UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Desenvolvimento de novas combinações monômero -
catalisador para a produção de polímeros via ROMP.**

Marcela Portes de Castro

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São
Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto.

Colaborador: Prof. Dr. Martin M. Thuo.

(Materials Science and Engineering - Iowa State University)

São Carlos, Junho de 2016.

Marcela Portes de Castro

Desenvolvimento de novas combinações monômero - catalisador para a produção de polímeros via ROMP

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São
Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto.

Colaborador: Prof. Dr. Martin M. Thuo.

(Materials Science and Engineering - Iowa State University)

São Carlos, Junho de 2016

DEDICATÓRIA

É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder tudo, do que permanecer estático, como os pobres de espírito, que não lutam, mas também não vencem, que não conhecem a dor da derrota, nem a glória de ressurgir dos escombros. Esses pobres de espírito, ao final de sua jornada na terra não agradecem a Deus por terem vivido, mas desculpam-se perante ele, por terem apenas passado pela vida.

Bob Marley

A **Deus** que sempre esteve ao meu lado, guiando meu caminho, iluminando minha jornada e fortalecendo a minha fé para chegar até aqui.

Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.

Bertrand Russell

Aos meus pais **Carlos e Terezinha** e aos meus irmãos **Vinicius e Filipe**, por todo apoio oferecido durante a busca desse sonho, por acreditarem em mim, por serem meu alicerce, meu refúgio. Essa conquista é nossa!

A minha Família **Portes e Castro**, o melhor de mim, quão grandiosa e grata sou por ter vocês em minha vida.
Obrigado por tudo.

Amo vocês!

Ninguém é tão sábio que nada tenha para aprender, nem tão tolo que nada tenha para ensinar.

Blaise Pascal

Ao professor **Benedito dos Santos Lima Neto** pela orientação e confiança, e pelo apoio durante a realização deste trabalho, por compartilhar o seu conhecimento.

Ao professor **Martin M. Thuo** pela oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa e pelos aprendizados que vão muito além da ciência.

Por acreditar em meu trabalho.

To Professor **Martin M. Thuo** for the opportunity to join in their research group and all learnings that go far beyond the science.

To trust in my work.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Aos professores Douglas (*in memoriam*) e Daniel, pelo convívio e por todo aprendizado.
- ✓ A Virginia e a professora Ana Plepis, por todos os ensinamentos e acolhimento que tive ao bater em suas portas.
- ✓ Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação, da Vigilância, técnicos do CAQUI, pessoal da biblioteca e em especial a Veroneide e Claudia, todos sempre cordiais e dispostos a ajudar.
- ✓ Ao técnico e grande amigo Thiago por toda paciência, dedicação e disponibilidade em ajudar. Esses cinco anos de jornada até aqui teriam sido mais árduos sem o seu apoio. “ Agora você já pode ir embora ” – Toda felicidade que você merece meu amigo.
- ✓ Cinco anos de caminhada nos quais pude acompanhar a chegada, o retorno e a saída de muitos no laboratório de Inorgânica e Analítica. A todos que tive o prazer do convívio diário, pelos cafés compartilhados, pelos momentos de descontração e conhecimentos. Meu muito obrigada. Foi um prazer dividir meu dia com vocês.
- ✓ Aos companheiros Life Long. Pelos momentos de corrida, descontração e diversão.
- ✓ Aos amigos de Ames por terem feito parte de um período único e especial em minha vida. Ao Augusto por mesmo depois desse período ter permanecido nela, por ser companheiro, amigo, e por estar sempre do meu lado me apoiando e cuidando de mim.
- ✓ To all friends of MSE group in Ames, per receive me in your group, share all learnings with me and make me fell in home. Thanks

Resumo

Polímeros com diferentes características foram sintetizados a partir da polimerização por abertura de anel (*Ring Opening Metathesis Polymerization*-ROMP) de três diferentes monômeros de norborneno (NBE) derivados com triglicerídeos ou monoglicerídeos oriundos de óleos de mamona e de soja: Norbornenyl-functionalized castor oil (NCO), Norbornenyl-functionalized castor oil alcohol (NCA) e o novo Norbornenyl-functionalized epoxized soybean oil (NESBO). Utilizou-se como precursores catalíticos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, amina = peridroazepina e piperidina, e catalisadores de Grubbs (1ª e 2ª geração). Foram investigados os efeitos da estrutura do monômero e do catalisador no processo de polimerização, bem como as propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros resultantes. Através da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (NMR- ^1H) foi determinado o número de sítios ativos (unidades de norborneno) por cadeia de ácido graxo em cada monômero: 1,8 em NCO, 2,6 em NCA e 4.5 em NESBO. O número de unidades monoméricas, assim como a viscosidade de cada monômero, desempenha um papel importante no controle da iniciação e propagação do processo de polimerização e nas propriedades finais dos polímeros obtidos. Os complexos do tipo Ru-amina, produziram materiais poliméricos similares aos obtidos com o catalisador de 1º Grubbs. Foram realizados estudos para otimizar as condições experimentais nas reações de ROMP, através da análise das estabilidades térmicas dos polímeros obtidos constatou-se a influência das variáveis tipo de catalisador, concentração de catalisador, tempo de reação, número de NBE por estrutura do monômero e a influência da adição de ácido na atividade catalítica dos complexos. Os valores de transição vítreas foram determinados através de DSC, o monômero de partida mostrou uma influência mais significativa sobre o valor de T_g dos polímeros obtidos do que o tipo de catalisador utilizado. Os estudos mecânicos dos materiais resultantes indicaram que foram obtidos desde materiais borrachosos a rígidos alterando a natureza do monômero e o tipo de catalisador utilizado e não foi possível estabelecer uma correlação entre as densidades de reticulação e a quantidade de anéis NBE da estrutura, nas condições analisadas. A cinética do processo de cura foi acompanhada através da ROMP induzida por temperatura, sob diferentes condições de frequência angular, temperatura e tempo.

ABSTRACT

Polymers with different characteristics were synthesized from the ring opening polymerization (ROMP) of three different monomers of norbornene (NBE) derived with triglycerides or monoglycerides from castor and soybean oils: Norbornene-functionalized castor oil (NCO), Norbornene-functionalized alcohol castor oil (NCA) and the new Norbornene-functionalized epoxidized soybean oil (NESBO). It was used, as catalyst precursors, complexes of the type $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amine})]$, amine = perhydroazepine and piperidine and the catalyst Grubbs (1st and 2nd generation). The effects of the structure of the monomer and catalyst in the polymerization process, as well as the thermal and mechanical properties of the resulting polymers, were investigated. Through the nuclear magnetic resonance of proton (^1H -NMR), it was determined the number of active sites (norbornene units) per chain of fatty acid in each monomer: 1.8 to NCO, 2.6 to NCA and 4.5 to NESBO. The number of monomeric units (active sites for ROMP), as well as the viscosity of each monomer plays an important role in controlling the initiation and propagation of polymerization and the final properties of the polymers obtained. The Ru-amine complex type, produced polymeric materials similar to those obtained with Grubbs catalyst 1st. Studies were performed to optimize the experimental conditions in ROMP reactions, through analysis of the thermal stabilities of the obtained polymers was found to influence the variables: type of catalyst, catalyst concentration, reaction time, number of NBE in structure of the monomer and influence of acid addition on the catalytic activity of the complex. The glass transition values were determined by DSC, the starting monomer showed a more significant influence over the T_g value of all the obtained polymers compared to the all used catalysts. The mechanical studies of the resulting materials indicated that rubbery and rigid materials were obtained, by changing the nature of the monomer and type of catalyst, although it was not possible to determine a correlation between the crosslinking densities and the quantity of NBE rings of the structure for the analyzed conditions. The kinetic for the cure process was followed through the induced ROMP by temperature under different conditions of angular frequencies, temperature, and time.

LISTA DE ABREVIações

DCPD – Dicyclopentadiene (Diciclopentadieno)

DMA – Análises dinâmico mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

ESBO – Epoxidized Soybean Oil (Triglicerídeo de soja epoxidado)

G1 – Grubbs catalyst 1st generation (Catalisador de grubbs de primeira geração)

G2 – Grubbs catalyst 2nd generation (Catalisador de grubbs de segunda geração)

LAH – Lithium aluminum hydride (Hidreto de lítio alumínio)

ROMP – *Ring Opening Metathesis Polymerization* – Polimerização via metátese de abertura de anel.

NBE – Norborneno

NBE-Ac – Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene 2-carboxylic acid (5-norborneno-2 ácido carboxílico)

NBE-Cl – Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carbonyl chloride (5-norborneno-2 cloreto de carbonilo)

NCA – Norbornenyl-functionalized castor oil alcohol (Norborneno funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de mamona)

NCO – Norbornenyl-functionalized castor oil (Norborneno funcionalizado com triglicerídeo de mamona)

NESBO – Norbornenyl-functionalized epoxidized soybean oil (Norborneno funcionalizado com triglicerídeo de soja)

NMR-¹H – Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio

NMSA – Norbornenyl-functionalized fatty alcohols derived from soybean oil (Norborneno funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de soja)

PIP – [RuCl₂(PPh₃)₂(amina)], onde amina = Piperidina

PEP – [RuCl₂(PPh₃)₂(amine)], onde amina = Perhydro azepina

TEA – Triethylamine (Trietilamina)

TG – Análises Termogravimétrica

T_5 – Temperatura de 5% de perda de massa

T_{10} – Temperatura de 10% de perda de massa

T_{50} – Temperatura de 50% de perda de massa

$T_{\max}$ – Temperatura onde a velocidade de degradação é máxima.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um triglicerídeo de óleo vegetal onde R ₁ , R ₂ e R ₃ representam diferentes cadeias de ácidos graxos.	12
Figura 2 - Arbusto e semente da mamona.	16
Figura 3 - Sítios reativos na estrutura dos triglicerídeos	17
Figura 4 - Catalisadores de Grubbs mais utilizados em reações de metátese.....	21
Figura 5 - Pré-catalisadores do tipo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (amina)], onde amina = peridrozepina (PEP) ou piperidina (PIP).	23
Figura 6 - Imagem dos três monômeros obtidos através da funcionalização dos óleos vegetais de soja (NESBO) e de mamona (NCA e NCO).....	31
Figura 7 - Espectro de RMN ¹ H do monômero NBE-Cl.	38
Figura 8 - (a): Estruturas representativas do óleo de mamona e dos monômeros NCA e NCO (b): Espectros RMN ¹ H do óleo de mamona e dos monômeros NCA e NCO.	39
Figura 9 - (a): Estrutura representativa dos monômeros NBE-Ac, ESBO e NESBO (b): Espectros RMN ¹ H do NBE-Ac, ESBO e NESBO.	41
Figura 10 - Materiais obtidos com o monômero NESBO com diferentes concentrações do catalisador G1 e PEP.	44
Figura 11 - Curva TG para o poliNCA utilizando o catalisador G1 na concentração 0.125% m/m, obtida entre 25 °C até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante.....	46
Figura 12 - Curvas TG dos poliNCA obtidos com os quatro catalisadores utilizados (PEP, PIP, G1 e G2) na concentração de 0.125% m/m, obtidas entre 25 °C até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ em atmosfera oxidante.	47
Figura 13 - Variação de (a)T ₁₀ e (b)T ₅₀ com a concentração de catalisador para os poliNCA.	50
Figura 14 - Variação de T _{max} com o aumento da concentração de catalisador para os poliNCA.	52
Figura 15 - Curvas TG para os poliNCA obtidos com os catalisadores G1(a) e PEP (b) nas concentrações de 2% e 0.125% m/m nos tempos de reação de 2 e 24 horas.	53
Figura 16 - Curvas TG e DTG para o poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidos com o pré-catalisador PEP na concentração de 1% m/m.	55

Figura 17 - (a): Variação dos valores de T_{10} com o aumento do número de anéis de norborneno em cada monômero para os catalisadores G1 e PEP na maior e na menor concentração utilizada. (b): Variação do delta dos valores de T_{10} (ΔT_{10}) com o aumento do número de anéis de NBE na estrutura de cada monômero para a variação da concentração dos catalisadores G1 e PEP.	57
Figura 18 - Curvas de TG e DTG para os sistemas poliméricos na presença (curvas em preto) e na ausência de ácido (curvas em vermelho).....	60
Figura 19 - O mecanismo determinado para a perda da ligante fosfina da espécie metal carbeno para formação do intermediário com 14é.	61
Figura 20 - Curvas TG e DTG para os copolímeros contendo de 0 a 100% em massa de NCO com intervalos de 20% em massa de NCA	62
Figura 21 - Curvas DSC das amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa obtidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	67
Figura 22 - Curvas DSC das amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa a taxa de aquecimento de 1° C.min ⁻¹	68
Figura 23 - Corpo de prova preparado a partir do monômero NCA com o catalisador PEP na concentração de 2% em massa.	73
Figura 24 - O módulo de armazenamento (E') e as curvas $\tan \delta$ como uma função da temperatura para amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G2, G1 e PEP na concentração de 2 % em massa.	74
Figura 25 - módulo de armazenamento (E') e as curvas $\tan \delta$ como uma função da temperatura para amostras de PoliNCA, PoliNCO e PoliNESBO obtidas com o catalisador PEP na concentração de 2 % em massa.....	76
Figura 26 - (a) Módulo de armazenamento (G') e (b) módulo de perda (G'') em função da frequência angular para NCA com três diferentes concentrações de PEP e catalisador G1 (0,0625% m/m, 0,125% m/m e 0,250% m/m).....	81
Figura 27 - Variação do complexo de viscosidade $ \eta^* $ com a variação da frequência angular para o poliNCA produzido com a gama de concentrações dos catalisadores PEP e G1.	82

Figura 28 - Variação dos módulos G' e G'' (a) e da viscosidade complexa $ \eta^* $ (b) com a variação da frequência angular para uma gama de concentrações dos catalisadores PEP e G1 para o poliNESBO.	83
Figura 29 - Dependência dos módulos G' (a) e G'' (b) com a variação da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nas frequências angulares constantes de 50 e $100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	84
Figura 30 - Dependência do complexo da viscosidade $ \eta^* $ com a variação da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nas frequências angulares constantes de 50 e $100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	86
Figura 31 - Variação dos módulos G' e G'' com o aumento da temperatura na frequência angular de $100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	87
Figura 32 - Dependência da temperatura da tangente de perda, $\tan \delta$, em diferentes frequências de angulares constante.....	88
Figura 33 - Dependência dos módulos G' (a) e G'' (b) com o aumento da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em diferentes frequências angulares constantes.....	89
Figura 34 - (a) Dependência da viscosidade complexa $ \eta^* $ do poliNESBO com a variação da frequência angular e temperatura e (b) intercruzamento dos módulos G' e G'' com a variação da temperatura nas frequências angulares 2.5 e $10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	90
Figura 35 - Dependência da temperatura da tangente de perda, $\tan \delta$ em diferentes frequências de angulares constante.....	92
Figura 36 - Dependência do modulo G' com o tempo em diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	93
Figura 37- Dependência do $ \eta^* $ com o tempo em diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	94
Figura 38 - Dependência dos módulos G' e G'' com o tempo em diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Numero de insaturações e a composição de ácido graxo dos óleos vegetais mais comuns.	13
Tabela 2 - Fórmulas molecular e estruturas dos ácidos graxos.	14
Tabela 3 - Variedade de materiais obtidos a partir dos três monômeros de estudo com os catalisadores PEP, PIP e G1 em seis concentrações diferentes.	44
Tabela 4 - Temperatura na qual ocorre 5%, 10%, 50% e taxa máxima (T_{max}) de perda de massa para os poliNCA obtidos com os catalisadores G1, PEP e PIP em quatro diferentes concentrações.	49
Tabela 5 - Temperatura na qual ocorre 5%, 10%, 50% e taxa máxima (T_{max}) de perda de massa para os polímeros obtidos com os três monômeros de estudo com o catalisador PEP na concentração 1% m/m.	56
Tabela 6 - Valores da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão cristalina das amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa.	69
Tabela 7 - Valores das temperaturas de transição vitrea (T_g) e os valores máximos de $\tan \delta$ para os sistemas poliméricos estudados.	75

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Mecanismo sugerido para reações de metátese de olefinas.	19
Esquema 2 – Etapas do mecanismo de ROMP.	20
Esquema 3 - Síntese do monômero NCA a partir do óleo de mamona.....	29
Esquema 4 - Síntese do monômero NCO a partir do óleo de mamona.	30
Esquema 5 - Síntese do monômero NESBO a partir do óleo de soja completamente epoxidado.....	31
Esquema 6 - Síntese do NBE-CL através da reação do ciclopentadieno com o cloreto de acrilóila.	34
Esquema 7 - Conversão do NBE-AC em cloreto de acila através de reação com cloreto de tionila.	34
Esquema 8 - Reação de esterificação dos grupos hidroxilas para produzir o NCO.	35
Esquema 9 - Reação de redução do triglicerídeo de mamona com hidreto de lítio alumínio.....	35
Esquema 10 - Mecanismo de redução do éster utilizando hidreto de lítio alumínio.	36
Esquema 11 - Mecanismo sugerido para abertura dos anéis epóxidos do ESBO. ..	36

Sumário

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 A química dos óleos vegetais.	12
1.2 Reações de ROMP	19
2.0 PROPOSTA DE TRABALHO	23
3.0 OBJETIVOS	26
4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Materiais	27
4.2 Sínteses dos monômeros	27
4.2.1 Síntese do 5-norborneno-2 cloreto de carbonilo (NBE-Cl).	27
4.2.2 Síntese do Norborneno funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de mamona (NCA).	28
4.2.3 Síntese do norborneno funcionalizado com triglicerídeo de mamona (NCO).	29
4.2.4 Síntese do norborneno funcionalizado com triglicerídeo de soja (NESBO).	30
4.3 Sínteses dos catalisadores.	32
4.3.1 Sínteses dos complexos $[RuCl_2(PPh_3)_2(amina)]$, com peridroazepina (PEP) ou piperidina (PIP).	32
4.3.2 Liofilização do catalisador de Grubbs.....	32
4.3.3 Procedimento de polimerização (ROMP).	33
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 Sínteses dos Monômeros.	34
5.1.1. Monômeros derivados do óleo de mamona e de soja.	34
5.1.2 Caracterização dos monômeros por ressonância magnética nuclear de hidrogênio -RMN 1H	37
5.1.3. Conclusões Parciais.	42
5.2 Procedimento de ROMP.	43
5.3. Análises termogravimétrica (TG e DTG).....	44
5.3.1 Propriedades térmicas.	45
5.3.2 Influência do tipo de catalisador nas propriedades térmicas.	47
5.3.3 Influência da concentração do catalisador nas propriedades térmicas dos polímeros obtidos.	48
5.3.4 Influência do tempo de reação nas propriedades térmicas.	53
5.3.5 Influência do número de anéis de norborneno nas propriedades térmicas.	55
5.3.6 Reatividade dos catalisadores na presença de ácido.	58
5.3.7 Curvas TG para a copolimerização NCA/NCO.	62

5.3.9 Conclusões parciais.	63
5.4 Análises de DSC.....	65
5.4.1. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).	66
5.4.2 Conclusões parciais.	70
5.5. Análises de DMA	71
5.5.1 Propriedades mecânicas.....	72
5.5.2. Conclusões parciais	77
5.6 Reologia.....	78
5.6.1 Varredura da frequência angular.....	80
5.6.2 Varredura da temperatura.	84
5.6.3 Varredura do tempo.	92
5.6.4. Conclusões parciais.	95
6.0 Conclusões.....	98
7.0. Referencias	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 A química dos óleos vegetais.

