**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Henrique Fernandes

**Caracterização de copolímeros obtidos via ROMP de
monômero derivado do óleo de palma**

São Carlos

2020

Henrique Fernandes

**Caracterização de copolímeros obtidos via ROMP de
monômero derivado do óleo de palma**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências no Programa
Química.

Área de concentração: Química Analítica e
Inorgânica

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

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de
Azevêdo

São Carlos

2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que eu pudesse realizar esse trabalho, que contribuíram para a minha formação. De maneira direta e cronológica, os primeiros foram meus pais e irmão, que mesmo sem compreender bem minhas escolhas, nunca deixaram de me apoiar.

Aos meus tantos professores desde o jardim de infância até o presente momento, e mesmo à comunidade científica que me forneceu material infinito para consulta, cada letra e número aqui escritos foi apoiado sobre os teus ombros.

Aos colegas de laboratório, de pescaria, de treino, de bar, de casa, vocês todos fizeram esse tempo mais agradável são com certeza o principal motivo da saudade que já me aflige. Em especial ao Carlos, que como faço questão de frisar mais uma vez, tem um olhar pras coisas que poucas pessoas têm.

Aos professores Benedito e Eduardo pela paciente orientação e coorientação e pelas eventuais colocações quase que cirúrgicas no meu trabalho e nas minhas ideias.

Ao Jefferson pela ajuda gigantesca, mas sempre tentando garantir que eu mantivesse minha independência de pensamento.

À Giovanna por ter me ajudado nessa reta final, principalmente a manter minha sanidade mental quando nem as pescarias mais pareciam funcionar. Pós-graduação realmente não é pra qualquer um.

Gostaria de deixar também um agradecimento aos revisores que leram partes do meu trabalho e apontaram lacunas e erros, vocês me fizeram estudar com a mesma paixão com a qual eu faço o primeiro arremesso num lago logo cedo na expectativa de um tamba de 20 kg!

Por fim, acredito que nesta tese entrego apenas parte da ciência que aprendi nesses anos, porém o autor que aqui escreve não é mais o mesmo que planejou este trabalho no início de 2016. Um certo professor uma vez me disse que a transmutação da alquimia acontece com o estudante de química em si, que se transforma em outra coisa depois de estudar química. Pois eu digo que, ainda que talvez não seja exatamente pra um material mais nobre, eu hoje entendo a transformação da qual ele falava.

“É muitíssimo mais fácil apresentar de modo atraente a sabedoria destilada durante séculos de interrogação paciente e coletiva da Natureza do que detalhar o confuso mecanismo da destilação. O método da ciência, por mais enfadonho e ranzinza que pareça, é muito mais importante do que as descobertas dela.”

Carl Edward Sagan

RESUMO

FERNANDES, H. **Caracterização de copolímeros obtidos via ROMP de monômero derivado do óleo de palma.** 2020. 104p. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Neste trabalho foram caracterizados copolímeros obtidos via ROMP. O monômero principal foi o norbornenil óleo de palma (NPO), sintetizado a partir do óleo de palma comercial, e os comonômeros foram norborneno (NBE) e diciclopentadieno (DCPD). O uso de um monômero sintetizado a partir de um óleo vegetal vem da necessidade do estudo e desenvolvimento de materiais derivados de fontes renováveis. Os polímeros obtidos foram insolúveis numa diversidade de solventes, sendo inclusive caracterizados por ensaios de inchamento, obtendo valores de parâmetro de solubilidade próximos a $18,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Hildebrand). Foram determinadas densidades médias de entrecruzamento variando entre 0,01 e $0,3 \text{ mmol.cm}^{-3}$, e densidades específicas entre 0,95 e $1,12 \text{ g.cm}^{-3}$ conforme formulação estudada. Os monitoramentos das copolimerizações entre NPO e NBE por meio de FT-IR e RMN-DT avaliaram a influência do teor de comonômero, concentração de catalisador e temperatura nas taxas de polimerização, $R_{P(máx)}$. Os valores de $R_{P(máx)}$ foram maiores para maiores temperaturas, maiores concentrações de catalisador e menores teores de NPO. Estudos mecânicos e de dinâmica molecular revelaram o papel do NPO na diminuição das temperaturas de transições térmicas nos materiais, fazendo com que se tornassem mais macios à temperatura ambiente. A degradação térmica de todos os materiais testados ocorreu em média a partir dos 300°C . Por fim conclui-se que os materiais obtidos podem ser classificados como copolímeros do tipo poli(NPO-co-NBE) e poli(NPO-co-DCPD), sendo que no primeiro caso, dados de razão de reatividade sugerem a obtenção de copolímeros em gradiente.

Palavras-chave: ROMP, copolímeros, óleos vegetais, parâmetro de solubilidade, cinética de polimerização.

ABSTRACT

FERNANDES, H. **Characterization of copolymers obtained via ROMP of monomer derived from palm oil.** 2020. 104p. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

In this work, copolymers obtained via ROMP were characterized. The main monomer was norbornenyl palm olein (NPO), synthesized from commercial palm oil, and the comonomers were norbornene (NBE) and dicyclopentadiene (DCPD). The use of a monomer synthesized from vegetable oil comes from the need to study and develop materials from renewable sources. The obtained polymers were insoluble in a variety of solvents, being even characterized by swelling tests, obtaining solubility parameter values close to $18.7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Hildebrand). Average crosslink densities varying between 0.01 and 0.3 mmol.cm^{-3} , and specific densities between 0.95 and 1.12 g.cm^{-3} according to the studied formulation. The monitoring of copolymerizations between NPO and NBE by FT-IR and TD-NMR evaluated the influence of the comonomer content, catalyst concentration and temperature on the polymerization rates, $R_{P(max)}$. The values of $R_{P(max)}$ were higher for higher temperatures, higher concentrations of catalyst and lower NPO contents. Mechanical and molecular dynamics studies revealed the role of NPO in decreasing the temperature of thermal transitions in materials, causing them to become softer at room temperature. The thermal degradation of all tested materials occurred on average starting at 300°C . Finally, it is concluded that the obtained materials can be classified as the copolymers poly(NPO-co-NBE) and poly(NPO-co-DCPD), with the first being gradient copolymers according reactivity ratio studies.

Keywords: ROMP, copolymers, vegetable oils, solubility parameter, polymerization kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da estrutura de um triglicerídeo genérico mostrando diferentes ácidos graxos esterificados ao glicerol	20
Figura 2 – Ilustração de reação do tipo ROMP, onde [M] é um complexo metálico.	20
Figura 3 – Ilustração da determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para um material hipotético.	22
Figura 4 – Exemplo de decaimento de sinal com componente rígida (decaimento gaussiano) e componente móvel (decaimento exponencial).	25
Figura 5 – Ilustração de dois diferentes decaimentos de sinal de RMN para uma reação de polimerização genérica.	26
Figura 6 – Ilustração do comportamento do módulo de tração em função da temperatura mostrando as 5 regiões viscoelásticas: 1) Vítreo; 2) Altamente elástico; 3) Borrachoso; 4) Fluxo borrachoso e 5) Fluxo viscoso	29
Figura 7 – Esquema de síntese do monômero NPO	31
Figura 8 – Representação das estruturas do norborneno (NBE), dicitopentadieno (DCPD) e do catalisador de Grubbs de segunda geração respectivamente	32
Figura 9 – Sistema utilizado para os testes de inchamento, com agitação e controle de temperatura. No detalhe à esquerda, amostras de polímeros no fundo ou na superfície conforme a densidade do solvente utilizado no teste.	34
Figura 10 – Sistema de controle de temperatura acoplado ao acessório de ATR: a) Ilustração do fluxo interno de líquido termostatzado; b) O-ring de Viton® na parte inferior para evitar vazamentos e inchamento com solventes; c) Cristal de diamante no centro do acessório ATR sobre o qual o trocador de calor deve ser centralizado; d) Sistema centralizado e coberto com vidro de relógio; e) Sistema montado e fechado.	36
Figura 11 – Detalhe do porta-amostra utilizado com amostra a ser analisada destacada ao centro.	38
Figura 12 – Densidades dos copolímeros descritos na Tabela 3 em comparativo com a densidade da água a 25 °C (0,9970 g/cm ³). Para melhor visualização, eixo <i>x</i> inferior mostra composição em função de NPO e superior em função de cada comonômero.	42
Figura 13 – Ilustração de um teste de inchamento em um material entrecruzado em que ocorre extração de componentes solúveis.	44
Figura 14 – Determinação de δ_2 para amostras com diferentes formulações (Tabela 5); *amostras que receberam tratamento térmico.	45

Figura 15 – Proporcionalidade entre $Q_{m\acute{a}x}$ e $ \delta_2 - \delta_1 $ para os polímeros analisados. No detalhe, acetato de etila, acetona e diclorometano apresentam comportamento anômalo.	46
Figura 16 – Densidade de entrecruzamento para copolímeros do tipo NPO/NBE e NPO/DCPD; *amostras tratadas termicamente a 150 °C por 24 horas.	48
Figura 17 – Massa molar média entre pontos de entrecruzamento (M_c) para copolímeros do tipo NPO/NBE e NPO/DCPD; *amostras tratadas termicamente a 150 °C por 24 horas.	49
Figura 18 – Estrutura proposta para os copolímeros do tipo poli(NPO- <i>co</i> -NBE) obtidos via ROMP, com NPO em vermelho contendo uma ou duas olefinas cíclicas. Linhas em azul são guias para identificar a cadeia principal e suas conexões.	50
Figura 19 – Estrutura proposta para os copolímeros do tipo poli(NPO- <i>co</i> -DCPD) obtidos via ROMP, com entrecruzamento proveniente do NPO e do DCPD.	50
Figura 20 – Esfera de solubilidade para os copolímeros testados. Em vermelho bons solventes, em azul solventes ruins e em preto o centro da esfera (definido pelos parâmetros de solubilidade de Hansen dos polímeros).	52
Figura 21 – Proporcionalidade entre Q_{max} e R_a ou RED para os polímeros analisados. Solventes com $R_a < R_0$ ou $RED \leq 1$ são considerados bons solventes.	53
Figura 22 – Proporcionalidade entre Q_{max} e R_a ou RED para os polímeros analisados em misturas de solventes (em vermelho) em comparação com solventes puros (em preto). Misturas são descritas na Tabela 7.	54
Figura 23 – Fração insolúvel de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD após extração de componentes solúveis em clorofórmio a 30 °C por 48 horas. *amostras tratadas termicamente a 150 °C por 24 horas.	56
Figura 24 – Cromatogramas SEC das frações solúveis extraídas de copolímeros com 80 e 60 % de NPO em massa.	57
Figura 25 – Dados obtidos de amostra com 70% de NPO e 0,5 % de catalisador a 30 °C: a) Espectros adquiridos mostrando a diminuição da banda dos monômeros (1334 cm^{-1}) e aumento de uma banda presente no polímero (968 cm^{-1}); b) Conversão a partir da banda do monômero e sua respectiva curva de R_P	58
Figura 26 – Curvas de conversão e R_P para amostras com: a) e b) diferentes teores de NPO; c) e d) diferentes concentrações de catalisador.	59
Figura 27 – Valores de R_P obtidos em função do a) teor de NPO e b) teor de catalisador.	60

Figura 28 – Dependência da conversão e de R_P com a temperatura. Amostra com 60% de NPO e 0,5% de catalisador.	60
Figura 29 – Variação de $R_{P(max)}$ com a temperatura em amostras com 60, 70 e 80% de NPO e 0,5% de catalisador.	61
Figura 30 – Determinação das energias de ativação para copolimerizações com variadas proporções NPO/NBE e 0,5% de catalisador.	62
Figura 31 –	63
Figura 32 – Espectro de $RMNH^1$ de amostra com 90% de NPO e 10% de NBE (% em massa) em $CDCl_3$ antes da adição de catalisador. Valores mostrados são as integrais das regiões indicadas.	64
Figura 33 – Ajuste linear dado pela Eq. 3.10 para determinação das razões de reatividade r_1 e r_2	66
Figura 34 – Variação da mistura reacional (f) e da composição do copolímero (F) com a conversão para NPO (M_1 , $r_1 = 0,55$) e NBE (M_2 , $r_2 = 4,70$) com $(f_1)_0 = 0.27$ (80 % massa) e $(f_2)_0 = 0.73$ (20 % massa). Composição acumulada é mostrada em linhas pontilhadas.	67
Figura 35 – Curvas de CPMG do monitoramento de amostras com 50 e 70 % de NPO (50 e 30 % de NBE), com razão molar olefina/catalisador de 1000 a 30 °C. Inserções mostram distribuições de T_2 no tempo zero.	69
Figura 36 – a) Conversão determinada a partir de RMN-DT e FT-IR para amostra com 70% de NPO e razão molar olefina/catalisador de 750 a 30 °C. b) Curvas de R_P mostrando perfis também similares e valores próximos de $R_{P(max)}$	70
Figura 37 – Curvas de $R_{2(B)}$ em função do tempo e suas respectivas curvas de R_P para a)/b) diferentes razões molares olefina/catalisador e c)/d) diferentes teores de NPO.	73
Figura 38 – Tendência de $R_{P(max)}$ obtidos a partir de RMN-DT em função do teor de NPO e razão olefina/catalisador.	75
Figura 39 – Curvas de CMPG a 30 °C de amostras de poli(NPO-co-NBE) recém sintetizadas (“fresh”) e após secagem do solvente de síntese (“stored”) para a) variados teores de NPO e b) diferentes razões molares olefina/catalisador.	76
Figura 40 – Distribuições de T_2 para as misturas de monômeros, amostras “fresh” e “stored” em amostras com diferentes teores de NPO e razão molar olefina/catalisador = 1000.	77
Figura 41 – Evolução da distribuição de T_2 da polimerização até secagem para amostra com 80% de NPO e razão olefina/catalisador de 500.	78

Figura 42 – Curvas de decaimento mMSE-FID para amostras “stored” e as mesmas após extração de secagem em testes de inchamento em CHCl_3 : a) diferentes teores de NPO e b) diferentes razões molares olefina/catalisador.	79
Figura 43 – Fração rígida em amostras “stored” e secas após testes de inchamento. Razão olefina/catalisador = 1000.	80
Figura 44 – Curvas mostrando fração móvel da amostra em função da temperatura para amostras com 60 e 80% de NPO	80
Figura 45 – DMA para copolímeros NPO/NBE tratados (NBE40*) e não tratados (NBE40) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.	82
Figura 46 – DMA para copolímeros NPO/NBE tratados (NBE20*) e não tratados (NBE20) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.	82
Figura 47 – DMA para copolímeros NPO/DCPD tratados (DCPD40*) e não tratados (DCPD40) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.	83
Figura 48 – DMA para copolímeros NPO/DCPD tratados (DCPD20*) e não tratados (DCPD20) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.	83
Figura 49 – DMA para copolímeros NPO/NBE com 40 e 20% de NBE. a) módulos e b) $\tan \delta$.	84
Figura 50 – DMA para copolímeros NPO/NBE com 40 e 20% de NBE tratados termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.	85
Figura 51 – DMA para copolímeros NPO/DCPD com 40 e 20% de DCPD. a) módulos e b) $\tan \delta$.	85
Figura 52 – DMA para copolímeros NPO/DCPD com 40 e 20% de DCPD tratados termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.	86
Figura 53 – Ilustração de uma possível estrutura para o copolímero poli(NPO-co-NBE)	87
Figura 54 – Efeito do tratamento térmico nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13.	89
Figura 55 – Efeito do tratamento térmico nas propriedades térmicas do poliNPO (comparado com o monômero NPO). Descrição de cada amostra na Tabela 13. Inserção para melhor visualização das curvas DTG.	89
Figura 56 – Efeito do teor e tipo de comonômero nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13. Inserção para melhor visualização das curvas DTG.	90
Figura 57 – Efeito da remoção de componentes solúveis nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13.	91
Figura 58 – Efeito da remoção de componentes solúveis nas propriedades térmicas do poliNPO (comparado com o monômero NPO). Descrição de cada amostra na Tabela 13. Inserção para melhor visualização das curvas DTG.	91

Figura 59 – Efeito dos tratamentos pós-síntese isolados e combinados nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13.	92
Figura 60 – Efeito dos tratamentos pós-síntese isolados e combinados nas propriedades térmicas do poliNPO. Descrição de cada amostra na Tabela 13.	92
Figura 61 – Espectros de ^{13}C obtidos para amostras com diferentes teores NPO/NBE.	93
Figura 62 – Espectros de ^{13}C obtidos para amostras com diferentes teores NPO/NBE após extração de componentes solúveis em clorofórmio. “s” = <i>swelling</i> , amostras que foram submetidas a remoção de componentes solúveis por meio de testes de inchamento em clorofórmio.	94
Figura 63 – Espectros de ^{13}C obtidos para amostras NPO/NBE com 40% de NBE, antes e depois de extração de componentes solúveis em clorofórmio. . .	95
Figura 64 – Espectros de ^{13}C obtidos para amostras NPO/NBE com 20% de NBE, antes e depois de extração de componentes solúveis em clorofórmio. . .	95

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Óleos vegetais na síntese de polímeros via ROMP	19
1.2	Teoria de Flory-Rehner: Inchamentos de borrachas	21
1.3	RMN-DT no estudo de mobilidade molecular	24
1.4	HR-MAS no estudo de polímeros	27
1.5	Propriedades mecânicas	28
1.6	Objetivos	30
2	EXPERIMENTAL	31
2.1	Sínteses: Monômero e polímeros	31
2.2	Medidas de densidade	32
2.3	Inchamento: parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas	33
2.4	Cinética de polimerização em RMN-DT	34
2.5	Medidas em FT-IR	35
2.5.1	Cinética de polimerização em FT-IR	35
2.5.2	Determinação das razões de reatividade para NPO e NBE	36
2.6	Medidas dinâmico-mecânicas (DMA)	37
2.7	Análises termogravimétricas (TGA)	38
2.8	Medidas do comportamento dinâmico em função da temperatura utilizando RMN-DT	38
2.9	Medidas em HRMAS	39
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1	Medidas de densidade	41
3.2	Parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas	43
3.2.1	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ)	43
3.2.2	Densidade de ligações cruzadas	46
3.2.3	Parâmetro de solubilidade de Hansen	49
3.3	Determinação de fração insolúvel em copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD	54
3.4	Cinética de polimerização utilizando FT-IR	57
3.4.1	Energia de ativação	60
3.5	Razão de reatividade	62
3.6	Cinética de polimerização por meio de RMN-DT	68
3.6.1	Avaliação do efeito do teor de NPO e concentração de catalisador	73

3.7	Estudo dos polímeros obtidos via RMN-DT	75
3.7.1	Efeito da secagem na dinâmica molecular	75
3.7.2	Mudanças ocorridas com a remoção de componentes solúveis	78
3.7.3	Comportamento dinâmico dos copolímeros em função da temperatura	79
3.8	DMA	81
3.8.1	Efeito do tratamento térmico	82
3.8.2	Efeito do teor do comonômero	84
3.9	TGA	87
3.9.1	Efeito do tratamento térmico	87
3.9.2	Efeito do comonômero	89
3.9.3	Efeito da extração de componentes solúveis	90
3.10	Medidas em HRMAS	92
4	CONCLUSÃO	97
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 Óleos vegetais na síntese de polímeros via ROMP

Atualmente, o desenvolvimento sustentável e ambientalmente correto são preocupações de diversos ramos da ciência, dentre eles a indústria química (VERHÉ, 2004; MALACEA; DIXNEUF, 2010).

Neste contexto, tanto matérias-primas alternativas como novos processos têm sido estudados no intuito de buscar novas formas de se produzir novos materiais. Uma das técnicas para obtenção de produtos com menores custos é a catálise, a qual apresenta novas maneiras de se obter produtos já conhecidos. Além disso, permite a viabilização de produtos por meio de sua obtenção em condições reacionais mais brandas e consequentemente mais baratas.

Considerando o Brasil um país essencialmente agropecuário, é de grande valia para a soberania nacional que se explore o desenvolvimento de produtos e processos a partir de produtos agrícolas disponíveis. Um dos substratos candidatos para plataforma química de produção de novos compostos são os óleos vegetais, produzidos em grande escala e variedade por todo o país (QUEIROZ L. FRANCA, 2012).

Óleos vegetais já apresentam viabilidade na síntese de diversos tipos de produtos, como lubrificantes, tintas, polímeros e combustíveis. Além do apelo ambiental envolvido na exploração de recursos renováveis, o uso de óleos vegetais também apresenta vantagens como disponibilidade e versatilidade (VERHÉ, 2004; MALACEA; DIXNEUF, 2010; BIERMANN et al., 2011; ISLAM; BEG; JAMARI, 2014; Montero de Espinosa; MEIER, 2011), características importantes no que diz respeito à produção de novos materiais e compostos.

Na área de ciência dos materiais, um dos assuntos que certamente mais se destacam ainda hoje é o estudo e desenvolvimento de polímeros. Apesar de não ser um tema considerado novo, a pesquisa na direção de síntese de novos polímeros ou modificação de polímeros já existentes é conduzida por inúmeros centros de pesquisa pelo mundo.

