



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL



Síntese e análise de copolímeros de 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida com estireno

Wellington de Moraes Boorati Barros

Monografia apresentada à
Coordenação do Curso de Química
Industrial da Universidade Federal
de Uberlândia, para obtenção do
grau de Bacharel em Química
Industrial.

Uberlândia – MG
Julho de 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL



Síntese e análise de novos copolímeros de 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida com estireno

Wellington de Moraes Boorati Barros

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Monografia apresentada à
coordenação do Curso de Química
Industrial, da Universidade Federal
de Uberlândia, para obtenção do
grau de Bacharel em Química
Industrial.

Uberlândia – MG

Julho de 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

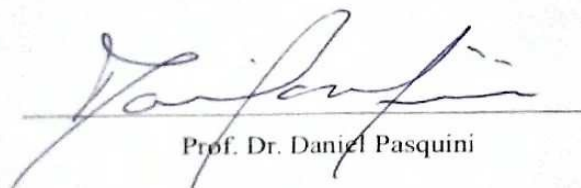


Síntese e análise de novos copolímeros de 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida com Estireno

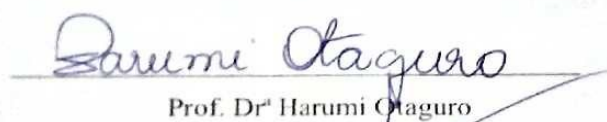
Wellington de Moraes Boorati Barros

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Instituto de Química



Prof. Dr. Daniel Pasquini



Prof. Dr. Harumi Otaguro



Prof. Dr. Wellington de Oliveira Cruz

Uberlândia – MG

Julho de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que fizeram parte desse processo de alguma forma, não falo somente sobre o TCC, mas sim da graduação como um todo. Sem vocês, nada disso seria possível, fica aqui meu agradecimento, vocês serão sempre lembrados. Muitíssimo obrigado!

RESUMO

Esse trabalho é fruto da pesquisa desenvolvida na DePaul University juntamente com o Professor Doutor Gregory Kharas, que há anos vem pesquisando sobre temas parecidos. O objetivo do trabalho é sintetizar polímero proveniente da reação de cianoacetamida, que é um etileno tri-substituído com benzaldeídos substituídos, no caso cianoacetamida com 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida (TSE), onde se varia apenas o grupo substituído no benzaldeído, sendo R 2,3-dimetil; 2,4-dimetil; 2,5-dimetil; 2-(3-metoxifenil); 2-(4-metoxifenil); 3-(4-metoxifenil); ou 4-(4-metoxifenil) que foram sintetizados pela condensação Knoevengal utilizando hidróxido de potássio como catalisador. Os monômeros resultantes foram caracterizados por análise elementar de CHN, calorimetria diferencial de varredura (DSC), infravermelho (IR), ^1H -RMN e ^{13}C -RMN. Estes TSE foram então copolimerizados com estireno em uma polimerização iniciada por radical. A polimerização foi conduzida com estireno e TSE em solução utilizando 1,1'-azobiciclo-hexanocarbonitrila (ABCN) como o iniciador radicalar. O copolímero foi caracterizado usando análise CHN, IV, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DSC, análise termogravimétrica (TGA), e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Palavras chave: 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida, copolimerização com estireno, condensação de Knoevenagel, benzaldeídos.

ABSTRACT

This paper is the result of the research developed at DePaul University with Professor Doctor Gregory Kharas, who has been researching similar subjects for years. The aim of the work is to synthesize the polymer from the reaction of cyanoacetamide, which is a tri-substituted ethylene with substituted benzaldehydes, in the case of cyanoacetamide with 2-cyano-3-phenyl-prop-2-enamide (TSE), and substituted group in the benzaldehyde, R 2,3-dimethyl being; 2,4-dimethyl; 2,5-dimethyl; 2- (3-methoxyphenyl); 2- (4-methoxyphenyl); 3- (4-methoxyphenyl); or 4- (4-methoxyphenyl) which were synthesized by Knoevengal condensation using potassium hydroxide as the catalyst. The resulting monomers were characterized by elemental analysis of CHN, differential scanning calorimetry (DSC), infrared (IR), ¹H-NMR and ¹³C-NMR. These TSEs were then copolymerized with styrene in a radical initiated polymerization. Polymerization was conducted with styrene and TSE in solution using 1,1'-azobicyclohexanecarbonitrile (ABCN) as the radical initiator. The copolymer was characterized using CHN, IR, ¹H-NMR analysis, ¹³C-NMR, DSC, thermogravimetric analysis (TGA), and gel permeation chromatography (GPC).

Keywords: 2-cyano-3-phenyl-2-propenamides, Knoevengal condensation, benzaldehydes, cyanoacetamide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de encadeamento polimérico.....	16
Figura 2: Frasco de cintilação.....	21
Figura 3: Esquema reacional para a síntese de monômeros de TSE	23
Figura 4. Mecanismo de reação para a síntese do monômero de TSE.....	24
Figura 5: Espectro de IV do monômero de TSE (R = 2,3-dimetil) com os grupos funcionais específicos representados como Transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}).....	25
Figura 6: Tentativa de homo polimerização de 2-ciano-3-R-fenil-prop-2-enamida.....	28
Figura 7: O esquema reacional de síntese de copolímero de TSE-ST.....	29
Figura 8: Mecanismo detalhado de copolimerização radicalar.....	30
Figura 9: Espectro de IV do monômero de TSE (R=2,3-dimetil) com os grupos funcionais específicos representados como Transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}).....	31
Figura 10: Espectro IR de estireno com os grupos funcionais específicos.....	33
Figura 11. Espectro de IV do copolímero de ST-TSE (R = 2,3-dimetil).....	33
Figura 12: Espectros de ^1H -RMN dos monômero de TSE (R = 2,3-dimetil).....	35
Figura 13. Espectro de ^1H -RMN de estireno.....	36
Figura 14. ^1H -RMN Os espectros de copolímero ST-TSE (R = 2,3-dimetil).....	36
Figura 15: Espectro de ^{13}C -RMN do monômero de TSE (R = 2,3-dimetil).....	37
Figura 16: Espectro de ^{13}C -RMN do estireno.....	38
Figura 17. Espectro de ^{13}C -RMN do copolímero ST-TSE (R = 2,3-dimetil).....	39
Figura 18. Perfil de eluição do monômero de TSE (R = 2,3-dimetil) em GPC com Mw de 15,360 kDa e polidispersividade de 2,176.....	40
Figura 19. Curva de DSC do copolímero de TSE-ST (R = 2,3-dimetilfenil) com Tg em 169,32 °C.	41
Figura 20. Curva de TGA do copolímero TSE-ST (R = 2,3-dimetil) mostrando a curva de TGA em verde e a DSC em preto.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TSE - 2-ciano-3-R-fenil-prop-2-enamida

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – calorimetria exploratória diferencial

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

ABCN - 1,1'-azobiciclo-hexanocarbonitrila

ST - Estireno

DCM – Diclorometano

THF – Tetrahidrofurano

Tg – Transição Vítre

^{13}C -RMN – Ressonância Magnética de Carbono

^1H -RMN – Ressonância Magnética de Hidrogênio

ATR – Reflexão Total Atenuada

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

IV - Infravermelho

“Sonhar grande e pequeno da o mesmo trabalho”

Jorge Paulo Lemman

Sumário

1 Sumário

1	Introdução	12
1.1	Sobre o projeto	12
1.2	Polímeros.....	12
1.3	Técnicas de caracterização	14
1.3.1	^1H -RMN e ^{13}C -RMN.....	14
1.3.2	Análise Térmica – TGA e DSC.....	15
1.3.3	Infravermelho	16
2	Materiais e métodos	18
2.1	Materiais.....	18
2.2	Procedimento de análise.....	18
3	Resultados e discussão	21
3.1	Sínteses de monômeros	21
3.1.1	Caracterização dos monômeros.....	22
3.1.3	Composição elementar.	23
3.2	Homopolimerização	25
3.3	Copolimerização.....	26
3.3.1	Resultados de Copolimerização	27
3.4	Estrutura e Propriedades.....	28
3.4.1	Estrutura	29
3.4.2	Propriedades	36
3.4.3	Propriedades Térmicas	38

4	Conclusões	41
5	Referências.....	42

1 Introdução

1.1 Sobre o projeto

Esse projeto é fruto da pesquisa do professor doutor Gregory Kharas no qual eu pude participar. Gregory Kharas é professor da DePaul University, situada em Chicago (IL). Muitos trabalhos como esse foram desenvolvidos ao longo dos anos, copolimerizando monômeros sintetizados no laboratório com estireno e estudando suas propriedades.

Há relatos do uso de etilenos tri substituídos (TSE) com amida em química medicinal, como por exemplo, no transporte de aminoácidos excitatórios [1], A introdução de grupos funcionais no poliestireno atrai atenção em aplicações em reagentes sólidos-suportados. Reagentes suportados em polímeros são espécies reativas que estão associadas a um suporte polimérico, de grande interesse em reações orgânicas, pois é possível simplificar o tratamento da reação, visto que um reagente polimérico insolúvel, apenas filtração e lavagens repetidas com solventes adequados podem ser usadas no final da reação para que o produto seja isolado, dessa forma não necessita de purificações adicionais. [2]

Com o objetivo de projetar novas estruturas, isso poderia servir como um ponto de partida para o desenvolvimento de novos materiais com novas propriedades e aplicações, nesse trabalho foi preparado 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida com substituintes variando entre alquil e metoxi, $RPhCH=C(CN)CONH_2$, em que R é 2,3-dimetil, 2,4-dimetil, 2,5-dimetil, 2-(3-metoxifenil), 2-(4-metoxifenil), 3-(4-metoxifenil), 4-(4-metoxifenil), e exploramos a possibilidade da sua copolimerização com estireno. Até onde é sabido, não houve relatórios nem sobre síntese, nem sobre a copolimerização desses monômeros.

1.2 Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de várias unidades, meros, ligados entre si por ligações covalentes. São considerados macromoléculas, porém a recíproca não é obrigatoriamente verdadeira. A palavra polymer “poly” + “mer”, vem do Grego, e significa muitas partes. [1] Podemos classificar um polímero de diversas maneiras, dependendo do critério escolhido. As principais delas estão descritas na Tabela 1. [3]

Tabela 1 – Critérios de classificação dos polímeros

Critério	Classe do Polímero
Origem	• Natural • Sintético
Número de monômeros	• Homopolímero • Copolímero
Métodos de preparação	• Polímero de adição • Polímero de condensação
Estrutura química	• Poli-hidrocarboneto • Poliamida • Poliéster - etc.
Encadeamento	• Sequência cabeça-cauda • Sequência cabeça-cabeça • Sequência cauda-cauda
Configuração dos átomos	• Sequência cis • Sequência trans
Fusibilidade	• Termoplástico • Termorrígido

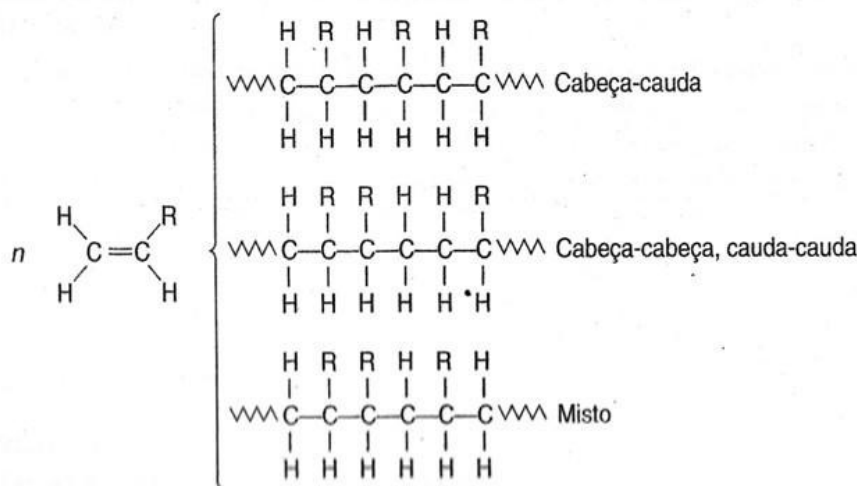
Com relação a sua origem, podem ser naturais e ou sintéticos ^[2] [4]. Polímeros naturais são aqueles presentes na terra por bilhões de anos, ou seja, sem a ação do homem. Como por exemplo: proteínas, carboidratos, DNA, RNA, lipídios, ácidos nucleicos, peptídeos e

polissacarídeos [5]. Polímeros sintéticos são aqueles produzidos industrialmente a partir de derivados do petróleo. Por exemplo: nylon, polietileno, poliéster, teflon e epóxi [2].

Com relação ao número de monômeros utilizados, podemos classificá-los em dois tipos: homopolímeros ou copolímeros [9]. O polímero obtido a partir da polimerização de um único tipo de monômero denomina-se homopolímero. Já o obtido a partir de mais de um monômero diferente é denominado copolímero. Este geralmente apresenta uma sequência caótica, sem nenhuma característica definida, que depende apenas da quantidade adicionada de cada monômero e das respectivas reatividades com relação ao crescimento de cadeia [6].

Baseando-se na forma de encadeamento, classificamos com relação à configuração assumida por um monômero em relação a outro vizinho. Essa forma de classificação também é conhecida como isomeria posicional. [6]

Figura 1: Tipos de encadeamento polimérico.



Fonte: Química e tecnologia dos poliuretanos.

1.3 Técnicas de caracterização

1.3.1 Espectroscopia de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN

Espectroscopia de RMN é uma ferramenta poderosa para elucidar estrutura de espécies orgânicas e inorgânicas, dessa forma, é uma técnica muito utilizada na química de polímeros para entendermos a estrutura do polímero sintetizado. A espectroscopia de RMN é uma técnica

na qual o núcleo absorve radiação eletromagnética incidida sobre ele com uma frequência específica na presença de um campo magnético. A análise de RMN de ^1H e ^{13}C são as técnicas mais usadas na área da química atualmente. [7]

Os núcleos de ^1H e alguns outros isótopos também possuem número quântico spin (S), e assim como o elétron, o núcleo do hidrogênio pode assumir dois estados distintos de spin: $+1/2$ ou $-1/2$, isso significa que o núcleo de hidrogênio possui dois momentos magnéticos. Há outros núcleos com número quântico spin igual a $1/2$, sendo eles os isótopos ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P , embora o ^{13}C seja o mais utilizado entre eles. [8]

Ao absorver radiação eletromagnética, a radiação faz com que o spin nuclear se alinhe ou gire em direção a energia, após essa absorção de energia, os núcleos tendem a emitir a radiação e voltar ao estado de energia mais baixo. O princípio de RMN é que núcleos com número ímpar de neutros, prótons ou ambos terão spin nuclear próprio, portando, se o núcleo tem spin nuclear diferente de zero e for colocado em um campo magnético, o spin nuclear pode se alinhar na direção do campo ou na direção oposta do mesmo. [7]

Esses alinhamentos diferentes do spin nuclear também possuem energias diferentes, sendo que um núcleo com spin alinhado com o campo terá uma energia mais baixa do que o spin que estiver alinhado em direção oposta ao campo. [7]

1.3.2 Análise Térmica – TGA e DSC

Todo calor que é fornecido ou retirado da matéria pode provocar mudanças, mudanças nas quais podem ser úteis e industrialmente importantes, pois esse calor fornecido pode provocar deterioração. Conhecer as propriedades térmicas pode levar a melhores processos de armazenagem, transporte e também aplicações de determinados compostos. Uma amostra aquecida pode mudar suas propriedades físicas, dependendo do calor que é fornecido. [10]

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termo analítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura, é uma técnica muito utilizada para saber o comportamento do polímero em relação à perda de massa em função da temperatura. [11]

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é também uma técnica termo analítica, porém ela não mede a perda ou ganho de massa em função da temperatura como o TGA e sim a diferença entre temperaturas da amostra em questão e um material de referência termicamente inerte enquanto ambos são aquecidos em um forno. DSC é muito usado na química de polímeros para a determinação da transição vítrea (tg) do polímero. [9]

Transição vítrea (tg) quando se trata de polímeros, é a temperatura na qual abaixo dela o polímero amorfo encontra-se no seu estado desordenado rígido, e acima dessa temperatura, ele se encontra no seu estado desordenado, porém com maior mobilidade. [9]

A tg pode ser influenciada por alguns fatores, como por exemplo, presença de grupos eletronegativos na cadeia, presença do grupo OH e tamanho da cadeia carbônica da ramificação. Grupos mais eletronegativos que o carbono (como halogênios) causará um deslocamento na nuvem eletrônica que resultará em dipolo permanente entre as cadeias poliméricas, aumentando assim a tg do material. O grupo OH por sua vez, pode fazer pontes de hidrogênio, que são ligações fortes, dessa forma também aumentando a tg do material. Quando se trata do tamanho das ramificações do polímero, quanto maior a ramificação, menor a interação entre as cadeias e portanto maior mobilidade, diminuindo assim a tg do material. [10]

1.3.3 Infravermelho

Quase todos compostos, inorgânicos ou orgânicos, absorvem radiação eletromagnética na região do espectro do infravermelho, região que corresponde a comprimentos de onda em torno de 400 a 800 nm, que são comprimentos de onda maiores do que os da luz visível. As moléculas que absorvem radiação na região do infravermelho são excitadas para atingir um estado de energia maior do que elas se encontram. A molécula que absorve radiação no espectro do infravermelho não absorverá todo o espectro, ela absorverá apenas frequências selecionadas. [12]

As frequências absorvidas pelas moléculas na região do infravermelho correspondem às frequências vibracionais naturais da molécula, e essa energia que é absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais. Para que haja absorção, é necessário que a molécula tenha um momento de dipolo na mesma, moléculas simétricas (como H_2) não absorvem radiação infravermelho. [12]

A absorção na região espectral do infravermelho pode ser considerada a impressão digital das moléculas, visto que moléculas diferentes sempre terão absorções e consequentemente espectros diferentes. Cada tipo de ligação possui sua própria frequência de vibração, pois mesmo que haja ligações idênticas em dois compostos diferentes, em ambientes parecidos, a absorção no infravermelho dessas moléculas será diferente. Portanto, se duas moléculas derem os mesmos espectros, elas podem ser consideradas idênticas. [12]

Cada ligação possui suas características de região na qual ela absorve no espectro de infravermelho e também intensidade do pico gerado, portanto, é possível ter valores já tabelados de onde cada ligação pode aparecer no espectro e qual intensidade do pico que aparecerá, ajudando assim na química de polímeros a identificação dos grupos funcionais presentes no composto analisado. [12]

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Os monômeros de TSE, que são os benzaldeídos substituídos e a cianoacetamida foram adquiridos e utilizados como recebidos pela Sigma-Aldrich. Os grupos substituintes nos benzaldeídos são: 2,3-dimetil; 2,4-dimetil; 2,5-dimetil; 2-(3-metoxifenil); 2-(4-metoxifenil); 3-(4-metoxifenil); ou 4-(4-metoxifenil). Foi usado 2-Isopropanol para a recristalização. O 1,1'-azobisciclo-hexanocarbonitrila (ABCN), Estireno (ST), tolueno, metanol, diclorometano (DCM) e tetrahidrofurano (THF) foram adquiridos e utilizados como recebidos pela Sigma-Aldrich.

2.2 Procedimento de análise

Para a síntese dos monômeros TSE foram utilizados cianoacetamida, e benzaldeídos variando o grupo substituído no mesmo, sendo as variações os grupos: 2,3-dimetil; 2,4-dimetil; 2,5-dimetil; 2-(3-metoxifenil); 2-(4-metoxifenil); 3-(4-metoxifenil); ou 4-(4-metoxifenil). Todos os monômeros de TSE foram preparados utilizando quantidades equimolares de um dado benzaldeído substituído e cianoacetamida. Estas quantidades equimolares foram adicionadas a um frasco de cintilação (Figura 2) e misturou-se. Se ocorresse uma separação de fases a mistura seria então aquecida num banho de água a 80 °C para que a cianoacetamida e aldeído substituído reagissem. Após misturar, foi adicionado de 2-3 gotas de hidróxido de potássio (50% (m/m)) para catalisar a reação. A mistura de reação foi, em seguida, deixada para reagir à temperatura ambiente. O produto de TSE foi então recristalizado usando 2-isopropanol. A copolimerização do produto TSE foi realizada utilizando estireno (ST), ABCN, tolueno e metanol. A análise estrutural dos monômeros de TSE e copolímeros de ST-TSE foi realizada usando diclorometano (DCM) como solvente para a análise por IV e clorofórmio-*d* (99,8%) como o solvente para a análise de RMN. A massa média das cadeias de copolímero foi determinada utilizando GPC e o tetra-hidrofurano (THF) foi usado como o solvente.

Figura 2. Frasco de cintilação.



Fonte: VWR Part of Avantor.

O ponto de fusão (pf) do TSE e a transição vítrea do copolímero de ST-TSE foram determinados utilizando um calorímetro diferencial (TA Instruments DSC Q10). A faixa de temperatura para a varredura do DSC foi de 20 - 200 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio. Foram feitos ensaios do monômero ou polímero em uma panela de alumínio. As curvas de aquecimento dos monômeros coletados foram analisadas quanto ao ponto de fusão, selecionando um lado do pico e determinando o seu máximo. A transição vítrea foi determinada pelo ponto de inflexão na curva de aquecimento do copolímero.

A estabilidade térmica do copolímero criado foi analisada utilizando análise termogravimétrica (TA Instruments TGA Q50). A amostra foi adicionada a uma panela de platina, posteriormente colocada no forno do instrumento. Os varrimentos térmicos para o TGA foram conduzidos entre 20 – 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio. As curvas de aquecimento foram analisados no início, 90% (10% de decomposição) e 50% (50% de decomposição) bem como a percentagem de copolímero restante a 500 °C.

A análise estrutural foi concluída usando espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). Análise em relação a grupos funcionais de monômeros e copolímeros foram concluídos utilizando IV. Amostras de IV foram criadas colocando uma pequena quantidade do monômero ou copolímero num frasco de cintilação e dissolvendo-se em

uma quantidade de diclorometano. A amostra preparada foi, em seguida, analisada no espectrômetro de infravermelho Nicolet Avatar 360 FTIR – ATF, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Os monômeros foram analisados utilizando ^1H -RMN e ^{13}C -RMN, e os copolímeros foram analisados utilizando ^1H -RMN. As amostras para ^1H -RMN e ^{13}C -RMN foram feitas por dissolução do monômero ou copolímero em CDCl_3 . As amostras foram, em seguida, obtidas e analisadas em um espectrômetro Bruker Avance 300 MHz.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi usada para determinar o peso molecular médio e polidispersividade. GPC é capaz de completar esta análise, uma vez que é uma cromatografia de exclusão por tamanho [14]. O instrumento de GPC é composto de uma bomba de HPLC Altech Modelo 426 conjunto para uma velocidade de eluição de 1,0 ml/min, numa coluna PolyAnalytik PAS-104-mL a 25 °C, uma matriz de detector triplo Viscotek Modelo 302, e um detector de UV Viscotek Modelo 2501. As amostras foram feitas pela dissolução de 20,0 mg de copolímero em 2,22 g de THF num frasco de cintilação. Esta solução foi, em seguida, filtrada e injetada no instrumento. Os pesos moleculares dos copolímeros (soluções THF de 0,8% (m/v) de concentração) foram, em seguida, determinadas em relação a um padrão de poliestireno, que foi feito seguindo as mesmas condições do copolímero.

As análises de composição elementares (CHN) para o monômero e o copolímero foram realizadas pelo Quantitative Technologies Inc. (Nova Jersey). A partir dos resultados obtidos, a pureza dos monômeros foi confirmada por comparação do valor teórico e experimental de porcentagem de CHN em peso, e a composição do copolímero foi determinada a partir da porcentagem em peso determinado experimentalmente de nitrogênio no copolímero.

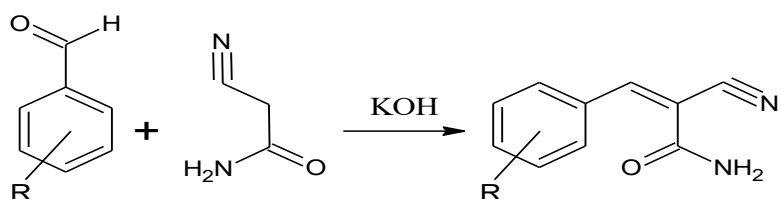
Copolímeros de estireno e monômeros de TSE foram sintetizados em frascos de cintilação de uma proporção equimolar de estireno e monômero de TSE. A reação foi completada com a utilização de 0,0045 mol/L de ABCN com uma concentração de monômero total de 2 mol/L em 20 ml de tolueno. A copolimerização foi efetuada em um forno que estava à 70 °C durante 8 horas. Após a copolimerização, a mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e foi precipitada através da adição gota a gota da mistura reacional com metanol sob agitação. O copolímero em suspensão em metanol foi, em seguida, filtrado através de filtração a vácuo e reprecipitado a partir de uma solução de clorofórmio sobre um excesso de metanol. O copolímero purificado foi então seco num forno de vácuo sem calor adicional.

3 Resultados e discussão

3.1 Sínteses de monômeros

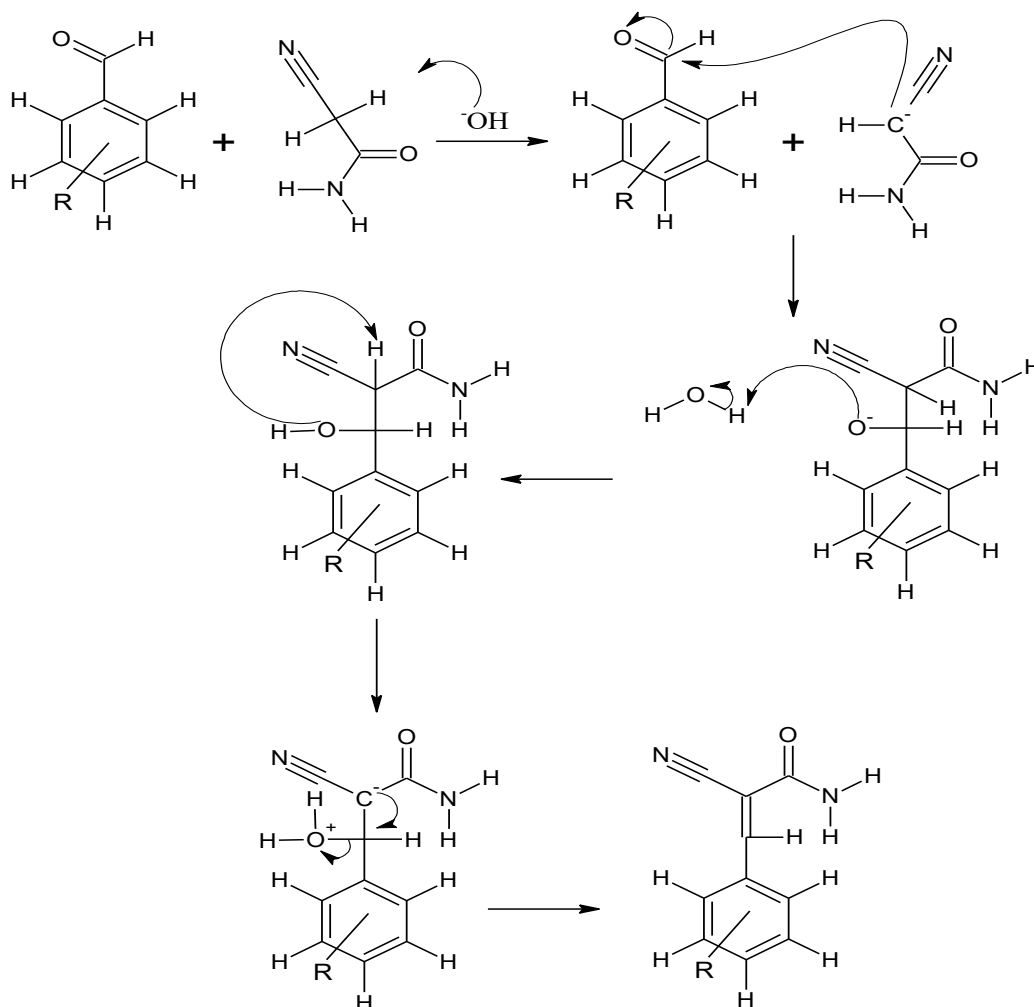
Os monômeros de TSE foram sintetizados pela reação de condensação de Knoevenagel de cianoacetamida com um benzaldeído substituído usando hidróxido de potássio (KOH) como o catalisador para esta síntese (Figura 3). Um mecanismo detalhado da reação pode ser visto na Figura 4.

Figura 3. Esquema reacional para a síntese de monômeros TSE.



Fonte: O Autor

Figura 4. Mecanismo de reação para a síntese do monômero de TSE.



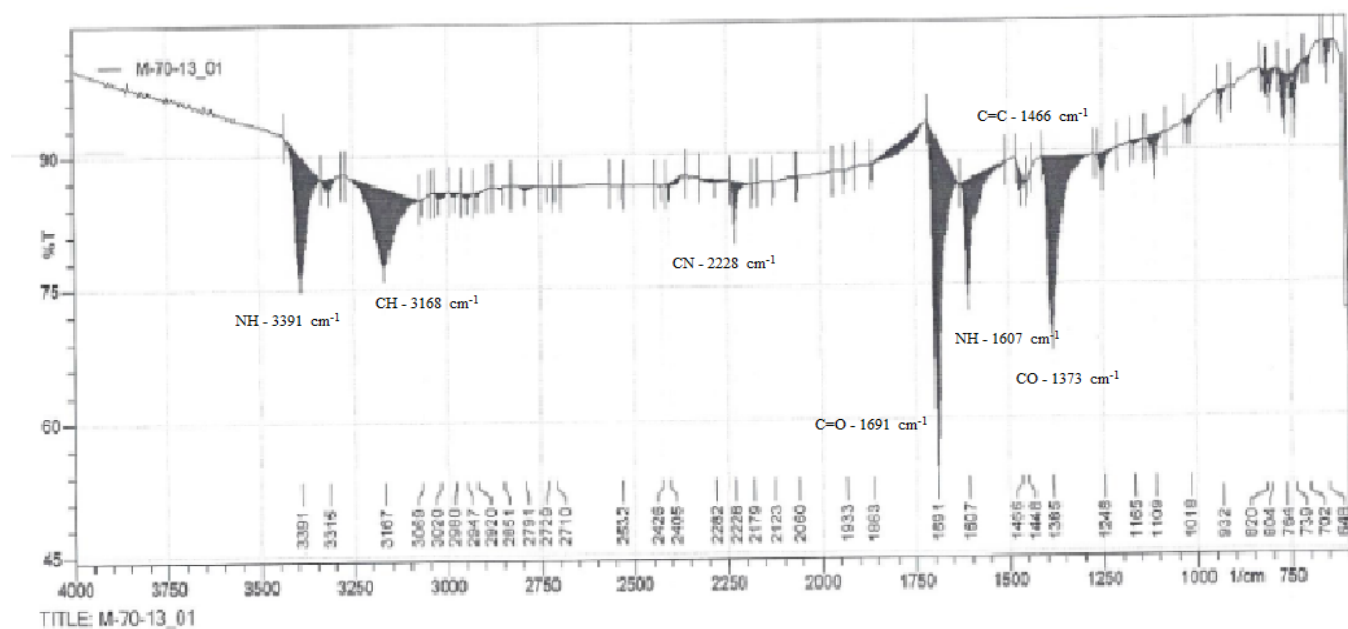
Fonte: O autor

3.1.1 Caracterização dos monômeros

Os produtos dos monômeros foram analisados usando IV e espectroscopia de ^1H -RMN e C-RMN. Os grupos funcionais presentes nos monômeros foram estudados utilizando a espectroscopia FTIR ATF. A figura 5 trás o espectro de IV do composto 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida. Os espectros dos outros monômeros, onde a diferença entre eles é o grupo R do monômero (2,3-dimetil; 2,4-dimetil; 2,5-dimetil; 2-(3-metoxifenil); 2-(4-metoxifenil); 3-(4-metoxifenil); ou 4-(4-metoxifenil), se encontram em anexo. Foi discorrido apenas de 1 exemplo de cada monômero, os demais espectros se encontram em anexo ao final do

trabalho. Os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN do monômero são discutidos na parte 3.4.1 Estrutura, ao comparar os espectros obtidos pelo copolímero com os do monômero e do estireno.

Figura 5. O espectro de IV da TSE monómero ($R = 2,3$ -dimetil) com os grupos funcionais específicos representados como Transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}).



3.1.2 Composição elementar.

Análise elementar refere-se à análise CHN que determina as frações de massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio de uma amostra. Esta informação é importante para determinar a composição e a pureza de um composto sintetizado. Cerca de 100 μg de cada monômero foram enviados para um laboratório analítico comercial, Intertek Laboratories, para a análise elementar.

O objetivo desta análise é a comparação da composição de CHN encontrada do composto de TSE sintetizado com a composição elementar calculada. A pequena diferença (menos de 5%) indicaria que o produto TSE é relativamente puro [15].

Para ilustrar o procedimento, foi realizado o cálculo para o TSE (2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida) que se encontra na tabela 2, variando apenas o grupo R do benzaldeído.

Tabela 2: Composição elementar calculada de 2-ciano-3-(2,3dimetilfenil)-prop-2-enamida, $C_{13}H_{13}N_2O$.

Elemento	Massa Atômica	Nº de atomos	Massa Molar	% Calculada
C	12,01	13	156,13	73,20
H	1.01	13	13,13	6,15
N	14,01	2	28,02	13,15
O	16,0	1	16,0	7,50
Total			213,28	100

Para a comparação dos valores calculados e os encontrados de cada composto, é preciso saber sua formula molecular, para então poder comparar a quantidade de CHN na amostra. A tabela 3 mostra a formula molecular de cada um dos monômeros de TSE.

Tabela 3: Formula molecular para cada um dos monômeros de TSE.

Monômero	Formula Molecular
2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida	$C_{13}H_{13}N_2O$
2-ciano-3-(2,4-dimetilfenil)-prop-2-enamida	$C_{13}H_{13}N_2O$
2-ciano-3-(2,5-dimetilfenil)-prop-2-enamida	$C_{13}H_{13}N_2O$
2-Ciano-3-(2-(3-metoxfenoxi)fenil-prop-2-enamida	$C_{17}H_{14}N_2O_3$
2-Ciano-3-(2-(4-metoxfenoxi)fenil-prop-2-enamida	$C_{17}H_{14}N_2O_3$
2-Ciano-3-(3-(4-metoxfenoxi)fenil-prop-2-enamida	$C_{18}H_{15}N_2O_3$
2-Ciano-3-(4-(4-metoxfenoxi)fenil-prop-2-enamida	$C_{17}H_{14}N_2O_2$

A comparação da composição encontrada com os valores calculados confirmam a identidade e pureza do composto sintetizado. Se as diferenças são menores do que 5% dos valores calculados, os valores encontrados refletem o composto relativamente puro [15].

Se as diferenças são mais do que 5% deve-se sugerir uma possível contaminação (água, solventes, etc.). Os resultados das composições elementares estão na tabela 3, e as composições elementares calculadas e encontradas dos compostos de TSE são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4: Os resultados da análise elementar de 2-ciano-3-(R-fenil)-prop-2-enamida.

