

Química de Polímeros

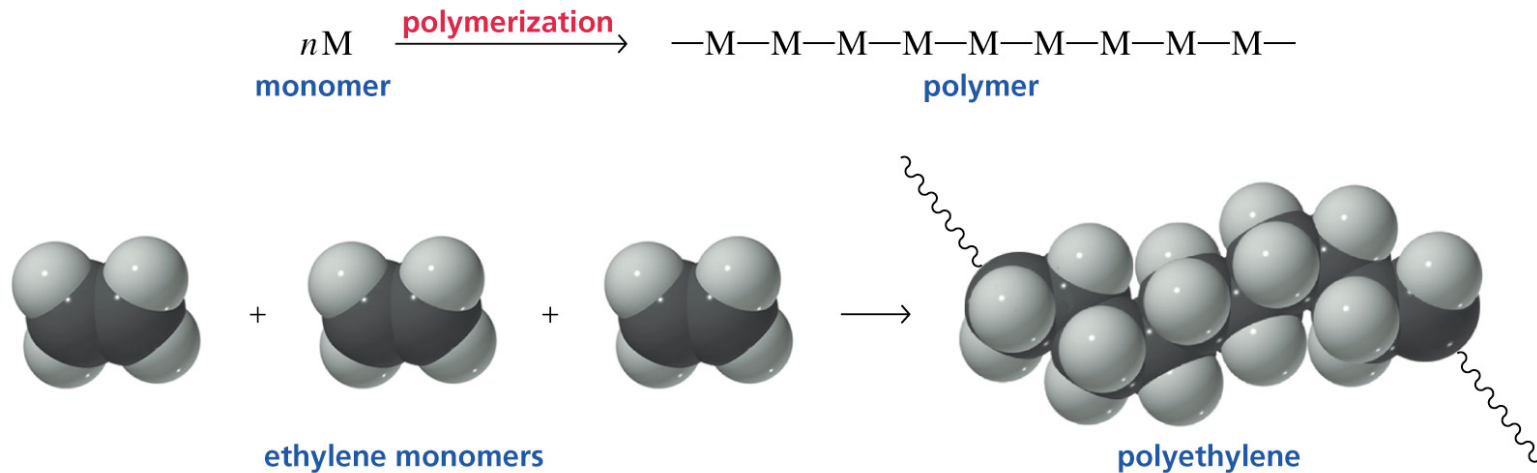
Tópicos de QO essenciais para compreender a química de polímeros:

1. Estabilidade Relativa de Carbocátions, Carbânions e Radicais.
2. Estruturas de Ressonância.
3. Mecanismo de Reações Radicalares.
4. Mecanismo de Adição/Eliminação em Ácidos Carboxílicos e Derivados.
5. Mecanismo de Reações Envolvendo Carbocátions.

Bibliografia:

1. "Organic Chemistry", P. Y. Bruice, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998, cap. 25.
2. "Organic Chemistry", J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 52.

