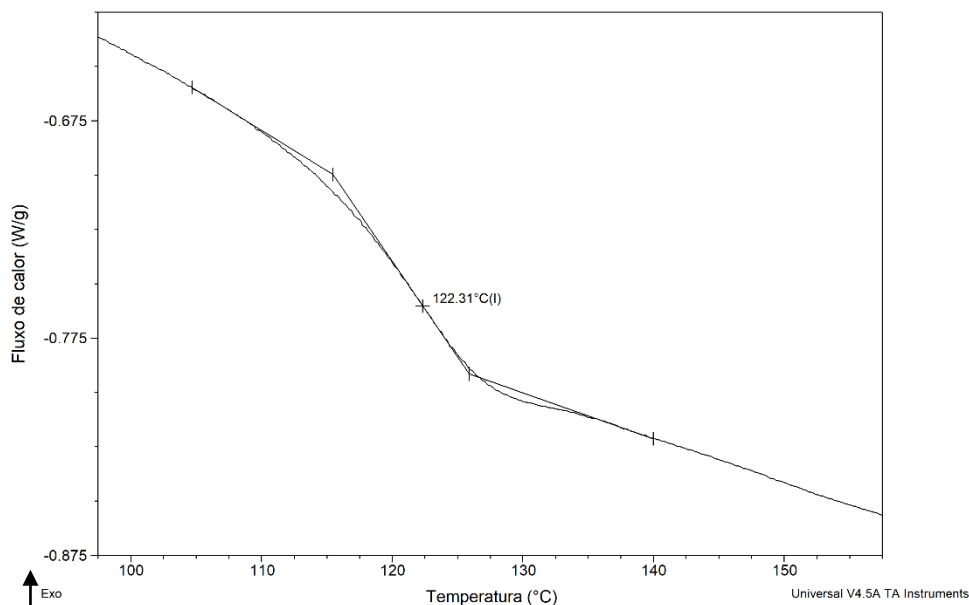


Figura 21. Curva de DSC do copolímero da NIAM e MMA (CTH09) (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A Figura 21 mostra a curva de DSC obtida para o copolímero CTH09. A transição vítrea do copolímero de MMA e NIAM foi observada em 122,3 °C.

#### 4.3.3 Copolimerização de *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Estireno (SM)

A copolimerização entre NIAM e SM foi realizada em tolueno, a 65 °C durante 24 h em diversas proporções de comonômeros, conforme apresentado na Tabela 2 (tópico 3.2.3).

A composição química e a estrutura do copolímero de NIAM e SM foi verificada por <sup>1</sup>H RMN e as atribuições dos hidrogênios do copolímero CTH10 (na proporção molar [AIBN]:[NIAM]:[SM] = 1:5:218) são apresentadas na Figura 22. O copolímero foi obtido com rendimento de 80%.

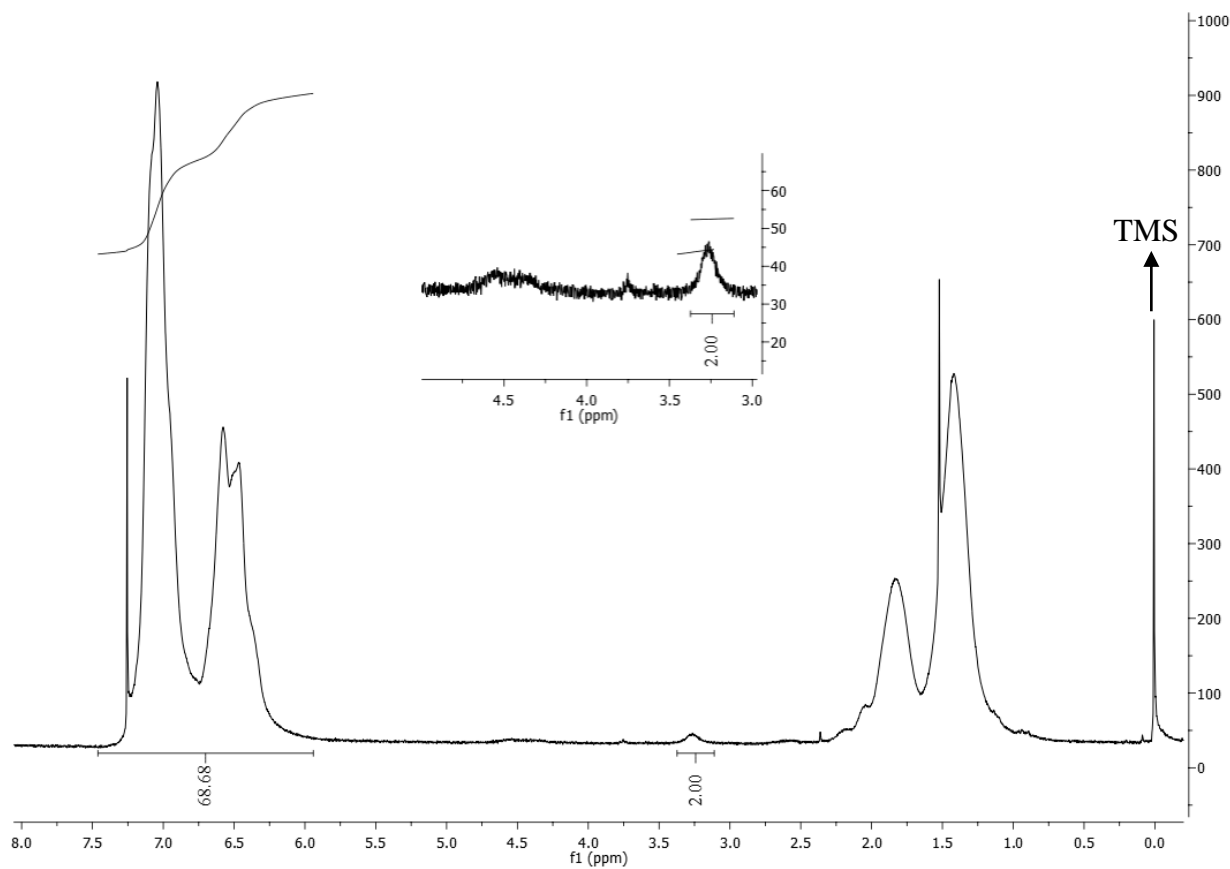


Figura 22. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero NIAM e SM (CTH10) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

A ocorrência da polimerização foi confirmada pelo desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do grupo vinil na região entre 6,10 e 5,24 ppm. Os sinais entre 7,47 e 5,97 ppm correspondem aos hidrogênios aromáticos do estireno incorporado. Na região de 4,78 a 4,41 ppm, observa-se sinal referente aos hidrogênios no carbono assimétrico vicinal à amida das unidades monoméricas de NIAM incorporadas. Entre 3,46 a 2,98 ppm é observado o sinal associado aos hidrogênios do carbono ligado ao iodo. São observados na região de campo alto entre 2,88 e 0,41 ppm, os demais sinais dos hidrogênios alifáticos da cadeia polimérica.

A porcentagem molar de NIAM no copolímero CTH10 foi determinada pela seguinte expressão:  $\text{NIAM (mol\%)} = 100 H_{\text{NIAM}} / (H_{\text{NIAM}} + H_{\text{SM}})$ , onde  $H_{\text{NIAM}}$  e  $H_{\text{SM}}$  são, respectivamente, respectivamente, a área unitária do hidrogênio da NIAM incorporada e a área unitária do hidrogênio do SM incorporado. O valor de  $H_{\text{NIAM}}$  foi obtido pela razão entre a área dos sinais dos hidrogênios vicinais ao grupo iodo do NIAM e a quantidade de hidrogênios correspondentes. O

valor de  $H_{SM}$  foi obtido pela diferença da área da porção aromática do copolímero e a área dos hidrogênios aromáticos da NIAM. O copolímero sintetizado a partir de 97,8% de SM e 2,2% de NIAM apresentou a composição de 92,2% de SM e 7,8% de NIAM.

Na Figura 23, é apresentado o cromatograma do copolímero CTH10, onde o valor de massa molar numérica média é de  $61400 \text{ g mol}^{-1}$ , em relação a padrão de poliestireno, e a dispersidade de 1,9.

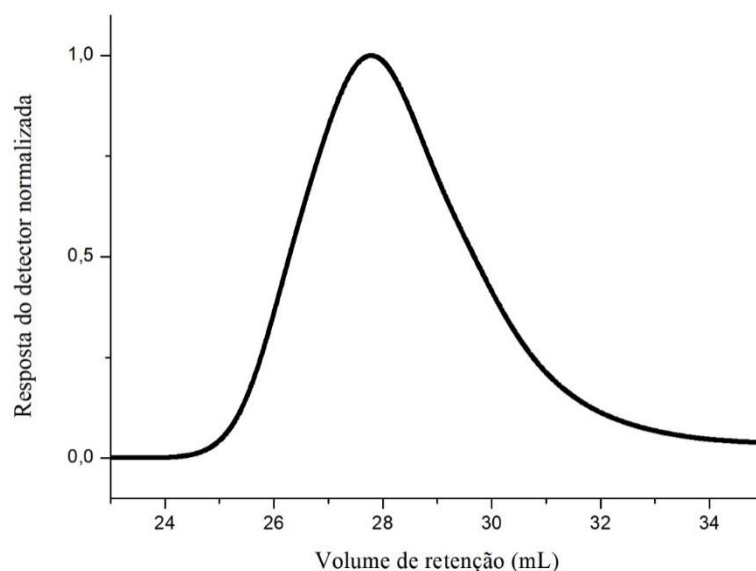


Figura 23. Cromatograma do copolímero de NIAM e SM (THF, 1 mL/min).

A fim de investigar a cinética da copolimerização de estireno com NIAM foram realizadas reações com diferentes proporções de monômeros e concentrações. Foram retiradas alíquotas a diferentes tempos de reação, determinadas as massas molares e conversão, após isso, construídas curvas de conversão em função do tempo (Figura 24),  $\log[M]_0/[M]$  em função do tempo (Figura 25) e da variação da massa molar com a conversão (Figura 27).

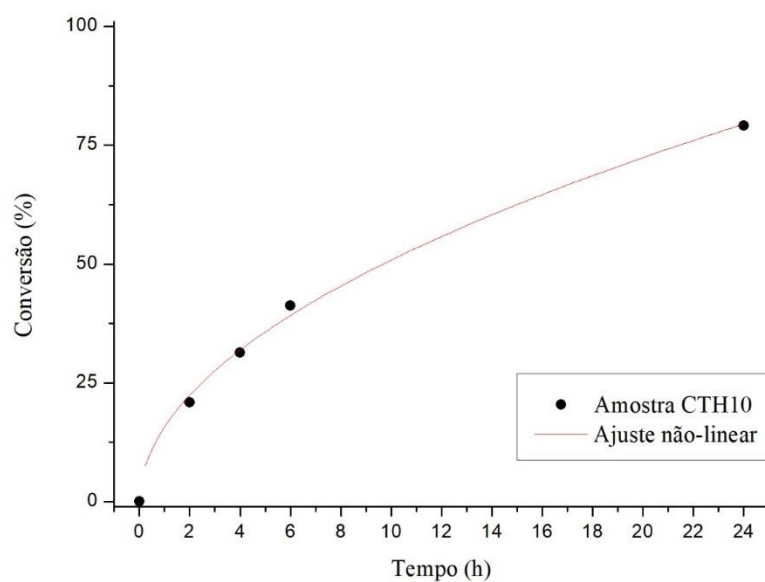


Figura 24. Curva de comportamento da polimerização da reação CTH10.

A Figura 24 mostra a conversão do estireno com o tempo de reação para a reação CTH10, na qual é possível visualizar o comportamento típico de reações radiculares. Inicialmente ocorre um aumento da taxa de polimerização que diminui com a conversão devido ao consumo do monômero.

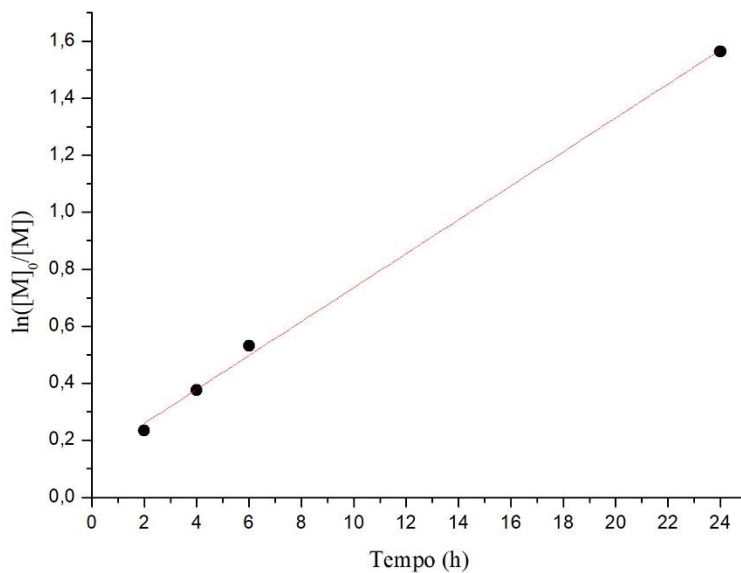


Figura 25. Curva de  $\ln([M]_0/[M])$  vs tempo da reação CTH10.

Ao analisar a evolução de  $\ln([M]_0/[M])$  com o decorrer do tempo (Figura 25), é possível constatar uma relação linear, com interseção na origem do referencial, indicando uma reação de pseudoprimeira ordem.

Na Figura 26 são apresentados os cromatogramas (SEC) de diferentes alíquotas da reação CTH10 com o decorrer do tempo.

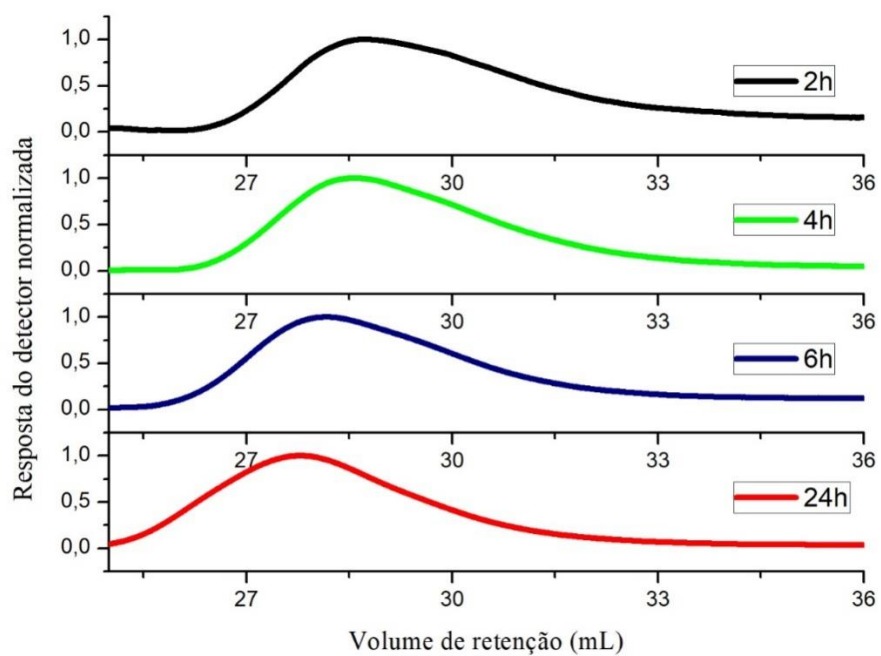


Figura 26. Cromatogramas do copolímero CTH10 com o decorrer do tempo (THF, 1 mL/min).

É possível visualizar nos cromatogramas o aumento da massa molar (deslocamento para valores menores de volume de retenção) com o passar do tempo.