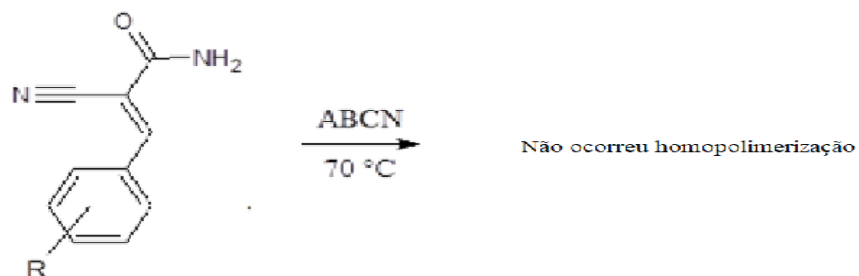
Número	R	Calculado			Encontrado		
		C	H	N	C	H	N
1	2,3-dimetilfenil	71,97	6,04	13,99	71,49	6,08	13,88
2	2,4-dimetilfenil	71,97	6,04	13,99	71,86	6,15	13,61
3	2,5-dimetilfenil	71,97	6,04	13,99	71,67	6,04	13,97
4	2-(3-metoxfenoxi)fenil	69,37	4,79	9,52	70,47	4,56	6,99
5	2-(4-metoxfenoxi)fenil	69,37	4,79	9,52	67,11	4,45	10,57
6	3-(4-metoxfenoxi)fenil	69,37	4,79	9,52	64,94	4,30	11,42
7	4-(4-metoxfenoxi)fenil	73,37	5,07	10,07	74,15	5,10	8,30

3.2 Homopolimerização

A homopolimerização dos monômeros TSE foi tentada na presença de ABCN e nenhum polímero foi produzido como indicado pela falta de polimerização na presença de metanol. A incapacidade dos monômeros a polimerizar está associada a dificuldades estéricas encontradas na homopolimerização de 1,1- e 1,2-etilenos dissustituos (13). Impedimento estéreo deste tipo

diminui a taxa de propagação através do aumento da energia de ativação necessária para a adição. A energia de ativação para adição é realmente aumentada a tal ponto que a transferência de corrente ou a terminação se favorecem a propagação. (16)

Figura 6: Tentativa de homo polimerização de 2-ciano-3-R-fenil-prop-2- enamida.

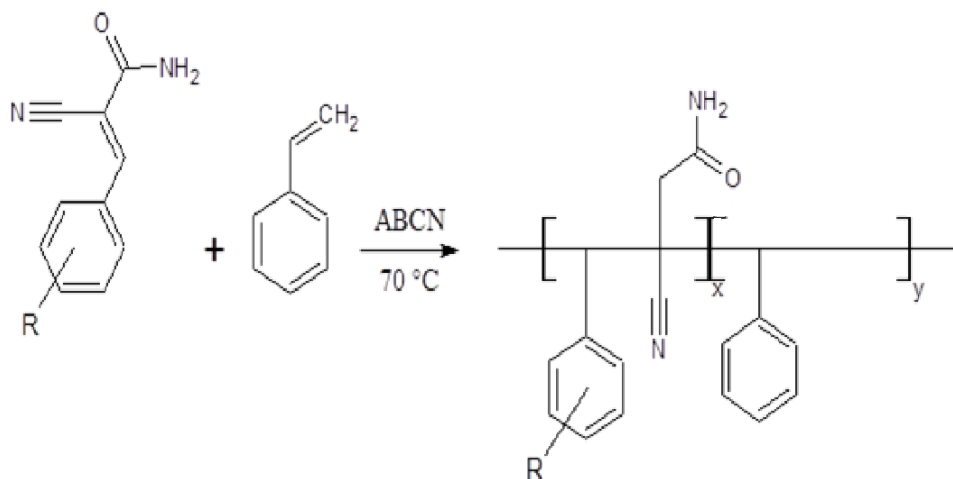


Fonte: Autor

3.3 Copolimerização

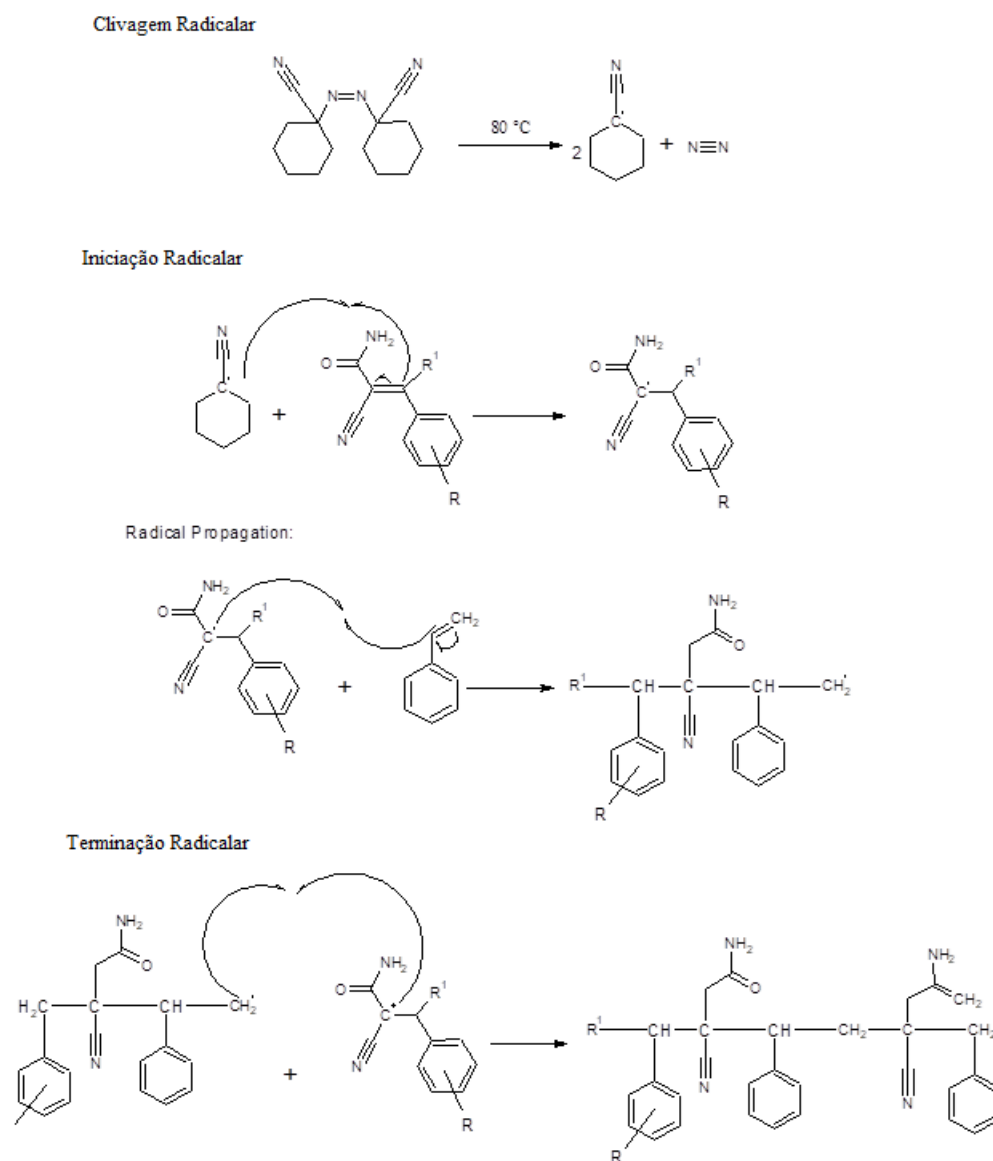
A copolimerização dos monômeros de TSE com estireno ocorreu por meio de uma reação radicalar utilizando ABCN como o radical iniciador (Figura 7). O mecanismo detalhado de copolimerização pode ser visto na Figura 8.

Figura 7. O esquema reacional de síntese de copolímero de TSE



Fonte: O autor

Figura 8. Mecanismo detalhado de copolimerização radicalar.



Fonte: O autor

3.3.1 Resultados de Copolimerização

Os resultados da composição de copolimerização do estireno com monômeros de TSE podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de composição de copolimerização de estireno (M1) com cada monômero TSE (M2).

Grupo R	Rendimento (% em peso)	Composição N (% em peso)	Fração molar de TSE (% em mols)
2,3-Dimetil	14,20	4,12	17,85
2,4-Dimetil	8,12	4,34	18,9
2,5-Dimetil	4,37	3,07	12,76
2-(3-metoxifenil)	21,22	6,25	40,3
2-(4-metoxifenil)	47,00	5,01	28,25
3-(4-metoxifenil)	73,10	5,82	35,80
4-(4-metoxifenil)	2,78	4,62	25,0

A análise elementar de CHN foi feita pelo Intertek Laboratories (Composição de N). O valor M2, que corresponde à quantidade em % de mols de TSE no copolímero foi calculado de acordo com a análise elementar de nitrogênio. Mols de TSE, $MOL_{TSE} = N \text{ (g/100g of copolymer)} / 14 \text{ g/mole (mm de N)}$, levando em consideração que são 2 nitrogênios no monômero. Massa molar em % do monômero de TSE no copolímero, gramas de TSE = $MOL_{TSE} \cdot MM_{TSE}$. A amostra é de 100 gramas, portanto g de ST = $100 - g_{TSE}$. Mol ST = $g_{ST} \cdot MM_{ST}$. Fração molar de TSE = $mol_{TSE} / (mol_{TSE} + mol_{ST})$.

A composição dos copolímeros foi determinada a partir da composição de nitrogênio, e a porcentagem em peso de nitrogênio foi determinada por Intertek Laboratories. O rendimento foi calculado a partir dos valores experimentais da quantidade de material usado para começar a reação e a quantidade final em mols.

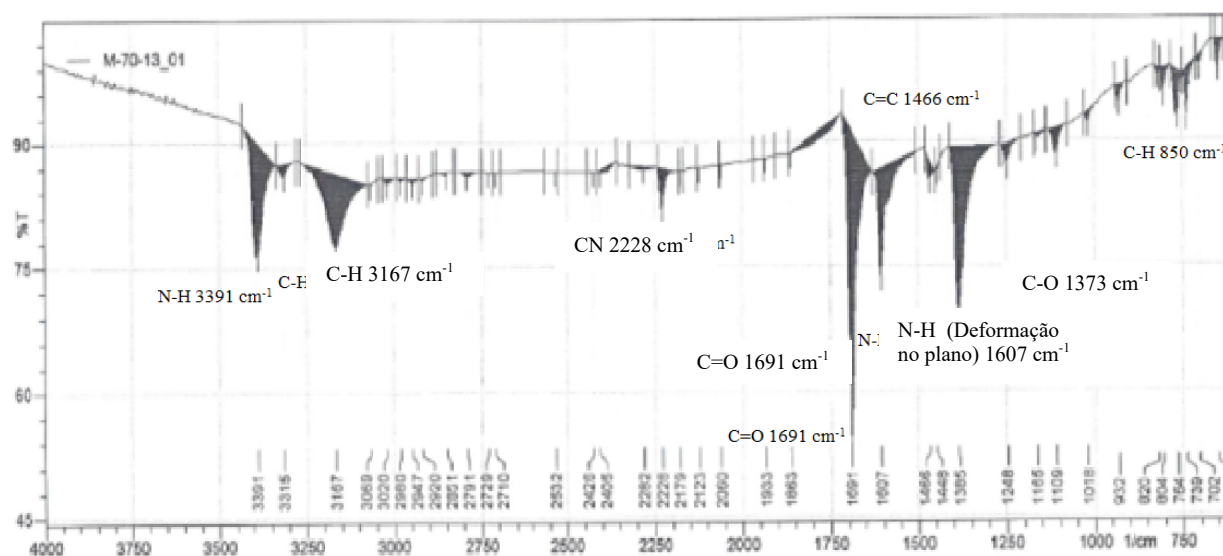
3.4 Estrutura e Propriedades

A copolimerização de monômeros de TSE e estireno foi confirmada através da comparação de espectros de material de partida com o dos espectros de produto de copolímero. A espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia de ^1H -RMN foram utilizadas para caracterizar a estrutura do produto de copolimerização. Devido à natureza similar dos resultados, apenas um exemplo é mostrado nas determinações da estrutura. Os outros espectros estão anexados ao final do trabalho.

3.4.1 Estrutura

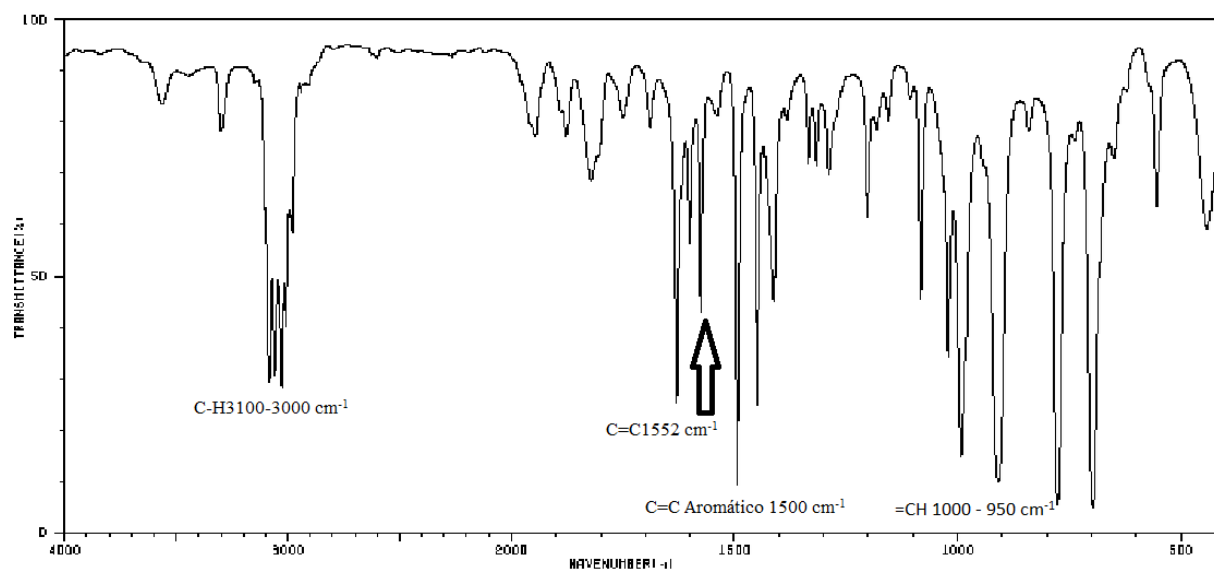
Os produtos de copolímero foram analisados usando IV e espectroscopia de ^1H -RMN. A copolimerização foi confirmada por comparação dos espectros de copolímero de TSE-ST (Figura 9) ao espectro dos monômeros de TSE (Figura 9) e de estireno (Figura 10).

Figura 9. O espectro de IV da TSE monômero ($R = 2,3$ -dimetil) com os grupos funcionais específicos representados como Transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}).



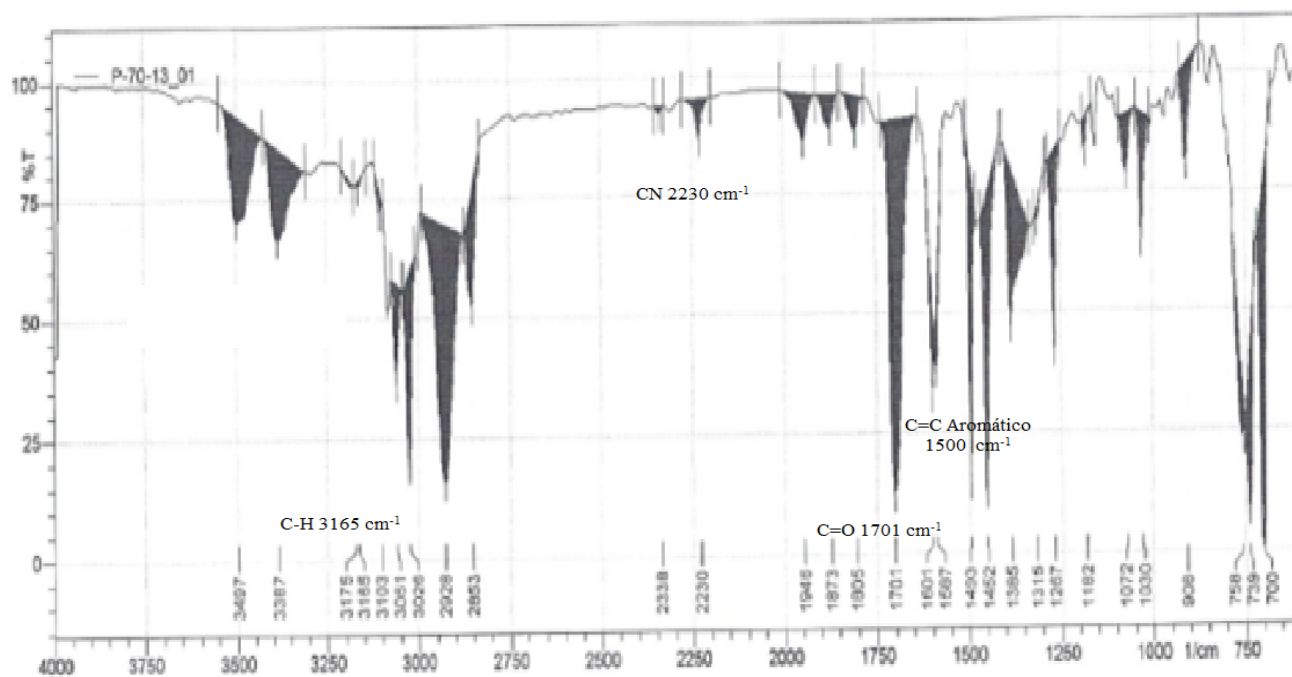
Fonte: O autor

Figura 10. Os espectros IR de estireno com os grupos funcionais específicos (16)



Fonte: Yamaji, T – Bancos de dados de compostos orgânicos.

Figura 11. Os espectros de IV do copolímero de ST-TSE (R = 2,3-dimetil).



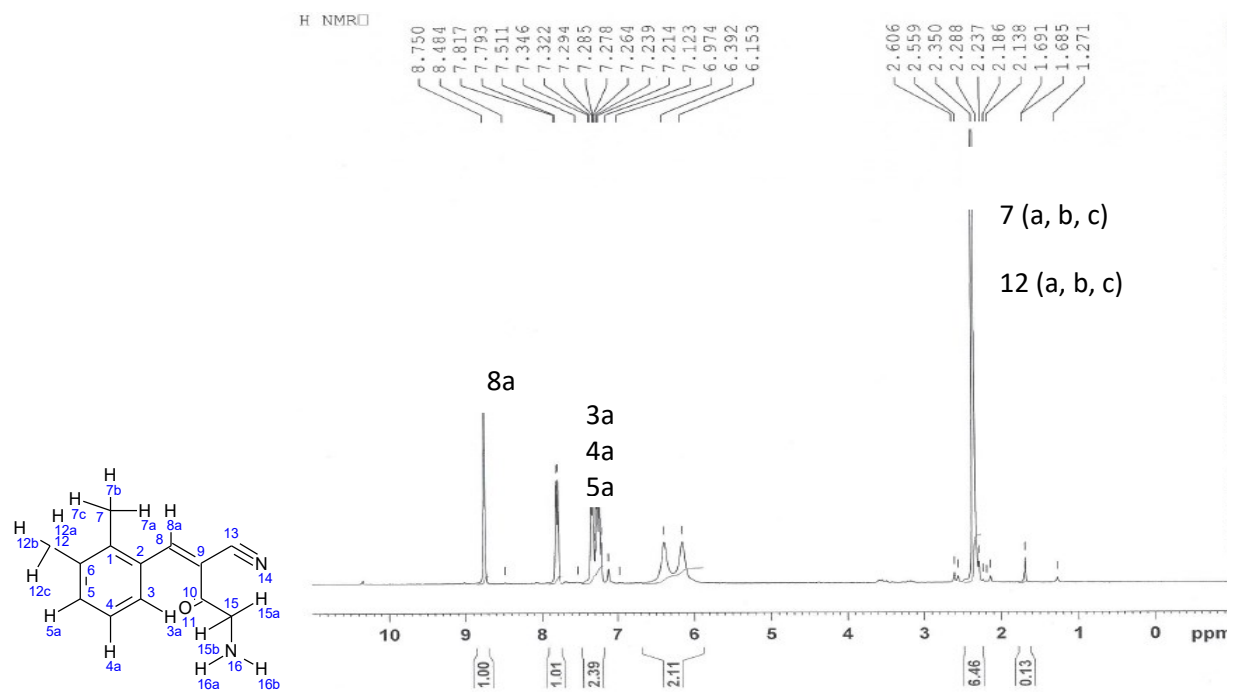
Fonte: Autor

Foi verificado que o monômero de TSE tinha bandas distintas que correspondiam as estruturas nas seguintes regiões 3391 cm^{-1} (s, NH), 3167 cm^{-1} (m, CH), 2228 cm^{-1} (m, CN), 1691

cm^{-1} (s, C=O), 1607 cm^{-1} (s, deformação NH), 1466 cm^{-1} (m, C=C), 1373 cm^{-1} (s, CO) e 850 cm^{-1} , Deformação CH fora do plano. Estima-se que os espectros de IV do estireno contenham uma banda distinta que corresponde à estrutura nas seguintes regiões $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH), 1552 , 1500 e 1000 cm^{-1} (m, C=C) e 950 cm^{-1} (s, =CH). Após a análise dos espectros de IR do copolímero, verificou-se que bandas de sobreposição ocorreram dentro da região de $3520\text{-}3210 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento de N-H e na região de $3100\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento de C-H. Verificou-se que o grupo ciano do monômero de TSE produz uma fraca absorção na faixa de $2230\text{-}2210 \text{ cm}^{-1}$ e uma absorção média para flexão de N-H em $1623\text{-}1574 \text{ cm}^{-1}$. Foram observadas fortes absorções faixa de $1703\text{-}1625 \text{ cm}^{-1}$ do grupo carbonila do copolímero e nos intervalos de $763\text{-}756$ e $712\text{-}698 \text{ cm}^{-1}$ para os dupletos correspondentes ao anel de benzeno, flexão do plano, foi observado também a ligação dupla entre carbonos do anel aromático na faixa de 1500 cm^{-1} . Essas bandas foram previamente identificadas para copolímeros contendo monômeros de estireno e TSE com grupo ciano.

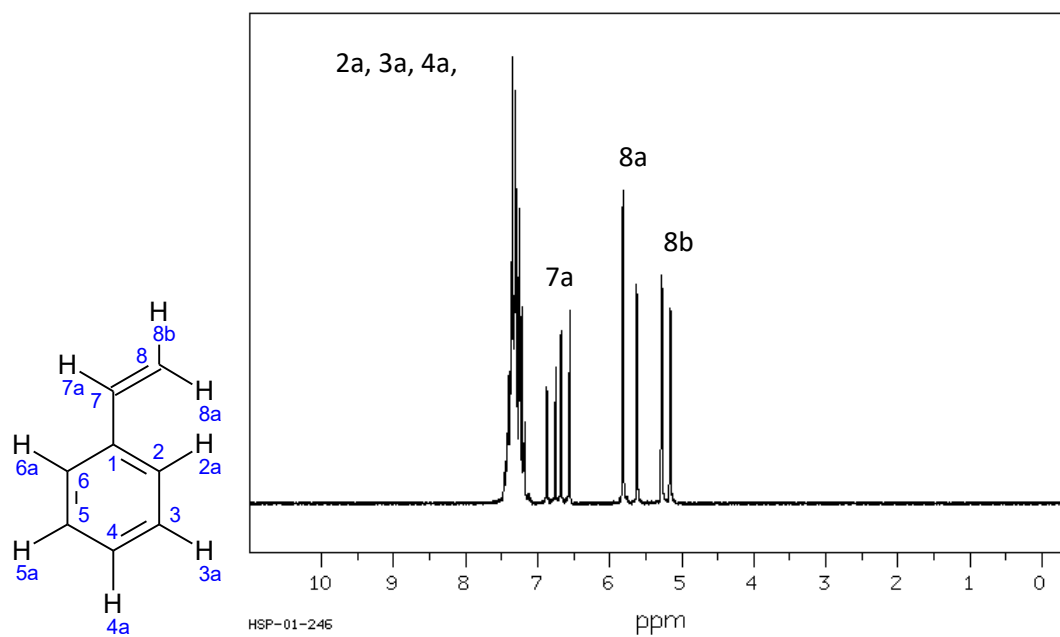
Os espectros de RMN dos monômeros foram utilizados como comparação para confirmar a copolimerização. Todos os espectros de RMN do polímero que foram obtidos mostraram picos largos. Esse alargamento pode ser associado à formação de interações de ligação cabeça-a-cabeça e cabeça-cauda [17]. Os dois carbonos de etileno em cada monômero são ambos capazes de transportar o radical e não há preferência particular por um radical específico, de modo que os monômeros podem fixar ao carbono mais substituído para o carbono mais substituído ou carbono mais substituído para o carbono menos substituído. [17] Todos os espectros de ^1H -NMR têm as mesmas características espectrais, na qual se dá por um sinal de sobreposição dupla muito amplo de $7,6\text{-}6,9 \text{ ppm}$ que é atribuído aos anéis de fenil do TSE e estireno. A próxima ampla região é atribuída aos hidrogênios dos grupos metoxi, metino e metil dos TSE e o metino do copolímero de TSE-ST que abrange a região de $4,2\text{-}2,1 \text{ ppm}$. O grupo metino é provavelmente uma grande causa desse alargamento, pois é o grupo que está diretamente envolvido na cabeça para cabeça e as interações de cabeça para cauda. A região ampla final existe na faixa de $2,8\text{-}0,8 \text{ ppm}$ e é avaliada para os prótons de metileno e metino nas interações de estireno-estireno e o grupo do anel metilo do fenoxi dos monômeros de TSE. A evidência espectral pode ser vista nos espectros de RMN do monômero de 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida, monômero de estireno e copolímero, figuras 9, 10, 11, respectivamente.

Figura 12. ^1H -RMN Os espectros dos monômero de TSE (R = 2,3-dimetil)



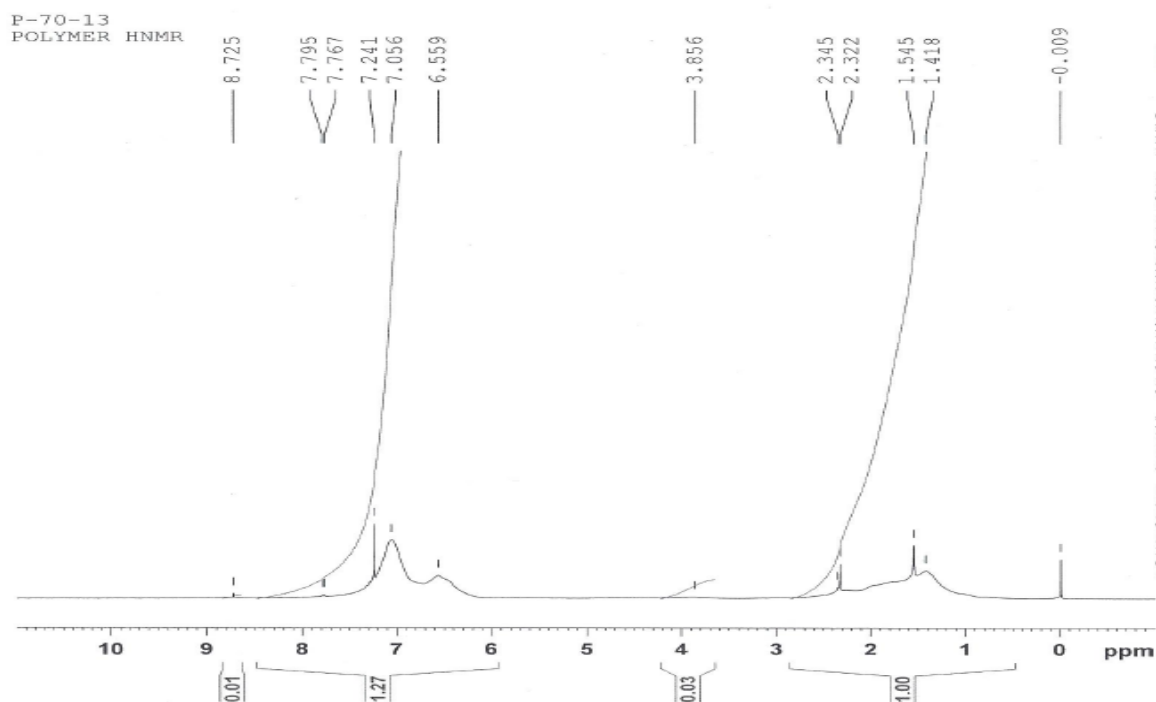
Fonte: O autor

Figura 13. ^1H -RMN Os espectros de estireno (16)



Fonte: Designed Monomers and Polymers

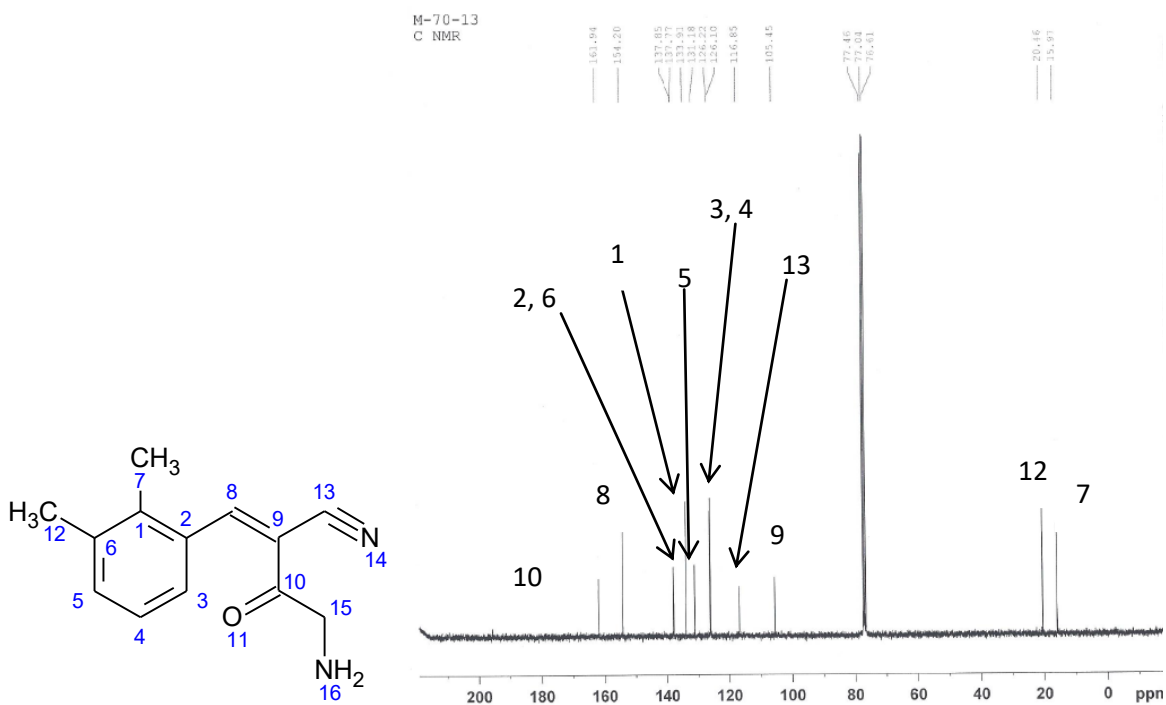
Figura 14. ^1H -RMN Os espectros de copolímero ST-TSE (R = 2,3-dimetil)



Fonte: O Autor

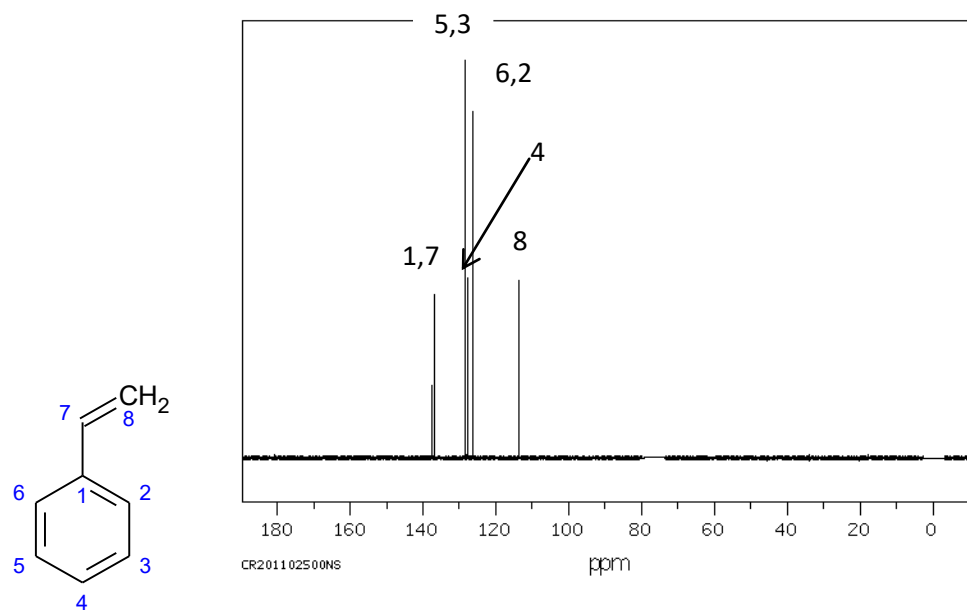
O espectro de ^{13}C -RMN também suporta a formação da estrutura dos novos copolímeros TSE-ST. A atribuição dos picos que foram capazes de serem resolvidos são 160-119 ppm (carbonos aromáticos), 120-130 ppm (CN), 40-50 ppm (PhOCH_3) e 24-15 ppm (CH_3). Os picos são amplos devido a uma adição aleatória de cabeça-cauda e cabeça-cabeça. A evidência espectral pode ser vista nos espectros de RMN do monômero de 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida, monômero de estireno e copolímero. Figuras 15, 16, 17, respectivamente.

Figura 15. ^{13}C -RMN Os espectros de TSE monômero ($\text{R} = 2,3$ -dimetil)



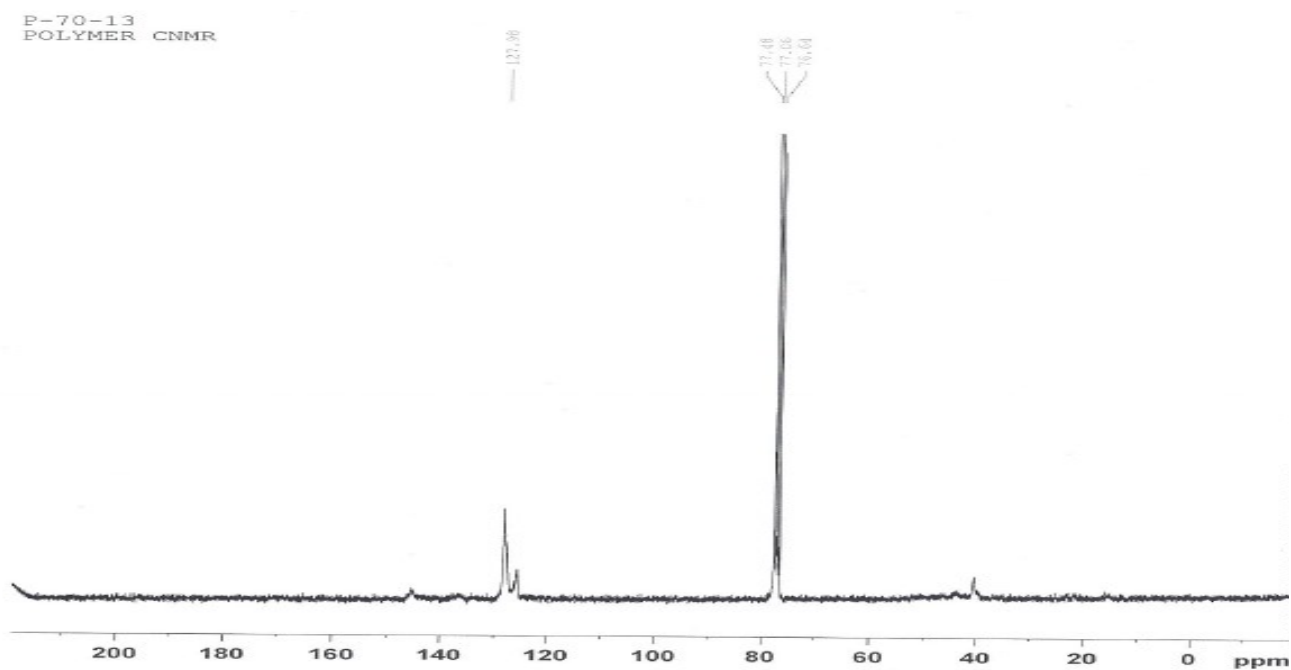
Fonte: O autor

Figura 16. Os espectros de ^{13}C -RMN de estireno (16).