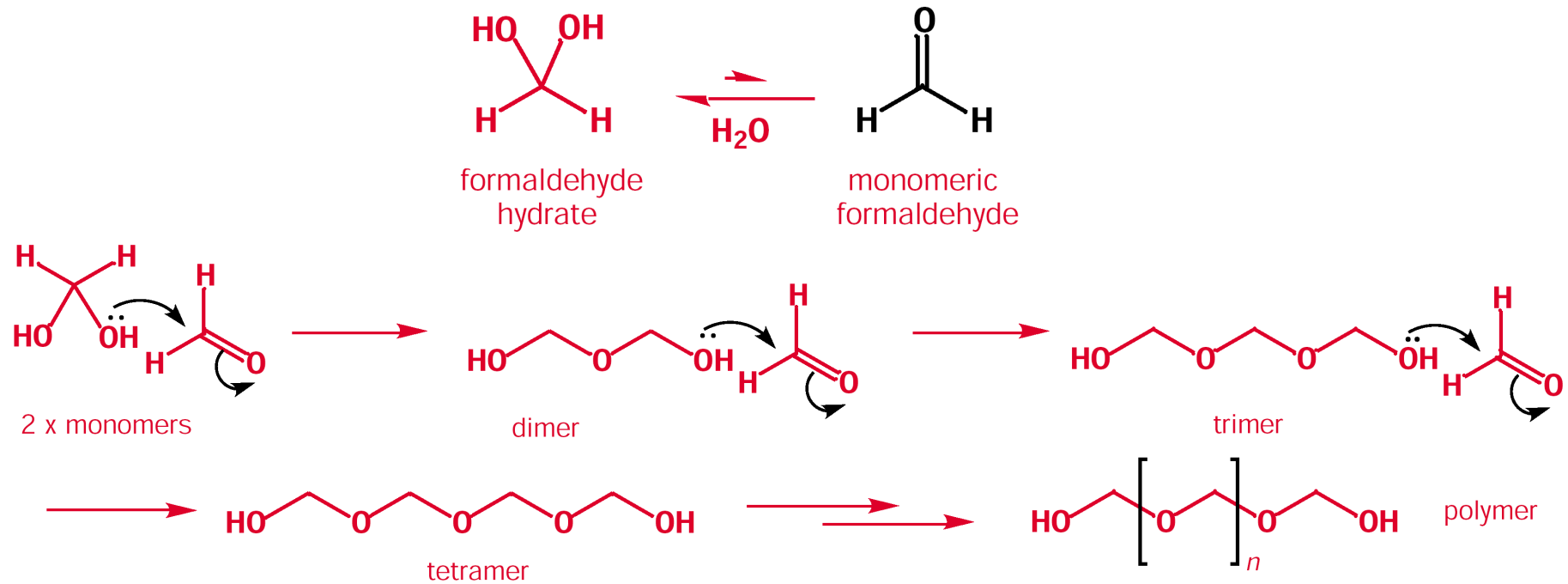
Polímero sintético: **macromolécula** feita pela união de unidades mais simples chamadas de **monômeros**, visando à obtenção de moléculas com propriedades físicas diferenciadas. Massa molar: **10.000 a 1.000.000**.



Biopolímeros: proteínas, DNA, RNA, borracha natural, algodão, celulose.

Polímeros sintéticos: Plásticos (polietileno, poliestireno), adesivos (cola epoxi), tintas, fibras (poli-éster, nylon).

Monômeros, Dímeros, Trímeros, Oligômeros e Polímeros:



Polímeros sintéticos:

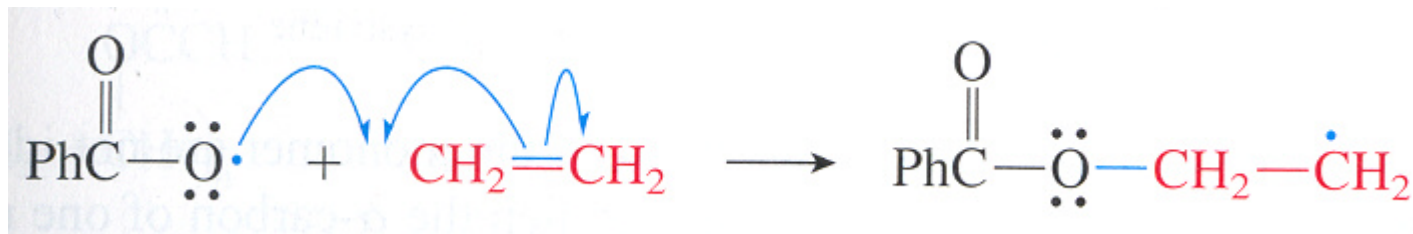
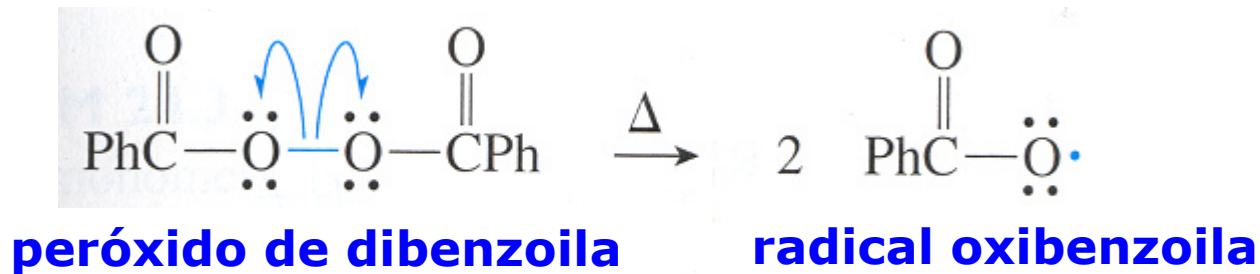
i) **Polímeros de crescimento em cadeia:** adição de monômeros ao final da cadeia em crescimento. O final da cadeia é reativa, pois é um radical, um cátion ou um ânion. Neste método os intermediários reativos reagem apenas com o monômero, o que é diferente do que ocorre nas polimerizações por condensação.

ii) **Polímeros de condensação (ou Polimerização de reação gradual):** combinação de duas moléculas, ocorrendo em muitos casos a saída de uma pequena molécula, como H_2O e EtOH .