Os óleos vegetais apontam como o substituinte mais promissor para o petróleo e seus derivados como matéria prima na síntese de novos materiais. Por ser uma fonte renovável que, através de uma química sustentável pode gerar produtos não-tóxicos e totalmente biodegradáveis, chamam a atenção de pesquisadores tanto na área acadêmica quanto na industrial. [1-3].

Os óleos vegetais são comumente extraídos de frutas e/ou sementes [4]. A palavra “óleo” é usada para os triglicerídeos que normalmente são líquidos em temperatura ambiente, a figura 1 ilustra uma estrutura representativa de um óleo vegetal, que é basicamente constituído por diversos triglicerídeos, estes formados entre unidades de glicerol e diferentes cadeias de ácidos graxos. [5]

Figura 1 - Estrutura de um triglicerídeo de óleo vegetal onde R_1 , R_2 e R_3 representam diferentes cadeias de ácidos graxos.

Dependendo das condições de crescimento e do tipo da planta do qual foi extraído, os diferentes óleos vegetais podem apresentar uma composição diversa

de ácidos graxos ^[6]. A composição de ácidos graxos dos óleos vegetais mais comuns está resumida na tabela 1.

Tabela 1 - Numero de insaturações e a composição de ácido graxo dos óleos vegetais mais comuns ^[6].

Óleo Vegetal	Ligações Duplas ^a	Composição de ácido graxo				
		Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Palma	1.7	42.8	4.4	40.5	10.1	----
Oliva	2.8	13.7	2.5	71.1	10.0	0.6
Canola	3.8	4.0	2.0	56.0	26.0	10.0
Milho	4.5	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2
Soja	4.6	11.0	4.0	23.4	53.3	7.8
Girassol	4.7	5.2	2.7	37.2	53.8	1.0
Linhaça	6.6	5.5	3.5	19.1	15.3	56.6

^a Número médio de ligações duplas por triglicerídeo.

Ácidos graxos nada mais são do que ácidos carboxílicos com cadeias carbônicas longas, tipicamente de 12 a 18 átomos de carbono, as quais podem ser completamente saturadas ou ter insaturações ao longo da sua estrutura, assim como podem naturalmente possuir grupos hidroxilas pendentes ou até mesmo anéis epóxidos. A maioria dos ácidos graxos são compostos de cadeias lineares com um número par de átomos de carbono e a dupla ligação na maioria desses ácidos graxos insaturados possui configuração *cis* ^[6]. As propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais são determinadas principalmente pelos ácidos graxos, isto é, o comprimento da cadeia, os números e localizações das ligações duplas nas cadeias de ácido graxo.

Através de hidrólise ou alcoólise de triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres podem ser facilmente obtidos. Os ácidos graxos são recursos renováveis valiosos para a síntese de monômeros, pois não requerem extensa modificação química antes da sua aplicação na busca por polímeros com propriedades específicas. Não

é preciso mencionar que o último argumento é uma vantagem importante, não só em termos de sustentabilidade, mas também em termos de viabilidade industrial. A abrangência da química que pode ser aplicada aos ácidos graxo é refletida sobre a grande quantidade de publicações relacionadas com a utilização de ácidos graxos na síntese de derivados [7-9]. A tabela 2 aponta os ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais.

Tabela 2 - Fórmulas molecular e estruturas dos ácidos graxos. [10]

Ácido Graxo	Fórmula	Estrutura
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$
Vernólico	$C_{18}H_{32}O_3$

Agregar valor a um recurso renovável de origem agrícola é de grande interesse nacional, preponderando a importância na economia do país que se destaca entre os maiores produtores mundiais de oleaginosas. O Brasil é considerado um dos países mais privilegiados em termos de vocação agrícola, é um dos únicos países do mundo em que é possível produzir alimento e energia sem que ocorra competição direta por área e recursos naturais [11]. Todas estas condições fazem do Brasil um país com grande capacidade para a produção de derivados de óleos vegetais para atender tanto o mercado nacional, quanto internacional.

Os óleos são, *in natura*, não são muito reativos, e necessitam modificações adicionais para serem adequados para a maioria das aplicações. A modificação química de ligações duplas e dos grupos éster dos triglicerídeos é uma estratégia poderosa e têm sido amplamente utilizadas na síntese de monômeros para as mais diversas aplicações [3, 9, 12]. Neste contexto, é de suma importância que a síntese e modificação de novos compostos ocorram de maneira eficiente, com alta produtividade e baixo custo de produção. Além disso, a preocupação global com meio ambiente impõe fatores nesta conta, como a geração de pouco ou nenhum resíduo, uso de substâncias atóxicas entre outros fatores, os quais são fundamentos da “Química Verde”^[13].

O óleo de mamona (comumente chamado de óleo de rícino) é basicamente o triglicerídeo de ácido ricinoleico (90% de sua composição), com uma pequena variação de quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados. A versatilidade superior do óleo de mamona deve-se a sua natureza tri funcional e ao elevado conteúdo de ácido ricinoleico, o qual contém naturalmente um grupo hidroxilo na sua estrutura, o que conduz a diversas possibilidades de aplicação na indústria química ^[14]. Devido a essas características como também por ser um produto comercial produzido em larga escala o óleo de mamona, em particular, tem recebido muita atenção neste setor ^[15].

A mamona cujo nome botânico é *Ricinus communis* L da família *Euphorbiaceae*, uma planta indígena produzida em diversas partes do mundo é originalmente uma árvore ou arbusto e diferentes variedades podem ser cultivadas (Figura 2). A partir de prensa da semente da planta é extraído um óleo amarelo, viscoso e não volátil. A Índia é o maior exportador mundial de óleo de rícino, outros grandes produtores são a China e o Brasil. Ramos et al. (1984) relata em seus

estudos o cultivo de aproximadamente 36 variedades de mamona no Brasil com diversas composições do óleo e ácidos graxos ^[13].

Figura 2 - Arbusto e semente da mamona.

A mamona é uma fonte natural do óleo de rícino. Infelizmente, também contém a ricina, uma proteína altamente tóxica. Como resultado, a mamona tem sido geneticamente manipulada para eliminar a produção de ricina e aumentar o rendimento de óleo ^[15]. O óleo de rícino é um óleo natural que, em seu estado natural, apresenta diversas aplicabilidades que vão desde produtos de cuidados pessoais (laxante, cosméticos), a fabricação de produtos químicos (matérias primas), e materiais industriais (lubrificantes, fluidos hidráulicos, fluidos dielétricos, têxteis, tintas, revestimentos) e especialmente no desenvolvimento de biomassa, tais como a produção de biodiesel, polióis, poliuretanos e materiais poliméricos ^[7, 8, 16, 17].

Quando os óleos vegetais são utilizados para produzir monômeros e em seguida gerar polímeros, ligações duplas, posições alílicas (incluindo monoalílicas e bisalílica) e os grupos éster são os locais reativos mais importantes (Figura 3). Através da introdução de grupos funcionais nestes locais reativos, o óleo vegetal pode ser utilizado como plataforma para materiais poliméricos, por diferentes mecanismos como por exemplo, polímeros feitos a partir do óleo de soja ^[18, 19].

Figura 3 - Sítios reativos na estrutura dos triglicerídeos

A soja é um importante produto de exportação no Brasil; sua produção cresceu de uma colheita de 2 milhões de toneladas no início de 1970 para 53 milhões de toneladas em 2003. O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que teve uma safra de 74 milhões de toneladas em 2003 [20].

O óleo de soja é o óleo vegetal dominante no mercado na atualidade, com cerca de 80% da sua produção destinada a alimentação humana, 6% é utilizado para a alimentação animal, enquanto o restante (14%) encontra aplicações não alimentares (sabão, ácidos graxos, lubrificantes, revestimentos, etc.) [21, 22]. O óleo de soja, além de ser uma matéria prima abundante, pode conter mais do que quatro ligações duplas por molécula de triglicerídeo, o alto teor de ácido graxo poli-insaturado, facilita a funcionalização destas cadeias tornando possível a polimerização ou copolimerização deste óleo natural para produzir novos materiais.

A reação de epoxidação das duplas ligações das cadeias de ácido graxo é uma das explorações mais importantes e úteis aplicadas ao óleo de soja. Os epóxidos são intermediários altamente reativos, as características de polaridade e tensão no anel de três membros torna-os suscetíveis a reações, como por exemplo, a conversão em outros grupos funcionais por meio de reações de abertura de anel

[16, 19, 21, 22]. Devido à elevada reatividade do anel oxirano, os óleos epoxidado são potenciais intermediários de uma série de produtos para a indústria química.

Epoxidação/abertura do anel oxirano é um método comum usado para preparar polióis de óleo vegetal. As ligações duplas do óleo vegetal podem ser convertidas em grupos epóxi através do ácido peroxiacético ou ácido peroxifórmico formado *in situ* pela reação entre o peróxido de hidrogênio, com os ácidos acético ou fórmico na presença de ácido sulfúrico como catalisador [23].

Petrovic et al. desenvolveu poliuretanas que variam de macias e elásticas para duras e vítreas usando ácidos HX (X = -Br, -Cl, -CH₃O) para abrir os anéis epóxidos dos óleos [24]. Wang et al. preparou uma série de polióis a partir do óleo de soja epoxidado (ESBO) utilizando 1,2-etanodiol e 1,2-propanodiol para abrir os anéis epoxidado; o efeito do número de OH nesses polióis sobre as propriedades térmicas e mecânicas do molde final da poliuretana foram estudados [18, 25].

Usualmente os polióis são preparados por abertura de anel de óleos vegetais epoxidado com pequenas moléculas à base de petróleo. Ácidos graxos à base de óleo de rícino (COFA) foram utilizados para induzir a abertura do anel do ESBO utilizando uma via verde, isento de solventes e sem o uso de catalisador [20, 21]. O polioli obtido apresentou uma densidade de reticulação mais elevada do que os polióis preparados usando moléculas pequenas, resultando em melhores propriedades térmicas e mecânicas dos filmes finais de poliuretana.

Larock et al. sintetizaram com êxito novos termorrígidos renováveis a base de óleos vegetais via ROMP (do inglês *Ring Opening Metathesis Polymerization*) de norborneno funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de soja (NMSA), os efeitos da estrutura de monômero no processo de polimerização e as propriedades

térmicas e mecânicas dos termorrígidos resultantes foram extensivamente investigados [24, 26]. A ROMP é uma maneira versátil de sintetizar materiais macromoleculares, este tipo de polimerização tem sido extensivamente utilizado para preparar sistemas biorenováveis, a partir dos monômeros à base de óleos vegetais [20, 26-28].

1.2 Reações de ROMP

Metátese de olefinas tem sido um dos mais instigantes desenvolvimentos na área de catálise, é um tipo de reação muito importante para produzir novos materiais. A reação de metátese é baseada na troca de átomos ou grupos de átomos entre moléculas [29]. No caso específico de metátese de olefina, um rearranjo ocorre entre duas olefinas iniciais, dando origem a duas novas olefinas (Esquema 1). Note-se que este processo, embora seja termodinamicamente possível, é cineticamente inerte, o que leva ao desenvolvimento de catalisadores de forma a tornar o processo eficiente.

Esquema 1 - Mecanismo sugerido para reações de metátese de olefinas.

Um tipo particular de metátese, em reações de ROMP, olefinas cíclicas são utilizadas como monômeros, nos quais os ciclos são abertos para dar origem a cadeias poliméricas. A polimerização por este mecanismo é bastante particular, ao

contrário de polimerizações vinílicas tradicionais, o polímero formado permanece insaturado [28, 30]. Além disso, subprodutos não são gerados e os materiais produzidos são muito sensíveis às condições de catálise e características do próprio catalisador.

A ROMP é uma técnica relativamente nova que surgiu no campo da química dos polímeros, o mecanismo foi reconhecido pela primeira vez em meados da década de 1950, quando se estudava metátese de olefinas, explorando vários iniciadores metálicos e reagentes. Devido à sua via de reação única, hoje a ROMP é um método eficiente que permite produzir uma ampla gama de polímeros com arquiteturas complexas e variadas funções.

Como todo o processo de polimerização, a ROMP é dividida em três fases: iniciação, propagação e terminação (Esquema 2).

Esquema 2 – Etapas do mecanismo de ROMP.

Uma compreensão abrangente do mecanismo ROMP dá origem à exploração de catalisadores bem definidos para reações metátese. Nas últimas décadas, o metal de transição rutênio tem sido intensamente investigado como um potencial catalisador por oferecer diversas vantagens sobre os primeiros

catalisadores: apresentam uma tolerância a grupos funcionais, compatibilidade a uma gama de solventes, certa estabilidade ao ar e humidade além de ser altamente reativo, o que faz com que seja muito importante na síntese de moléculas orgânicas complexas quando seletividade é solicitada, e que permite a esta família de catalisadores conduzir reações de polimerização “viva” do termo “living polymerization” , produzindo uma gama de polímeros funcionalizados ou copolímeros em bloco, graftizados ou ramificados [31-33].

De forma geral, os iniciadores carbeno à base de rutênio mais conhecidos são os catalisadores de Grubbs, nomeados em homenagem ao ganhador do Prêmio Nobel em química de 2005 [30]. A figura 4 mostra os catalisadores de Grubbs mais utilizados em reações de metátese.

Figura 4 - Catalisadores de Grubbs mais utilizados em reações de metátese.

A evolução da química de coordenação de carbeno-complexos levou à descoberta de um número crescente de complexos de metais de transição capazes de iniciar uma reação de metátese de olefinas.

Em particular, uma nova gama de catalisadores à base de rutênio têm sido amplamente utilizados como iniciadores em processos de metátese de olefinas. Estudos relatam a ROMP de norborneno com $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_x]$, onde L representa diferentes aminas, através de ajustes dos efeitos eletrônicos e estereoquímicos, foi

possível conduzir o catalisador a atingir uma atividade ótima e alta seletividade. Estes compostos mostraram uma boa atividade catalítica sem a necessidade de condições especiais de trabalho, tendo excelente tolerância à humidade, luz e podendo ser manipulados ao ar. [21, 32, 34]. Ainda, seu custo de produção é relativamente baixo comparado aos catalisadores comerciais já disponíveis.

A partir destes estudos, três características foram destacadas quando se aplica estes complexos a reações de ROMP na presença de etildiazoacetato (EDA): as propriedades eletrônicas σ -doadora da amina, a presença de uma amina π -receptora na esfera de coordenação do metal, e o tipo de geometria do complexo. Quando o ligante é uma amina pouco σ -doadora a propagação é mais controlada com a iniciação eficiente. Quando uma amina π -receptora participa como um ligante auxiliar concomitante com uma amina σ -doador, a propagação também é controlada, mas a iniciação é menos eficiente. Finalmente, uma amina acíclica pode desativar a estrutura do complexo de ROMP.

Investigações combinando resultados teóricos e dados experimentais elucidaram a cinética e o mecanismo principal para ROMP de norborneno utilizando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ como complexo iniciador de catálise. As espécies estruturais foram definidas e um perfil cinético de toda a reação foi descrito [35].

2.0 PROPOSTA DE TRABALHO

Neste trabalho, explorando a estrutura dos triglicerídeos de óleos vegetais, olefinas cíclicas do tipo norborneno foram introduzidos na cadeia de ácidos graxos para produzir três monômeros diferentes. Dois monômeros derivados do óleo de mamona já descritos na literatura e um novo monômero funcionalizado a partir do óleo de soja epoxidado ESBO:

- ✓ NCA – Norbornenyl-functionalized castor oil alcohol (Norborneno funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de mamona)^[8]
- ✓ NCO – Norbornenyl-functionalized castor oil (Norborneno funcionalizado com triglicerídeo de mamona)^[8]
- ✓ NESBO – Norbornenyl-functionalized epoxidized soybean oil (Norborneno funcionalizado com triglicerídeo de soja)

Novos materiais poliméricos foram preparados a partir da ROMP destes monômeros utilizando os catalisadores Grubbs de segunda geração (G2) e de primeira geração (G1) e os pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, onde amina = peridroazepina (PEP) ou piperidina (PIP), como ilustrado na figura 5.

Figura 5 - Pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, onde amina = peridroazepina (PEP) ou piperidina (PIP).

Cabe ressaltar que a abertura do anel nas reações de ROMP é catalisada por um complexo de metal de transição através da formação de um intermediário

metalociclobutano, produzido a partir da interação intramolecular entre uma porção de metal-carbeno ($M=CHR$) e uma olefina^[36].

Nos nomeados pré-catalisadores utilizados nesta pesquisa, faz-se necessário um período de indução no qual a espécie ativa metal-carbeno é formada através de uma reação de associação entre o complexo iniciador e etildiazoacetato^[35]. Sabe-se que os efeitos de cada amina combinado com os efeitos eletrônicos e estéreos das moléculas de PPh_3 gera complexos que apresentam diferentes atividades com diferentes períodos de indução^[34, 37].

Sabe-se também que o número de anéis de norborneno anexos à cadeia de ácido graxo, ou seja, o número de sítios ativos para ROMP e a viscosidade do monômeros, desempenham um papel importante no controle dos processos de iniciação e propagação da reação de polimerização como também nas propriedades finais dos polímeros obtidos^[26]. Consequentemente, polímeros com características diferentes podem ser obtidos através da modulação de certos pares de catalisador - monômero.

Nesta direção, este trabalho busca correlacionar as propriedades dos materiais obtidos com a estrutura dos monômeros e o tipo de catalisador utilizado no processo de polimerização. Os monômeros foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H RMN). Os polímeros resultantes foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG e DTG), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico mecânico (DMA) e reologia.