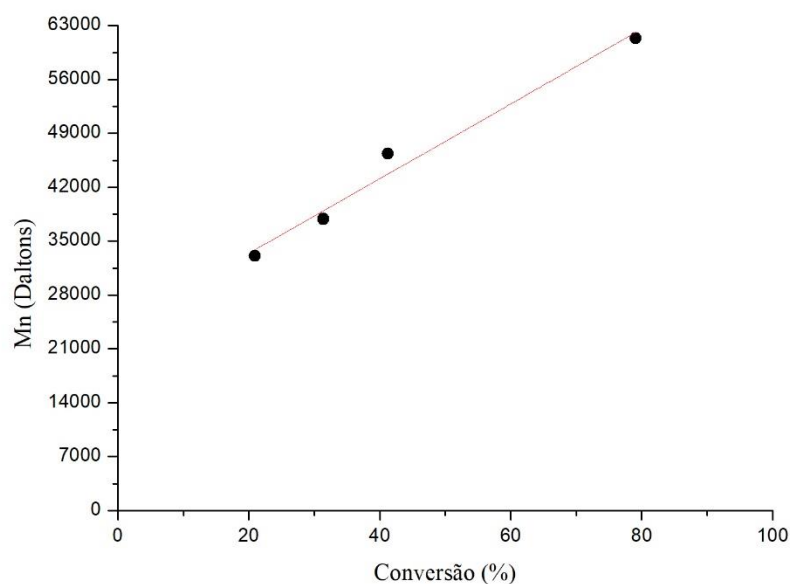
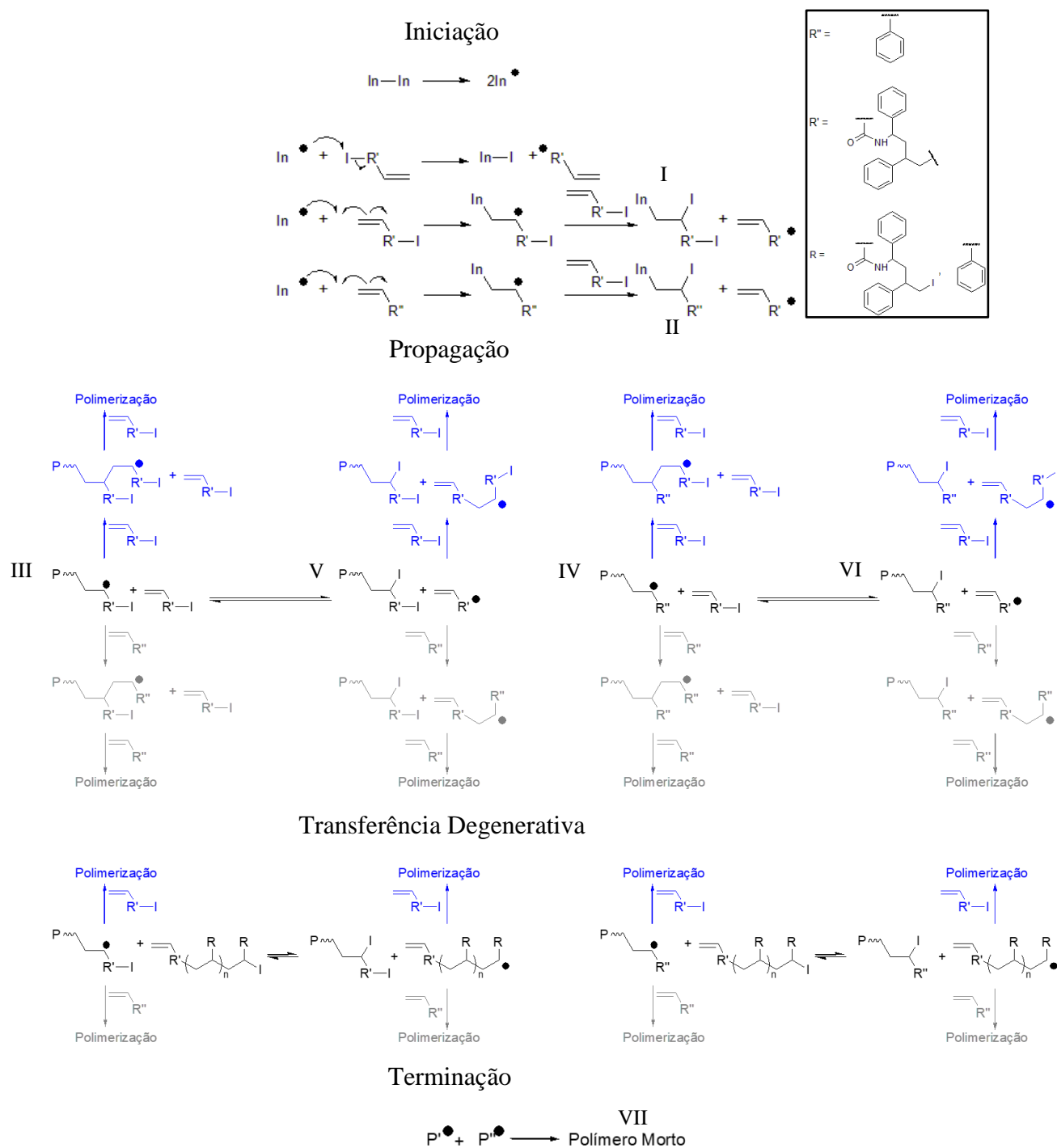


Figura 27. Curva de massa molar numérica média do copolímero CTH10 em função da conversão.

Na Figura 27 observa-se crescimento linear da cadeia polimérica a partir de 20% de conversão com o aumento da conversão. Este comportamento indica a ausência de reações de transferência e sugere que nestas condições a reação pode ocorrer pelo mecanismo de polimerização controlado. Entretanto, não há intersecção com a origem (0,0) mostrando que esse controle não ocorre desde o início da reação.

A combinação do comportamento linear da cinética da reação (Figura 25) e a variação da massa molar em função do tempo (Figura 27) levanta a hipótese de que a polimerização pode ocorrer por transferência de iodo, através do mecanismo de transferência degenerativa, indicado no Esquema 12 [3,53].





Esquema 12. Mecanismo da reação de polimerização de NIAM e SM por transferência de iodo.

Na etapa de iniciação ocorre a decomposição térmica do iniciador, no caso AIBN, gerando o radical  $\text{In}^{\bullet}$  que pode reagir com os monômeros NIAM ou estireno originando as

espécies propagantes radicalares,  $\text{InCH}_2\text{CH}\cdot\text{R}'\text{-I}$  e  $\text{InCH}_2\text{CH}\cdot\text{R}''$ , respectivamente. Estas podem sofrer reação de transferência de cadeia através da abstração do átomo de iodo, da NIAM, gerando as espécies dormentes I e II (Esquema 12) e radicais  $\text{CH}_2=\text{CHR}\cdot$ , os quais seriam também inativos para a etapa de propagação, reagindo (via adição à ligação dupla) com os monômeros NIAM e estireno. Na etapa de propagação ocorre a formação de um equilíbrio de transferência de cadeia degenerativa de iodo entre as espécies propagantes radicalares III e IV e as espécies dormentes V e VI, respectivamente. Por se tratar de um processo radicalar, a terminação ocorre também neste tipo de polimerização, gerando molécula de polímero morto VII via combinação ou desproporção. Neste processo, a NIAM atuaria como monômero e agente de transferência, levando a formação de polímeros ramificados.

Com intuito de avaliar o comportamento da massa molar e a dispersidade em diferentes proporções e concentrações de monômero, foram realizadas análises de  $^1\text{H}$  RMN e SEC. As condições reacionais e os cálculos de percentual de estireno e NIAM dos copolímeros CTH11, CTH12 e CTH13 foram realizadas de forma análoga a descrita para o CTH10 e são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de composição, massa molar numérica média ( $M_n$ ) e dispersidade ( $\text{Đ}$ ) dos copolímeros de NIAM e SM.

Reação <sup>a</sup>	% molar inicial de NIAM	% molar de NIAM em copolímero <sup>b</sup>	[SM] (mmol/ mL)	$M_n$ (g/ mol) <sup>c</sup>	$\text{Đ}$ ( $M_w/M_n$ ) <sup>c</sup>	Conversão (%) <sup>d</sup>
CTH10	2,2	7,8	4,14	61400	1,9	80
CTH11	4,4	9,4	4,14	32600	1,7	66
CTH12	4,4	10,1	2,72	22400	1,6	52
CTH13	8,4	12,9	1,62	14500	1,4	56

a) Reações realizadas a 65 °C, 24 h e usando 0,1 mmol de AIBN. e 0,5 mmol de NIAM.

b) Determinado por  $^1\text{H}$  RMN usando área dos hidrogênios do NIAM para normalização.

c) Determinado por SEC em THF usando uma curva de calibração com padrões de poliestireno.

d) Determinado por  $^1\text{H}$  RMN usando área dos hidrogênios do SM para normalização.

Observa-se que as incorporações da NIAM nos copolímeros foram superiores a porcentagem molar inicial dos sistemas e uma justificativa atribuída é de que os radicais formados pela NIAM podem reagir com espécies semelhantes ou reagirem com estireno (monômero mais reativo), enquanto os radicais estirila apresentam maior tendência de homopolimerizar nas condições de reação.

Nos sistemas CTH10 e CTH11, com o aumento da concentração do monômero NIAM, para mesma concentração do estireno, o copolímero é obtido com melhor controle da massa molar, apresentando menor dispersidade. Entretanto, não foi possível trabalhar com a mesma proporção volumétrica de estireno e tolueno no sistema CTH13 devido à dificuldade de solubilização de NIAM e optou-se pela utilização de um sistema mais diluído, obtendo um valor de dispersidade relativamente baixo de 1,4. Comparando os sistemas CTH11 e CTH12 é possível verificar que sistemas mais diluídos tendem a apresentar melhor controle da polimerização (menores valores de dispersidade).

A Figura 28 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de copolímeros de NIAM e SM, onde é observado aumento da intensidade do sinal de hidrogênio correspondente ao monômero NIAM com aumento da concentração deste monômero.

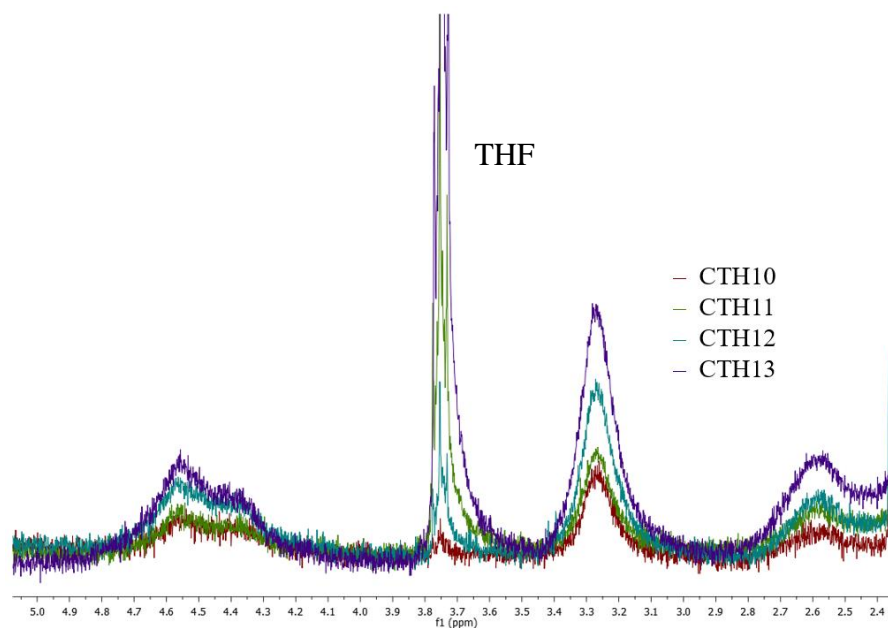


Figura 28. Espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos copolímeros CTH10, CTH11, CTH12 e CTH13. ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

Na Figura 29 são apresentados os cromatogramas (SEC) dos copolímeros de NIAM e SM.

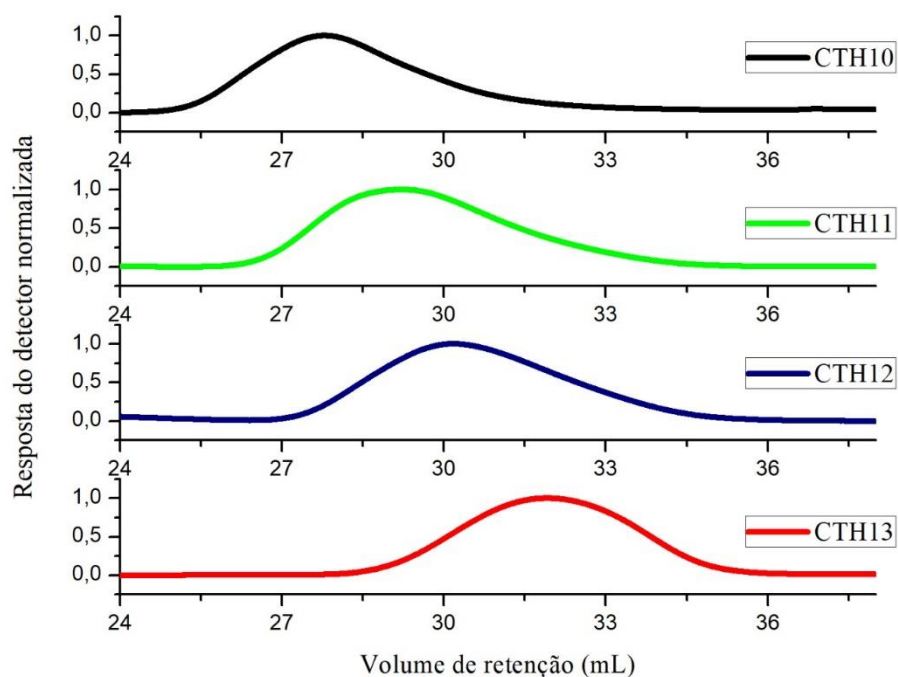


Figura 29. Cromatogramas dos copolímeros CTH10, CTH11, CTH12 e CTH13 (THF, 1 mL/min).

É possível visualizar que o copolímero com menores proporções monoméricas de NIAM apresenta massa molar mais elevada (valores menores de volume de retenção). Conforme mostrado na Tabela 6, o aumento da concentração de NIAM leva a uma diminuição da massa molar, indicando que o mesmo atua como agente de transferência, conforme previsto pelo Esquema 12.

Os copolímeros de estireno e NIAM (CTH10, CTH12 e CTH13) apresentaram uma relação linear, na Figura 30, entre composição inicial dos sistemas e a composição dos copolímeros sintetizados com mesmo volume de tolueno.

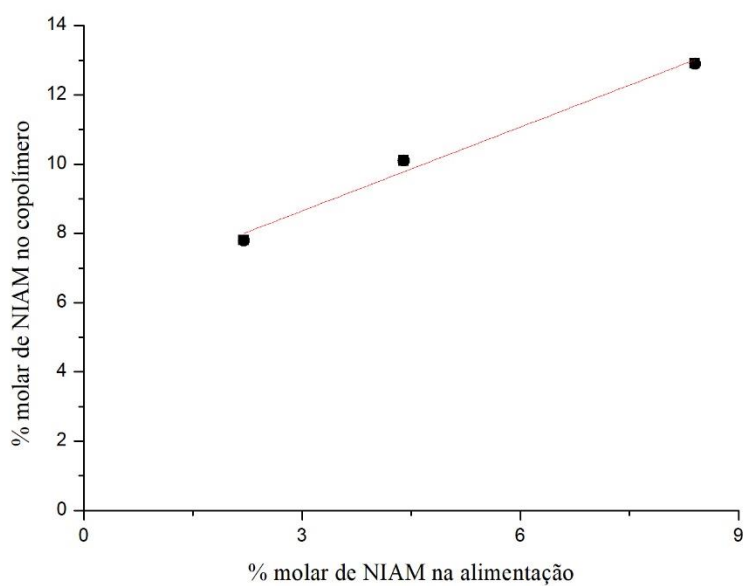


Figura 30. Curva de %molar de NIAM contra %molar dos copolímeros CTH10, CTH12 e CTH13.

As amostras foram submetidas às análises térmicas apresentados nas Figuras 31 (TGA) e 32 (DSC).

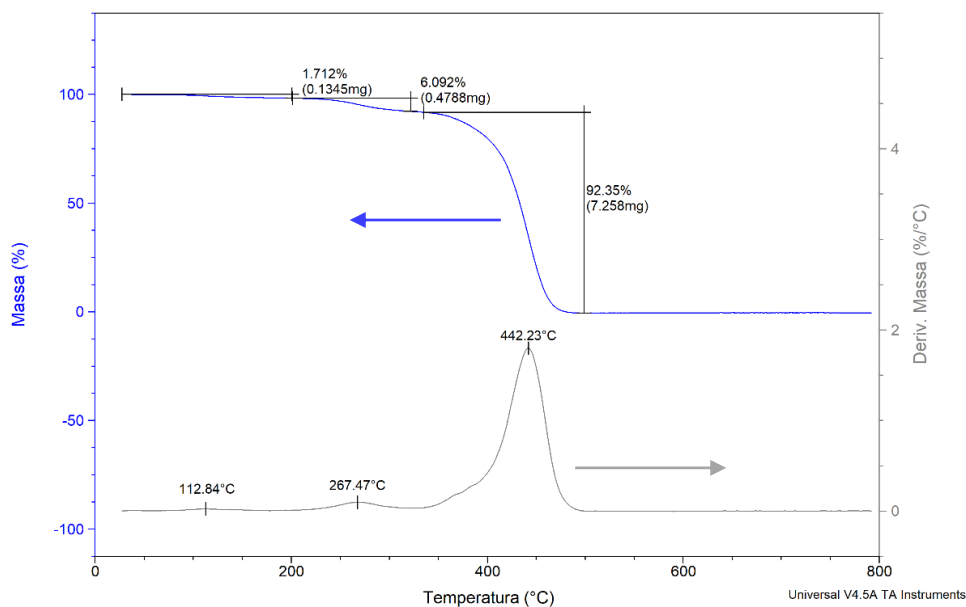


Figura 31. Termograma do copolímero da NIAM e SM (CTH10) (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A curva de TGA do copolímero de CTH10 (Figura 31) indicou que a decomposição térmica ocorre em duas etapas. Nas temperaturas iniciais (até 200 °C) foi verificada perda de massa de 1,7%, atribuída aos voláteis presentes na amostra. Depois disso, dois estágios principais de decomposição térmica são observados um relativo às unidades de NIAM, entre 215 °C e 325 °C com perda de massa de 6,1%. A partir da temperatura acima de 330 °C ocorre a decomposição térmica das demais ligações do copolímero. De acordo com a análise de TGA, a composição química do polímero é de 94,0 mol% de SM e 6,0 mol% de NIAM.

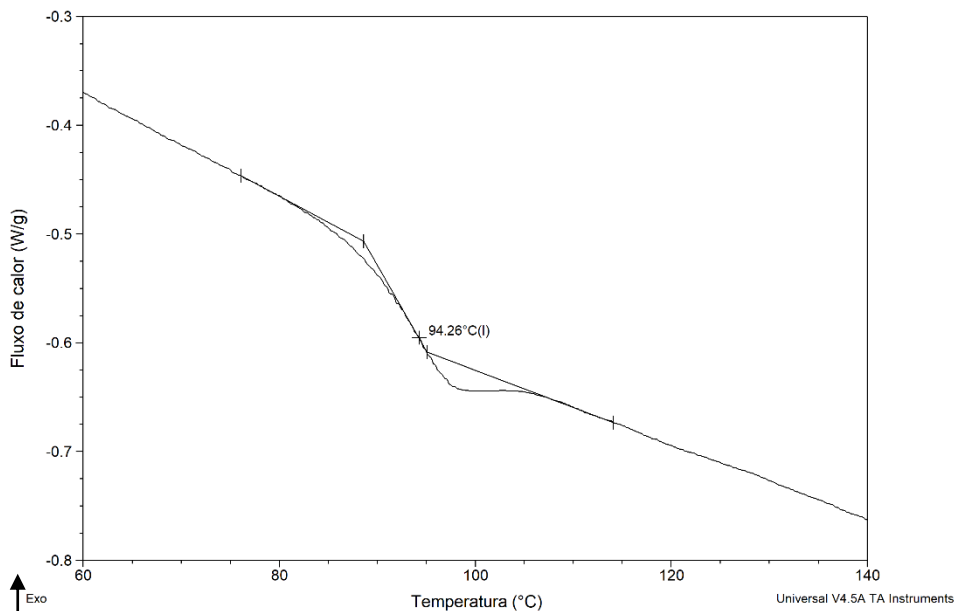


Figura 32. Curva de DSC do copolímero da NIAM e SM (CTH10) (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

A Figura 32 mostra a curva de DSC obtida o copolímero CTH10. A transição vítrea do copolímero de SM e NIAM foi observada em 94,3 °C.