Fonte: Designed Monomers and Polymers

Figura 17. ^{13}C -RMN Os espectros de copolímero ST-TSE (R = 2,3-dimetil)



Fonte: O Autor

3.4.2 Propriedades

Os copolímeros de TSE-ST também tiveram algumas propriedades estudadas. As propriedades específicas que foram estudadas foram o peso molecular e a polidispersividade (Tabela 6). O peso molecular foi estudado usando cromatografia de permeação em gel (GPC). (Figura 18). O peso molecular pode ter um impacto enorme nas propriedades do polímero produzido, podendo afetar sua solubilidade, propriedades térmicas e rigidez.

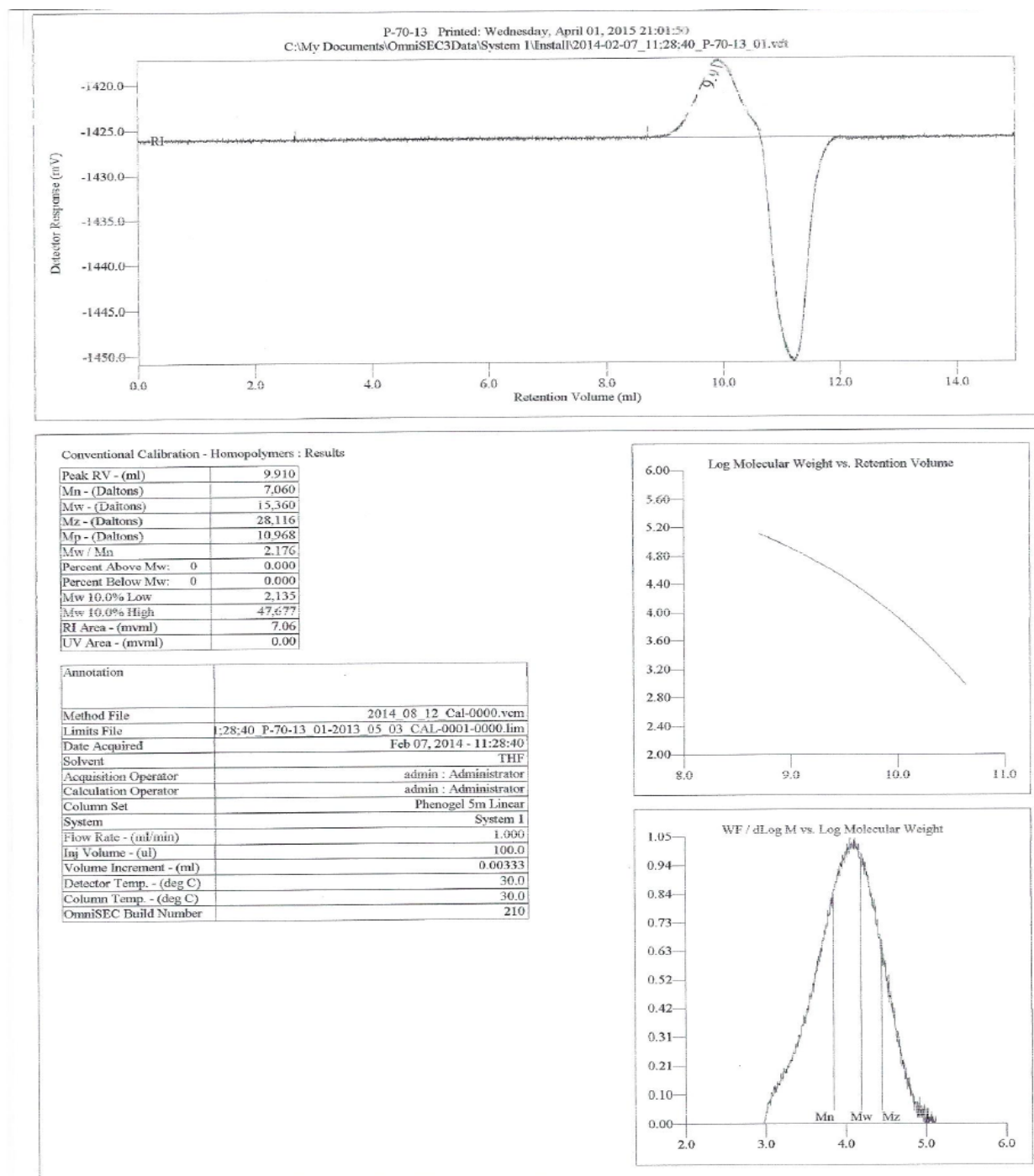
Tabela 6:

Grupo R	Mw (kDa)	Mn (kDa)	Mw/Mn
2,3-Dimetil	15,360	7,06	2,176
2,4-Dimetil	8,078	5,559	1,453
2,5-Dimetil	7,775	4,068	1,911
2-(3-metoxifenoxi)fenil	251	183	1,973
2-(4-metoxifenoxi)fenil	15,536	7,154	2,171
3-(4-metoxifenoxi)fenil	18,240	8,116	2,247
4-(4-metoxifenoxi)fenil	7,429	5,035	1,475

Baseado na tabela 6 é possível perceber que a polidispersividade tende a ser maior quando a massa molecular do polímero for maior. Massa molecular maior e polidispersividade menor, nos leva a entender que a polimerização do copolímero tende a ser mais organizada, porém, esse não foi o resultado obtido, visto que a polidispersividade aumenta com o aumento da massa molecular, o que provavelmente é porque a polimerização não foi muito organizada.

A figura 18 trás o perfil de eluição do monômero de TSE, sendo R = 2,3-Dimetil.

Figura 18. Perfil da eluição do monômero de TSE (R = 2,3-dimetil) em GPC com Mw de 15,360 kDa e polidispersividade de 2,176.

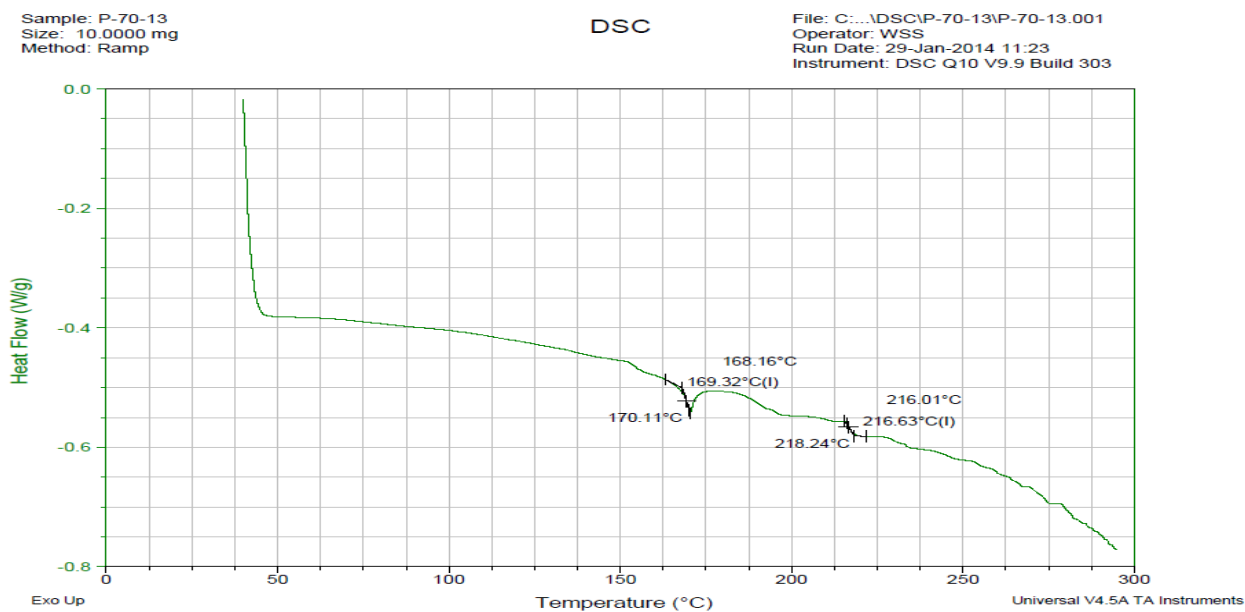


Fonte: O autor

3.4.3 Propriedades Térmicas

Devido ao fato de cada copolímero contém um monômero de TSE com uma estrutura diferente, espera-se que os copolímeros tenham propriedades térmicas variáveis e que estas diferentes propriedades térmicas possam algum dia ser benéficas para uma aplicação específica. [11]. Foram utilizadas duas técnicas para estudar a transição térmica e a estabilidade térmica dos copolímeros. A calorimetria explanatória diferencial (DSC) foi utilizada para estudar a transição térmica dos copolímeros e a análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para estudar a estabilidade térmica dos copolímeros.

Figura 19. DSC do copolímero de TSE-ST (R = 2,3-dimetilfenil) com Tg em 169,32 °C.

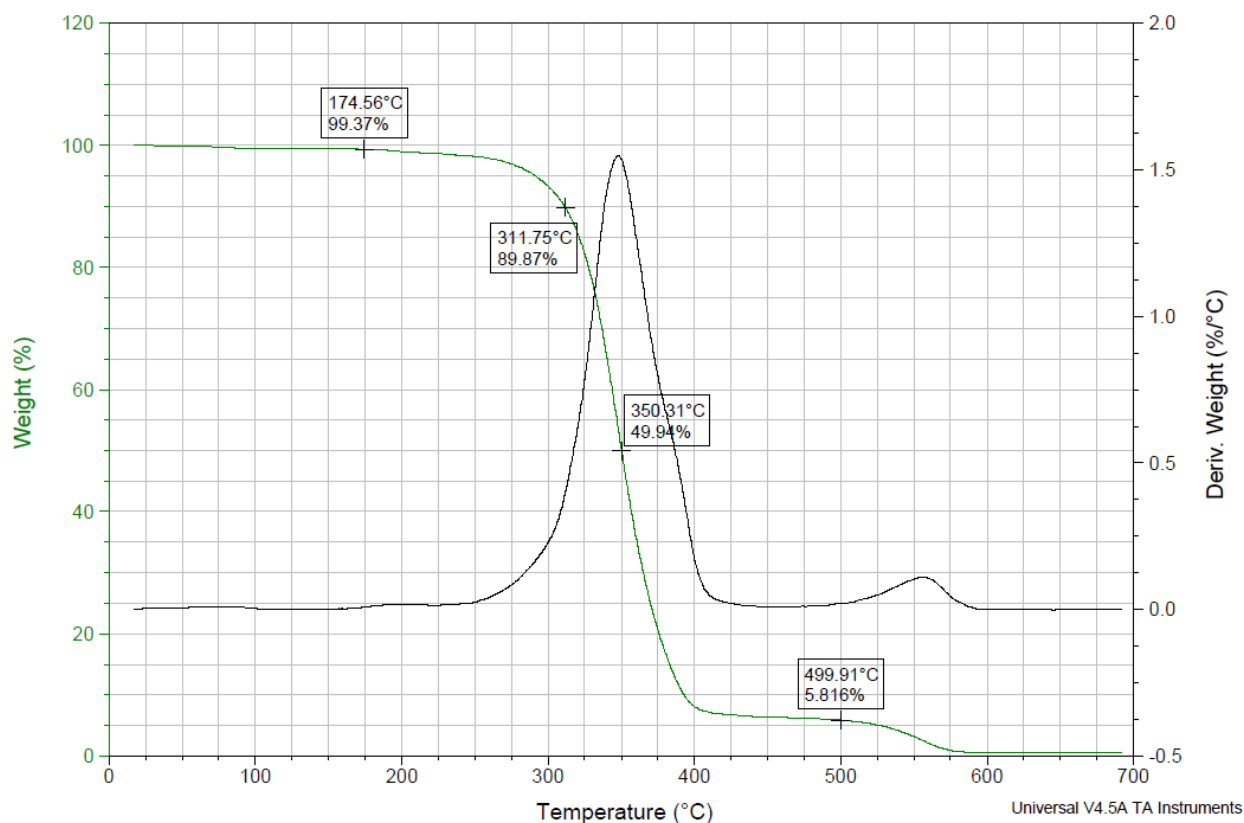


Fonte: O autor

A Tg é determinada a partir do traçado DSC como mostrado na Figura 19. A transição ocorre no ponto de inflexão entre a capacidade calorífica do copolímero semi-cristalino e a capacidade calorífica do copolímero amorfo. A Tg é de 216,63 °C, o que é mais alto que o Tg de poliestireno, que é de 95 °C. Um aumento na Tg está inversamente relacionado à mobilidade da cadeia onde um aumento na Tg significa que há uma diminuição na mobilidade da cadeia.

A decomposição térmica do copolímero é estudada usando TGA. A curva resultante da análise de TGA para um copolímero de TSE pode ser visto na Figura 20.

Figura 20. TGA do copolímero TSE-ST (R = 2,3-dimetil) mostrando a curva de TGA em verde e a DSC em preto.



Fonte: O autor

Há uma perda de massa que ocorre rapidamente após o início a 38.76 - 179.72 °C, essa rápida e pequena perda de massa pode provavelmente ser atribuída a perda de água ou volatilização dos monômeros. Os copolímeros foram decompostos em 10% entre os intervalos de 212.31 - 328.47 °C e 50% entre os intervalos de 255.23 - 360.34 °C (Tabela 8). No final da faixa de temperatura por volta de 500 °C, o resíduo remanescente dos copolímeros estava entre 5.2 - 33,8% (Tabela 7). Os dados de decomposição térmica foram coletados durante esta investigação, porém o mecanismo de decomposição não foi esclarecido e, portanto, uma análise específica da própria decomposição não foi completada.

O poliestireno tem o valor de 50% de decomposição à temperatura de 356 °C, valor muito próximo dos copolímeros com os radicais 2,3-Dimetil, 2,5-Dimetil, 2-(4-Metoxfenil), 3-(4-Metoxfenil) e 4-(4-Metoxfenil). Os copolímeros com os radicais 2,4-Dimetil e 2-(3-Metoxfenil) possuem temperaturas abaixo, indicando que a adição do monômero desestabiliza o copolímero, comparando com o polímero de poliestireno.

Tabela 7. Propriedades térmicas dos copolímeros de TSE-ST.

Grupo R	Tg	Início (°C)	90% (°C)	50% (°C)	% de Resíduo (°C)
2,3-Dimetil	216,63	174,56	311,75	350,31	5,8
2,4-Dimetil	231,66	124,59	212,31	255,23	0,88
2,5-Dimetil	259,96	136,75	303,72	347,60	5,2
2-(3-metoxfenoxi)fenil	278,25	179,72	247,65	284,15	33,8
2-(4-metoxfenoxi)fenil	194,75	113,71	328,47	359,19	14,8
3-(4-metoxfenoxi)fenil	162,34	38,759	321,06	360,34	17
4-(4-metoxfenoxi)fenil	342,9	108,23	318,73	358,39	20,3

O teor de resíduos foi medido a 500 °C, para todos os compostos, exceto o 2,4-dimetil que há 300 °C o copolímero chegou a 0,88%. Para os copolímeros 2-(3-metoxfenoxi)fenil, 2-(4-metoxfenoxi)fenil, 3-(4-metoxfenoxi)fenil e 4-(4-metoxfenoxi)fenil, é possível perceber em seus respectivos gráficos que há uma diminuição da massa do copolímero quando se aproxima de 550 – 600 °C, chegando assim a valores bem abaixo dos apresentados na tabela 7, ficando em torno de 10 – 0,9%.

4 Conclusões

Foi possível realizar a síntese dos monômeros pela reação de condensação de Knoevenagel com a cianoacetamida e com benzaldeído variando o grupo R do mesmo e utilizando hidróxido de potássio como catalizados. E também foi possível propor um mecanismo de reação para a síntese dos monômeros.

Os monômeros sintetizados foram analisados por IV, ^1H -RMN e ^{13}C -RMN, para elucidar suas estruturas e poder comparar se os grupos funcionais e os mesmos comprovaram com o que era esperado. Para comprovação dos monômeros, foi feito também análise de CHN, onde os valores encontrados bateram com os valores calculados.

A copolimerização do 2-ciano-3-fenil-prop-2-enamida com estireno foi feita através da copolimerização radicalar usando ABCN e foi possível propor o mecanismo dessa copolimerização radicalar. A confirmação da estrutura foi feita por IV, ^1H -RMN e ^{13}C -RMN, onde os espectros obtidos elucidaram a composição do copolímero. Após a confirmação do copolímero, foi feita a análise térmica do mesmo utilizando TGA e DSC e verificou-se que a transição vítrea dos copolímeros é alta em comparação com a de um homopolímero de poliestireno indica que há diminuição na mobilidade da cadeia.

5 Referências

1. METTE, Erichsen. ABRAHAMSEN, Bjarke (2010) Medical Chemistry 53, 7180.
2. MITSUKO, Takada. TAKEHIKO, Wada, (1994) Molecular crystal and liquid crystal and technology. 255, 113.
3. MANO, Eloisa. **Introdução a polímeros**. Edgar Blucher, 1999. ISBN 9788521202479.
4. BRUICE, Paula Y. Química Orgânica, 4ª Edição. p 1147, 1148, 1154, 1156, 1159, 1160.
5. <http://www.chemistrylearner.com/biopolymer.html> acesso em 30 de Junho de 2018.
6. ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**, 2. ed., pg 615, 612
7. MAZZOLA, A. Alessandro. **Princípios Físicos da Ressonância Magnética**. Pg 2,3,4,5.
8. TORREY, Henry. Historia do NMR. Physics Today. Pag. 48
9. MANO, Eloisa. **Introdução a polímeros**. Edgar Blucher, 1999. ISBN 9788521202479.
Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id+AeO9AAAACAAJ>>, pg 16
10. GOULART. Glaura, SOUZA. P. Petterson. **O Cotidiano é Meio Amorfo, Transição Vítrea**.
11. EMETT, Watson, O'NIELL, J. Michael. Calorimetria Diferencial. Patent 3,263,484. 4 Apr. 1962. Print.
12. STUART, Barbara. Espectroscopia Infravermelho: Fundamentos e aplicações. Capítulo 1.
13. CHAVEZ, E. Sonia. Síntese e análise de novos copolímeros de metil-2-ciano-3-fenil-2-propenoatos com estireno (2014). *College of Science and Health Theses and Dissertations*. Paper 77.
14. MAY, James. SMITH, William. Estudos de polímeros por cromatografia de permeação em gel. Phys Chem, 1968, 72, pp 216 – 221.

15. KHARAS, Gregory. WATSON, Kelly (1992) **Interações entre polímeros**, 28, 67.
16. KHARAS, Gregory. CRAWFORD, Andrew. 2005. Monomeros e polímeros desenhados. Pag 135.
17. GILATH, Anthony., RONEL, Sheilla. (1970), **Jornal de aplicação de polímeros** 14(6), 1491.

Apêndice

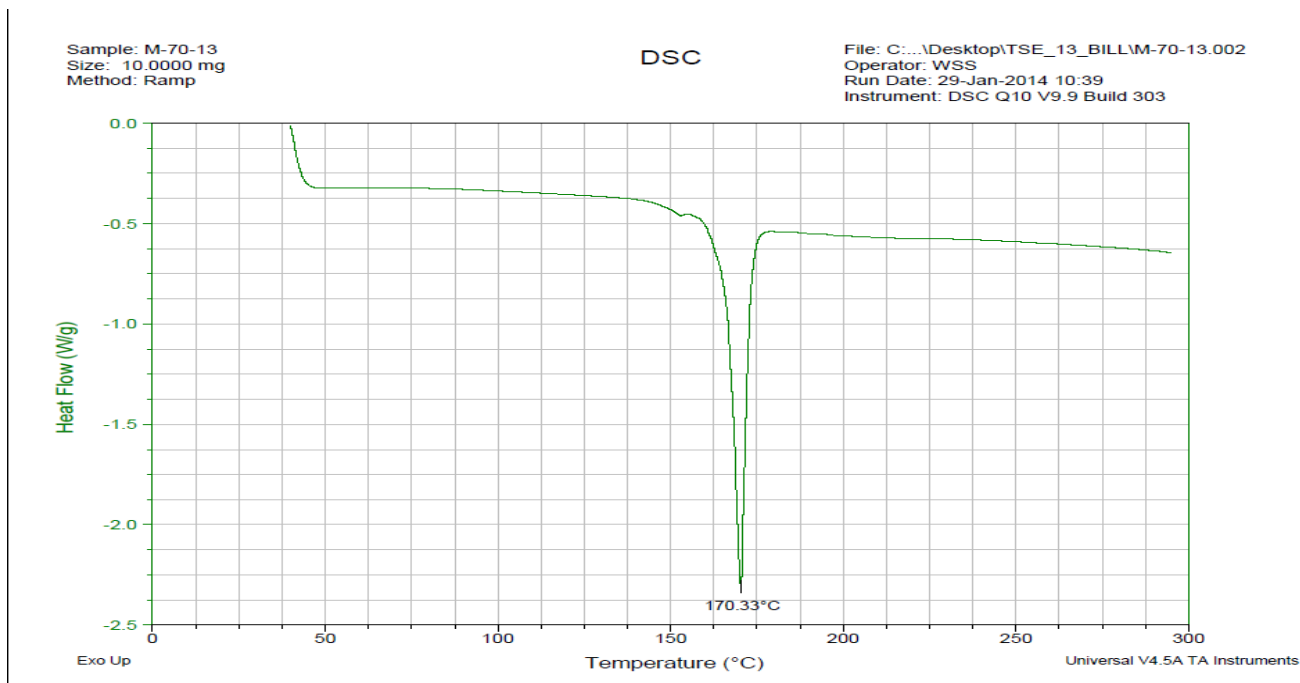
I. Dados dos monômeros

- A. Curvas de DSC (Ponto de fusão)**
- B. Espectros de IV**
- C. Espectros de ^1H -RMN**
- D. Espectros de ^{13}C -RMN**

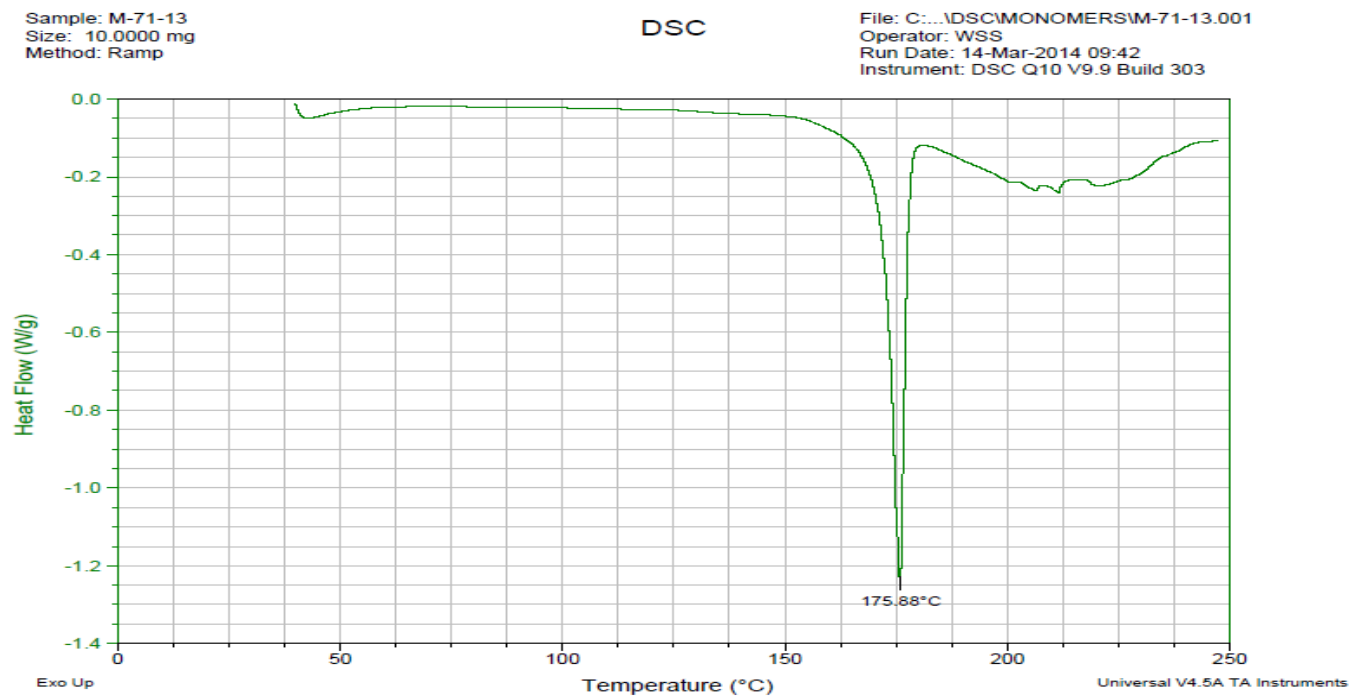
II. Dados dos copolímero

- A. Curvas de DSC (Tg)**
- B. Curvas de TGA (decomposição)**
- C. Perfil de eluição de GPC**
- D. Espectros de IV**
- E. ^1H -RMN Os espectros**
- F. ^{13}C -RMN Os espectros**

Dados dos monômeros – Curvas de DSC.



Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida

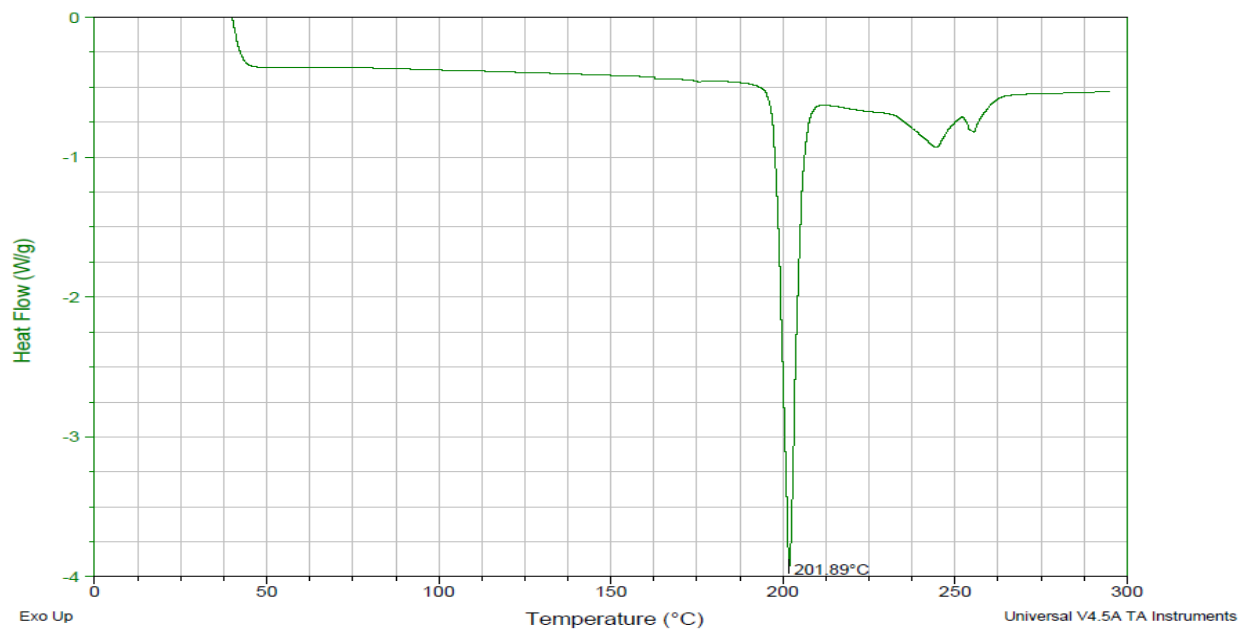


Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(2,4-dimetilfenil)-prop-2-enamida

Sample: M-72-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp
Comment: name M-72-13

DSC

File: C:\...Desktop\TSE_13_BILL\M-72-13.001
Operator: WSS
Run Date: 24-Jan-2014 14:06
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

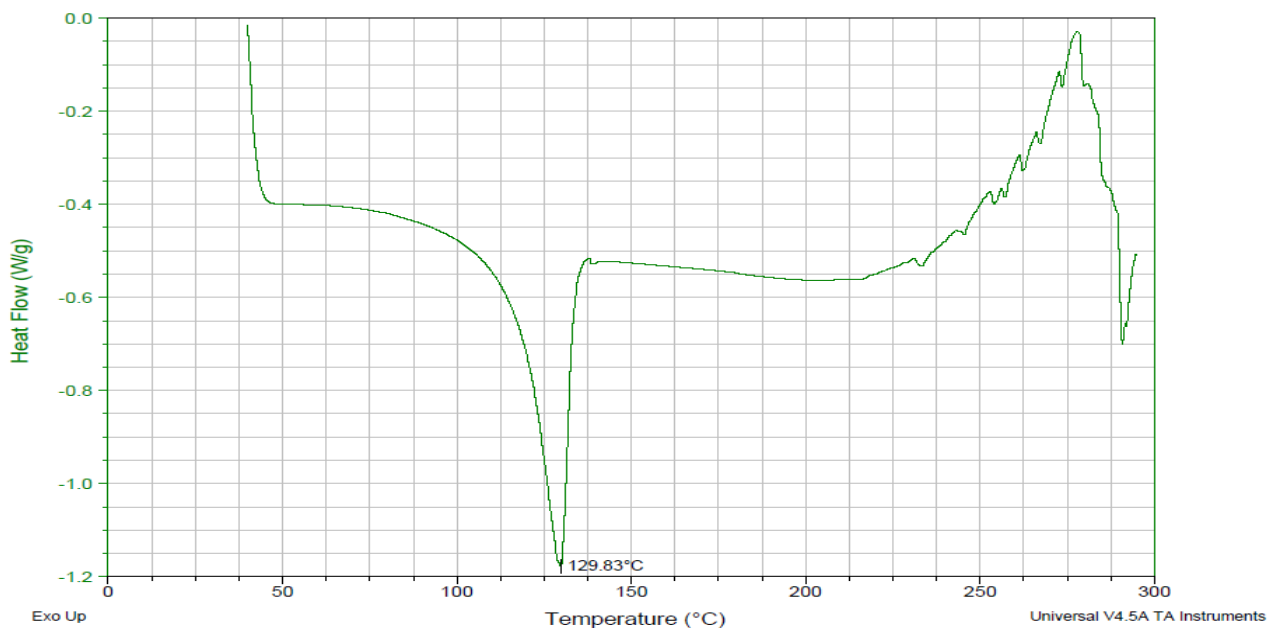


Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(2,5-dimetilfenil)-prop-2-enamida

Sample: M-29-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp
Comment: name M-29-13

DSC

File: C:\...Desktop\TSE_13_BILL\M-29-13.001
Operator: WSS
Run Date: 24-Jan-2014 14:37
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

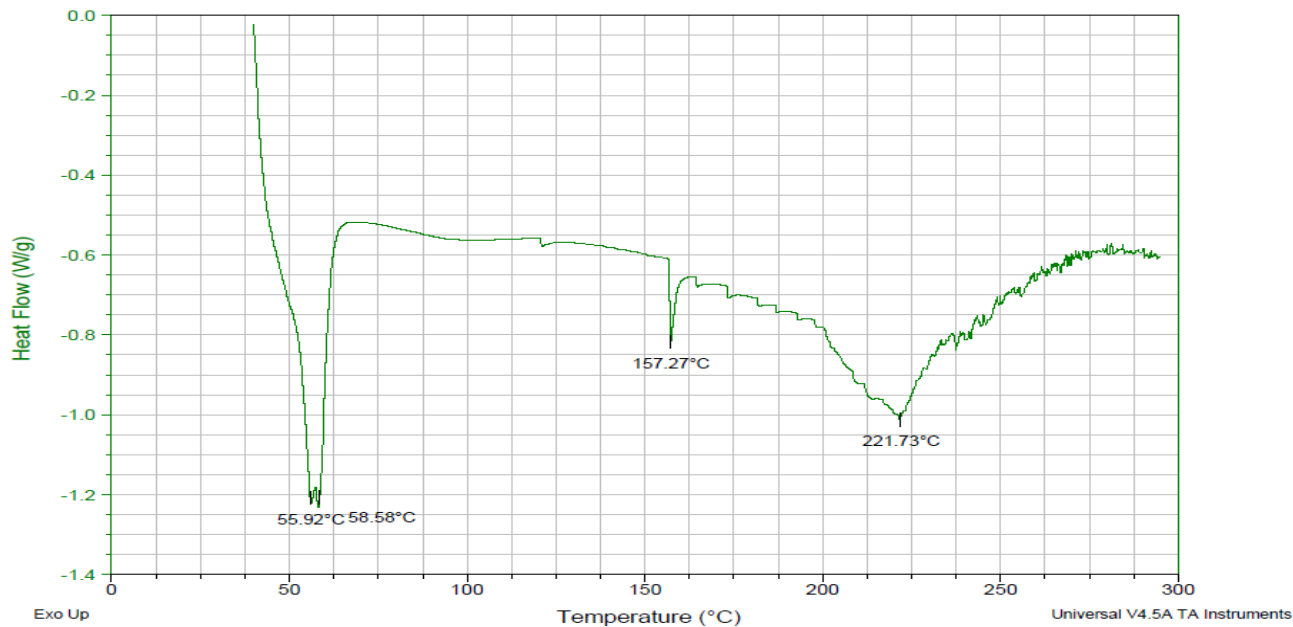


Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(2-(3-metoxifenil))-prop-2-enamida.