Um tema que tem chamado a atenção de pesquisadores há alguns anos é a obtenção de polímeros a partir de óleos vegetais. Para síntese destes materiais, diversas metodologias tem sido reportadas, explorando diferentes mecanismos (TÜRÜNÇ et al., 2015; XIA; HENNA; LAROCK, 2009; MUTLU; MEIER, 2010). Algumas das vantagens do desenvolvimento de polímeros a partir de óleos vegetais são: caráter renovável da matéria-prima, disponibilidade em diversas áreas do globo e versatilidade. Este último baseia-se no fato de que os componentes principais dos óleos vegetais, denominados triglicerídeos, possuem diversos grupos funcionais passíveis de modificações (Fig. 1). Além disso, cada óleo vegetal possui triglicerídeos com ácidos graxos diferentes (MALACEA; DIXNEUF, 2010), podendo

levar a obtenção de diferentes produtos.

Figura 1: Ilustração da estrutura de um triglicerídeo genérico mostrando diferentes ácidos graxos esterificados ao glicerol

Um dos mecanismos de polimerização que já vem sendo aplicado na síntese de polímeros utilizando óleos vegetais é a ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007). Este mecanismo baseia-se em reações de metátese de olefinas cíclicas sob a catálise de complexos de metais de transição (Fig. 2). Uma característica marcante da ROMP é a retenção da insaturação na cadeia polimérica, ao contrário do ocorre em polimerizações vinílicas tradicionais.

Figura 2: Ilustração de reação do tipo ROMP, onde [M] é um complexo metálico.

Apesar de a ROMP ter se desenvolvida em torno da polimerização de monômeros de origem fóssil, atualmente há um grande desenvolvimento de novos monômeros que incorporem em sua estrutura compostos derivados de fontes renováveis, como açúcares, amino-ácidos e óleos vegetais (Montero de Espinosa; MEIER, 2011; WANG et al., 2016; SUTTHASUPA et al., 2007; MADBOULY; ZHANG; KESSLER, 2016; MEIER; METZGER; SCHUBERT, 2007).

A síntese destes novos monômeros, especificamente a partir de óleos vegetais, envolve a introdução de olefinas cíclicas na estrutura de triglicerídeos ou ácidos graxos. Para tal, pontos reativos como insaturações ou hidroxilas são necessários para ancorar olefinas cíclicas. Desta forma, óleos vegetais que contenham triglicerídeos com alto teor de insaturações ou hidroxilas são alvos primários no desenvolvimento de novos monômeros para ROMP (XIA; LAROCK, 2010; XIA; LU; LAROCK, 2010; HAMAN; BADRINARAYANAN; KESSLER, 2009). Devido a esta tendência em explorar óleos com alto teor de compostos insaturados, óleos com produção considerável porém fora da exigência acabam não sendo explorados. Este é o caso do óleo de palma, o óleo vegetal mais produzido no mundo (MBA; DUMONT; NGADI, 2015) e objeto de estudo de um trabalho anterior a este.

Apesar da gama de polímeros já desenvolvidos a partir de uma infinidade de óleos vegetais, uma característica marcante encontrada em muitos deles é a similaridade com borrachas(XIA; LAROCK, 2010; ANDJELKOVIC; LAROCK, 2006; XIA; LAROCK, 2010; LAROCK; HENNA; KESSLER, 2012; LIU; MADBOULY; KESSLER, 2015). Muitos dos polímeros já desenvolvidos apresentam propriedades como capacidade de deformação reversível, baixo módulo de tração e insolubilidade em solventes orgânicos(FERNANDES et al., 2016). Esta última característica, apesar de interessante no que diz respeito a aplicações, torna muitas das técnicas de caracterização inaplicáveis. Como em ciência de polímeros, a determinação estrutural é de grande importância para entendimento das propriedades de um material(COWIE; ARRIGHI, 2008), faz-se necessária a exploração de técnicas de estudo em estado sólido. Neste contexto, análises termogravimétricas, calorimétricas e mecânicas são ferramentas valiosas na obtenção de indícios da organização estrutural destes materiais.

Os polímeros são uma classe de materiais com comportamento bastante peculiar, possuindo propriedades viscoelásticas, isto é, após um estímulo mecânico reagem mecanicamente com uma componente elástica e outra viscosa, dependendo de sua composição e estrutura(COWIE; ARRIGHI, 2008; Billmeyer Jr., 1984). Este tipo de comportamento torna a dinâmica molecular uma questão chave em seu estudo, visto que os movimentos das cadeias poliméricas são intrinsecamente responsáveis pelo comportamento mecânico destes materiais. Neste trabalho são exploradas uma série de técnicas que permitem o estudo destes materiais em estado sólido. Dentre as técnicas já tradicionalmente exploradas no estudo de polímeros insolúveis, foram exploradas a análise da interação dos polímeros com solventes orgânicos e análises termo-mecânicas. Além destas técnicas, foram exploradas a ressonância magnética nuclear em estado sólido de alta e baixa resolução, úteis ao estudo minucioso da dinâmica molecular de polímeros(DEAZEVEDO et al., 2008; MCBRIERTY; PACKER, 1993; SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994) assim como para estudos de cinéticas de polimerização.

1.2 Teoria de Flory-Rehner: Inchamentos de borrachas

De acordo com a teoria de Flory-Huggins, quando um polímero entra em contato com um solvente, assim como eu um soluto qualquer, passam a existir interações do tipo soluto-solvente, isto é, polímero-solvente. Estas interações fazem com que o material absorva solvente, fazendo com que diminua cada vez mais as interações polímero-polímero, passando por um gel inchado até a completa solubilização do polímero. Apesar disso, em alguns casos, a estrutura polimérica impede a completa solubilização e separação das cadeias, atingindo o equilíbrio ainda no estado de gel inchado. Nestes casos diz-se que a matriz polimérica está solubilizando o solvente introduzido, que passa a ser portanto o soluto(Billmeyer Jr., 1984; FLORY, 1953).

Em geral o que gera a capacidade de um polímero ser insolúvel e apenas inchar em presença de solvente são as ligações cruzadas, presentes nos termorrígidos e borrachas. Estas ligações cruzadas conectam covalentemente as cadeias poliméricas umas às outras, criando uma rede tridimensional de massa molar teoricamente infinita cuja estrutura não pode ser desfeita pela simples interação com solventes. Neste processo de inchamento ocorrem duas variações importantes de entropia: diminuição da entropia configuracional das cadeias poliméricas, que se desemaranham para permitir o inchaço volumétrico do material; aumento da entropia pela adição do solvente (entropia de mistura)(SANTOS et al., 2000).

Para que ocorra o inchamento de uma rede polimérica, deverá ocorrer grande interação entre o polímero em questão e o solvente utilizado, de modo que, não ocorrerá grande inchamentos de borracha natural em ácido acético assim como não haverá inchamento de nylon em ciclo-hexano. Estas interações dependem em partes da polaridade do solvente, mas o parâmetro adotado, que envolve também outros tipos de interação é o parâmetro de solubilidade, δ (Canevarolo Jr., 2006; BARTON, 1983; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

O inchamento irá variar conforme a proximidade do parâmetro de solubilidade do solvente (δ_1) com o parâmetro de solubilidade do polímero (δ_2), sendo que este último poderá ser calculado pelo máximo da curva obtida no gráfico de $Q_{m\acute{a}x}$ vs δ_1 (FLORY; Rehner Jr., 1943a; FLORY; Rehner Jr., 1943b; FLORY, 1950) conforme ilustrado na Fig. 3.

Figura 3: Ilustração da determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para um material hipotético.

$Q_{m\acute{a}x}$ é o coeficiente de inchamento máximo, definido pela Eq. 1.1, a qual converte

inchamento mássico em inchamento volumétrico.

$$Q_{máx} = \frac{m_{inchado} - m_0}{m_0 \cdot \rho_1} \quad (1.1)$$

sendo m_0 e $m_{inchado}$ as massas do polímero inicialmente e após inchado respectivamente e ρ_1 a densidade do solvente utilizado.

O inchamento será máximo quando $\delta_1 = \delta_2$. O conhecimento do parâmetro de solubilidade de um polímero será importante para prever seu comportamento frente a solventes.

Na condição de inchamento máximo, um outro parâmetro denominado parâmetro de interação, χ , terá seu valor aproximado em 0,34 (Canevarolo Jr., 2006; SANTOS et al., 2000). Este parâmetro é necessário para o cálculo da densidade de ligações cruzadas, ν , de acordo com a Eq. 1.2.

$$\nu = -\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{\rho_1 V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (1.2)$$

sendo V_r o volume reduzido de polímero, isto é, a fração de polímero seco no polímero inchado.

A densidade de ligações cruzadas pode ser relacionada com a quantidade de cadeias por unidade de volume, o que por sua vez será inversamente proporcional a massa molar média das cadeias poliméricas, M_c (Eq. 1.3). Aqui entende-se por cadeia um segmento de polímero que se situa entre dois pontos de entrecruzamento.

$$M_c = \frac{\rho_2}{\nu} \quad (1.3)$$

sendo ρ_2 a densidade do polímero.

Além do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, o qual reúne todas as interações presentes em um único valor, existe também o parâmetro de solubilidade de Hansen, também conhecido como parâmetro de solubilidade generalizado (HANSEN, 1967; HANSEN, 1969; HANSEN, 2004; HANSEN, 2007). O parâmetro de solubilidade de Hansen permite mensurar o quanto cada tipo de interação está presente em um líquido ou em um material, como as forças de dispersão (δ_d), interações polares (δ_p) e de ligações de hidrogênio (δ_h). Assim, o parâmetro de solubilidade será definido como um vetor em três dimensões, determinado pela Eq. 1.4.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1.4)$$

A Eq. 1.4 define um ponto no espaço que representa o parâmetro de solubilidade de um polímero, porém cada polímeros terá uma região de solubilidade elipsoidal ao redor deste ponto. Para facilitação da representação, duplica-se a componente dispersiva para a região de solubilidade tornar-se uma esfera de raio R_0 . Assim, para um determinado solvente de coordenadas $\delta_{d(1)}$, $\delta_{p(1)}$, e $\delta_{h(1)}$, a solubilidade do polímero ocorrerá se o raio de interação R for menor ou igual a R_0 de acordo com a Eq. 1.5.

$$R = \sqrt{4(\delta_{d(1)} - \delta_d)^2 + (\delta_{p(1)} - \delta_p)^2 + (\delta_{h(1)} - \delta_h)^2} \quad (1.5)$$

Assim, utiliza-se o parâmetro RED, definido pela Eq. 1.6:

$$RED = \frac{R}{R_0} \quad (1.6)$$

Se para um determinado solvente, $RED \leq 1$, este será considerado um bom solvente e sua interação com o polímero será efetiva, podendo levar á solubilização. Caso $RED > 1$, o solvente não interage bem com o polímero e será considerado um mal solvente. A vantagem do uso de parâmetro de solubilidade de Hansen é que permite uma melhor compreensão das forças presentes num material, tornando possível o melhor planejamento de uma mistura de solventes que atinja da maneira mais vantajosa o menor valor de RED.

1.3 RMN-DT no estudo de mobilidade molecular

Comumente a ressonância magnética nuclear é utilizada para caracterizações de pequenas moléculas em solução, muito útil em síntese orgânica principalmente depois do desenvolvimento da transformada de Fourier (FT). O uso da FT converte o resultado obtido em função do tempo para outro no domínio das frequências, o que permite a análise detalhada de um mistura complexa de sinais. Quando se trabalha com análise de compostos no estado sólido, principalmente sólidos amorfos ou semicristalinos, uma série de interações entre os núcleos analisados se manifesta e prejudica a resolução dos espectros obtidos(DUER, 2004; MCBRIERTY; PACKER, 1993; SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994).

Para sólidos, ou mesmo líquidos viscosos, uma dessas interações é o acoplamento dipolar, que causa alargamento das linhas de ressonância e aumenta muito a relaxação do sistema analisado. Nestes casos, a ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR), ou seja, sem o uso da FT, é uma ferramenta útil para análise destes materiais. Com a ausência de um espectro, perde-se informações sobre linhas de ressonância, porém obtêm-se informações a respeito da dinâmica molecular dos compostos ou materiais analisados(DUER, 2004; DUER, 2002; SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994).

O acoplamento dipolar presente em um material será tão intenso quanto mais imóveis forem os segmentos moleculares ali presentes. Desta forma, componentes rígidos terão uma relaxação mais rápida que componentes móveis (Fig. 4). No caso de polímeros semicristalinos, estas componentes podem ser domínios cristalinos e domínios amorfos acima da T_g (DUER, 2002; SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994; BARBOSA, 2015; MAUS; HERTLEIN; SAALWÄCHTER, 2006).

Figura 4: Exemplo de decaimento de sinal com componente rígida (decaimento gaussiano) e componente móvel (decaimento exponencial).

Para o caso de polímeros amorfos, estes domínios ainda podem representar porções no estado vítreo e no estado borrachoso, ou ainda genericamente, porções rígidas e porções móveis. Nas porções rígidas, onde não há movimentações moleculares na ordem de alguns KHz, há intensos acoplamentos dipolares que contribuem para que o sinal decaia rapidamente em torno de algumas dezenas de microssegundos. Para realizar medidas em materiais nos quais existem ambos os tipos de regimes dinâmicos, utiliza-se a sequência de pulsos denominada *mixed Magic Sandwich Echo* (MSE) (MAUS; HERTLEIN; SAALWÄCHTER, 2006; MATSUI, 1992).

Para a decomposição do sinal e determinação da contribuição de cada domínio na dinâmica total, utiliza-se a Eq. 1.7 (MAUS; HERTLEIN; SAALWÄCHTER, 2006).

$$I(t) = f_r \exp \left[-\frac{1}{2} M_2 t^2 \right] \frac{\sin(bt)}{bt} + f_m \exp \left[-\left(\frac{t}{T_{2m}^*} \right)^{\nu_m} \right] \quad (1.7)$$

onde as frações relativas das fases rígidas e móveis são dadas por f_r e f_m , obedecendo a condição de normalização $f_r + f_m = 1$. Os parâmetros (M_2, b) ditam a forma e tempo de decaimento de sinal da fração rígida e (T_{2m}^*, ν_m) da fração móvel.

Este tipo de diferenciação entre domínios rígidos e móveis é também explorado pelo experimento de Goldman-Shen, que consiste na aplicação de um filtro que remova o sinal referente à fração rígida, que decai na forma de uma gaussiana, mantendo apenas

sinal referente à fração móvel, que decai exponencialmente (Fig. 4)(MAUS; HERTLEIN; SAALWÄCHTER, 2006; BARBOSA, 2015; DARE; CHADWICK, 1996). Monitorando-se a fração da amostra que possui mobilidade alta em função da temperatura, é possível determinar uma faixa de temperatura de transição vítrea, T_g (BARBOSA, 2015).

Considerando um polímero semicristalino, de maneira simplista, existirão 3 situações possíveis:

- Abaixo da T_g : todas as cadeias estarão com mobilidade muito baixa, sinal após filtro próximo de zero.
- Acima da T_g e abaixo da T_m : porção cristalina se mantém com mobilidade reduzida e será eliminada pelo filtro, será observada apenas a porção amorfa.
- Acima de T_m : todas as cadeias adquirem mobilidade, sinal é máximo.

Além da diferenciação entre porções rígidas e móveis de um material, RMN-DT também pode ser útil no monitoramento de reações de polimerização. Durante uma reação de polimerização ocorre variação da viscosidade do meio por conta de fatores como crescimento de cadeias poliméricas e interações intermoleculares. Esta variação de viscosidade faz com que as moléculas ou macromoléculas ali presentes tenham sua mobilidade molecular diminuída, o que por sua vez altera a maneira como o sinal de ressonância relaxa com o tempo(DUER, 2004). O monitoramento da taxa de relaxação de um sistema reacional, portanto é uma ferramenta para o estudo de reações de polimerização(VARGAS; SCHEUBNER; GUTHAUSEN, 2017). Considerando que a viscosidade é diretamente proporcional à taxa de relaxação(GIL; GERALDES, 1987), para uma reação de polimerização genérica, as curvas de decaimento no início e fim da reação são ilustradas na Fig. 5.

Figura 5: Ilustração de dois diferentes decaimentos de sinal de RMN para uma reação de polimerização genérica.

Fonte: Elaborada pelo autor

Deve-se salientar que conforme ilustra a Fig. 5, em cada instante da reação, será adquirida uma curva de decaimento de sinal com suas respectivas taxas de relaxação. Dependendo do tipo de material podem ser utilizados tempo de relaxação longitudinal, T_1 , tempo de relaxação transversal, T_2 , ou ambos. Este tipo de técnica é bastante aplicado no estudo da cinética de cura de resinas epóxi(DARE; CHADWICK, 1996; FRY; LIND, 1988) ou de materiais cujas características não permitem o uso de técnicas convencionais para estudo cinéticos.

1.4 HR-MAS no estudo de polímeros

Como já descrito no Item 1.3, o estudo por meio de RMN em meio sólidos ou viscosos é prejudicado pelo aparecimento de acoplamentos dipolares que acabam alargando os sinais do espectro de tal forma que a análise dos dados fica impossibilitada. Este alargamento ocorre devido ao fato de que, com o aumento dos acoplamentos dipolares, a relaxação dos núcleos ocorre muito rapidamente, o que prejudica o processamento da FT e se reflete no alargamento dos picos no espectro(MCBRIERTY; PACKER, 1993; SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994). Deve-se salientar que em líquidos estes acoplamentos dipolares também ocorrem, porém, devido ao grau de liberdade das moléculas, acaba sendo promediado. Desta forma, estudos envolvendo sólidos ou líquidos viscosos acabam sendo restritos à relaxometria.

Diante da problemática de se adquirir um espectro, com alta resolução, de uma amostra com baixa mobilidade, surgem técnicas para reduzir os efeitos de alargamento de sinal. Uma destas técnicas é conhecida por HR-MAS ou simplesmente MAS (*Magic Angle Spinning*)(MCBRIERTY; PACKER, 1993; ALAM; JENKINS, 2012; SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994; DEAZEVEDO et al., 2008). Esta técnica baseia-se em girar o porta-amostra em torno do ângulo de $54,7^\circ$ em relação ao campo magnético principal, B_0 . Ao realizar este procedimento, algumas das interações responsáveis pelo alargamento de linhas como acoplamentos dipolares e anisotropias de campo são suprimidas ou ao menos atenuadas. Isso ocorre devido ao fato de que nos Hamiltonianos que descrevem estas interações, aparece o termo $(3 * \cos^2 \beta_1 - 1)$. Quando este ângulo β_1 for $54,7^\circ$, este termo será igual a zero e as interações em questão serão promediadas, daí o termo “ângulo mágico”. Dependendo da intensidade das interações dipolares, serão necessárias maiores frequências de rotação do porta-amostra em torno do ângulo mágico, o que para sistemas com mobilidade intermediária como géis ou borrachas, fica entre 4 e 10 kHz(ALAM; JENKINS, 2012).

Uma metodologia simples empregando MAS, é chamada SPE-MAS (*Single-pulse excitation*)(MCBRIERTY; PACKER, 1993), bastante útil para análise de moléculas com mobilidade alta. Neste experimento um único pulso de radio-frequência (rf) é aplicado no carbono, e em seguida o sinal é adquirido enquanto que hidrogênio é desacoplado. Neste

caso, carbonos de segmentos de cadeia rígidos, relaxam muito mais rápido, não sendo significativos no espectro final. Este experimento é bastante similar à obtenção de um espectro de ^{13}C em solução.

Além do recurso MAS, sequências de pulso específicas podem ser úteis para análise de amostras particularmente rígidas. Uma delas é denominada CP-MAS (*Cross polarization*)(MCBRIERTY; PACKER, 1993; DEAZEVEDO et al., 2008). Neste experimento, é feita transferência de polarização do hidrogênio para o carbono, que ocorre na chamada condição de Hartmann-Hahn. Esta transferência de polarização aumenta a intensidade de sinal num fator de 4, além de diminuir o tempo de relaxação do carbono, tornando a análise mais rápida. A eficiência com que ocorrerá a transferência de polarização é diretamente influenciada pela mobilidade dos núcleos envolvidos, sendo inversamente proporcional. Desta forma, em segmentos moleculares muito rígidos o procedimento será mais eficiente, fazendo com que os sinais referentes a estes sejam intensificados.