#### 4.3.4 Copolimerização de *N*-(4-iodo-1,3-difenilbutil)acrilamida (NIAM) e Acrilamida (AM)

A copolimerização entre NIAM e AM foi investigada a fim de preparar poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente, isto é, polímeros hidrossolúveis capazes de se autoassociar em meio aquoso devido à formação de interações hidrofóbicas entre os grupos do monômero NIAM.

A copolimerização entre NIAM e AM foi realizada inicialmente em THF, a temperatura de 65 °C durante 24 h e na razão molar [AIBN]:[NIAM]:[AM] de 1:5:218. Durante a copolimerização observou-se a precipitação do polímero formado devido à baixa solubilidade da poliacrilamida em THF. O copolímero foi obtido com rendimento de 98%.

A composição química e a estrutura do copolímero de NIAM e AM sintetizado (CTH07) foi verificada por <sup>1</sup>H RMN e as atribuições dos hidrogênios ligados ao polímero são apresentadas na Figura 33.

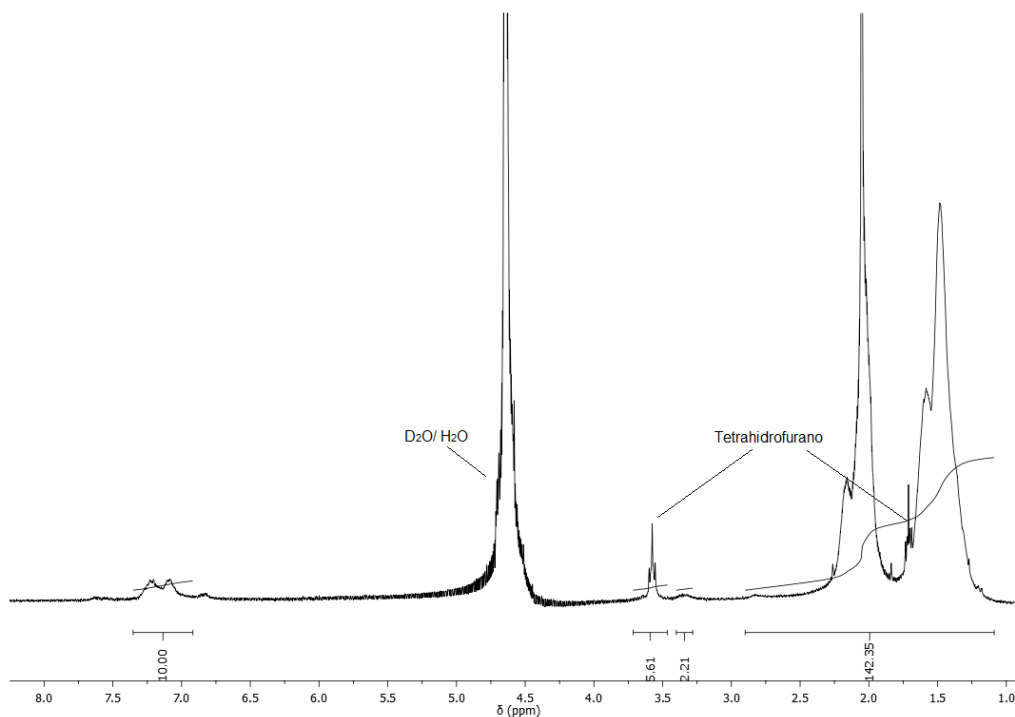


Figura 33. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero NIAM e AM ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

O desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do grupo vinil na região entre 6,32 e 5,50 ppm indica a ocorrência da polimerização. Os sinais entre 7,34 e 6,98 ppm correspondem aos hidrogênios aromáticos das unidades NIAM incorporadas. Observa-se sinais em 7,60 e 6,84 ppm correspondente aos hidrogênios amídicos da acrilamida (AM) incorporada. Em 3,35 ppm é observado o sinal associado aos hidrogênios do carbono ligado ao iodo. O sinal a 2,83 ppm está associado a um dos hidrogênios do carbono assimétrico e os outros sinais dos hidrogênios alifáticos do polímero são observados na região de campo alto entre 2,90 e 1,00 ppm, sobrepostos aos sinais dos hidrogênios da cadeia polimérica da acrilamida.

A porcentagem molar de NIAM no copolímero CTH07 foi determinada pela seguinte expressão:  $\text{NIAM (mol\%)} = 100 H_{\text{NIAM}} / (H_{\text{NIAM}} + H_{\text{AM}})$ , onde  $H_{\text{NIAM}}$  e  $H_{\text{AM}}$  são, respectivamente, a área unitária do hidrogênio da NIAM incorporada e área unitária do hidrogênio da AM incorporada. O valor de  $H_{\text{NIAM}}$  foi obtido pela razão da área dos sinais dos hidrogênios aromáticos da NIAM e o de  $H_{\text{AM}}$  foi determinado pela diferença da área da porção alifática do copolímero e da área do solvente residual ( $H_{\text{THF}}$ ) e da área dos hidrogênios da NIAM nessa região. O copolímero sintetizado a partir de 97,8% de AM e 2,2% de NIAM, apresentou a composição



igual do início da reação. Esta semelhança de quantidade inicial dos monômeros no sistema e quantidade incorporada à estrutura do copolímero é devido à semelhança da reatividade dos monômeros, já que ambos são acrilamidas.

Na Figura 34 é apresentado o cromatograma do copolímero CTH07, onde o valor de massa molar numérica média é de  $5700 \text{ g mol}^{-1}$ , em relação a padrão de poli(óxido de etileno), e a dispersidade de 6,2.

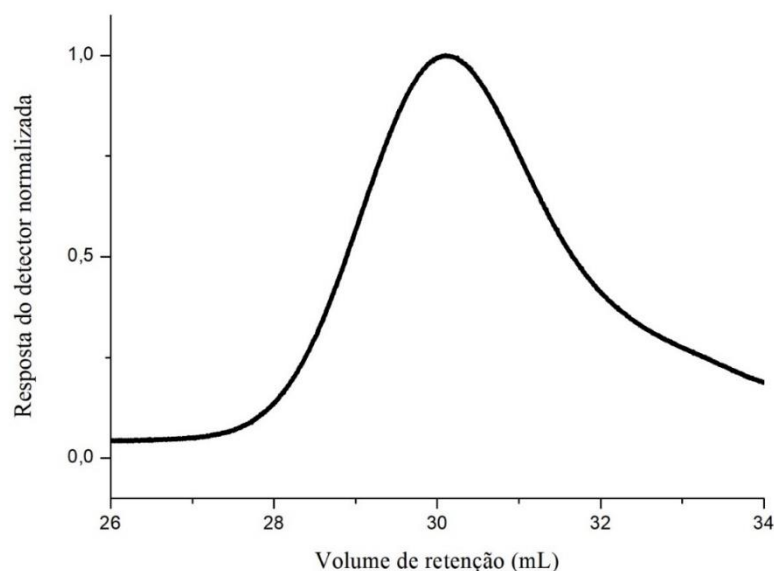


Figura 34. Cromatograma do copolímero de NIAM e AM ( $\text{NaNO}_3$  0,1 M, 0,5 mL/min).

O valor alto de dispersidade e a baixa massa molar são devido ao efeito de precipitação do polímero durante os primeiros 30 minutos de reação. Entretanto, cabe ressaltar que para a determinação destes valores foi empregada uma curva de calibração com padrões de poli(óxido de etileno), que apresenta um volume hidrodinâmico diferente em solução aquosa.

A estabilidade térmica do copolímero de NIAM e AM (CTH07) foi verificada pela análise termogravimétrica apresentada na Figura 35.

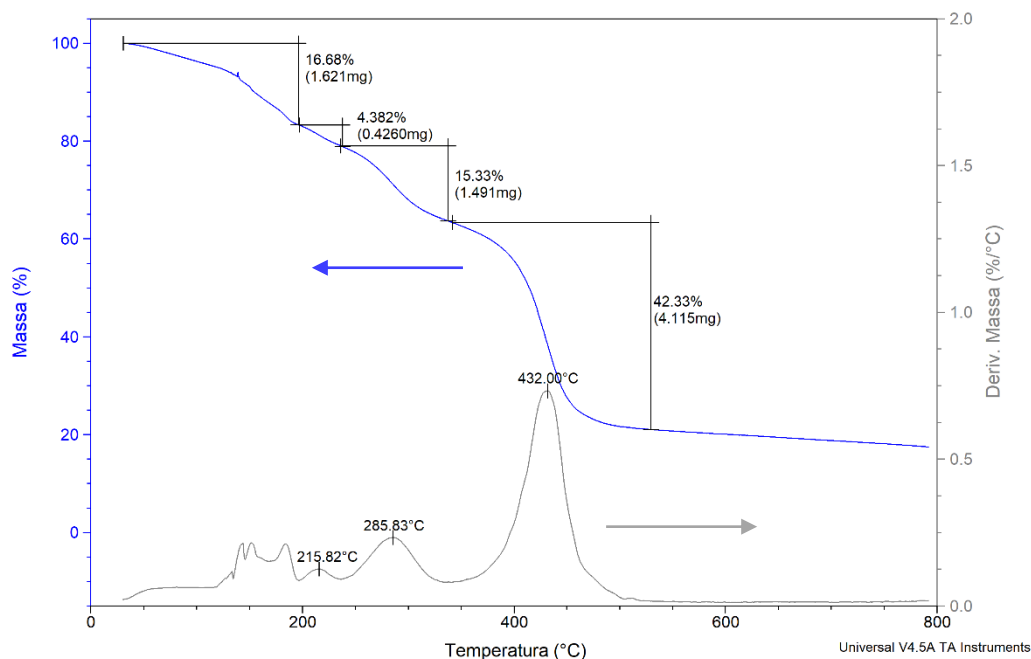


Figura 35. Termograma do copolímero da NIAM e AM (CTH07) com taxa de 20 °C/min.

Quatro estágios principais de decomposição térmica são observados. Durante o estágio inicial, uma perda de massa de 16,7% foi observada para o copolímero na faixa de temperatura de 30-197 °C. Essas perdas são atribuídas à evaporação de moléculas de água adsorvidas nos grupos hidrofílicos da cadeia polimérica. O segundo estágio pode ser atribuído à decomposição térmica da NIAM na faixa de temperatura de 197-238 °C. O terceiro estágio foi observado no intervalo de 238-338 °C com perda de massa de 15,3%. Na etapa final, a decomposição de copolímero ocorreu acima 338 °C com perda de massa de 42,3%. Estas perdas de massa foram devidas à decomposição térmica da cadeia principal de copolímero [54]. A 800 °C foi verificado um resíduo com massa de 17,5%. Além disso, com base nos resultados do TGA, o copolímero apresentou a composição de 96,5 mol% de AM e 3,5 mol% de NIAM.

Devido a pouca solubilidade da poli(acrilamida) em THF e a necessidade de aumentar a massa molar do copolímero NIAM e acrilamida para uma possível aplicação com PAMHMH, diferentes condições reacionais foram investigadas (Tabela 3, tópico 3.2.3) e os resultados são apresentados na Tabela 7.

As reações foram conduzidas em solventes orgânicos polares ou na mistura equivolúmica de THF e H<sub>2</sub>O. As copolimerizações de NIAM e AM não foram realizadas em água devido a diferença de solubilidade entre os monômeros.

Tabela 7. Dados dos sistemas de polimerização de NIAM e AM.

Reação	Conversão <sup>a</sup> (%)	Mn, teórico <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	Mn, SEC <sup>c</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	Mw/Mn <sup>c</sup>	NIAM <sub>i</sub> (mol%)	NIAM <sub>i</sub> <sup>d</sup> (mol%)
CTH15	50	3732	10100	4,8	10,0	5,2
CTH16	5	3135	4500	8,6	5,0	0,6
CTH17	n.d.	2539	6900	6,8	0,0	0,0
CTH18	24	3732	2100	3,7	10,0	1,8
CTH19	27	3135	2700	4,3	5,0	1,7
CTH20	63	2837	3700	5,1	2,5	0,8
CTH21	89	2539	4600	5,7	0,0	0,0
CTH22	100	1,0 10 <sup>5</sup>	4100	5,9	0,0	0,0
CTH23	36	6,3 10 <sup>4</sup>	2700	6,0	5,0	2,0
CTH24	80	1,2 10 <sup>5</sup>	2300	6,3	5,0	2,2
CTH25	n.d.	1,2 10 <sup>5</sup>	-	-	5,0	-
CTH26	n.d.	3,1 10 <sup>6</sup>	-	-	5,0	-
CTH27	n.d.	1,2 10 <sup>5</sup>	-	-	5,0	-
CTH28	n.d.	6,3 10 <sup>4</sup>	-	-	5,0	-
CTH29	n.d.	3,1 10 <sup>6</sup>	-	-	5,0	-
CTH30	n.d.	6,3 10 <sup>4</sup>	-	-	5,0	-
CTH31	n.d.	3135	-	-	5,0	-
CTH32	96	3135	4400	4,6	5,0	2,8
CTH33	54	3135	2500	5,3	5,0	2,2

a) Determinado por gravimetria.

b)  $Mn, \text{ teórico} = (M_{\text{monômeros}} / 2 n_{\text{iniciador}} 0,7)$ .

d) Determinado por SEC em meio aquoso (NaNO<sub>3</sub>, 0,1M) usando uma curva de calibração com padrões de poli(óxido de etileno).

d) Determinado por <sup>1</sup>H RMN usando área dos hidrogênios aromáticos do NIAM para normalização.

Nas reações (CTH15, CTH16, CTH17, CTH25, CTH26 e CTH29), realizadas na mistura de THF e H<sub>2</sub>O, foi observado que com o aumento da quantidade de NIAM, o sistema torna-se heterogêneo, além disso, baixos rendimentos foram obtidos. Para as reações (CTH18, CTH19, CTH20 e CTH21) realizadas em THF, foi observado aumento de incorporação de NIAM (com tendência linear) em sistemas mais ricos neste monômero. Fazendo uma análise comparativa desses sistemas com reações equivalentes realizadas em mistura THF e H<sub>2</sub>O, foram observadas maiores conversões e dispersidade mais estreita. Além disso, foi observado que para os sistemas em que se empregou somente THF, menores valores de dispersidade foram obtidos. Os sistemas

em que se empregaram a mistura de solvente THF:H<sub>2</sub>O (1:1) foram obtidos polímeros com maiores massas molares.

Comparando a série de reações (CTH19, CTH23 e CTH24) com a mesma proporção de monômeros NIAM:AM (1:19) e solvente THF, observa-se que ocorre aumento de conversão e incorporação de NIAM com a diminuição de iniciador AIBN, porém nenhuma alteração significativa da massa molar, o que pode indicar a ocorrência de reações de transferência de cadeia para o monômero devido a presença da ligação carbono-iodo. Em virtude disso, foram realizadas as reações CTH25, CTH26 e CTH29, na mistura THF:H<sub>2</sub>O, empregando baixa quantidade de iniciador. Entretanto, não ocorreu a formação de polímero em nenhuma das reações. Comparando estes copolímeros com o homopolímero de AM obtido nas mesmas condições, CTH22, observa-se uma conversão quantitativa da AM e valores de dispersidade igualmente elevados.

Com objetivo de sintetizar copolímeros com maiores massas molares, optou-se por trabalhar com os sistemas (CTH27, CTH28 e CTH30) nos quais foram empregadas baixas concentrações de iniciador AIBN. Entretanto, novamente não se alcançou sucesso, pois nenhum polímero foi obtido, podendo ser indicativo de que todo o radical formado foi inibido pela abstração do iodo da ligação C-I da NIAM, devido às baixas concentrações de AIBN.

Por fim, é comparada a série de reações (CTH19, CTH31, CTH32 e CTH33) usando a mesma proporção de monômeros NIAM:AM (1:19) e iniciador AIBN, porém em diferentes solventes. Observa-se que na reação CTH33 em solvente DMF obteve-se um copolímero com maior dispersidade e conversão intermediária de 54%. O copolímero obtido na reação CTH19 apresentou menor dispersidade e baixo rendimento. Nenhum produto foi detectado nas reações CTH27 e CTH31, que utilizou DMSO como solvente. O sistema CTH32 se mostrou mais eficiente, no qual foi empregado metanol como solvente, obtendo-se copolímero com maior massa, maior taxa de incorporação do monômero NIAM e rendimento mais elevado. Foi verificada, também, a eficiência de copolimerização do sistema de iniciação persulfato de amônio/bissulfato de sódio, na mistura THF:H<sub>2</sub>O equivolúmica, (CTH14). Entretanto um baixo rendimento foi obtido (<5%) nessas condições reacionais, assim como baixa incorporação de NIAM (0,3 mol%), baixa massa molar (5900 g mol<sup>-1</sup>) e alta dispersidade (7,4).

Não foi possível obter polímero com altas massas molares nessas condições reacionais, que justificassem a realização de medidas de viscosidade visando a aplicação na exploração do petróleo.

#### **4.3.5 Copolimerização Radicalar de NIAM e Modificação Química através Reação de Ritter**

Uma estratégia alternativa de síntese de copolímeros de NIAM e estireno foi adotada. Essa estratégia consiste em preparar primeiramente um copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) na presença de tolueno. O copolímero CTH34 foi obtido com rendimento de 97% (via  $^1\text{H}$  RMN). A composição química e a estrutura do copolímero de SAN sintetizado, nas condições mencionadas no procedimento experimental, foi verificada por  $^1\text{H}$  RMN e as atribuições dos hidrogênios são apresentadas na Figura 36. Uma massa molar numérica média de  $28800 \text{ g mol}^{-1}$  e dispersidade de 2,4 foram determinadas por SEC (Figura 38).