Sample: M-30-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp
Comment: name M-30-13

DSC

File: C:\...Desktop\TSE_13_BILL\M-30-13.001
Operator: WSS
Run Date: 24-Jan-2014 14:59
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

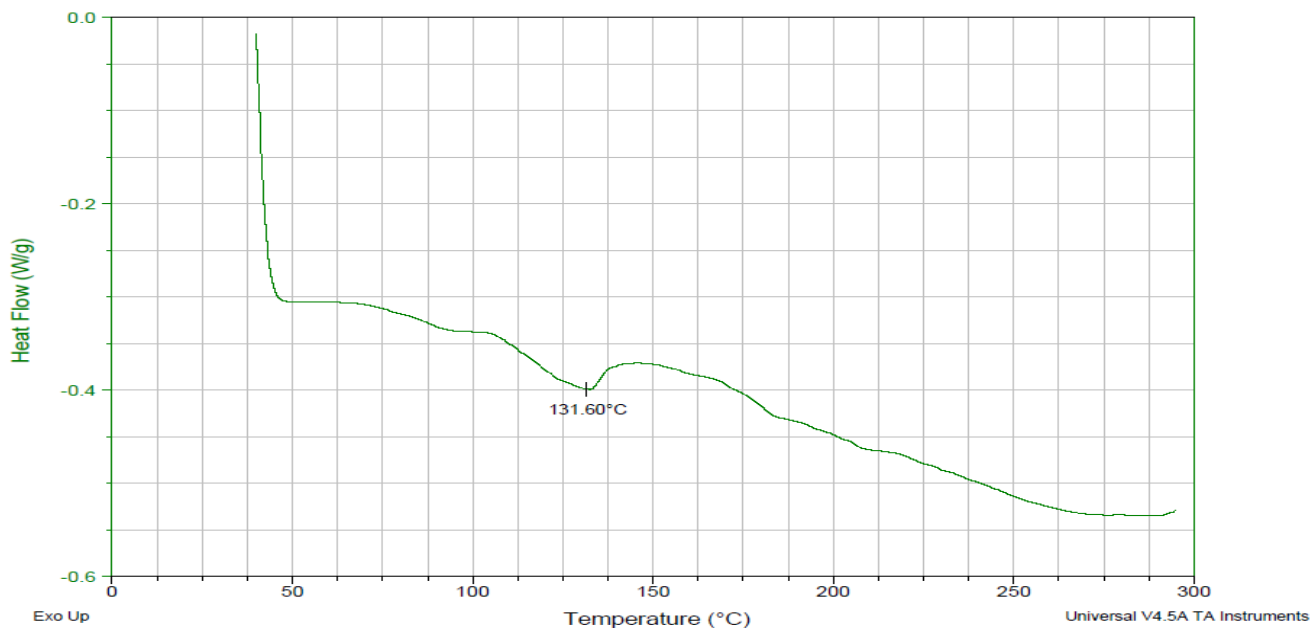


Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(2-(4-metoxfenil))-prop-2-enamida.

Sample: M-31-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...DSC\M-31-13\M-31-13.002
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 11:01
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

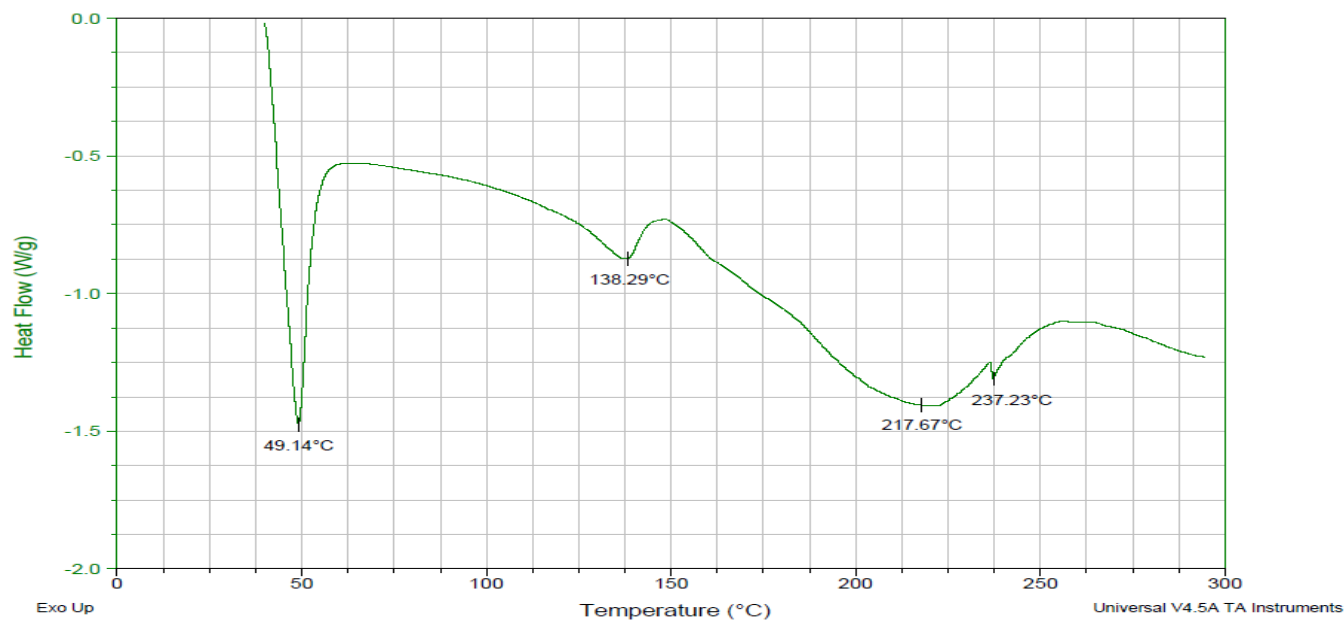


Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(3-(4-metoxfenil))-prop-2-enamida.

Sample: M-34-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

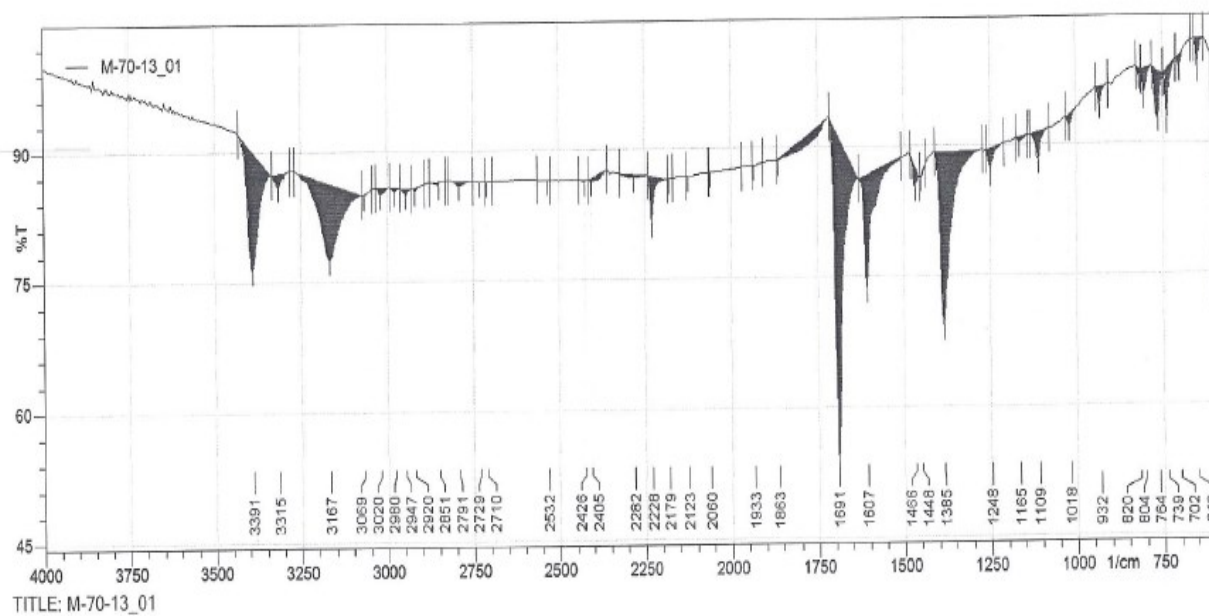
DSC

File: C:\...Desktop\TSE_13_BILL\M-34-13.001
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 10:10
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

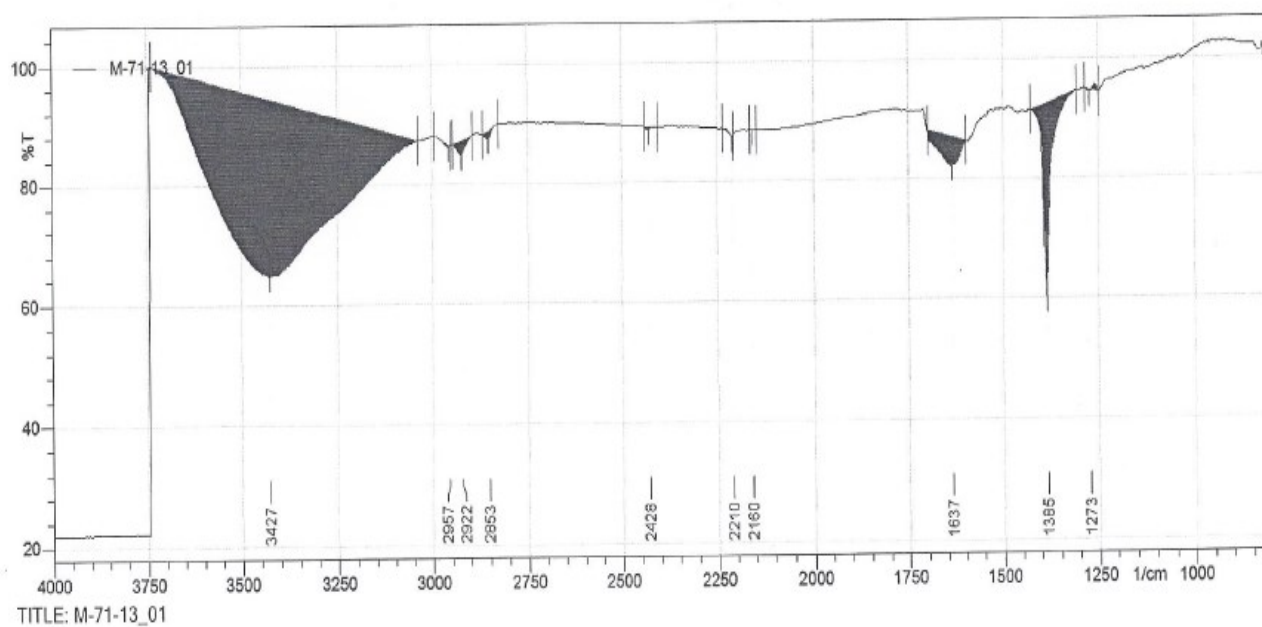


Curva de DSC do monômero 2-ciano-3-(4-(4-metoxifenil))-prop-2-enamida.

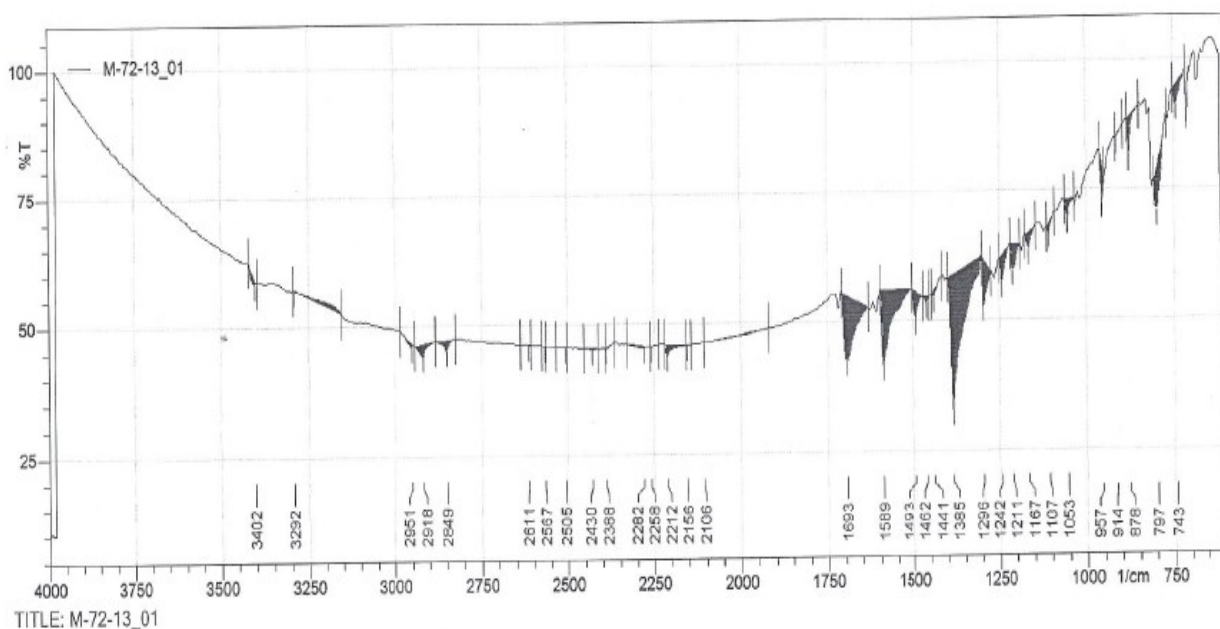
Espectros de IV dos monômeros



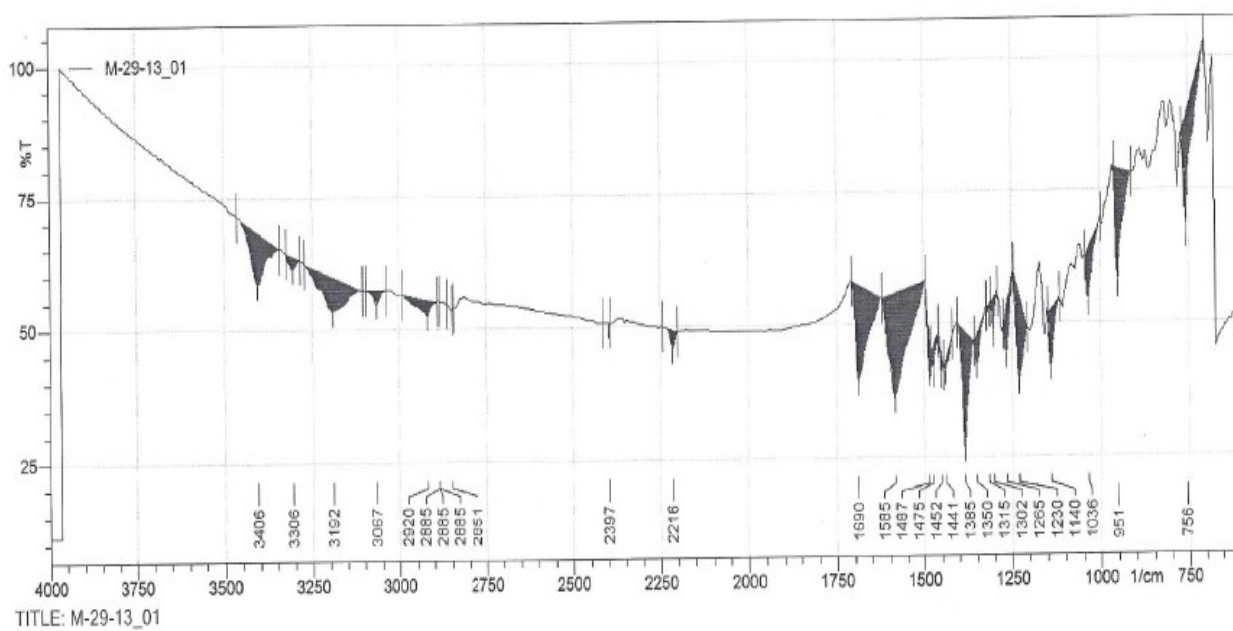
Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida



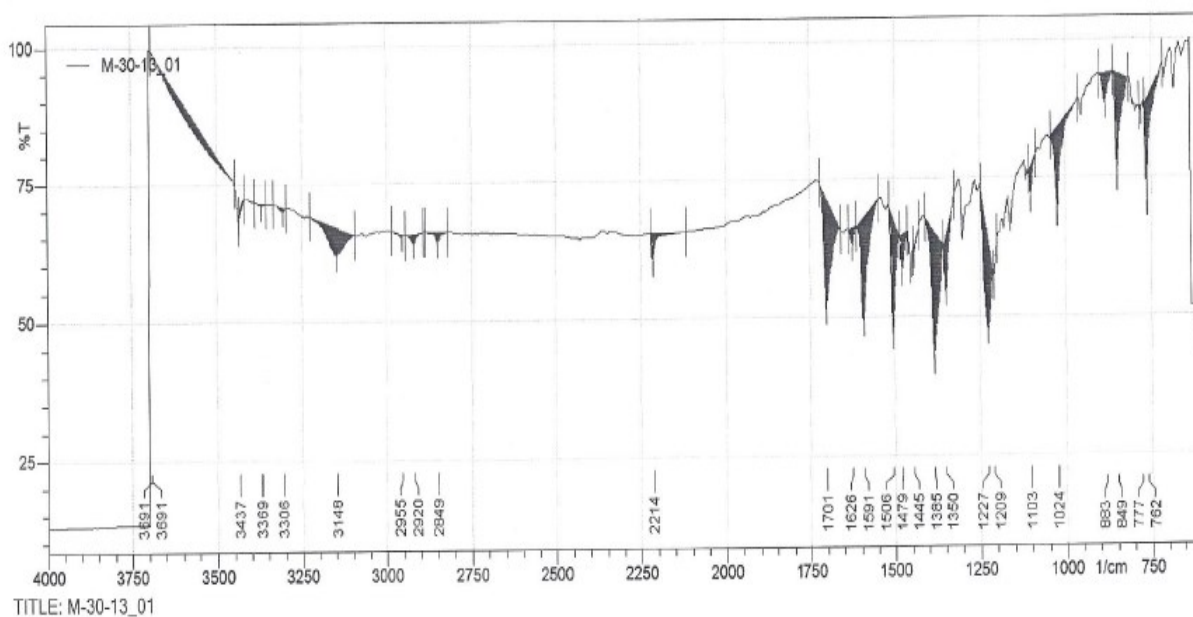
Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(2,4-dimetilfenil)-prop-2-enamida



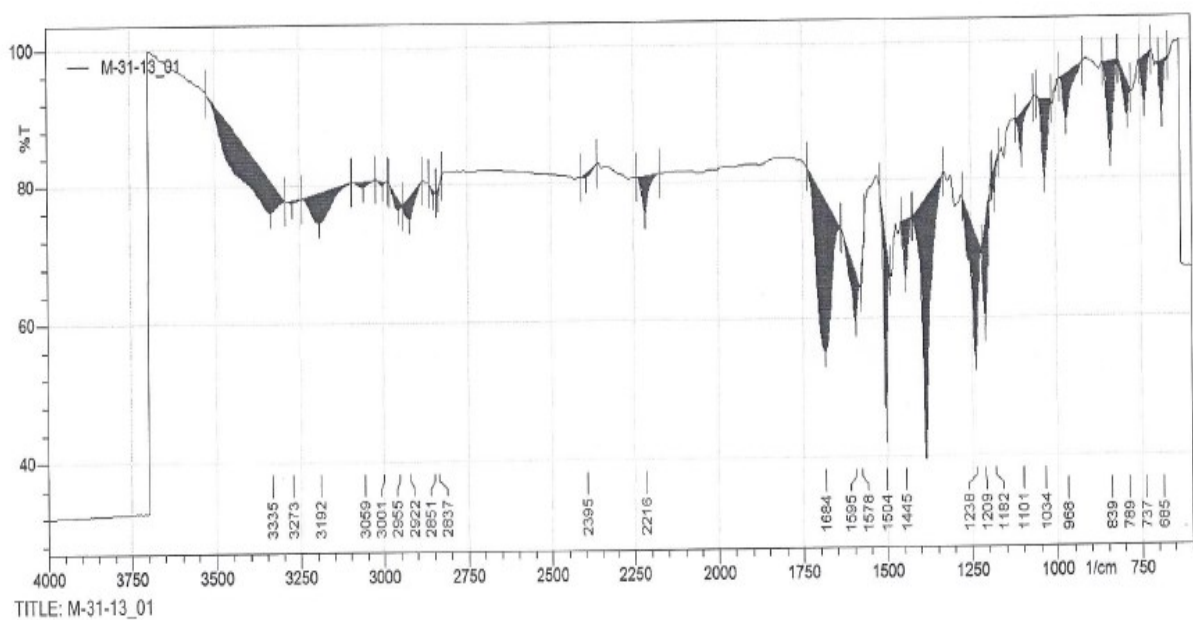
Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(2,5-dimetilfenil)-prop-2-enamida



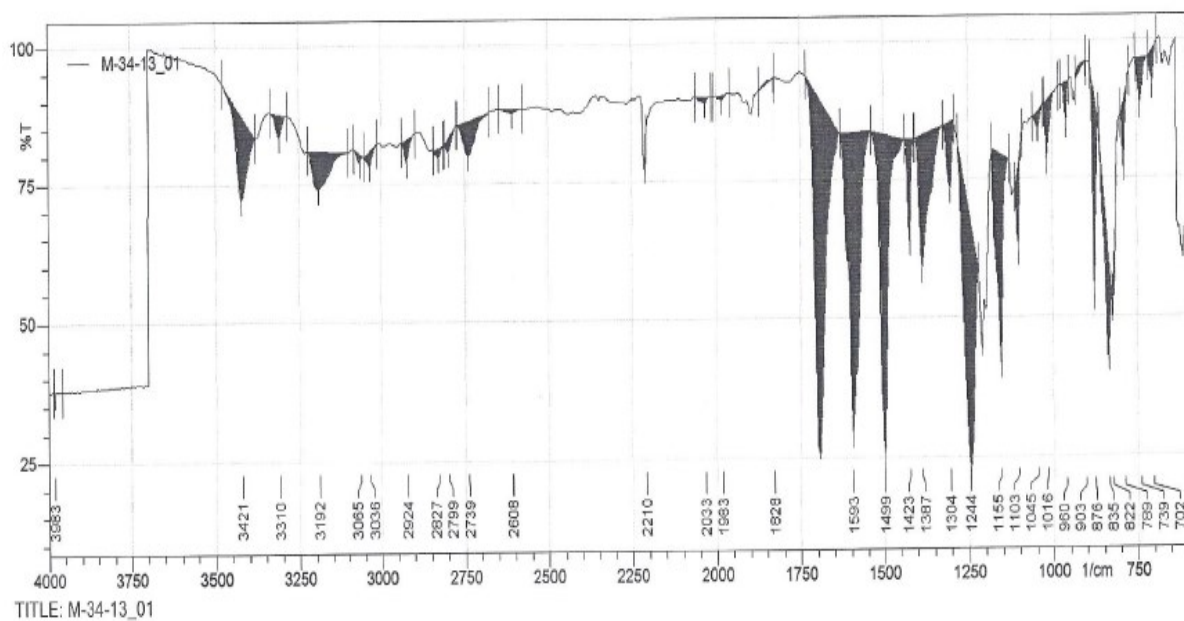
Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(2-(3-metoxifenil)-prop-2-enamida.



Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(2-(4-metoxfenil)-prop-2-enamida.

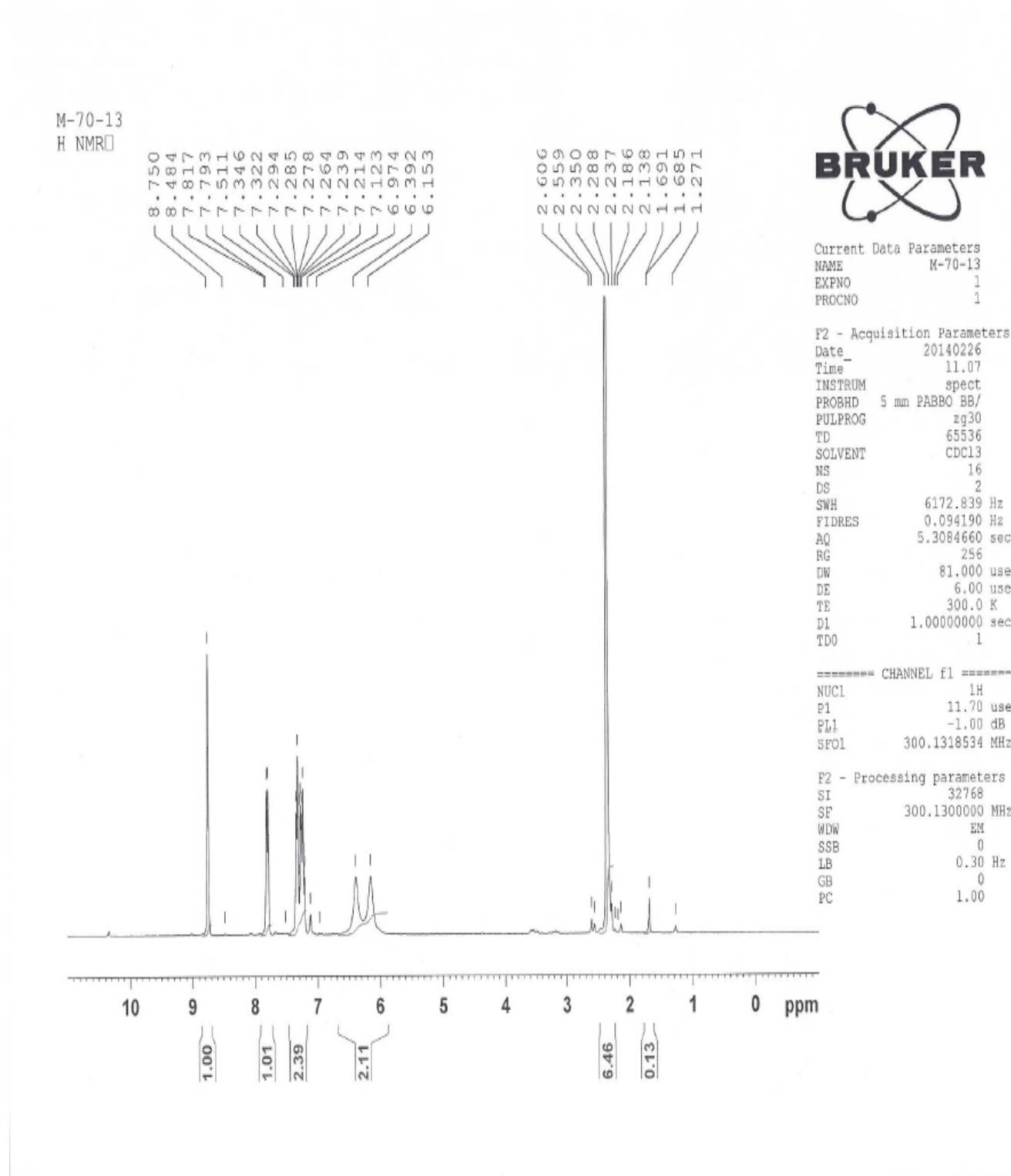


Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(3-(4-metoxfenil)-prop-2-enamida.



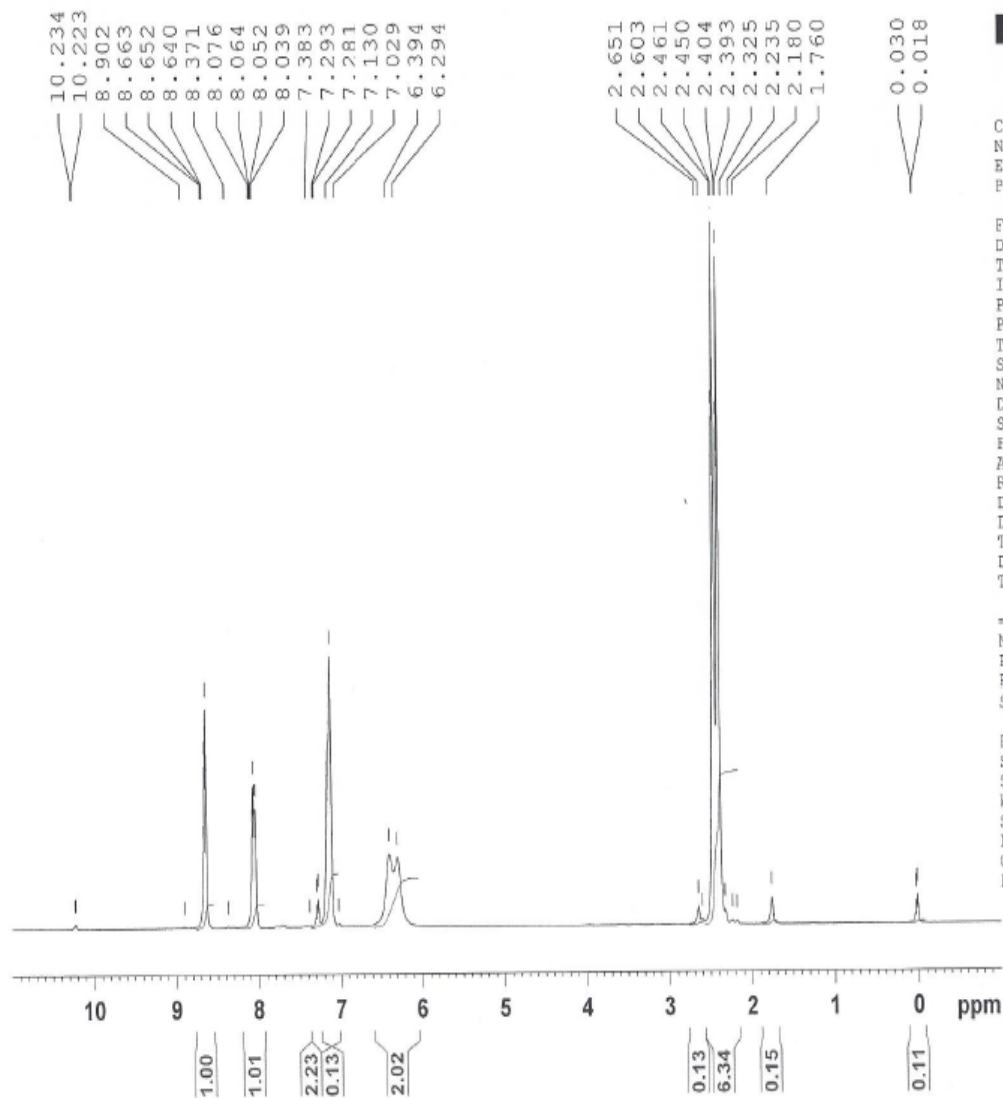
Espectro de IV do monômero 2-ciano-3-(4-(4-metoxifenil)-prop-2-enamida.

Espectro de ^1H -NMR dos monômeros



Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida.

M-71-13 HNMR



Current Data Parameters
NAME M-71-13
EXPNO 1
PROCNO 1

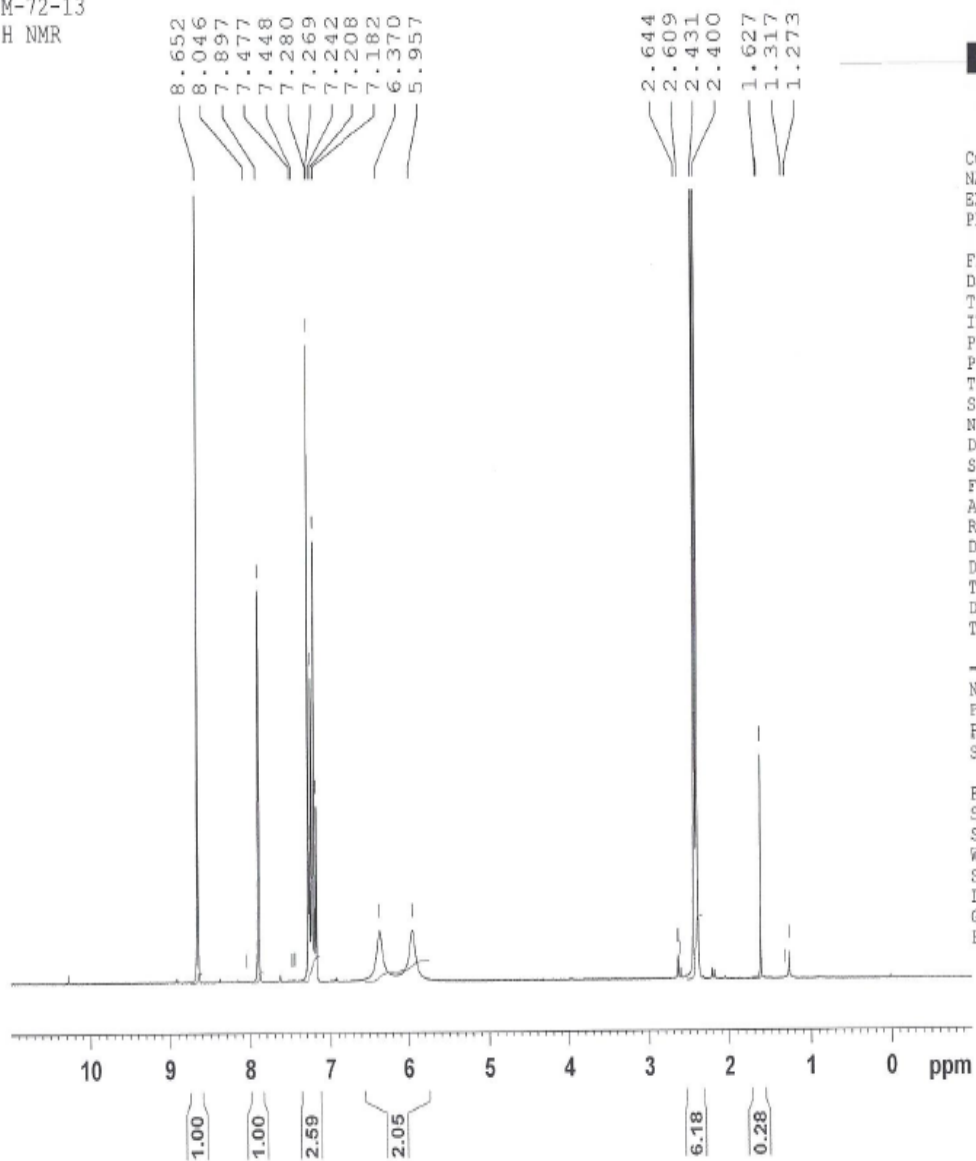
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140418
Time 9.52
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.094190 Hz
AQ 5.3084660 sec
RG 161.3
DW 81.000 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 11.70 usec
PL1 -1.00 dB
SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(2,4-dimetilfenil)-prop-2-enamida

M-72-13
H NMR



Current Data Parameters
NAME M-72-13
EXPNO 1
PROCNO 1

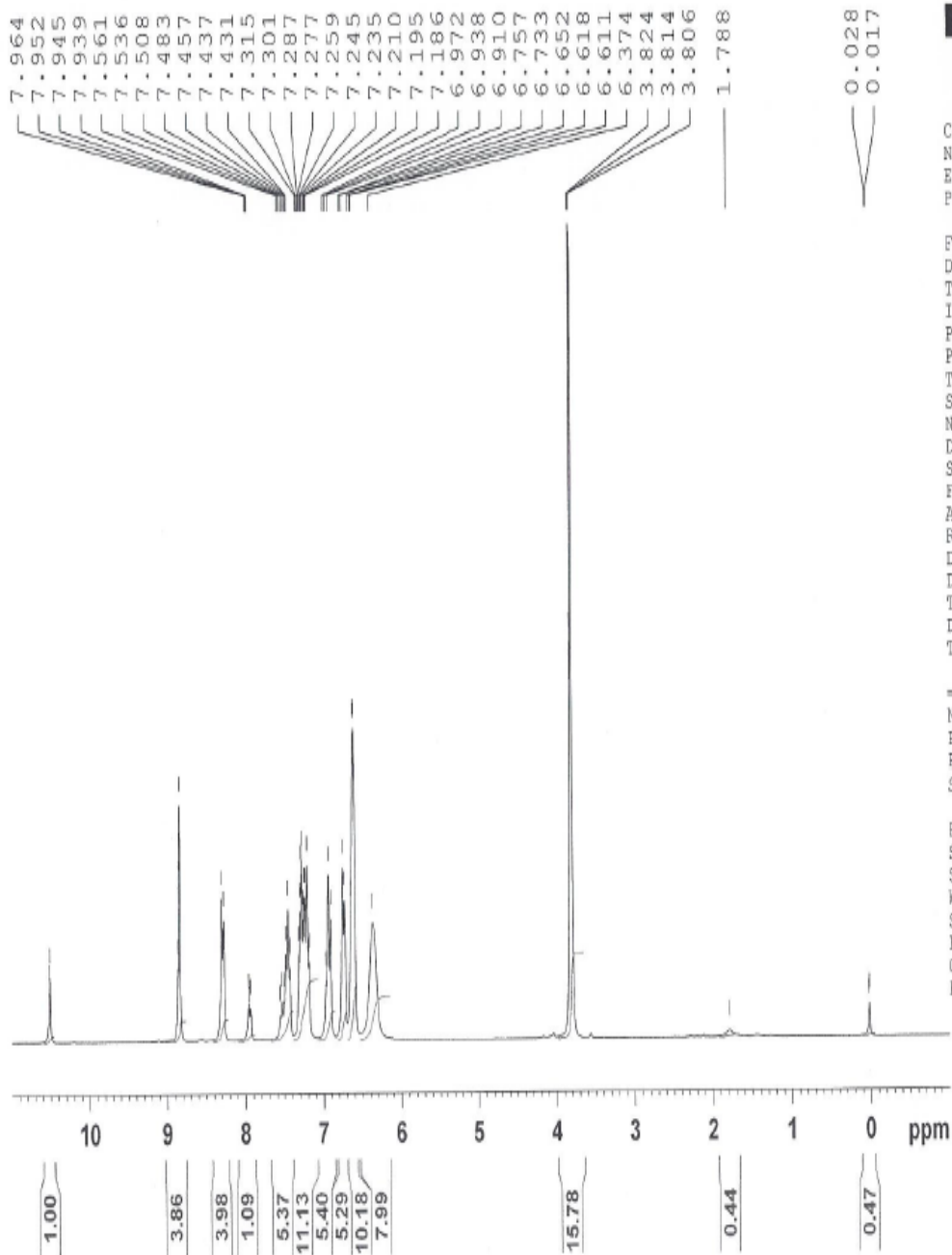
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140226
Time_ 12.00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.094190 Hz
AQ 5.3084660 sec
RG 406.4
DW 81.000 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 11.70 usec
PL1 -1.00 dB
SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(2,5-dimetilfenil)-prop-2-enamida

M-29-13 HNMR



Current Data Parameters
 NAME M-29-13
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 20140418
 Time 14.16
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 6172.839 Hz
 FIDRES 0.094190 Hz
 AQ 5.3084660 sec
 RG 128
 DW 81.000 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 11.70 usec
 PL1 -1.00 dB
 SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(2-(3-metoxifenil)-prop-2-enamida.