Polímeros de Crescimentos em Cadeia

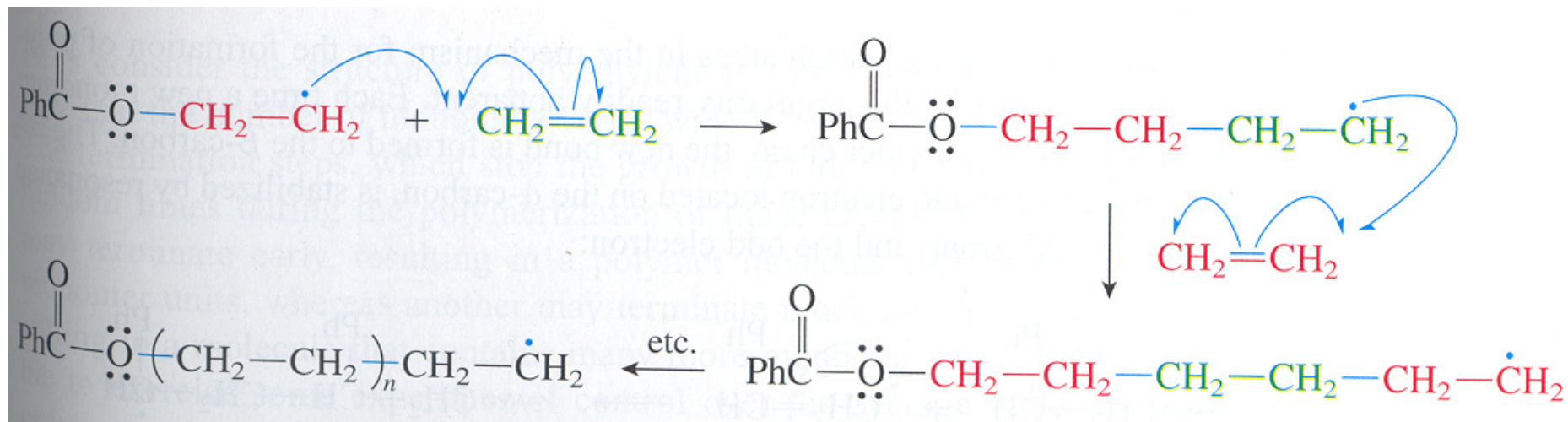
Polimerizações Radicais

Iniciação:

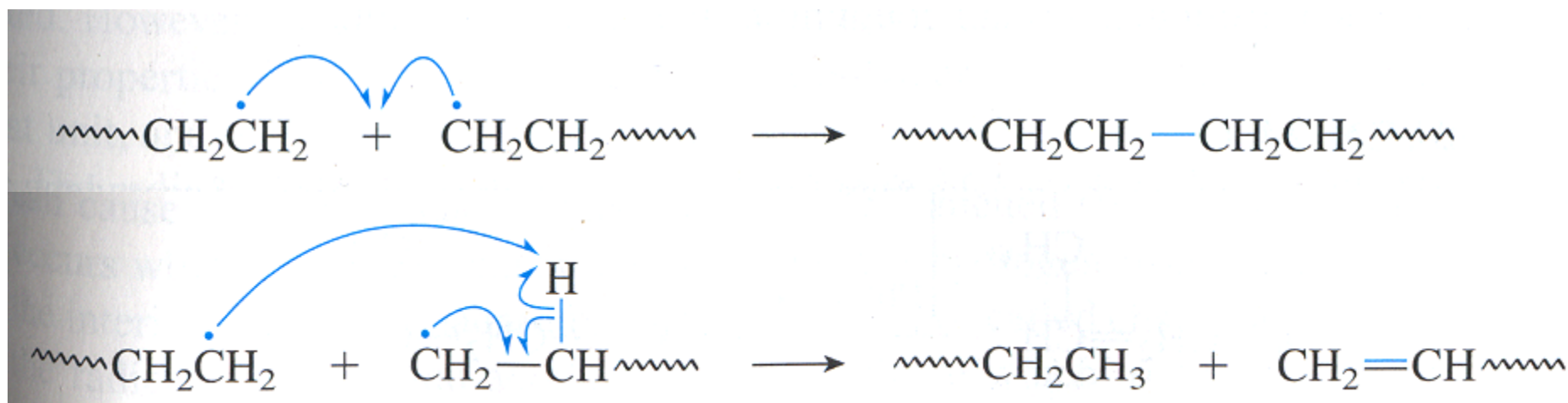


Uma característica dos iniciadores radicais é uma ligação relativamente fraca para quebra homolítica. São utilizados em cerca de 0.005% (peso).

Propagação:

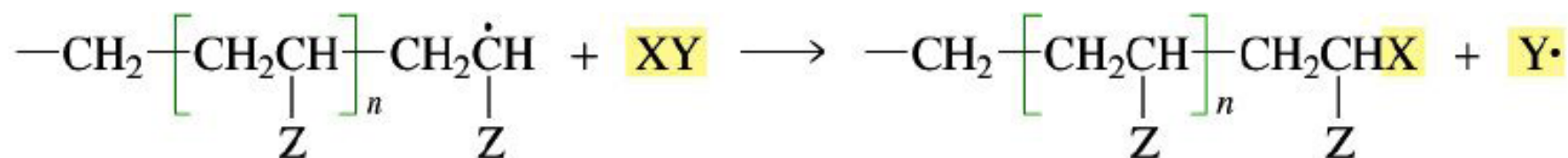


Terminação:



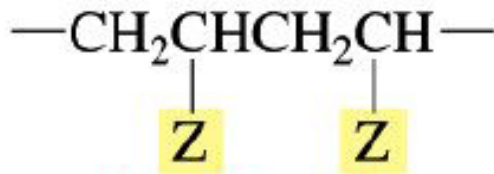
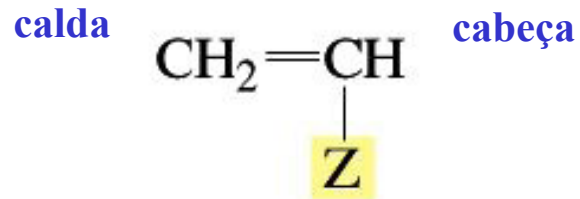
O grupo presente no final do polímero tem influência pequena nas propriedades, sendo normalmente omitido.

Controle do PM do polímero pela adição de compostos de ‘transferência de cadeia’

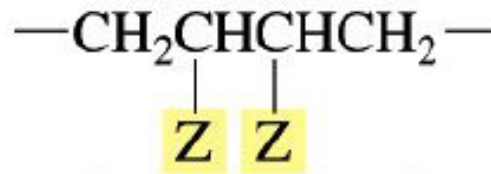


XY é qualquer molécula que pode sofrer clivagem homolítica: solvente, iniciador radicalar, impureza.

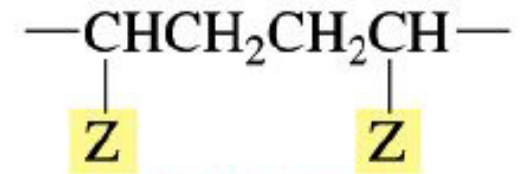
Etilenos mono-substituídos: regio-química da adição.



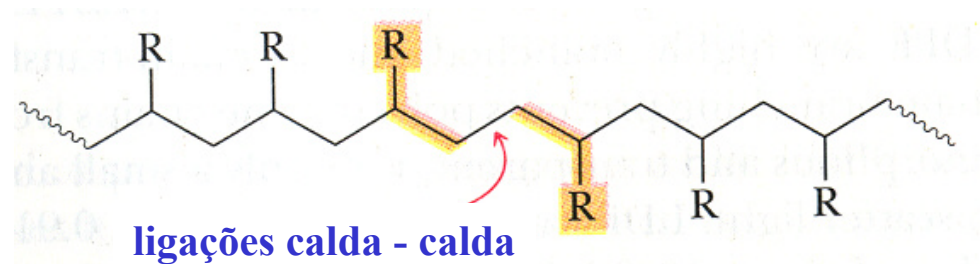
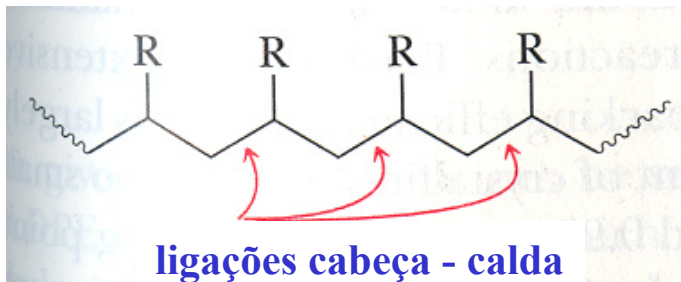
cabeça - calda