1.5 Propriedades mecânicas

Ao se desenvolver polímeros, um quesito que deve ser considerado seriamente são suas propriedades mecânicas tanto estáticas quanto dinâmicas. O que normalmente se busca são correlações estrutura-propriedades que permitam produzir materiais com características bem definidas, o que por sua vez leva a sugestão de possíveis aplicações e desenvolvimento de produtos(COWIE; ARRIGHI, 2008). Polímeros são materiais extremamente versáteis devido em partes à sua complexidade estrutural e possibilidades de modificações. São exemplos de materiais com claro comportamento viscoelástico, o qual varia de acordo com inúmeros fatores como massa molar, composição e temperatura. Dá-se o nome de reologia o estudo deste comportamento, seja de líquidos viscosos ou sólidos elásticos(COWIE; ARRIGHI, 2008; Canevarolo Jr., 2006; FEITOSA, 1997; BRETAS, 2005). No extremo de materiais com comportamento puramente viscoso tem-se a lei de Newton, a qual descreve um comportamento no qual a tensão, σ , em um material se relaciona com a solicitação mecânica através de uma constante de proporcionalidade denominada viscosidade, η , como descrito pela Eq. 1.8. O análogo mecânico a este comportamento seria uma amortecedor do tipo pistão com fluido(COWIE; ARRIGHI, 2008; Canevarolo Jr., 2006).

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.8)$$

sendo $d\varepsilon/dt$ uma solicitação mecânica no tempo t .

No caso de uma resposta puramente elástica, o comportamento é descrito pela Lei de Hooke, na qual a tensão é diretamente proporcional a deformação e independente do tempo (Eq. 1.9), neste caso a constante de proporcionalidade é chamada de módulo de elasticidade, E , sendo análogo ao comportamento de uma mola perfeita.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.9)$$

Como já descrito anteriormente, polímeros possuem comportamento viscoelástico, portanto os modelos reológicos para polímeros envolvem combinações das leis de Newton e Hooke, como nos modelos de Maxwell, Voigt e Maxwell-Voigt. Apesar dos polímeros apresentarem este comportamento misto, este por sua vez varia de acordo com a temperatura (Fig. 6), o que confere 5 distintas regiões do comportamento viscoelástico(COWIE; ARRIGHI, 2008):

- Vítreo: resposta majoritariamente elástica, material "congelado", módulo constante
- Altamente elástico: início de movimentações moleculares, compreende a Tg (transição vítrea), queda brusca no módulo
- Estado borrachoso: cadeias poliméricas com alta mobilidade, módulo constante
- Fluxo borrachoso: módulo volta a diminuir, antevem a fusão
- Viscoso: comportamento majoritariamente viscoso, módulo tende a zero.

Figura 6: Ilustração do comportamento do módulo de tração em função da temperatura mostrando as 5 regiões viscoelásticas: 1) Vítreo; 2) Altamente elástico; 3) Borrachoso; 4) Fluxo borrachoso e 5) Fluxo viscoso

Fonte: Elaborada pelo autor

A presença e definição destas regiões distintas no comportamento de polímeros irá variar de acordo com o material que se trabalhe. Dois exemplos seriam polímeros semi-cristalinos ou termorrígidos, sendo que no primeiro caso não será observada com clareza uma Tg e no segundo não haverá fusão (Tm). Ainda assim, a determinação destas regiões, principalmente da faixa de temperatura em que ocorre a Tg e fusão é de grande importância na definição das possíveis aplicações de um dado material.

1.6 Objetivos

- Caracterizar e comparar as propriedades de copolímeros contendo o monômero NPO (NPO/NBE e NPO/DCPD).
- Determinar os efeitos de tratamento térmico e exposição a solventes sobre estes materiais.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Sínteses: Monômero e polímeros

O monômero sintetizado neste trabalho foi denominado norbornenil-oleína-de-palma ou simplesmente NPO (*Norbornenyl Palm Olein*). Foi sintetizado de acordo com procedimento já publicado na literatura (FERNANDES, 2016; FERNANDES et al., 2016), que consiste na epoxidação do óleo de palma seguida de esterificação com um derivado carboxílico de norborneno.

A oleína de palma, matéria-prima para síntese do NPO, assim como os produtos das etapas de síntese foram caracterizados por RMN¹H em clorofórmio. A síntese do NPO envolve duas etapas principais (Fig. 7):

- **Epoxidação:** a oleína de palma é reagida com uma mistura de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, de maneira que o ácido perfórmico (formado in situ) reaja com as insaturações nativas da oleína de palma, convertendo-as em anéis oxirano ou anéis epóxido. Nesta etapa, as razões molares de insaturações, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio foram de 1:2:20 (LEHNEN et al., 2014).
- **Esterificação:** um derivado de norborneno contendo grupo funcional ácido carboxílico é esterificado à oleína epoxidada, levando ao produto final contendo um triglicerídeo ligado ao derivado de norborneno por meio de uma ligação tipo éster. O produto obtido contém aproximadamente uma unidade de norborneno por triglicerídeo, assim como representado na Fig. 7.

Figura 7: Esquema de síntese do monômero NPO

Fonte: Fernandes, H. et al., RSC Adv., 2016.

Os polímeros analisados neste trabalho foram sintetizados de acordo com procedimento descrito na literatura, consistindo em reações do tipo *ROMP* entre o monômero

sintetizado, NPO, um comonômero (norborneno (NBE) ou dicitlopentadieno (DCPD)) e catalisador de Grubbs de segunda geração. As estruturas dos comonômeros assim como os catalisador estão representadas na Fig. 8. Foram preparados polímeros com diferentes teores de cada monômero assim como diferentes concentrações de catalisador. Todas as polimerizações foram realizadas em atmosfera de ar e a 30 °C. Apesar da gelificação ter sido observada em poucos minutos, os polímeros foram mantidos em seus moldes à temperatura controlada por pelo menos 12 horas, seguidas de 5 dias a temperaturas e pressão ambiente para secagem. Algumas das amostras foram submetidas a posterior tratamento térmico após sua síntese (logo após as 12 horas no molde), sendo utilizado um forno equipado com controlador digital.

Figura 8: Representação das estruturas do norborneno (NBE), dicitlopentadieno (DCPD) e do catalisador de Grubbs de segunda geração respectivamente

Fonte: Elaborada pelo autor

2.2 Medidas de densidade

Foram determinadas as densidade de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD em diferentes composições e condição de síntese. Para tal, foi empregado o método do picnômetro de determinação de densidade. As pesagens foram feitas em uma balança analítica com erro de ± 1 mg.

Inicialmente o picnômetro foi calibrado utilizando-se água deionizada. Para isso o picnômetro, um recipiente com água, e as amostras foram mantidas em ambiente com temperatura controlada em 25 °C por pelo menos 2 horas. Após este período o picnômetro foi pesado seco e cheio de água, ambas pesagens foram repetidas 3 vezes para minimização de erros. Após encher o picnômetro com água, o mesmo foi cuidadosamente seco com auxílio de papel absorvente. Para determinação do volume exato do picnômetro foi utilizada a densidade da água na referida temperatura (Tabela 1). Após calibrado seguiu-se as medidas de densidades. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 300 mg com superfícies regulares, para evitar formação de bolhas, e formato cilíndrico. As amostras foram pesadas e inseridas no picnômetro, o mesmo foi completado com água e o conjunto todo foi novamente pesado. As medidas de densidade dos copolímeros foram feitas em triplicata.

A densidade dos polímeros foi determinada de acordo com a Eq. 2.1.

Tabela 1: Densidade da água em diferentes temperaturas

Temperatura	Densidade da água
$^{\circ}C$	g/cm^3
20	0,9982
21	0,9980
22	0,9978
23	0,9975
24	0,9973
25	0,9970
26	0,9968
27	0,9965
28	0,9962
29	0,9959
30	0,9956

$$\rho_{pol} = \frac{m_{pol}}{V_{pic} - \frac{m_{pc} - m_{pv} - m_{pol}}{\rho_{\acute{a}gua}}} \quad (2.1)$$

onde ρ_{pol} e m_{pol} são as densidades e massa do polímero, V_{pic} o volume calibrado do picnômetro, m_{pc} e m_{pv} as massas do picnômetro cheio (conjunto picnômetro + água + polímero) e do picnômetro vazio, $\rho_{\acute{a}gua}$ a densidade da água na temperatura de realização das medidas. Massas são dadas em grama, volume em cm^3 e a densidade em g/cm^3 .

2.3 Inchamento: parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas

De acordo com procedimento já descrito e publicado, foram executados testes de inchamento ou *swelling* com amostras dos copolímeros NPO/NBE e também aplicados em copolímeros do tipo NPO/DCPD. Estes testes foram realizados numa série de solventes assim como com amostras de diferentes composições.

Estes ensaios consistiram em mergulhar um fragmento de polímero em solvente num frasco fechado por tempo determinado e temperatura controlada. Foram utilizadas amostras com dimensões e massas similares, com aproximadamente 300 mg e formato cilíndrico. Os ensaios foram realizados dentro de tubos de centrífuga tipo Falcon[®] de 50 mL, sendo preenchidos com aproximadamente 25 mL de solvente conforme ilustrado na Fig. 9. Todos os testes foram realizados com auxílio de banho de água termostatizado à 30 °C durante 48 horas. Ao final do teste, cada amostra era removida cuidadosamente do solvente em que se encontrava, seca suavemente com auxílio de papel absorvente e sua massa rapidamente registrada (este último passo deve ser feito rapidamente para evitar que a amostra inchada perca solvente por evaporação, principalmente em solventes voláteis). Inicialmente os testes de inchamento foram executados numa variedade de solventes para

determinação dos parâmetros de solubilidade dos polímeros. Em seguida, foram feitos testes de inchamento num mesmo solvente, porém em copolímeros com diferentes formulações, levando à determinação das densidades de ligações cruzadas.

Figura 9: Sistema utilizado para os testes de inchamento, com agitação e controle de temperatura. No detalhe à esquerda, amostras de polímeros no fundo ou na superfície conforme a densidade do solvente utilizado no teste.

Além dos valores de inchamento obtidos, foram aferidas as massas das amostras secas depois dos testes de inchamento, isto é, após perderem o solvente absorvido no teste de inchamento. Desta forma foi possível também determinar o teor de componentes solúveis em cada formulação. As frações solúveis extraídas (solução resultante no tubo Falcon[®]) foram analisadas por meio de cromatografia de exclusão por tamanho, SEC. Estas análises foram realizadas utilizando clorofórmio como fase móvel em um fluxo de 1 mL/min a 35 °C. A calibração do equipamento foi feita com padrões monodispersos de poliestireno com massas molares variando entre $2,85 \times 10^6$ e $5,75 \times 10^2$ g/mol.

A teoria de Flory-Rehner, descrita brevemente no tópico 1.2, baseia-se no inchamento volumétrico de borrachas para o cálculo da densidade de ligações cruzadas. Apesar disso, o inchamento foi monitorado gravimetricamente, necessitando de uma adaptação para utilização dos dados. Basicamente isso foi feito dividindo-se os valores de inchamento pela densidade de cada solvente utilizado, conforme será discutido posteriormente. Além disso, não foi considerada a contribuição do volume-livre nos dados.

2.4 Cinética de polimerização em RMN-DT

As medidas foram feitas em um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo magnético (0,5 Tesla; 20MHz), modelo Bruker Minispec mq20. Todas reações foram monitoradas a 30 °C.

Foi utilizada a técnica de RMN-DT para fazer o monitoramento de reações de ROMP em diferentes concentrações de catalisador e teor de comônômeros (NPO/NBE).

As reações foram monitoradas por meio de relaxometria, isto é, medidas da variação das taxas de relaxação de sinal em função do tempo de reação. Devido ao fato dos materiais estudados terem grande mobilidade molecular, assemelhando-se a elastômeros, optou-se pela aquisição de sinais utilizando a sequência de pulsos de CPMG, a qual é comumente aplicada em sistemas com elevada mobilidade molecular.

Os monômeros e solvente (clorofórmio deuterado, $CDCl_3$) foram introduzidos em tubo de RMN de 10 mm de diâmetro; foram em todos casos utilizados 500 mg de monômeros e 250 μ L de solvente. Após isso, o tubo foi introduzido no equipamento e deixado por 10 minutos antes da adição do catalisador para atingir o equilíbrio térmico. Após isso, o catalisador foi dissolvido em mais 250 μ L de $CDCl_3$ e adicionado ao tubo, o qual foi mantido fechado com filme PVC para evitar perda de solvente durante a polimerização. Foi utilizado solvente deuterado a fim de se obter sinais apenas referentes aos hidrogênios dos monômeros. Todas as reações foram realizadas na temperatura de 30 °C. Foram adquiridas curvas de decaimento de sinal em até 7,5 segundos com duas médias, com tempo entre os ecos de 0,25 ms (30 mil pontos). O tempo entre uma curva e outra foi mantido o mínimo possível, 0,1 s, uma vez que após o tempo de aquisição utilizado, o sinal já havia decaído completamente.

2.5 Medidas em FT-IR

As reações foram realizadas em um equipamento *Varian 7000e FT-IR*, no qual foi instalado um acessório de reflectância total atenuada (ATR) modelo *MKII Golden GateTM Single Reflection ATR System*. As medidas foram realizadas com 64 *scans* numa resolução de 4 cm^{-1} . O controle de temperatura foi realizado com auxílio de um trocador de calor adaptado desenvolvido em parceria com o Dr. Willy Glen Santos, sendo um bloco de alumínio vazado por onde passa líquido refrigerado na temperatura que se queira (Fig. 10). O aparato foi feito sob medida para o acessório de ATR, de modo a controlar a temperatura de líquidos colocados sob o cristal. Na parte inferior e superior foram utilizados O-rings, de modo que quando o acessório de ATR é fechado sobre o trocador de calor não ocorram vazamentos.

2.5.1 Cinética de polimerização em FT-IR

Copolimerizações NPO/NBE foram monitoradas utilizando a técnica de absorção na região do infravermelho equipado com sistema descrito acima. Para efeito de comparação com os dados obtidos por RMN-DT, as polimerizações foram também realizadas a 30 °C. Em adicional foram feitas medidas em função da temperatura para determinação dos parâmetros de ativação como descrito posteriormente.

As reações foram monitoradas até sua estabilização que variou conforme a formulação e temperatura utilizados, sendo que foi adquirido um espectro a cada 30 segundos. A

Figura 10: Sistema de controle de temperatura acoplado ao acessório de ATR: a) Ilustração do fluxo interno de líquido termostatzado; b) O-ring de Viton[®] na parte inferior para evitar vazamentos e inchamento com solventes; c) Cristal de diamante no centro do acessório ATR sobre o qual o trocador de calor deve ser centralizado; d) Sistema centralizado e coberto com vidro de relógio; e) Sistema montado e fechado.

linha de base foi feita utilizando o solvente da reação (CHCl_3) e após isso, o catalisador e monômeros foram solubilizados e misturados externamente, sendo adicionado no porta amostra cerca de $300 \mu\text{L}$ desta mistura reacional. Tomou-se o cuidado de "disparar" a cinética no equipamento no momento em que se fez a mistura do catalisador com os monômeros, descontando assim o tempo entre a mistura dos componentes e o seu acondicionamento sobre o cristal do porta amostra.

2.5.2 Determinação das razões de reatividade para NPO e NBE

As razões de reatividade para NPO e NBE foram determinadas conforme a literatura (KELEN; TUDOS, 1975; ODIAN, 2004). O procedimento se baseia em determinar as variações das concentrações de dois comonômeros numa copolimerização em baixos valores de conversão. Feito isso para diversas proporções molares entre os monômeros, um ajuste linear retorna os valores de razão de reatividade para o par de monômeros.

No caso foram realizadas copolimerizações com diferentes teores NPO/NBE e seus respectivos consumos foram determinados em torno de 15% de conversão. Este valor foi escolhido baseado em testes anteriores que mostraram que acima deste valor ocorre a gelificação e não é mais possível coletar e solubilizar alíquotas da reação. Abaixo de 15% de conversão, o consumo de NPO é muito baixo e de difícil detecção pela técnica utilizada (RMN^1H).

As copolimerizações NPO/NBE foram realizadas com 70 a 95% em massa de NPO conforme descrito na Tabela 2 utilizando clorofórmio deuterado como solvente (CDCl_3).

NPO		NBE	
massa (mg)	mmols	massa (mg)	mmols
350	0,35	150	1,60
400	0,39	100	1,06
450	0,44	50	0,53
475	0,47	25	0,27

Tabela 2: Formulações utilizadas na determinação das razões de reatividade do NPO e NBE. Foi utilizado 0,5% em massa de catalisador.

Estes valores foram necessários para que fosse abordado uma faixa ampla de razão molar entre os comonômeros. Em todos os casos foi utilizado 0,5% em massa de catalisador (2,5 mg). As copolimerizações foram conduzidas a 15 °C, fazendo com que fossem lentas o suficiente para que fosse possível coletar alíquotas no valor de conversão desejado antes que ocorresse gelificação (dados anteriores mostraram gelificação em torno de 20% de conversão).

Antes do início de cada copolimerização, as soluções contendo os monômeros e o catalisador separadamente foram mantidas por 5 min em banho de gelo. Após misturadas as soluções, foi adicionado 300 μL ao porta amostra e a banda referente à olefina dos monômeros foi monitorada. Após diminuição de 15% desta banda, uma alíquota de 30 μL da mistura reacional foi coletada e adicionada a uma solução de etil vinil éter (EVE) (100 μL EVE 0,05 mol/L em CDCl_3); EVE é um agente de terminação da ROMP([BIEŁAWSKI; GRUBBS, 2007](#)).

A solução resultante foi então dissolvida em quantidade apropriada de CDCl_3 e analisada por meio de RMN¹H. Para efeito de comparação, uma alíquota da mistura de monômeros, sem adição de catalisador, em cada formulação foi também analisada. O consumo de cada monômero foi determinado pela variação das integrais sobre sinais característicos nos espectros adquiridos.

2.6 Medidas dinâmico-mecânicas (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento modelo DMA Q800 TA em parceria com o Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro, docente do Instituto de Química de São Carlos. As análises calorimétricas (DSC) foram realizadas em um equipamento modelo DSC 8000 PerkinElmer em parceria com o Prof. Dr. Marcelo A. Chinelatto, docente do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos.

As análises DMA foram conduzidas em módulo de flexão em três pontos, com frequência de 1 Hz, deformação de 20 μm , numa faixa de temperatura de -100 a 100 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min. Foram utilizados corpos de prova com aproximadamente 30 mm e com seção transversal retangular com cerca de 2,5 x 6 mm (Fig. 11). Para síntese

Figura 11: Detalhe do porta-amostra utilizado com amostra a ser analisada destacada ao centro.

das amostras foram utilizados moldes de teflon dotados de tampa para evitar secagem prematura das amostras, causando deformações no corpo de prova. Após 12 horas, as amostras foram removidas dos moldes com ajuda de uma espátula e mantidas ao abrigo de luz por 5 dias para perda de solvente por evaporação à temperatura e pressão ambiente. Amostras que sofreram tratamento térmico após síntese não necessitaram de tempo de secagem. Após este procedimento foram encaminhadas ao laboratório para realização dos ensaios mecânicos.

2.7 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments DSC SDT Q600 localizado no Instituto de Química da UNESP em Araraquara. Foi utilizado porta amostra de alumina e cerca de 10 mg de amostra em cada caso. Todas as análises foram feitas com fluxo de nitrogênio de 100,0 mL/min, taxa de aquecimento de 10,0 °C/min e temperatura máxima de 700 °C.

2.8 Medidas do comportamento dinâmico em função da temperatura utilizando RMN-DT

As medidas foram realizadas em um equipamento de RMN Bruker modelo Minispec MQ20 ($\nu_H = 20$ MHz). Foi utilizado em todos os casos um tempo de filtro de 150 μ s, ou seja, hidrogênios que relaxam até este instante são excluídos pelo filtro e interpretados como pertencentes a segmentos rígidos, como descrito no item 1.3. Foram feitas medidas a cada 10 °C no intervalo de de -50 a 120 °C. Em cada ponto de análise aguardou-se 7 minutos para estabilização térmica da amostra, exceto no primeiro ponto no qual este tempo foi de 40 minutos. Foi aplicada, neste estudo, a sequência de pulsos denominada *mixed*-MSEFID([BARBOSA, 2015](#)).

As amostras analisadas foram preparadas em tubos de vidro de 10 mm de diâmetro

interno, com uma quantidade de amostra que preencha em torno de 2 cm do tubo (região de maior homogeneidade da bobina do equipamento). As amostras foram deixadas secar 5 dias após síntese assim como descrito no tópico 2.1.

2.9 Medidas em HRMAS

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de RMN Varian Inova 400 ($\nu_{^{13}C} = 100,5$ MHz, $\nu_{^1H} = 400$ MHz) equipado com sonda MAS Bruker de 4 mm. As amostras foram giradas em torno do ângulo mágico numa frequência de 5 kHz, controlada por um sistema pneumático que garante estabilidade para rotações superiores a 5 kHz. Pulsos de $\pi/2$ de $4,2 \mu s$ foram aplicados para ^{13}C . Desacoplamento com hidrogênio foi realizado com campo de $\gamma * B_1 / 2 * \pi = 62,5$ kHz. As medidas foram realizadas acomodando-se cerca de 150 mg de polímero no porta amostra. As amostras de polímeros foram fracionadas ao máximo com auxílio de uma lâmina cortante para melhor distribuição do polímero no porta-amostra. Foram aplicadas as sequências de pulso denominadas MSEFID e SPEFID.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O monômero NPO assim como os polímeros descritos neste trabalho foram obtidos seguindo procedimentos já adotados em anteriormente (FERNANDES, 2016). Em todas as polimerizações foi observada gelificação completa da mistura reacional em tempos variáveis conforme condições de síntese e formulação utilizada. Além do tempo de reação, já havia sido caracterizado (de maneira qualitativa) que conforme a formulação empregada, os materiais obtidos apresentavam variadas resistências à deformação. Foi também observado que os polímeros obtidos são insolúveis (uma fração sempre permanece insolúvel) numa diversidade de solventes e são infusíveis, sugerindo presença de ligações cruzadas. Inicialmente o catalisador foi dosado em termos de razões molares, porém passou a ser adicionado em porcentagens por questões de facilidade no tratamento dos dados, assim será indicado em cada tópico qual o sistema de dosagem adotado.