M-30-13
H NMR

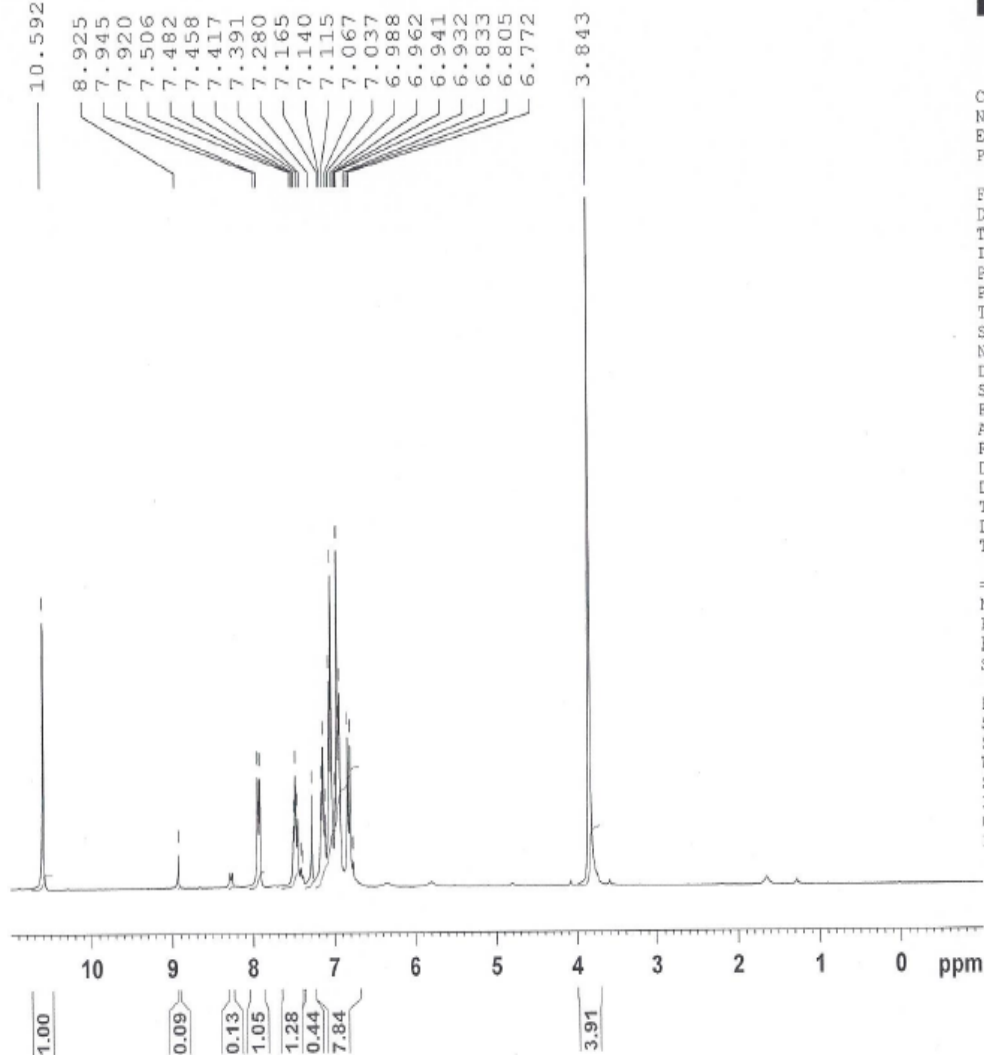


Current Data Parameters
NAME M-30-13
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140226
Time 11.42
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.094190 Hz
AQ 5.3084660 sec
RG 181
DW 81.000 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
DL 1.00000000 sec
TDO 1

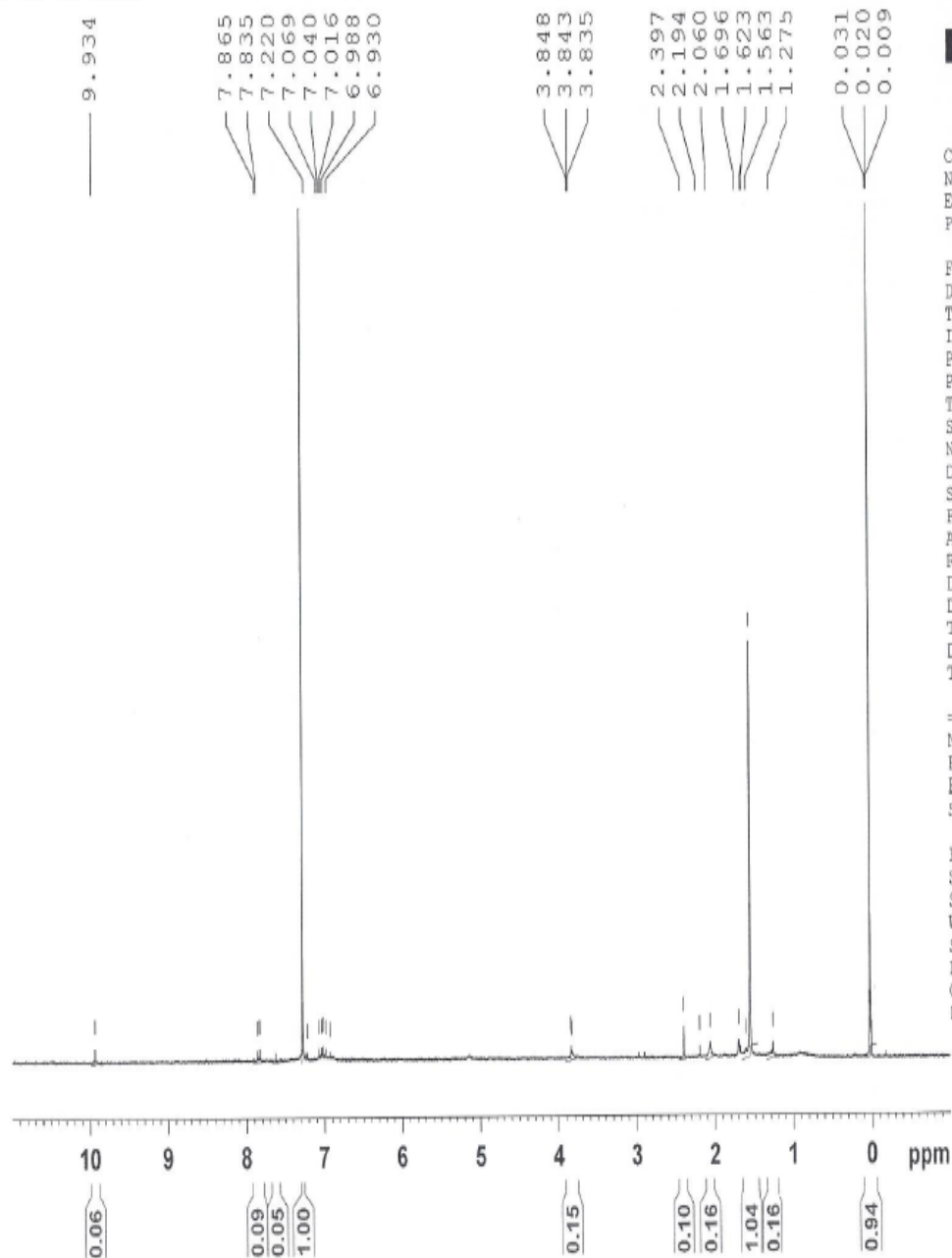
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 11.70 usec
PL1 -1.00 dB
SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(2-(4-metoxifenil)-prop-2-enamida.

M-31-13 HNMR



Current Data Parameters
 NAME M-31-13
 EXPNO 2
 PROCNO 1

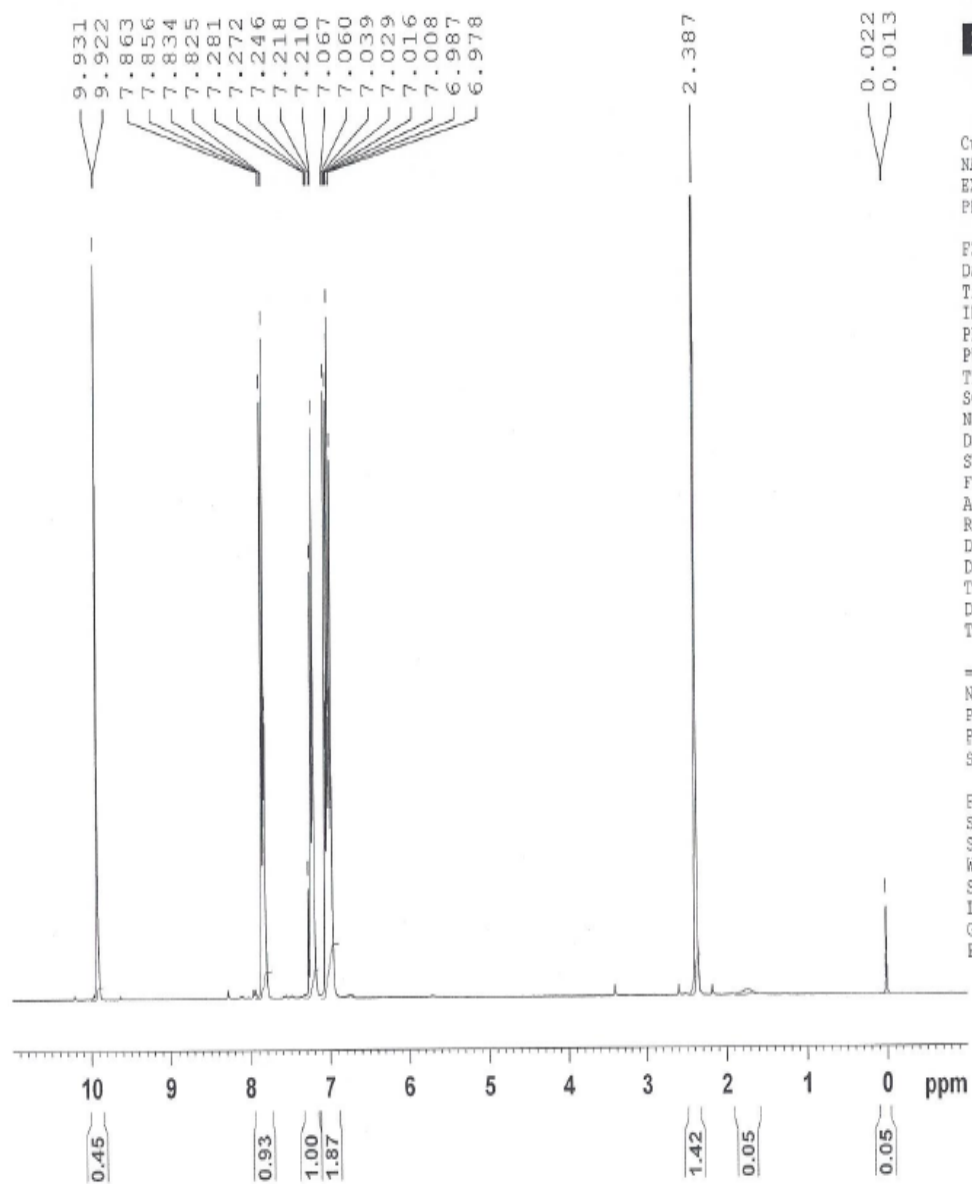
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20141115
 Time 20.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCL3
 NS 16
 DS 2
 SWH 6172.839 Hz
 FIDRES 0.094190 Hz
 AQ 5.3084660 sec
 RG 812.7
 DW 81.000 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 DL 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 11.70 usec
 PL1 -1.00 dB
 SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(3-(4-metoxifenil)-prop-2-enamida.

M-34-13



Current Data Parameters
NAME M-34-13
EXPNO 1
PROCNO 1

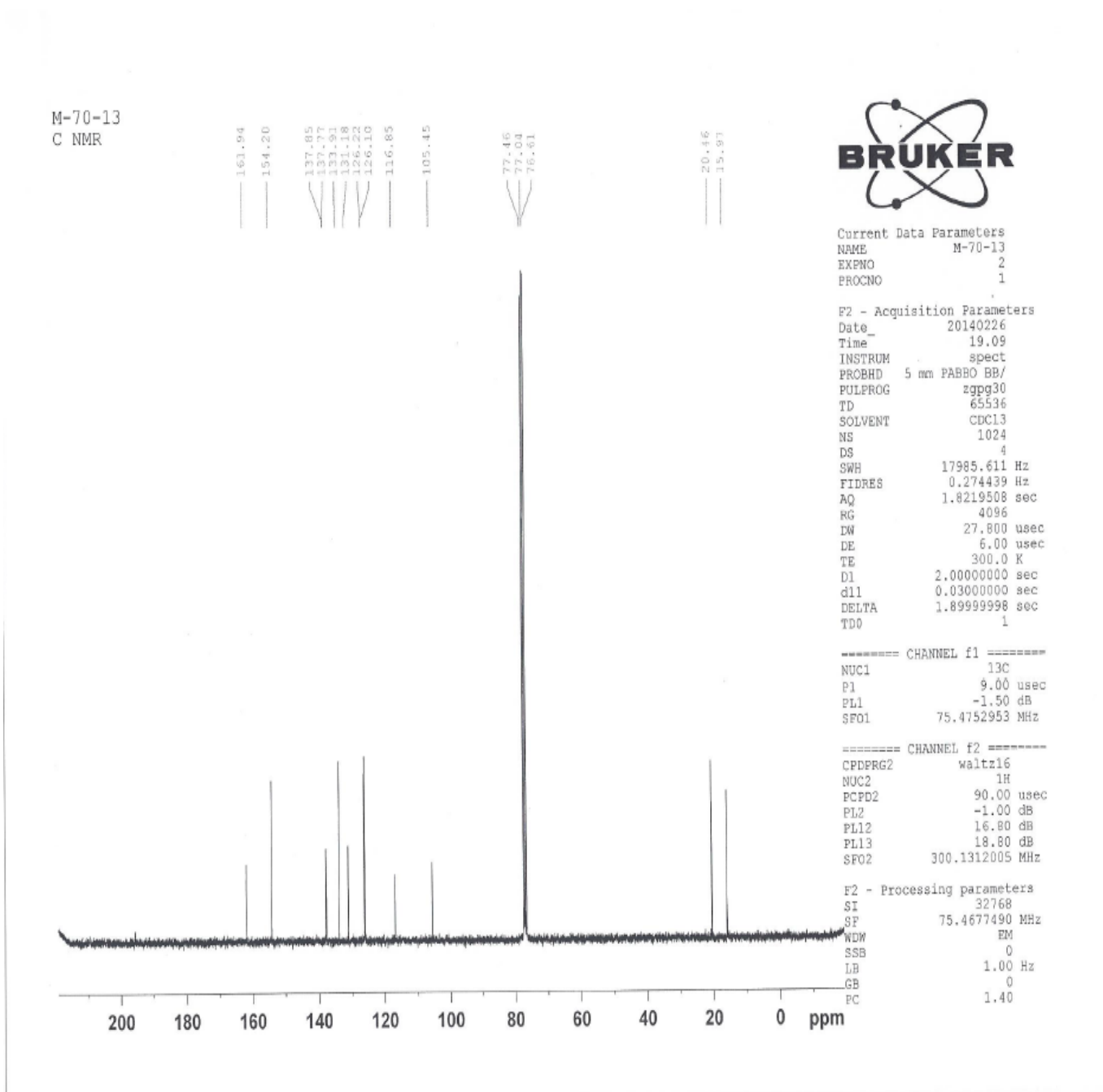
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20141101
Time 15.30
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDC13
NS 16
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.094190 Hz
AQ 5.3084660 sec
RG 181
LW 81.000 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 11.70 usec
PL1 -1.00 dB
SF01 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

Espectro de ^1H -NMR do monômero 2-ciano-3-(4-(4-metoxifenil)-prop-2-enamida.

Espectro de ^{13}C -NMR do Monômero



Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(2,3-dimetilfenil)-prop-2-enamida.

M-71-13 CNMR



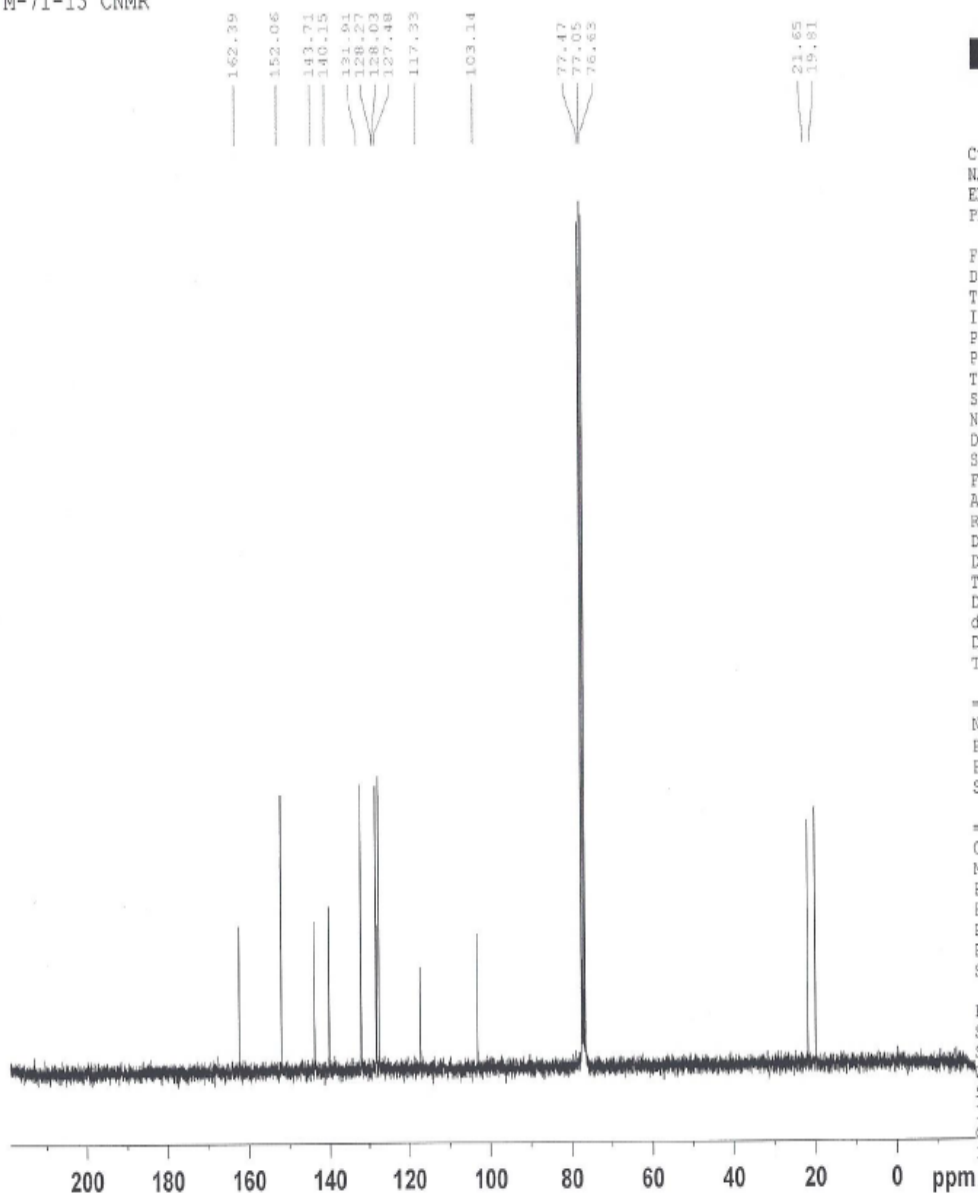
Current Data Parameters
NAME M-71-13
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 20140418
Time 11.31
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 4597.6
DW 27.800 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.89999998 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 9.00 usec
PL1 -1.50 dB
SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 -1.00 dB
PL12 16.80 dB
PL13 18.80 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(2,4-dimetilfenil)-prop-2-enamida.

M-72-13 CNMR



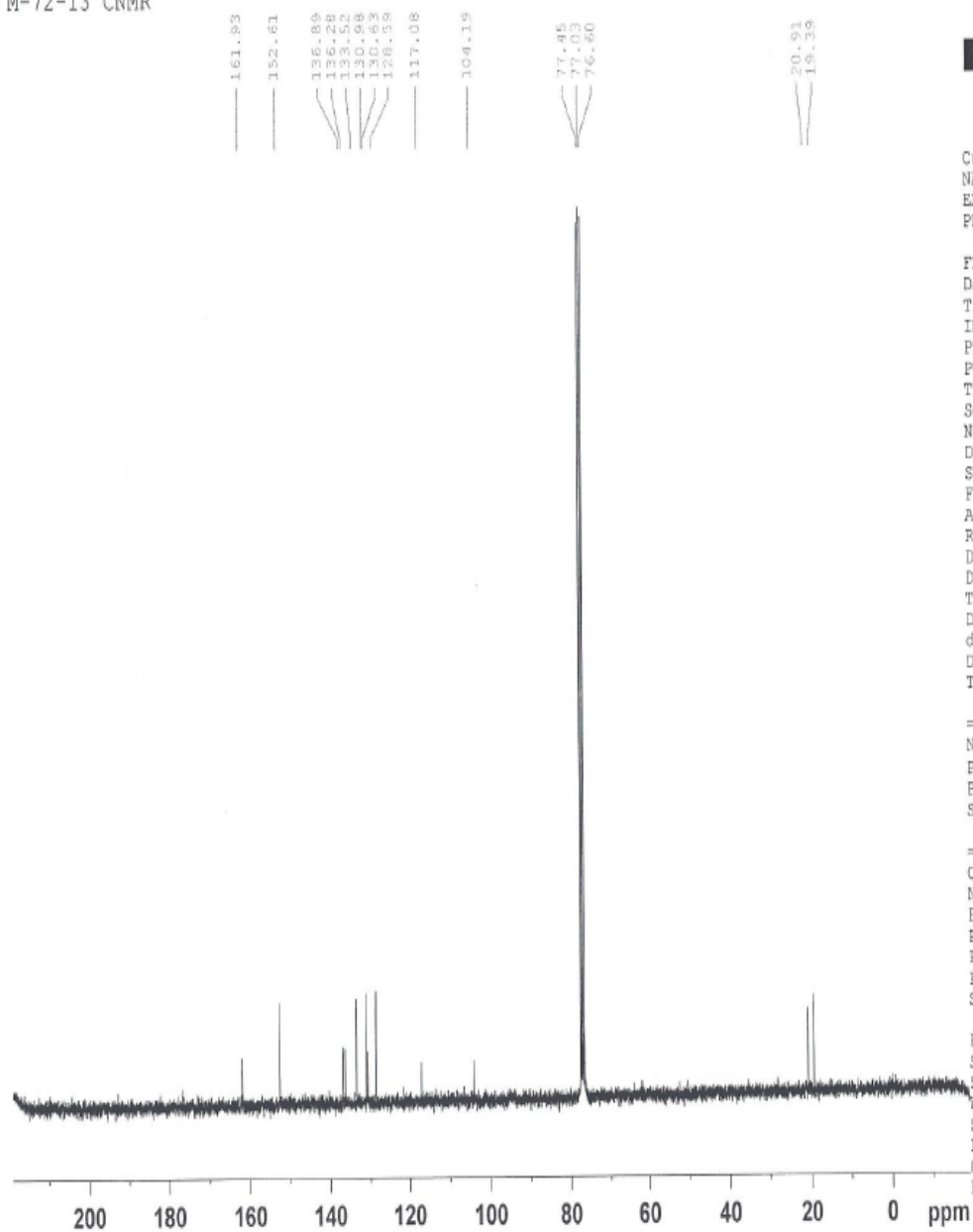
Current Data Parameters
NAME M-72-13
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 20140418
Time 12.49
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 5160.6
DW 27.800 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.89999998 sec
TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 9.00 usec
PL1 -1.50 dB
SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 -1.00 dB
PL12 16.80 dB
PL13 18.80 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
ADW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(2,5-dimetilfenil)-prop-2-enamida.

M-29-13 CNMR



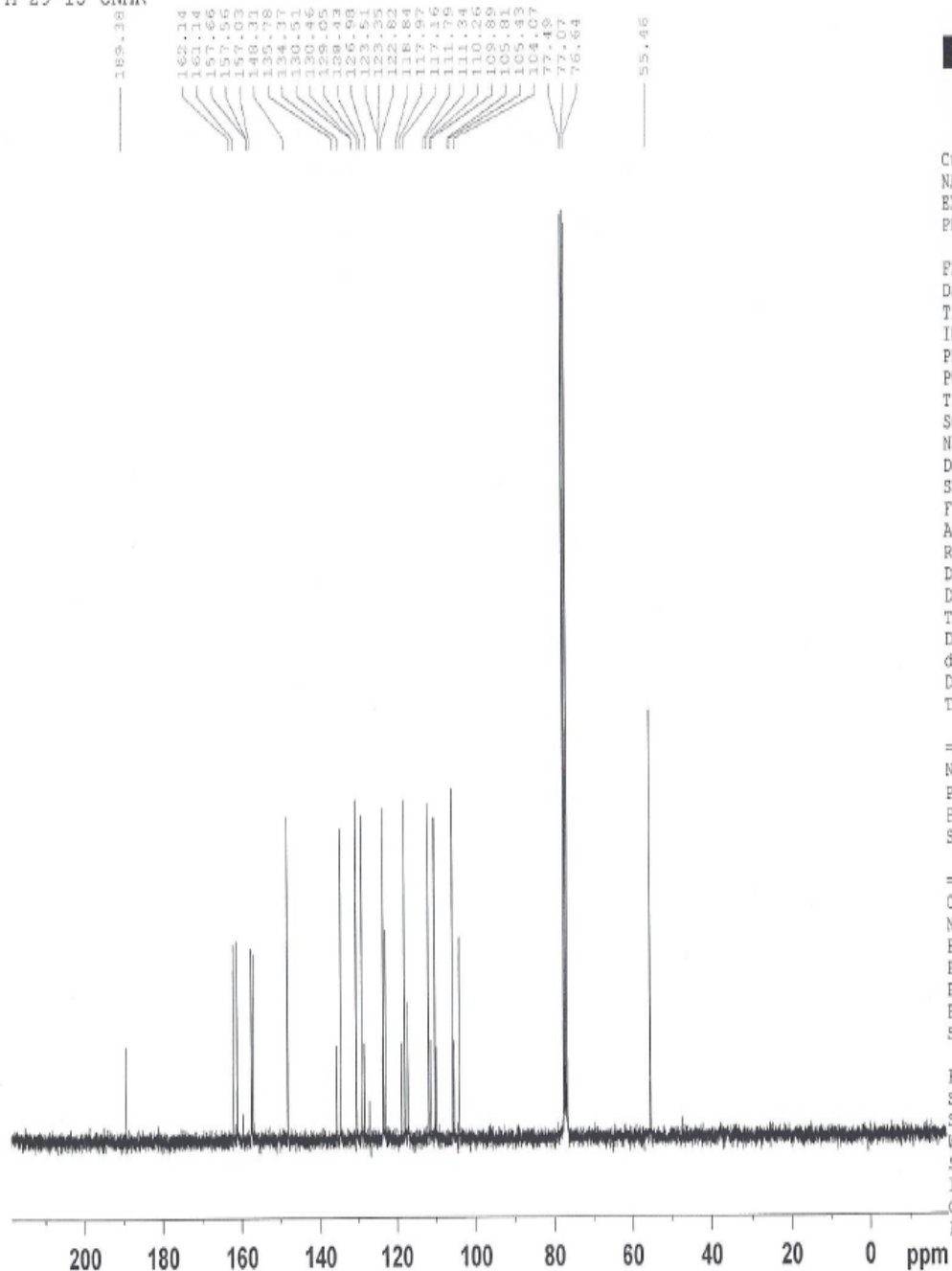
Current Data Parameters
NAME M-29-13
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140418
Time 15.30
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 32768
DW 27.800 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.89999998 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 9.00 usec
PL1 -1.50 dB
SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 -1.00 dB
PL12 16.80 dB
PL13 18.80 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(2-(3-metoxifenil)-prop-2-enamida.

M-30-13 CNMR



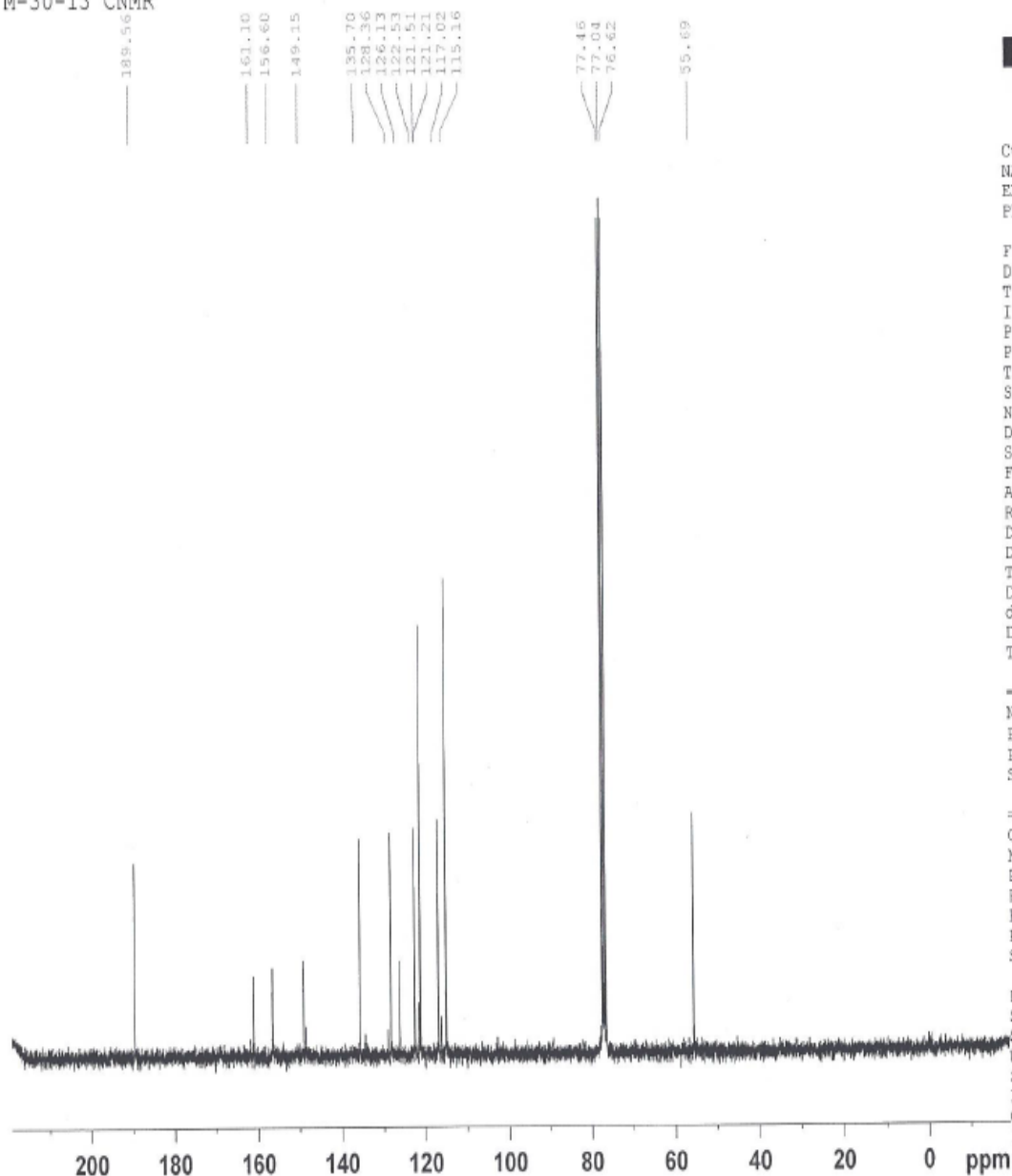
Current Data Parameters
NAME M-30-13
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140418
Time 14.05
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 5792.6
DW 27.800 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.89999998 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 9.00 usec
PL1 -1.50 dB
SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 -1.00 dB
PL12 16.80 dB
PL13 18.80 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(2-(4-metoxifenil)-prop-2-enamida.