As propriedades mecânicas e estabilidade térmica foram estudadas com variados graus de concentração de catalisador com diferentes monômeros. O efeito

da reticulação e rigidez estrutural foi avaliada para explicar a divergência no comportamento entre sistemas.

3.0 OBJETIVOS

- Introduzir moléculas de olefinas cíclicas (norborneno) nas cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos ou seus derivados para produzir três monômeros diferentes a partir de fontes renováveis.
- Executar reações de ROMP destes monômeros com diferentes tipos de catalisadores de rutênio.
- Correlacionar as propriedades dos polímeros obtidos com as estruturas dos monômeros e os tipos de catalisadores utilizados nas polimerizações.

4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Óleo de mamona (castor oil), dicitlopentadieno (DCPC), cloreto de acrilóila, hidreto de lítio alumínio (95%) (LAH), 5-norborneno-2 ácido carboxílico (98% mistura de endo e exo) (NBE-Ac), cloreto de tionila (99.5%) (SOCl₂), trietilamina (TEA) (99.5%), catalisador de Grubbs de segunda geração (G2), catalisador de Grubbs de primeira geração (G1), tricloreto de rutênio hidratado (RuCl₃.xH₂O), piperidina (PIP), peridroazepina (PEP), trifenilfosfina (PPh₃) e etildiazoacetato(EDA) adquiridos da Sigma Aldrich. Óleo de soja epoxidado com aproximadamente 4,5 anéis oxirano por triglicerídeo da Scientific Polymer Inc. Tetrahidrofurano (THF), acetato de etila, clorofórmio, diclorometano, Sulfato de magnésio anidrido (MgSO₄), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), e ácido clorídrico (HCl) comprados na Fisher Scientific. Todos os solventes utilizados eram de grau analítico e foram destilados com agentes secantes previamente antes do uso.

4.2 Sínteses dos monômeros

4.2.1 Síntese do 5-norborneno-2 cloreto de carbonilo (NBE-Cl).

Diferentes meios de sintetizar o NBE-Cl são reportados na literatura [7, 38]. Neste trabalho foram utilizadas duas rotas de síntese diferentes. Na primeira rota, foi realizada a reação de retro-Diels Alder do DCPD em um sistema de refluxo a 160 °C. O ciclopentadieno (56 g, 0,85 mol) recentemente obtido por “cracking” foi adicionado gota a gota a uma solução de cloreto de acrilóila (70 g; 0,77 mol) em tolueno (275 mL) a 0 °C. A mistura foi deixada sob agitação durante 3 horas a 0 °C. A seguir, a temperatura foi elevada até 100 °C e deixou-se por 30 minutos. O

tolueno foi removido por destilação e o líquido residual foi destilado sob pressão reduzida para produzir um óleo claro e incolor.

Em um segundo método, o 5-norborneno-2-ácido carboxílico (110 g, 0,80 mol) foi misturado com cloreto de tionila (190 g; 1,60 mol), e em seguida, submetido a refluxo sob atmosfera inerte de nitrogênio a 70 °C durante 3 horas. O excesso de SOCl_2 foi evaporado sob pressão reduzida. O produto foi adicionalmente purificado por destilação para eliminar possíveis impurezas, resultando em um líquido transparente.

4.2.2 Síntese do Norborneno funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de mamona (NCA).

A rota de síntese do monômero NCA é ilustrada no esquema 3. LAH (12,2 g, 0,32 mol) foi adicionado a 100 mL de THF sob agitação a 0 °C. O óleo de mamona (100 g, 0,11 mol) foi dissolvido em 600 mL de THF e em seguida, adicionado gota a gota à suspensão de LAH. A reação foi mantida a aproximadamente 0 °C durante 24 horas. Em seguida, utilizando banho de gelo, uma solução de HCl 1 M foi adicionado a mistura até que a solução estivesse totalmente límpida. A parte orgânica foi lavada com água e extraída com ~300 ml de acetato de etila, para a remoção do glicerol, MgSO_4 para secagem seguido de filtração. A solução foi rota evaporada obtendo-se o álcool de óleo de mamona, que em seguida (20 g, 0,07 mol) foi dissolvido em 100 mL de CH_2Cl_2 a 0 °C. Uma solução de NBE-Cl (22,7 g, 0,15 mol) em 100 mL de CH_2Cl_2 anidro foi adicionada gota a gota ao sistema de reação seguido da adição trietilamina (14,6 g, 0,15 mol). A solução foi agitada, aquecida até à temperatura ambiente e foi mantida sob agitação durante 24 horas. Em seguida, a mistura reacional foi agitada com 500 ml de solução de

5 % em massa de Na_2CO_3 durante 24 horas para converter o excesso de NBE-Cl para um sal carboxilato. Após a extração com CH_2Cl_2 e a remoção do solvente, obteve-se um líquido viscoso de cor castanho claro.

Esquema 3 - Síntese do monômero NCA a partir do óleo de mamona.

4.2.3 Síntese do norborneno funcionalizado com triglicerídeo de mamona (NCO).

O esquema 4 ilustra a preparação do NCO a partir do óleo de mamona (20,0 g, 0,02 mol) que foi dissolvido em 100 mL de CH_2Cl_2 a 0 °C. Uma solução de NBE-Cl (10,6 g, 0,06 mol) em 100 mL de CH_2Cl_2 anidro foi adicionada gota a gota ao sistema de reação seguido da adição de trietilamina (11,4 g, 0,11 mol). A solução foi agitada, e aquecida até à temperatura ambiente, e mantida a essa temperatura durante 48 horas. A mistura reacional foi agitada com 500 ml de solução 5% em massa de Na_2CO_3 durante 24 horas para converter o excesso de NBE-Cl em um

carboxilato solúvel correspondente. Após a extração com CH_2Cl_2 e a remoção do solvente, o NCO foi obtido na forma de um líquido viscoso castanho escuro [8].

Esquema 4 - Síntese do monômero NCO a partir do óleo de mamona.

4.2.4 Síntese do norborneno funcionalizado com triglicerídeo de soja (NESBO).

O norborneno funcionalizado com o triglicerídeo de óleo de soja (NESBO) foi preparado através da reação de abertura de anel entre o óleo de soja totalmente epoxidado, com cerca de 4,5 por anéis oxirano triglicerídeos (ESBO) e o 5-norborneno-2-ácido carboxílico (NBE-Ac). Inicialmente o NBE-Ac (7,2 g; 0,05 mol) e o ESBO (20 g; 0,02 mol) foram misturados em um sistema sob agitação e atmosfera inerte de nitrogênio e mantida a 130 °C. Após 8 horas de reação obteve-se o líquido

viscoso de cor amarela clara avermelhada. O esquema 5 representa a preparação de NESBO.

Esquema 5 - Síntese do monômero NESBO a partir do óleo de soja completamente epoxidado.

Visualmente foi possível detectar que os monômeros sintetizados apresentaram diferentes viscosidades a temperatura além de apresentar diferentes colorações como observado através da figura 6.

Figura 6 - Imagem dos três monômeros obtidos através da funcionalização dos óleos vegetais de soja (NESBO) e de mamona (NCA e NCO)

4.3 Sínteses dos catalisadores.

4.3.1 Sínteses dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, com peridroazepina (PEP) ou piperidina (PIP).

O complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ utilizado para a síntese dos complexos de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, foi sintetizado de acordo com Wilkinson e Stephenson [39]. Onde, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,4 mg, 1,52 mmol) foi refluxado com PPh_3 (2,4 g, 9,17 mmol) em 50 mL de metanol em atmosfera inerte durante 4 horas. O precipitado marrom acobreado obtido foi filtrado, lavado com éter dietílico e seco a vácuo.

PEP (1,90 mmol; 214 mL) foi adicionada a uma solução de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,63 mmol; 0,5 g) em acetona (30 mL). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 1,5 horas. Um precipitado verde foi separado por filtração, lavado com éter dietílico e seco a vácuo [34].

PIP (1,23 mmol; 0,12 mL) foi adicionado a uma solução de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,4 g; 0,47 mmol) em acetona (30 mL) a solução foi agitada à temperatura ambiente durante 1,5 horas. O composto resultante, um precipitado verde foi em seguida, filtrado e lavado com metanol e éter etílico, depois secou-se no vácuo [34].

4.3.2 Liofilização do catalisador de Grubbs.

O processo de Liofilização do catalisador é realizado para obter um composto com uma superfície maior melhorando assim a sua solubilidade. De acordo com o procedimento descrito na literatura, a primeira ou segunda geração de catalisador de Grubbs (250 mg) foi dissolvido em 5 ml de benzeno e a solução foi congelada num banho de nitrogênio líquido. Em seguida a amostra congelada foi submetida a vácuo à temperatura ambiente durante 5 horas para sublimar o benzeno [26].

4.3.3 Procedimento de polimerização (ROMP).

Os pré-catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, onde amina = (PIP) ou (PEP) foram dissolvidos nos monômeros puros (NCA, NCO e NESBO) ou em mistura deles sob agitação até que todo o pré-catalisador fosse dissolvido, em seguida adicionou-se o etildiazoacetato (EDA) como fonte de carbeno e uma solução homogênea foi obtida. O catalisador de Grubbs (G1 ou G2) foi misturado ao monômero sob agitação até que todo o catalisador fosse dissolvido e uma solução homogênea fosse obtida. Todas as misturas foram aquecidas a 65 °C durante 1 hora e a 150 °C durante 3 horas, exceto quando foi descrito procedimento diferenciado ou adicional. Os polímeros resultantes foram ligeiramente transparentes e mantiveram a cor original dos monômeros ou uma tonalidade um pouco mais escura.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Sínteses dos Monômeros.

5.1.1. Monômeros derivados do óleo de mamona e de soja.

O ciclopentadieno é um composto altamente reativo. Existe como um dímero estável à temperatura ambiente, o dicitopentadieno [40, 41]. A primeira rota de síntese do NBE-Cl envolve a reação de retro-Diels-Alder do dicitopentadieno para produzir ciclopentadieno, que ao ser adicionado ao cloreto de acrilóila reage através de uma reação de Diels Alder para produzir dois produtos possíveis, "endo" e 'exo' (Esquema 6).

Esquema 6 - Síntese do NBE-CL através da reação do ciclopentadieno com o cloreto de acrilóila.

Com a finalidade de minimizar etapas de síntese, a preparação de NBE-Cl foi modificado a partir de uma rota definida [42]. Nesta nova rota, o NBE-Cl foi preparado através da reação entre NBE-Ac e cloreto de tionila (Esquema 7).

Esquema 7 - Conversão do NBE-AC em cloreto de acila através de reação com cloreto de tionila.

Os grupos hidroxila naturalmente presentes na estrutura dos triglicerídeos do óleo de mamona podem ser utilizados para a reação de funcionalização das cadeias de ácidos graxos. A reação de esterificação entre os grupos hidroxila e o cloreto de acila na presença de trietilamina para produzir o monômero de NCO é ilustrada no esquema 8.

Esquema 8 - Reação de esterificação dos grupos hidroxilas para produzir o NCO.

Nesta reação a trietilamina é utilizada como uma base para realizar a desprotonação e subsequente liberação de cloreto. O cloreto de hidrogênio formado é combinado com trietilamina, formando o cloreto de trietilamônio como subproduto.

O monômero NCA foi preparado a partir da reação entre o álcool de óleo de mamona que foi obtido através da redução do triglicerídeo, utilizando hidreto de alumínio e lítio, para posteriormente reagir com o NBE-CL. A reação de redução do triglicerídeo pode ser observado em uma versão simplificada como ilustrado no esquema 9. O mecanismo de redução da reação utilizada pode ser observado no esquema 10.

Esquema 9 - Reação de redução do triglicerídeo de mamona com hidreto de lítio alumínio.

Esquema 10 - Mecanismo de redução do éster utilizando hidreto de lítio alumínio.

A primeira etapa deste mecanismo é um ataque nucleofílico, onde o íon hidreto do LAH ataca o grupo carboxílico, ocasionando a saída do primeiro grupo R'. O segundo ataque nucleofílico gera um alcóxido que em seguida é protonado, produzindo o álcool. A reação entre o álcool derivado do óleo de mamona e a espécie NBE-Cl produzem o NCA, seguindo o mesmo mecanismo de síntese ilustrado no esquema 10.

O tempo de reação, a estequiometria e a temperatura usada na síntese do norborneno funcionalizado com óleo de soja (NESBO) foram 8 horas com a razão de 0.5:1 do grupo carbonila para grupo epóxi, e temperatura de 130 °C [20]. Esta temperatura foi escolhida pois o ponto de ebulição do monômero NBE-Ac é de ~ 136 °C.

O monômero NESBO foi obtido através de reação com NBE-Ac sem necessidade de adição de solvente ou catalisador. No mecanismo ilustrado no esquema 11, o próprio NBE-Ac age como um catalisador ácido na abertura dos anéis epóxidos.

Esquema 11 - Mecanismo sugerido para abertura dos anéis epóxidos do ESBO.

Mediante estas condições de catálise ácida, a espécie que sofre o ataque nucleofílico é o ácido conjugado, formando então um estado de transição (pseudo-carbocátion) a partir do qual ocorre a abertura do anel. A quebra da ligação ocorre através do ataque nucleofílico do RCOO^- formando a nova ligação do tipo éster, além de uma hidroxila no carbono adjacente.

5.1.2 Caracterização dos monômeros por ressonância magnética nuclear de hidrogênio -RMN ^1H

A espectroscopia de RMN, é uma técnica de pesquisa que explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos, mais especificamente a ressonância magnética nuclear de hidrogênio é a aplicação de ressonância magnética nuclear em relação aos prótons das moléculas de uma dada substância, a fim de determinar a estrutura das suas moléculas. Os espectros de RMN simples são registrados em solução, e os prótons dos solventes não devem interferir. Os espectros de RMN de próton da maioria dos compostos orgânicos são caracterizadas por mudanças químicas na gama de 14 - 4 ppm por meio de acoplamento spin-spin entre prótons. A curva de integração para cada sinal do próton reflete a abundância dos prótons individuais.

Neste trabalho a espectroscopia de RMN foi utilizada para obter informações sobre a estrutura dos monômeros, tais como o número de anéis de norborneno por unidade de cadeia ácido graxo, bem como para fornecer informações sobre a natureza endo ou exo das misturas presentes. A análise espectroscópica de RMN ^1H dos monômeros foram feitas em CDCl_3 usando um espectrômetro Bruker Avance III - 14,1 Tesla / 600 MHz.

O monômero NBE-Ac é uma mistura isomérica de 98% endo e exo. Através do espectro de RMN ^1H do monômero NBE-Cl (Figura 7). Pode-se observar que após a reação com cloreto de tionila uma mistura de isômeros endo e exo, mas preferencialmente na forma endo [16].

Figura 7 - Espectro de RMN ^1H do monômero NBE-Cl.

Todos os prótons presentes na mistura foram atribuídos e a proporção dos isômeros endo/exo foi estimada em cerca de 70/30 a partir da integral dos sinais na região de 6,0 ppm, como mostrado na inserção da figura 7.

As estruturas representativas do óleo de mamona e dos monômeros NCO e NCA com suas respectivas atribuições e os seus espectros de RMN ^1H são mostrados nas figuras 8 (a) e (b), respectivamente. Os sinais em 4,1 e 4,4 ppm (a) correspondem aos hidrogênios metilênicos ligados aos carbonos do glicerol. Os hidrogênios associados aos carbonos olefínicos (f) nas cadeias dos ácidos graxos são observados em 5,3 e 5,6 ppm. Os hidrogênios terciários adjacentes ao grupo

hidroxila na cadeia do ácido graxo (h) são detectados em 3,6 ppm. As atribuições mais detalhadas dos sinais estão listadas no espectro do óleo de mamona [33].

Figura 8 - (a): Estruturas representativas do óleo de mamona e dos monômeros NCA e NCO (b): Espectros RMN ^1H do óleo de mamona e dos monômeros NCA e NCO.

Os grupos hidroxila dos ácidos graxos do óleo de mamona reagem prontamente com o NBE-Cl, obtendo-se desta forma o monômero NCO ou NCA com altos rendimentos. Em comparação com o óleo de mamona *in natura*, o pico h é completamente reduzido no espectro do NCO, o que significa que a maioria dos grupos hidroxila foram consumidos e um novo pico representando o átomo de hidrogênio terciário adjacente ao éster do norborneno é observado em 4,8 ppm. Além dos picos correspondentes aos hidrogênios associados aos carbonos olefínicos (f) nas cadeias dos ácidos graxos, os hidrogênios olefínicos do anel norborneno são observados em 5,9 e 6,2 ppm. Os respectivos sinais dos hidrogênios do norborneno são atribuídos no espectro do NCO.

Comparando os espectros do NCA e do óleo de mamona na figura. 8(b), os picos a e h desaparecem, o que indica que a estrutura de triglicerídeo de óleo de mamona foi completamente reduzida a álcool, e todos os grupos hidroxilas reagiram com NBE-Cl. É observado um novo sinal (m) em 3,8 ppm, que representa os hidrogênios metilênicos adjacentes ao éster formado na extremidade do álcool

graxo, ou seja, originalmente adjacentes à hidroxila proveniente da redução do triglicerídeo.

Uma vez que a área dos sinais no espectro de RMN ^1H é proporcional ao número de átomos de hidrogênio, o número de anéis de norborneno por unidade de cadeia ácido graxo pode ser determinado por meio da relação entre as áreas de sinais característicos de cada cadeia de ácido graxo e o sinal dos hidrogênios olefínicos do norborneno. A proporção dos isômeros endo/exo pode ser determinada por meio da relação entre os dois picos que compõem o sinal em 4,8 ppm (k), associado ao átomo de hidrogênio metílico adjacente ao éster norborneno, formado onde originalmente havia uma hidroxila proveniente do ácido ricinoleico.

Os hidrogênios metílicos, observados em 0,88 ppm, não são alterados durante a rota de síntese dos dois monômeros descritos anteriormente. Tomando este sinal como referência, calcula-se a quantidade de anéis norborneno por unidade de monômero integrando-se os sinais referentes aos hidrogênios olefínicos dos anéis norborneno. É importante ressaltar que cada unidade de NCO possui 9 hidrogênios metílicos enquanto no NCA são apenas 3.