3.1 Medidas de densidade

Os polímeros analisados, assim como os resultados obtidos estão descritos na Tabela 3 e Fig. 12. Além das diferentes formulações, foi investigado o efeito do tratamento térmico. Amostras sem tratamento térmico foram sintetizadas e mantidas a 30 °C por 12 horas, e depois deixadas sob condições ambiente para perca do solvente de síntese até reprodução das massas. As respectivas amostras com tratamento térmico foram sintetizadas e mantidas a 30 °C também por 12 horas e em seguida levadas a um forno a 150 °C por 24 horas. Foi escolhida esta temperatura baseado em dados anteriores que mostraram resistência térmica destes materiais até 200 °C (FERNANDES et al., 2016), desta forma intentava-se investigar o efeito da temperatura em eventuais transformações pós-síntese.

A Tabela 3 detalha as amostras que foram submetidas à determinação de densidade, sendo copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Além disso, são apresentadas as respectivas densidades específicas obtidas para estas amostras tanto com tratamento térmico quanto sem. Os valores mostrados são médias de ensaios feitos em triplicata. Num panorama geral observa-se que o tratamento térmico leva a mudanças na densidade, assim como também o faz os teores e tipo de comonômero. Os dados aqui apresentados são mostrados na Fig. 12.

De maneira geral, a Fig. 12 mostra que copolímeros do tipo NPO/DCPD são mais densos que os respectivos NPO/NBE. De acordo com o site <https://www.sigmaaldrich.com/>, polinorborneno (poliNBE) tem densidade de 0,96 g/cm³ e polidiciclopentadieno (poliDCPD) tem densidade média 1,06 g/cm³ de acordo com o site <http://www.matweb.com/>. Considerando essas fontes, está de acordo a tendência observada, onde copolímeros com DCPD tenham densidade maiores que seus respectivos copolímeros com NBE. Além disso, nota-se que o homopolímero poliNPO possui densidade intermediária entre os respectivos

Tabela 3: Formulações dos polímeros submetidos a medida de densidade específica. Em todos os casos foi utilizado 0,5 % em massa de catalisador.

Teor (% massa)			Densidade (g/cm ³)	
NPO	NBE	DCPD	sem tratamento térmico	com tratamento térmico*
100	-	-	0.9912	0.9878
80	20	-	0.9913	0.9948
60	40	-	0.9959	0.9936
40	60	-	1.0006	0.9797
20	80 [†]	-	1.0366	0.9563
80	-	20 [†]	1.0282	1.0087
60	-	40	1.0471	1.0368
40	-	60	1.0879	1.0524
20	-	80	1.1201	1.0361

*após síntese, estas amostras foram mantidas num forno a 150 °C por 24 horas;

[†] amostras sintetizadas em banho de gelo devido a alta reatividade do comonômero.

Figura 12: Densidades dos copolímeros descritos na Tabela 3 em comparativo com a densidade da água a 25 °C (0,9970 g/cm³). Para melhor visualização, eixo x inferior mostra composição em função de NPO e superior em função de cada comonômero.

copolímeros analisados.

Outra observação nas densidades dos copolímeros, é que o tratamento térmico contribui para tornar os copolímeros menos densos. Essa tendência ocorreu tanto para NPO/NBE quanto para NPO/DCPD. Há trabalhos na literatura mostrando efeitos similares na densidade de materiais poliméricos decorrentes do tratamento térmico([KANCHANASOPA](#)

et al., 2001; WU, 1991; WU, 1992). A principal causa apontada para a diminuição da densidade após o tratamento térmico seria a relaxação das tensões que tenham surgido na síntese de cada polímeros. Desta forma, com a agitação térmica gerada pelo tratamento, as tensões internas na amostra são relaxadas em relação à amostras que não sofreram o tratamento, levando assim a um equilíbrio em que as cadeias poliméricas ocupem um volume maior, consequentemente diminuindo a densidade.

Além da relaxação de tensões, existe a possibilidade de o tratamento térmico levar à incorporação de oligômeros ou monômero residual (NPO) às cadeias poliméricas principais. Isso faria com que moléculas menores, que antes ocupariam pequenos vazios, sejam orientadas em posições específicas, ocupando assim um maior espaço. De fato, observa-se que após o tratamento térmico, a fração de amostra que se mantém insolúvel em testes de inchamento aumenta, corroborando a hipótese de que de alguma forma o tratamento térmico age como uma espécie de cura pós-síntese. A determinação da fração insolúvel, assim como o estudo das frações solúveis, será descrito no tópico 3.3.

3.2 Parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas

Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand e de Hansen foram determinados utilizando os mesmos dados de inchamento, ou seja, os mesmos resultados dos testes foram tratados conforme cada modelo. O tempo de 48 horas dos testes foi escolhido baseado em dados prévios que demonstraram um perfil de saturação no inchamento em 48 horas para uma variedade de amostras testadas (FERNANDES et al., 2016). Em todas as formulações abordadas neste tópico, foram utilizadas a mesma concentração de 0,5 % em massa de catalisador na síntese.

3.2.1 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ)

Os solventes utilizados nos testes de inchamentos e seus respectivos parâmetros estão listados na Tabela 4. Foram empregados solventes de variado parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ_1). ρ_1 , M e V_1 são as densidades, massas molares e volumes molares respectivamente.

Para determinação do parâmetro de solubilidade dos polímeros (δ_2) foi utilizado um ajuste gaussiano dos valores de coeficiente de inchamento máximo de cada amostra. O coeficiente de absorção máxima é definido pela Eq. 3.1, a qual converte inchamento mássico em inchamento volumétrico.

$$Q_{m\acute{a}x} = \frac{m_{inchado} - m_{seco}}{m_{seco} \cdot \rho_1} \quad (3.1)$$

sendo m_{seco} e $m_{inchado}$ as massas do polímero seco e inchado respectivamente e ρ_1 a densidade do solvente utilizado.

Tabela 4: Solventes utilizados nos testes de inchamento e seus respectivos parâmetros (BARTON, 1983).

Solvente	δ_1 ($MPa^{1/2}$)	ρ_1 (g/cm^3)	M (g/mol)	V₁[*] (cm^3/mol)
n-hexano	14,9	0,655	88,1	97,7
éter etílico	15,4	0,713	58,1	73,5
ciclo-hexano	16,8	0,779	84,2	108,1
acetato de etila	18,2	0,902	119,4	80,1
tolueno	18,3	0,867	84,9	63,8
clorofórmio	18,7	1,490	73,1	77,4
THF	18,5	0,889	74,1	103,9
acetona	19,7	0,791	86,2	131,6
diclorometano	20,2	1,330	72,1	81,1
DMF	24,7	0,944	92,1	106,2

$$*V_1 = M/\rho$$

O valor m_{seco} representa a massa residual de cada amostra após secagem do solvente absorvido no teste. Foi utilizado este valor ao invés da massa inicial (antes do teste) devido ao fato de que no polímero inchado alguns componentes são extraídos e $m_{inchado}$ representa um estado de m_{seco} (mais o solvente) e não de $m_{inicial}$ conforme ilustrado na Fig. 13.

Figura 13: Ilustração de um teste de inchamento em um material entrecruzado em que ocorre extração de componentes solúveis.

Na Fig. 14 estão representados os valores $Q_{m\acute{a}x}$ para cada uma das amostras testadas nos variados solventes juntamente com os respectivos ajustes gaussianos. O centro de cada curva indica o parâmetro de solubilidade do polímero. Os polímeros testados e seus respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ_2) estão descritos na Tabela 5.

Observando os dados apresentados na Fig. 14 e na Tabela 5 conclui-se que em relação ao valor de δ_2 , todos os polímeros analisados foram bastante similares, apresentando valores bastante próximos ao parâmetro de solubilidade do clorofórmio ($18,7 MPa^{1/2}$). Em

Figura 14: Determinação de δ_2 para amostras com diferentes formulações (Tabela 5);
*amostras que receberam tratamento térmico.

Tabela 5: Parâmetro de solubilidade de Hildebrand obtidos para copolímero com diferentes formulações.

Teor (% massa)			δ_2 ($MPa^{1/2}$)	
NPO	NBE	DCPD	sem tratamento térmico	com tratamento térmico
80	20	-	18,73	18,68
60	40	-	18,81	18,75
80	-	20	18,62	18,69
60	-	40	18,68	18,70

outras palavras, clorofórmio foi o solvente que mais interagiu com os polímeros, causando os maiores inchamentos.

Quanto maior a similaridade entre o polímeros e o solvente, isto é, quando $|\delta_2 - \delta_1|$ atinge os menores valores, mais efetivas serão as interações polímero-solvente e maior será o poder de inchamento do solvente no referido material. A Fig. 15 mostra o comportamento de $Q_{máx}$ em função de $|\delta_2 - \delta_1|$ para as amostras analisadas. Fica evidente que apesar de similaridade entre polímero e solvente aumentar o inchamento máximo, ocorrem desvios deste comportamento, isso pode ser observado no caso do acetato de etila e acetona que deveriam interagir mais com os polímeros e o diclorometano que interage acima do esperado. Apesar destes casos, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é uma boa

ferramenta para prever o quanto um material será influenciado por determinado solvente.

Figura 15: Proporcionalidade entre $Q_{máx}$ e $|\delta_2 - \delta_1|$ para os polímeros analisados. No detalhe, acetato de etila, acetona e diclorometano apresentam comportamento anômalo.

De maneira geral, do ponto de vista de parâmetro de solubilidade de Hildebrand, todos os polímeros analisados são similares, apresentando boas interações com solventes fracamente polares. Isso se deve ao fato de que o monômero NPO apresenta grupos polares do tipo éster e os comonômeros (NBE ou DCPD) são pouco polares. Assim, seus respectivos copolímeros não interagem bem com solventes muito polares ou muito apolares. Apesar da similaridade, existe um fator que faz com que para um mesmo solvente $Q_{máx}$ varie significativamente: a rigidez das cadeias poliméricas decorrente de emaranhamentos e ligações cruzadas. Assim, foi realizado um estudo para determinação das densidades de ligações cruzadas nos copolímeros.

3.2.2 Densidade de ligações cruzadas

Para a determinação da densidade de ligações cruzadas nos polímeros, foi utilizado o solvente com melhor interação com os polímeros, isto é, com parâmetro de solubilidade mais próximo. Para todos os polímeros testados, o melhor solvente foi o clorofórmio.

A partir do inchamento das amostras no solvente escolhido, a densidade de ligações cruzadas é estimada pela Eq. 3.2.

$$\nu = -\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{\rho_1 V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (3.2)$$

sendo V_r o volume reduzido de polímero, isto é, a fração de polímero seco no polímero inchado (Eq. 3.3) e χ o parâmetro de interação (Eq. 3.4).

$$V_r = \frac{\frac{m_{seco}}{\rho_2}}{\frac{m_{seco}}{\rho_2} + \frac{m_{inchado} - m_{seco}}{\rho_1}} \quad (3.3)$$

$$\chi = \chi_s + \chi_h = 0,34 + \frac{V_1 * (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (3.4)$$

sendo ρ_1 e ρ_2 as densidades do solvente e do polímero, V_1 o volume molar do solvente, R a constante dos gases e T a temperatura do ensaio. O valor médio de 0,34 para a componente entrópica do parâmetro de interação tem sido reportado na literatura (SMALL, 2007; BLANKS; PRAUSNITZ, 1964; MARCO et al., 1986; SANTOS et al., 2000), a componente entálpica tende a zero conforme se usa o melhor solvente ($(\delta_1 - \delta_2) \rightarrow 0$).

A densidade de ligações cruzadas, descrita pela Eq. 3.2 pode ser relacionada com a quantidade de cadeias por unidade de volume, o que por sua vez será inversamente proporcional a massa molar média das cadeias poliméricas, M_c (Eq. 3.5). Aqui entende-se por cadeia um segmento de polímero que se situa entre dois pontos de entrecruzamento.

$$M_c = \frac{\rho_2}{\nu} \quad (3.5)$$

A partir das Eqs. 3.2 e 3.5 e dos dados de inchamento das amostras em clorofórmio, foi possível estimar os valores de densidade de entrecruzamento e as massas molares médias entre eles conforme Figs. 16 e 17.

A Fig. 16 apresenta as densidades de ligações cruzadas obtidas para copolímeros com variadas proporções NPO/comonômero. O teor de cada componente pode ser visualizado nos eixos inferiores e superiores. Os valores apresentados são médias de medidas feitas em triplicata, acompanhados de seus respectivos desvios padrão. Curvas identificadas com “*” são referentes a amostras tratadas termicamente. Na Fig. 17 os valores de massa molar média entre os entrecruzamentos (M_c) são apresentados utilizando a mesma organização e nomenclatura.

Como observado na Fig. 16, o tratamento térmico aumenta a densidade de ligações cruzadas em todas as formulações estudadas. O provável ocorrido, como já abordado na seção 3.1, é o consumo de monômeros residuais decorrente da agitação térmica da matriz

Figura 16: Densidade de entrecruzamento para copolímeros do tipo NPO/NBE e NPO/DCPD; *amostras tratadas termicamente a 150 °C por 24 horas.

polimérica. Como M_c é inversamente proporcional à densidade de entrecruzamentos (ν), seu comportamento, observado na Fig. 17, também segue o inverso do comportamento de ν . Quanto mais entrecruzamentos numa amostra, menor a massa molar média dos segmentos de cadeia entre os entrecruzamentos.

Outro fator a ser considerado é a possibilidade do NPO gerar ligações cruzadas. Isso seria possível uma vez que o material de partida do monômero é um óleo vegetal com uma diversidade de triglicerídeos, fazendo com que na síntese sejam obtidas diferentes estruturas como triglicerídeos com mais de uma olefina cíclica. Assim, o valor de 1,0 olefina por moléculas(FERNANDES et al., 2016) é na verdade uma média, podendo portanto ser gerados triglicerídeos com uma, duas ou mesmo nenhuma olefina cíclica. De fato, foi observado por meio de análises MALDI-TOF moléculas com massas molares equivalente aos triglicerídeos com zero, uma e duas olefinas.

As Figs. 18 e 19 ilustram possíveis estruturas tanto para copolímeros do tipo NPO/NBE quanto NPO/DCPD. Como pode ser visto, um triglicerídeo que contenha duas olefinas cíclicas pode atuar como fonte de entrecruzamento, conectando duas cadeias poliméricas.

Assim, como visto na Fig. 16 e representado na Fig. 18, o aumento de NPO nas

Figura 17: Massa molar média entre pontos de entrecruzamento (M_c) para copolímeros do tipo NPO/NBE e NPO/DCPD; *amostras tratadas termicamente a 150 °C por 24 horas.

formulações NPO/NBE contribui para o aumento da densidade de ligações cruzadas, justificando a tendência observada na Fig. 16. Já no caso dos copolímeros do tipo NPO/DCPD, DCPD também é uma fonte de entrecruzamento, porém muito mais eficiente que o NPO. Isso decorre do fato de que a massa molar do DCPD é cerca de oito vezes menor que do NPO, fazendo com que um número maior de pontos de entrecruzamento sejam possíveis. Desta forma, copolímeros do tipo NPO/DCPD se tornam mais entrecruzados com a diminuição de NPO na composição.

3.2.3 Parâmetro de solubilidade de Hansen

Como descrito na seção experimental, os mesmo ensaios de inchamento foram utilizados para determinação também dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Para isso, foi utilizado um algoritmo reportado na literatura (GHARAGHEIZI, 2007) que é compilado pelo software MATLAB. Em resumo, o programa é alimentado pela informação de solubilidade ou inchamento de um polímero em uma série de solventes, acompanhado dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes utilizados. A solubilidade terá valor “1” quando solúvel e “0” quando insolúvel.

Para o caso de inchamento, inicialmente foi feita a tentativa de estabelecer um

Figura 18: Estrutura proposta para os copolímeros do tipo poli(NPO-*co*-NBE) obtidos via ROMP, com NPO em vermelho contendo uma ou duas olefinas cíclicas. Linhas em azul são guias para identificar a cadeia principal e suas conexões.

Figura 19: Estrutura proposta para os copolímeros do tipo poli(NPO-*co*-DCPD) obtidos via ROMP, com entrecruzamento proveniente do NPO e do DCPD.

limite para $Q_{m\acute{a}x}$, sendo acima desse limite atribuído o valor “1” e abaixo o valor “0”. Essa abordagem levou a resultados insatisfatórios, uma vez que em alguns casos o programa não chegou a uma resposta. Após isso, foi verificado que todos os polímeros testados tiveram inchamentos consideravelmente maiores nos mesmos 4 solventes. Como já tinha sido verificado que todos os polímeros possuíam parâmetros de solubilidade de Hildebrand muito próximos, também seria de se esperar que sua solubilidade fosse similar. Desta forma, as mesmas informações de solubilidade foram inseridas no software para todas as amostras conforme Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de solubilidade de Hansen para os solventes utilizados e valores de solubilidade inseridos no software.

Solvente	δ_d	δ_p	δ_h	Solubilidade
	$(MPa^{1/2})$			
n-hexano	14,9	0	0	0
éter etílico	14,5	2,9	5,1	0
ciclo-hexano	16,8	0,0	0,2	0
acetato de etila	15,8	5,3	7,2	0
tolueno	18,0	1,4	2,0	1
clorofórmio	17,8	3,1	5,7	1
THF	16,8	5,7	8,0	1
acetona	15,5	10,4	7,0	0
diclorometano	18,2	6,3	6,1	1
DMF	17,4	13,7	11,3	0

A partir dos dados inseridos, o programa foi simulada uma esfera de solubilidade (Fig. 20) para os polímeros, obtendo os seguintes valores: $\delta_d = 21,1$; $\delta_p = 4,8$; $\delta_h = 5,6$; $R_0 = 11,0$.

A Fig. 20 representa o resultado do cálculo feito baseado nos dados descritos na Tabela 6, Portanto é a maior esfera possível que engloba apenas os solventes definidos como “bons” solventes. Assim, os pontos vermelhos são os solventes que mais incham os polímeros: tolueno, clorofórmio, THF e diclorometano. Ao contrário do observado quando utilizado o modelo de Hildebrand, neste caso o diclorometano surge como sendo um melhor solvente que acetato de etila e acetona. Analisando os parâmetros desses solventes na Tabela 6 é possível compreender que em comparação com os polímeros, acetona possui uma componente expressiva em δ_p e acetato de etila em δ_h , fazendo com que sua interação com os polímeros seja prejudicada.

Assim como foi feito via teoria de Hildebrand na Fig. 15, se for comparada a similaridade dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes com aqueles dos polímeros, obtemos o inchamento em função de R_a ou RED .

A Fig. 21 ilustra que os “bons” solventes se destacam no poder de inchamento dos polímeros. Apesar da boa correlação de $Q_{m\acute{a}x}$ com R_a em relação ao modelo de Hildebrand,

Figura 20: Esfera de solubilidade para os copolímeros testados. Em vermelho bons solventes, em azul solventes ruins e em preto o centro da esfera (definido pelos parâmetros de solubilidade de Hansen dos polímeros).

ainda são observadas algumas anomalias como no caso do diclorometano que deveria apresentar maior poder de inchamento por ser o solvente que mais se aproxima do centro da esfera de solubilidade dos polímeros.

Uma das vantagens da visualização em 3 dimensões da teoria de Hansen, é a possibilidade de previsão de misturas de solventes que possam atingir bons valores de R_a . Para tal, foram preparadas algumas misturas de solventes que verificassem este efeito. Foram feitas misturas de solventes ruins e misturas solvente bom/solvente ruim. A Tabela 7 lista as misturas feitas e seus respectivos valores de R_a e RED , lembrando que é considerado um bom solvente aquele com $RED \leq 1$.

A Fig. 22 mostra o resultados obtidos em comparação com aqueles obtidos para solventes puros. Como pode ser observado, apesar de éter ser um solvente ruim para os polímeros analisados, a mistura C contendo 30 % em volume de éter continua sendo um bom solvente para os polímeros, apresentaram altos valores de $Q_{máx}$. Fenômeno similar também ocorre com a mistura E contendo 30 % em volume de etanol, um solvente ruim para os polímeros (RED de 1,66). Apesar das anomalias observadas na relação de $Q_{máx}$ e R_a , este tipo de estudo pode ajudar na determinação de misturas de solventes de menor

Figura 21: Proporcionalidade entre Q_{max} e R_a ou RED para os polímeros analisados. Solventes com $R_a < R_0$ ou $RED \leq 1$ são considerados bons solventes.

