

VI ENCONTRO REGIONAL DE POLÍMEROS

3 a 5 de Outubro de 2012

Rio de Janeiro - RJ

INFLUÊNCIA DE CATALISADORES DE RUTÊNIO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MICROESTRUTURAIS DE POLÍMEROS OBTIDOS VIA ROMP

Larissa R. Fonseca (D), Virginia C. A. Martins, Ana M. G. Plepis, Benedito S. Lima Neto

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Avenida Trabalhador São-carlense, 400. Caixa Postal: 780, 1356-970, São Carlos, SP, Brasil - benedito@iqsc.usp.br

Introdução

Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) é uma reação versátil utilizada para obtenção de polímeros insaturados a partir de olefinas cíclicas. O desenvolvimento de novos catalisadores de Ru(II) para aplicação neste tipo de reação é o principal foco do Grupo de Inorgânica e Analítica/IQSC [1-3]. Os complexos de Ru(II) são precursores catalíticos que formam a espécie ativa $M=CRH$ *in situ*, necessária para que ocorra a reação de ROMP [4]. As propriedades dos complexos são regidas pelos ligantes ancilares presentes na esfera de coordenação do metal que podem influenciar nas características dos polímeros obtidos. Neste trabalho foram sintetizados homopolímeros de norborneno (NBE) e norbornadieno (NBD), e copolímeros destes dois monômeros com dois tipos diferentes de catalisadores para analisar a diferença nos valores da T_g , no tipo de microestrutura formada e no tamanho dos poros.

Procedimento Experimental

As reações de polimerização foram realizadas em temperatura (23 ± 1 °C) e atmosfera ambiente. Os monômeros NBE e/ou NBD foram dissolvidos em $CHCl_3$, adicionou-se o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(L)]$ (L = pirrolidina ou peridroazepina) [2] seguido de etildiazoacetato (EDA). A razão molar é 5.000 monômero/Ru. Esperou-se o tempo de reação e em seguida adicionou-se metanol para precipitar o polímero. Os poliNBE foram solubilizados em $CHCl_3$ e reprecipitados em metanol. Os polímeros foram secos em estufa à vácuo a 27 °C. Preparou-se filmes poliméricos dos poliNBE e poliNBD pelo método "casting" para análises de MEV e DSC.

Resultados e Discussão

Os poliNBEs obtidos com os precursores catalíticos foram analisados por MEV e mostram típicas estruturas porosas em sua microestrutura, como já observado na literatura [5]. No entanto, observou-se que o tipo de precursor catalítico aplicado influencia no tamanho dos poros e nos valores da T_g . Para $[RuCl_2(PPh_3)_2(\text{pirrolidina})]$, o poliNBE apresenta T_g igual a 37 °C e poros com tamanho médio $6,45 \pm 4,29$. Porém, com $[RuCl_2(PPh_3)_2(\text{peridroazepina})]$ a T_g foi de 41 °C e os poros apresentaram tamanho médio $14,32 \pm 0,53$. Pode-se supor que a amina peridroazepina propicia uma etapa de propagação mais eficiente que a amina pirrolidina na ROMP, formando poliNBE com uma microestrutura mais ordenada. As micrografias dos poliNBDs sintetizados com ambos os complexos catalíticos são totalmente fechadas, não apresentando poros com ampliação de 5.000X. Os valores da T_g estão em torno de 50 °C, como esperado ser maior que do poliNBE, devido à presença das ligações cruzadas. Os copolímeros de NBE e NBD obtidos a partir de diferentes frações molares dos monômeros apresentaram micrografias sem poros, atribuídas a presença de norbornadieno.

Referências bibliográficas

1. J.L.S. Sá and B.S. Lima-Neto, J. Mol. Catal. A Chem. 2009, 304, 187.
2. J.L.S. Sá, L.H. Vieira, E.S.P. Nascimento and B.S. Lima-Neto, Appl. Catal. A General 2010, 374, 194.
3. J.L.S. Sá, E.S.P. Nascimento, L. R. Fonseca and B.S. Lima-Neto, J. Appl. Pol. Sci. 2012 (DOI: 10.1002/app.37741).
4. C.W. Bielawski and R.H. Grubbs, Progr. Polym. Sci. 2007, 32, 1.
5. V.P. Carvalho Jr, C.P. Ferraz and B.S. Lima-Neto, J. Mol. Catal. A Chem. 2012, 48, 341.

2314986

20.11.12