

# Síntese, caracterização e propriedades térmicas de copolímeros NBE/NBD via ring-opening metathesis polymerization (ROMP)

Valdemiro P. Carvalho Jr (PG)<sup>1</sup>, Camila Palombo Ferraz<sup>1</sup>, Benedito S. Lima-Neto (PQ)<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP.

\*benedito@iqsc.usp.br

ROMP, Metátese, Rutênio, Polimerização

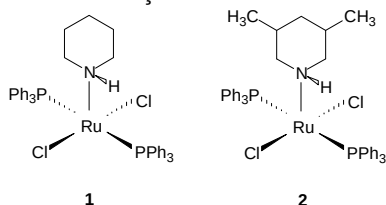
## Introdução

Copolímeros e blendas têm sido utilizados com frequência para sintonizar as propriedades de um material entre os dos homopolímeros correspondentes. ROMP emergiu como um método poderoso e amplamente aplicável para a síntese de novos materiais macromoleculares [1] e obtenção de muitos polímeros anteriormente indisponíveis com técnicas de síntese padrão. Os avanços do campo tem tornado a ROMP uma ferramenta versátil para a preparação de copolímeros com baixos índices de polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) [1].

Neste trabalho apresentamos a preparação de copolímeros NBE/NBD variando a composição de NBD usando os complexos  $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$  (**1**) e  $[RuCl_2(PPh_3)_2(Me_2pip)]$  (**2**) como pré-catalisadores, focando-se na influência dos dois diferentes monômeros, onde o NBE forma uma cadeia linear e NBD como um agente cross-linking.

## Resultados e Discussão

As polimerizações de NBE e NBD utilizando os pré-catalisadores **1** e **2** foram investigadas em  $CHCl_3$ . Polímeros foram obtidos com bons rendimentos nas condições examinadas.



Os RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$  para o homopolímero NBE e os copolímeros NBE/NBD obtidos através de **1** e **2** são consistentes com os dados previamente relatados para polímeros de NBE e NBD preparados via ROMP [1].

A polidispersidade dos polímeros sintetizados via ROMP estão relacionadas com a eficiência da propagação e da iniciação. Na polimerização de NBE com os pré-catalisadores **1** e **2**, a solução fica muito viscosa dentro de 1-2 minutos. O rápido aumento da viscosidade indica que a polimerização possui uma alta velocidade de propagação. O homopolímero NBE resultante ( $[NBE]/[Ru] = 5000$ ) possui um  $M_w/M_n$  de 1,43 e 1,52, usando **1** e **2**, respectivamente. O valor alto de  $M_w/M_n$  indica que a propagação se inicia antes da completa etapa de iniciação do monômero NBE. Quando norbornadieno (NBD) ( $[NBD]/[Ru] = 500$ ) foi misturado a NBE ( $[NBE]/[Ru] = 5.000$ ) ocorreu uma

diminuição nos valores de  $M_w/M_n$  dos copolímeros NBE<sub>5000</sub>/NBD<sub>500</sub> para 1,38 e 1,43, usando **1** e **2**, respectivamente. Com o aumento do valor de n na composição NBE<sub>5000</sub>/NBD<sub>n</sub>, o  $M_w/M_n$  dos copolímeros NBE<sub>5000</sub>/NBD<sub>n</sub> diminuiu gradualmente de 1,43 (n = 0) para 1,38 (n = 500), 1,35 (n = 1.000), 1,29 (n = 1.500) e 1,26 (n = 2.000) usando **1** e de 1,52 (n = 0) para 1,43 (n = 500), 1,37 (n = 1.000), 1,36 (n = 1.500) e 1,31 (n = 2.000) usando **2**.

A estabilidade térmica dos copolímeros foi avaliada por TGA e as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) foram estimadas a partir do DSC e DMA. As consequências da eficiência de cura através da polimerização com diferentes composições NBE<sub>5000</sub>/NBD<sub>n</sub> usando **1** e **2** foram examinadas. Assim, como esperado, a  $T_g$  dos copolímeros aumentou com o aumento da concentração do agente cross-linking (NBD).

O aparecimento de cross-linking introduzidos pela adição de NBD proporciona um melhor empacotamento de todos os fragmentos de cadeia e contribui para o leve aumento do módulo de armazenamento vítreo. Este fenômeno está relacionado ao volume livre dos segmentos de cadeia, o qual diminui com o aumento da densidade de cross-linking, diminuindo assim a capacidade do polímero se mover em várias direções.

## Conclusões

Conclui-se que é possível manipular a polidispersidade e as propriedades térmicas deste material utilizando-se um monômero menos tensionado e que possa proporcionar a reação de cross-linking (NBD) no copolímero no momento da reação de ROMP, obtendo-se um material com as propriedades diferenciadas. Portanto, os novos copolímeros sintetizados através de com uma combinação de diferentes razões NBE/NBD, apresentaram um aumento na resistência do material devido à rede polimérica, além de um material com cadeias mais uniformes.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP (Proc. 06/57577-4).

<sup>1</sup> Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, 1997.