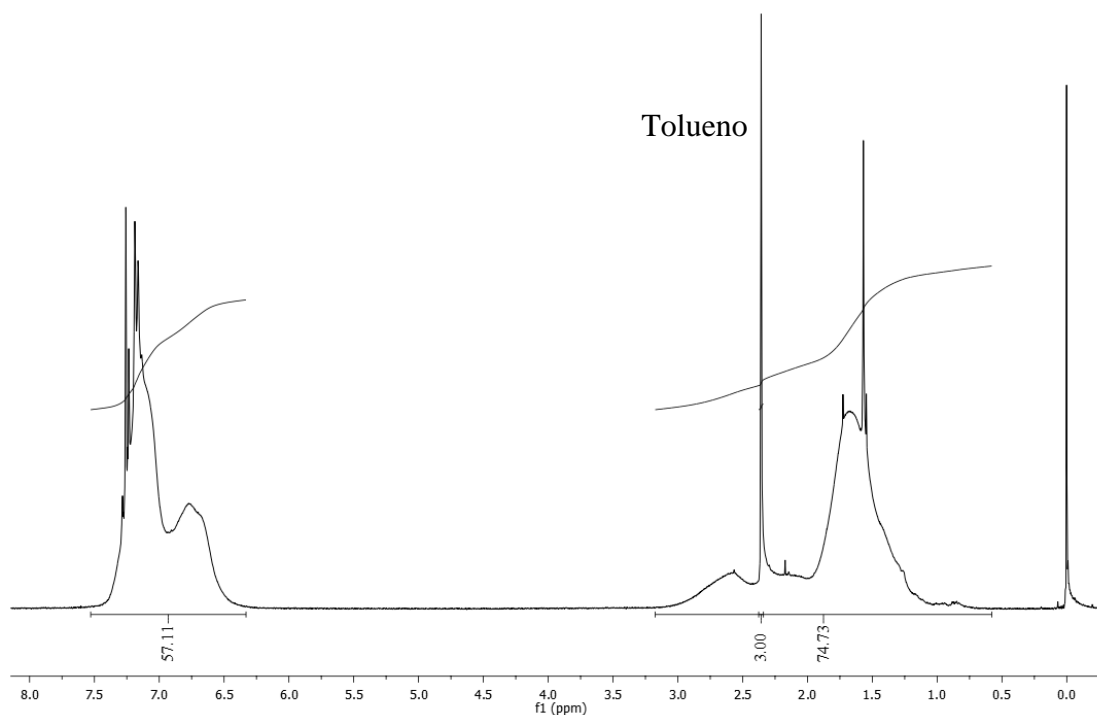


Figura 36. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero de AN e SM ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz).

Os sinais entre 7,66 e 6,30 ppm correspondem aos hidrogênios aromáticos do estireno e do solvente tolueno. Na região de 3,40 a 0,61 ppm, observam-se os sinais dos hidrogênios alifáticos da cadeia polimérica das unidades repetitivas da AN e SM, além dos hidrogênios da metila do tolueno. Desconsiderando a contribuição dos hidrogênios do tolueno para a integração das áreas, determinou-se a composição molar de 56,4% de AN e 43,6% de SM.

O copolímero SAN foi submetido às condições reacionais da Reação de Ritter mencionadas na seção experimental e as atribuições dos hidrogênios são apresentadas no espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 37).

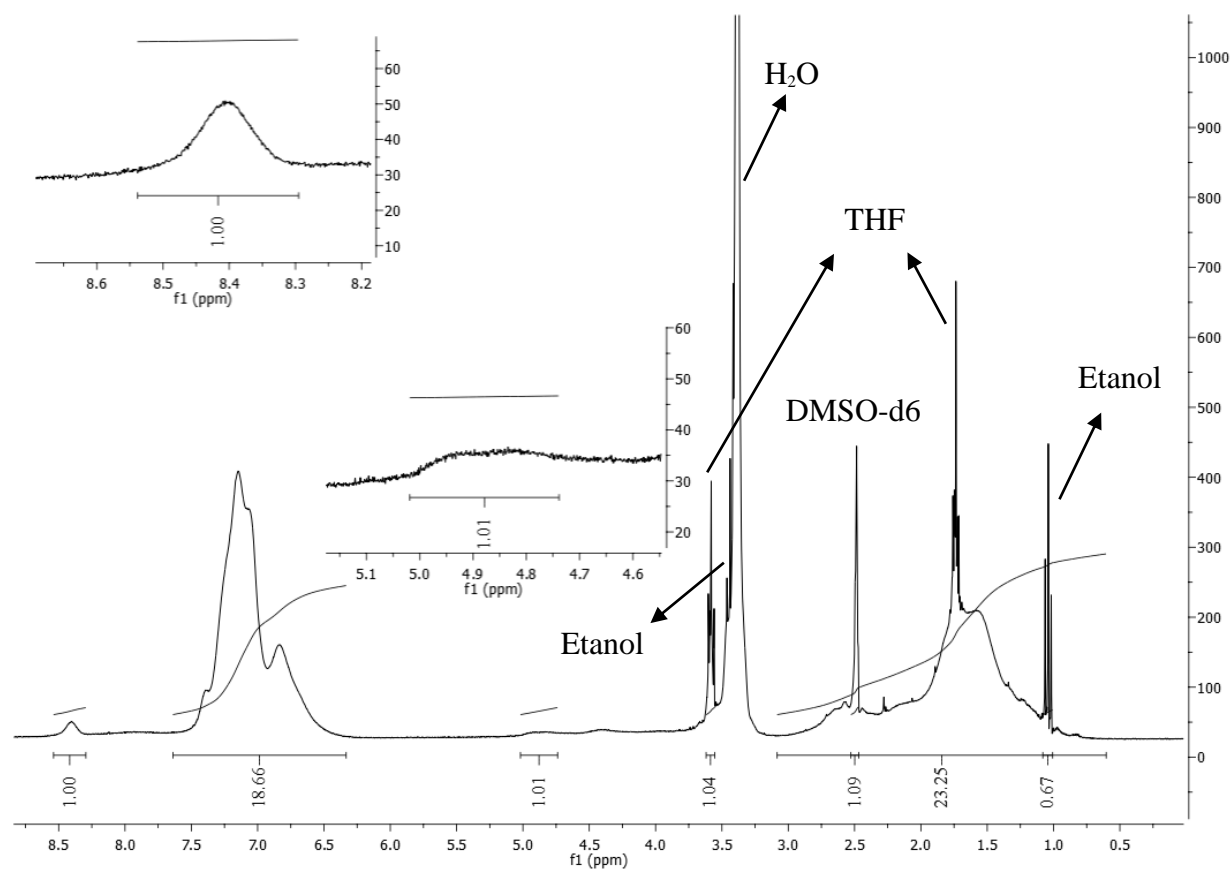


Figura 37. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero (CTH35) de AN e SM modificado (DMSO- $d_6$ , 400MHz).

Observa-se no espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 37) que na região de 8,66 a 8,25 ppm, o surgimento de sinal atribuído ao hidrogênio amídico das unidades de NIAM formadas. Na região de campo mais alto, entre 5,15 a 4,60 ppm é possível observar o sinal de hidrogênio do carbono assimétrico vicinal ao grupo amídico. Na região de 3,07 a 0,54 ppm, observam-se sinais de hidrogênios alifáticos da cadeia polimérica. Com base no sinal do hidrogênio amídico, o copolímero apresentou a composição estrutural de 53,5 mol% de AN, 29,3 mol% de SM e 17,2 mol% de NIAM.

A Figura 38 apresenta os cromatogramas sobrepostos das amostras não modificada (CTH34) e modificada (CTH35).

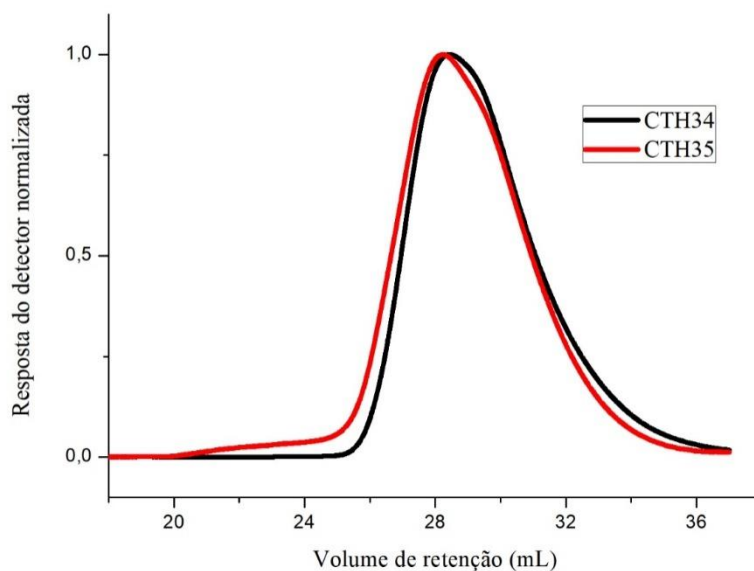


Figura 38. Cromatogramas dos copolímeros CTH34 e CTH35 (THF, 1 mL/min).

É possível observar que houve uma pequena alteração no perfil da curva, mas sem afetar de maneira significativa a distribuição de massas molares. Apesar de ocorrer precipitação do copolímero modificado no meio reacional tolueno, tentativas de realizar a modificação em DMF (CTH36) e DMSO (CTH37) não apresentaram bons resultados. Portanto, a utilização dos solventes polares não se mostrou adequada para realização da reação de Ritter.

#### 4.4 SÍNTESE DE *N*-(4-HIDROXI-1,3-DIFENILBUTIL)ACRILAMIDA (NOHAM)

Com intuito de evitar as reações de transferência de cadeia causadas pelas ligações lábeis existentes entre carbono e iodo da NIAM, foi elaborada uma estratégia para substituir o grupo iodo por hidroxila conforme descrito na seção experimental. O produto NOHAM (CTH38) foi obtido com 41% de rendimento e sua estrutura confirmada através de espectroscopia de RMN, conforme apresentado nas Figuras 39 ( $^1\text{H}$  RMN), 40 ( $^{13}\text{C}$  RMN) e 41 (HSQC).



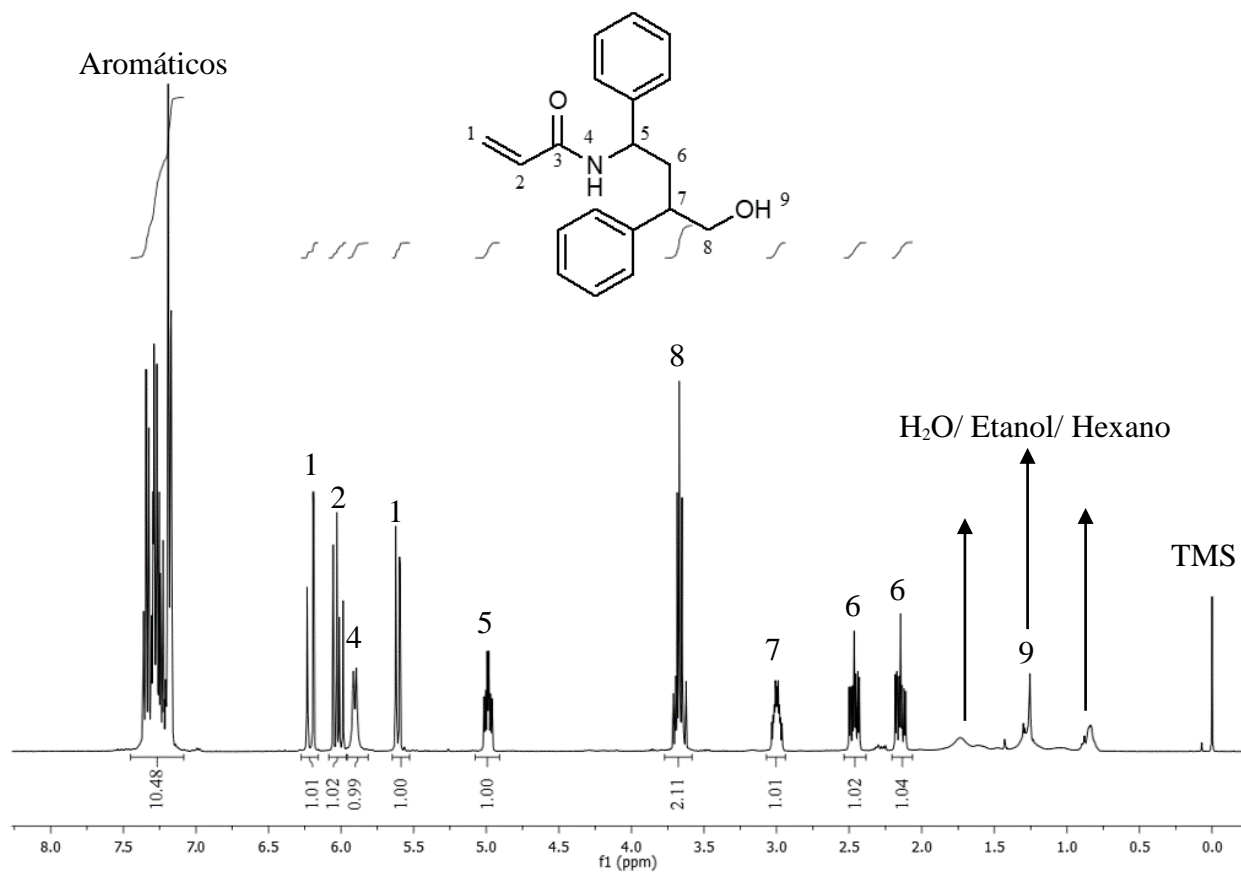


Figura 39. Espectro de <sup>1</sup>H RMN do composto NOHAM (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz).

As atribuições dos hidrogênios do NOHAM são apresentadas no espectro de <sup>1</sup>H RMN (Figura 39). Foram observados multipletos entre 7,50 e 7,08 ppm relativo aos hidrogênios aromáticos. O duplete em 5,99 ppm é atribuído ao hidrogênio amídico na posição 4. Com relação à porção alifática da molécula, são observados dois duplo-dubletos em 6,24 e 6,06 ppm, referentes aos hidrogênios vinílicos na posição C-1; um duplo-dublete em 5,64 ppm, referente ao hidrogênio vinílico na posição C-2; um multiplete em 5,00 ppm, referente ao hidrogênio no carbono assimétrico C-5; um multiplete em 3,70 ppm, referente aos hidrogênios vicinais no carbono ligado à hidroxila; um multiplete em 3,03 ppm, referente ao hidrogênio no carbono assimétrico C-7; um multiplete em 2,49 ppm, referente a um dos hidrogênios diastereotópicos em C-6 e um multiplete em 2,17 ppm, referente ao outro hidrogênio diastereotópicos na mesma posição; um singlete em 1,27 ppm referente ao hidrogênio alcoólico na posição 9 sobreposto com sinal do solvente hexano.

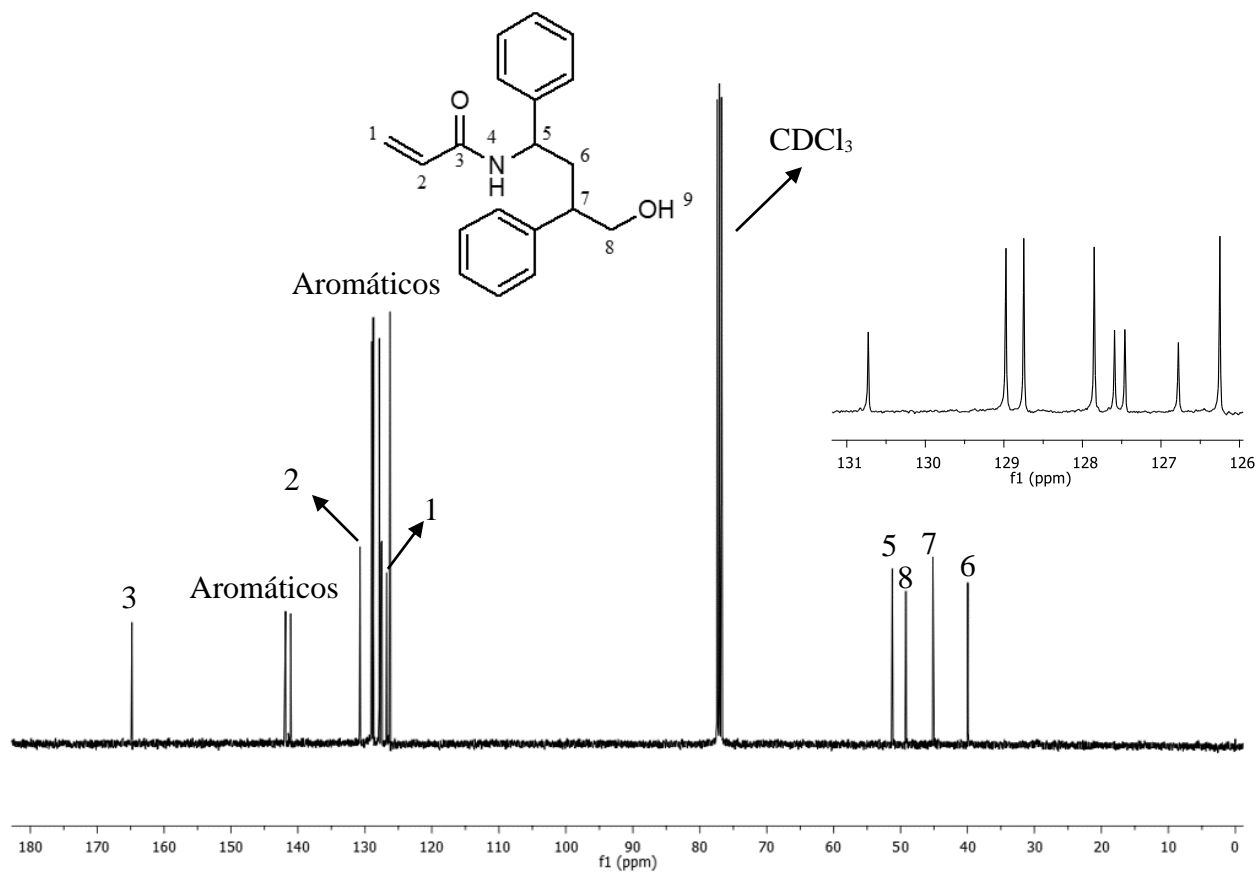


Figura 40. Espectro de <sup>13</sup>C RMN do composto NOHAM (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz).

No espectro de <sup>13</sup>C RMN (Figura 40), observa-se um sinal em 164,8 ppm, referente ao carbono carbonílico (C-3). Na região entre 142 e 126 ppm são observados dez sinais: oito referentes aos carbonos aromáticos e dois referentes aos carbonos vinílicos (C-1 e C-2). Na região de campo mais alto, é observado sinal em 51,2 ppm, referente ao carbono secundário C-5, vizinho ao nitrogênio amídico. Em 49,2 ppm observa-se o sinal referente ao carbono primário C-8, ligado à hidroxila. Em 45,2 ppm observa-se o sinal referente ao carbono terciário C-7 e o sinal em 40,0 ppm observa-se o sinal referente ao carbono secundário C-6.