Tabela 7: Misturas de solventes utilizadas nos testes de inchamento juntamente com seus parâmetros de Hansen calculados.

Solvente	Fração volumétrica	Identificação da mistura	δ_d	δ_p ($MPa^{1/2}$)	δ_h	R_a	RED
clorofórmio/ acetona	70/30	A	17,11	5,29	6,09	8,52	0,78
	30/70	B	16,19	8,21	6,61	10,92	0,99
clorofórmio/ éter	70/30	C	16,81	3,04	5,52	9,27	0,85
	30/70	D	15,49	2,96	5,28	11,89	1,08
ciclo-hexano/ etanol	70/30	E	16,5	2,64	5,96	9,97	0,91
	30/70	F	16,1	6,16	13,64	13,33	1,22

Figura 22: Proporcionalidade entre Q_{max} e R_a ou RED para os polímeros analisados em misturas de solventes (em vermelho) em comparação com solventes puros (em preto). Misturas são descritas na Tabela 7.

custo que eventualmente podem substituir solventes puros de maior valor. Apesar de ter sido investigadas apenas misturas binárias, é possível também a utilização de misturas com mais de dois solventes.

3.3 Determinação de fração insolúvel em copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD

Dos testes de inchamento abordados nos tópicos anteriores, foi determinada a fração insolúvel ($f_{insolúvel}$) em cada polímero, isto é, o quanto de polímero permanece insolúvel após extração de componentes no teste de inchamento (Eq. 3.6). As amostras analisadas e os dados obtidos estão na Tabela 8 e Fig. 23.

$$f_{insolúvel} = \left(1 - \frac{m_{inicial} - m_{seco}}{m_{inicial}}\right) * 100 \quad (3.6)$$

onde $m_{inicial}$ é a massa da amostra antes do teste de inchamento e m_{seco} a massa da porção insolúvel após secagem.

Assim como nos testes de inchamento, as frações insolúveis em amostras de diferentes formulações foram determinadas em triplicata. Foi também determinado o efeito do

Tabela 8: Detalhamento das amostras em que foi medida a fração insolúvel nos testes de inchamento e respectivos dados obtidos.

Teor (% massa)			Δ^*	m_0 (mg)			m_{seco} (mg)			Fração insolúvel média
NPO	NBE	DCPD		triplicatas			triplicatas			
				A	B	C	A	B	C	
100	-	-	-	192	188	186	95	94	89	49,1%
			✓	201	198	198	146	138	138	70,7%
80	20	-	-	199	194	195	132	133	133	67,8%
			✓	198	195	205	164	158	167	81,8%
60	40	-	-	197	203	204	121	123	123	60,8%
			✓	194	197	200	157	156	163	80,5%
40	60	-	-	195	172	196	106	91	107	54,0%
			✓	194	204	202	157	165	166	81,4%
20	80	-	-	174	213	229	46	69	62	28,7%
			✓	170	190	181	116	129	150	73,0%
80	-	20	-	201	207	204	148	159	149	74,5%
			✓	196	205	208	161	169	169	82,0%
60	-	40	-	213	210	220	180	174	183	83,5%
			✓	207	196	204	189	179	184	90,9%
40	-	60	-	229	232	234	206	206	211	89,5%
			✓	219	216	214	220	210	208	98,2%
20	-	80	-	246	244	247	220	214	221	88,9%
			✓	228	219	218	228	218	217	99,8%

*tratamento térmico a 150 °C por 24 horas após síntese.

tratamento térmico. Na Tabela 8 são apresentadas as massas medidas de amostras em triplicata (A, B e C) e a fração insolúvel média em cada caso. Para amostras com tratamento térmico, o mesmo foi feito a 150 °C por 24 horas, nas demais, após síntese a 30 °C por 12 horas, as amostras foram deixadas secar antes dos testes de inchamento até que suas massas fossem reprodutíveis.

Comparando os resultados exibidos na Fig. 23, nitidamente o teor de componentes solúveis extraídos diminui com o tratamento térmico, o que pode indicar que, de alguma forma, reações químicas estão acontecendo, incorporando uma maior parcela dos monômeros à estrutura do copolímero. Essa cura térmica é mais pronunciada nos copolímeros NPO/NBE. Analisando os valores obtidos de fração insolúvel, observa-se que copolímeros NPO/DCPD apresentam menor extração de componentes solúveis, provavelmente devido à sua capacidade de formação de ligações cruzadas, garantindo que poucas pequenas cadeias lineares sejam formadas e posteriormente extraídas.

Esse comportamento de aumento das frações insolúveis pela ação do tratamento térmico está de acordo com as tendências observadas nas medidas de densidade específica e densidade de ligações cruzadas. Destaca-se o fato de que altos teores de NBE no copolímero leva a baixas frações insolúveis, uma vez que obtêm-se um material cada vez mais similar

Figura 23: Fração insolúvel de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD após extração de componentes solúveis em clorofórmio a 30 °C por 48 horas. *amostras tratadas termicamente a 150 °C por 24 horas.

ao polinorborneno, o qual é solúvel em clorofórmio.

As frações solúveis extraídas em alguns destes testes foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho, SEC. Os dados obtidos estão representados na Fig. 24. Todos os cromatogramas foram normalizados em relação à sua área total.

Comparando os cromatogramas apresentados na Fig. 24, é possível observar que o tratamento térmico (curvas em vermelho) não influencia significativamente na composição da fração extraída. O conteúdo extraído basicamente é composto por NPO não polimerizado (pico em 10^3 g/mol) e oligômeros (entre 10^3 e $3 \cdot 10^4$ g/mol; $\log = 3$ e 4,5 respectivamente) principalmente nos copolímeros NPO/NBE. Além disso, a extração de oligômeros é maior em copolímeros com maior teor de NBE na formulação.

Nos copolímeros NPO/DCPD, a extração de oligômeros é pouco significativa, o que mostra que realmente a bifuncionalidade do DCPD frente a ROMP diminui as chances de oligômeros não serem incorporados à cadeia polimérica principal.

Figura 24: Cromatogramas SEC das frações solúveis extraídas de copolímeros com 80 e 60 % de NPO em massa.

3.4 Cinética de polimerização utilizando FT-IR

Copolimerizações NPO/NBE foram monitoradas utilizando a banda em 1334 cm^{-1} referente ao estiramento C-H da olefina do NBE (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017) e que está no presente também no NPO.

A Fig.25 apresenta alguns espectros e curva cinética obtidos de uma amostra com 70 % de NPO (30 % de NBE) e 0,5 % de catalisador (porcentagens são sempre em massa a menos que indicado em mols). A conversão (α) e taxa de polimerização(R_p) são definidas pelas Eqs. 3.7 e 3.8.

$$\alpha = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \quad (3.7)$$

sendo I_0 e I_t as intensidades da banda em 1334 cm^{-1} no tempos zero e t.

Figura 25: Dados obtidos de amostra com 70% de NPO e 0,5 % de catalisador a 30 °C: a) Espectros adquiridos mostrando a diminuição da banda dos monômeros (1334 cm^{-1}) e aumento de uma banda presente no polímero (968 cm^{-1}); b) Conversão a partir da banda do monômero e sua respectiva curva de R_p .

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt}[M_0] \quad (3.8)$$

sendo M_0 a concentração molal total de monômeros no início da reação. Foi utilizada concentração molal neste caso por conta do pequeno volume de solvente empregado.

Como pode ser observado na Fig. 25, a banda em 1334 cm^{-1} não desaparece completamente, indicando que a polimerização não atinge 100% de conversão, ficando entre 80 e 95% nas reações monitoradas. Por esse motivo, para utilizar a variação da banda em 968 cm^{-1} seria necessária a utilização de um fator de correção como descrito por (TOMAZETT; SANTOS; LIMA-NETO, 2017). Neste trabalho porém, a cinética de reação foi apenas acompanhada utilizando a banda referentes aos reagentes. Também deve-se destacar o fato de que para uso das intensidades no cálculo da conversão, faz-se necessário a correção da linha da base para a banda de interesse.

Como já descrito, ambos NPO e NBE apresentam a mesma banda e não foi possível determinar experimentalmente o consumo de cada monômero durante o monitoramento da cinética de reação. Uma discussão mais aprofundada a respeito do consumo de cada um dos monômeros será apresentada na seção 3.5.

As copolimerizações foram inicialmente estudadas em relação a duas variáveis: teor de NPO e concentrações de catalisador numa temperatura fixa de 30 °C. Algumas das curvas de conversão obtidas e suas respectivas curvas de R_p estão representadas na Fig. 26. Os valores de R_p obtidos estão na Fig. 27.

Figura 26: Curvas de conversão e R_p para amostras com: a) e b) diferentes teores de NPO; c) e d) diferentes concentrações de catalisador.

Como observado na Fig. 27, $R_{p(máx)}$ varia linearmente com o teor de NPO e concentração de catalisador dentro do intervalo estudado, sendo inversamente proporcional ao teor de NPO e proporcional a porcentagem de catalisador empregada. A diminuição da taxa de polimerização está ligada ao fato de que NPO apresenta um impedimento estérico proveniente do triglicerídeo ligado à olefina. Isso faz com que a aproximação do catalisador seja prejudicada, ocorrendo assim numa taxa menor. A concentração de catalisador naturalmente é proporcional à taxa de polimerização, uma vez que quanto mais espécies ativas no meio, maior será a taxa de consumo de monômeros e portanto maiores valores de $R_{p(máx)}$ serão atingidos.

Observando os dados apresentados na Fig. 26b, o início da polimerização para a reação com 60% de NPO e 0,5% de catalisador não fica evidente. Baseado nesta observação, foram estudadas temperaturas mais brandas para que as reações fossem lentas o suficiente para que todo o progresso de reação fosse monitorado.

Figura 27: Valores de R_p obtidos em função do a) teor de NPO e b) teor de catalisador.

3.4.1 Energia de ativação

Para o cálculo da energia de ativação, as polimerizações foram realizadas em 18, 21, 24, 27 e 30 °C. A Fig. 28 mostra a dependência com a temperatura de uma reação com 60% de NPO, 0,5% de catalisador nas referidas temperaturas.

Figura 28: Dependência da conversão e de R_p com a temperatura. Amostra com 60% de NPO e 0,5% de catalisador.

Como pode ser observado na Fig. 28, são observadas diferentes curvas de conversão e suas respectivas curvas de $R_{P(máx)}$ em função da temperatura. Devido às altas taxas de polimerização, não foi possível observar o início das polimerizações. Isso ocorre por conta do intervalo de tempo necessário para a mistura dos componentes (monômeros, catalisador

e solvente) e seu acondicionamento no acessório de controle de temperatura (Fig. 10).

Assim como na grande maioria das polimerizações, a temperatura favorece a reação e com o aumento dela são obtidas maiores taxas de polimerização e consequentemente, a conversão é mais rápida. Nas referidas temperaturas foram realizadas copolimerizações com 60, 70 e 80% de NPO (40, 30 e 20% de NBE). As tendências dos valores de $R_{P(máx)}$ estão representadas na Fig. 29.

Figura 29: Variação de $R_{P(máx)}$ com a temperatura em amostras com 60, 70 e 80% de NPO e 0,5% de catalisador.

A Fig. 29 mostra como os valores de $R_{p(máx)}$ em 3 diferentes formulações variam com a temperatura. É possível observar que em todos os casos $R_{p(máx)}$ aumenta com o aumento da temperatura. Além disso, como já descrito anteriormente, com o aumento do teor de NPO na formulação, menores valores de $R_{p(máx)}$ são obtidos.

A partir dos dados de $R_{p(máx)}$ para as reações monitoradas, foi feita a determinação das respectivas energias de ativação (E_a) para cada formulação estudada. Para isso, foi utilizada a equação de Arrhenius (Eq. 3.9) conforme reportado na literatura (HOOGENBOOM et al., 2003; SANTOS; SCHMITT; NEUMANN, 2013). Desta forma, do gráfico de $\ln(k)$ vs $1/T$, o coeficiente angular será $-E_a/R$. A Fig. 30 ilustra a determinação de E_a para as amostras com 60, 70 e 80% de NPO, todas com 0,5% de catalisador.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.9)$$

onde k será $R_{p(máx)}$, R a constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin.

Figura 30: Determinação das energias de ativação para copolimerizações com variadas proporções NPO/NBE e 0,5% de catalisador.

Como descrito, dos ajustes lineares mostrados na Fig. 30a obtêm-se os respectivos valores de E_a multiplicando cada coeficiente angular pela constante dos gases R . Como pode ser observado, as 3 retas obtidas para cada formulação são aproximadamente paralelas, o que indica valores próximos de E_a . Os valores de E_a são apresentados na Fig. 30b. Considerando as faixas de erro, assume-se que no intervalo de estudo as energias de ativação foram constantes, ou seja, independem da formulação.

Apesar de já ter sido observado que mudanças na proporção NPO/NBE alteram significativamente as taxas de polimerização, os valores próximos de E_a indicam que no momento de $R_{p(max)}$ (caracterizado majoritariamente pela propagação), a barreira energética a ser transposta é aproximadamente a mesma. Outra possibilidade é que no momento de $R_{p(max)}$, NBE seja preferencialmente consumido (como será discutido no tópico 3.5), fazendo com que independente da formulação estudada, os valores de E_a representem o consumo apenas de NBE. Estes valores de E_a são similares àqueles descritos na literatura para algumas polimerizações por coordenação (YANG; MAULDIN; LEE, 2015; ODIAN, 2004).

3.5 Razão de reatividade

As razões de reatividade para NPO e NBE foram determinadas de acordo com procedimento descrito na literatura (KELEN; TUDOS, 1975; ODIAN, 2004). Copolimerizações com diferentes formulações foram conduzidas até cerca de 15% de conversão (estimada *in situ* utilizando FT-IR). Neste ponto, a mistura reacional ainda não gelificou e uma alíquota de 30 μL foi coletada com auxílio de uma pipeta. Esta alíquota foi adicionada a uma solução de etil-vinil-éter (EVE) (100 μL EVE 0,05 mol.L⁻¹ em $CDCl_3$).

A solução de EVE tem a finalidade de parar a polimerização, uma vez que EVE é conhecido por ser um agente de terminação para ROMP(BIELAWSKI; GRUBBS, 2007). A solução resultante, contendo o agente de terminação e a mistura reacional, foram dissolvidos em quantidade suficiente de $CDCl_3$ para obtenção de 650 μL de solução e encaminhada para análises de $RMNH^1$. Entre o tempo de amostragem e encaminhamento para análise, as soluções foram mantidas em banho de gelo para evitar avanço das reações mesmo em presença do agente de terminação.

Além da alíquota em 15% de conversão, foi mantida uma alíquota da mistura de monômeros antes da adição de catalisador para comparação dos espectros inicial e final. A conversão de 15% foi escolhida devido ao fato de que neste valor de conversão, os monômeros foram consumidos em quantidades suficientes para detecção por meio de $RMNH^1$.

O consumo de cada monômero foi determinado por meio de sinais característicos no espectro. NBE apresenta hidrogênios olefínicos com sinal em 5,99 ppm, enquanto que os hidrogênios olefínicos do NPO aparecem na região de 5,92 a 6,21 ppm. Assim, sendo a integral total correspondente a soma dos monômeros, descontando-se o valor da integral referente ao NBE obtêm-se o valor referente ao NPO. Desta forma obtêm-se a relação entre as quantidades presentes dos dois monômeros na amostra.

Para determinação do consumo de cada um dos monômeros, utilizou-se o sinal em 4,28 ppm como referência interna, atribuído a dois dos quatro hidrogênios do glicerol presente na estrutura do NPO (Fig. 31). Estes hidrogênios não sofrem alteração durante a polimerização, ao contrário daqueles referentes às olefinas cíclicas. Portanto, fixando o sinal em 4,28 ppm como integral = 2, é possível determinar quais as quantidades relativas de NBE e NPO em cada alíquota.

Figura 31:

A Fig. 32 mostra parte do espectro de hidrogênio adquirido antes da adição de catalisador para uma amostra com 90% de NPO e as respectivas integrais dos sinais descritos. Vale lembrar que as integrais descritas são relativas às proporções molares e não

Figura 32: Espectro de RMNH^1 de amostra com 90% de NPO e 10% de NBE (% em massa) em CDCl_3 antes da adição de catalisador. Valores mostrados são as integrais das regiões indicadas.

em massa.

Os valores das integrais representados na Fig. 32 podem ser utilizados diretamente na determinação das proporções entre NPO e NBE, uma vez que ambos os monômeros possuem a mesma quantidade (em média no caso do NPO) de hidrogênios olefínicos (FERNANDES et al., 2016) na região mostrada, como ilustrado na Fig. 31.

A partir dessa metodologia, foram feitas medidas em copolimerizações com 70, 80, 90 e 95% em massa de NPO. As reações foram monitoradas na temperatura de 15 °C e foi utilizado CDCl_3 como solvente (500 μL para cada 500 mg de monômeros) para facilitar análise por RMNH^1 . Essa temperatura foi utilizada para que as reações fossem lentas o suficiente para que houvesse tempo hábil para coleta das alíquotas antes que houvesse gelificação. As integrais obtidas nas alíquotas antes da adição de catalisador e após cerca de 15% de conversão estão descritas na Tabela 9.

Com as variações nas quantidades de ambos os monômeros, as razões de reatividade, r_1 e r_2 , foram determinadas por meio de um ajuste linear do gráfico de η em função de ξ (Fig. 33), dado pela Eq. 3.10. Esta equação e todos os parâmetros envolvidos pode ser encontrados na literatura (ODIAN, 2004; KELEN; TUDOS, 1975).

$$\eta = \left[r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3.10)$$

onde η e ξ são dados por:

Tabela 9: Quantificação do consumo de NBE e NPO após cerca de 15% de conversão. NPO é obtido descontando o valor de NBE da integral entre 5,92-6,21.

NPO (% massa)	Coversão	Integrais obtidas (ppm)		NBE	NPO
		5,92-6,21	5,99		
70	0	9,03	6,92	6,92	2,11
	15%	7,13	5,14	5,14	1,99
consumo de cada monômero:				25,7%	5,7%
80	0	6,18	4,1	4,1	2,08
	15%	4,98	2,98	2,98	1,94
consumo de cada monômero:				27,3%	6,7%
90	0	4,16	1,98	1,98	2,18
	15%	3,44	1,42	1,42	2,02
consumo de cada monômero:				28,3%	7,3%
95	0	3,33	1,21	1,21	2,12
	15%	2,88	0,97	0,97	1,91
consumo de cada monômero:				19,8%	9,9%

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (3.11)$$

os parâmetros G , F e α são dados por:

$$G = \frac{X(Y - 1)}{Y} \quad F = \frac{X^2}{Y} \quad \alpha = (F_m F_M)^{1/2} \quad (3.12)$$

$$X = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (3.13)$$

sendo F_m e F_M os valores mínimo e máximo de F , $[M_1]$ e $[M_2]$ as concentrações de NPO e NBE na mistura inicial, $d[M_1]$ e $d[M_2]$ suas respectivas variações.

Como observado na Fig. 33, dos coeficientes angular e linear da Eq. 3.10, obtêm-se as razões de reatividade $r_1 = 0,55$ e $r_2 = 4,70$ para NPO e NBE. Estes valores indicam que numa mistura dos dois monômeros, NBE será preferencialmente consumido pelo catalisador em relação ao NPO. Isso está de acordo com o impedimento estérico observado na estrutura molecular do NPO, o qual dificulta a aproximação catalisador-monômero, levando a uma menor reatividade.

Valores de razão de reatividade muito diferentes como estes podem levar à obtenção de copolímeros em gradiente, isto é, no início da reação um monômero é consumido preferencialmente, dando lugar ao outro conforme suas quantidades decaem.

Figura 33: Ajuste linear dado pela Eq. 3.10 para determinação das razões de reatividade r_1 e r_2 .

Conhecendo as razões de reatividades dos dois monômeros e a composição inicial em uma copolimerização, é possível simular a taxa com que cada monômero é consumido através da Eq. 3.14 (MEYER; LOWRY, 1965; CHAN; MEYER, 1968; ODIAN, 2004).

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \quad (3.14)$$

onde $\left(1 - \frac{M}{M_0}\right)$ é a conversão, f_1 e f_2 as frações de cada monômero na mistura reacional num dado instante e seus respectivos valores iniciais $(f_1)_0$ and $(f_2)_0$. α , β , γ e δ são dados pelas Eqs. 3.15 (MEYER; LOWRY, 1965; CHAN; MEYER, 1968; ODIAN, 2004).

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{r_2}{(1 - r_2)} & \beta &= \frac{r_1}{(1 - r_1)} \\ \gamma &= \frac{(1 - r_1 r_2)}{(1 - r_1)(1 - r_2)} & \delta &= \frac{(1 - r_2)}{(2 - r_1 - r_2)} \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde r_1 e r_2 são as razões de reatividade.