Este cálculo sugere que cerca de 2,62 anéis de norborneno foram incorporados ao NCO ($\sim 0,87$ anéis de norborneno por cadeia de ácidos graxos) e 1,75 anéis norborneno foram incorporados ao NCA. Considerando-se que o óleo de mamona é composto de aproximadamente 90% de ácido ricinoleico, espera-se que cada triglicerídeo contenha 2,7 hidroxilas ($3 \times 0,9 = 2,7$). De maneira similar, cada álcool graxo possuirá, além da hidroxila terminal proveniente da redução em todas as cadeias, 90% de cadeias originalmente contendo hidroxilas. Assim cada álcool

graxo possui 1,9 hidroxilas ($1+(1*0,9)=1,9$). Desta forma a eficiência da reação do de NCO foi de 97,0% e da reação do NCA 96,6%.

A estrutura representativa dos compostos de partida e do monômero final NESBO com suas atribuições e respectivos espectros de RMN ^1H são apresentados nas figuras 9 (a) e (b), respectivamente.

Figura 9 - (a): Estrutura representativa dos monômeros NBE-Ac, ESBO e NESBO (b): Espectros RMN ^1H do NBE-Ac, ESBO e NESBO.

Novos sinais foram observados entre 4,6 e 5,0 ppm representando átomos de hidrogênio adjacentes aos grupos éster recém-formados. Era esperado o decréscimo dos sinais entre 2,8 e 3,2 ppm, que corresponde aos grupos epóxi do ESBO, no entanto, nesta região, há sinais correspondentes aos hidrogênios não-olefínicos do anel do norborneno. Observou-se os sinais correspondentes aos hidrogênios ligados a átomos de carbono adjacentes ao éster e dos hidrogênios ligados ao carbono adjacente a OH em 4,8 e 3,8 ppm, respectivamente.

O óleo de soja pode conter mais do que quatro ligações duplas por molécula de triglicerídeo. Sua composição contém apenas 12% de ácidos saturados e cerca de 80% de ácidos insaturados. Nos espectros de RMN de óleos vegetais com diferentes proporções de ácidos linolênico, linoleico, oleico, os sinais dos

hidrogênios metílicos geralmente são encontrados com diferentes atribuições de deslocamento químico de acordo com a sua composição de ligações duplas entre as cadeias de ácidos graxos ^[43]. Devido a essa proporcionalidade, neste caso, para determinar a quantidade de anéis de norborneno por estrutura dos triglicerídeos, a integral dos sinais dos átomos de hidrogênios α da unidade do glicerol em 4,12 e 4,27 ppm foi utilizada nos cálculos.

Desta forma, a quantidade de anéis de norborneno pode ser obtida através da integral da área dos sinais em 5,9-6,2 ppm, referentes aos hidrogênios olefínicos do anel norborneno (sinais 2 e 3 na Figura 9b), em relação a área dos sinais dos hidrogênios do esqueleto de glicerol. Cada glicerol possui 4 hidrogênios α e cada anel norborneno 2 hidrogênios olefínicos. Utilizando esta relação, verificou-se que o monômero NESBO contém aproximadamente 4,5 anéis de norborneno. Considerando que o ESBO continha cerca de 4,5 anéis oxirano em sua estrutura pode ser concluído que houve 100% de funcionalização.

5.1.3. Conclusões Parciais.

Os monômeros derivados dos óleos vegetais de soja e de mamona foram sintetizados e caracterizados com sucesso. Com o auxílio da técnica de RMN ¹H foi observado que cerca de 1,75 anéis norborneno foram incorporados ao NCA, 2,62 anéis de norborneno foram incorporados ao NCO (~ 0,87 anéis de norborneno por cadeia de ácidos graxos) e 4,5 anéis de norborneno foram incorporados ao NESBO (~ 1,5 anéis de norborneno por cadeia de ácidos graxos). As eficiências das reações foram de 96,6% para o NCA, 97,0% para o NCO e de aproximadamente 100% para o NESBO.

5.2 Procedimento de ROMP.

A sequência da reação de polimerização utilizada (65 °C durante 1 hora e a 150 °C durante 3 horas) baseia-se em estudos anteriores publicados na literatura nos quais o catalisador de segunda geração de Grubbs foi utilizado para preparar termorrígidos a partir de diferentes quantidades de misturas de NCO e NCA [8].

Na busca por materiais poliméricos com diferentes características e aplicabilidades, novos sistemas monômero-catalisador foram analisados. Afim de realizar um mapeamento inicial do comportamento dos pré-catalisadores PIP e PEP, e do catalisador G1, estes ainda não empregue frente a monômeros derivados de óleo vegetal, e analisar quais os tipos de matérias poliméricas são formados sob certas condições reacionais, primeiramente variou-se a concentrações do catalisador na proporção em massa (0,0625 %; 0,125 %; 0,5 %; 1 % e 2 %) para os diversos sistemas.

Visualmente, é possível observar que o aumento da concentração do catalisador resultou no aumento da viscosidade do material final. Para cada par monômero/catalisador foi possível observar diferentes materiais. A figura 10 mostra os polímeros obtidos a partir do monômero NESBO com as catalisadores G1 e PEP em 3 concentrações diferentes. Pode-se observar que o aumento na concentração de ambos os catalisadores leva a formação de materiais que vão de extremamente viscosos, com a capacidade de fluir sem esforço externo quando se utiliza a menor concentração (0.0625 % m/m) até a formação de sólidos quando a concentração é dobrada para o G1 (0.125 % m/m) ou quadruplicada no caso do PEP (0.250 % m/m).

Figura 10 - Materiais obtidos com o monômero NESBO com diferentes concentrações do catalisador G1 e PEP.

Os materiais produzidos a partir da polimerização com o PIP e o PEP utilizando a mesma concentração exibiram consistências similares. A variedade de materiais obtidos utilizando os catalisadores G1, PEP e PIP nas diferentes concentrações é resumida na tabela 3.

Tabela 3 - Variedade de materiais obtidos a partir dos três monômeros de estudo com os catalisadores PEP, PIP e G1 em seis concentrações diferentes.

Mon/Cat (%m/m)	NCA		NCO		NESBO	
	PEP/PIP	G1	PEP/PIP	G1	PEP/PIP	G1
0.0625	V	V	V	V	V	EV
0.125	V	V	V	V	V	SS
0.250	V	EV	V	EV	SS	SS
0.5	EV	SS	EV	SS	SS	S
1	SS	SS	SS	SS	S	S
2	SS	S	SS	S	S	S
S – Sólido; SS – Sólido macio; EV – Extremamente Viscoso; V- Viscoso						

5.3. Análises termogravimétrica (TG e DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de polímeros, onde a massa da amostra é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto que o polímero é aquecido seguindo um programa de temperatura e atmosfera controlada. A atmosfera pode ser criada por

uma purga gás de acordo com o requisitado, seja inerte ou oxidante. A perda de massa da amostra de polímero é frequentemente associada a perda de componentes voláteis, produtos de reação, e a geração de produtos de degradação voláteis. Os dados sobre o processo de perda de massa obtida a partir de TG é útil para caracterizar a estabilidade térmica um polímero, sua composição e extensão da cura. Neste estudo, as estabilidades térmicas dos polímeros em atmosfera oxidante foram investigadas através de TG e DTG (Termogravimetria Derivativa) utilizando o instrumento Q50 -TA.

Experimentos de degradação foram realizadas para os polímeros obtidos com os pares monômero-catalisador nas concentrações de 0.125%, 0,250% 1% e 2% em massa. As amostras foram pesadas com aproximadamente 10 mg para cada teste com a escala de varredura entre 25 °C até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante. Através dos resultados foram analisados:

- A influência do tipo de catalisador nas propriedades térmicas.
- A Influência da concentração do catalisador.
- A Influência do tempo de reação.
- A Influência do número de anéis de norborneno (sítios ativos para ROMP).
- A Reatividade dos catalisadores na presença de ácido.

Ainda, análises de TG foram realizadas para o sistema de copolimerização NCA/NCO - contendo de 0 a 100% em massa de NCO com intervalos de 20% em massa de NCA utilizando o pré-catalisador PEP 2% em massa.

5.3.1 Propriedades térmicas.

A curva de degradação do polímero obtido com o monômero NCA utilizando o catalisador G1 na concentração 0.125% m/m é exibida na figura 11. Esta curva será

utilizada como padrão para as atribuições dos processos de degradação, visto que as curvas termogravimétricas obtidas para todos os materiais analisados exibiram perfis similares.

Figura 11 - Curva TG para o poliNCA utilizando o catalisador G1 na concentração 0.125% m/m, obtida entre 25 °C até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante.

Esta amostra é termicamente estável até ~150 °C, e três principais processos de degradação térmica foram observados. A primeira fase representa uma diminuição significativa de massa ao longo do intervalo de temperatura entre 200 - 380 °C, onde são observados dois processos. O primeiro processo possivelmente está relacionado com a evaporação de materiais solúveis e/ou fragmentos que não reagiram, evidenciando que nessas condições de polimerização a amostra não tenha sido completamente curada [44]. O segundo processo pode estar relacionado com a decomposição de cadeias laterais ou ramificações que possam estar ligeiramente reticuladas dentro da rede polimérica (componentes de baixa massa molar). Na segunda fase, entre 380 - 500 °C, ocorre a degradação mais rápida, etapa correspondente a decomposição dos fragmentos de ligação cruzada. Durante

esta fase, os polímeros são submetidos a decomposição das principais cadeias da rede, como a clivagem de ligações C=C e dos grupos ésteres, por exemplo. A terceira fase, que se estende entre 500 – 650 °C, é associada a oxidação do carvão residual proveniente da última fase de decomposição [12].

5.3.2 Influência do tipo de catalisador nas propriedades térmicas.

As curvas termogravimétricas para o poliNCA obtidos com os 4 catalisadores de estudo na concentração de (0,125% m/m) mostrou que os materiais preparados com os pré-catalisadores e com os catalisadores de Grubbs apresentaram curvas de degradação similares (Figura 12), em outras palavras, os materiais obtidos têm comportamentos térmicos semelhantes (termicamente estáveis até ~ 200 °C).

Figura 12 - Curvas TG dos poliNCA obtidos com os quatro catalisadores utilizados (PEP, PIP, G1 e G2) na concentração de 0.125% m/m, obtidas entre 25 °C até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera oxidante.

Cabe ressaltar que a curva DTG do poliNCA obtido com o catalisador G2, o qual geralmente é empregue neste tipo de sistema [33], apresentou um comportamento desarmônico com os outros catalisadores, exibindo o pico de

degradação máxima no intervalo de 380 - 500 °C, região correspondente a decomposição dos fragmentos de ligação cruzada, sugerindo que este catalisador sob estas condições, pode ser mais efetivo na formação de redes entrecruzadas quando comparado aos outros três catalisadores, os quais apresentaram derivadas semelhantes.

Devido às semelhanças observadas, estudos comparativos entre os pré-catalisadores e o catalisador G1 foram realizados, afim de definir as condições nas quais os catalisadores alternativos exibem um comportamento semelhante a um catalisador comercial, e mundialmente conhecido, mapeando assim suas possíveis vantagens e desvantagens em relação ao G1.

5.3.3 Influência da concentração do catalisador nas propriedades térmicas dos polímeros obtidos.

Diferentes concentrações em massa de catalisador foram estudadas (0,0625%; 0,125%; 0,5%; 1% e 2%). Alguns parâmetros que permitem avaliar a estabilidade térmica dos materiais podem ser tomados a partir do início da degradação nas curvas TG dos polímeros. Geralmente correspondem a temperatura na qual ocorrem 5% e 10% de degradação (T_5 e T_{10}), a temperatura do ponto médio da degradação (T_{50}), ou seja, onde ocorre a perda da metade da massa total da amostra, e a temperatura de degradação máxima (T_{max}) que é tomada a partir da derivada da curva termogravimétrica. Os valores para estes parâmetros para os poliNCA obtidos com os catalisadores (G1, PEP e PIP) em quatro concentrações diferentes estão resumidos na tabela 4.

Tabela 4 - Temperatura na qual ocorre 5%, 10%, 50% e taxa máxima (T_{max}) de perda de massa para os poliNCA obtidos com os catalisadores G1, PEP e PIP em quatro diferentes concentrações.

NCA	Composição	T ₅ ^a (°C)	T ₁₀ ^b (°C)	T ₅₀ ^c (°C)	T _{max} ^d (°C)
G1	0.125%	220	245	352	446
	0.50%	218	246	384	453
	1%	215	243	398	457
	2%	284	331	440	457
PEP	0.125%	176	224	317	289
	0.50%	177	228	327	275
	1%	186	230	340	291
	2%	239	267	421	447
PIP	0.125%	179	226	317	285
	0.50%	182	229	336	277
	1%	184	230	336	281
	2%	217	242	402	431

Os valores de T₅ e T₁₀, são usualmente utilizados como indicativo da estabilidade térmica da amostra analisada. Através dos valores de T₅ foi observado que apenas os materiais obtidos com baixa concentração dos pré-catalisadores PEP e PIP mostraram uma perda de massa percentual $\leq 5\%$ antes da primeira fase de degradação (T < 200 °C), esta fração de perda pode estar relacionado com algum componente volátil presente [44]. Como é esperado que os materiais poliméricos obtidos apresentem uma massa molar alta, optou-se por considerar então os valores de T₁₀ como indicativo da estabilidade térmica dos sistemas analisados.

Cerca de 10% da massa das amostras é degradada entre 220-330 °C região associada ao processo de degradação dos fragmentos voláteis e com a decomposição de cadeias laterais ou ramificações ligeiramente reticuladas dentro da rede de polimérica. Observando os valores de T₁₀, conclui-se que o aumento da

concentração de catalisador contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos polímeros. Um delta de aproximadamente 90 °C no valor de T_{10} foi observado entre a menor e a maior concentração foi para o catalisador G1, enquanto que para os catalisadores PEP e PIP este efeito foi menos acentuado, apresentando uma variação de 43 °C e 16 °C, respectivamente. Através do gráfico dos valores de T_{10} versus a concentração de catalisador (Figura 13(a)) observa-se uma pequena variação da curva quando se utiliza baixas concentrações de catalisador. Entretanto um aumento acentuado é observado quando a concentração é variada de 1% para 2% m/m.

Figura 13 - Variação de (a) T_{10} e (b) T_{50} com a concentração de catalisador para os poliNCA.

Os valores de T_{50} indicam a temperatura na qual ocorre a perda de 50 % da massa da amostra. Estes valores foram observados na mesma faixa de temperatura em que ocorre a segunda etapa de degradação que é associada ao processo de decomposição dos fragmentos de ligação cruzada, ou seja, onde ocorre a principal desestruturação da cadeia polimérica. A massa molar final do polímero obtido está diretamente relacionada com o número de ligações cruzadas na cadeia polimérica, sendo assim, os valores de T_{50} podem ser utilizados como um indicativo do grau de ligações cruzadas formadas, onde espera-se que os polímeros com o maior grau

de entrecruzamento apresentem a massa molar mais alta, e consequentemente necessitem de uma quantidade maior de temperatura para decompor 50% de sua massa total, ou seja, valores maiores de T_{50} .

Através da variação de T_{50} (Figura 13 (b)), é observado que o aumento da concentração de catalisador contribui para o aumento nos valores de T_{50} , ou seja, altas concentrações de catalisador favorece a formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica. Uma variação de cerca de 89 °C entre a menor e a maior concentração foi observada para o catalisador G1, enquanto que para os catalisadores PEP e PIP uma variação de 104 °C e 85 °C foi observada, respectivamente.

A DTG mostra a variação de massa ao longo do tempo de reação ($\Delta m/\Delta t$) ou da temperatura ($\Delta m/\Delta T$). As curvas DTG apresentam informações de forma mais visível que as curvas TG, como por exemplo, o ponto em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{max}). A área sob a curva é proporcional à massa perdida, e a altura do pico fornece a taxa da variação de massa em função temperatura.

Os picos máximo de degradação para os poliNCA obtidos com G1 em todas as concentrações, tiveram os valores de T_{max} na faixa de temperaturas próximas de T_{50} , com um delta máximo de 11 ° C devido ao aumento da concentração de catalisador. Em contrapartida, somente os polímeros obtidos com a maior concentração (2% m/m) dos pré-catalisadores exibiram esse mesmo comportamento. Os picos máximos de degradação para os polímeros obtidos com os pré-catalisadores nas concentrações mais baixas tiveram os valores de T_{max} na faixa de temperatura próximos aos valores de T_{10} . Ainda, observou-se que ambos os pré-catalisadores mostraram valores semelhantes em todas as condições testadas (Figura 14).

Figura 14 - Variação de $T_{\max}$ com o aumento da concentração de catalisador para os poliNCA.

Os altos valores de $T_{\max}$ (próximos a T_{50}), indicam que a principal perda de massa ocorre devido ao processo de degradação de cadeias maiores e/ou ruptura da rede de reticulação. Enquanto os baixos valores de $T_{\max}$ (próximos a T_{10}) sugerem que a principal perda de massa ocorre devido a decomposição de cadeias laterais ou ramificações que são ligeiramente reticulados dentro da rede polimérica/ou de fragmentos que não reagiram.

Na ROMP, a espécie ativa para polimerização é denominada metal-carbeno [45] ao contrário do catalisador G1 que já possui essa espécie na sua esfera de coordenação. Nos casos dos pré-catalisadores, as espécies catalíticas são produzidas *in situ* através da reação com etildiazoacetato. Os baixos valores de $T_{\max}$ observados para os pré-catalisadores PIP e PEP, quando utilizados nas menores concentrações, podem ser interpretados como uma reação ineficiente com EDA, a qual pode resultar em menos centros ativos disponíveis. Além disso, o tempo necessário para formar a espécie ativa pode ocasionar um atraso no processo de iniciação sendo produzidas assim cadeias mais curtas e com alguma dificuldade

para formar redes reticuladas. No entanto, a barreira do período de indução é claramente superada quando se utiliza os complexos em concentração mais elevada apresentando desempenho próximo ao G1.

5.3.4 Influência do tempo de reação nas propriedades térmicas.

Para avaliar como o aumento do tempo de polimerização influencia as propriedades térmicas dos materiais obtidos, foram feitas polimerizações usando a maior (2% m/m) e a menor (0,125% m/m) concentração de catalisador, utilizada na etapa anterior, e executadas reações ROMP em cinco diferentes períodos de tempo (2, 5, 10, 15 e 24 horas). As figuras 15 (a) e (b) mostram as curvas TG dos poliNCA obtidos com os catalisadores PEP e G1 nos dois extremos de tempo de reação (2 e 24 horas).

Figura 15 - Curvas TG para os poliNCA obtidos com os catalisadores G1(a) e PEP (b) nas concentrações de 2% e 0.125% m/m nos tempos de reação de 2 e 24 horas.