M-31-13 CNMR



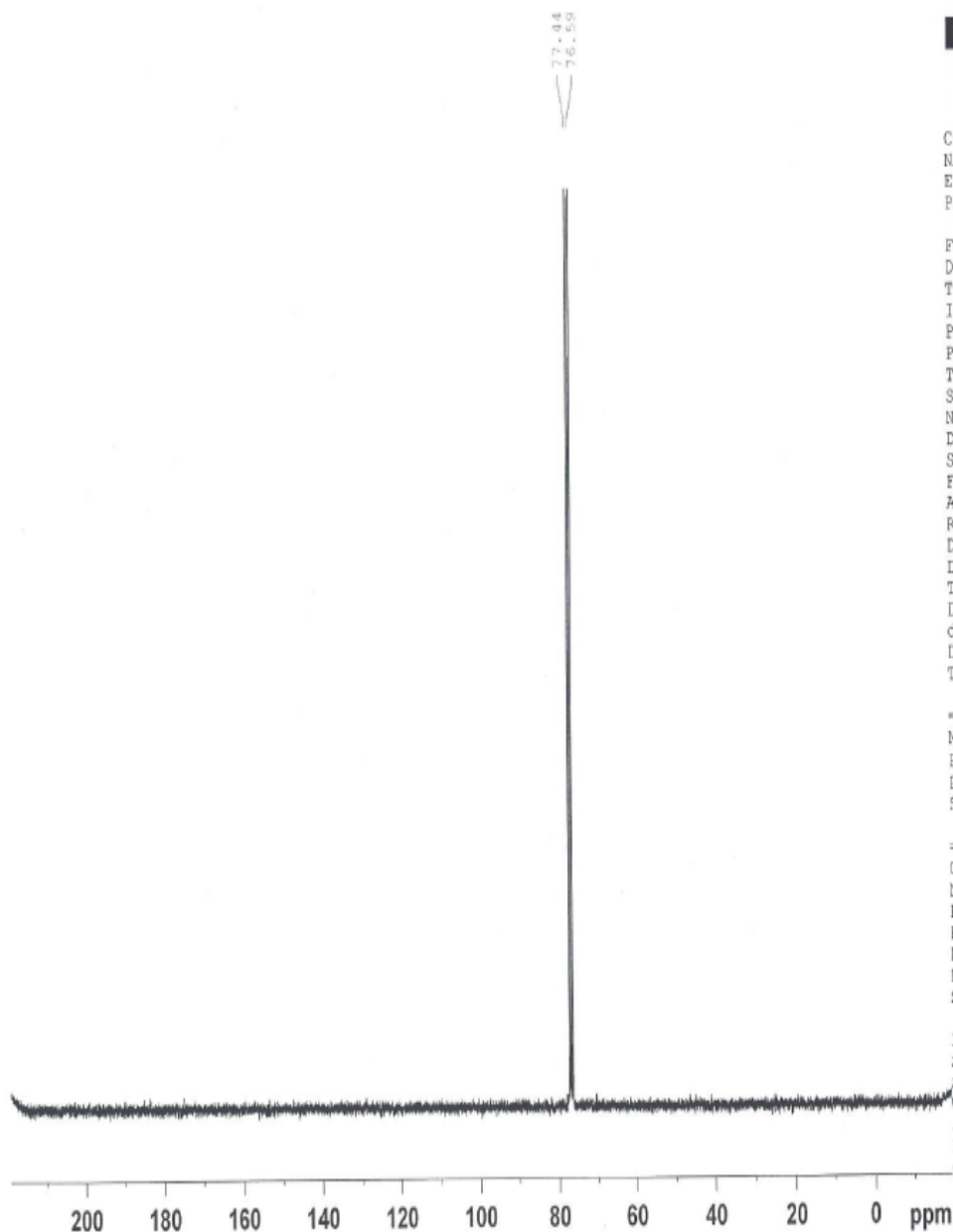
Current Data Parameters
NAME M-31-13
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20141115
Time_ 20.18
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB/
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 5160.6
DW 27.800 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 1.89999998 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 9.00 usec
PL1 -1.50 dB
SFO1 75.4752953 MHz

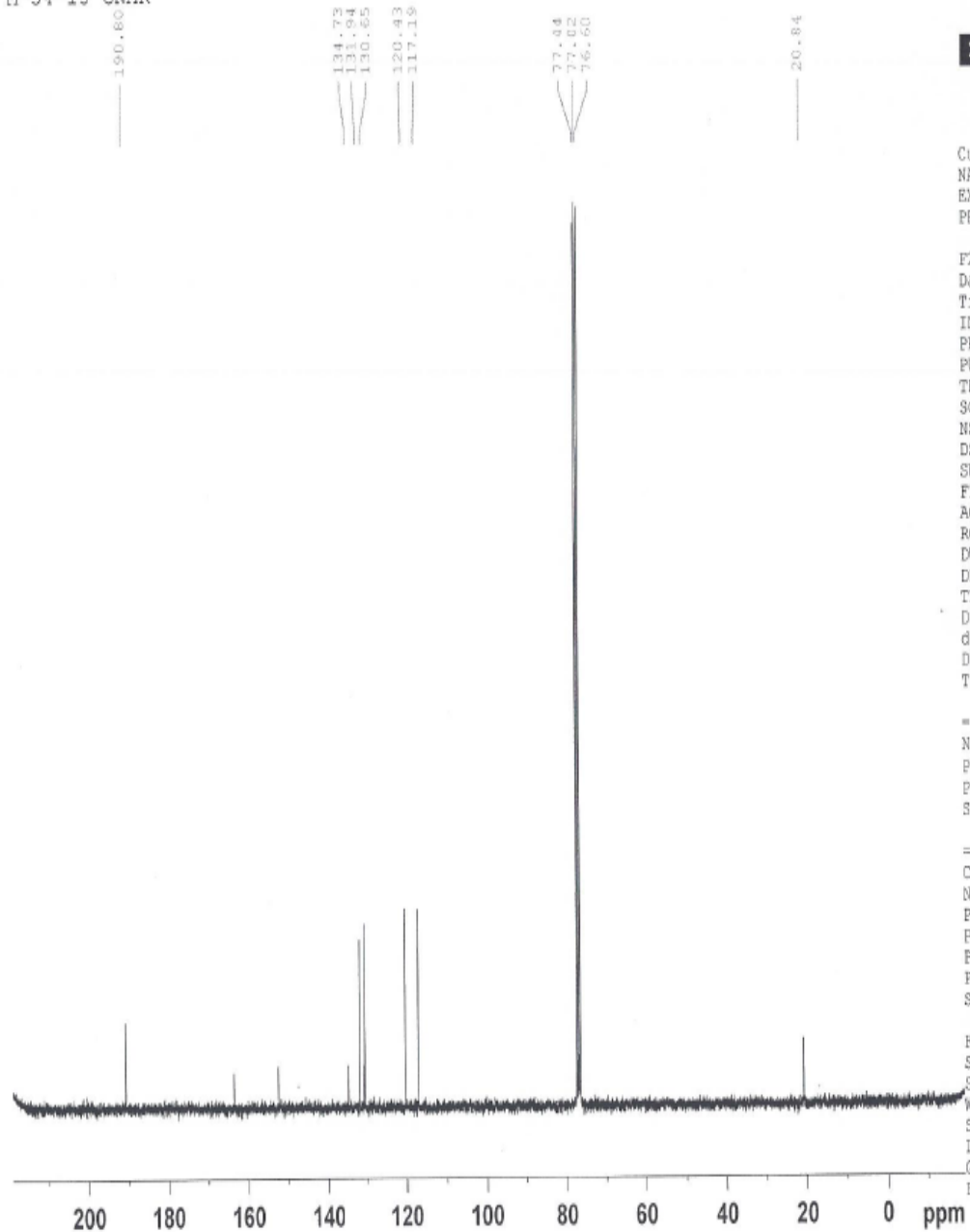
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 -1.00 dB
PL12 16.80 dB
PL13 18.80 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(3-(4-metoxifenil))-prop-2-enamida.

M-34-13 CNMR



Current Data Parameters
 NAME M-34-13
 EXPNO 5
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20141115
 Time 18.47
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB/
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 1024
 DS 4
 SWH 17985.611 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.8219508 sec
 RG 2896.3
 DW 27.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 DELTA 1.89999998 sec
 TD0 1

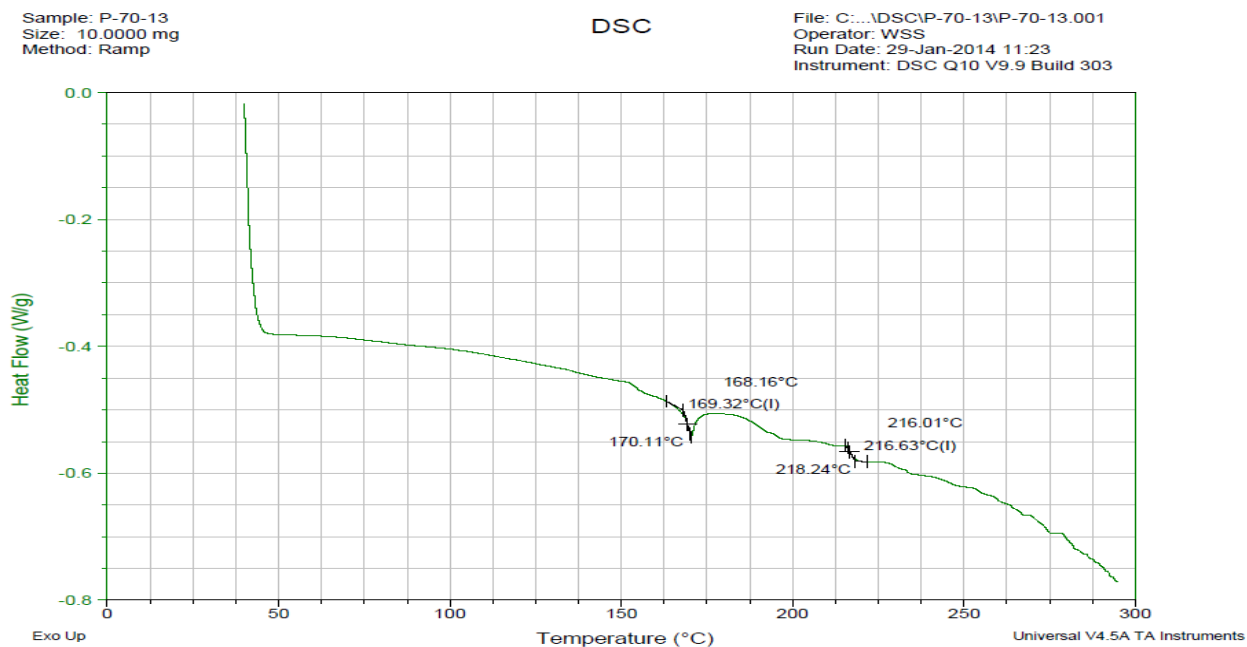
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 9.00 usec
 PL1 -1.50 dB
 SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 90.00 usec
 PL2 -1.00 dB
 PL12 16.80 dB
 PL13 18.80 dB
 SFO2 300.1312005 MHz

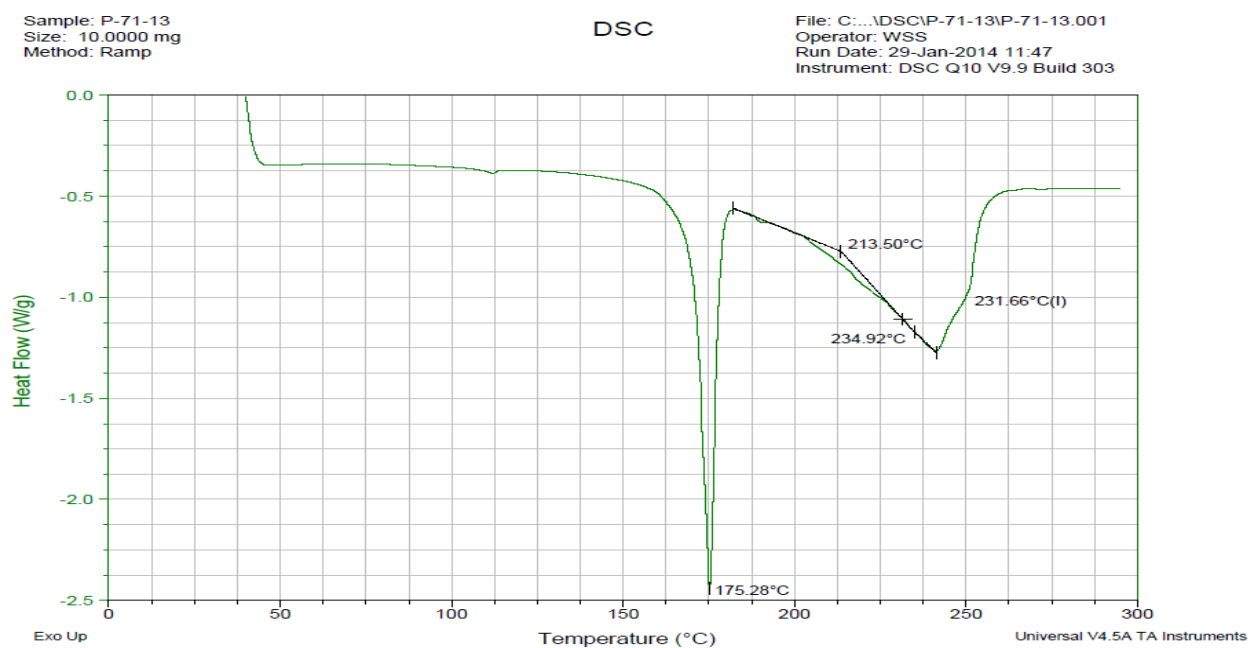
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 75.4677490 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

Espectro de ^{13}C -NMR do monômero 2-ciano-3-(4-(4-metoxifenil))-prop-2-enamida.

Curvas de DSC do Copolímero



Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,3 dimetilfenil

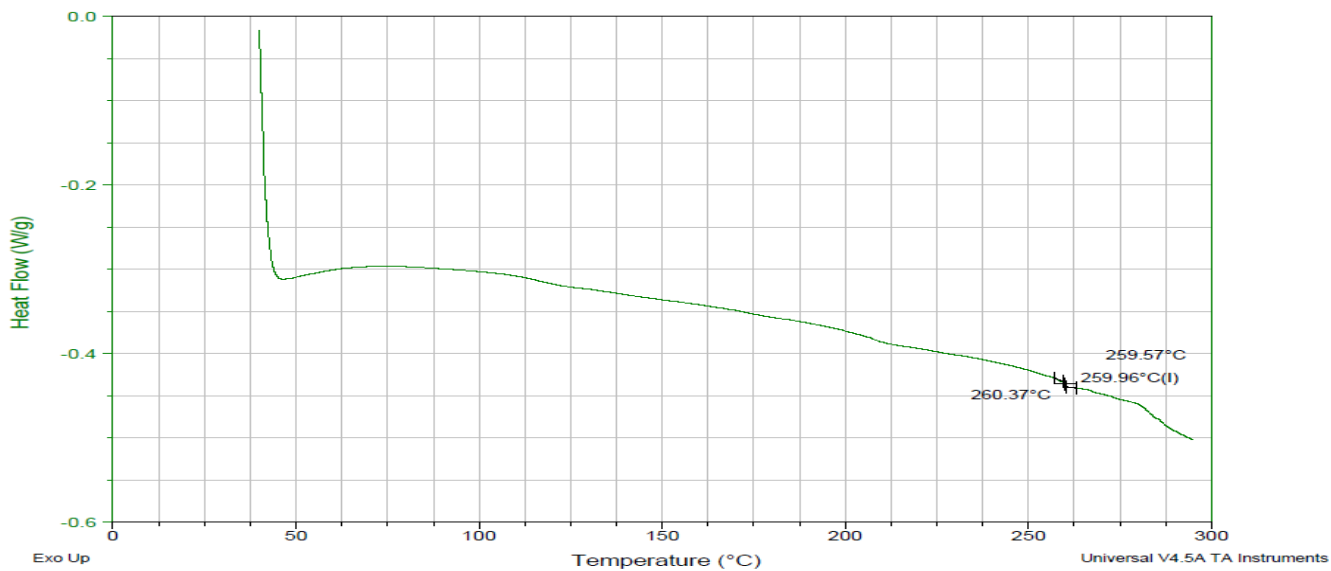


Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,4 dimetilfenil

Sample: P-72-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...\DSC\IP-72-13\IP-72-13.001
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 12:13
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

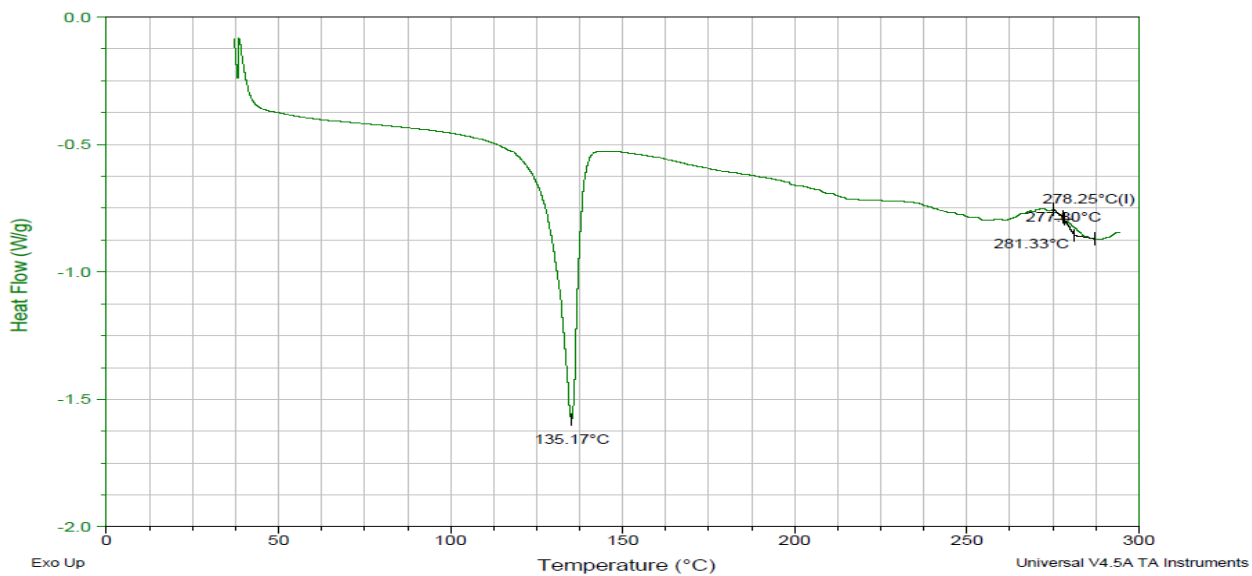


Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,5 dimetilfenil

Sample: P-29-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...\DSC\IP-29-13\IP-29-13.001
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 14:45
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

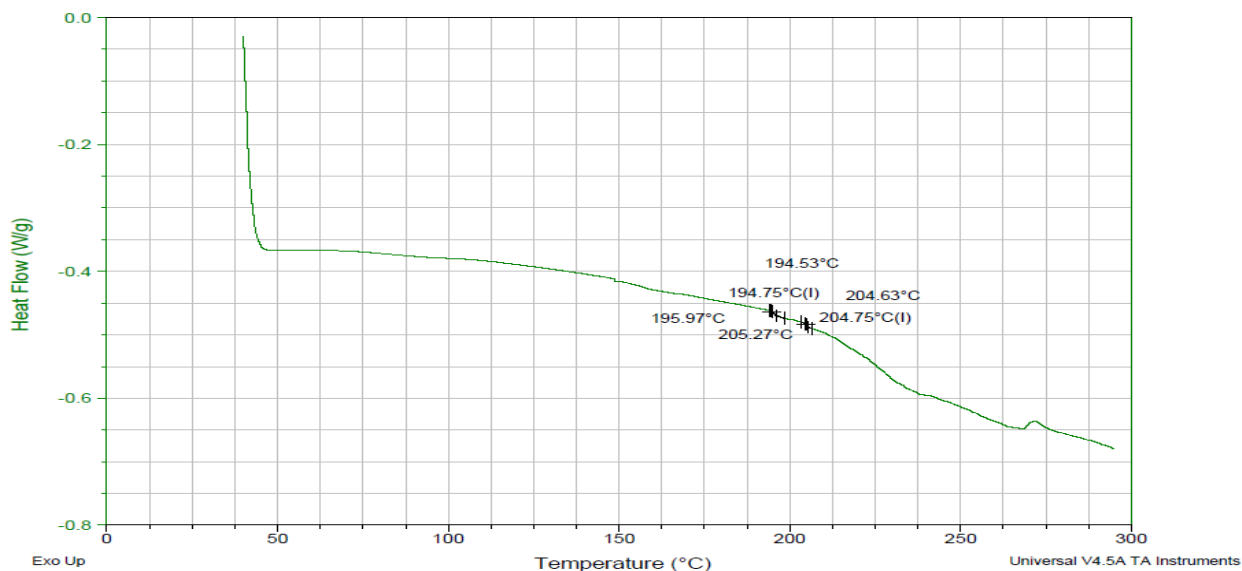


Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(3-metoxifenil)

Sample: P-30-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...\P-30-13\P-30-13 ANALYSIS.001
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 15:04
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

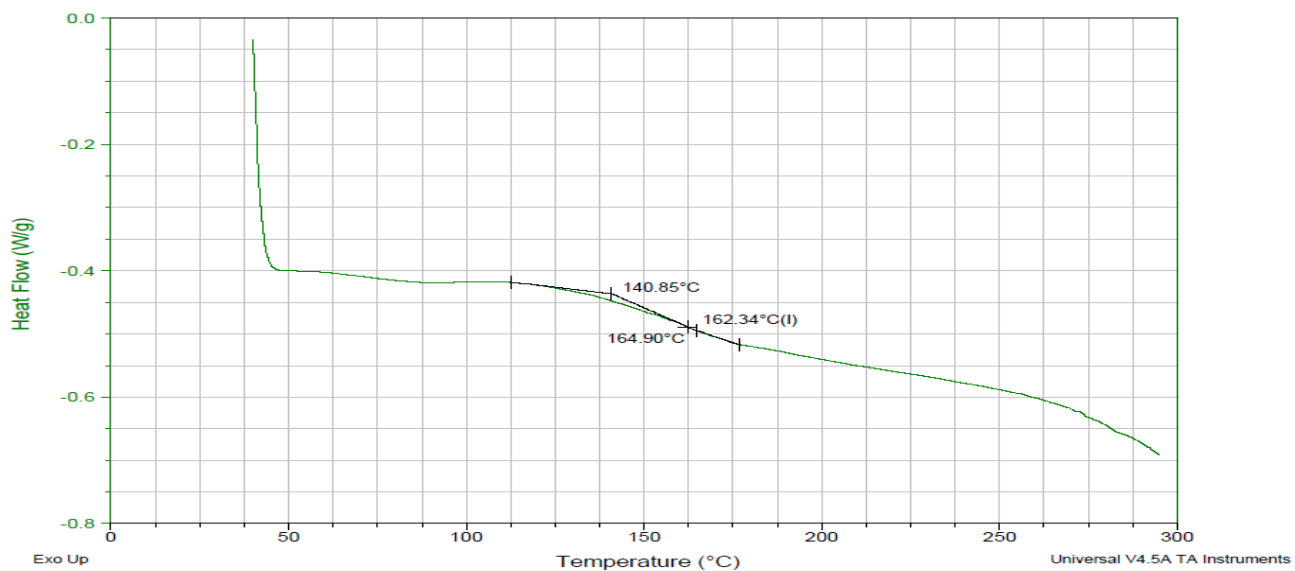


Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(4-metoxifenil)

Sample: P-31-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...\DSC\P-31-13\P-31-13.001
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 15:24
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

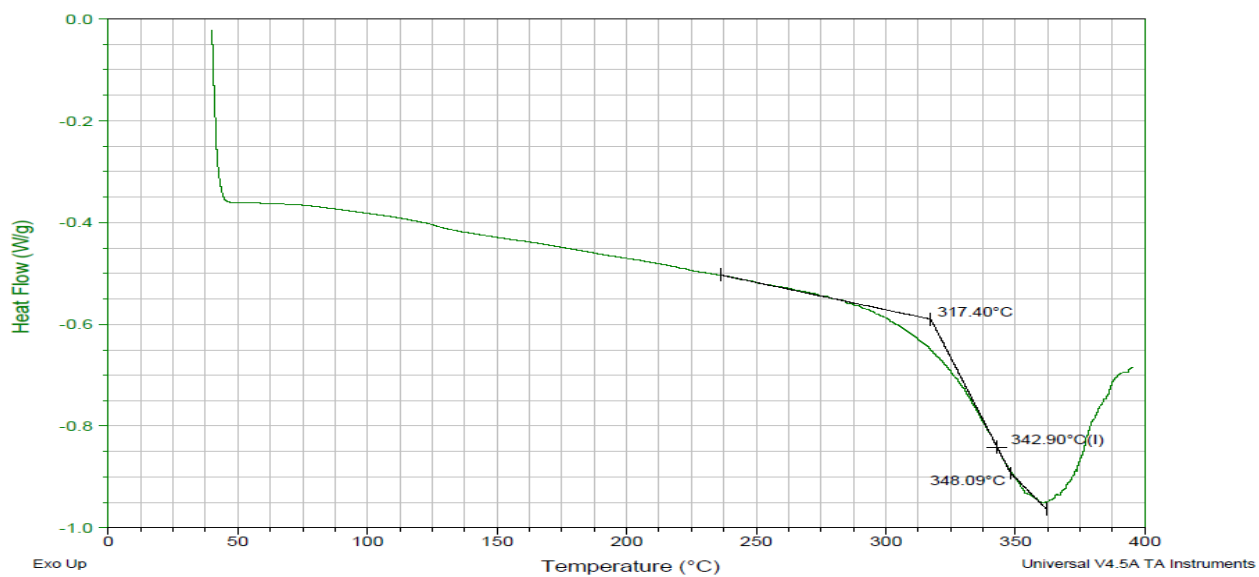


Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 3-(4-metoxifenil).

Sample: P-34-13
Size: 10.0000 mg
Method: Ramp

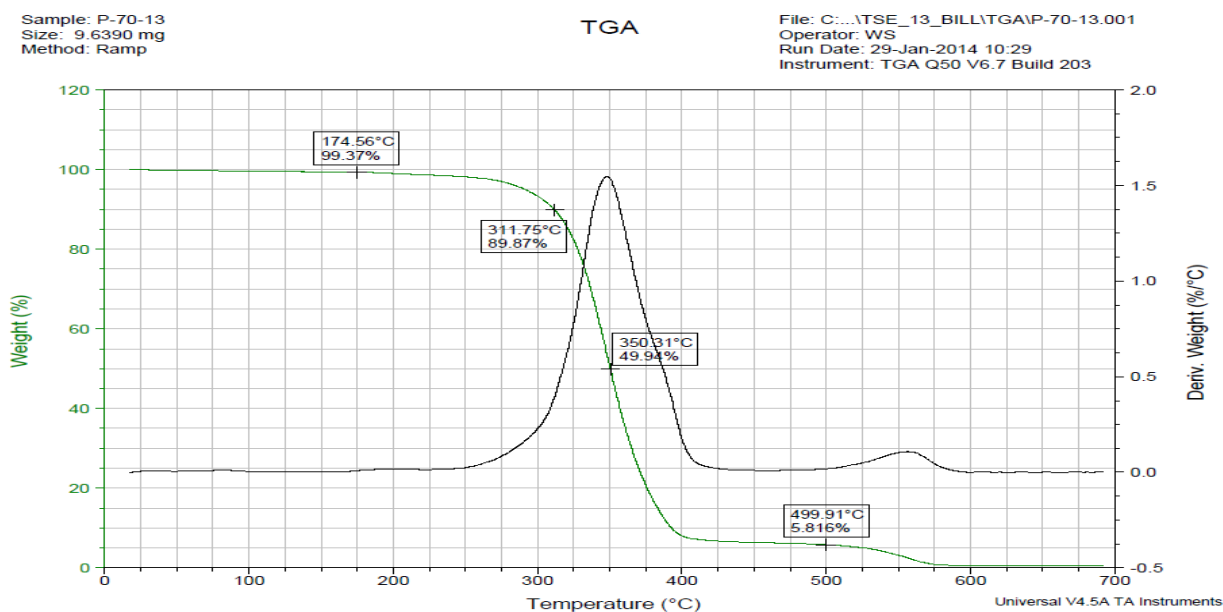
DSC

File: C:\DSC\P-34-13\P-34-13.002
Operator: WSS
Run Date: 29-Jan-2014 16:04
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

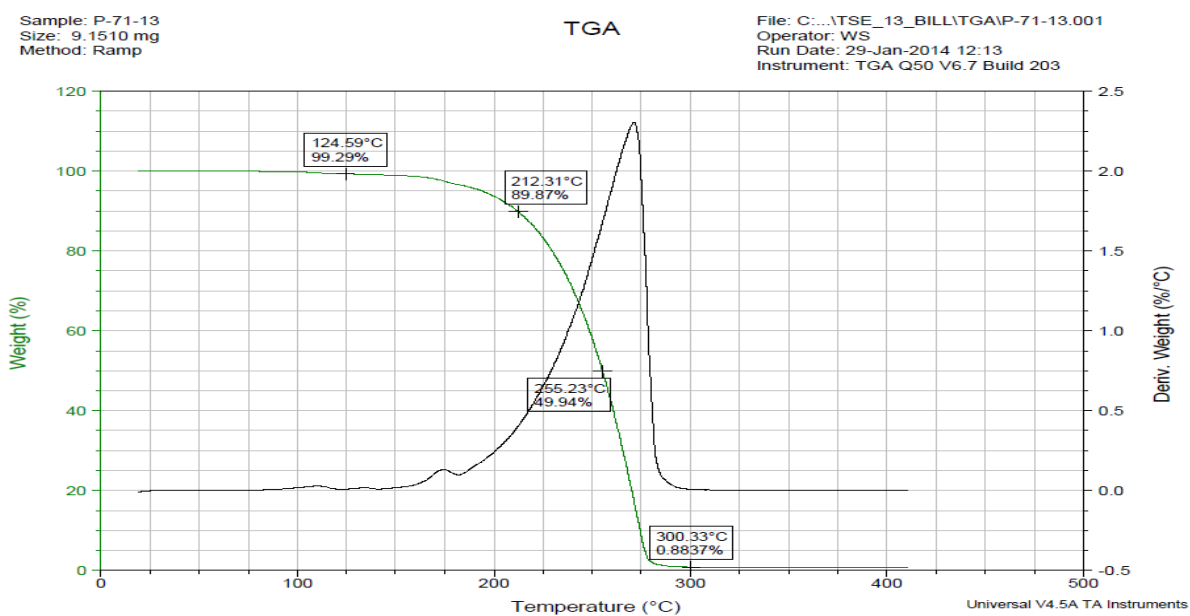


Curva de DSC do copolímero TSE-ST, sendo R = 4-(4-metoxfenil).