A Fig. 34 apresenta a simulação feita para variação de f_1 e f_2 assim como F_1 e F_2 , as quais são as frações instantâneas de cada monômero a ser incorporada nas cadeias poliméricas em crescimento.

Como pode ser observado na Fig. 34, as cadeias poliméricas são pobres em NPO em baixas conversões, o que mostra que NPO e NBE não são consumidos pelo catalisador aleatoriamente, mas de maneira gradiente. Em altas conversões, a concentração de NPO na

Figura 34: Variação da mistura reacional (f) e da composição do copolímero (F) com a conversão para NPO (M_1 , $r_1 = 0,55$) e NBE (M_2 , $r_2 = 4,70$) com $(f_1)_0 = 0,27$ (80 % massa) e $(f_2)_0 = 0,73$ (20 % massa). Composição acumulada é mostrada em linhas pontilhadas.

mistura reacional (f_1) aumenta e seu efeito sobre a velocidade de reação aumenta. Uma vez que NPO possui um grupo lateral volumoso que dificulta sua polimerização, é de se esperar que a taxa de polimerização decresça conforme o aumento em sua concentração. Portanto, além da gelificação e perda de mobilidade, o aumento de NPO na mistura reacional devido ao consumo preferencial de NBE é um fator extra que causa o decréscimo de R_P em altas conversões.

Comparando ainda f com F , ou seja, o quanto há de cada monômero na mistura reacional e o quanto de cada um é incorporado às cadeias poliméricas em crescimento, pode-se interpretar a razão de reatividade. O monômero 1 (NPO), que está inicialmente numa fração molar de 0,27, é incorporado numa fração de menos de 0,1 devido ao consumo preferencial de NBE. A todo instante, a fração incorporada de NPO F_1 é menor que sua fração na mistura de monômeros f_1 . Analisando ainda a composição média acumulada, descrita pelas linhas pontilhadas, observa-se que apenas numa conversão de 100%, a composição final média do copolímero será aquela esperada pela formulação inicial (0,27 NPO e 0,73 NBE nesse caso).

Desta forma, como em todas as polimerizações analisadas a conversão não foi 100%, é esperado que o monômero residual seja composto majoritariamente por NPO. Essa conclusão é corroborada pela análise das frações extraídas descrita no tópico 3.3, onde os componentes solúveis extraídos das amostras em testes de inchamento eram compostos principalmente por NPO.

3.6 Cinética de polimerização por meio de RMN-DT

As copolimerizações NPO/NBE foram monitoradas utilizando RMN-DT, sendo aplicada a sequência de pulsos de CPMG como descrito na seção experimental (tópico 2.4). Foram monitoradas amostras com 40 a 80% de NPO e diferentes concentrações de catalisador. A quantidade correspondente ao catalisador foi dosada em razões molares, sendo contabilizado na forma de razão molar olefina/catalisador, ou seja, a quantidade de olefinas (NPO ou NBE) por unidade de catalisador. As formulações das reações estudadas neste tópico estão descritas na Tabela 10

Tabela 10: Formulação das copolimerizações monitoradas por RMN-DT.

NPO % massa		Razão molar olefina/catalisador				
		500	750	1000	1500	2000
40	a	200	200	200	200	200
	b	300	300	300	300	300
	c	5,7	3,8	2,9	1,9	1,4
50	a	250	250	250	250	250
	b	250	250	250	250	250
	c	4,9	3,3	2,5	1,6	1,2
60	a	300	300	300	300	300
	b	200	200	200	200	200
	c	4,1	2,7	2,1	1,4	1,0
70	a	350	350	350	350	350
	b	150	150	150	150	150
	c	3,3	2,2	1,6	1,1	0,8
80	a	400	400	400	400	400
	b	100	100	100	100	100
	c	2,5	1,6	1,2	0,8	0,6

a = massa de NPO; b = massa de NBE; c = massa de catalisador
(massas em mg)

A Fig. 35 ilustra os dados obtidos para amostras com 50 e 70% de NPO (50 e 30% de NBE respectivamente) e concentração fixa de catalisador. O avanço da polimerização é acompanhado pelo aumento da viscosidade, o que por sua vez faz com que o sinal adquirido decaia mais rapidamente (STRALEY et al., 1994; KLEINBERG; VINEGAR, 1996). Para melhor visualização, apenas algumas curvas intermediárias são mostradas. Em destaque estão as curvas antes e após a polimerização, mostrando que devido a mudança no regime de mobilidade molecular, as curvas apresentam decaimentos com taxas significativamente diferentes.

Nas duas inserções mostradas na Fig. 35 é possível observar a distribuição de T_2 (dada por uma inversão de Laplace, ILT) no tempo zero para as duas reações. Essas distribuições indicam que há dois grupos de moléculas com constantes de relaxação diferentes, possivelmente cada componente da distribuição referente a cada um dos monômeros.

Figura 35: Curvas de CPMG do monitoramento de amostras com 50 e 70 % de NPO (50 e 30 % de NBE), com razão molar olefina/catalisador de 1000 a 30 °C. Inserções mostram distribuições de T_2 no tempo zero.

Devido a essa distribuição bimodal, as curvas de decaimento foram ajustadas por um modelo de decaimento de sinal bi-exponencial (Eq. 3.16), sendo o modelo mais simples capaz de ajustar satisfatoriamente os dados experimentais. A partir desse modelo, foram determinadas as taxas de relaxação transversais e seus valores médios ($R_{2(B)} = 1/T_{2(B)}$), de acordo com a Eq. 3.17 (ABRAGAM, 1961; DUER, 2002).

$$M_{xy} = M_{0(1)} \exp\left(-\frac{t}{T_{2(1)}}\right) + M_{0(2)} \exp\left(-\frac{t}{T_{2(2)}}\right) \quad (3.16)$$

$$R_{2(B)} = \frac{1}{T_{2(B)}} = \frac{1}{T_{2(1)}} + \frac{1}{T_{2(2)}} \quad (3.17)$$

onde $T_{2(B)}$ é o tempo de relaxação efetivo médio na amostra e M_{xy} a intensidade de sinal em um dado tempo t .

Como já citado, a relaxação é influenciada pela viscosidade, bem como a taxa de relaxação média $R_{2(B)}$, podendo ser utilizada para monitorar as reações. Desta forma, o gráfico dos valores de $R_{2(B)}$ em função do tempo sugere uma tendência sigmoideal, como mostrado na Fig. 36a. Este comportamento será tratado fenomenologicamente, uma vez que normalmente modelos cinéticos convencionais não levam em conta interações do tipo polímero-polímero (Billmeyer Jr., 1984; COWIE; ARRIGHI, 2008).

Em geral, estudos de cinética de polimerização são realizados em concentrações de monômero que evite mudanças significativas na viscosidade durante a polimerização. Nestas circunstâncias, a gelificação e as interações entre as cadeias poliméricas em meio diluído não ocorrem de maneira efetiva.

Figura 36: a) Conversão determinada a partir de RMN-DT e FT-IR para amostra com 70% de NPO e razão molar olefina/catalisador de 750 a 30 °C. b) Curvas de R_P mostrando perfis também similares e valores próximos de $R_{P(max)}$.

Neste estudo, devido às intencionais altas concentrações de monômero, em baixas conversões já ocorre gelificação total da mistura reacional e com isso a reação torna-se naturalmente mais lenta. Empiricamente foi utilizada uma função de Boltzmann (Eq. 3.18) para ajustar os dados obtidos de $R_{2(B)}$ em função do tempo.

$$R_{2(B)} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{(t-t_{m\acute{a}x})}{k}}} + A_2 \quad (3.18)$$

onde A_1 e A_2 são os valores iniciais e finais de $R_{2(B)}$, $t_{m\acute{a}x}$ é o tempo de reação em que $R_{P(m\acute{a}x)}$ é alcançado e $\frac{1}{k}$ é proporcional a $R_{P(m\acute{a}x)}$ de acordo com a Eq. 3.19.

$$R_{P(m\acute{a}x)} = -2^{-4} * [mon\acute{o}mero] + 0.25 * [mon\acute{o}mero] \frac{1}{k} \quad (3.19)$$

onde $[mon\acute{o}mero]$ é a concentração inicial de monômero na alimentação, isto é, na mistura de monômeros. É importante salientar que a curva de $R_{2(B)}$ deve ser normalizada entre 0 e 1 para ser utilizada nesta equação, uma vez que representa a conversão.

A variação de $R_{2(B)}$ indica a ocorrência da polimerização, ou seja, uma observação indireta da reação. Logo, as curvas de $R_{2(B)}$ e as curvas de conversão obtidas por FT-IR podem ser comparadas como ilustrado na Fig. 36. De maneira similar a quando se monitora a reação por FT-IR, o uso de $R_{2(B)}$ também não particulariza o consumo de cada um dos monômeros, mas monitora a reação como um todo.

As curvas apresentadas na Fig. 36 confirmam que de fato a variação de $R_{2(B)}$ em função do tempo pode ser utilizada para monitorar a polimerização, e portanto ser

associada à conversão ou progresso de reação quando normalizada. A partir disso, assim como no monitoramento por FT-IR, a derivada das curvas de conversão obtidas por RMN-DT multiplicada pela concentração inicial total dos monômeros fornece a curva de taxa de polimerização, R_P (Fig. 36b). O respectivo valor de $R_{P(max)}$ para cada reação pode ser obtido pelo valor do máximo da curva de R_P em função do tempo, ou diretamente pela Eq. 3.19 a partir da curva de conversão ajustada.

Apesar das curvas de $R_{2(B)}$ poderem ser associadas à curvas de conversão quando normalizadas, seus valores absolutos ainda podem fornecer informações adicionais a respeito dos polímeros obtidos. O significado destes valores absolutos será melhor explorado no tópico seguinte.

Apesar da similaridade entre às curvas de conversão e R_P , é de se esperar que pequenas diferenças ocorram entre os dados obtidos por cada uma delas. Um dos motivos é que quando se utiliza a variação de $R_{2(B)}$, não é possível estabelecer com precisão se a conversão atingiu 100%. Outro fator é que a cinética monitorada por FT-IR depende apenas variação das bandas escolhidas, ou seja, é uma observação direta. O monitoramento por RMN-DT por sua vez, é feito indiretamente pela observação de uma propriedade que é consequência da polimerização, sendo a técnica portanto sujeita a muitos outros fatores como por exemplo as interações intermoleculares e acoplamentos dipolares que aumentam no meio conforme a reação avança (SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994; DUER, 2002).

As curvas de conversão em formato sigmóide obtidas tanto por RMN-DT quanto por FT-IR, sugerem 3 etapas principais: uma etapa inicial caracterizada pela aceleração da reação, depois uma segunda etapa onde a reação atinge um máximo de velocidade num ponto de inflexão ($R_{p(máx)}$ - taxa máxima de polimerização) e então, um estágio final, no qual a reação desacelera e a curva de conversão estabiliza.

O mecanismo da ROMP (assim como outros mecanismos de polimerização) envolve também 3 etapas: iniciação, propagação e terminação (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007). As 3 etapas identificadas no monitoramento cinético não necessariamente representam as etapas no mecanismo de ROMP. Em todos os experimentos cinéticos, com exceção daqueles destinados à determinação das razões de reatividade, não foram utilizados agentes de terminação, portanto não ocorreram terminações por adição de agentes externos.

No início da polimerização, a iniciação ocorre quando o primeiro monômero coordena-se à molécula de catalisador dando origem à primeira unidade repetitiva do polímero. Com a presença de mais moléculas de monômero, a espécie ativa se propaga fazendo com que a cadeia polimérica cresça. O consumo de monômero e o aumento da viscosidade dependem portanto da taxa de propagação (k_p) e do número de cadeias iniciadas (k_i).

Em baixas conversões, o avanço da polimerização depende fortemente de quantas cadeias poliméricas foram iniciadas, pois valores baixos de k_i podem fazer com que cadeias

demorem a ser iniciadas, ou que cada uma delas seja iniciada num tempo diferente. Se a velocidade de propagação for alta, ou seja, valores altos de k_p , algumas cadeias poliméricas serão propagadas ao mesmo tempo em que algumas ainda estarão sendo iniciadas. Esse efeito causa uma distribuição larga de massas molares e é relacionado em termos da razão k_i/k_p . Existem publicações na literatura reportando baixos valores de k_i/k_p para ROMP de monômeros altamente tensionados utilizando o catalisador de Grubbs de 2ª geração (BIELAWSKI; GRUBBS, 2007; SANDFORD; LOVE; GRUBBS, 2001; SANFORD; ULMAN; GRUBBS, 2001). Esses baixos valores fazem com que a polimerização sofra uma aceleração tardia, de modo que leva-se um tempo até que o máximo de cadeias sejam iniciadas e a polimerização atinge seu $R_{P(máx)}$.

Do ponto de vista de mobilidade molecular, no estágio inicial da polimerização, solvente e monômeros livres (não consumidos) são responsáveis por proverem mobilidade às cadeias poliméricas e/ou oligômeros formados. Neste ponto, $R_{2(B)}$ é majoritariamente afetado pelas mobilidades individuais das cadeias polimérica e oligoméricas já formadas, de modo que há pouca ou nenhuma interação entre elas. Devido a esta ausência de interações significativa entre as cadeias poliméricas já formadas, a viscosidade também não varia significativamente. Conforme uma certa concentração e tamanho de cadeias poliméricas são atingidos, as interações polímero-polímero passam a ser tão intensas que ocorre a gelificação do sistema reacional (ocorre em torno de 20% de conversão, dependendo da composição). A partir da gelificação, a mobilidade molecular sofre um decréscimo expressivo e agora as interações polímero-polímero praticamente dominam o regime de mobilidade.

Estas interações entre as cadeias poliméricas estabelecem pontos rígidos que restringem sua movimentação na mistura reacional. Estes pontos rígidos, que podem ser entrecruzamentos físicos ou químicos, geram o acoplamento dipolar causando aumento das taxas de relaxação (SCHMIDT-ROHR; SPIESS, 1994; DUER, 2002; ABRAGAM, 1961). Consequentemente, com a propagação das cadeias poliméricas, mais interações são estabelecidas entre elas, gerando acoplamentos dipolares mais intensos, o que é acompanhado pelo aumento de $R_{2(B)}$.

Como já citado, não foram utilizados agente de terminação nas reações monitoradas. Ainda assim, observa-se a desaceleração das reações em todos os casos analisados. Isso se deve normalmente a dois fatores quando se trata de polimerizações:

- Diminuição da concentração de substrato, no caso monômeros.
- Restrição na mobilidade molecular, tornando o acesso ao catalisador mais lento.

Porém, como já observado no Tópico 3.5, o consumo preferencial de NBE em baixas conversões faz com que a mistura reacional seja enriquecida em NPO. Este por sua vez é caracterizado por uma polimerização mais lenta devido ao seu problema de impedimento

Figura 37: Curvas de $R_{2(B)}$ em função do tempo e suas respectivas curvas de R_p para a)/b) diferentes razões molares olefina/catalisador e c)/d) diferentes teores de NPO.

estérico, sendo portanto um novo fator de desaceleração das polymerizações, juntamente com os dois já relacionados acima.

3.6.1 Avaliação do efeito do teor de NPO e concentração de catalisador

Assim como no monitoramento das polymerizações por FT-IR, também foi avaliada a influência do teor de NPO e concentração de catalisador nas velocidades de reação (Fig. 37).

Nas Figs. 37a e 37b são avaliadas polymerizações com 70% de NPO (30% NBE) e

Tabela 11: Valores de $R_{P(max)}$ ($mol.Kg^{-1}.min^{-1}$) obtidos por RMN-DT a 30 °C.

NPO % massa	Razão molar olefina/catalisador				
	500	750	1000	1500	2000
40	*	1,661	1,076	1,505	1,067
50	1,665	1,721	1,214	0,626	0,285
60	0,914	0,748	0,549	0,139	0,114
70	0,363	0,172	0,154	0,056	0,036
80	0,110	0,056	0,060	0,042	*

*reações nas quais não foi possível realizar medidas

concentrações variáveis de catalisador. Assim como esperado, a polimerização ocorre mais rapidamente e com maiores valores de $R_{p(max)}$ com menores razões olefina/catalisador (maiores concentrações de catalisador), uma vez que a taxa de consumo de monômero depende da quantidade de cadeias poliméricas em crescimento.

Aumentando o teor de NPO na mistura reacional, (Figs. 37c e 37d), a polimerização requer mais tempo para se completar, levando também a menores valores de $R_{p(max)}$. Como já abordado, por questões de impedimento estérico, a reação com NPO é mais lenta que com NBE, sendo que quanto mais NPO na mistura, mais lenta será a polimerização.

Outro aspecto relevante, e que representa uma vantagem do monitoramento por RMN-DT sobre aquele feito por FT-IR, são os valores absolutos de $R_{2(B)}$. Os valores máximos alcançados em cada polimerização, isto é, no final de cada curva, diminuem com o aumento de NPO na composição. Valores menores de $R_{2(B)}$ indicam materiais com segmentos moleculares mais móveis, que podem ser caracterizados macroscopicamente como materiais mais macios ou menos rígidos. Isso será corroborado por análises dinâmico mecânicas que serão abordadas no tópico 3.8. Ao que os dados indicam, a concentração de catalisador não tem grandes influências sobre a rigidez das amostras, apesar de certa flutuação dos valores máximos de $R_{2(B)}$, não há uma tendência clara.

Além das curvas de R_P apresentadas na Fig. 37, foi feito o mesmo tratamento para todas as amostras descritas na Tabela 10. Os valores de $R_{P(max)}$ estão descritos na Tabela 11 e Fig. 38.

Os valores de $R_{p(max)}$ para os monitoramentos discutidos neste tópico variaram entre 1,665 e 0,036 $mol.kg^{-1}.min^{-1}$, sendo maiores em formulações com menos NPO e mais catalisador como mostra a Fig. 38. Esta tendência está de acordo com aquela observada no conjunto de amostras monitoradas via FT-IR, porém seus valores não são comparáveis devido ao fato de terem sido abordadas outras formulações e outro sistema de contabilização de catalisador.

Figura 38: Tendência de $R_{P(máx)}$ obtidos a partir de RMN-DT em função do teor de NPO e razão olefina/catalisador.

3.7 Estudo dos polímeros obtidos via RMN-DT

3.7.1 Efeito da secagem na dinâmica molecular

Além do estudo da cinética de polimerização, medidas por RMN-DT foram utilizadas na caracterização dos polímeros obtidos. Foram analisados polímeros recém sintetizados, denominados “fresh”, e os mesmos polímeros após secagem do solvente de síntese em condições ambiente, denominados “stored”. A secagem foi realizada em atmosfera e temperatura ambientes por aproximadamente 10 dias ou até estabilização das massas.

As amostras “stored” apresentaram mobilidade reduzida em comparação com as “fresh”, como pode ser visto na Fig. 39 pelos decaimentos mais rápidos. Os sinais das amostras recém sintetizadas apresentam uma componente longa em seu decaimento; isto é, de segmentos moleculares de alta mobilidade. Esta componente não é vista após a secagem, o que sugere que as amostras se tornam mais rígidas, assim como observado macroscopicamente. Possivelmente essa mudança de mobilidade molecular é causada majoritariamente pela perda de solvente por evaporação. Apesar disso, é possível que neste período ocorram reações químicas que efetivamente modifiquem o polímero durante o tempo de secagem, tornando-o também mais rígido. Uma possibilidade seria o próprio

consumo de monômeros residuais como já discutido na seção 3.3.

Para ambos os tipos de amostras, “fresh” e “stored”, quanto maior o teor de NPO na formulação, menos efetiva é a relaxação transversal, como mostrado na Fig. 39a. Já a concentração de catalisador, em termos de razão molar olefina/catalisador, não exerce grande influência nas propriedades dos polímeros analisados (Fig. 39b).

Figura 39: Curvas de CPMG a 30 °C de amostras de poli(NPO-*co*-NBE) recém sintetizadas (“fresh”) e após secagem do solvente de síntese (“stored”) para a) variados teores de NPO e b) diferentes razões molares olefina/catalisador.

Uma análise mais completa da relaxação transversal foi feita utilizando a análise das distribuições de T_2 nos seguintes estágios: na mistura inicial de monômeros, nas amostras recém polimerizadas e nas amostras secas. As distribuições foram obtidas por meio da aplicação de uma ILT nos decaimentos das curvas de CPMG (BORGIA; BROWN; FANTAZZINI, 1998), como ilustrado na Fig. 40.

Na distribuição de T_2 da mistura inicial de monômeros, com o aumento de NPO, observa-se um aumento em uma das duas componentes de T_2 . Similarmente, com o aumento de NBE, a outra componente de T_2 aumenta, sugerindo que NPO e NBE apresentam as componentes em torno de 0,2 and 2,0 s respectivamente. Assim como já mencionado, esse comportamento é esperado com base nas massas molares dos monômeros (NPO tem massa molar cerca de 10 vezes maior que NBE), sendo NPO portanto uma molécula de mobilidade relativa menor e portanto, possuindo T_2 menor.