Quando utilizada a menor concentração de catalisador (0,125% m/m) foi observado que sob estas condições o tempo de reação não exerce uma influência significativa sobre a estabilidade térmica do material final. Ainda para ambos os catalisadores o perfil da curva permanece o mesmo com o aumento do tempo de reação. No entanto, quando utilizada a maior concentração de catalisador (2%

m/m), é claramente observado que sob estas condições o tempo de reação tem um efeito importante sobre a estabilidade térmica dos polímeros obtidos. Observou-se que o aumento do tempo de reação contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos materiais obtidos com PEP. Em contrapartida, para o catalisador G1 o comportamento foi oposto com aumento do tempo de reação, ocorrendo a formação de materiais termicamente menos estáveis.

Nas reações de ROMP a espécie metal-carbeno permanece ativa no extremo da cadeia de polimérica caracterizando-a como um sistema de polimerização viva ^[30]. Quando o catalisador é extremamente ativo ele pode realizar metátese nas ligações olefínicas sem tensão da própria cadeia polimérica em crescimento (um processo chamado de "back-biting". Este processo pode ocorrer após o consumo de todos os monômeros presentes no sistema, ou quando a cadeia polimérica em crescimento ganhar orientação favorável para que haja uma metátese intramolecular ^[31]. O resultado são cadeias de baixo peso molecular e fragmentos lineares (degradação da rede de reticulação).

O comportamento observado para o G1 é justificado pela alta reatividade deste catalisador quando utilizado em altas concentrações. Com o aumento do tempo de reação após o consumo de todos os monômeros presentes no meio, o catalisador passa a reagir com as olefinas internas da cadeia, quebrando a rede de reticulação, o que resulta em cadeias de baixo peso, isto é, materiais com menor estabilidade térmica.

Reações de metátese secundárias podem ser controladas através da escolha do catalisador e pelas condições de reação aplicadas, um equilíbrio entre o catalisador, o monômero, dentre outros fatores pode oferecer excelente controle da estrutura do polímero. Muitos estudos têm investigado esse processo ^[28].

5.3.5 Influência do número de anéis de norborneno nas propriedades térmicas.

Uma característica importante na ROMP é que a força motriz para que a reação ocorra é o alívio da tensão de anel. Olefinas tais como norborneno apresentam alta tensão anelar tornando o processo de ROMP termodinamicamente favorável. Monômeros derivados de norborneno têm sido amplamente utilizados para produzir diversos grupos pendentes nas cadeias de polímeros [18, 26, 33].

A figura 16 mostra as curvas de TG para os polímeros obtidos com os três monômeros de estudo utilizando o catalisador PEP na concentração 1% m/m. O número de anéis de norborneno na estrutura de cada monômero foi previamente determinado por RMN ^1H : sendo 1,7; 2,6; e 4,5 para NCA, NCO e NESBO, respectivamente.

Figura 16 - Curvas TG e DTG para o poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidos com o pré-catalisador PEP na concentração de 1% m/m.

Observou-se que o número de anéis de norborneno na estrutura dos monômeros está diretamente relacionado com a estabilidade térmica dos polímeros

obtidos. Nas mesmas condições de polimerização o monômero NESBO (4,5 NBE) formou o polímero mais estável, enquanto o NCA (1,7 NBE) formou o polímero menos estável, ou seja, a estrutura desempenha um papel importante nas propriedades do material resultante.

Atráves dos valores de T_5 , T_{10} , T_{50} e T_{max} resumidos na tabela 5, observa-se uma tendência de aumento da estabilidade térmica com o número de unidades de NBE na estrutura de monômeros.

Tabela 5 - Temperatura na qual ocorre 5%, 10%, 50% e taxa máxima (T_{max}) de perda de massa para os polímeros obtidos com os três monômeros de estudo com o catalisador PEP na concentração 1% m/m.

Monômero	NBE	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{max} (°C)
NCA	1,7	177	224	327	275
NCO	2,6	235	291	394	377
NESBO	4,5	280	325	410	408

Ainda pelas curvas DTG, observa-se que o pico máximo de degradação (valores de T_{max}) para o poliNCA ocorrem na região da primeira etapa de degradação (valores próximos a T_{10}). Isto sugere que a principal perda de massa ocorre pela decomposição de cadeias laterais ou ramificações que são ligeiramente reticuladas dentro da rede inter cruzada. Em contrapartida os valores de T_{max} para o poliNCO e o poliNESBO ocorrem a altas temperatura, com os valores próximos de T_{50} , ou seja, a principal perda de massa ocorre pela quebra cadeias maiores e/ou a ruptura da rede inter cruzada, sugerindo que o aumento do número de anéis de norborneno leva a formação de polímeros com uma densidade de reticulação maior.

Uma análise mais detalhada dos valores de T_{10} com o aumento do número de anéis de NBE em monômero para o PEP e o G1 na maior e na menor concentração usada neste trabalho (0,125% m/m e 2% m/m) e a variação do delta destes valores

(ΔT_{10}) com a aumento do número de anéis de NBE são mostrados nas figuras 17 (a) e (b), respectivamente.

Figura 17 - (a): Variação dos valores de T_{10} com o aumento do número de anéis de norborneno em cada monômero para os catalisadores G1 e PEP na maior e na menor concentração utilizada. **(b):** Variação do delta dos valores de T_{10} (ΔT_{10}) com o aumento do número de anéis de NBE na estrutura de cada monômero para a variação da concentração dos catalisadores G1 e PEP.

Como observado na figura 17 (b) o monômero NCA (1,7NBE/Estrutura) apresenta o maior delta nos valores de T_{10} (ΔT_{10}) devido ao aumento da concentração do catalisador (40 °C para PEP e 87 °C para G1). O efeito do aumento da concentração de catalisador não é tão pronunciado para os monômeros NCO e NESBO. Para a menor concentração de catalisador utilizada (0,125%) observa-se o aumento dos valores T_{10} de acordo com o aumento do número de anéis de NBE em cada estrutura de monômero, como era esperado. No entanto, para a maior concentração de catalisador utilizada (2%), o catalisador G1 mostrou um comportamento diferente para o monômero NCA.

O monômero NESBO tem a viscosidade mais elevada em relação aos outros dois monômeros NCA e NCO. Esta característica pode ser associada ao fato do NESBO possuir originalmente a estrutura do triglicerídeo e conter a maior quantidade de anéis de NBE inseridos. No processo de iniciação de ROMP

utilizando os pré-catalisadores, primeiramente ocorre a dissociação da fosfina, gerando um sitio vacante para que a olefina se coordene ao centro metálico, para dar início ao processo de polimerização. No entanto, a alta viscosidade do monômero pode dificultar a coordenação da olefina ao centro metálico, resultando em um processo de iniciação lento e dificultando a propagação da polimerização.

A elevada viscosidade dos monômeros NCO e NESBO diminui a mobilidade do catalisador no sistema de polimerização, dificultando a etapa de coordenação. Assim o aumento da concentração de catalisador conduz a alterações sutis nos valores de T_{10} . A variação de estabilidade térmica para os materiais obtidos com estes monômeros não é tão sensível a alterações na concentração do catalisador como os materiais obtidos com NCA, como foi observado nas figuras 17 (a) e 17 (b).

Em contrapartida a viscosidade mais baixa do NCA favorece difusão do catalisador no sistema, facilitando a coordenação da olefina ao centro de metálico para resultar num processo de iniciação mais rápido e com melhor propagação, quando comparado com os outros monômeros. Isso justifica o comportamento diferente do poliNCA observado para o catalisador G1 na concentração maior (2%). O mesmo comportamento não pode ser observado para o poliNCA na concentração mais elevada de PEP, devido a este catalisador necessitar do período de indução.

5.3.6 Reatividade dos catalisadores na presença de ácido.

Estudos na literatura mostram a utilização de ácido para ativar complexos de rutênio em reações de metátese de olefinas, incluindo ROMP [46-48]. Estes catalisadores de rutênio contêm ligantes ácidos lábeis e a adição de ácidos inorgânicos ou orgânicos resultaram em atividades catalíticas substancialmente

melhoradas, para reações de metátese de olefina em comparação a sistemas em que o ácido não está presente [48]. Ácidos como HI, HCl, HBr, H₂SO₄, H₃O⁺, HNO₃, tem sido usado nestes sistemas, mas preferivelmente HCl.

Para elucidar a influência do meio ácido no sistema de polimerização uma pequena quantidade (~ 2 gotas) de HCl foi adicionada no meio catalítico. Como observado nas figuras 18, a adição de ácido aumentou a atividade do catalisador G1 frente ao monômero de NCA, foi possível observar o aumento da estabilidade térmica do material final. Pela curva DTG foi observado que a percentagem de perda de massa na primeira fase diminui e que o principal processo de decomposição ocorre na região de temperatura relacionada a segunda etapa, associado a quebra de ligações inter cruzadas, ou seja, houve um aumento na densidade de reticulação. Enquanto que para o sistema com o NCO e NESBO, a adição de ácido não causou alterações significativas no perfil de degradação do material final, ambos os sistemas mostraram a mesma estabilidade térmica.

Para o poliNCA obtido com o PEP, a adição de ácido não causou alterações significativas na estabilidade do material final. Ao contrário, para o sistema com NCO e NESBO, a adição de ácido leva à diminuição da estabilidade térmica dos polímeros finais, observando-se a etapa de degradação mais rápida (DTG) ocorrendo na região de temperaturas associadas ao primeiro processo de decomposição, associada a quebra de cadeias laterais ou francamente ligadas a rede inter cruzada.

Figura 18 - Curvas de TG e DTG para os sistemas poliméricos na presença (curvas em preto) e na ausência (curvas em vermelho) de ácido.

Como descrito anteriormente, a ROMP é catalisada por um complexo de metal de transição através da formação do intermediário metalo-ciclobutano produzido a partir da interação intramolecular entre o metal-carbeno ($M=CHR$) e uma olefina

coordenada. Uma investigação do mecanismo cinético para a reação de ROMP usando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PIP})]$ como iniciador (PIP = piperidina), etildiazoacetato (EDA) como fonte de carbeno e norborneno (NBE) como olefina/monômero para promover a catálise, foi recentemente publicado na literatura^[35].

O mecanismo determinado mostrou uma reação de associação entre o complexo iniciador PIP e EDA na primeira etapa, resultando na espécie metal-carbeno. Esta espécie perde uma molécula de trifenilfosfina (PPh_3) e a etapa determinante da reação está associada com a remoção da segunda molécula de PPh_3 devido a um sinergismo *trans*-eletrônico entre piperidina e a molécula PPh_3 . A estrutura pirâmide de base quadrada é mantida com um centro metálico com 14 elétrons sendo estabilizado pela formação de uma ligação entre o rutênio e o oxigênio da função éster da ligante de carbeno (Figura 19). A etapa seguinte é marcada pela associação da molécula do norborneno.

Figura 19 - O mecanismo determinado para a perda da ligante fosfina da espécie metal carbeno para formação do intermediário com 14é ^[35].

A adição de ácido no meio da reação pode conduzir a uma protonação do éster de espécie carbeno impedindo a formação do centro metálico de 14 elétrons. Isso impede a coordenação do monômero norborneno ocasionando uma iniciação tardia da reação de ROMP, produzindo assim polímeros menos estáveis ou com uma densidade de reticulação menor, o que justifica a menor estabilidade dos

polímeros formados com a adição de ácido ao meio catalítico quando utilizado o catalisador PEP.

5.3.7 Curvas TG para a copolimerização NCA/NCO.

Copolímeros contendo 0 a 100 % em massa de NCO com intervalos de 20 % em massa de NCA foram preparados na busca de copolímeros com diferentes densidades de reticulação. A figura 20 mostra as curvas TG e DTG para os copolímeros obtidos.

Figura 20 - Curvas TG e DTG para os copolímeros contendo de 0 a 100% em massa de NCO com intervalos de 20% em massa de NCA

Todos os copolímeros mostraram as mesmas fases de decomposição observadas em todos os sistemas utilizados neste trabalho. A primeira etapa, entre 100 °C a 325 °C, corresponde à evaporação e à decomposição dos monômeros que não reagiram e a decomposição de cadeias laterais ou ramificadas ligeiramente reticuladas dentro da rede polimérica. A percentagem de massa perdido na primeira fase diminui para copolímeros com elevado teor de NCO. Isto pode ser explicado devido ao aumento nas densidades de reticulação, aumentando as estabilidades térmicas dos copolímeros finais. A segunda etapa (425-475 °C) representa a decomposição da rede inter cruzada da cadeia polimérica. A percentagem de massa

perdida aumenta no segundo estágio para os copolímeros com elevado teor de NCO, comprovando a maior densidade de reticulação nos copolímeros.

5.3.9 Conclusões parciais.

Os métodos termoanalíticos de análise TG e DTG foram ferramentas importantes nas caracterizações dos polímeros obtidos de cada par monômero-catalisador. Informações relevantes foram obtidas através das curvas TG e DTG dos materiais. Inicialmente foi observado que todos os materiais apresentaram perfis de degradação semelhantes, compostos por três processos principais. O primeiro foi associado com a evaporação de materiais solúveis e/ou fragmentos que não reagiram e/ou com a decomposição de cadeias laterais ou ramificações. O segundo foi associado com a decomposição dos fragmentos de ligação cruzada. E o terceiro processo foi associado a oxidação do carvão residual proveniente da última fase de decomposição.

Apesar de todos os materiais apresentarem os mesmos três processos principais de degradação foi observado que a alteração de alguma das variáveis estudadas para o sistema de polimerização, resultou na mudança da temperatura na qual esses processos ocorriam, e através dos parâmetros de T_{10} , T_{50} e T_{max} foram acompanhadas as variações das estabilidades térmicas e do número de ligações cruzadas.

Sob as mesmas condições de reação, os quatro catalisadores aplicados neste trabalho levaram à produção de polímeros cujas curvas de degradação foram semelhantes. Observou-se que o catalisador de Grubbs G2 foi mais efetivo na formação de redes entrecruzadas quando comparado aos outros três catalisadores, porém o alto custo desse catalisador é uma desvantagem, principalmente se

necessário seu uso em grande escala. Assim, o mapeamento das melhores condições de catálise para os outros três catalisadores, ainda não publicados para a ROMP de monômeros derivados de óleos vegetais foi realizado, concluindo-se que:

1. O aumento da concentração de catalisador contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos polímeros e para a formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica.
2. O período de indução necessário aos pré-catalisadores, quando estes foram utilizados em concentrações mais baixas pode ter ocasionado um atraso no processo de iniciação sendo produzidas assim cadeias mais curtas e com pouca formação de redes entrecruzadas. No entanto, em altas concentrações esta barreira foi claramente superada apresentando desempenhos similar ao G1.
3. O aumento do tempo de reação contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos materiais obtidos com os pré-catalisadores. Em contrapartida, para o catalisador G1 o aumento do tempo de reação foi desfavorável, ocorrendo a formação de materiais com menor estabilidade térmica, devido ao processo de "back-biting".
4. Polímeros com maior estabilidade térmica foram obtidos a partir do monômero com o maior número de unidades de NBE na estrutura, ainda o aumento do número de anéis de norborneno leva a formação de polímeros com uma densidade de reticulação maior.
5. A adição de ácido potencializou o catalisador G1, levando à formação de materiais mais estáveis, em contrapartida, os pré-catalisadores foram

desfavorecidos com a adição de ácido devido a protonação da espécie carbeno, o que levou a formação de materiais menos estáveis.

Polímeros com propriedades térmicas semelhantes aos obtidos com os catalisadores de Grubbs, foram sintetizados com os pré-catalisadores PEP e PIP. Estes que apresentam a vantagem de ter um baixo custo associado à sua produção, quando comparado aos catalisadores comerciais G1 e G2. Os pré-catalisadores além de serem ativos para ROMP dos monômeros derivados de óleos vegetais, ainda foram ativos na copolimerização dos monômeros NCA e NCO, obtendo-se copolímeros com diferentes densidades de reticulação.

5.4 Análises de DSC

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma ferramenta poderosa para recolher informações dos materiais em relação a temperatura, tais como as transições físicas e reações químicas. O DSC é definido como uma técnica que mede a diferença de taxa de fluxo de calor entre uma substância e uma referência, em função da temperatura ou do tempo. Sendo amplamente aplicada no campo dos polímeros. Tipicamente, a caracterização envolve as seguintes medições: o calor da reação, o grau e taxa de conversão, a temperatura de transição vítrea (T_g), e os parâmetros característicos de cura ^[19, 49, 50]. Outros comportamentos tais como a gelificação e a vitrificação, podem ser detectados pela reologia ou DMA.

O instrumento de DSC Q20 (TA, Inc.) foi utilizado para determinação da temperatura de transição vítrea dos polímeros através de ciclos dinâmicos. Para todos os experimentos utilizou-se o gás nitrogênio como purga a uma taxa de fluxo constante de 25 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 20 °C.min⁻¹ numa faixa de temperatura entre 25 e 100 °C afim de apagar a história térmica da

amostra, o sistema foi equilibrado a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e depois aquecido até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e em experimentos adicionais a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para as medidas de DSC, foram preparadas amostras de aprox. 5-10 mg. seladas em recipientes com as seguintes diferentes composições:

- PoliNCA obtidos com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250% em massa.
- PoliNCO obtidos com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250% em massa.
- PoliNESBO obtidos com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250% em massa.

5.4.1. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela na qual começam os movimentos dos segmentos das cadeias. É uma transição de segunda ordem e geralmente é detectada através de uma variação da linha de base ^[51]. Os valores de T_g das amostras analisadas foram tomados a partir da meia altura do ponto de inflexão das curvas.

As curvas DSC das amostras de poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa (amostras extremamente viscosas) são mostrados nas figuras 21 (a), (b) e (c), respectivamente. As amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido, o sistema foi equilibrado a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, aquecido até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 21 - Curvas DSC das amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa obtidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Uma análise comparativa entre os catalisadores mostra que os polímeros obtidos com ambos apresentam valores de T_g próximos, com valores próximos a -17 °C para o poliNCA; -22 °C para o poliNCO e -7 °C para o poliNESBO.

A diferença dos valores de T_g observado entre os polímeros obtidos com os diferentes monômeros está de acordo com o esperado, levando em consideração o fato do monômero NESBO ser estruturalmente uma cadeia de triglicerídeo e ainda conter o maior número de grupos NBE por estrutura, podendo consequentemente ter uma maior densidade de reticulação, resultando no aumento da T_g . Enquanto que o NCA é apenas de uma cadeia de ácido graxo linear e dentre os monômeros de estudo, o de menor viscosidade.