A fim de verificar as atribuições da estrutura do NOHAM, a técnica de HSQC foi empregada e a correlação entre hidrogênios e carbonos é apresentada na Figura 41.

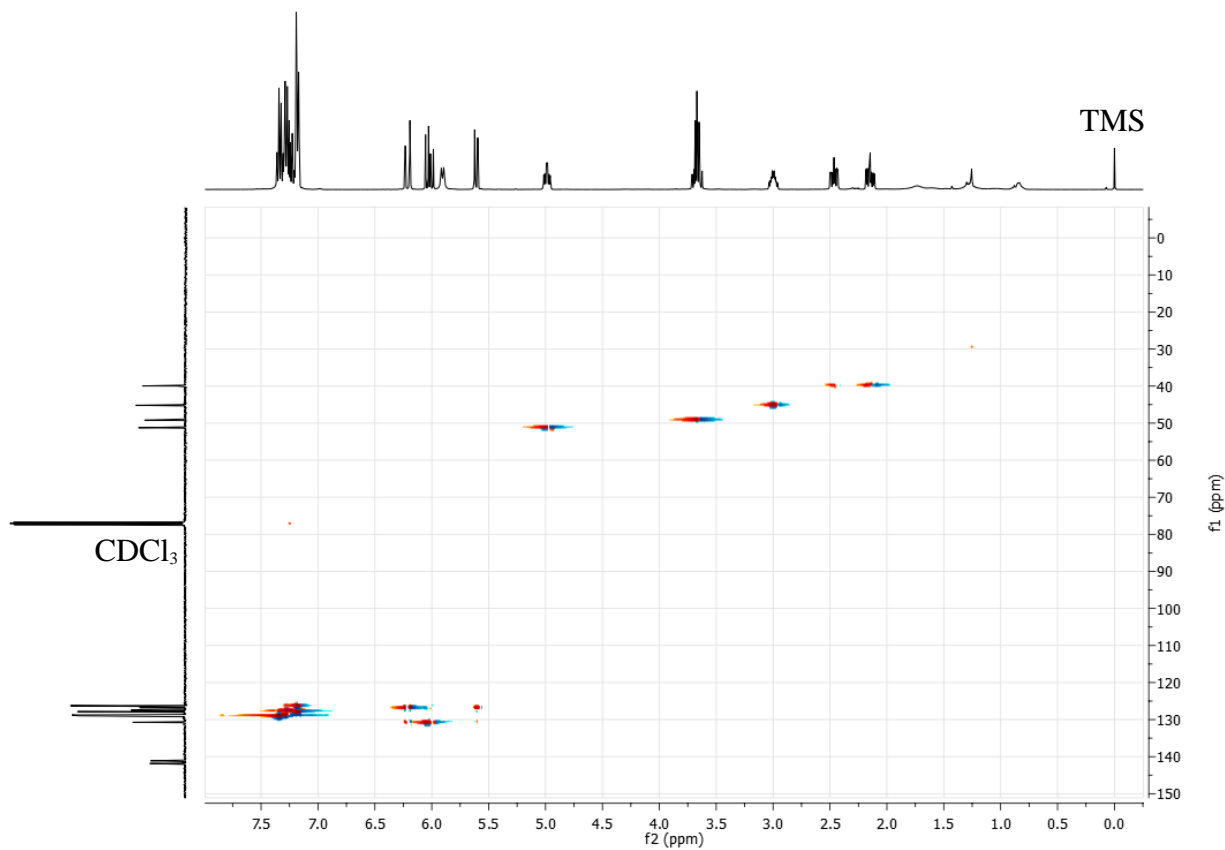


Figura 41. Espectro de HSQC do composto NOHAM ( $\text{CDCl}_3$ ).

#### 4.5 (CO)POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE N-(4-HIDROXI-1,3-DIFENILBUTIL)ACRILAMIDA (NOHAM)

Com o objetivo de verificar a capacidade de polimerização do NOHAM foi realizada a reação CTH39 de homopolimerização deste monômero com iniciador AIBN e solvente metanol nas condições reacionais descritas na parte experimental. Entretanto, não foi verificado a formação de polímero, o que pode ser atribuído aos efeitos estéricos dos anéis aromáticos.

Devido ao interesse tecnológico na preparação de poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente, a copolimerização da NOHAM e o monômero AM foram investigadas empregando metanol como solvente.

A composição química e a estrutura do copolímero de AM e NOHAM sintetizado foi verificada por  $^1\text{H}$  RMN e as atribuições dos hidrogênios dos polímeros CTH40 e CTH41 são apresentadas na Figura 42.

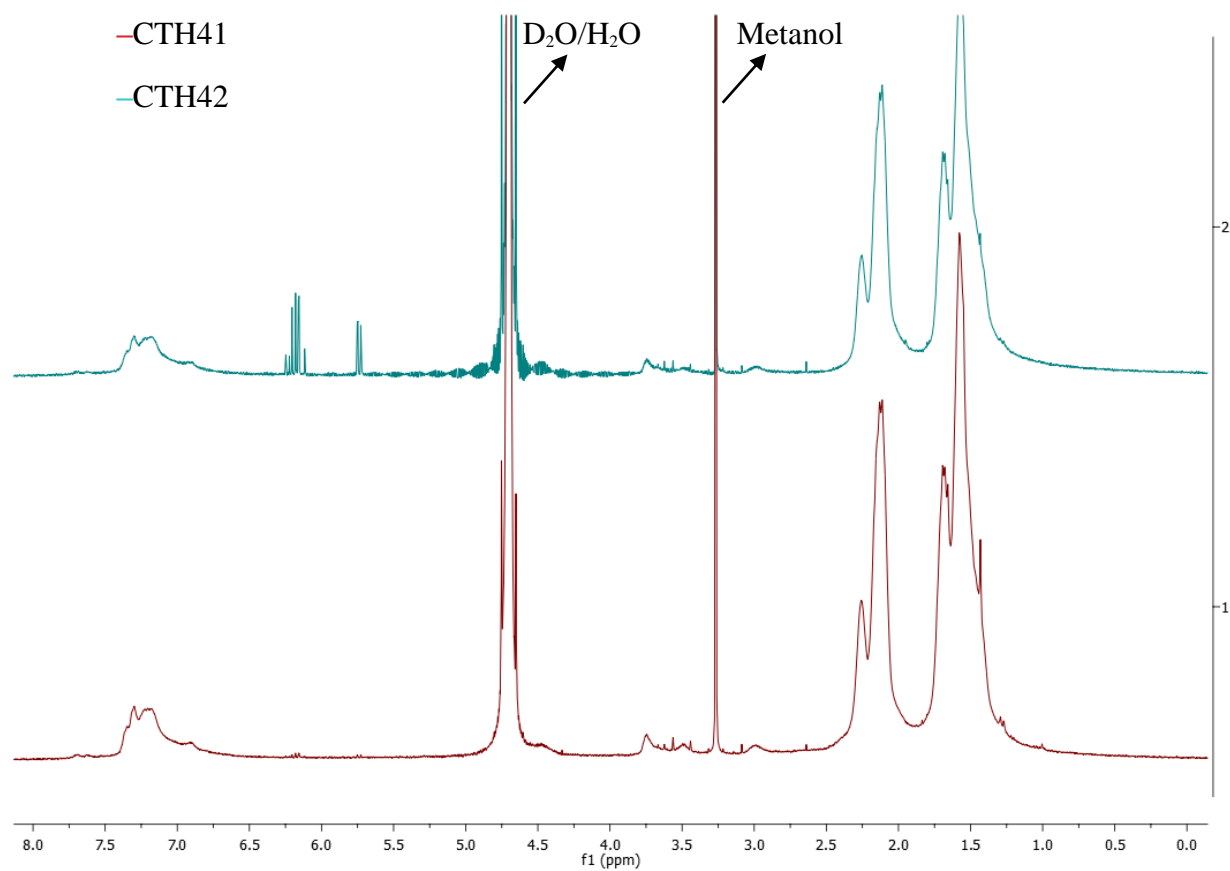


Figura 42. Espectros de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH40 e CTH41 de NOHAM e AM ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

O sinal alargado entre 7,56 e 6,55 ppm corresponde aos hidrogênios aromáticos das unidades NOHAM incorporadas. Observam-se sinais em 7,66 e 6,89 ppm correspondentes aos hidrogênios amídicos da AM. Em 3,75 ppm é observado o sinal associado ao hidrogênio do carbono hidroxilado. O sinal a 2,99 ppm está associado a um dos hidrogênios do carbono assimétrico e os outros sinais dos hidrogênios alifáticos do polímero são observados na região de campo alto entre 2,78 e 0,50 ppm, sobrepostos aos sinais dos hidrogênios da cadeia polimérica da AM. Sinais dos hidrogênios vinílicos do monômero não aparecem na região entre 6,5 e 5,5 ppm, indicando a ocorrência da polimerização.

Foram verificadas nas reações CTH40 e CTH41, altas conversões de copolímeros e altas taxas de incorporação da NOHAM, entretanto dispersidades elevadas (Tabela 8).

Tabela 8. Dados dos sistemas de polimerização de AM e monômeros hidrofóbicos.

Reação	Conversão <sup>a</sup> (%)	Mn, teórico <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	Mn, SEC <sup>c</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	Mw/Mn <sup>c</sup>	Monômero hidrofóbico <sub>i</sub> (mol%)	Monômero hidrofóbico <sub>r</sub> <sup>d</sup> (mol%)
CTH32	96	3135	4400	4,6	5,0	2,8
CTH40	98,8	2940	4400	5,2	5,0	3,0
CTH41	97,5	29400	6000	4,6	5,0	3,4

a) Determinado por gravimetria.

b)  $Mn, \text{teórico} = (M_{\text{monômeros}} / 2 n_{\text{iniciador}} 0,7)$ .

c) Determinado por SEC em meio aquoso (NaNO<sub>3</sub>, 0,1M) usando uma curva de calibração com padrões de poli(óxido de etileno).

d) Determinado por <sup>1</sup>H RMN usando área dos hidrogênios aromáticos do monômero hidrofóbico para normalização.

Comparando as reações com sistemas equivalentes, CTH40 com NOHAM e CTH32 com NIAM, é possível observar conversões, dispersidades e incorporação dos macromônômeros igualmente elevadas. O copolímero CTH40 (10 horas de reação) teve mesma massa molar que o copolímero CTH32 (24 horas de reação), sugerindo que o grupo iodo ou hidroxila influenciam nas reações de transferência de cadeia e, conseqüentemente, na cinética da polimerização.

Ressalta-se, porém, que ao realizar a copolimerização com menor concentração de iniciador AIBN (CTH41) obteve-se um copolímero com maior massa molar. No caso do monômero NIAM não ocorreu a formação de polímero devido a menor energia de dissociação da ligação C-I. Entretanto, não foi possível obter polímeros com maiores massas molares, o que pode ser justificada pela precipitação do polímero durante a reação.

## 5 CONCLUSÃO

Foi sintetizado com sucesso o monômero NIAM conforme descrito na literatura, apesar do baixo rendimento. A homopolimerização da NIAM somente foi possível em excesso de iniciador AIBN com relação ao monômero devido a abstração do iodo da ligação C-I presente na NIAM pela espécie radicalar propagante e o impedimento espacial causado pelo substituinte.

Copolímeros de NIAM com os monômeros vinílicos (AM, AN, MMA e SM) foram sintetizados com sucesso e as suas composições foram verificadas por  $^1\text{H}$  RMN. A massa molar e a dispersidade dos copolímeros foram determinadas pelo SEC. Foi possível observar pela técnica TGA a estabilidade térmica e o número de estágios de decomposição dos copolímeros de NIAM. As composições estruturais calculadas por  $^1\text{H}$  RMN e TGA se mostraram próximos. DSC permitiu determinar a temperatura de transição vítrea dos copolímeros, e o comonômero deve estar distribuído aleatoriamente e perde a cristalinidade. O emprego do comonômero NIAM torna-se interessante para diversas aplicações, visto que este possui um grupamento iodo na sua estrutura química, o qual permite posterior modificação através de reações de substituição nucleofílica.

Observou-se nos estudos cinéticos da reação de copolimerização radicalar do NIAM com SM, alta correlação ( $R^2=0,9976$ ) da curva  $\ln([M]_0/[M])$  em função do tempo, sugerindo que a reação é de pseudoprimeira ordem e apresenta o aumento linear da massa molar a partir de 20% de conversão, o que pode ser indicativo de comportamento de polimerização radicalar controlada. Ao analisar os dados de dispersidade obtidos pelo SEC pode-se concluir, no primeiro momento, que com o aumento da concentração do NIAM, para mesma concentração do SM, a dispersidade diminui, indicando que a reação pode ocorrer pelo mecanismo de polimerização por transferência de iodo, onde o monômero NIAM atua também como agente de transferência de cadeia.

A obtenção de poli(acrilamidas) hidrofobicamente modificadas através da incorporação de unidades de monômero NIAM durante as reações de copolimerização radicalar em meio aquoso/orgânico apresentaram baixa eficiência de copolimerização em sistemas de iniciação com persulfato de amônio/bissulfato de sódio ou AIBN, na mistura THF:H<sub>2</sub>O equivolúmica. Em estudos de copolimerização de NIAM com AM constataram-se de que as polimerizações em meio orgânico (DMF, THF, metanol) apresentaram conversões mais elevadas, distribuições de massa molar mais estreitas, maiores incorporações do monômero hidrofóbico. Todavia,

copolímeros de NIAM e AM com baixas massas molares foram obtidos, possivelmente devido às reações de transferência de cadeia e/ou a não homogeneidade dos sistemas de polimerização.

Uma estratégia de síntese em duas etapas de copolímero de NIAM empregando a reação de Ritter em tolueno mostrou-se uma alternativa viável de sintetizar copolímeros de NIAM, pois não são exigidas tantas etapas de purificação do material.

Por último, foi obtido o composto NOHAM, a partir do NIAM e a sua estrutura foi confirmada pelas análises espectroscópicas de HSQC. Este composto inédito, surge como uma rota alternativa para sintetizar novos polímeros contendo grupos hidrofóbicos na sua estrutura.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Li, B., Shi, Y., Zhu W., Fu, Z., Yang, W.; Synthesis of Amphiphilic Polystyrene-b-Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by Iodide-Mediated Radical Polymerization *Polym. J.* **2006**, *38(4)*, 387-394.
2. Florenzano, F.H.; Perspectivas Atuais para a Obtenção Controlada de Polímeros e sua Caracterização *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, *18(2)*, 100-105.
3. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; 4 ed. John Wiley & Sons: Nova Iorque, **2004**, p.1.
4. Green, M.D., Allen, M.H., Dennis, J.M., Cruz, D.S., Gao, R., Winey, K.I., Long, T.E.; Tailoring Macromolecular Architecture with Imidazole Functionality: A Perspective for Controlled Polymerization Processes *Eur. Polym. J.* **2011**, *47(4)*, 486-96.
5. Baum, M., Pallack, M.E., Rademacher, J.T., Brittain, W.J.; *ACS Symposium Series: Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, Estados Unidos da América, **2001**.
6. Hardy, C.G., Zhang, J., Yan, Y., Ren, L., Tang, C.; Metallopolymers with Transition Metals in the Side-Chain by Living and Controlled Polymerization Techniques *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39(10)*, 1742-96.
7. Sordi, M.L.T., Riegel, I.C., Ceschi, M.A., Müller, A.H.E., Petzhold, C.L.; Synthesis of block copolymers based on poly(2,3-epithiopropylmethacrylate) via RAFT polymerization and preliminary investigations on thin film formation *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 336-44.
8. Soares, P.P., Silva, E.O., Petzhold, C.L.; Resumo no 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, Brasil, **2010**.
9. Usuki, N., Okura, H., Satoh, K., Kamigaito, M.; Synthesis and Stereocomplexation of PMMA-Based Star Polymers Prepared by a Combination of Stereospecific Anionic Polymerization and Crosslinking Radical Polymerization *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1123-27.
10. Jiang, Z.Q., Zhao, S.Q., Su, Y.X., Liu, N., Wu, Z.Q.; Combination of RAFT and Pd(II)-Initiated Isocyanide Polymerizations: A Versatile Method for Facile Synthesis of Helical Poly(phenyl isocyanide) Block and Star Copolymers *Macromolecules* **2018**, *51*, 737-45.
11. Huang, X., Zhou, D., Sigen, A., Gao, Y., Wang, X., Li, X., Xu, Q., Udo, G., Yin, G., Wang, W.; Star Polymers from Single-Chain Cyclized/Knotted Nanoparticles as a Core *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700473.



12. Shinoda, H., Matyjaszewski, K., Okrasa, L., Mierzwa, M., Pakula, T.; Structural Control of Poly(methyl methacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) Copolymers Using Controlled Radical Polymerization: Effect of the Molecular Structure on Morphology and Mechanical Properties *Macromolecules* **2003**, *36*(13):4772–4778.
13. Beginn, U.; Gradient Copolymers *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 1465–74.
14. Sun, N., Zhao, X., Xiao, Z.; Synthesis and Characterization of Hollow TiO<sub>2</sub> Particles Coated with Polyimide Brushes by Click Chemistry *J. Nanosci. and Nanotechnol.* **2015**, *15*, 4676-81.
15. Shinoda, H., Matyjaszewski, K.; Structural Control of Poly(Methyl Methacrylate)-g-poly(Lactic Acid) Graft Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) *Macromolecules* **2001**, *34*, 6243-48.
16. Agar, S., Baysak, E., Hizal, G., Tunca, U., Durmaz, H.; An Emerging Post-Polymerization Modification Technique : The Promise of Thiol-Para-Fluoro Click Reaction *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1181-98.
17. Huang, J.M., Ye Z.J., Chen, D.S., Zhu, H.; Iodine mediated/Brønsted Acid-Catalyzed Dimerization of Vinylarenes: a Tandem Reaction through Ritter Trapping to Produce *N*-(4-iodo-1,3-diarylbutyl)acetamides *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3610-2.
18. Jiang, D., He, T., Ma, L., Wang, Z.; Recent Developments in Ritter Reaction *RSC Adv.* **2014**, *4*, 64936-46.
19. Carey, F.A., Sundberg, R.J.; *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*; 5 ed. Springer Science + Business Media: Nova Iorque, **2007**, p.1.
20. Gaynor, S., Greszta, D., Mardare, D., Teodorescu, M., Matyjaszewski, K.; Controlled Radical Polymerization *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*(11), 1561-78.
21. Matyjaszewski, K.; Controlled Radical Polymerization *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 769-776.
22. Azemar, F., Rodrigues, D.G., Robin J.J., Monge, S.; Synthesis and Self-Assembly of Carbamoylmethylphosphonate Acrylamide-Based Diblock Copolymers: New Valuable Thermosensitive Materials *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1881-85.
23. Cho, H.Y., Ko, S.B., Paik, H.J.; Synthesis of Nitrilotriacetic Acid End-Functionalized Polystyrene Using Atom Transfer Radical Polymerization *Am. Chem. Soc.* **2006**, *47*(2), 704-705.