II. B. Curvas de TGA dos Copolímeros



Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,3 dimetilfenil. Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

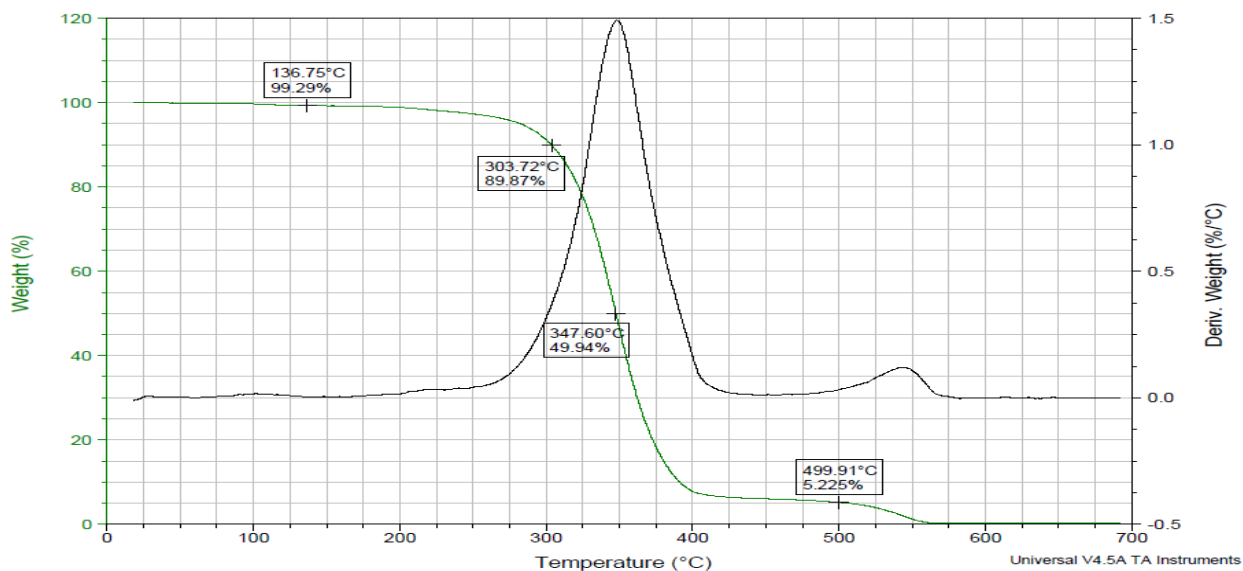


Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,4 dimetilfenil. Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

Sample: P-72-13
Size: 4.4440 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TSE_13_BILL\TGA\P-72-13.001
Operator: WS
Run Date: 29-Jan-2014 14:54
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203

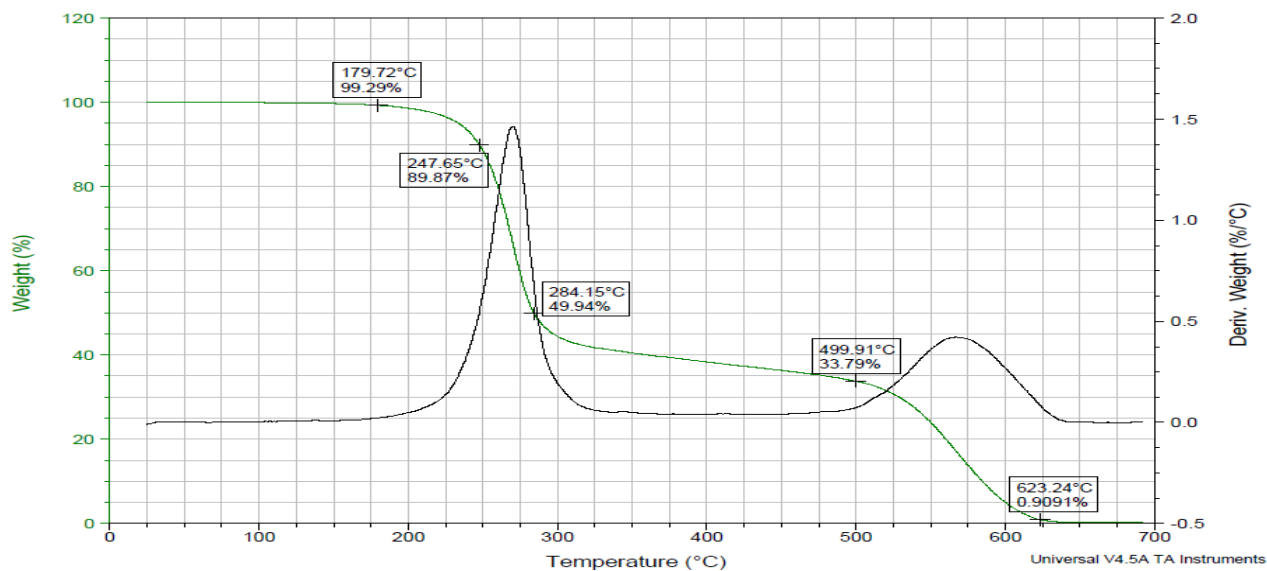


Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,5 dimetilfenil. Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

Sample: P-29-13
Size: 5.5010 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\P-29-13\P-29-13.001
Operator: WS
Run Date: 29-Jan-2014 16:13
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203

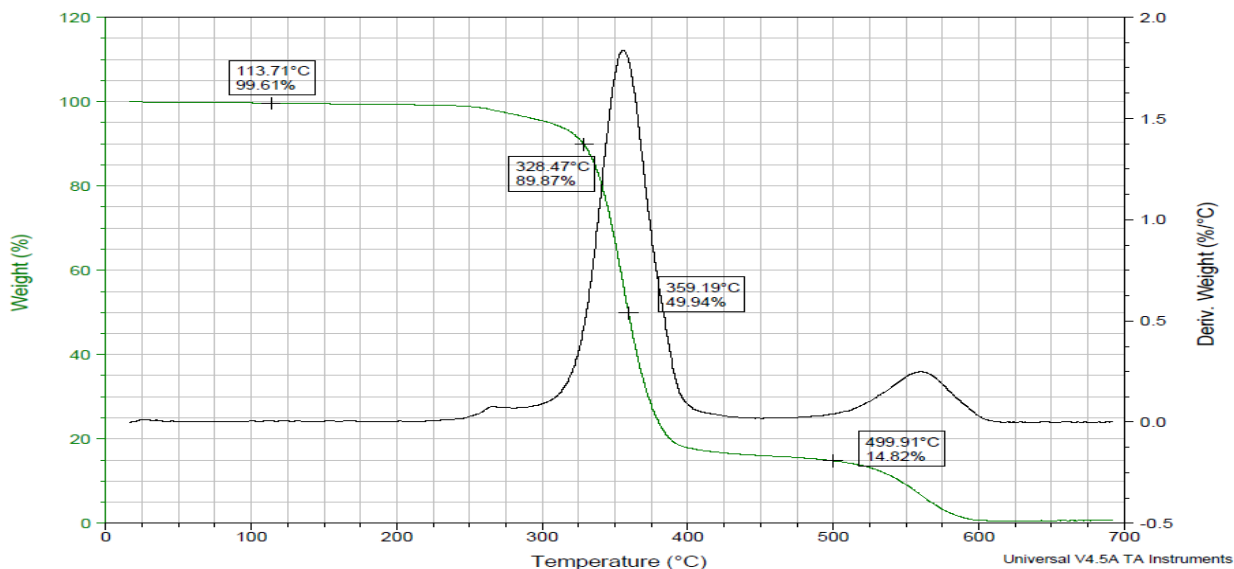


Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(3-metoxifenil). Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

Sample: P-30-13
Size: 5.4550 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\TGA\IP-30-13\IP-30-13.001
Operator: WS
Run Date: 31-Jan-2014 10:04
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203

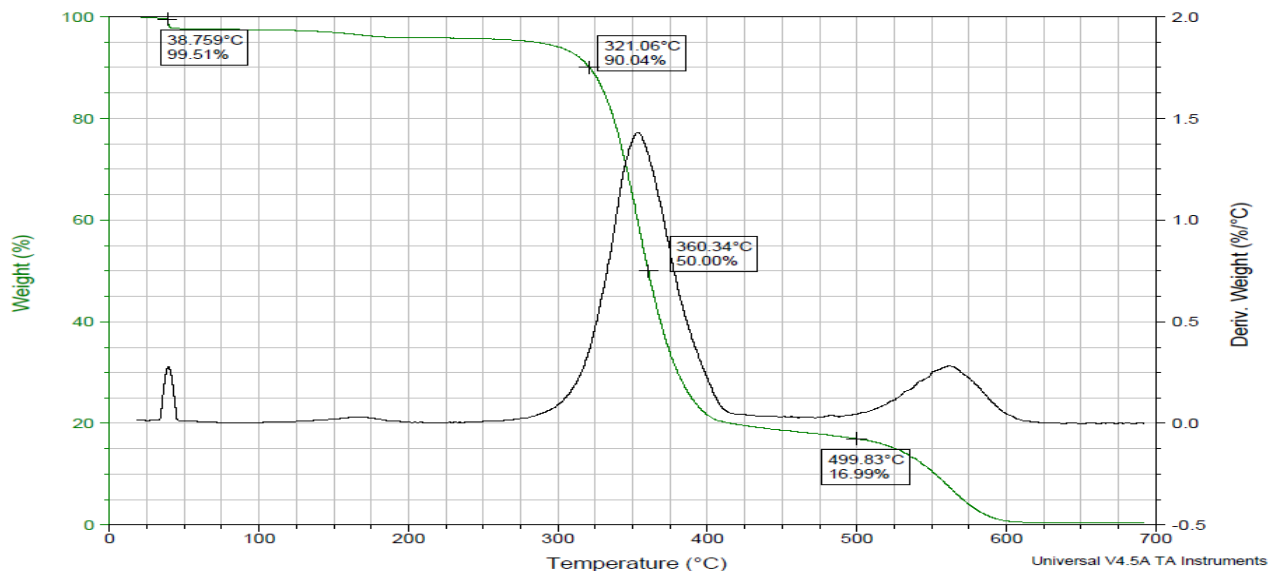


Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo $R = 2$ -(4-metoxifenil). Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

Sample: P-31-13
Size: 9.4270 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\TGA\IP-31-13\IP-31-13.001
Operator: WS
Run Date: 05-Feb-2014 10:54
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203

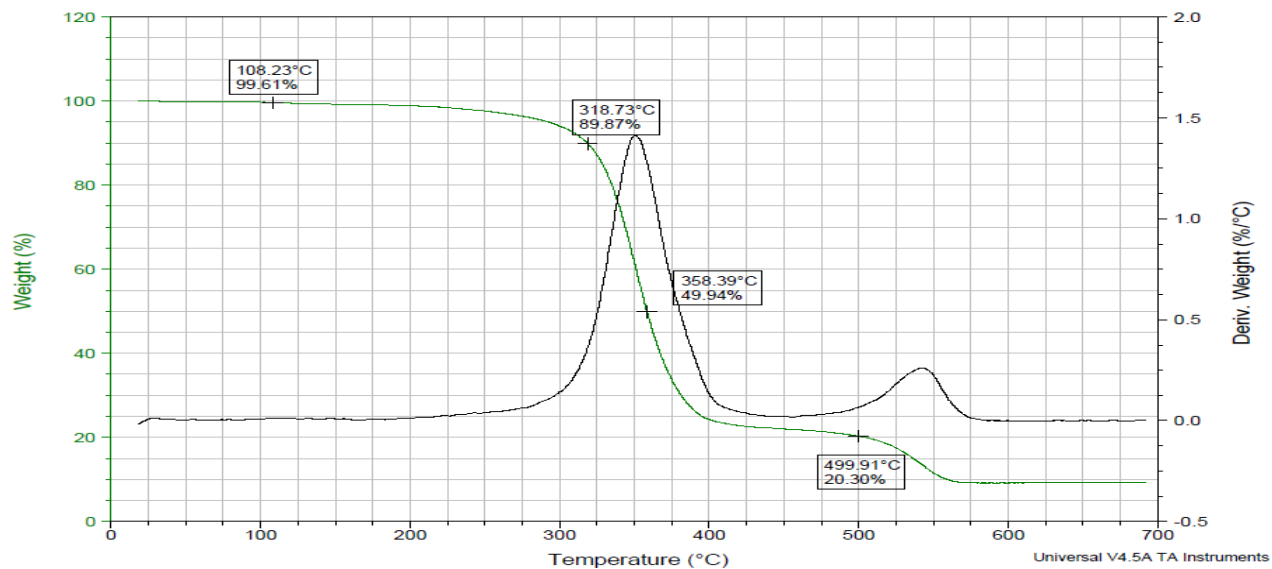


Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo $R = 3$ -(4-metoxifenil). Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

Sample: P-34-13
Size: 3.0530 mg
Method: Ramp

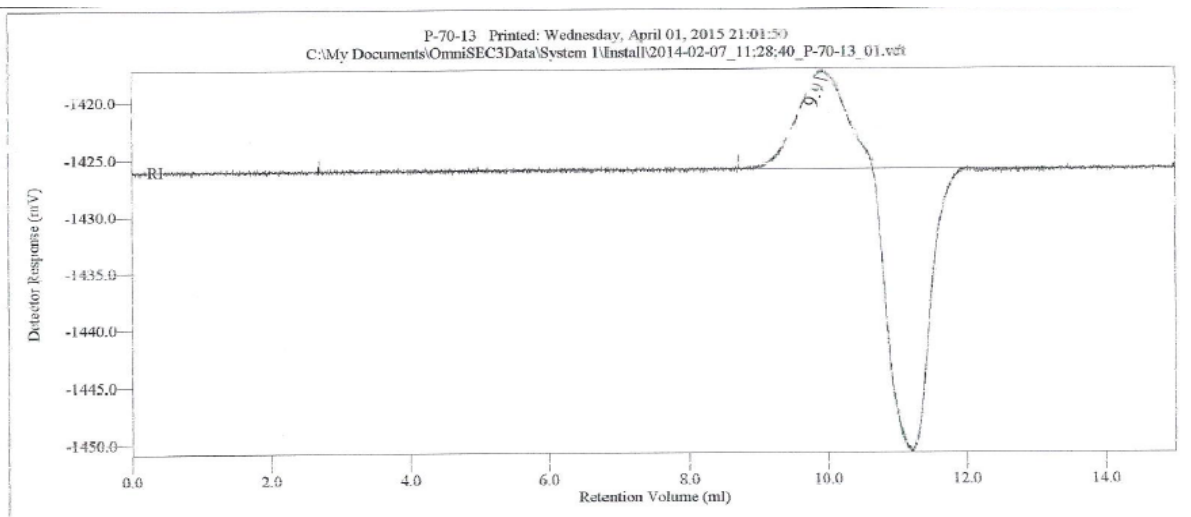
TGA

File: C:\...TGA\P-34-13\P-34-13.001
Operator: WS
Run Date: 07-Feb-2014 09:56
Instrument: TGA Q50 V6.7 Build 203



Curva de TGA do copolímero TSE-ST, sendo R = 4-(4-metoxifenil). Em verde temos a curva e em preto a primeira derivada.

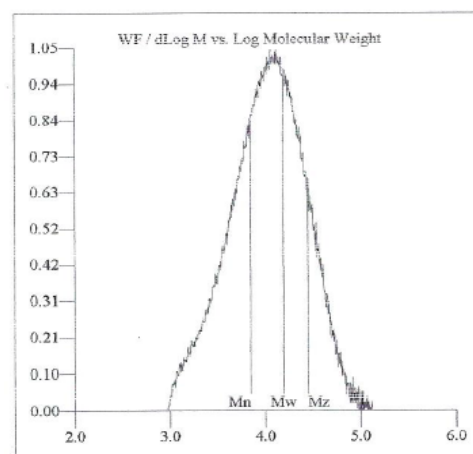
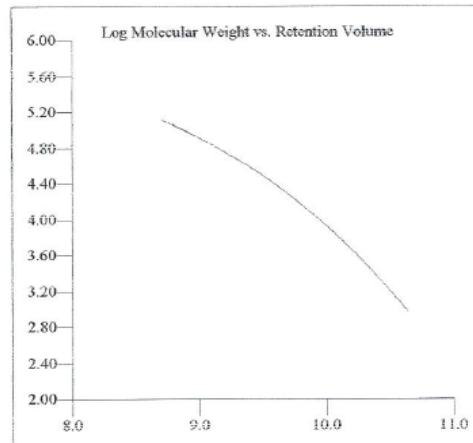
II. C. Perfil de Eluição GPC



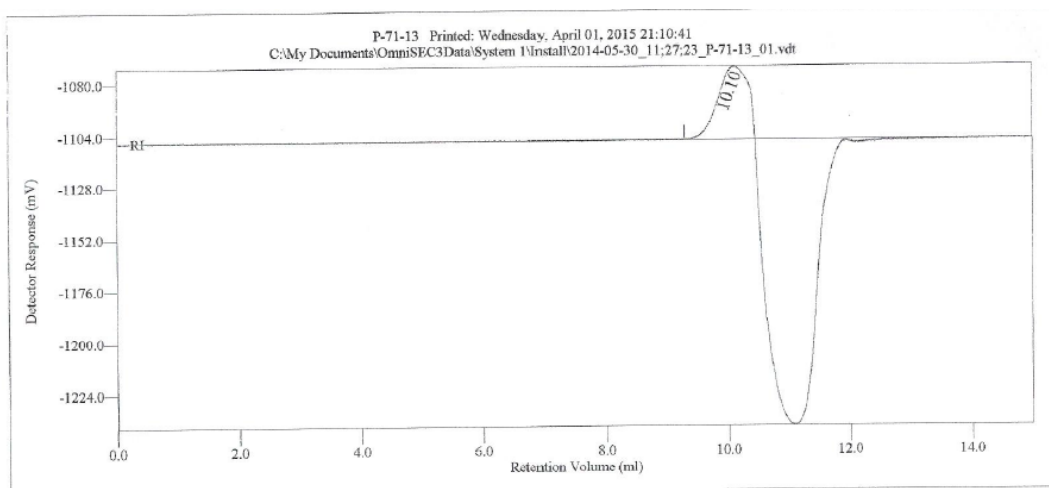
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	9.910
Mn - (Daltons)	7,060
Mw - (Daltons)	15,360
Mz - (Daltons)	28,116
Mp - (Daltons)	10,968
Mw / Mn	2.176
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	2,135
Mw 10.0% High	47,677
RI Area - (mvm)	7.06
UV Area - (mvm)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vem
Limits File	1;28:40_P-70-13_01-2013_05_03_CAL-0001-0000.lim
Date Acquired	Feb 07, 2014 - 11:28:40
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210



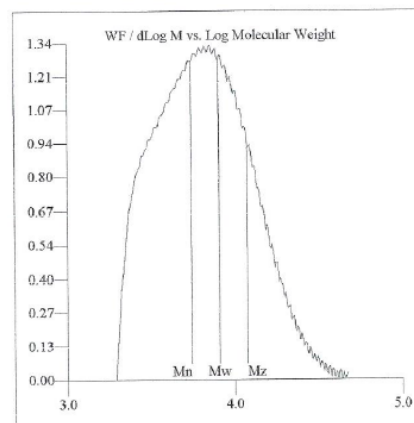
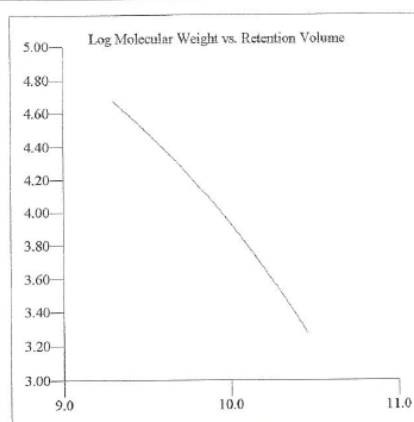
Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 2,3-dimetilfenil.



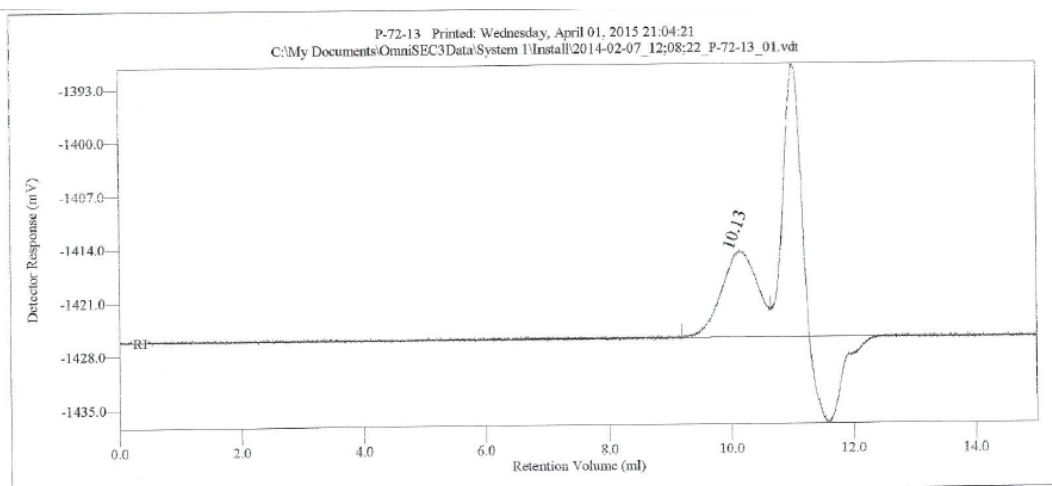
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	10.103
Mn - (Daltons)	5,559
Mw - (Daltons)	8,078
Mz - (Daltons)	11,895
Mr - (Daltons)	6,211
Mw / Mn	1.453
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
Mw 10.0% Low	2,542
Mw 10.0% High	20,678
RI Area - (mVml)	19.53
UV Area - (mVml)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vcm
Limits File	11:27:23_P-71-13_01-2012_01_24_Cal-0012-0000.lim
Date Acquired	May 30, 2014 - 11:27:23
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210



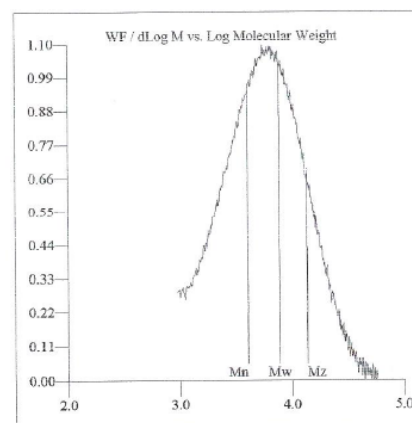
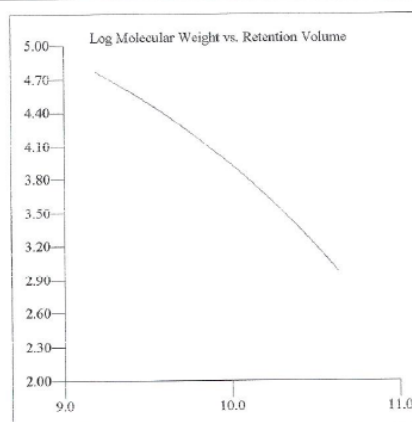
Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 2,4-dimetilfenil.



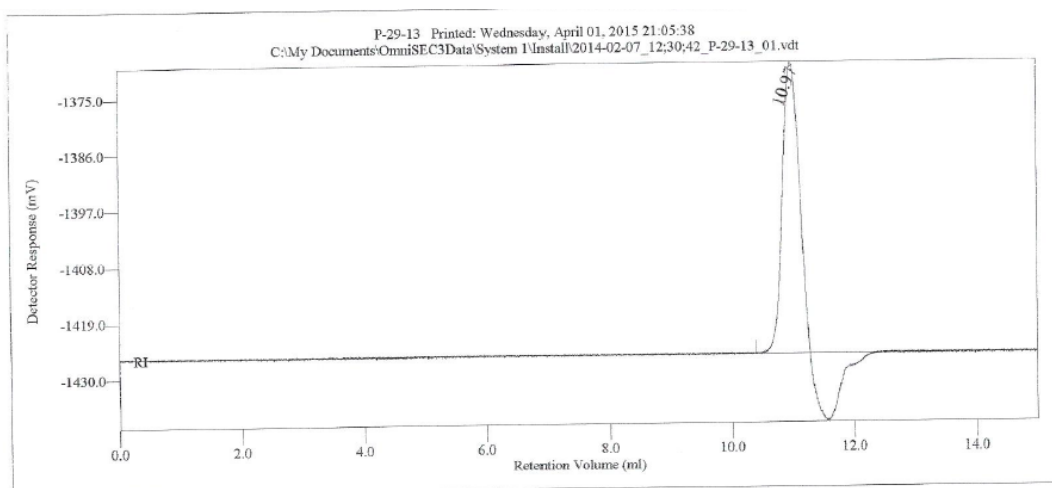
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	10.133
Mn - (Daltons)	4,068
Mw - (Daltons)	7,775
Mz - (Daltons)	13,718
Mp - (Daltons)	5,633
Mw / Mn	1.911
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.040
Mw 10.0% Low	1,355
Mw 10.0% High	23,520
RI Area - (mVml)	7.73
UV Area - (mVml)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vcm
Limits File	2:08:22 P-72-13_01-2013_05_03_CAL-0001-0000.lim
Date Acquired	Feb 07, 2014 - 12:08:22
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210



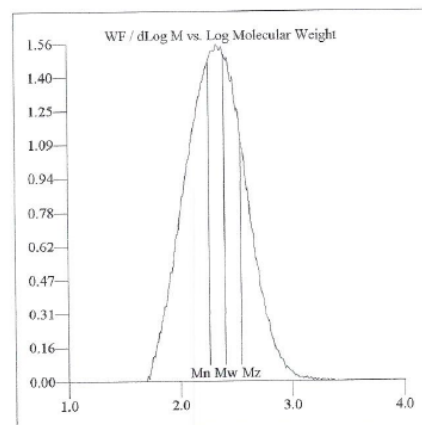
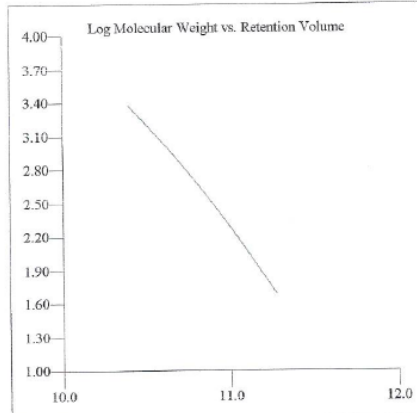
Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 2,5-dimetilfenil.



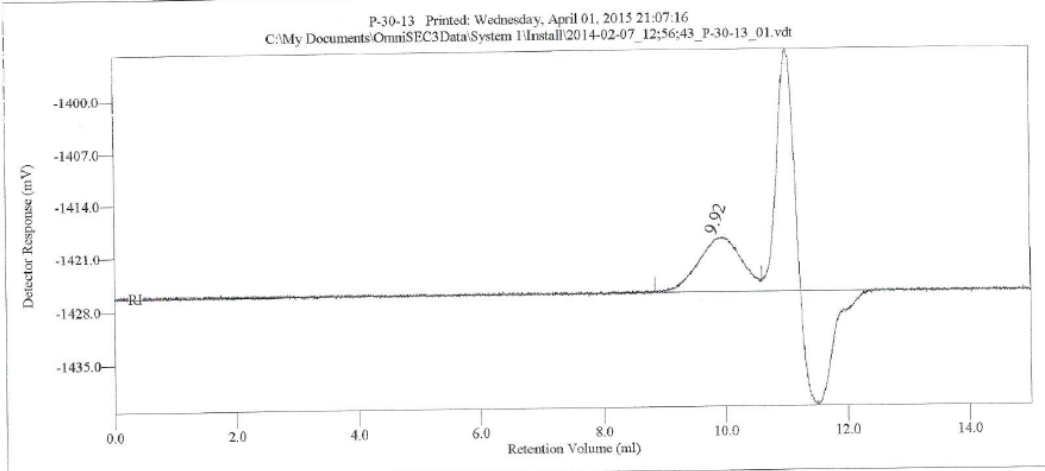
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	10.973
Mn - (Daltons)	183
Mw - (Daltons)	251
Mz - (Daltons)	352
Mp - (Daltons)	214
Mw / Mn	1.373
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	83
Mw 10.0% High	599
RI Area - (mVmin)	18.11
UV Area - (mVmin)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vcm
Limits File	2:30:42_P-29-13_01-2013_05_03_CAL-0001-0000.lim
Date Acquired	Feb 07, 2014 - 12:30:42
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210



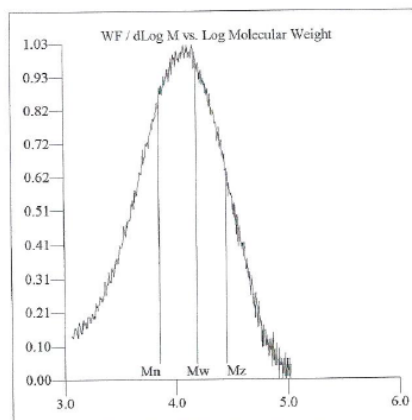
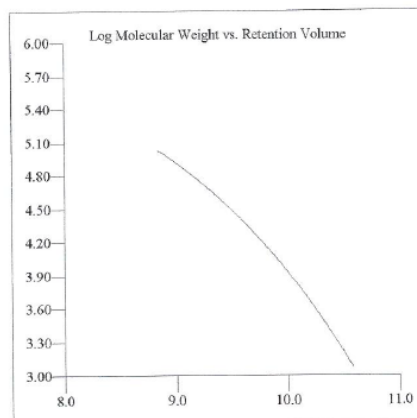
Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 2-(3-metoxifenil).



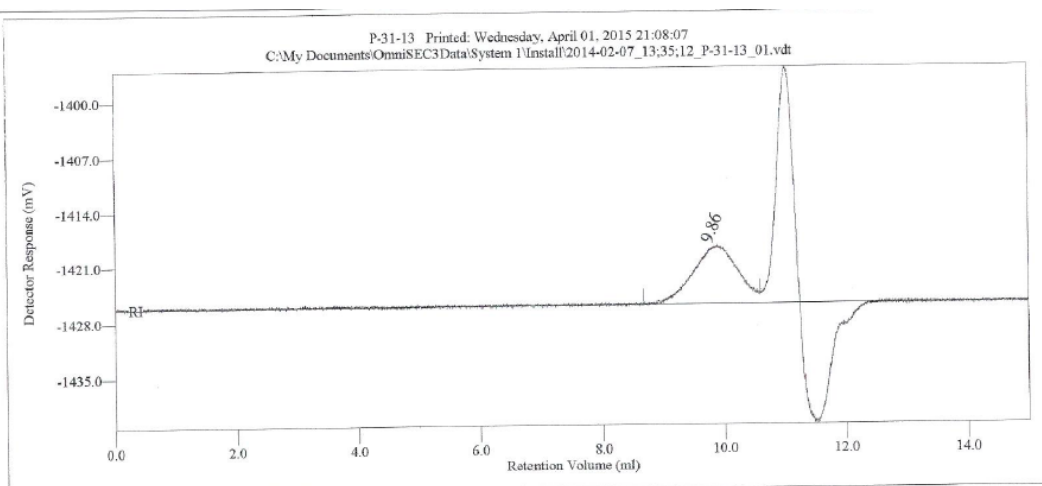
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	9.917
Mn - (Daltons)	7,154
Mw - (Daltons)	15,536
Mz - (Daltons)	28,379
Mp - (Daltons)	10,726
Mw / Mn	2.171
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	2,162
Mw 10.0% High	48,591
RI Area - (mvm)	5.92
UV Area - (mvm)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vcm
Limits File	2:56:43_P-30-13_01-2013_05_03_CAL-0001-0000.lim
Date Acquired	Feb 07, 2014 - 12:56:43
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210



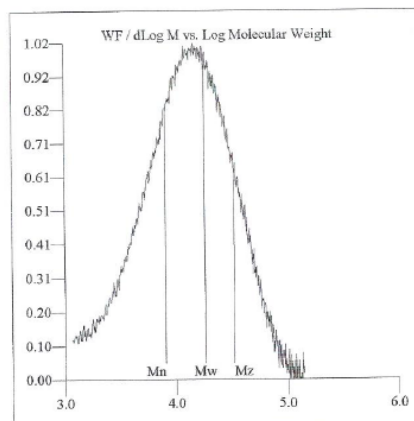
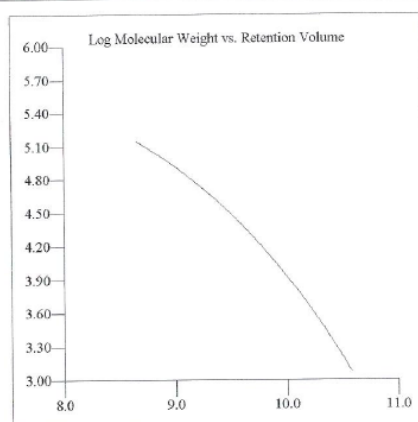
Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 2-(4-metoxfenil).



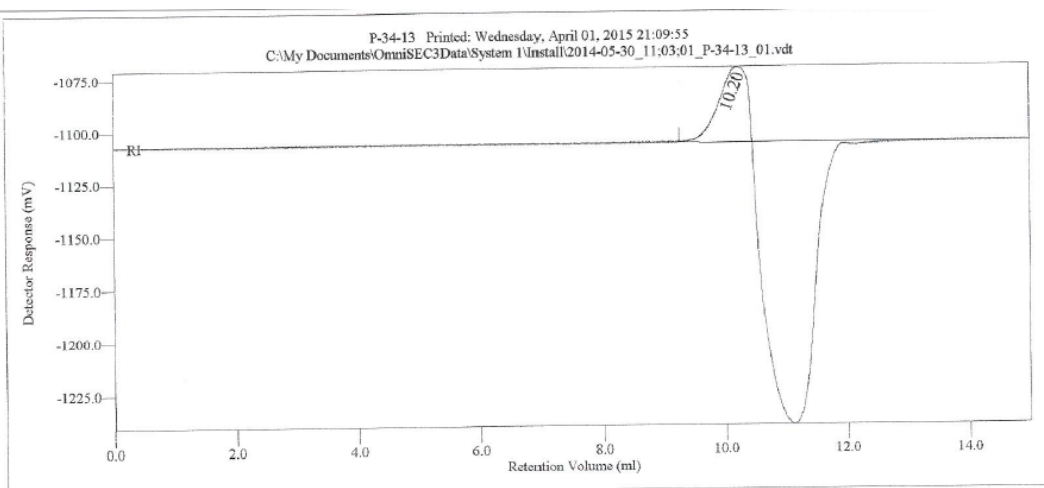
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	9.863
Mn - (Daltons)	8.116
Mw - (Daltons)	18.240
Mz - (Daltons)	33.337
Mp - (Daltons)	12.479
Mw / Mn	2.247
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	2.379
Mw 10.0% High	56.827
RI Area - (mVml)	6.11
UV Area - (mVml)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vcm
Limits File	13:35:12_P-31-13_01-2013_05_03_CAL-0001-0000.lim
Date Acquired	Feb 07, 2014 - 13:35:12
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210



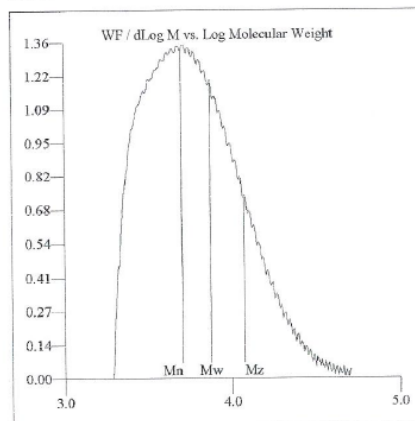
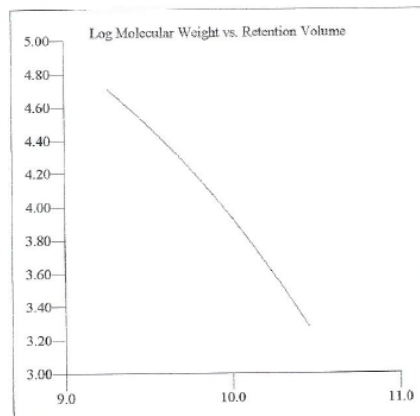
Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 3-(4-metoxifenil).



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

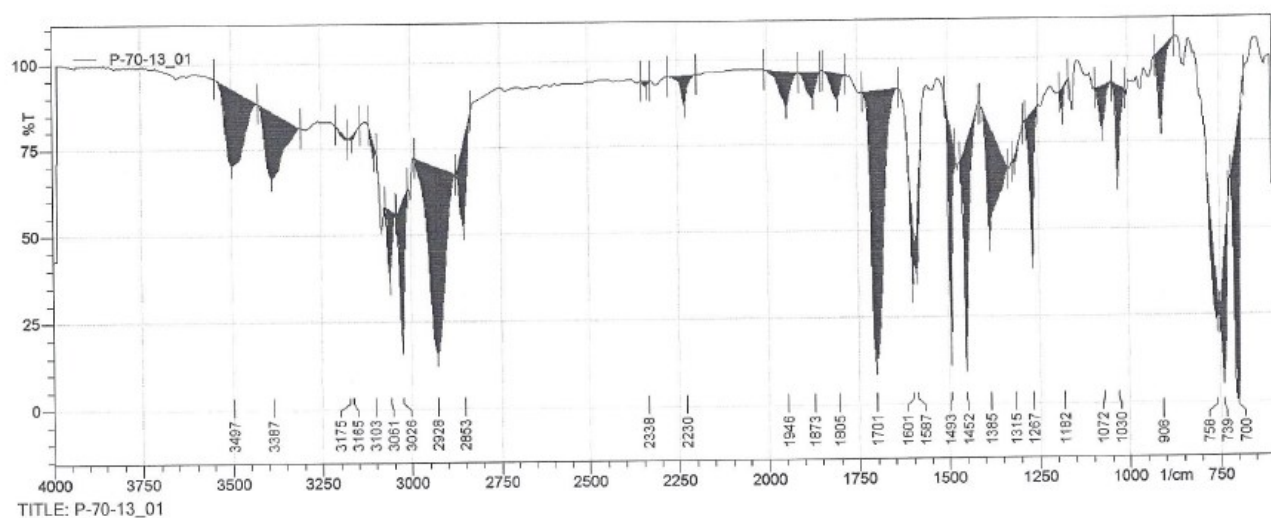
Peak RV - (ml)	10.203
Mn - (Daltons)	5,035
Mw - (Daltons)	7,429
Mz - (Daltons)	11,833
Mp - (Daltons)	4,487
Mw / Mn	1.475
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
Mw 10.0% Low	2,423
Mw 10.0% High	20,728
RI Area - (mVml)	19.30
UV Area - (mVml)	0.00

Annotation	
Method File	2014_08_12_Cal-0000.vcm
Limits File	11:03:01_P-34-13_01-2012_01_24_Cal-0012-0000.lim
Date Acquired	May 30, 2014 - 11:03:01
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	Phenogel 5m Linear
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	30.0
Column Temp. - (deg C)	30.0
OmniSEC Build Number	210

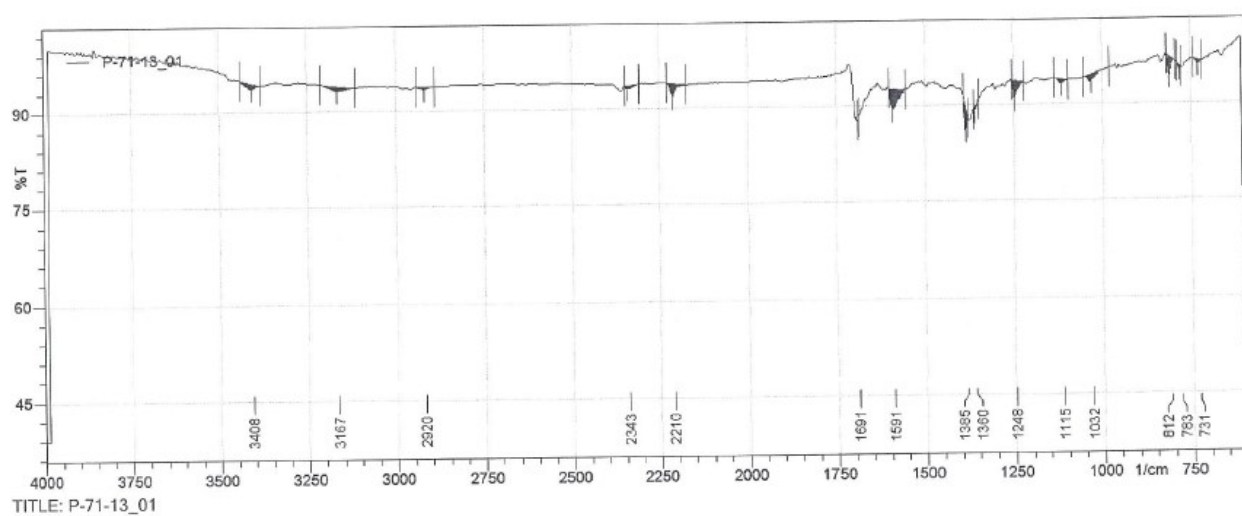


Eluição do copolímero TSE-ST em GPC, sendo R 4-(4-metoxfenil).