A faixa de transição vítrea observada para o poliNCO nestas condições experimentais foi extremamente larga, destaca-se a curva obtida com o catalisador PEP (Figura 21 (b)), o que pode incumbir ao erro da medida. Afim de tomar com

uma maior precisão os valores de T_g para esses sistemas poliméricos novas medições foram realizadas a uma taxa de aquecimento extremamente baixa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. O processo de resfriamento foi realizado a uma taxa de resfriamento não controlada utilizando nitrogênio líquido, o sistema foi equilibrado a -60°C e, em seguida, aquecido até 150°C . As curvas DSC das amostras de poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa nestas condições experimentais são mostrados nas figuras 22 (a), (b) e (c), respectivamente.

Figura 22 - Curvas DSC das amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa a taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nenhum processo de cristalização foi observado durante a varredura o que poderia ser um indício da natureza amorfa destes polímeros, porém, há a

possibilidade de ter sido formado núcleos cristalinos na amostra, mas devido a rápida e descontrolada taxa de resfriamento o seu crescimento foi desprezível e não detectável. Em contrapartida, processos de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_f) foram observados, o que é um indício de que estes polímeros apresentam uma natureza semicristalina [52].

Os valores da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão cristalina para os sistemas de polimerização acima citado está resumido na tabela 6.

Tabela 6 - Valores da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão cristalina das amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa.

	PoliNCA		PoliNCO		PoliNESBO	
<i>Catalisador</i>	PEP	G1	PEP	G1	PEP	G1
T_g (°C)	-36	-40	-30	-38	-25	-29
T_f (°C)	-6	-7	-1	-7	-5	-7

Os valores de T_g foram tomados no ponto de inflexão da curva e os valores de T_f no máximo do pico endotérmico, ponto onde geralmente ocorre a fusão da maioria dos cristais. Todas as amostras apresentaram uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente. Uma comparação entre os catalisadores mostra que os polímeros obtidos com ambos apresentaram valores de T_g próximos, sendo a T_g dos polímeros obtidos com G1 relativamente mais baixa que as T_g dos polímeros obtidos com o PEP. Os valores de T_f seguem este mesmo comportamento, o que indica que ambos os catalisadores formaram polímeros com densidade de reticulação semelhantes nessas condições.

Comparando os monômeros de partida, houve uma variação de T_g na faixa de - 40 a - 25 °C, que pode ser justificada pela quantidade de anéis de norborneno

presentes na estrutura de cada monômero, seguindo o mesmo comportamento anterior, no qual a presença de uma maior quantidade de grupos rígidos na estrutura resulta numa maior densidade de reticulação e consequentemente no aumento da T_g .

Os polímeros semicristalinos usualmente apresentam T_g e T_f , devido a presença de regiões de ordem e desordem na estrutura da molécula. A presença de regiões cristalinas influencia na densidade, transparência e nas propriedades mecânicas dos polímeros. Nas curvas de DSC a T_f é observada como uma faixa de fusão. Os baixos valores da T_f apresentados - temperaturas menores que a temperatura ambiente, estão relacionados a formação de apenas pequenas zonas cristalinas, devido a diferentes comprimentos de cadeia levando a formação de cristalitos de vários tamanhos, com alguns defeitos. Estas imperfeições diminuem a temperatura de fusão [52, 53].

5.4.2 Conclusões parciais.

Através da técnica de DSC, foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras viscosas de poliNCA (- 17 °C), poliNCO (- 22 °C) e poliNESBO (- 7 °C). Estas amostras foram obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0,250% em massa. Nessas condições reacionais, o monômero de partida mostrou uma influência mais significativa sobre o valor de T_g do polímero obtido do que o tipo de catalisador utilizado. Os polímeros obtidos a partir do monômero NESBO, que apresenta o maior número de grupos NBE por estrutura e consequentemente uma maior densidade de reticulação, apresentaram os maiores valores de T_g .

Nenhum processo de cristalização foi observado durante a varredura realizada a uma taxa de aquecimento extremamente baixa de $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Em contrapartida, processos de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_f) foram observados, indicando que estes polímeros apresentam natureza semicristalina. Os baixos valores de T_f indicaram que poucos ou pequenos domínios cristalinos foram formados durante o resfriamento.

Os valores de T_g obtidos a taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ comparados com a maior taxa ($20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) foram deslocados para a esquerda, ou seja, temperaturas mais baixas, assim como esperado ^[54]. Todas as amostras apresentaram uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente. A mesma influência do monômero de partida foi observada para a menor taxa de aquecimento, onde a maior quantidade de grupos rígidos na estrutura resultou numa maior densidade de reticulação e consequentemente no aumento da T_g .

5.5. Análises de DMA

Análises dinâmicas mecânicas (DMA) é um dos métodos mais populares para estudar as propriedades viscoelásticas de ambos os sólidos e líquidos poliméricos. O DMA envolve a aplicação de uma pequena tensão sinusoidal a uma amostra e a medição do estresse resultante. Os materiais poliméricos são caracterizados por apresentar uma viscoelasticidade característica que é descrita pela resposta a tensão-deformação sob a forma de módulo complexo. E' é conhecido como o módulo de armazenamento, que mede o caráter elástico do material, enquanto E'' é conhecido como o módulo de perda que mede o caráter viscoso do material. E' reflete a rigidez e E'' está relacionado com a capacidade de amortecimento do material. A proporção entre o módulo de perda para módulo de armazenamento é

determinada como a tangente de perda ($\tan \delta$), que representa a relação da energia dissipada e a energia armazenada durante o ciclo de deformação.

As principais aplicações do DMA são os estudos dos processos de relaxação molecular em polímeros e a determinação das propriedades mecânicas como uma função do tempo e da temperatura. Mais precisamente, a caracterização por DMA inclui a detecção de transições viscoelásticas e relaxamentos como transição vítrea e transição secundária, a determinação de propriedades mecânicas tais como a rigidez mecânica e de amortecimento, relações entre a estrutura e suas propriedades ou sua morfologia, tal como o efeito de cristalinidade, do peso molecular, de ligação cruzada, separação de fases, envelhecimento, cura, orientação, aditivos, compostos, entre outros.

O instrumento Q800 da TA Inc. foi utilizado para as análise DMA do material totalmente curado. Os testes foram realizados como oscilação uniaxial a uma frequência constante de 1 Hz e a amplitude de 25 μm . Amostras retangulares foram cortadas com dimensão regulares na média de (espessura x largura x comprimento) aconselhada pelo equipamento e medido entre grampos. As amostras foram varridas numa gama de temperaturas de -50 °C a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹

5.5.1 Propriedades mecânicas.

Inicialmente, as medidas de DSC foram utilizadas para detectar T_g, mas a pequena variação observada devido aos efeitos de reticulação e aos relaxamentos complexos de cadeias de polímero à base de óleo, para a gama de polímeros analisadas, tornou o resultado muito inconclusivo. Em contrapartida, medidas de DMA podem identificar a transição vítrea pela diminuição acentuada no módulo de

armazenamento (E') e o pico correspondente no módulo de dissipação (E'') ou pela tangente de perda ($\tan \delta$).

A figura 23 apresenta o corpo de prova preparado a partir do monômero NCA com o catalisador PEP na concentração de 2% em massa, o polímero obtido apresentou um maior grau de rigidez e de transparência quando comparado aos materiais obtidos em concentrações menores de catalisador. Para os ensaios de tração os filmes foram precisamente medidos com o auxílio de um paquímetro.

Figura 23 - Corpo de prova preparado a partir do monômero NCA com o catalisador PEP na concentração de 2% em massa.

Nesta sessão, a temperatura de transição vítrea T_g dos polímeros obtidos foram determinadas por DMA, a partir do valor máximo do pico $\tan \delta$. O módulo de armazenamento (E') e as curvas $\tan \delta$ como uma função da temperatura para amostras de poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidas com os catalisadores G2, G1 e PEP na concentração de 2 % em massa são mostrados nas figuras 24 (a), (b) e (c), respectivamente.

A diferença entre os valores de T_g obtidos a partir de testes de DSC e DMA é ocasionada pela natureza diferente destes dois métodos. O DSC mede a mudança na capacidade calorífica das amostras, ou seja, como que o calor flui dentro da amostra, enquanto o DMA mede a resposta mecânica das cadeias de polímero.

Figura 24 - O módulo de armazenamento (E') e as curvas $\tan \delta$ como uma função da temperatura para amostras de (a) PoliNCA, (b) PoliNCO e (c) PoliNESBO obtidas com os catalisadores G2, G1 e PEP na concentração de 2 % em massa.

Todos os polímeros estão no estado vítreo a temperaturas extremamente baixas e o módulo E' diminui gradualmente com o aumento da temperatura em um intervalo de temperatura de -25 a 100 °C. A região de transição vítrea para todos os polímeros é muito ampla, representando uma característica comum de materiais termorrígidos. A altas temperaturas, um platô é observado para os valores de E' em função da temperatura, o que é uma evidência para a existência da rede de ligações cruzadas [7].

Curiosamente, a variação do modulo E' para todos os sistemas poliméricos exibiram diferentes perfis de queda tanto em relação ao monômero utilizado na polimerização assim como para o tipo de catalisador. Uma queda rápida e o menor valor de E' foi observado para o poliNCA produzido com o catalisador G1, enquanto

que para o catalisador PEP essa queda foi mais lenta, em uma faixa maior de temperatura, e o valor de E' superior, o catalisador G2 apresentou uma queda e valor de módulo intermediário entres os outros dois catalisadores. Um comportamento contrário do módulo E' foi observado para o poliNESBO, o polímero obtido com o G1 apresentou maior E' e o obtido com o PEP o menor E' , mantendo apenas os valores intermediários observados para o catalisador G2 quando comparado aos outros catalisadores. A variação observada para as curvas de E' , também foi observada para as curvas $\tan \delta$ ao longo da gama de sistemas poliméricos analisados.

A tabela 7 resume os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) e os valores máximos de $\tan \delta$ para os sistemas poliméricos estudados.

Tabela 7 - Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) e os valores máximos de $\tan \delta$ para os sistemas poliméricos estudados.

	NCA			NCO			NESBO		
<i>Cat.</i>	PEP	G1	G2	PEP	G1	G2	PEP	G1	G2
T_g (°C)	31,75	84,69	60,44	83,82	-1,43	15,72	67,75	54,81	64,35
$\tan \delta$	0,23	0,19	0,24	0,05	0,23	0,45	0,29	0,41	0,35

A partir dos dados da tabela 7 observou-se que os valores de T_g de todos os polímeros estão na gama de -1,43 a 84,69 ° C, o que indica que são obtidos desde materiais borrachosos, a materiais rígidos alterando a natureza do monômero e o tipo de catalisador utilizado. Resultados semelhantes foram relatados por Xia *et al.* , onde copolímeros de NCA/NCO foram preparados utilizando o catalisador de Grubbs de segunda geração ^[8]. Valores de T_g de -17,4 e 65,4 °C foram relatados para o poliNCO e poliNCA utilizando a concentração de 0.125% em massa do G2 ^[33].

A figura 25 apresenta o módulo de armazenamento (E') e as curvas $\tan \delta$ como uma função da temperatura para amostras de poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidas com o catalisador PEP na concentração de 2 % em massa.

Figura 25 - módulo de armazenamento (E') e as curvas $\tan \delta$ como uma função da temperatura para amostras de PoliNCA, PoliNCO e PoliNESBO obtidas com o catalisador PEP na concentração de 2 % em massa

É esperado um aumento de densidade de reticulação com um aumento na quantidade de anéis de NBE por estrutura, tornando os movimentos moleculares mais restritos e diminuindo a quantidade de energia que pode ser dissipada durante a varredura de toda a amostra de polímero, e consequentemente desvios do pico de $\tan \delta$ para temperaturas mais altas. Os valores de $\tan \delta$ obtidos para este sistema seguem essa tendência, onde o poliNESBO e o poliNCO, os monômeros que contêm a maior quantidade de anéis de NBE em suas estruturas apresentaram os seus picos deslocados para temperaturas mais altas em relação ao pico do poliNCA, que contém o menor número de NBE por estrutura.

Uma relação típica entre a densidade de ligações cruzadas e o comportamento dinâmico-mecânico, sugere que a medida em que a densidade de

ligação aumenta, o pico do $\tan \delta$ diminui em intensidade, amplia, e desloca-se para a temperatura mais elevadas. Essa tendência era esperada, porém nessas condições catalíticas observadas o poliNCO apresentou uma T_g maior que o poliNESBO, o monômero com a maior quantidade de anéis NBE pendentos. No entanto, neste trabalho, não foi possível estabelecer uma correlação entre as densidades de reticulação e a quantidade de anéis NBE da estrutura, nestas condições analisadas. Este mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos na literatura, Ding et al, relatou em seus estudos que a ligação cruzada em sistemas poliNCA/DCPD não apresentou um relacionamento proporcional à T_g , o que é normalmente observado em estudos termorrígidos [7].

5.5.2. Conclusões parciais

O acompanhamento do módulo de armazenamento (E') e das curvas $\tan \delta$ para amostras de poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidas com os catalisadores G2, G1 e PEP na concentração de 2 % em massa, mostrou que todos os polímeros estavam no estado vítreo a temperaturas extremamente baixas e módulo E' diminui gradualmente com o aumento da temperatura em um intervalo de temperatura de - 25 a 100 °C, os sistemas poliméricos exibiram diferentes perfis de queda tanto em relação ao monômero utilizado na polimerização assim como para o tipo de catalisador. Um platô é observado para os valores de E' em função da temperatura, o que é uma evidência para a existência da rede de ligações cruzadas em termorrígidos.

Os valores de T_g de todos os polímeros estão na faixa de -1,43 a 84,69 ° C, o que indica que são obtidos desde materiais borrachosos a rígidos à temperatura

ambiente, conforme se altera a natureza do monômero e o tipo de catalisador utilizado.

Os valores de $\tan \delta$ obtidos para os sistemas mostra que o poliNESBO e o poliNCO que contém a maior quantidade de anéis de NBE em suas estruturas apresentaram os seus picos deslocados a temperaturas mais altas em relação ao pico do poliNCA, que contém o menor número de NBE por estrutura. Porém, não foi possível estabelecer uma correlação entre as densidades de reticulação e a quantidade de anéis NBE da estrutura, nestas condições analisadas.

5.6 Reologia

De uma maneira geral a Reologia, pode ser definida como a ciência que estuda o escoamento da matéria. Entretanto, a forma mais conveniente e completa de defini-la seria como a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Tão complexos como sua definição são os objetivos da reologia. Classificar mecanicamente os materiais, analisar seus comportamentos frente a um campo de tensão, relacionar estes comportamentos com a estrutura e prever o desempenho de cada material ou grupo de materiais em outros estágios de tensão, deformação, tempo e temperatura são alguns desafios dentro da reologia.

Neste trabalho a cinética do processo de ROMP foi investigada para os diversos sistemas utilizando o instrumento TA (Ares-G2), com placas paralelas de 25 mm de diâmetro. Todas as medições reológicas (isotérmicas e não isotérmicas) foram realizadas sob condições térmicas precisas ($\pm 0,1$ K), utilizando um forno de ar/N₂ com convecção de gás projetado com aquecedores de elementos duplos, uma câmara em forma de barril, e três termômetros de resistência de platina internos (PRT) para estabilizar a temperatura.

Testes oscilatórios têm sido amplamente utilizados no campo da reologia para determinar a resistência e a estabilidade de um determinado material, dando uma indicação clara a respeito do comportamento da amostra, se ela é viscosa ou elasticamente dominada, em um determinado intervalo de frequência [55, 56]. Os materiais poliméricos normalmente apresentam comportamento viscoelástico que está diretamente relacionado às suas diferenças de estrutura e de formulação molecular [57].

Para avaliar as relações entre a estrutura molecular e comportamento viscoelástico, as medidas reológicas devem ser conduzidas em regiões onde as propriedades viscoelásticas observadas sejam independentes dos níveis de estresse ou tensão impostos. Ou seja, os experimentos devem ser realizados na região viscoelástica linear [57].

Um dos métodos reológicos mais comuns utilizados para monitorar a cinética do processo de polimerização são as medidas oscilatórias dinâmicas [33, 58-60]. Neste estudo, utilizando a geometria de placas paralelas, através do domínio das propriedades reológicas da amostra e do tempo de gelificação foi examinada a cinética da reação de ROMP dos sistemas catalíticos:

- ✓ NCA com três concentrações diferentes dos catalisadores PEP e G1 (0.0625% m/m, 0.125% m/m e 0.250% m/m);
- ✓ NESBO nas concentrações 0.0625% m/m e 0.125 m/m % utilizando o catalisador PEP e na concentração 0.0625% m/m utilizando o catalisador G1.

Essas concentrações foram escolhidas para a realização dos experimentos reológicos pois como observado anteriormente, concentrações maiores que as selecionadas levavam a formação de materiais sólidos em condições amenas, o

que poderia dificultar a determinação da cinética da ROMP para estes materiais. Os seguintes experimentos reológicos foram realizados:

1. Varredura da frequência angular, a uma temperatura constante (25 °C) e gama de frequência angular de 0,1 - 100 rad.s⁻¹ na região viscoelástica linear da amostra.
2. Varredura de temperatura (2 °C.min⁻¹) em diferentes frequências angulares constantes a uma determinada taxa de deformação da região viscoelástica linear, a fim de determinar a dependência da temperatura nas propriedades viscoelásticas lineares e para avaliar a temperatura de gelificação.
3. Uma varredura do tempo em diferentes temperaturas constantes (70, 75, 80, 85 e 90 °C) com uma frequência de cisalhamento angular constante de ($\omega = 0,5 \text{ rad.s}^{-1}$) na região viscoelástica linear, afim de determinar a influência do processo em ROMP nas características viscoelásticas (G' , G'' , e η^*).

5.6.1 Varredura da frequência angular.

Vários parâmetros podem ser obtidos através do teste de varredura de frequência, tais como o modulo elástico (armazenamento - G'), o módulo viscoso (perda - G'') e o complexo da viscosidade (η^*). A dependência dos módulos G' e G'' com a variação da frequência angular para o NCA com três diferentes concentrações em massa de PEP e G1 (0,0625%, 0,125% e 0,250%) são exibidas nas figuras 26 (a) e (b), respectivamente. Os experimentos foram realizados em ciclos de varredura (aumento-redução) mostrando que o comportamento reológico dos polímeros é essencialmente reversível.