Os perfis de distribuições demonstram uma clara diferença entre os valores de T_2 antes e após a secagem, assim como visto qualitativamente na Fig. 39. Amostras com maiores teores de NPO apresentam uma componente de T_2 longo mais significativa (em torno de 10^{-2} s), levando a obtenção de materiais mais macios. Aqui destaca-se o fato de que na mistura de monômeros, NPO proporciona diminuição na mobilidade média,

Figura 40: Distribuições de T_2 para as misturas de monômeros, amostras “fresh” e “stored” em amostras com diferentes teores de NPO e razão molar oelfina/catalisador = 1000.

porém nos polímeros obtidos tem o papel de aumentar a mobilidade média dos segmentos moleculares. Este comportamento será novamente abordado no tópico 3.8.

Como representado na Fig. 18, nos copolímeros obtidos, NPO é responsável por adicionar triglicerídeos como grupos laterais numa cadeia polimérica principal de polinorborneno. É esperado que grupos laterais apresentem alta mobilidade molecular em relação à cadeia polimérica principal (COWIE; REID; MCEWEN, 1990). Assim, com maiores teores de NPO, a quantidade relativa de grupos laterais triglicéricos aumenta, aumentando assim a contribuição de componentes de alta mobilidade ($T_2 \geq 10$ ms) nas distribuições de T_2 de amostras “fresh” e “stored”.

Comparando as distribuições de T_2 nos diferentes tempo e levando em consideração as interpretações, admite-se que a mudança T_2 inicialmente depende majoritariamente do avanço da polimerização. Porém, após isso, a mudança é atribuída principalmente à perda de solvente por evaporação. Para visualização da influência de ambos na distribuição de T_2 , foi monitorada uma amostra desde o início sua polimerização até sua secagem num total de 4 dias (96 horas). Os dados obtidos são apresentados na Fig. 41.

Na Fig.41 é possível observar duas principais mudanças na distribuição de T_2 . A

Figura 41: Evolução da distribuição de T_2 da polimerização até secagem para amostra com 80% de NPO e razão oelfina/catalisador de 500.

primeira ocorre em torno de 0,1 h, com decréscimo nos valores de T_2 , e está associada com a polimerização e gelificação do meio reacional. A segunda mudança ocorre a partir das 10 horas, associada principalmente à secagem, na qual os valores de T_2 novamente decaem para valores ainda menores.

3.7.2 Mudanças ocorridas com a remoção de componentes solúveis

Após a secagem completa das amostras, ou seja, perda de todo o solvente empregado na síntese, as amostras “stored” foram submetidas a testes de inchamento, sendo imersas em clorofórmio a 30 °C por 48 horas. Nestes testes, frações solúveis foram extraídas e a porção que se manteve insolúvel foi removida do solvente e deixada secar até estabilização de sua massa. Após este procedimento, as amostras ganharam ainda mais rigidez, sugerindo que o solvente extraiu componentes que apresentavam alta mobilidade (Fig. 42). Este estudo foi realizado utilizando a sequência de pulsos denominada mMSE-FID por se tratar de amostras com baixa mobilidade molecular, o que inviabiliza seu estudo via CMPG.

O fato de os componentes extraídos terem alta mobilidade está de acordo com a discussão apresentada no tópico 3.3, no qual atribui-se a fração solúvel como sendo composta de oligômeros e monômeros não consumidos pela ROMP. A remoção destes componentes resulta em materiais mais rígidos, nos quais intensos acoplamentos dipolares

Figura 42: Curvas de decaimento mMSE-FID para amostras “stored” e as mesmas após extração de secagem em testes de inchamento em CHCl_3 : a) diferentes teores de NPO e b) diferentes razões molares olefina/catalisador.

levam o sinal adquirido a decair como uma gaussiana até em torno de 20 ms (MAUS; HERTLEIN; SAALWÄCHTER, 2006). A origem de acoplamentos dipolares nos polímeros analisados está atrelada com a presença de emaranhamentos e entrecruzamentos, estimados em testes de inchamento discutidos no tópico 3.2.2.

Como as curvas mostradas na Fig. 42 apresentam decaimento em parte do tipo gaussiano e em parte do tipo exponencial, realizando o ajuste utilizando a Eq. 1.7, é possível determinar a fração rígida (f_r) da amostra. Nas amostras “stored”, a fração rígida decresce com o aumento de NPO, porém após remoção de componentes solúveis nos testes de inchamento, a fração rígida não mostra tendências claras. Apesar disso, a proporção entre a fração rígida depois e antes da extração dos componentes solúveis ($f_{r(seca)}/f_{r(stored)}$) parece ser proporcional ao teor de NPO como ilustrado na Fig. 43. Isso indica que a remoção de componentes solúveis é tão eficiente quanto o teor de NPO na formulação dos polímeros, ou em outras palavras, quanto mais NPO na formulação, mais componentes solúveis são obtidos e menor a fração insolúvel.

3.7.3 Comportamento dinâmico dos copolímeros em função da temperatura

Estas medidas também foram aplicadas em amostras com 60 e 80% de NPO (40 e 20% de NBE). As curvas obtidas estão na Fig. 44. Assim como descrito na seção experimental, amostras dos referidos copolímeros foram submetidas a medidas em RMN-DT capazes de determinar a fração da amostra que apresenta mobilidade em cada temperatura medida.

Como pode ser observado na Fig. 44, com o aumento da temperatura, progressiva-

Figura 43: Fração rígida em amostras “stored” e secas após testes de inchamento. Razão olefina/catalisador = 1000.

Figura 44: Curvas mostrando fração móvel da amostra em função da temperatura para amostras com 60 e 80% de NPO

mente a fração móvel das amostras aumenta, ou seja, mais segmentos moleculares tem energia suficiente para movimentarem-se. Em outras palavras, pode-se dizer que numa dada temperatura uma porcentagem da amostra está num estado vítreo e o restante num estado borrachoso.

Comparando as duas curvas mostradas na Fig. 44, observa-se que com o aumento do teor de NPO, a fração móvel passa a aumentar em temperaturas mais baixas, isto é,

Tabela 12: Codificação das amostras sintetizadas para análises de DMA

Teor (% massa)			Amostra
NPO	NBE	DCPD	
60	40	-	NBE40 NBE40*
80	20	-	NBE20 NBE20*
60	-	40	DCPD40 DCPD40*
80	-	20	DCPD20 DCPD20*

*amostra tratada termicamente a 150 °C por 24 horas.

com o aumento de NPO os segmentos moleculares adquirem mobilidade com menores quantidades de energia. Qualitativamente isso pode ser traduzido com uma influência nas temperaturas das transições térmicas, ou seja, com o aumento de NPO as transições ocorrem em menores temperaturas. De acordo com os dados, a amostra com 60% de NPO começa a adquirir mobilidade a partir de cerca de -20 °C, enquanto que para a amostra com 80% de NPO esta temperatura fica em torno dos -40 °C.

Além dos valores de temperatura em que a taxa de movimentação molecular aumenta, também destaca-se o fato da intensidade de sinal variar numa faixa de temperatura que vai de cerca de -40 a 50 °C, o que mostra que há uma gama de segmentos moleculares que adquirem mobilidade em diferentes temperaturas.

3.8 DMA

Como descrito na sessão experimental (tópico 2.6), para as análises DMA foram utilizados corpos de prova com sessão transversal retangular, como apresentado na Fig. 11 juntamente com o porta-amostra para ensaio de flexão em 3 pontos.

Nesta etapa do trabalho foram analisadas amostras de polímeros com 60 e 80% de NPO em sua composição (40 e 20 % de comonômero respectivamente), com uma razão molar de 1000 olefinas/catalisador. Foram analisados tanto copolímeros NPO/NBE quanto NPO/DCPD. Também foi investigado o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas dos polímeros. Amostras sem o tratamento térmico seguiram procedimento padrão, sendo sintetizadas a 30 °C e secas em atmosfera ambiente até estabilização de suas massas. Amostras com tratamento térmico foram também sintetizadas a 30 °C, porém foram mantidas num forno a 150 °C por 24 horas. A Tabela 12 sumariza todas as amostras estudadas por DMA. Os resultados obtidos são apresentados nas Figs. 45 a 52, agrupados em relação ao efeito do tratamento térmico e do teor de comonômero.

3.8.1 Efeito do tratamento térmico

Analisando as Figs. 45 a 48, é possível observar que as transições térmicas ilustradas por $\tan \delta$ são deslocadas para maiores temperaturas quando as amostras são tratadas termicamente. Isso ocorre tanto nos copolímeros com NBE (Figs. 45 e 46) quanto com DCPD (Figs. 47 e 48).

Figura 45: DMA para copolímeros NPO/NBE tratados (NBE40*) e não tratados (NBE40) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.

Figura 46: DMA para copolímeros NPO/NBE tratados (NBE20*) e não tratados (NBE20) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.

O deslocamento das transições térmicas para temperaturas mais altas indicam que os materiais ficaram mais rígidos. Isso está de acordo com o observado nos tópicos 3.3 e 3.2.2, nos quais foi discutido o efeito do tratamento térmico nos polímeros. O tratamento

Figura 47: DMA para copolímeros NPO/DCPD tratados (DCPD40*) e não tratados (DCPD40) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.

Figura 48: DMA para copolímeros NPO/DCPD tratados (DCPD20*) e não tratados (DCPD20) termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.

térmico diminui a fração solúvel das amostras e aumenta a densidade de ligações cruzadas. Estes dois fatores contribuem para tornar os polímeros mais rígidos: os componentes solúveis são aqueles responsáveis por parte da maciez das amostras, como demonstrado no tópico 3.7, e o aumento de ligações cruzadas também contribui para o aumento da rigidez dos polímeros.

Além do deslocamento de $\tan \delta$, seus valores são maiores para copolímeros NPO/NBE do que para seus correspondentes NPO/DCPD, indicando que no que diz respeito à viscoelasticidade, a componente elástica é mais expressiva nos copolímeros contendo DCPD. À temperatura ambiente (25°C), os valores de E' são maiores para os copolímeros com

DCPD. Estas tendências eram esperadas, uma vez que, como já observado, os copolímeros com DCPD tendem a possuir uma maior densidade de entrecruzamentos, levando a obtenção de materiais mais rígidos.

3.8.2 Efeito do teor do comonômero

O efeito do teor NPO/comonômero é ilustrado nas Figs. 49 e 52. Analisando os copolímeros NPO/NBE (Figs. 49 e 50), fica evidente nas curvas de E' que com o aumento do teor de NBE (ou diminuição de NPO) as amostras tornam-se mais rígidas, principalmente à temperatura ambiente. As correspondentes amostras, porém com tratamento térmico seguem a mesma tendência.

Também para amostras NPO/DCPD (Figs. 51 e 52), à temperatura ambiente os valores de E' são maiores para amostras com maior teor de DCPD. Similarmente, as mesmas amostras, porém com tratamento térmico, também seguem o mesmo comportamento. Seguindo a mesma tendência, as curvas de $\tan \delta$ também são deslocadas para maiores temperaturas com o aumento do teor de comonômero.

Se comparados estes resultados com aqueles mostrado na Fig. 44 do tópico 3.7.3, estão de acordo tanto na questão da amostra com mais NBE apresentar transições em temperaturas mais altas, como pelo fato da amostra com 40% de NBE apresentar transições térmicas tanto próximo a zero como em torno de 50 °C (Fig. 49; $\tan \delta$).

Figura 49: DMA para copolímeros NPO/NBE com 40 e 20% de NBE. a) módulos e $\tan \delta$.

Em geral, quando são adicionados grupos laterais a uma cadeia polimérica, há um aumento da T_g devido à dificuldade de movimentação das cadeias poliméricas imposta pela massa dos grupos laterais. Um outro efeito decorrente da presença de grupos laterais é relacionado com aumento de volume-livre, onde grupos laterais dificultam a aproximação

Figura 50: DMA para copolímeros NPO/NBE com 40 e 20% de NBE tratados termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.

Figura 51: DMA para copolímeros NPO/DCPD com 40 e 20% de DCPD. a) módulos e b) $\tan \delta$.

das cadeias poliméricas aumentando o volume-livre. Com o aumento do volume-livre, as cadeias poliméricas tem mais espaço para sua movimentação, requerendo menores quantidades de energia para isso. O efeito visualizado é o deslocamento das transições térmicas para temperaturas mais baixas.

O deslocamento de transições térmicas para menores temperaturas com o aumento do teor de NPO pode estar relacionado com a dificuldade de empacotamento das cadeias poliméricas formadas. Como ilustrado na Fig. 53, a presença de NPO na cadeia do polímero faz com que grandes grupos laterais sejam dispostos ao longo cadeia polimérica. Isso ocasiona que a aproximação de cadeias de polímeros seja dificultada. Este efeito se

Figura 52: DMA para copolímeros NPO/DCPD com 40 e 20% de DCPD tratados termicamente. a) módulos e b) $\tan \delta$.

traduz no abaixamento das temperaturas das transições. O que tem sido observado até o momento nos materiais analisados é o predomínio do efeito do volume-livre sobre o efeito da massa dos grupos laterais, uma vez que são observadas transições em menores temperaturas com o aumento do monômero que possui grupos laterais (NPO).

Um comportamento interessante a se destacar ocorre na Fig. 49b, onde a amostra NBE40 apresenta transições em duas regiões de temperaturas, em torno de -20 e 40 °C. Diferentemente, na amostra NBE20, apenas a componente na menor temperatura é observada. Isso pode ocorrer devido ao fato de que na amostra NBE40, muito NBE foi adicionado. Logo, devido ao consumo preferencial de NBE durante a polimerização, cadeias de poliNBE ou mesmo blocos de poliNBE podem ter sido obtidos, levando à observação de uma transição muito próxima àquela observada em polinorbornenos.

As curvas de DMA dos materiais analisados apresentaram comportamento complexo, em muitos casos com mais de uma componente quando analisado o $\tan \delta$. Em geral, se estabelece o pico de $\tan \delta$ como sendo a T_g , porém neste caso esta análise não é tão direta. As transições observadas foram caracterizadas de maneira genérica apenas como transições térmicas, provavelmente provenientes de movimentações locais de pequenos segmentos moleculares. Para o caso da amostra NBE40, como já citado, pode ter ocorrido a formação de porções de poliNBE ou mesmo blocos de poliNBE na cadeia principal do copolímero poli(NPO-co-NBE). Além disso, como já discutido no tópico 3.5, sobre razão de reatividade, os dados indicam a obtenção de copolímeros em gradiente, o que dificulta ainda mais a observação de uma T_g bem definida.

Considera-se que transições de segunda ordem, referentes às movimentações dos grupos laterais das unidades repetitivas provenientes do NPO podem ocorrer. Neste caso,

ter-se-ia uma transição referente à cadeia polimérica, representada pelos ciclo-pentanos na Fig. 53 e outra referente aos grupos laterais, representado pelos grandes grupos *R*. Algo similar também poderia ocorrer nos copolímeros com DCPD.

Figura 53: Ilustração de uma possível estrutura para o copolímero poli(NPO-*co*-NBE)

3.9 TGA

Foram analisadas via TGA amostras de polímeros em variadas composições e condições de pós-síntese (tratamento térmico e extração em solventes). O detalhamento das amostras preparadas para estas análises está descrito na Tabela 13. Na síntese de todas as amostras analisadas via TGA foi utilizada uma concentração de catalisador de 0,5% em massa.

Nas amostras descrita na Tabela 13 em que foi feito tratamento térmico e extração de solventes (descritas como “...s”), os procedimentos foram feitos necessariamente na ordem descrita. As amostras sintetizadas a 30 °C por 12 horas foram submetidas ao tratamento térmico a 150 °C e na sequência foram submetidas a testes de inchamento para remoção de componentes solúveis. Após isso, as frações insolúveis foram removidas do solvente e secas em condições ambiente até estabilização de suas massas. Nas amostras em que apenas foi realizada extração de componentes solúveis (“...s”), o teste de inchamento foi realizado apenas após a secagem do solvente de síntese de cada amostra.

Para efeito de diferenciação, copolímeros serão identificados com os teores de seus respectivos comonômeros (NBE ou DCPD), enquanto que aquelas sem comonômero são identificadas como “NPO100”.

3.9.1 Efeito do tratamento térmico

Na Fig. 54 estão as curvas termogravimétricas, juntamente com suas respectivas derivadas (DTG) de copolímeros com 40% de NBE e DCPD (com 60% de NPO em ambos). Compara-se o efeito do tratamento térmico nas propriedades térmicas dos copolímeros em questão.

Observa-se que os copolímeros são estáveis até cerca de 300 °C, com perda cerca 5-7% de suas massas nesta temperatura. Após isso, decompõem-se até a temperatura de

Tabela 13: Detalhamento das amostras analisadas via TGA.

Teor (% massa)			Tratamento térmico ^a	Extração de solúveis ^b	Amostra
NPO	NBE	DCPD			
100	-	-	-	-	NPO100
			✓	-	NPO100*
			-	✓	NPO100s
			✓	✓	NPO100*s
80	20	-	-	-	NBE20
			✓	-	NBE20*
			-	✓	NBE20s
			✓	✓	NBE20*s
60	40	-	-	-	NBE40
			✓	-	NBE40*
			-	✓	NBE40s
			✓	✓	NBE40*s
80	-	20	-	-	DCPD20
			✓	-	DCPD20*
			-	✓	DCPD20s
			✓	✓	DCPD20*s
60	-	40	-	-	DCPD40
			✓	-	DCPD40*
			-	✓	DCPD40s
			✓	✓	DCPD40*s

a = amostra tratada termicamente a 150 °C por 24 horas.

b = extração em clorofórmio por 48 horas a 30 °C, seguida de secagem.

500 °C, apresentando em todos os casos uma taxa máxima em torno de 450 °C.

De acordo com as curvas apresentadas na Fig. 54, o tratamento térmico prévio das amostras pouco ou nada influencia nas propriedades térmicas dos polímeros obtidos. Para as amostras correspondentes, porém com 20% de cada comonômero, também foi observado comportamento similar.

Para o caso das amostras com apenas NPO (NPO100 e NPO100*), os resultados obtidos estão na Fig. 55. Para efeito de comparação com o polímero NPO100, foi feita a análise térmica do monômero NPO. Assim como no caso dos copolímeros, observa-se pouca ou nenhuma influencia do tratamento térmico nas propriedades térmicas do material. A faixa de temperatura de degradação também seguiu valores similares aos copolímeros, destacando-se o fato de que o monômero NPO degrada em temperaturas relativamente altas devido à sua alta massa molar. Ainda assim, a degradação total do NPO ocorre em cerca de 450 °C, o que está em torno de 50 °C abaixo da temperatura de degradação total dos polímeros e copolímeros analisados.

Figura 54: Efeito do tratamento térmico nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13.

Figura 55: Efeito do tratamento térmico nas propriedades térmicas do poliNPO (comparado com o monômero NPO). Descrição de cada amostra na Tabela 13. Inserção para melhor visualização das curvas DTG.

3.9.2 Efeito do comonômero

Foi também avaliado o efeito do teor e tipo de comonômero nas propriedades térmicas dos materiais obtidos. A Fig. 56 apresenta os dados obtidos para copolímeros com NBE e DCPD, nos teores de 40, 20 e 0% de comonômero (60, 80 e 100% de NPO respectivamente). Nas inserções são mostradas as curvas DTG em ampliação para melhor diferenciação.

De acordo com as curvas apresentadas na Fig. 56, os polímeros obtidos são estáveis até cerca de 300 °C, sendo totalmente degradados até cerca de 500 °C. Tanto para os copolímeros com NBE quanto DCPD, o aumento do teor de NPO diminui a resistência térmica dos materiais obtidos, porém permanecendo mais resistentes que o monômero

Figura 56: Efeito do teor e tipo de comonômero nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13. Inserção para melhor visualização das curvas DTG.

NPO. Em outras palavras, a adição de comonômero, seja ele NBE ou DCPD, contribui para aumentar a resistência térmica dos materiais analisados. Isso possivelmente esteja atrelado ao fato de que NPO grupos ésteres e hidroxilas, que podem desencadear reações de oxidação com a temperatura, o que sensibilizaria o polímero termicamente.

Outro fator a se observar, é que para as amostras de copolímeros NPO/NBE ou mesmo NPO100, o resíduo de degradação ficou abaixo dos 5% de massa, enquanto que para copolímeros do tipo NPO/DCPD o resíduo foi em torno de 10%.

3.9.3 Efeito da extração de componentes solúveis

Em adição ao tratamento térmico e teores de comonômeros, foi também investigado se a extração de componentes solúveis das amostras influenciam na degradação térmica das mesmas. Na Fig. 57 estão as curvas obtidas para amostras com 40% de NBE e DCPD (60% de NPO em ambos) em sua formulação.

Como mostrado pelas curvas termogravimétricas na Fig. 57, mesmo com a extração de componentes solúveis em testes de inchamento, os materiais obtidos continuam estáveis até cerca de 300 °C, sendo completamente degradados até cerca de 500 °C.