cabeça - cabeça



calda - calda

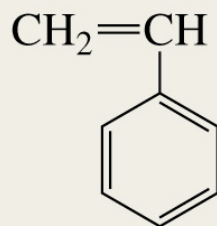


Polimerização cabeça - cauda é preferencial: Efeito estérico e de estabilização.
Adições cabeça/cabeça ou cauda/cauda raramente ocorrem em mais de 10% (tipicamente 1-2%).

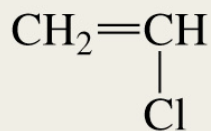
Table 28.1 Some Important Chain-Growth Polymers and Their Uses

Monomer	Repeating unit	Polymer name	Uses
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	polyethylene	film, toys, bottles, plastic bags
$\text{CH}_2=\text{CH}$ Cl	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Cl	poly(vinyl chloride)	“squeeze” bottles, pipe, siding, flooring
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3	polypropylene	molded caps, margarine tubs, indoor/outdoor carpeting, upholstery
$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	polystyrene	packaging, toys, clear cups, egg cartons, hot drink cups
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	poly(tetrafluoroethylene) Teflon [®]	nonsticking surfaces, liners, cable insulation
$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{C}\equiv\text{N}$	poly(acrylonitrile) Orlon [®] , Acrilan [®]	rugs, blankets, yarn, apparel, simulated fur
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ COCH_3 O	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ CH_3 COCH_3 O	poly(methyl methacrylate) Plexiglas [®] , Lucite [®]	lighting fixtures, signs, solar panels, skylights
$\text{CH}_2=\text{CH}$ OCCH_3 O	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ OCCH_3 O	poly(vinyl acetate)	latex paints, adhesives

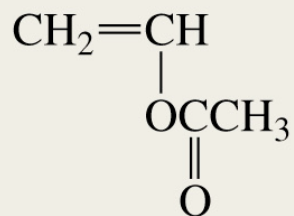
Table 28.2 Examples of Alkenes That Undergo Radical Polymerization