24. Mano, E.B., Mendes, L.C.; *Introdução a Polímeros 2 ed. rev. e ampl.*; Edgard Blücher: São Paulo, **2004**, p.1.
25. Matyjaszewski, K., Spanswick, J.; Controlled/Living Radical Polymerization *J. Mater. Today* **2005**, *8*, 26-33.
26. Lutz, J.F., Kirci, B., Matyjaszewski, K.; Synthesis of Well-Defined Alternating Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerization in the Presence of Lewis Acids *Macromolecules* **2003**, *36*, 3136-45.
27. Matyjaszewski, K., Xia, J.; Atom Transfer Radical Polymerization *Chem. Rev.* **2001**, *101*(9), 2921-90.
28. Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gigmes, D., Charleux, B.; Nitroxide-Mediated Polymerization *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63-235.
29. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H.; Living Radical Polymerization by the RAFT Process *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379-410.
30. David, G., Boyer, C., Tonnar, J., Ameduri, B., Desmazes, P.L., Boutevin, B.; Use of Iodocompounds in Radical Polymerization *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936-62.
31. Mane, S.; Functional Polymers : A Review *Can. Chem. Trans.* **2016**, *4*(3), 316-27.
32. Tsarevsky, N.V., Matyjaszewski, K.; Environmentally Benign Atom Transfer Radical Polymerization: Towards "Green" Processes and Materials *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5098-112.
33. Gauthier, M.A., Gibson, M.I., Klok, H.A.; Synthesis of Functional Polymers by Post-Polymerization Modification *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 48-58.
34. Galvin, C.J., Genzer, J.; Progress in Polymer Science Applications of Surface-Grafted Macromolecules Derived from Post-Polymerization Modification Reactions *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*(7), 871-906.
35. Guerra, E.S., Lima, E.V.; *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; John Wiley and Sons: Hoboken, **2013**, p.205.
36. Gonzalez, J.P., Whelligan, D.K., Wang, L., Soualhi, R.B., Wang, Y., Peng, Y., Peng, H., Apperley, D.C., Sarode, H.N., Pandey, T.P., Divekar, A.G., Seifert, S., Herring, A.M., Zhuang, L., Varcoe, J.R; High Performance Aliphatic-Heterocyclic Benzyl-Quaternary Ammonium Radiation-Grafted Anion-Exchange Membranes *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*(12), 3724-35.

37. Fan, J., Borguet, Y.P., Su, L., Nguyen, T.P., Wang, H., He, X., Zou, J., Wooley, K.L.; Two-Dimensional Controlled Syntheses of Polypeptide Molecular Brushes via *N*-Carboxyanhydride Ring-Opening Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1031-35.
38. Arrington, K.J., Radzinski, S.C., Drummey, K.J., Long, T.E., Matson, J.B.; Reversibly Cross-linkable Bottlebrush Polymers as Pressure-Sensitive Adhesives *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *XXX*, XXX-XXX.
39. Guérinot, A., Reymond, S., Cossy, J.; Ritter Reaction: Recent Catalytic Developments *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012(1)*, 19-28.
40. Olah, G.A., Olah, J.A.; Reactions of Amides and Sulfonamides with Nitrosonium Salts *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2386-8.
41. Krimen, L.I., Cota, D.J.; The Ritter Reaction *J. Org. React.* **1969**, *17*, 213–325.
42. Yuan, R., Li, Y., Li, C., Fang, H., Wang, W.; Study about How the Metal Cationic Ions Affect the Properties of Partially Hydrolyzed Hydrophobically Modified Polyacrylamide (HMHPAM) in Aqueous Solution *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *434*, 16–24.
43. Feng, Y., Billon, L., Grassl, B., Khoukh, A., François, J.; Hydrophobically Associating Polyacrylamides and their Partially Hydrolyzed Derivatives Prepared by Post-Modification. *Polymer* **2002**, *43*, 2055–64.
44. Zhu, Z., Jian, O., Paillet, S., Desbrières, J., Grassl, B.; Hydrophobically Modified Associating Polyacrylamide (HAPAM) Synthesized by Micellar Copolymerization at High Monomer Concentration *Eur. Polym. J.* **2007**, *43(3)*, 824–34.
45. Maia, A.M.S., Borsali, R., Balaban, R.C.; Comparison between a Polyacrylamide and a Hydrophobically Modified Polyacrylamide Flood in a Sandstone Core *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 505–9.
46. Hourdet, D., Ducouret, G., Varghese, S., Badiger, M.V., Wadgaonkar, P.P.; Thermodynamic Behavior of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Containing Random Distribution of Hydrophobes: Experimental and Theoretical Investigations *Polymer* **2013**, *54*, 2676–89.

47. Dupuis, G., Rousseau, D., Tabary, R., Argillier, J.F., Grassl, B.; Hydrophobically Modified Sulfonated Polyacrylamides for IOR: Correlations between Associative Behavior and Injectivity in the Diluted Regime *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies Nouv.* **2012**, 67(6), 903–19.
48. Cenicerós, A.C.L., Vallejo, C.R., Regalado, E.J.J.; Synthesis, Characterization and Rheological Properties of Three Different Associative Polymers Obtained by Micellar Polymerization *Polym. Bull.* **2007**, 58, 425–33.
49. Abu-Sharkh, B.F., Yahaya, G.O., Ali, S.A., Hamad, E.Z., Abu-Reesh, I.M.; Viscosity Behavior and Surface and Interfacial Activities of Hydrophobically Modified Water-Soluble Acrylamide/*N*-Phenyl Acrylamide Block Copolymers *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 2290–2300.
50. Branham, K.D., Davis, D.L.; Water-Soluble Polymers: 59. Investigation of the Effects of Polymer Microstructure on the Associative Behaviour of Amphiphilic Terpolymers of Acrylamide, Acrylic Acid and *N*-[(4-decyl)phenyl]acrylamide *Polymer* **1994**, 35(20), 4429–36.
51. Volpert, E., Selb, J., Candau, F.; Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization. *Macromolecules* **1996**, 29, 1452–63.
52. Popović, I., Katsikas, L.; The Thermal Degradation of Some Polymeric Di-Alkyl Esters of Itaconic Acid *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, 78(12), 2179-2200.
53. Gaynor, S.G., Wang, J.S., Matyjaszewski, K.; Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent *Macromolecules* **1995**, 28, 8051–56.
54. Zhou, Y., Zheng, H., Gao, B., Gu, Y., Li, X., Liu, B., and Jiménez, A.M.; Waste Activated Sludge (WAS) Dewatering Properties of an Original Hydrophobically Modified Polyacrylamide Containing a Cationic Microblock Structure *RSC Adv.* **2017**, 7, 28733-45.

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO I

#### 7.1.1 Introdução

Com o objetivo de realizar a determinação espectroscópica da conversão de comonômeros de NIAM e SM, foram analisados os espectros de  $^1\text{H}$  RMN. Os dados obtidos são de grande importância para estudos cinéticos e avaliação do mecanismo de reação.

#### 7.1.2 Metodologia

A reação de polimerização foi conduzida sob as condições mencionadas no tópico 3.2.3. Para acompanhar a evolução da polimerização, após 2h, 4h, 6h e 24h reação, cerca de 0,1 mL da mistura reacional CTH10 foi retirado, na presença de gás inerte, dissolvido em  $\text{CDCl}_3$  e submetido à análise de  $^1\text{H}$  RMN no equipamento Bruker 400MHz da Central Analítica do IQ/UFRGS.

#### 7.1.3 Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta os espectros de  $^1\text{H}$  RMN das alíquotas retiradas do meio reacional.

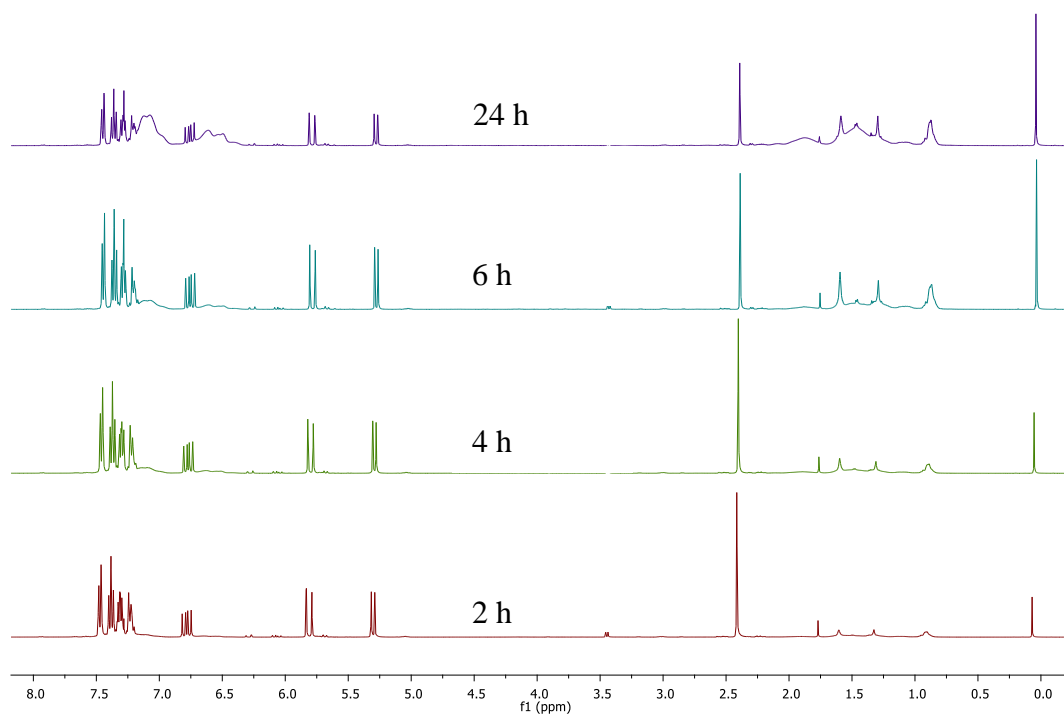


Figura 1. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra CTH10 com a evolução da reação. ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

Os sinais referentes aos hidrogênios alifáticos das unidades repetitivas de NIAM e SM no copolímero aparecem na região entre 2,35 e 0,70 ppm. O sinal em 3,45 ppm corresponde aos hidrogênios adjacentes ao grupo iodo do monômero NIAM e os sinais entre 6,35 e 5,00 ppm correspondem aos hidrogênios vinílicos dos monômeros NIAM e SM. Os sinais em campo mais baixo correspondem aos hidrogênios aromáticos do copolímero, monômeros e do tolueno. O sinal em 2,40 ppm corresponde aos hidrogênios alifáticos do solvente (tolueno).

A conversão molar de monômeros CTH10 foi determinada pela seguinte expressão:  $\text{Conversão (\%)} = 100 (H_{\text{pol}}) / (H_{\text{pol}} + H_{\text{NIAM}} + H_{\text{SM}})$ , onde a  $H_{\text{pol}}$ ,  $H_{\text{NIAM}}$  e  $H_{\text{SM}}$  são, respectivamente, área unitária do hidrogênio do copolímero, área unitária do hidrogênio do monômero NIAM e área unitária do hidrogênio do monômero estireno. O valor de  $H_{\text{NIAM}}$  foi obtido pela razão da área do sinal em 3,45 ppm e o número de hidrogênios adjacentes ao grupo iodo do monômero NIAM e o de  $H_{\text{SM}}$  foi obtido pela normalização do sinal (5,30 ppm) do hidrogênio vinílico do SM. O valor de  $H_{\text{pol}}$  foi obtido pela seguinte expressão:  $A_{\text{AR}} = 5 H_{\text{pol}} + 11 H_{\text{NIAM}} + 6 H_{\text{SM}} + 5 H_{\text{tol}}$ , onde a  $A_{\text{AR}}$  e  $H_{\text{pol}}$  são, respectivamente, área dos sinais dos hidrogênios aromáticos (entre 7,70 e 6,20 ppm) e a área unitária do hidrogênio do tolueno. O valor de  $H_{\text{tol}}$  foi obtido pela razão entre área do sinal em 2,40 ppm e o número de hidrogênios do grupo metila do tolueno. Os cálculos de conversão de SM e NIAM do CTH10 foram realizados e os espectros de  $^1\text{H}$  RMN são apresentados na Figura 2.

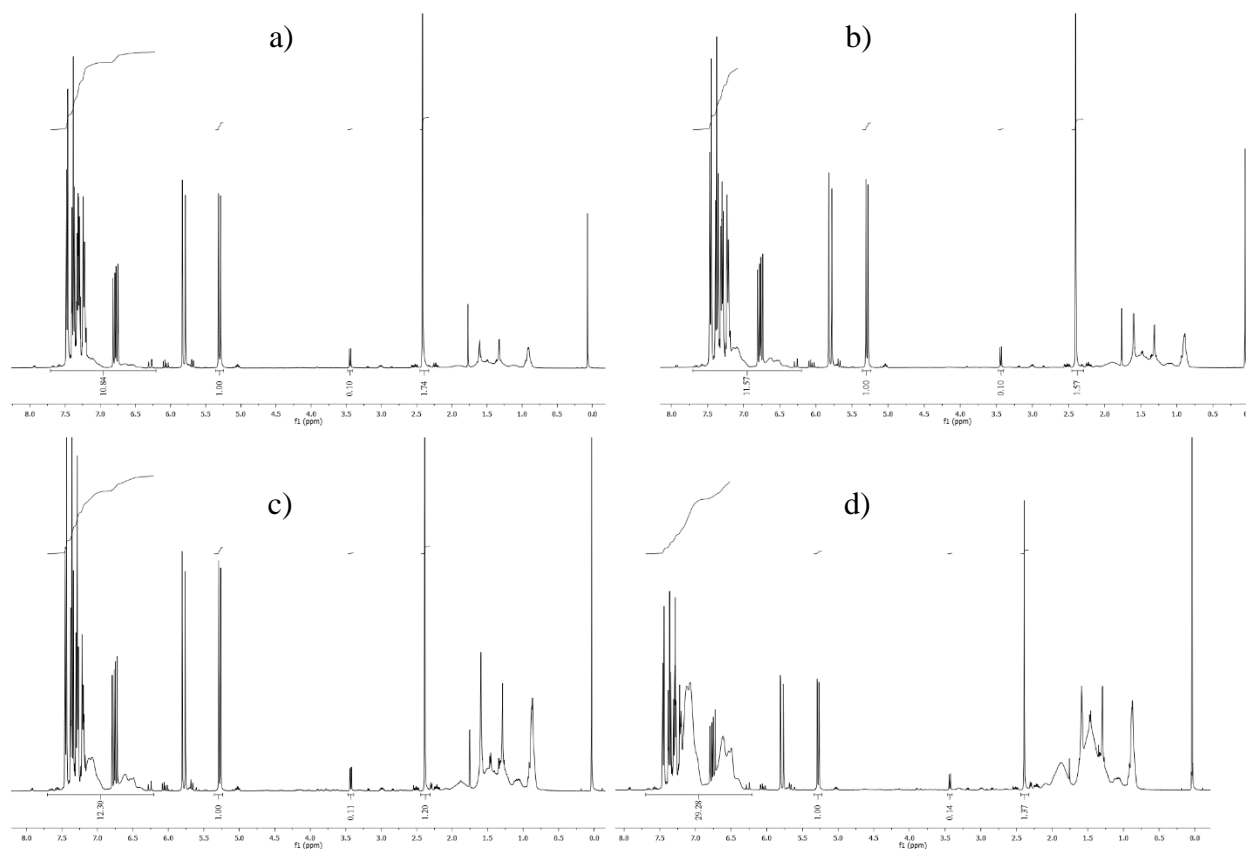


Figura 2. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  da amostra CTH10 após: a) 2h; b) 4h; c) 6h e d) 24h ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

Com base nos dados obtidos, construiu-se a Tabela 1 com os resultados da evolução da conversão com o tempo de reação.

Tabela 1. Tempo de reação (h) vs Conversão (%).

Tempo (h)	Conversão (%)
2	21
4	31
6	41
24	79

## 7.2 ANEXO II

### 7.2.1 Introdução

Com intuito de realizar a determinação composicional das poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente pela introdução do monômero NIAM, análises espectroscópicas de  $^1\text{H}$  RMN foram realizadas

### 7.2.2 Metodologia

As amostras de copolímeros de NIAM e AM foram precipitadas em acetona e depois de secas sob pressão reduzida, dissolvidas em  $\text{D}_2\text{O}$  e submetidas à análise de  $^1\text{H}$  RMN no equipamento Bruker 400MHz da Central Analítica do IQ/UFRGS para avaliar a sua composição química e a estrutura.

### 7.2.3 Resultados e Discussões

Através dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN, o desaparecimento/diminuição da intensidade dos sinais dos hidrogênios do grupo vinila na região entre 6,32 e 5,50 ppm e o alargamento dos diversos sinais indicam a formação de polímeros. Os sinais entre 7,34 e 6,98 ppm dos hidrogênios aromáticos da NIAM incorporadas são tomados como base para normalização da integração. Observam-se sinais em 7,60 e 6,84 ppm correspondente aos hidrogênios amídicos da acrilamida. Os sinais dos hidrogênios alifáticos do polímero são observados na região de campo alto entre 2,50 e 1,00 ppm e podem ser distinguidos pelo deslocamento no espectro, nos quais, os sinais entre 2,50 e 1,90 ppm correspondem aos hidrogênios *b* (CH) e os sinais entre 1,90 e 1,00 ppm correspondem aos hidrogênios *a* ( $\text{CH}_2$ ), ilustrados na Figura 1.