Figura 26 - (a) Módulo de armazenamento (G') e **(b)** módulo de perda (G'') em função da frequência angular para NCA com três diferentes concentrações de PEP e catalisador G1 (0,0625% m/m, 0,125% m/m e 0,250% m/m)

A inclinação da reta observada para os módulos G' e G'' mostra que ambos são dependentes da frequência angular e o módulo viscoso G'' é sempre maior que o módulo elástico G' em toda a gama de frequências. Uma pequena variação dos módulos G' e G'' é observada devido ao aumento da concentração de ambos os catalisadores. Além disso, observa-se que G' tem um ponto de inflexão a uma frequência angular crítica, o que pode ser atribuído a um colapso da estrutura devido um excesso de esforço na amostra; ou seja, a estrutura elástica pode ter sido destruída, por isso deve ser tomado cuidado para manter o sistema a baixa tensão. Neste tipo de caso onde o módulo viscoso G'' (perda) é dominante, o sistema geralmente é caracterizador por conter uma rede interna fraca sendo facilmente perturbado.

A dependência do complexo de viscosidade $|\eta^*|$ com a variação da frequência angular para o poliNCA produzido com a gama de concentrações de catalisador PEP e G1 a temperatura constante é mostrada nas figuras 27 (a) e (b).

Figura 27 - Variação do complexo de viscosidade $|\eta^*|$ com a variação da frequência angular para o poliNCA produzido com a gama de concentrações dos catalisadores PEP e G1.

A viscosidade aumenta gradualmente com o aumento da concentração de catalisador para ambos os catalisadores utilizados, ao mesmo tempo que apresentam um comportamento newtoniano (independente da frequência). Na figura 27 (b) pode ser observado um aumento acentuado na viscosidade para poliNCA quando se utilizou o catalisador G1 na concentração 0,250% em massa. O aumento da viscosidade é duas vezes maior do que com PEP, esse comportamento é justificado pela reação mais rápida do G1 nestas condições em comparação com PEP, devido ao fato do PEP precisar de um período de indução para formar a espécie ativa para a polimerização.

Tal como observado para o poliNCA, a dependência dos módulos G' e G'' com a variação da frequência angular para poliNESBO mostram que ambos G' e G'' são dependentes da frequência angular e G'' é sempre maior do que G' ao longo de toda a gama de frequências (Figura 28 (a)). Em comparação com os poliNCA produzidos com PEP, o poliNESBO é mais sensível ao acréscimo da concentração de catalisador. O módulo G' é acrescido em aproximadamente duas ordens de grandeza com o aumento da concentração de catalisador, enquanto este efeito é mais sutil para o módulo G'' .

Figura 28 - Variação dos módulos G' e G'' (a) e da viscosidade complexa $|\eta^*|$ (b) com a variação da frequência angular para uma gama de concentrações dos catalisadores PEP e G1 para o poliNESBO.

Diferente do comportamento observado para o poliNCA, não foi observado qualquer ponto de inflexão no módulo G' ou seja, o módulo viscoso é constante e a estrutura da amostra é mantida. Isso indica que o poliNESBO é mais estável do que poliNCA nas mesmas condições de medição, e este comportamento pode ser explicado devido ao aumento de o número de anéis NBE na estrutura de monômero NESBO que favorece a formação da rede interna inter cruzada.

A dependência da viscosidade complexa $|\eta^*|$ com a variação da frequência angular e da concentração de catalisador para a poliNESBO produzido com PEP e G1 (Figura 28(b)) mostra que a viscosidade aumenta gradualmente com o incremento na concentração do catalisador. Na menor concentração (0,0625% em massa) para ambos os catalisadores é observado um comportamento newtoniano (independente da frequência). No entanto o aumento da concentração do PEP para 0,125% em massa aumenta a viscosidade em aproximadamente 1 ordem de magnitude quando comparado ao poliNESBO na menor concentração, ainda a viscosidade diminui com o aumento da frequência angular (comportamento não newtoniano).

5.6.2 Varredura da temperatura.

As medidas oscilatórias dinâmicas da viscosidade dos polímeros podem ser feitas à medida que reação prossegue através e além do ponto de gel - até que a resina se torne um sólido duro. Isto é possível porque as medidas são realizadas em uma amplitude de deformação suficiente baixa para evitar a distorção da estrutura do gel, enquanto este está sendo formado. O efeito da ROMP induzida pelo aumento da temperatura sobre as propriedades viscoelásticas dos polímeros foram investigadas.

Em primeiro lugar, será mostrado como as funções do material viscoelástico são drasticamente alteradas após aquecimento devido a formação de uma rede polimérica tridimensional (T_{onset}). As figuras 29 demonstra a dependência dos módulos G' (a) e G'' (b) com a variação da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, nas frequências angulares constantes de 50 e 100 $\text{rad}.\text{s}^{-1}$.

Figura 29 - Dependência dos módulos G' (a) e G'' (b) com a variação da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ nas frequências angulares constantes de 50 e 100 $\text{rad}.\text{s}^{-1}$

Um aumento súbito em G' , próximo a 80 °C (T_{onset}) foi observado nos dois valores de frequências angulares devido à formação de uma estrutura tridimensional dos termorrígidos de NCA. Na faixa de temperaturas mais baixa do que a temperatura de "onset" ($T \leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), o valor de G' diminui ligeiramente com o

aumento da temperatura, como resultado do aumento da mobilidade devido ao movimento browniano. Um aumento de grande magnitude no módulo G' é observado com o aumento da temperatura, que pode ser associado a evolução do processo de ROMP que aumenta significativamente as ramificações da cadeia (formação de estrutura de ligações cruzadas). Em adição, G' torna-se independente da frequência angular em $T > T_{\text{onset}}$ por causa da formação de um equilíbrio no módulo de perda, G'_{eq} , que tipicamente é um critério para a formação de uma rede polimérica elástica tridimensional [61-63].

A dependência do módulo G'' com a variação da temperatura em diferentes frequências de angulares constante é mostrado na figura 29(b). Um aumento abrupto de G'' durante o início do processo de reticulação é observado na temperatura de "onset". Ainda o, módulo G' torna-se independente da frequência a temperaturas mais elevadas devido à formação de um do equilíbrio módulo de perda, G''_{eq} .

A viscosidade complexa $|\eta^*|$ comporta-se de forma diferente com as diferentes frequências angulares e a variação da temperatura, como mostrado na figura 30. A baixas temperaturas, $|\eta^*|$ é quase constante, independentemente da frequência angular, e ligeiramente diminui com o aumento da temperatura. A temperaturas mais elevadas, torna-se dependente de frequência (comportamento não newtoniano).

Figura 30 - Dependência do complexo da viscosidade $|\eta^*|$ com a variação da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nas frequências angulares constantes de 50 e 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$

O comportamento diferente do $|\eta^*|$ é atribuída ao fato de que, a baixas temperaturas (isto é, $T < 80\text{ }^\circ\text{C}$), o NCA ainda não foi totalmente polimerizado exibindo o comportamento da viscosidade quase independente da frequência em toda a gama de frequências angulares (comportamento newtoniano). Como o processo de ROMP evolui para a formação de uma estrutura polimérica com ligações cruzadas com uma rede tridimensional, o NCA é alterado de uma forma linear do tipo líquido para um polímero ramificado (estrutura sólida), e consequentemente, $|\eta^*|$ torna-se dependente da frequência.

A temperatura na qual ocorre o inter cruzamento dos módulos G' e G'' , ou seja, o ponto no qual ambos os módulos apresentam dependência simultânea da temperatura, normalmente é utilizado para determinar o t_{gel} (instante de gelificação), que é a temperatura à qual a estrutura reticulada tridimensional de termorrígido é formada, como mostrado na figura 31 [63, 64].

Figura 31 - Variação dos módulos G' e G'' com o aumento da temperatura na frequência angular de 100 rad.s^{-1}

Em temperaturas abaixo de T_{onset} , tanto G' e G'' são dependentes da frequência e G'' é aproximadamente 1 ordem de magnitude maior do que G' . Como o aumento da temperatura atinge-se o T_{onset} e tanto G' e G'' aumentam com a temperatura, e coincidem no ponto de T_{gel} . Em temperaturas mais elevadas do que T_{gel} , o processo de ROMP evolui e G' aumenta mais rapidamente do que G'' (isto é, G' é superior a G''), indicando a formação de uma estrutura polimérica reticulada tridimensional [64].

Estudos anteriores mostraram que a alta dependência da frequência de ambos os módulos G' e G'' faz com que a interseção destes parâmetros não seja critério geral para a determinação de T_{gel} . No entanto, a gelificação também pode ser descrita pela evolução da tangente de perda $\tan \delta$, definido como G''/G' . Isto devido a $\tan \delta \rightarrow \infty$ no início do processo (comportamento de fluido) e $\tan \delta \rightarrow 0$ após a gelificação. Winter et al. mostraram que o $\tan \delta$ torna-se independente da frequência no ponto de gelificação [63]. Podendo-se então determinar com precisão o T_{gel} a partir da dependência tangente de perda $\tan \delta$ com a variação da

temperatura em diferentes frequências de angulares constante, como demonstrado na figura 32.

Figura 32 - Dependência da temperatura da tangente de perda, $\tan \delta$, em diferentes frequências de angulares constante

O T_{gel} pode ser obtido a partir do ponto em que $\tan \delta$ é independente da frequência e todas as curvas em diferentes frequências angulares constante coincidam. O valor T_{gel} para o NCA determinado por este método é aproximadamente de 85 $^{\circ}\text{C}$, em concordância com o T_{gel} ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) obtido pelo intercruzamento dos módulos G' e G'' . Este método fornece apenas um valor de T_{gel} independentemente da frequência angular aplicada, que é, portanto, muito mais recomendado que a detecção do T_{gel} através do aumento repentino das funções do material viscoelástico, que mostrou uma dependência significativa da frequência [63].

O efeito de ROMP induzida por temperatura sobre as propriedades viscoelásticas do poliNESBO segue a mesma tendência de comportamento observado para o poliNCA. As figuras 33 demonstra a dependência dos módulos

G' (a) e G'' (b) com o aumento da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em diferentes frequências angulares constantes.

Figura 33 - Dependência dos módulos G' (a) e G'' (b) com o aumento da temperatura a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em diferentes frequências angulares constantes.

Os valores dos módulos G' e G'' diminuem ligeiramente com o aumento da temperatura e ambos G' e G'' são dependentes de frequência. Um aumento súbito de G' e G'' em aproximadamente $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}) foi observado para todos os valores de frequências angulares devido à formação de uma estrutura tridimensional termorrígida do NESBO. Um aumento de grande magnitude no módulo G' é observado com o aumento da temperatura, que pode ser associado a evolução do processo de ROMP que aumenta significativamente as ramificações da cadeia (formação de estrutura de ligações cruzadas), ou seja, a partir de um material viscoso tem-se a formação de um sólido. O módulo G'' apresentou comportamento semelhante ao módulo G' , isto é, independente da frequência a temperaturas mais elevadas devido à formação de um módulo de equilíbrio de perda.

A viscosidade complexa $|\eta^*|$ do poliNESBO apresentou comportamento distinto ao observado para o poliNCA, com a variação da frequência angular e temperatura, como mostrado na figura 34 (a). A baixas temperaturas mostrou uma ligeira dependência de frequência e, em seguida, uma mudança de comportamento

repentina é observada, passando a ser fortemente dependente da frequência a temperaturas mais elevadas. Este comportamento diferente do $|\eta^*|$ é atribuído ao fato de que, em todas as temperaturas, o poliNESBO tem comportamento não-Newtoniano (η^* dependente da frequência) em toda a gama de frequência estudadas. Na temperatura de “onset”, a medida que o processo de ROMP prossegue ocorre o inter cruzamento das cadeias e a formação de uma rede polimérica tridimensional, ou seja, o poliNESBO muda sua conformação de polímero linear ligeiramente ramificado, e conseqüentemente, o valor de $|\eta^*|$ muda seu comportamento com a variação da frequência.

Figura 34 - (a) Dependência da viscosidade complexa $|\eta^*|$ do poliNESBO com a variação da frequência angular e temperatura e (b) inter cruzamento dos módulos G' e G'' com a variação da temperatura nas frequências angulares 2.5 e 10 rad.s^{-1}

A temperatura na qual ocorre o inter cruzamento dos módulos G' e G'' , ou seja, o ponto no qual ambos os módulos apresentam dependência simultânea da temperatura é mostrado na figura 34(b). De acordo com a discussão previa a temperatura de “onset”, é a temperatura na qual o módulo G' sofre um aumento abrupto devido ao início da formação da estrutura de inter cruzamento. Neste caso a temperaturas inferiores a T_{onset} , ambos os módulos G' e G'' diminuem linearmente com o aumento da temperatura e coincidem na T_{gel} .

Ao contrário do comportamento observado para o poliNCA o intercruzamento dos módulos G' e G'' do poliNESBO ($T_{gel} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), como indicado pela seta na figura 26 (b), ocorre em um valor abaixo da T_{onset} ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), a partir do ponto de gelificação G' aumenta muito mais rapidamente do que G'' (G' torna-se cerca de uma ordem de grandeza superior a G''), que é um critério para a formação de uma rede elástica-tridimensional (gel). Na temperatura T_{onset} , G' sofre um aumento mais abrupto devido ao prosseguimento do processo de reticulação e formação da rede intercruzada.

Mais uma vez deve ser lembrado aqui que a determinação de T_{gel} a partir do cruzamento de G' e G'' é dependente da frequência, como mostrado na figura 34 (b). O t_{gel} , determinado a $2,5\text{ rad.s}^{-1}$ é de cerca de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais elevado do que a obtida em 10 rad.s^{-1} . Com base neste motivo, pode-se dizer que o cruzamento de G' e G'' não é um critério geral para determinar o valor de T_{gel} , devido à sua alta dependência da frequência.

O T_{gel} pode ser determinada de forma mais precisa a partir da variação de $\tan \delta$ com o aumento da temperatura em diferentes frequências angulares constantes [64]. Mais precisamente no ponto em que $\tan \delta$ é independente da frequência e todas as curvas em diferentes frequências angulares constante coincidam Este método fornece apenas um valor de T_{gel} independentemente da frequência angular aplicada, que é, portanto, muito mais recomendado que a detecção do T_{gel} através do aumento repentino das funções do material viscoelástico, que mostram uma dependência significativa da frequência.

Como pode ser observado pela figura 35, $\tan \delta$ torna-se independente da frequência angular em aproximadamente $T \geq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e apresenta um cruzamento em aproximadamente $T \geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}), ou seja, o valor T_{gel} para o NESBO determinado

por este método está em concordância com o valor de T_{gel} ($\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtido pelo intercruzamento dos módulos G' e G'' ,

Figura 35 - Dependência da temperatura da tangente de perda, $\tan \delta$ em diferentes frequências de angulares constante

5.6.3 Varredura do tempo.

Nesta secção, a evolução das propriedades viscoelásticas com a variação do tempo durante o processo de ROMP de NCA nas temperaturas próximas de T_{Gel} é investigada. A figura 36 mostra a dependência isotérmica do módulo G' com o tempo, a diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50\text{ rad.s}^{-1}$.

Um rápido aumento no módulo G' foi observado nos estágios iniciais ($t < 10\text{ min}$) devido ao processo de ROMP nas temperaturas de medição mais baixas. Um nivelamento do módulo G' com o aumento do tempo é observado (ou seja, G' torna-se quase independente do tempo). A magnitude do aumento do módulo G' e o momento em que G' estabiliza está diretamente relacionado com a temperatura. Ambos diminuem com o aumento da temperatura, a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ o processo de ROMP é

tão mais rápido, que o tempo de cura necessário para se atingir a região de nivelamento é mais curto do que o observado a temperaturas mais baixas.

Figura 36 - Dependência do módulo G' com o tempo em diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50 \text{ rad.s}^{-1}$

A variação do módulo G' com o aumento do tempo e da temperatura é atribuído ao processo de gelificação e o aumento significativo de ramificações (formação de estrutura de ligações cruzadas) causados pela a formação de uma estrutura de rede reticulada.

Comportamento semelhante foi observado para a dependência do $|\eta^*|$ com a variação do tempo a diferentes temperaturas de cura e $\omega = 50 \text{ rad.s}^{-1}$, como mostrado na figura 37.

Comportamento semelhante também foi encontrado para o módulo G'' versus tempo de cura. O aumento do módulo de G'' com aumento do tempo de cura é relativamente pequeno comparada com a de G' , a uma temperatura constante sob as mesmas condições reológicas (frequência angular e taxa de deformação).

Figura 37- Dependência do $|\eta^*|$ com o tempo em diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50 \text{ rad.s}^{-1}$.

A figura 38 mostra a dependência dos módulos G' e G'' a 70 °C com a variação do tempo de $\omega = 50 \text{ rad.s}^{-1}$. O módulo G' é menor do que G'' no início da medição, indicando que a amostra tem comportamento do tipo líquido. Embora ambos G' e G'' aumentem com o tempo, G' aumenta de forma mais acentuada do que o G'' e torna-se maior do que G'' no final do processo de cura. O tempo de T_{gel} (15 min) pode ser calculada a partir do ponto de cruzamento de G' e G'' , tal como indicado pela seta na figura 38. Neste ponto o módulo G' (elástico) passa a dominar, devido ao fato de que estruturas com ligação cruzada são capazes de armazenar energia elástica.

Figura 38 - Dependência dos módulos G' e G'' com o tempo em diferentes temperaturas constantes e uma frequência angular de $\omega = 50 \text{ rad.s}^{-1}$

5.6.4. Conclusões parciais.

Nesta sessão do trabalho, a cura térmica do NCA e do NESBO via ROMP, foi investigado reologicamente sob diferentes condições de frequência angular, temperatura e tempo. Foram investigados, o módulo elástico (armazenamento - G'), o módulo viscoso (perda - G'') e o complexo da viscosidade (η^*).

Os testes de variação da frequência angular para o poliNCA, mostraram que os módulos G' e G'' são dependentes da frequência angular e uma pequena variação dos módulos G' e G'' foi observada devido ao aumento da concentração dos catalisadores G1 e PEP. O ponto de inflexão observado no módulo G' a uma frequência angular crítica, foi atribuído a um colapso da estrutura indicando que nestas condições o poliNCA tem uma rede interna fraca sendo facilmente perturbado. A viscosidade aumentou gradualmente com o aumento da concentração de catalisador para ambos os catalisadores, ao mesmo tempo que apresentam um comportamento newtoniano

(independente da frequência). Para o poliNESBO os módulos G' e G'' também foram dependentes da frequência angular e uma variação maior dos módulos G' e G'' foi observada devido ao aumento da concentração de ambos os catalisadores. Não foram observados pontos de inflexão no módulo G' para o poliNESBO, que apresentou uma rede interna mais estável formada devido ao maior número de anéis de NBE em sua estrutura, o que favorece a formação de entrecruzamento. O aumento da concentração do PEP para 0,125% em massa aumentou a viscosidade em aproximadamente 1 ordem de magnitude quando comparado a menor concentração, ainda a viscosidade diminui com o aumento da frequência angular (comportamento não newtoniano).