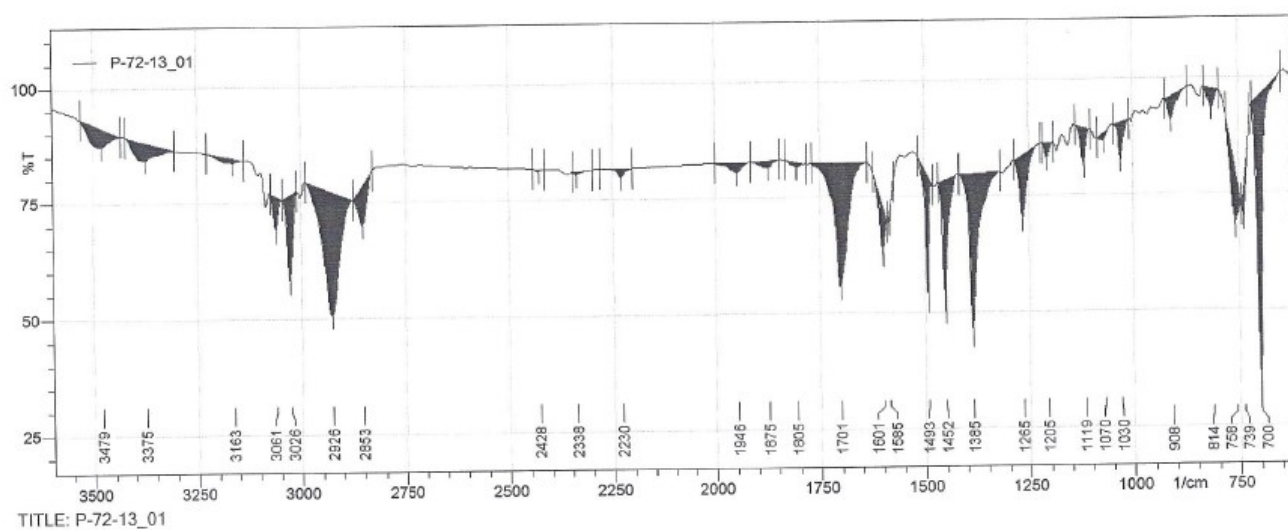
II. D. Espectro de Infravermelho



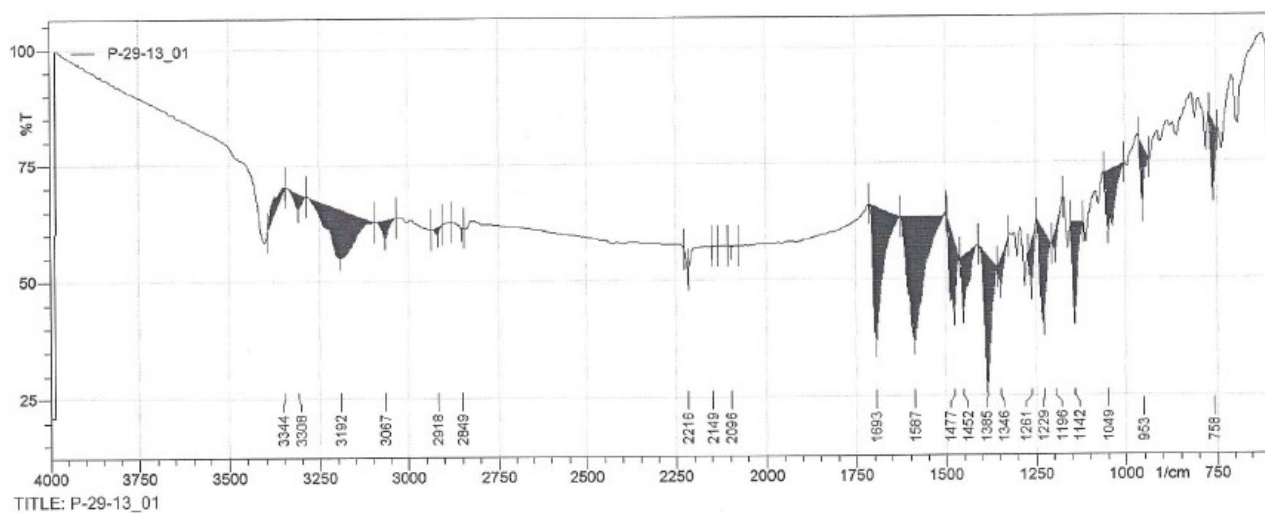
Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,3 dimetilfenil.



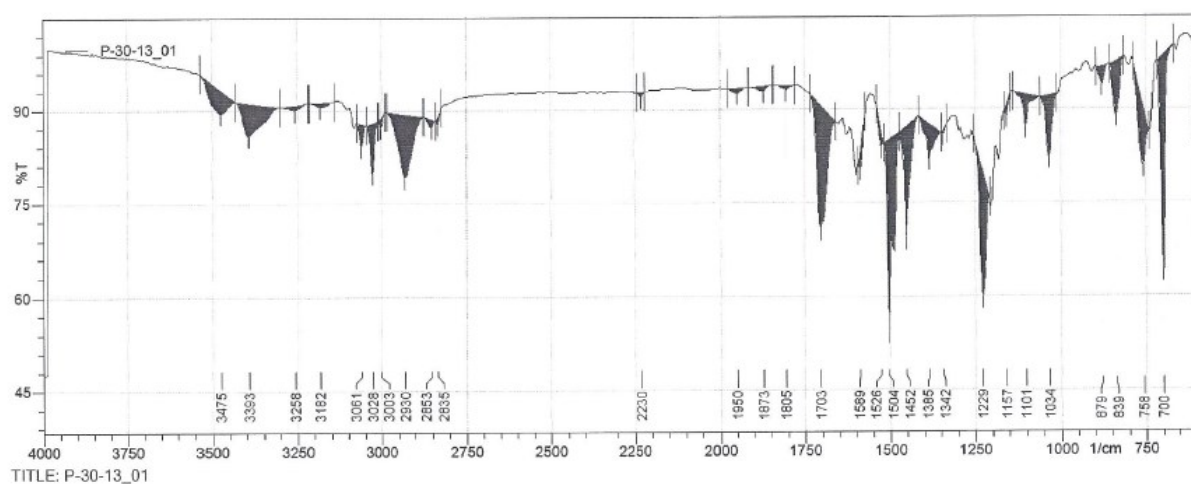
Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,4 dimetilfenil.



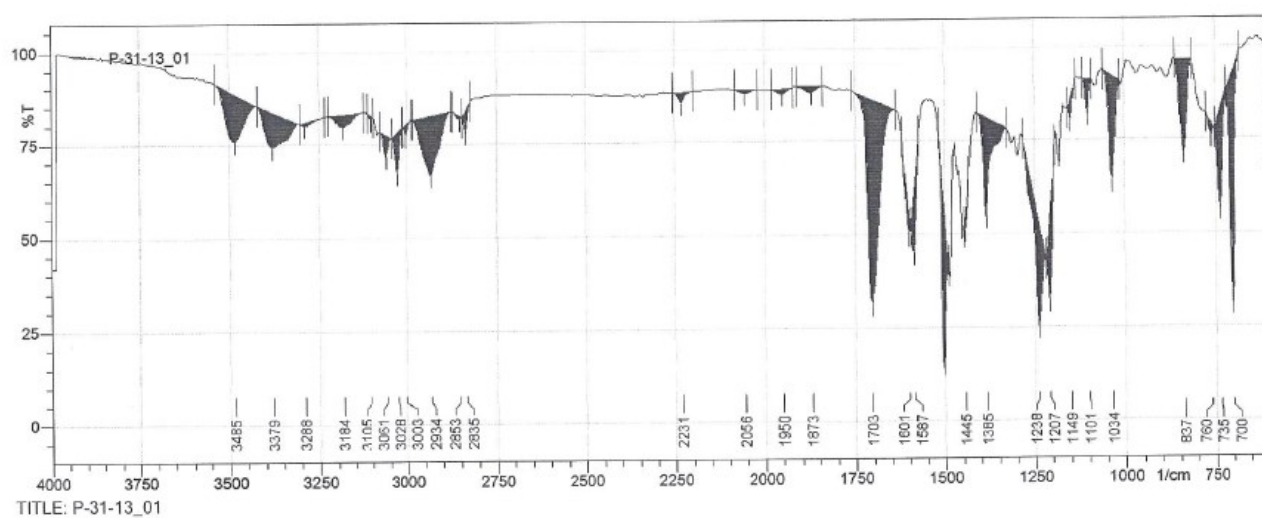
Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,5 dimetilfenil.



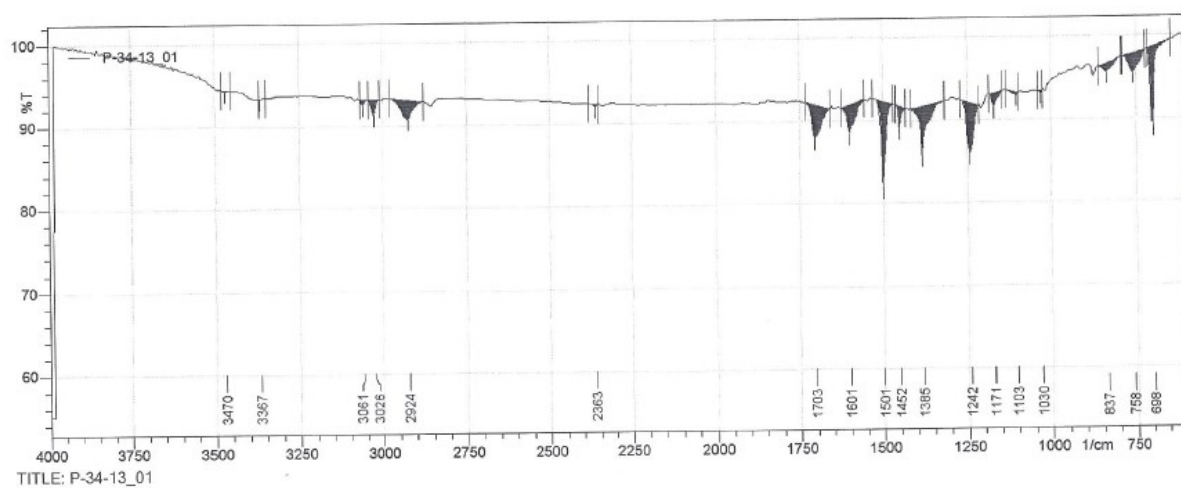
Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(3-metoxifenil).



Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(4-metoxifenil).

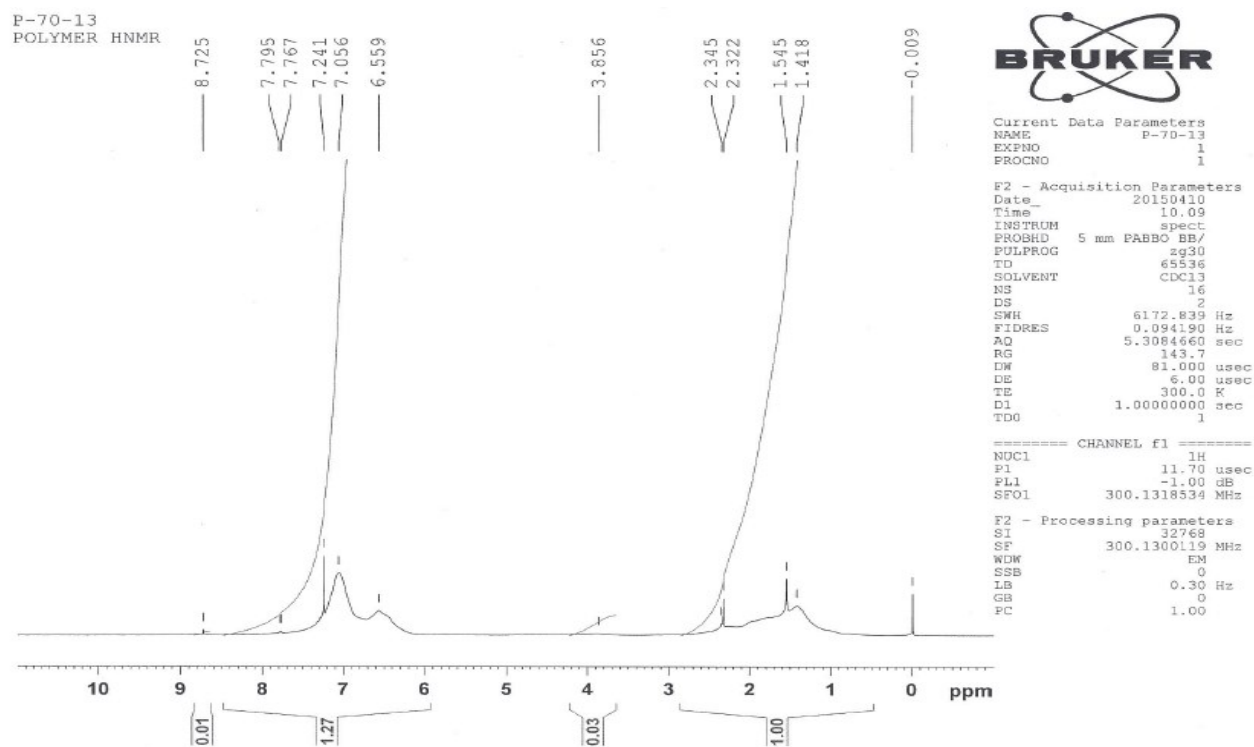


Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 3-(4-metoxifenil).

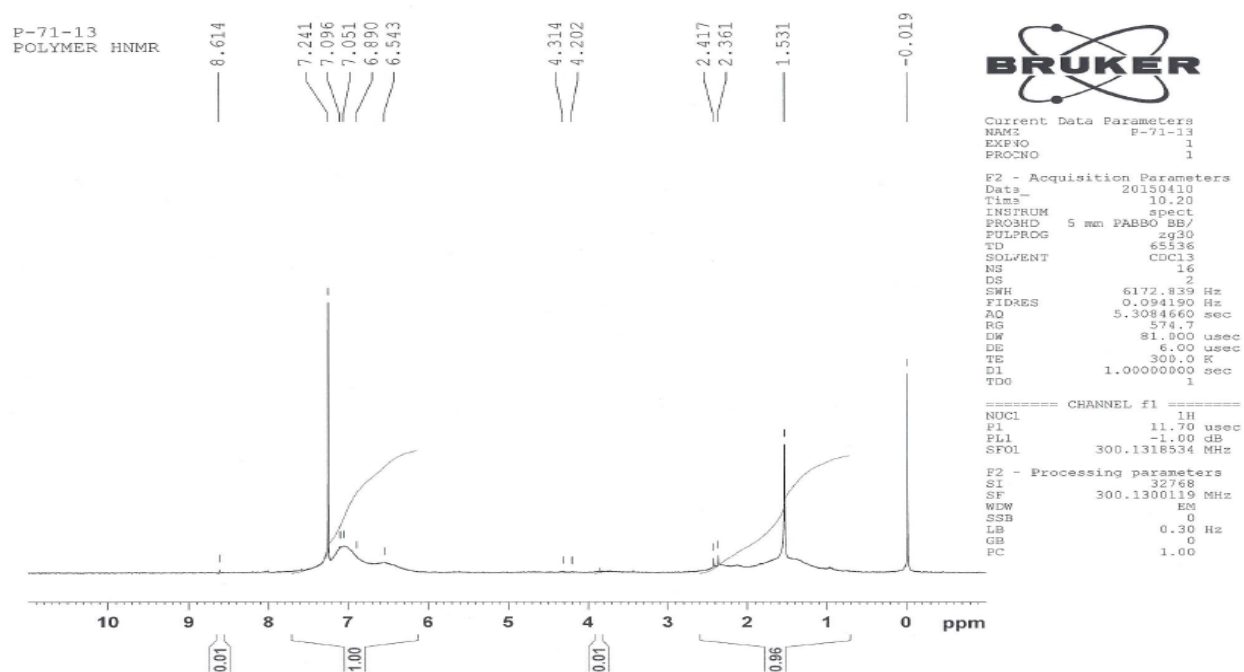


Espectro do copolímero TSE-ST, sendo R = 4-(4-metoxifenil).

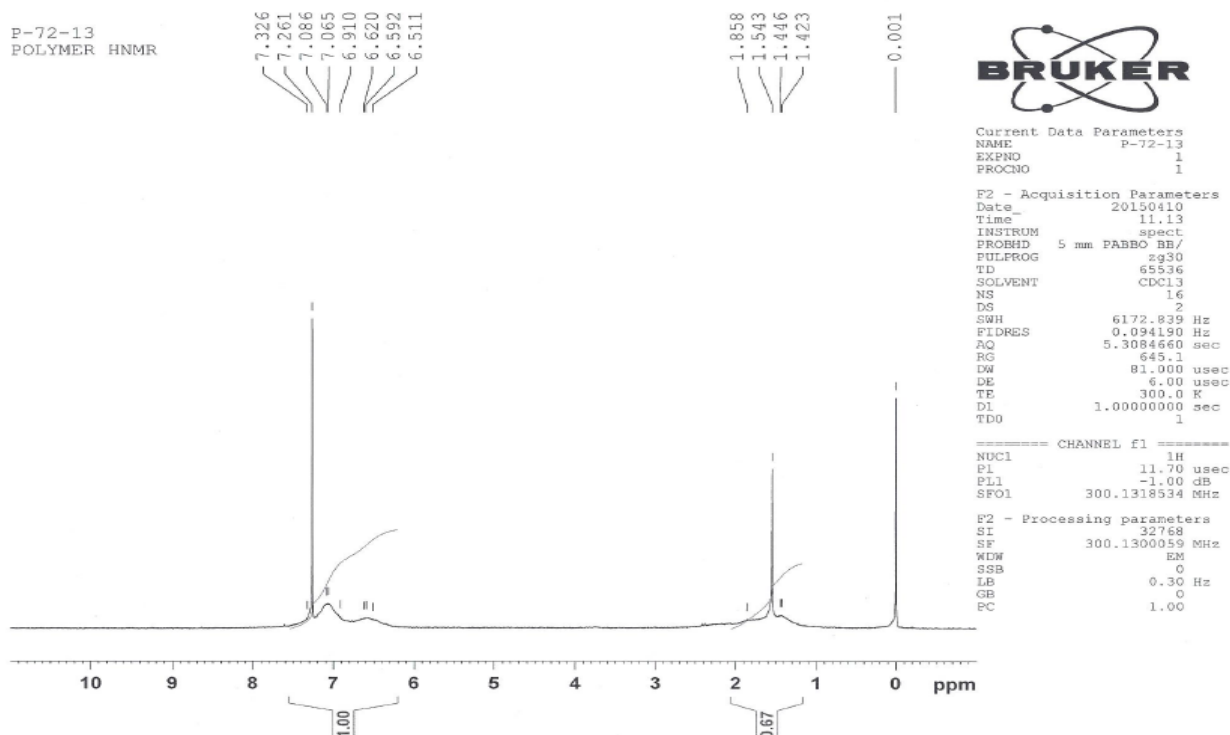
II. E. Espectro de ^1H -NMR



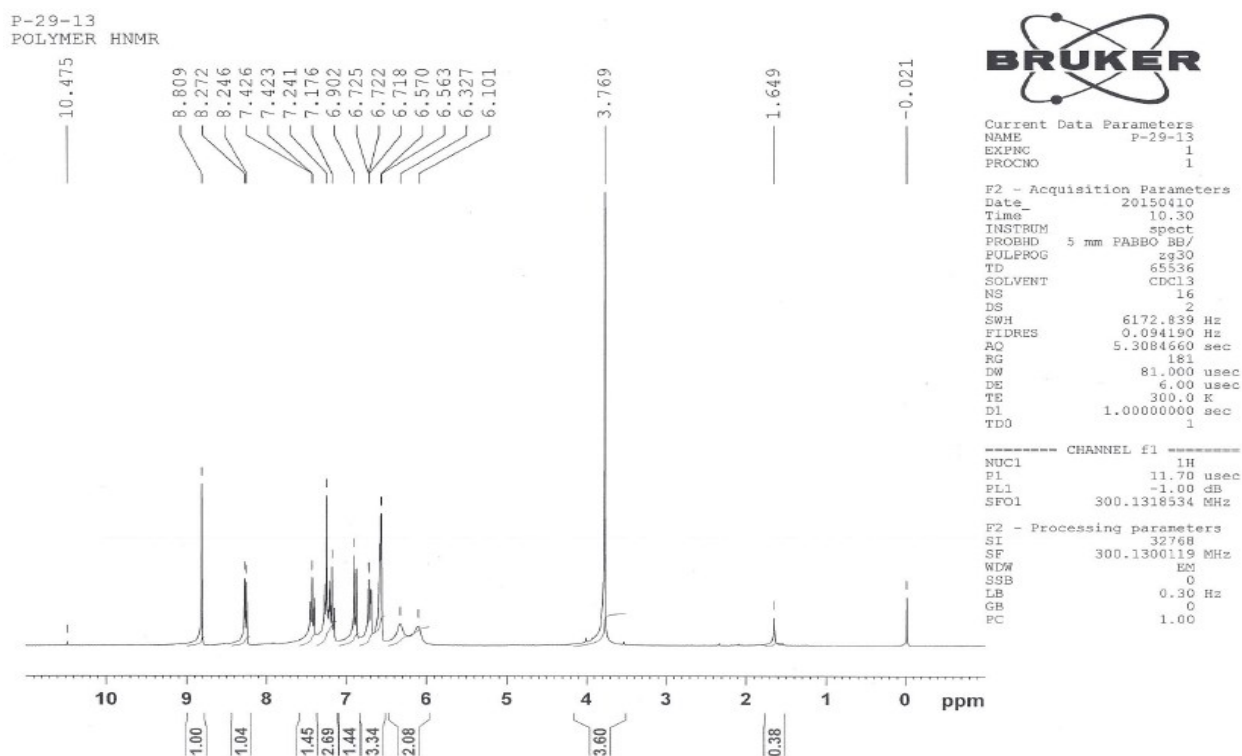
Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,3-dimetilfenil.



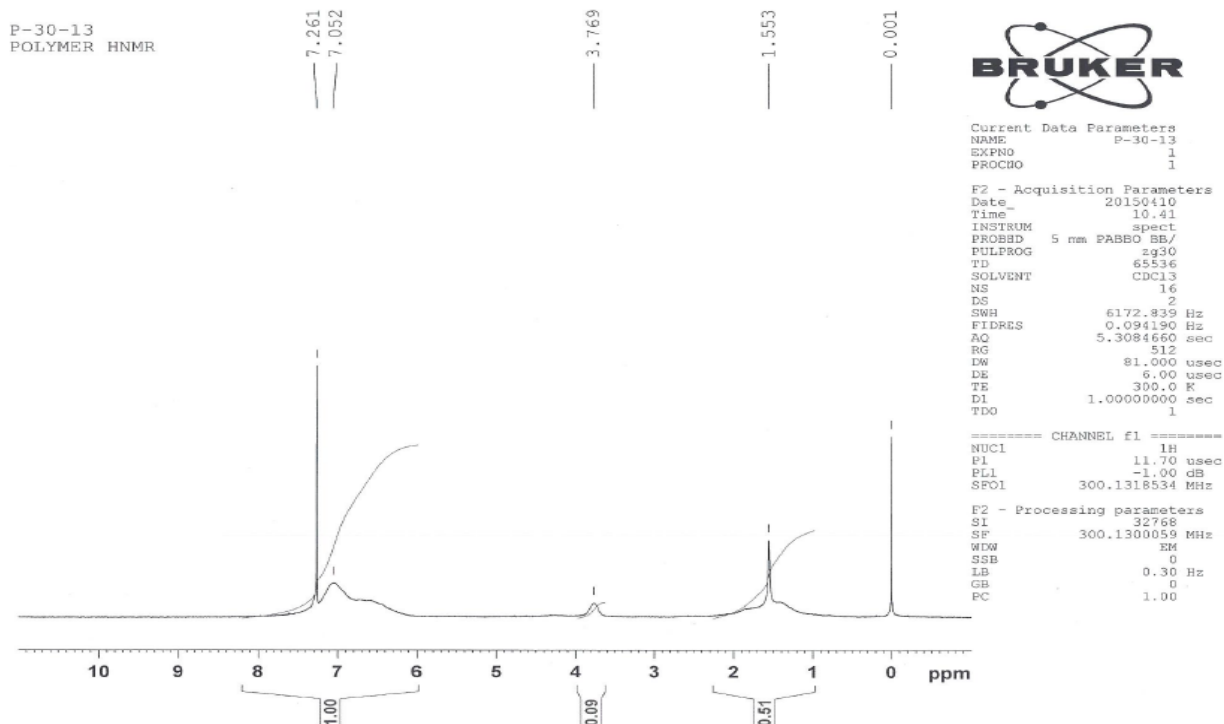
Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,4-dimetilfenil.



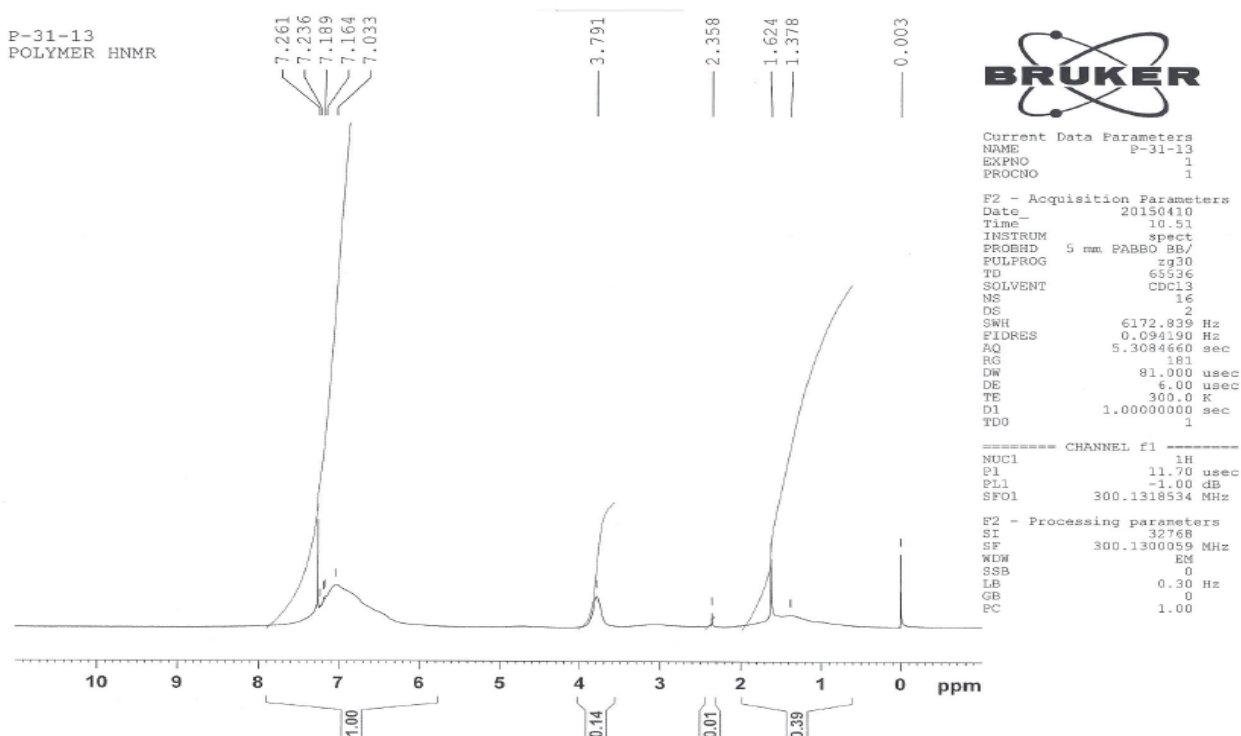
Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,5-dimetilfenil.



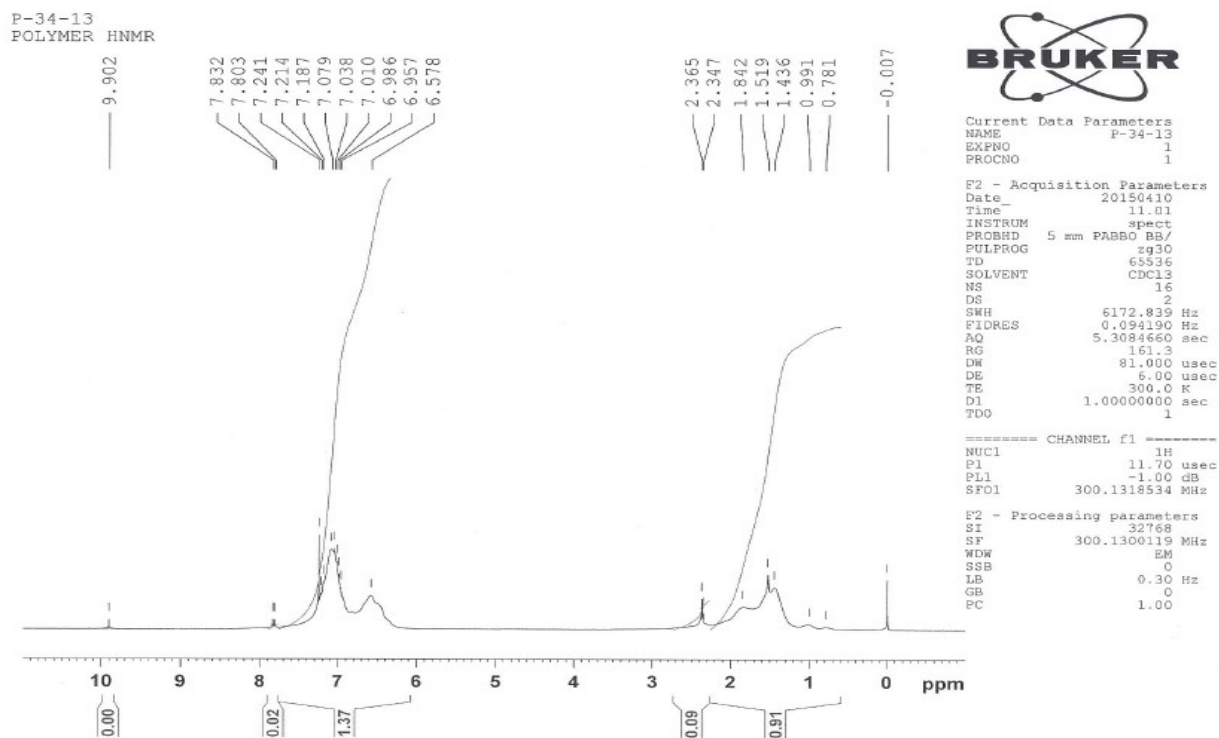
Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(3-metoxifenil).



Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 2-(4-metoxfenil).

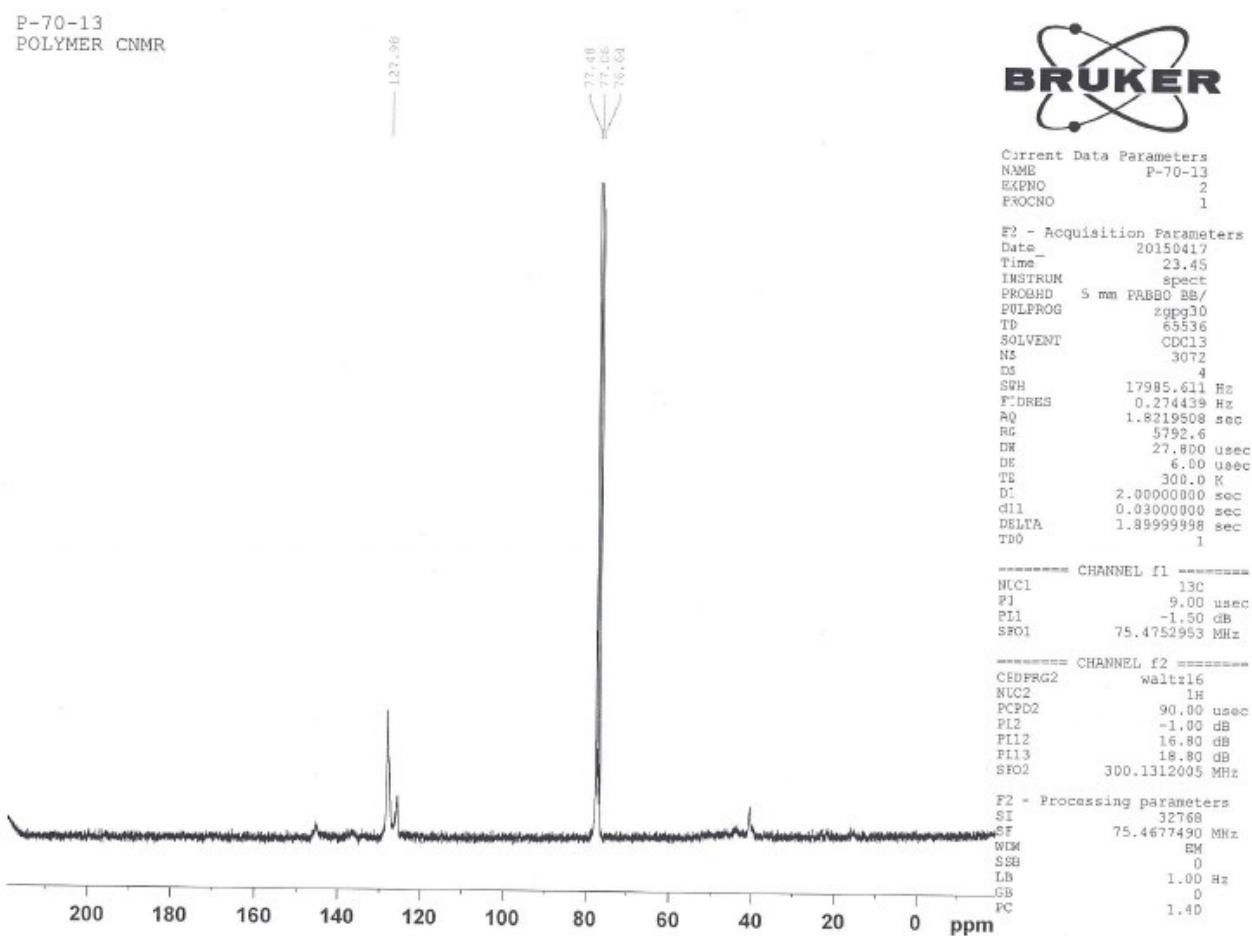


Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 3-(4-metoxfenil).



Espectro de ^1H -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 4-(4-metoxifenil).

II. F. Espectro de ^{13}C -NMR do copolímero



Espectro de ^{13}C -NMR do copolímero TSE-ST, sendo R = 2,3-dimetilfenil.