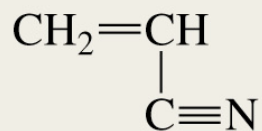
styrene



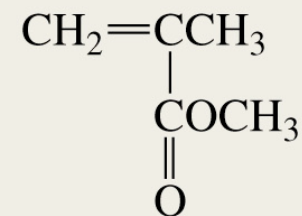
vinyl chloride



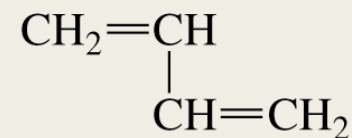
vinyl acetate



acrylonitrile

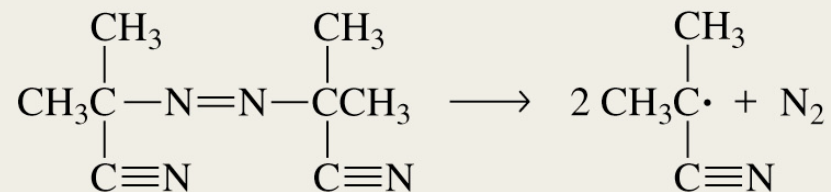
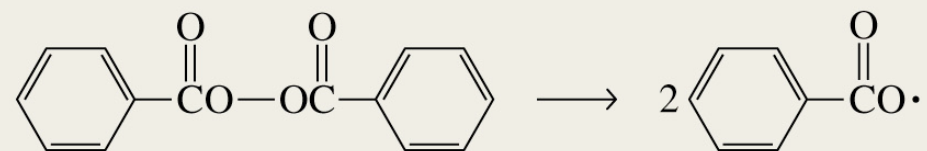
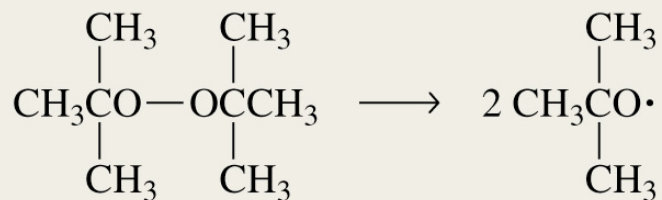
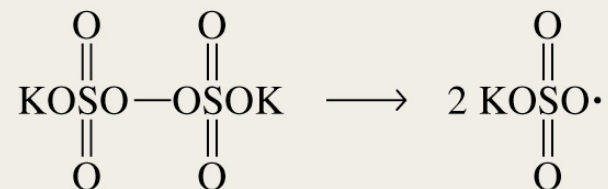
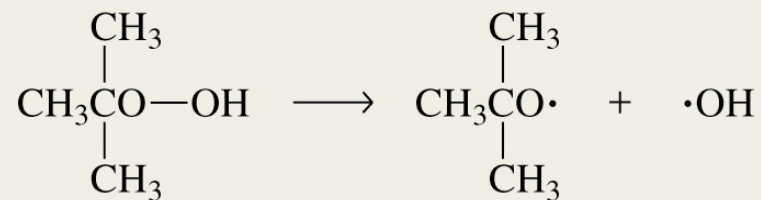


methyl methacrylate

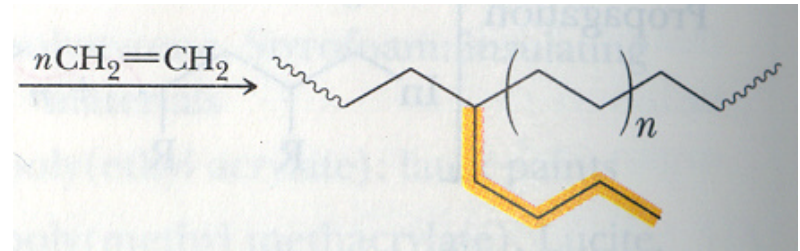
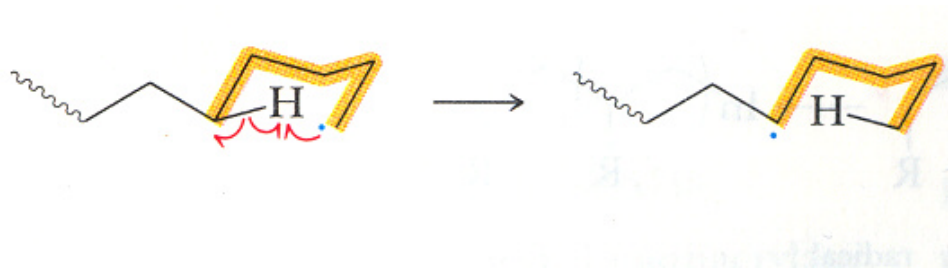


1,3-butadiene

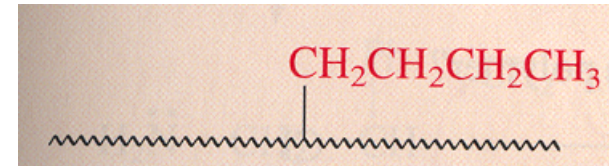
Table 28.3 Some Radical Initiators



Ramificações em Polímeros obtidos por Processo Radicalar



Ramificações introduzidas por reações de abstração de hidrogênio intramolecular (“intra-cadeia”)



Ramificações determinam as propriedades físicas dos polímeros.