Assim como o tratamento térmico, a extração de componentes solúveis não mostrou influenciar significativamente na estabilidade térmica dos polímeros analisados. Um fato observado é que o resíduo remanescente acima dos 500 °C aumenta em amostras que tiveram suas frações solúveis previamente extraídas, chegando aos 20% para a amostra DCPD40s.

Para a amostra NPO100, representada na Fig. 58, a extração dos componentes

Figura 57: Efeito da remoção de componentes solúveis nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13.

solúveis também não alterou significativamente seu perfil de degradação térmica.

Figura 58: Efeito da remoção de componentes solúveis nas propriedades térmicas do poliNPO (comparado com o monômero NPO). Descrição de cada amostra na Tabela 13. Inserção para melhor visualização das curvas DTG.

Em resumo, ao que os dados indicam, apenas a formulação dos polímeros analisados têm influência sobre suas propriedades térmicas. Além da investigação separadamente do tratamento térmico e extração de componentes solúveis, algumas amostras também foram submetidas aos dois tratamentos. Os dados obtidos estão representados Nas Figs. 59 e 60.

Como pode ser observado, tanto os copolímeros (Fig. 59) quanto o homopolímero (Fig. 60) não tiveram suas decomposições térmicas afetadas seja pelos tratamento isolados ou pela combinação de ambos. Apesar de algumas ligeiras mudanças nas curvas de TGA e suas respectivas DTG, os perfis de degradação térmica permanecem os mesmos.

Figura 59: Efeito dos tratamentos pós-síntese isolados e combinados nas propriedades térmicas de copolímeros NPO/NBE e NPO/DCPD. Descrição de cada amostra na Tabela 13.

Figura 60: Efeito dos tratamentos pós-síntese isolados e combinados nas propriedades térmicas do poliNPO. Descrição de cada amostra na Tabela 13.

3.10 Medidas em HRMAS

Como já descrito na sessão experimental (tópico 2.9), alguns copolímeros NPO/NBE foram analisados utilizando a técnica de RMN de alta resolução em alto sólido, através das sequências de pulso denominadas SPEMAS e CPMAS. Foram analisadas amostras com 40 e 20% de NBE antes e depois de extração de componentes solúveis em testes de inchamento. Para análise relativa dos espectros, todos foram normalizados com base no pico mais intenso, que para todas as amostras ficou em aproximadamente 30 ppm (região de carbonos alifáticos saturados). Os espectros obtidos estão nas Figs. 61 a 64. Em todas as figuras foi adicionado um espectro de polinorborneno (NBE100) obtido em solução apenas para facilitar a identificação dos sinais dos copolímeros.

Figura 61: Espectros de ^{13}C obtidos para amostras com diferentes teores NPO/NBE.

Analisando os espectros mostrados na Fig. 61 é possível visualizar diferenças principalmente quando se utiliza CPMAS. A amostra contendo maior teor de NBE naturalmente apresentou maior intensidade nas regiões características de poliNBE. Porém, essa diferença foi expressiva apenas quando se utiliza CPMAS (Fig. 61a). Quando analisadas por SPEMAS, os sinais referentes ao poliNBE foram suprimidos em detrimento daqueles referente ao NPO, principalmente entre 10 e 30 ppm.

Como ilustrado nas Figs. 18 e 53, nos copolímeros NPO/NBE a cadeia polimérica principal basicamente é formada por ciclopentanos como num poliNBE, com os grupos laterais provenientes do NPO. Com base neste fato e com os dados observados, é possível afirmar que os segmentos moleculares referentes à cadeia principal são mais rígidos, enquanto que os grupos laterais provenientes do NPO apresentam maior mobilidade.

Isso vai ao encontro com os resultados obtidos nas análise de DMA (Fig. 49, tópico 3.8.2) e RMN-DT (Fig. 42, tópico 3.7). Nestas análises concluiu-se que NPO contribui para deixar os polímeros mais macios devido a maior mobilidade molecular. Assim, fica evidente que realmente os segmentos moleculares provenientes do NPO são aqueles com maior mobilidade, enquanto que a cadeia principal possui mobilidade mais restrita. Faz-se necessária a visualização de que mesmo o NPO fazendo parte da cadeia do copolímero, este contribui para ela também com um norborneno, porém com a diferença de ser um norborneno funcionalizado com um triglicerídeo.

Na Fig. 62 são apresentados os espectros obtidos a partir de amostras com diferentes teores NPO/NBE, porém, após extração de componentes solúveis em testes de inchamento.

Como pode ser observados no espectros mostrados na Fig. 62, não houveram mudanças significativas entre as amostras quando analisados os componentes tanto por

Figura 62: Espectros de ^{13}C obtidos para amostras com diferentes teores NPO/NBE após extração de componentes solúveis em clorofórmio. “s” = *swelling*, amostras que foram submetidas a remoção de componentes solúveis por meio de testes de inchamento em clorofórmio.

CPMAS quanto por SPEMAS. Novamente observa-se intensificação dos sinais referentes à cadeia polimérica principal quando se utiliza CPMAS. Essa aparente semelhança entre amostras de composição inicial diferente indica que após extração de componentes solúveis, o material residual insolúvel acaba se tornando semelhante.

Esses dados indicam que os testes de inchamento removem componentes solúveis de maneira diferente em cada amostra, de modo que amostras inicialmente diferentes, ao final tornam-se semelhantes. Os espectros das Figs. 63 e 64 representam amostras com diferentes teores de NPO/NBE antes de depois de extração de componentes solúveis. Analisando os espectros obtidos por CPMAS nestas duas figuras, observa-se que a maior variação de sinais ocorre entre as amostras NBE20 e NBE20s, sendo observado aumento dos sinais referentes ao poliNBE. Porém, deve-se lembrar que os espectros foram normalizados por um pico pertencente ao NPO. Portanto, na verdade não ocorreu aumento de poliNBE após extração de componentes solúveis, mas sim a diminuição de NPO por conta de extração. Este fato é corroborado pela Fig. 63a, na qual há menos variação de NPO por conta deste estar presente em menor quantidade na mistura inicial.

Figura 63: Espectros de ^{13}C obtidos para amostras NPO/NBE com 40% de NBE, antes e depois de extração de componentes solúveis em clorofórmio.

Figura 64: Espectros de ^{13}C obtidos para amostras NPO/NBE com 20% de NBE, antes e depois de extração de componentes solúveis em clorofórmio.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram abordadas diversas formas de se caracterizar um material se características específicas. A insolubilidade e infusibilidade dos materiais estudados certamente foram aspectos determinantes na escolha das formas de abordagem. Polímeros (homopolímeros e copolímeros) derivados de óleos vegetais têm sido caracterizados das mais diversas maneiras possíveis, apresentando propriedades diversificadas conforme matéria prima e forma de obtenção/síntese.

Os polímeros aqui tratados pertencem a uma classe pouco explorada, dos polímeros derivados de óleos vegetais de baixo teor de insaturação. Óleos estes que normalmente são destinados à aplicações alimentícias de baixo nível de modificação química. Embora uma diversidade polímeros à base de óleos vegetais saturados ou insaturados já tenham sido reportados na literatura, até onde se sabe ainda não encontrou-se uma aplicação tecnológica que viabilize sua obtenção em escala industrial. Este trabalho não teve o intuito de buscar uma aplicação, mas sim de contribuir para a biblioteca de informações sobre estes materiais na expectativa de que seu conjunto de propriedades satisfaçam plenamente alguma possível aplicação.

De maneira geral, além da infusibilidade e insolubilidade já citadas, os copolímeros obtidos apresentam uma variedade de densidades específicas e densidade de ligações cruzadas de acordo com a formulação e condição de síntese adotadas. A obtenção destes materiais foi monitorada tanto por uma técnica convencional como FT-IR quanto por meios indiretos e pouco convencionais como RMN-DT. Este último em especial, permitiu simultaneamente monitorar as copolimerizações e obter dados qualitativos e quantitativos sobre os produtos obtidos.

Os polímeros obtidos apresentam módulos de elasticidade baixos, característicos de elastômeros, e resistência térmica até cerca de 300 °C. Resultados obtidos por meio de diversas técnicas permitiram inferir que em copolímeros do tipo NPO/NBE, NPO contribui para aumentar a mobilidade média dos segmentos de cadeia no polímero, enquanto que NBE e a própria olefina cíclica presente no NPO, constroem uma rígida cadeia polimérica principal.

Por uma questão de tempo, nem todas as análises puderam ser realizadas com copolímeros do tipo NPO/DCPD ou mesmo utilizando catalisadores alternativos. Ainda assim, apesar das complexidades explanadas nos estudos de dinâmica molecular ou de razão de reatividade, conclui-se que os materiais obtidos são os copolímeros poli(NPO-*co*-NBE) e poli(NPO-*co*-DCPD).

REFERÊNCIAS

- ABRAGAM, A. **The principles of Nuclear Magnetism**. New York: Oxford University Press, 1961. 614 p.
- ALAM, T. M.; JENKINS, J. E. HR-MAS NMR Spectroscopy in Material Science. In: FARRUKH, M. A. (Ed.). **Advanced Aspects of Spectroscopy**. [S.l.]: InTech, 2012. p. 530.
- ANDJELKOVIC, D. D.; LAROCK, R. C. Novel Rubbers from Cationic Copolymerization of Soybean Oils and Dicyclopentadiene . 1. Synthesis and Characterization. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 927–936, 2006.
- BARBOSA, U. **Um método de RMN no domínio do tempo para caracterização e identificação de relaxações moleculares em sistemas orgânicos**. 2015. 83 p. Tese (Dissertação) — Universidade de São Paulo, 2015.
- BARTON, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**. Boca Raton: CRC Press, 1983. 594 p.
- BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1–29, 2007. ISSN 00796700. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670006000736>>.
- BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHÄFER, H. J. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 17, p. 3854–3871, 2011. ISSN 14337851. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201002767>>.
- Billmeyer Jr., F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3rd ed. ed. New York: Wiley, 1984. 578 p.
- BLANKS, R. F.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 3, n. 1, p. 1–8, 1964. ISSN 01964313.
- BORGIA, G.; BROWN, R.; FANTAZZINI, P. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 132, p. 65–77, 1998. ISSN 10907807. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1090780700921979>>.
- BRETAS, R. E. S. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2nd. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257 p.
- Canevarolo Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2nd. ed. [S.l.]: Artliber, 2006. 280 p.
- CHAN, R. K. S.; MEYER, V. E. Computer calculations of binary and ternary copolymerization behavior. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 25, n. 1, p. 11–21, 1968.

COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 499 p.

COWIE, J. M. G.; REID, V. M. C.; MCEWEN, I. J. Effect of side chain length on the glass transition of copolymers from styrene with n-alkyl itaconimides and with n-alkyl itaconimides. **British Polymer Journal**, v. 23, n. 4, p. 353–357, 1990.

DARE, D.; CHADWICK, D. A low resolution pulse nuclear magnetic resonance study of epoxy resin during cure. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 16, n. 3, p. 155–163, 1996.

DEAZEVEDO, E. R.; SAALWACHTER, K.; PASCUI, O.; De Souza, A. A.; BONAGAMBA, T. J.; REICHERT, D. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 10, p. 12, 2008. ISSN 00219606.

DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications**. 1st. ed. Malden: Blackwell Science, 2002.

_____. **Introduction to solid-state NMR spectroscopy**. 1st. ed. Oxford: Blackwell, 2004. 349 p.

FEITOSA, R. N. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. Caxias do Sul: Educs, 1997. 265 p.

FERNANDES, H. **Reações de polimerização via metátese de novo norborneno funcionalizado com triglicerídeos do óleo de palma , e seu monitoramento por RMN em baixo campo**. 2016. 60 p. Tese (Dissertação de mestrado) — Universidade de São Paulo, 2016.

FERNANDES, H.; Souza Filho, R. M.; SÁ, J. L. S.; LIMA-NETO, B. S. Bio-based plant oil polymers from ROMP of norbornene modified with triglyceride from crude red palm olein. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 75104–75110, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA13287A>>.

FLORY, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 1, p. 108–111, 1950. ISSN 00219606. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/18/1/10.1063/1.1747424>>.

_____. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.

FLORY, P. J.; Rehner Jr., J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 512, 1943. ISSN 00219606. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/11/11/10.1063/1.1723791>>.

_____. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 521–526, 1943. ISSN 00219606.

FRY, C. G.; LIND, A. C. Determination of cross-link density in thermoset polymers by use of solid-state ¹H nmr techniques. **Biomacromolecules**, 1988.

GHARAGHEIZI, F. New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 31–36, 2007. ISSN 00218995.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 1012 p.

HAMAN, K.; BADRINARAYANAN, P.; KESSLER, M. R. Cure characterization of the ring-opening metathesis polymerization of linseed oil-based thermosetting resins. **Polymer International**, v. 58, n. November 2008, p. 738–744, 2009. ISSN 09598103.

HANSEN, C. M. **The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation**. [S.l.: s.n.], 1967. 104 p.

_____. The universality of the solubility parameter. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 8, n. 1, p. 2–11, 1969. ISSN 01964321.

_____. 50 Years with solubility parameters - Past and future. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 1, p. 77–84, 2004. ISSN 03009440.

_____. **Hansen solubility parameters: A user's handbook**. 2nd ed. ed. [S.l.: s.n.], 2007. 1–519 p. ISBN 9781420006834.

HOOGENBOOM, R.; FIJTEN, M. W.; BRÄNDLI, C.; SCHROER, J.; SCHUBERT, U. S. Automated parallel temperature optimization and determination of activation energy for the living cationic polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 24, n. 1, p. 98–103, 2003. ISSN 10221336.

ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, p. 1–13, 2014. ISSN 00218995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.40787>>.

KANCHANASOPA, M.; YANUMET, N.; HEMVICHIAN, K.; ISHIDA, H. The effect of polymerization conditions on the density and T_g of bisphenol-A and hexafluoroisopropylidene-containing polybenzoxazines. **Polymers and Polymer Composites**, v. 9, n. 6, p. 367–375, 2001. ISSN 09673911.

KELEN, T.; TUDOS, F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 1–27, 1975. ISSN 0022233X.

KLEINBERG, R. L.; VINEGAR, H. J. Properties of Reservoir Fluids. **The Log Analyst**, n. November-December, p. 20–32, 1996.

LAROCK, R. C.; HENNA, P. H.; KESSLER, M. R. **Thermoset polymers via ring opening metathesis polymerization of functionalized oils**. 2012. 7 p.

LEHNEN, D. R.; GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; ALBORNOZ, L. L.; SAMIOS, D. Solvent-free biodiesel epoxidation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, p. 335–340, 2014. ISSN 1610-3653.

- LIU, K.; MADBOULY, S. A.; KESSLER, M. R. Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol. **European Polymer Journal**, Elsevier Ltd, v. 69, p. 16–28, 2015. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.021>>.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. 1^a ed.. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366 p. ISBN 8587922254.
- MADBOULY, S. A.; ZHANG, C.; KESSLER, M. R. (Ed.). **Bio-based plant oil polymers and composites**. 1st ed.. ed. [S.l.]: Elsevier, 2016. 230 p.
- MALACEA, R.; DIXNEUF, P. H. Alkene Metathesis and Renewable Materials: Selective Transformations of Plants Oils. In: DRAGUTAN, V. et al. (Ed.). **Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology**. [S.l.]: Springer Science + Business Media B. V., 2010. p. 185–206.
- MARCO, C.; BELLO, A.; FATOU, J. G.; GARZA, J. Solubility parameter of poly(1,3-dioxepane). **Makromolekulare Chemie**, v. 187, p. 177–185, 1986.
- MATSUI, S. Suppressing the zero-frequency artifact in magic-sandwich-echo proton images of solids. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 98, n. 3, p. 618–621, 1992. ISSN 00222364.
- MAUS, A.; HERTLEIN, C.; SAALWÄCHTER, K. A robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 13, p. 1150–1158, 2006. ISSN 10221352.
- MBA, O. I.; DUMONT, M.-J.; NGADI, M. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. **Food Bioscience**, v. 10, p. 26–41, 2015. ISSN 22124292. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221242921500005X>>.
- MCBRIERTY, V. J.; PACKER, K. J. **Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1993. 348 p.
- MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788–1802, 2007. ISSN 0306-0012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b703294c>>.
- MEYER, V. E.; LOWRY, G. G. Integral and differential binary copolymerization equations. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 3, n. 8, p. 2843–2851, 1965. ISSN 04492951.
- Montero de Espinosa, L.; MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! **European Polymer Journal**, Elsevier Ltd, v. 47, n. 5, p. 837–852, 2011. ISSN 00143057. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305710004659>>.
- MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10–30, 2010. ISSN 14387697.

- ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th ed. ed. [S.l.]: Hoboken: Wiley, 2004.
- QUEIROZ L. FRANCA, M. X. P. A. G. The life cycle assesment of biodiesel from palm oil (dende) in the amazon. **Biomass and Bioenergy**, 2012.
- SANDFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 27, p. 6543–6554, 2001. ISSN 00027863.
- SANFORD, M. S.; ULMAN, M.; GRUBBS, R. H. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions [9]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 4, p. 749–750, 2001. ISSN 00027863.
- SANTOS, E. M.; AGUIAR, M.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. a. F.; ZAWADZKI, S. F.; AKCELRUD, L. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH. **Polímeros**, v. 10, n. 2, p. 64–69, 2000. ISSN 0104-1428.
- SANTOS, W. G.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Polymerization of HEMA photoinitiated by the Safranine/diphenylborinate system. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier B.V., v. 252, p. 124–130, 2013. ISSN 10106030. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.007>>.
- SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. **Multidimensional solid-state NMR and polymers**. 1st. ed. London: Academic Press, 1994. 478 p.
- SMALL, P. A. Some factors affecting the solubility of polymers. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 71–80, 2007. ISSN 1934-998X.
- STRALEY, C.; ROSSINI, D.; VINEGAR, H.; TUTUNJIAN, P.; MORRISS, C. Core Analysis by Low Field NMR. **SCA Proceedings**, p. 43–56, 1994. ISSN 0024581X.
- SUTTHASUPA, S.; TERADA, K.; SANDA, F.; MASUDA, T. Ring-opening metathesis polymerization of amino acid-functionalized norbornene diester monomers. **Polymer**, v. 48, n. 11, p. 3026–3032, 2007. ISSN 00323861.
- TOMAZETT, V. K.; SANTOS, W. G.; LIMA-NETO, B. S. Infrared spectroscopy as an effective tool in ring-opening metathesis polymerization: monitoring the polymerization kinetics of norbornene with amine-based Ru catalysts in real time. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Springer Netherlands, v. 120, n. 2, p. 663–672, 2017. ISSN 18785204.
- TÜRÜNÇ, O.; BILLIET, S.; De Bruycker, K.; OUARDAD, S.; WINNE, J.; Du Prez, F. E. From plant oils to plant foils: Straightforward functionalization and crosslinking of natural plant oils with triazolinediones. **European Polymer Journal**, v. 65, p. 286–297, 2015. ISSN 00143057. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305714004431>>.
- VARGAS, M. A.; SCHEUBNER, M.; GUTHAUSEN, G. Reaction Kinetics of Polyfurfuryl Alcohol Bioresin and Nanoparticles by ¹H-NMR Transverse Relaxation Measurements. **Polymer Composites**, p. 1–9, 2017. ISSN 09673911.
- VERHÉ, R. Industrial Products from Lipids and Proteins. In: STEVENS, C. V.; VERHÉ, R. (Ed.). **Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-food Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. p. 208–250.

WANG, B.; MIRELES, K.; ROCK, M.; LI, Y.; THAKUR, V. K.; GAO, D.; KESSLER, M. R. Synthesis and Preparation of Bio-Based ROMP Thermosets from Functionalized Renewable Isosorbide Derivative. **Macromolecular Chemistry and Physics**, p. 1–9, 2016. ISSN 10221352.

WU, C.-S. Effect of stirring on morphology and properties in a catalyst cured epoxy system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43, n. 8, p. 1421–1429, 1991. ISSN 10974628.

WU, C. S. Influence of post-curing and temperature effects on bulk density, glass transition and stress-strain behaviour of imidazole-cured epoxy network. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 11, p. 2952–2959, 1992. ISSN 00222461.

XIA, Y.; HENNA, P. H.; LAROCK, R. C. Novel Thermosets from the Cationic Copolymerization of Modified Linseed Oils and Dicyclopentadiene. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 9, p. 590–598, 2009. ISSN 14387492. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mame.200900060>>.

XIA, Y.; LAROCK, R. C. Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). **Polymer**, Elsevier Ltd, v. 51, n. 12, p. 2508–2514, 2010. ISSN 00323861. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.014>>.

XIA, Y.; LU, Y.; LAROCK, R. C. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols. **Polymer**, Elsevier Ltd, v. 51, n. 1, p. 53–61, 2010. ISSN 00323861. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386109009781>>.

YANG, G.; MAULDIN, T. C.; LEE, J. K. Cure kinetics and physical properties of poly(dicyclopentadiene/5-ethylidene-2-norbornene) initiated by different Grubbs' catalysts. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 73, p. 59120–59130, 2015. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA05335H>>.