Um aumento súbito nas funções (G' , G'' , e η^*) no início do processo de ROMP foi observada durante os experimentos de rampa de temperatura. A dependência do módulo de viscosidade η^* segue a mesma tendência que a observada para os módulos G' e G'' com a variação da temperatura, onde um aumento significativo é observado no T_{onset} devido a evolução do processo de ROMP. O T_{gel} foi primeiramente determinado pelo ponto de cruzamento de G' e G'' , devido à alta dependência da frequência de ambos os módulos G' e G'' , em um segundo método, a temperatura de gelificação foi detectada pelo ponto em que a tangente de perda $\tan \delta$ tornou-se independente da frequência angular. O valor T_{gel} para o poliNCA determinado por este método é aproximadamente de 85 °C, em concordância com o T_{gel} e T_{onset} (~ 80°C) obtido pelo intercruzamento dos módulos G' e G'' e aumento abrupto das funções, respectivamente.

Ao contrário do comportamento observado para o poliNCA o intercruzamento dos módulos G' e G'' do poliNESBO ($T_{gel} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), ocorreu em um valor abaixo da T_{onset} ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$). O $\tan \delta$ tornou-se independente da frequência angular em aproximadamente $T \geq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e apresentou um cruzamento em aproximadamente $T \geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}), ou seja, o valor T_{gel} para o NESBO determinado pelo segundo apresentou concordância com o valor de T_{gel} ($\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtido pelo intercruzamento dos módulos G' e G'' .

A evolução do processo de ROMP de NCA com tempo foi também investigada medindo G' , G'' , η^* em 5 temperaturas constantes diferentes. Um rápido aumento no módulo G' foi observado nos estágios iniciais ($t < 10\text{ min}$) devido ao processo de ROMP para todas as temperaturas analisadas. Comportamento semelhante foi observado para a dependência do $|\eta^*|$ com a variação do tempo a diferentes temperaturas de cura. O tempo de T_{gel} (15 min) foi calculado a partir do ponto de cruzamento de G' e G'' .

6.0 Conclusões

Os monômeros derivados dos óleos vegetais de soja e de mamona foram sintetizados e caracterizados com sucesso. As eficiências das reações foram de 96,6% para o NCA (1,75 NBE), 97,0% para o NCO (2,62 NBE) e de aproximadamente 100% para o NESBO (4,5 NBE).

As análises TG e DTG, mostraram que os pré-catalisadores foram ativos para ROMP dos monômeros derivados de óleos vegetais, produzindo polímeros e copolímeros com propriedades térmicas semelhantes aos obtidos com os catalisadores de Grubbs. As estabilidades térmicas e o número de ligações cruzadas presentes nos materiais finais podem ser moduladas através da modificação das variáveis: concentração de catalisador; tempo de reação; número de unidades de NBE na estrutura e adição de ácido ao meio catalítico. Sendo ainda, que os pré-catalisadores apresentam a vantagem de ter um baixo custo de produção quando comparado aos catalisadores de Grubbs.

Através da técnica de DSC, foi obtido os valores de transição vítrea (T_g) das amostras viscosas de poliNCA (- 17 °C), poliNCO (- 22 °C) e poliNESBO (- 7 °C) obtidas com os catalisadores G1 e PEP na concentração de 0.250 % em massa. Processos de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_f) foram observados, indicando que os polímeros obtidos nessas condições catalíticas, apresentam natureza semicristalina.

O acompanhamento do módulo de armazenamento (E') e das curvas $\tan \delta$ para amostras de poliNCA, poliNCO e poliNESBO obtidas com os catalisadores G2, G1 e PEP na concentração de 2 % em massa, mostrou que todos os polímeros estavam no estado vítreo a temperaturas extremamente baixas e módulo E' diminui

gradualmente com o aumento da temperatura. O patamar observado para os valores de E' em função da temperatura, evidencia a existência da rede de ligações cruzadas. Os valores de T_g de todos os polímeros indicam que foram obtidos desde materiais borrachosos a rígidos alterando a natureza do monômero e o tipo de catalisador utilizado.

A cura térmica do NCA e do NESBO via ROMP, foi acompanhada sob diferentes condições de frequência angular, temperatura e tempo. Os testes de variação da frequência angular para o poliNCA, mostraram que nestas condições o poliNCA tem uma rede interna fraca sendo facilmente perturbado, enquanto que não foram observados pontos de inflexão no módulo G' para o poliNESBO, que apresentou uma rede interna mais estável formada devido ao maior número de anéis de NBE em sua estrutura, o que favorece a formação de intercrossamento, assim sendo, na busca por polímeros mais rígidos o monômero NESBO seria o mais adequado.

O T_{gel} foi determinado pelo ponto de cruzamento de G' e G'' e pelo ponto em que a tangente de perda $\tan \delta$ tornou-se independente da frequência angular. O valor T_{gel} para o poliNCA determinado por ambos os métodos foi de aproximadamente de 85 °C, em concordância com o T_{gel} e T_{onset} (~ 80°C) obtido pelo intercrossamento dos módulos G' e G'' e aumento abrupto das funções, respectivamente. Para o poliNESBO o intercrossamento dos módulos G' e G'' do poliNESBO ($T_{gel} \sim 45$ °C), ocorreu em um valor abaixo da T_{onset} (80 °C), o valor T_{gel} para o NESBO determinado pela tangente de perda apresentou concordância com o valor de T_{gel} (~ 45 °C) obtido pelo intercrossamento dos módulos G' e G'' . Um rápido aumento no módulo G' foi observado nos estágios iniciais ($t < 10$ min) devido ao

processo de ROMP de NCA para todas as temperaturas analisadas. O tempo de T_{gel} (15 min) foi calculada a partir do ponto de cruzamento de G' e G'' .

Modulando as condições de catálise aplicadas, diferentes materiais poliméricos foram obtidos. Os métodos termoanalíticos de análise TG, DTG, DSC e DMA, assim como a reologia foram ferramentas importantes nas caracterizações dos polímeros obtidos a partir de cada par monômero-catalisador. Informações relevantes foram obtidas através de cada técnica, estas informações podem ser utilizadas em um planejamento prévio de sínteses, e são de grande valia na busca por materiais poliméricos com propriedades específicas.

7.0. Referencias

1. Karak, N., 3 - *Vegetable oils and their derivatives*, in *Vegetable Oil-Based Polymers*, N. Karak, Editor. 2012, Woodhead Publishing. p. 54-95.
2. Miao, S., et al., *Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials*. *Acta Biomaterialia*, 2014. **10**(4): p. 1692-1704.
3. Gandini, A., 19 - *Polymers From Renewable Resources*, in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, G.A.C. Bevington, Editor. 1989, Pergamon: Amsterdam. p. 527-573.
4. Manamperi, W.A., et al., *Influence of oil extraction method on properties of canola biodiesel, epoxies, and protein-based plastics*. *Industrial Crops and Products*, 2015. **77**: p. 133-138.
5. Montero de Espinosa, L. and M.A.R. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* *European Polymer Journal*, 2011. **47**(5): p. 837-852.
6. Gandini, M.N.B.A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. M.N.B.a.A. Gandini. 2008, Amsterdam. 39-66.
7. Ding, R., et al., *Biorenewable ROMP-based thermosetting copolymers from functionalized castor oil derivative with various cross-linking agents*. *Polymer*, 2014. **55**(22): p. 5718-5726.
8. Xia, Y. and R.C. Larock, *Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP)*. *Polymer*, 2010. **51**(12): p. 2508-2514.
9. Gandini, A. and T.M. Lacerda, *From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances*. *Progress in Polymer Science*, 2015. **48**: p. 1-39.
10. Verhé, R., *Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-food Applications*, ed. C.V.S.a.R. Verhé. 2004, West Sussex. 208-250.
11. Larroque, O.R. and J.C. Catullo, *Grain Production and Consumption in South America*, in *Reference Module in Food Science*. 2016, Elsevier.
12. Andjelkovic, D.D., et al., *Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils—synthesis and their structure–property relationships*. *Polymer*, 2005. **46**(23): p. 9674-9685.
13. O'Brien, K.P., J.P. Myers, and J. Warner, *Green Chemistry: Terminology and Principles*. *Environmental Health Perspectives*, 2009. **117**(9): p. A385-A386.
14. Perdomo, F.A., et al., *Physicochemical characterization of seven Mexican *Ricinus communis* L. seeds & oil contents*. *Biomass and Bioenergy*, 2013. **48**: p. 17-24.
15. Jumat Salimon, D.A.M.N., A.T. Nazrizawati, M.Y. Mohd Firdaus, A. Noraishah, *Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Malaysian Castor Bean *Ricinus communis* L. Seed Oil*. *Sains Malaysiana*, 2010. **39**(5): p. 761–764.
16. Mathew, J.P., et al., *(η 3-Allyl)palladium(II) and Palladium(II) Nitrile Catalysts for the Addition Polymerization of Norbornene Derivatives with Functional Groups*. *Macromolecules*, 1996. **29**(8): p. 2755-2763.
17. Xia, Y. and R.C. Larock, *Castor-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions Cured with an Aziridine-Based Crosslinker*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011. **296**(8): p. 703-709.

18. Andjelkovic, D.D. and R.C. Larock, *Novel Rubbers from Cationic Copolymerization of Soybean Oils and Dicyclopentadiene. 1. Synthesis and Characterization*. Biomacromolecules, 2006. **7**(3): p. 927-936.
19. Kim, J.R. and S. Sharma, *The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils*. Industrial Crops and Products, 2012. **36**(1): p. 485-499.
20. Jing Zhang, J.J.T., and Jiao Xia Zhang, *Polyols Prepared from Ring-Opening Epoxidized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol*. Hindawi Publishing, 2015.
21. Zhang, C., et al., *Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom*. Green Chemistry, 2013. **15**(6): p. 1477-1484.
22. Lu, Y. and R.C. Larock, *Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: Synthesis and properties*. Progress in Organic Coatings, 2010. **69**(1): p. 31-37.
23. Tan, S.G. and W.S. Chow, *Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010. **49**(15): p. 1581-1590.
24. Xia, Y., P.H. Henna, and R.C. Larock, *Novel Thermosets from the Cationic Copolymerization of Modified Linseed Oils and Dicyclopentadiene*. Macromolecular Materials and Engineering, 2009. **294**(9): p. 590-598.
25. Biner, M., et al., *Crystal and molecular structures of [Ru(bpy)₃](PF₆)₃ and [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ at 105 K*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(13): p. 5197-5203.
26. Xia, Y., Y. Lu, and R.C. Larock, *Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols*. Polymer, 2010. **51**(1): p. 53-61.
27. Pollino, J.M., L.P. Stubbs, and M. Weck, *Living ROMP of exo-Norbornene Esters Possessing PdII SCS Pincer Complexes or Diaminopyridines*. Macromolecules, 2003. **36**(7): p. 2230-2234.
28. Tritto, I., M.C. Sacchi, and R.H. Grubbs, *From ring-opening metathesis polymerization to Ziegler—Natta polymerization: A method for obtaining polynorbornene—polyethylene block copolymers*. Journal of Molecular Catalysis, 1993. **82**(1): p. 103-111.
29. Kotha, S. and M.K. Dipak, *Strategies and tactics in olefin metathesis*. Tetrahedron, 2012. **68**(2): p. 397-421.
30. Bielawski, C.W. and R.H. Grubbs, *Living ring-opening metathesis polymerization*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**(1): p. 1-29.
31. Blencowe, A. and G.G. Qiao, *Ring-Opening Metathesis Polymerization with the Second Generation Hoveyda—Grubbs Catalyst: An Efficient Approach toward High-Purity Functionalized Macrocyclic Oligo(cyclooctene)s*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(15): p. 5717-5725.
32. Carvalho Jr, V.P., C.P. Ferraz, and B.S. Lima-Neto, *Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts*. European Polymer Journal, 2012. **48**(2): p. 341-349.
33. Madbouly, S.A., Y. Xia, and M.R. Kessler, *Rheokinetics of Ring-Opening Metathesis Polymerization of Bio-Based Castor Oil Thermoset*. Macromolecules, 2012. **45**(19): p. 7729-7739.

34. Silva Sá, J.L., et al., *The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene*. Applied Catalysis A: General, 2010. **374**(1–2): p. 194-200.
35. Fernandes, R.J., et al., *Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] as initiator complex*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **410**: p. 58-65.
36. Dias, E.L., S.T. Nguyen, and R.H. Grubbs, *Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(17): p. 3887-3897.
37. Fonseca, L.R., et al., *The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP*. New Journal of Chemistry, 2015. **39**(5): p. 4063-4069.
38. Arehart, S.V. and C. Pugh, *Induction of Smectic Layering in Nematic Liquid Crystals Using Immiscible Components. 1. Laterally Attached Side-Chain Liquid Crystalline Poly(norbornene)s and Their Low Molar Mass Analogs with Hydrocarbon/Fluorocarbon Substituents*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(13): p. 3027-3037.
39. Stephenson, T.A. and G. Wilkinson, *New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966. **28**(4): p. 945-956.
40. Liu, C., et al., *Use of tung oil as a reactive toughening agent in dicyclopentadiene-terminated unsaturated polyester resins*. Industrial Crops and Products, 2013. **49**: p. 412-418.
41. Zhang, X.-w., et al., *Diels-Alder Addition of Dicyclopentadiene with Cyclopentadiene in Polar Solvents*. Chemical Research in Chinese Universities, 2008. **24**(2): p. 175-179.
42. Fergusson, J.E. and G.M. Harris, *A spectral study of bis-2,2'-bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium*. J. Chem. Soc. A, 1966. **0**(0): p. 1293-1296.
43. Barison, A., et al., *A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2010. **48**(8): p. 642-650.
44. Ren, X., et al., *Thermogravimetric investigation on the degradation properties and combustion performance of bio-oils*. Bioresource Technology, 2014. **152**: p. 267-274.
45. Ellis, C.D., et al., *Oxidative electropolymerization of polypyridyl complexes of ruthenium*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(9): p. 1283-1291.
46. Sanford, M.S., L.M. Henling, and R.H. Grubbs, *Synthesis and Reactivity of Neutral and Cationic Ruthenium(II) Tris(pyrazolyl)borate Alkylidenes*. Organometallics, 1998. **17**(24): p. 5384-5389.
47. Kim, S., et al., *Acid-mediated activation of modified ring-closing metathesis catalysts*. Tetrahedron Letters, 2010. **51**(4): p. 709-713.
48. Samec, J.S.M., B.K. Keitz, and R.H. Grubbs, *Latent ruthenium olefin metathesis catalysts featuring a phosphine or an N-heterocyclic carbene ligand*. Journal of Organometallic Chemistry, 2010. **695**(14): p. 1831-1837.

49. Kessler, M.R., G.E. Larin, and N. Bernklau, *Cure characterization and viscosity development of ring-opening metathesis polymerized resins*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **85**(1): p. 7-12.
50. Haman, K., P. Badrinarayanan, and M.R. Kessler, *Cure characterization of the ring-opening metathesis polymerization of linseed oil-based thermosetting resins*. Polymer International, 2009. **58**(7): p. 738-744.
51. Schick, C., D. Lexa, and L. Leibowitz, *Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis*, in *Characterization of Materials*. 2002, John Wiley & Sons, Inc.
52. Hinrichsen, G., *Fundamentals of polymer science by Paul C. Painter and Michael M. Coleman*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA 1994, 433 pp., ISBN 1-56676-152-2. Acta Polymerica, 1995. **46**(2): p. 183-183.
53. Hartmann, J., *Polymers: Chemistry & physics of modern materials*. Von J. M. G. COWIE. 2nd edition. ISBN 0-216-92980-6. Glasgow/London: Blakie 1991. XI, 436s., soft cover, £ 19.95. Acta Polymerica, 1991. **42**(12): p. 680-680.
54. Tan, C.P. and Y.B. Che Man, *Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation*. Food Chemistry, 2002. **76**(1): p. 89-102.
55. Bird, R.B., R.C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1, 2nd Ed. : Fluid mechanics*. Related Information: Fluid Mechanics. Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1. 2nd Edition. 1987. Medium: X; Size: Pages: 784.
56. Gaylord, N.G. and J.R. Van Wazer, *Viscoelastic properties of polymers*. John D. Ferry, Wiley, New York, 1961. xx + 482 pp. \$15.00. Journal of Polymer Science, 1961. **51**(156): p. S77-S78.
57. Stark, W., *The Phenomenological theory of linear viscoelastic behavior. An introduction*. Von NICHOLAS W. TSCHOEGL. ISBN 3-540-19173-9. Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo/Hong Kong: Springer-Verlag 1989. XXV, 769 S., geb., DM 148,00. Acta Polymerica, 1990. **41**(7): p. 425-425.
58. Larin, G.E., et al., *Rheokinetics of ring-opening metathesis polymerization of norbornene-based monomers intended for self-healing applications*. Polymer Engineering & Science, 2006. **46**(12): p. 1804-1811.
59. Madbouly, S.A. and J.U. Otaigbe, *Rheokinetics of Thermal-Induced Gelation of Waterborne Polyurethane Dispersions*. Macromolecules, 2005. **38**(24): p. 10178-10184.
60. Mauldin, T.C., et al., *Modified Rheokinetic Technique to Enhance the Understanding of Microcapsule-Based Self-Healing Polymers*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(3): p. 1831-1837.
61. Zhao, Y., et al., *Rheological Study of the Sol-Gel Transition of Hybrid Gels*. Macromolecules, 2003. **36**(3): p. 855-859.
62. Chambon, F. and H.H. Winter, *Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry*. Journal of Rheology, 1987. **31**(8): p. 683-697.
63. Winter, H.H. and F. Chambon, *Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point*. Journal of Rheology, 1986. **30**(2): p. 367-382.
64. Madbouly, S.A. and T. Ougizawa, *Thermal Cross-Linking of Poly(Vinyl Methyl Ether). I. Effect of Cross-Linking Process on the Viscoelastic*

Properties. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2004. **43**(2): p. 471-487.