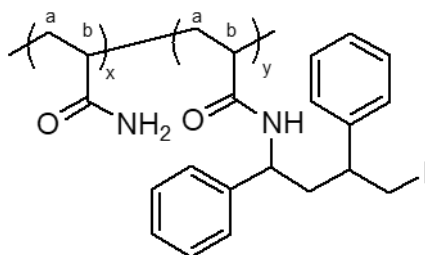


Figura 1. Estrutura química de copolímeros de NIAM e AM com indicação dos hidrogênios alifáticos.

A porcentagem molar de NIAM dos copolímeros de NIAM e AM é determinada pela seguinte expressão:  $\text{NIAM (mol\%)} = 100 \text{H}_{\text{NIAM}} / (\text{H}_{\text{NIAM}} + \text{H}_{\text{AM}})$ , onde a  $\text{H}_{\text{NIAM}}$  e  $\text{H}_{\text{AM}}$  são, respectivamente, a área unitária de próton da NIAM incorporada e área unitária de próton da AM



incorporada. A  $H_{\text{NIAM}}$  é obtida pela razão entre área dos sinais dos hidrogênios aromáticos do NIAM por número de hidrogênios aromáticos da NIAM. A  $H_{\text{AM}}$  é obtida pela diferença da área total dos hidrogênios *b* pela área dos hidrogênios da NIAM enquadradas nessa região. Desta forma, os cálculos das composições dos copolímeros de NIAM e AM (Tabela 3, tópico 3.2.3) podem ser determinados (e apresentados nas Figuras 2 a 11), levando em consideração o erro padrão do RMN.

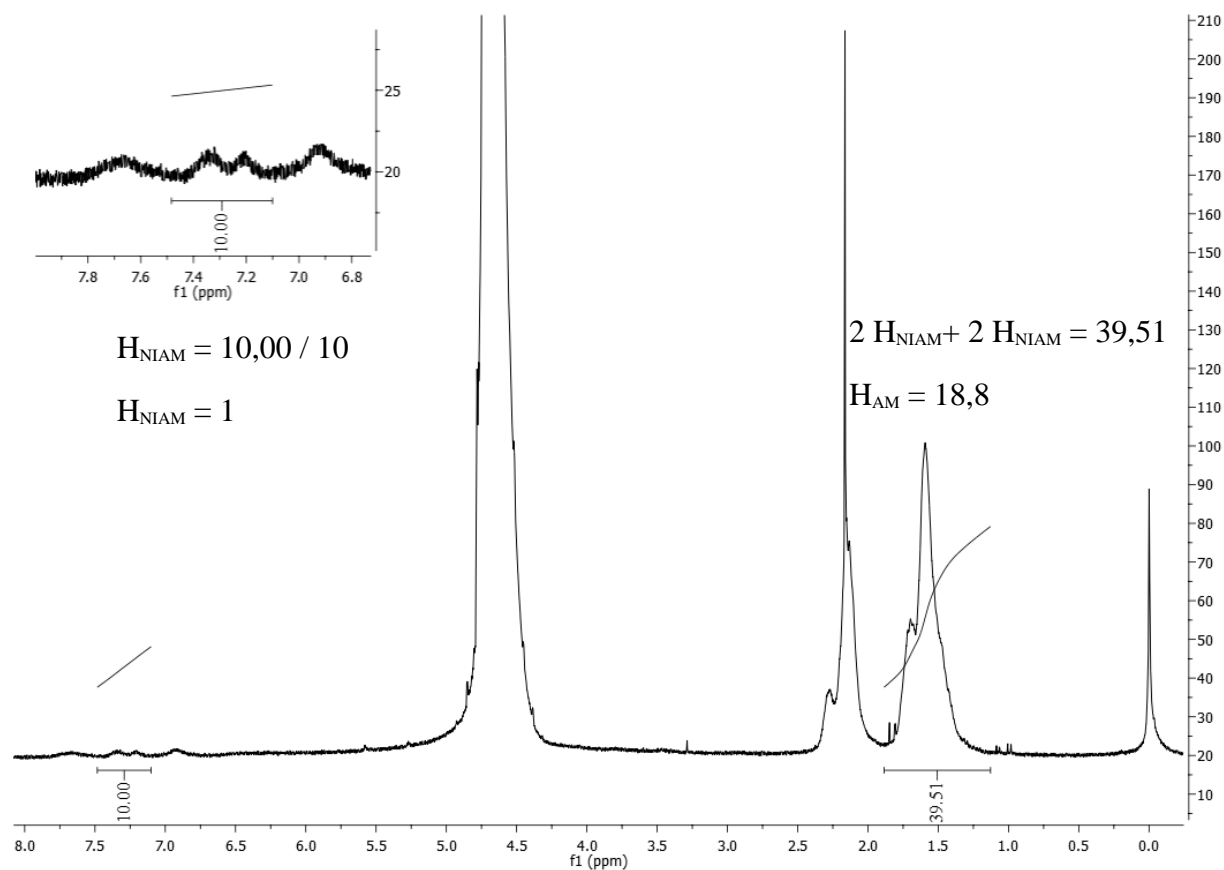


Figura 2. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH15 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

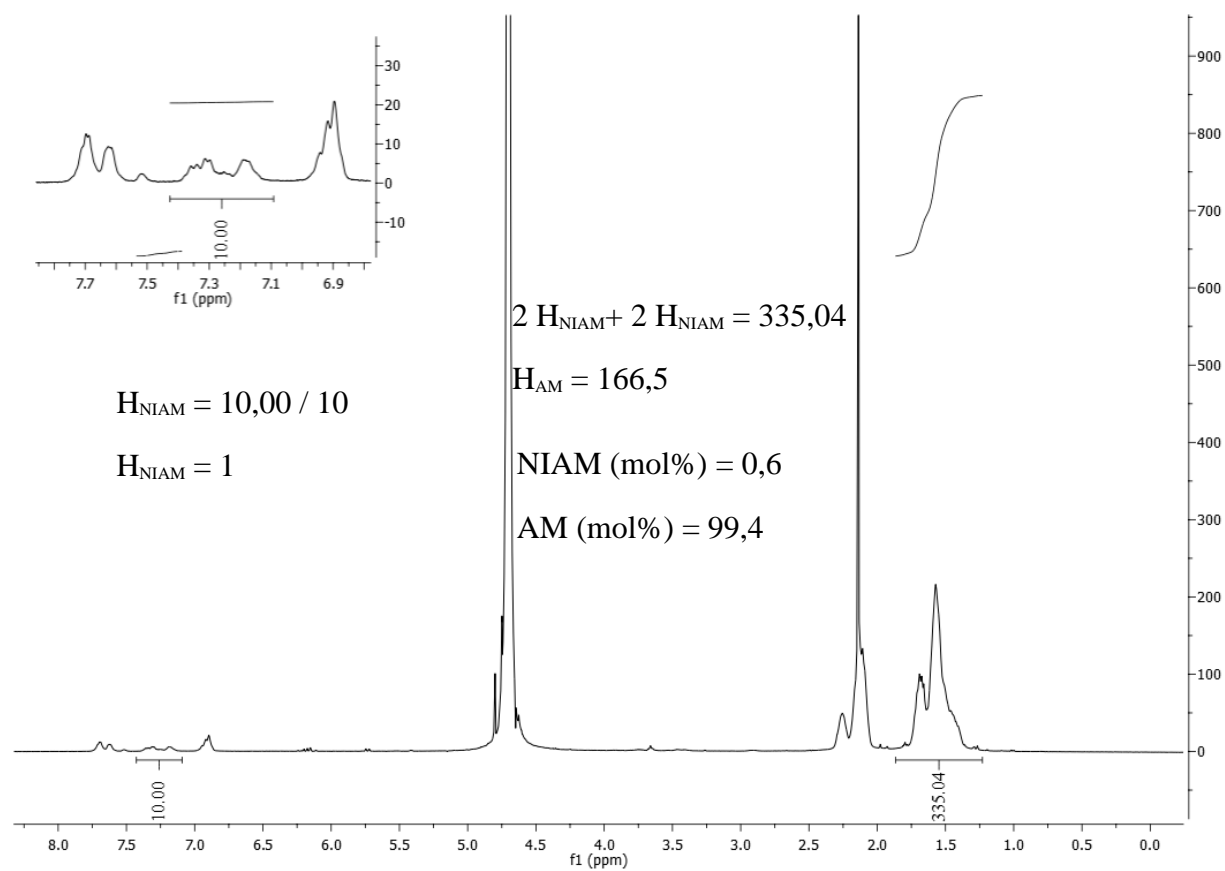


Figura 3. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH16 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

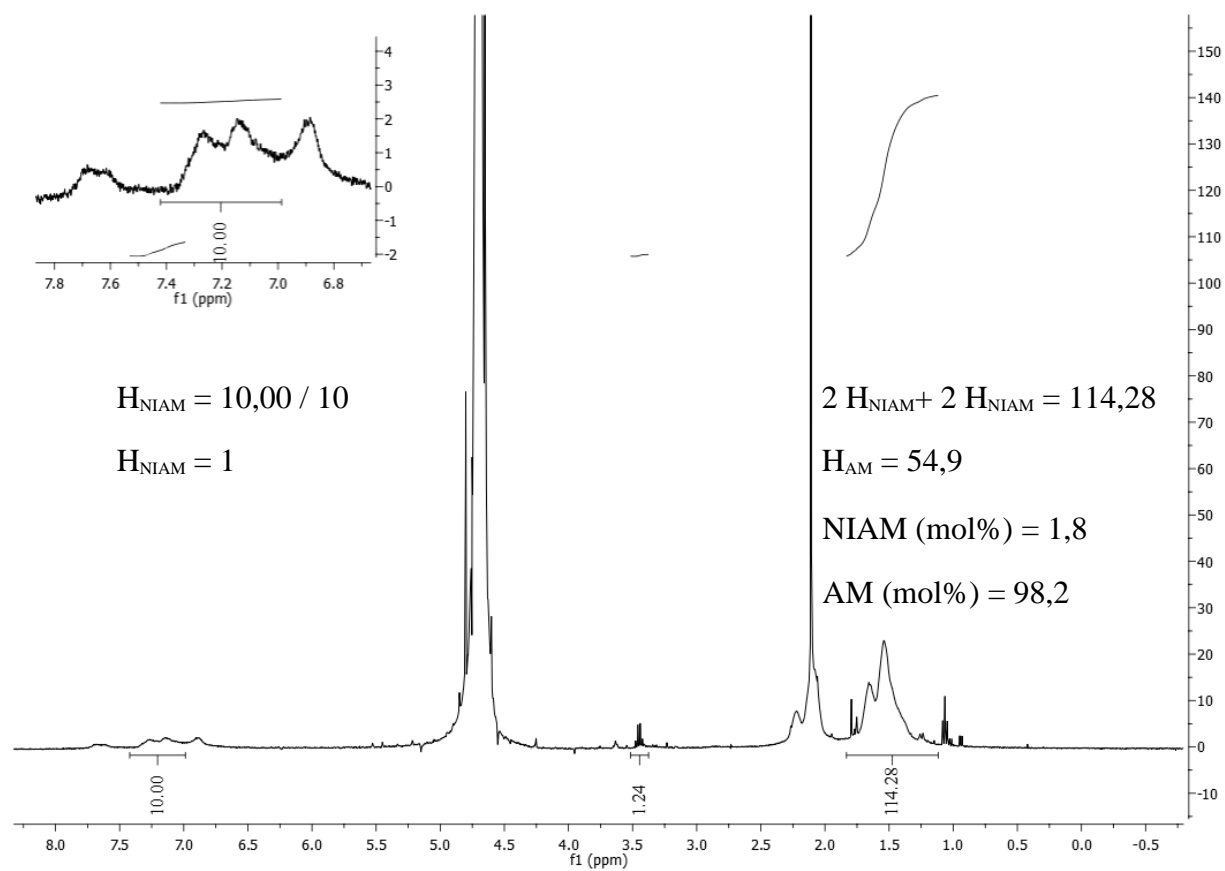


Figura 4. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH18 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

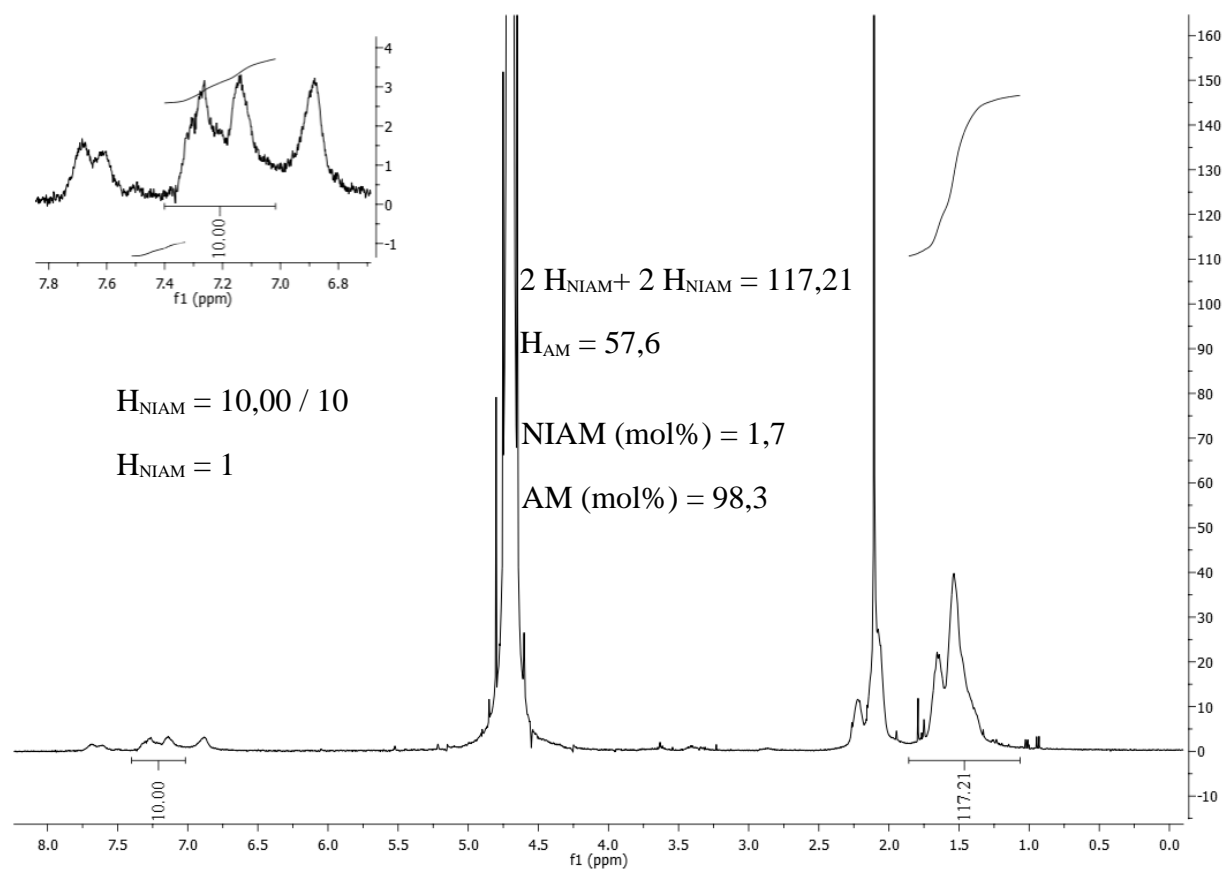


Figura 5. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH19 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

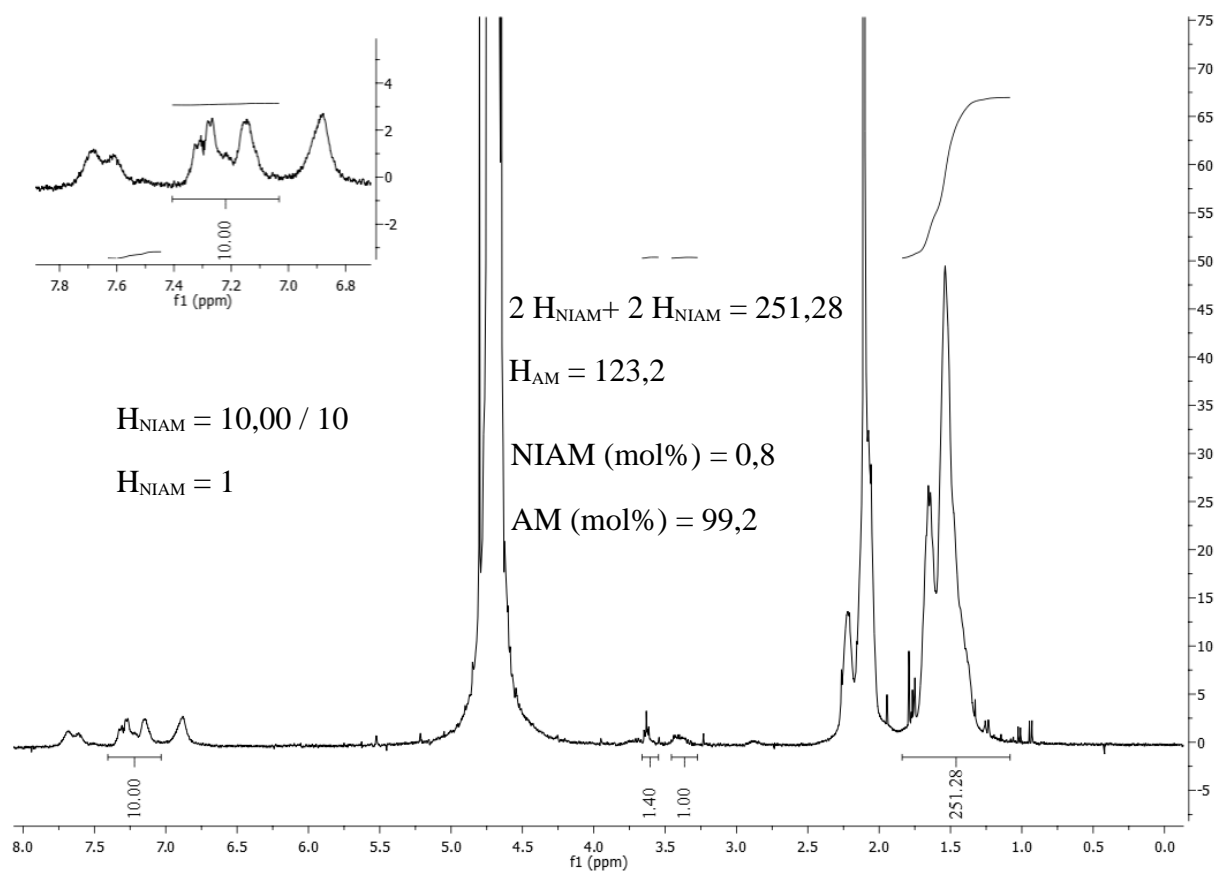


Figura 6. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH20 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