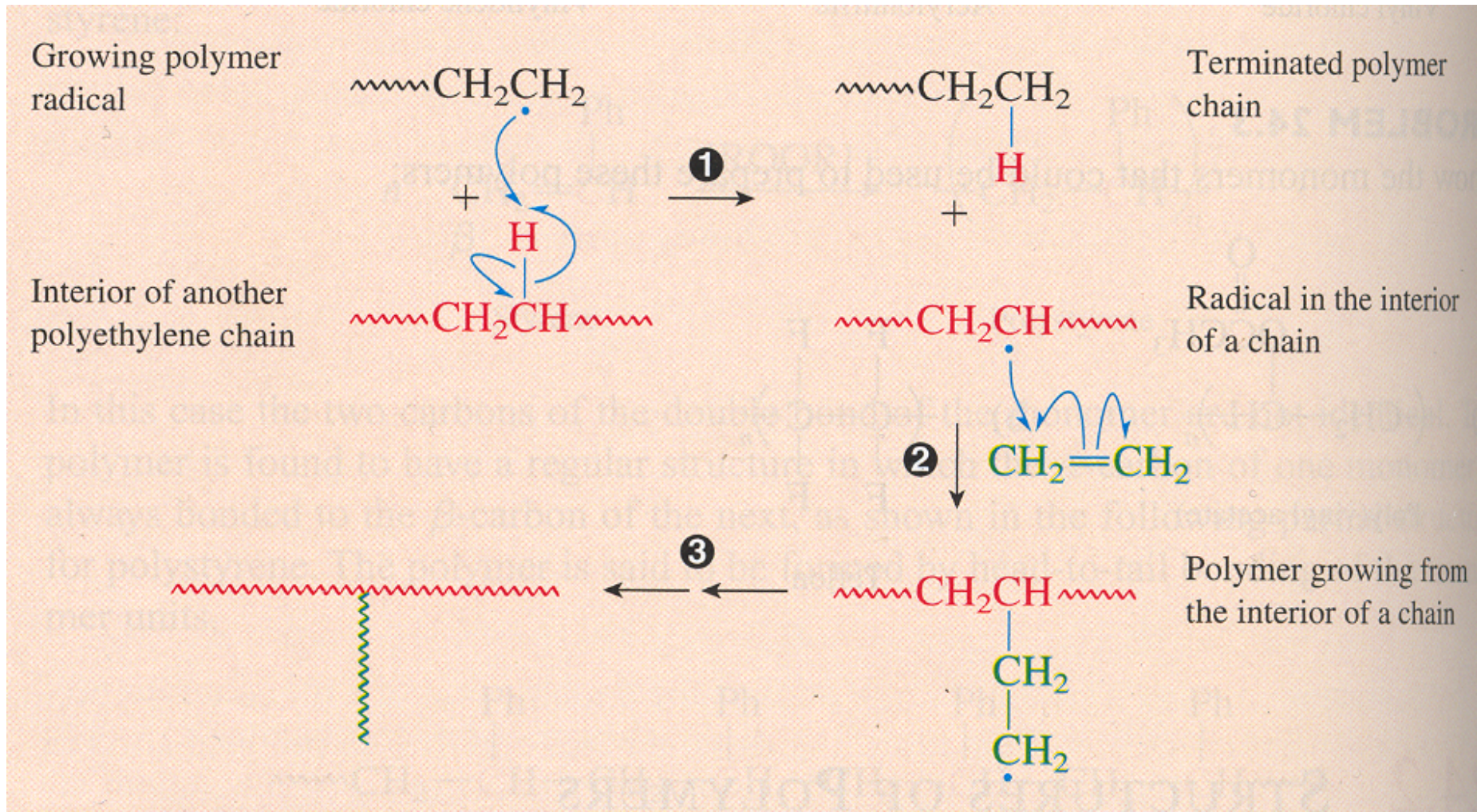
Cadeias não ramificadas são melhor empacotadas que as ramificadas.

Polietileno **linear** (HDPE - high density polyethylene) é um polímero **duro**.