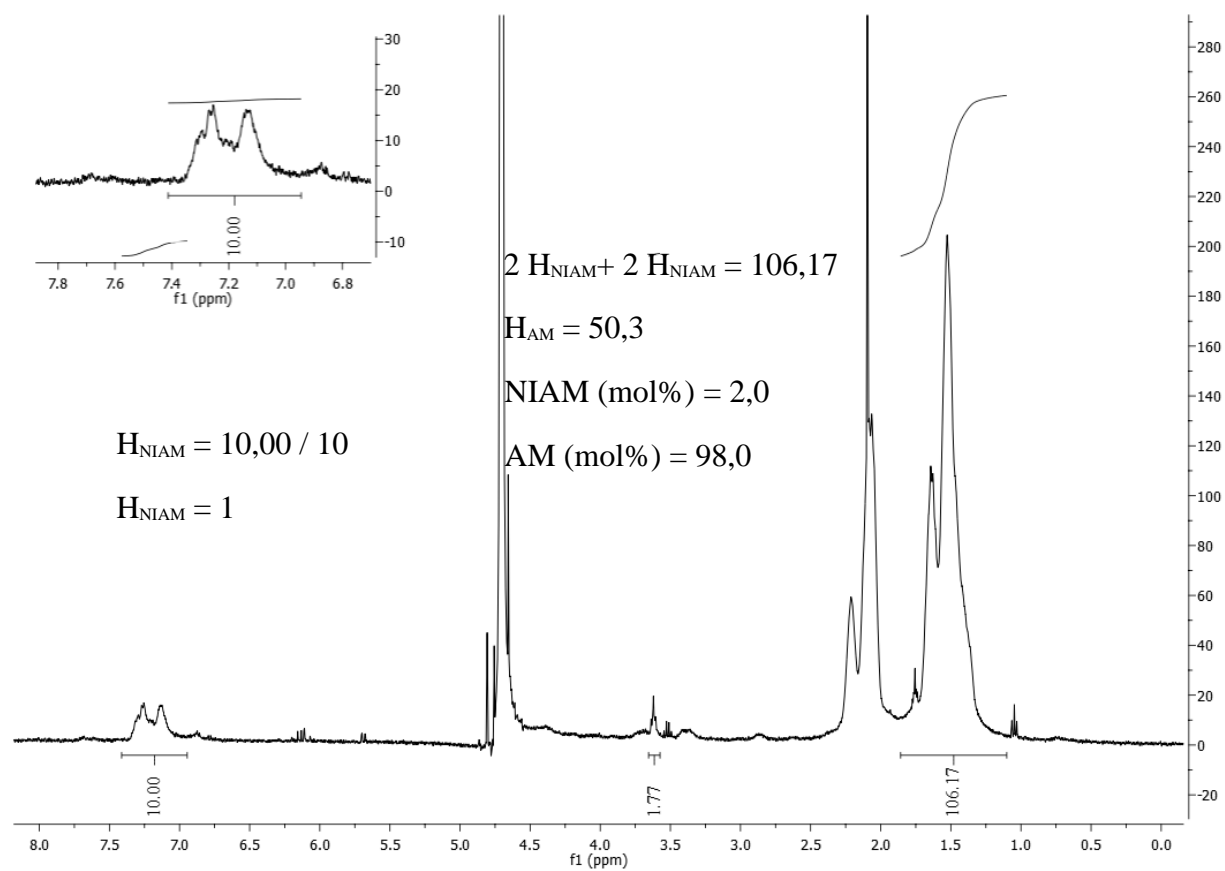


Figura 7. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH23 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

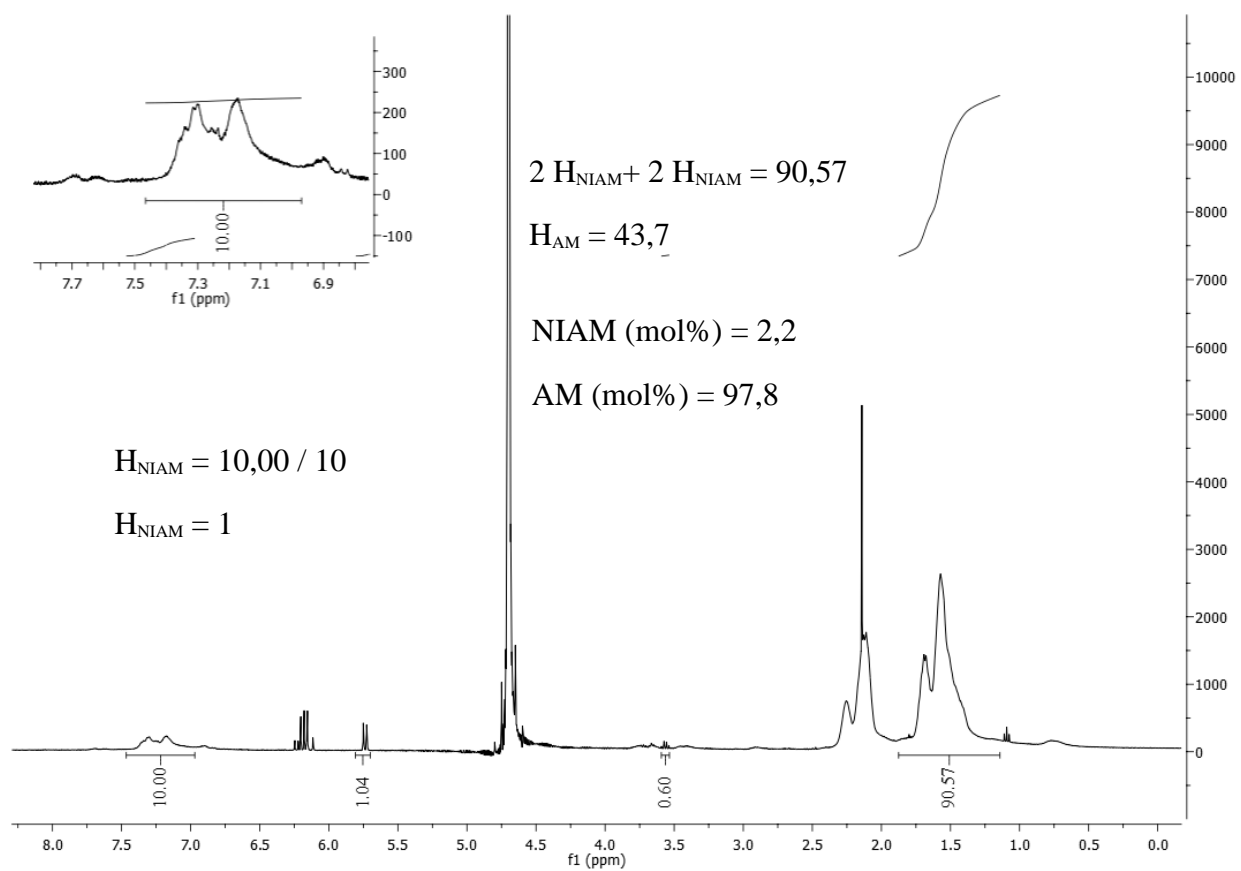


Figura 8. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH24 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

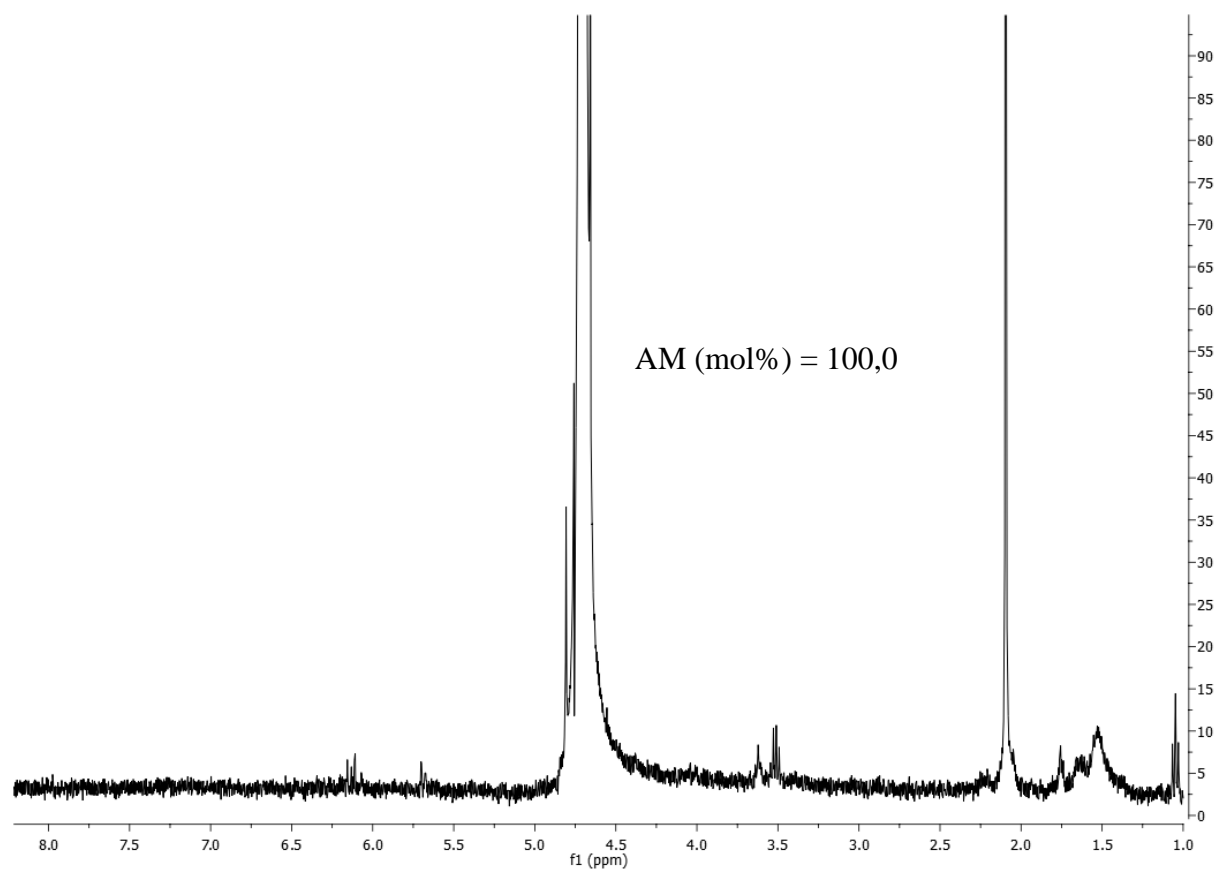


Figura 9. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH25 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).



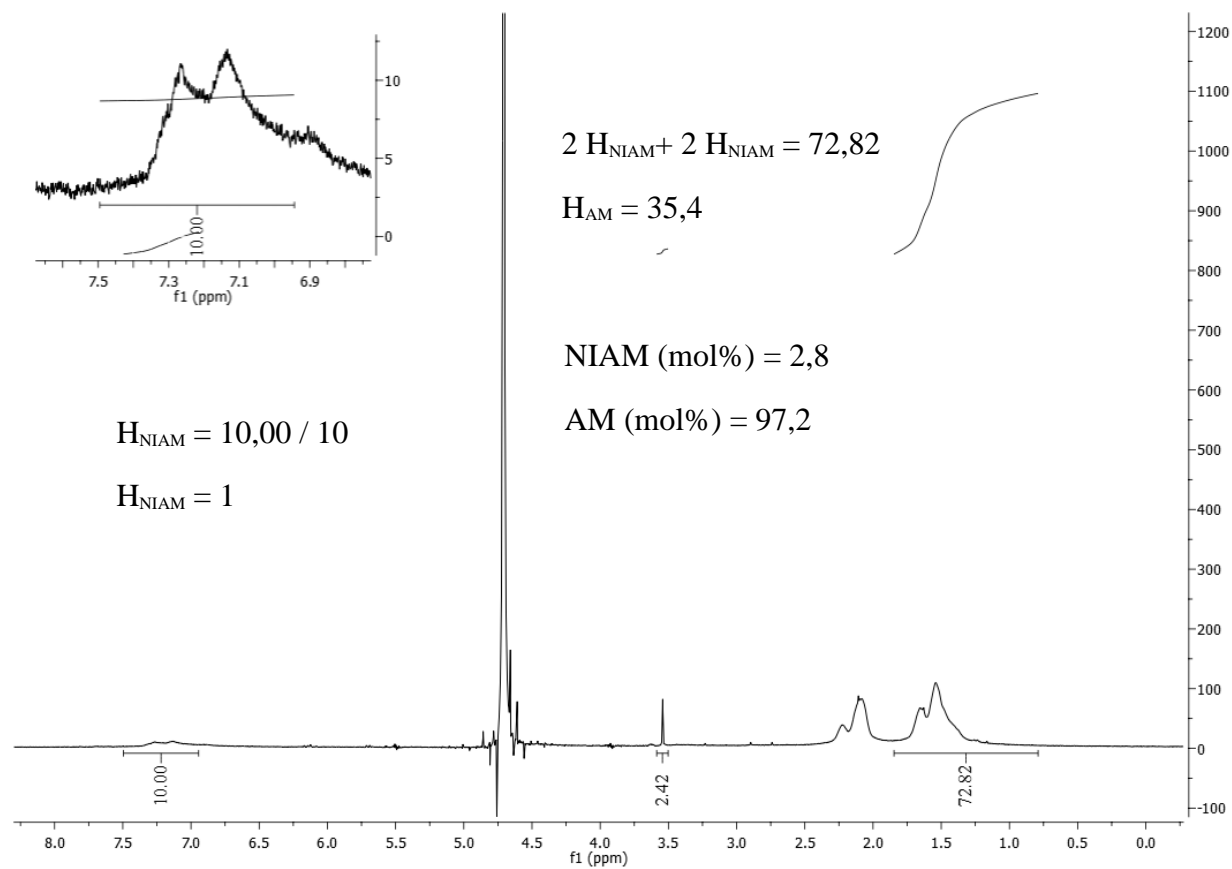


Figura 10. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH32 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).

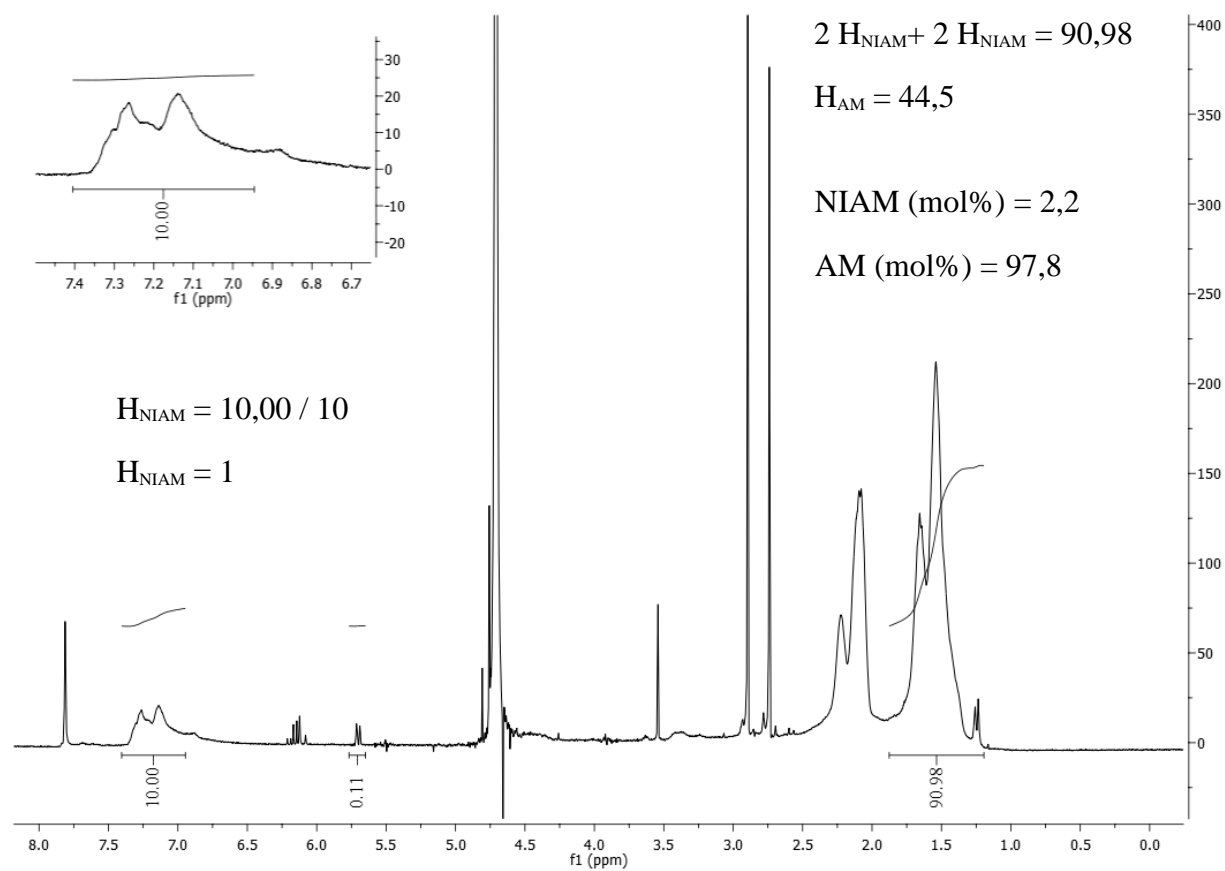


Figura 11. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do copolímero CTH33 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).