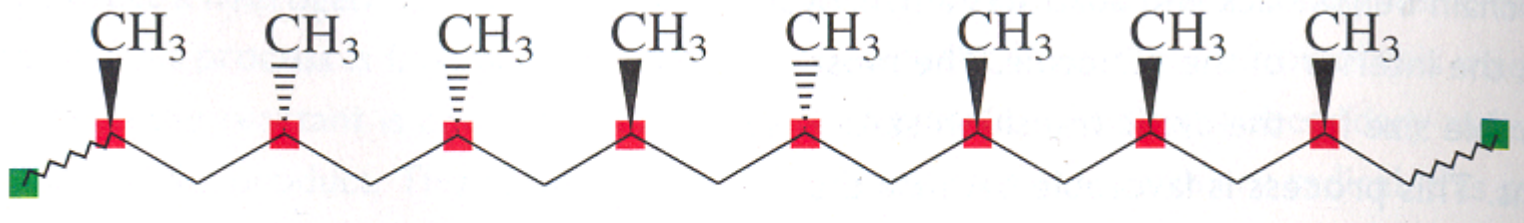
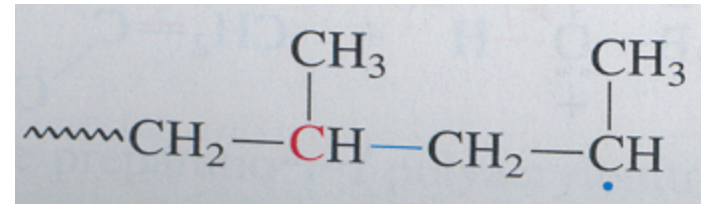
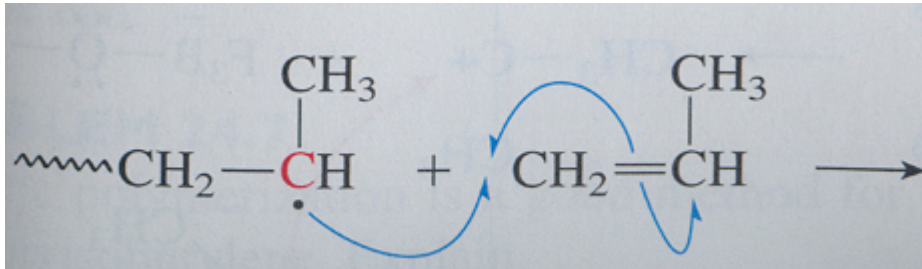
Polietileno **ramificado** (LDPE - low density polyethylene), que é um material flexível, amorfo e transparente.

Ramificações por reações de **transferência de cadeia**

Abstração de hidrogênio intermolecular ("inter-cadeia")



Estereoquímica da Polimerização Radicalar



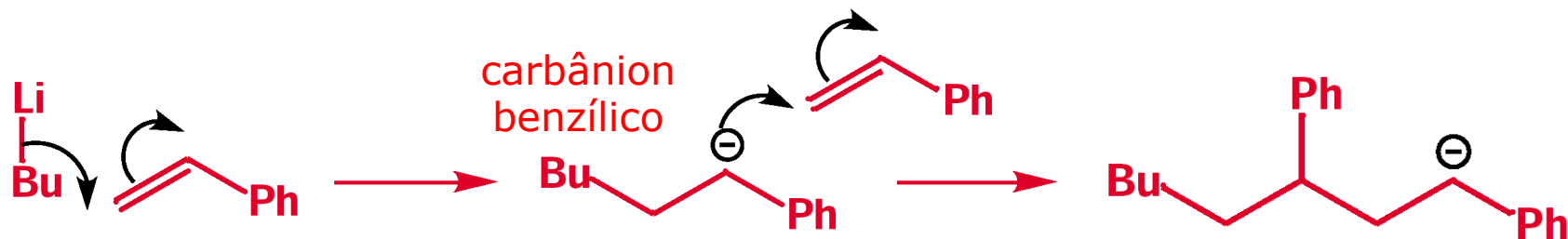
polipropileno atático
configuração randômica nos carbonos (quirais) contendo os grupos metila

As reações de polimerização radicalar ocorrem, geralmente, de maneira não estereo-seletiva

Polimerização Aniônica

Iniciação:

Propagação:



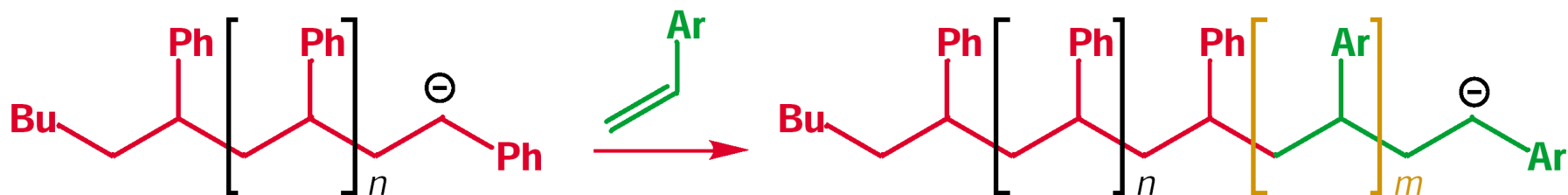
Iniciador é um nucleófilo, como NaNH₂ e BuLi.

Terminação: Protonação do carbânion



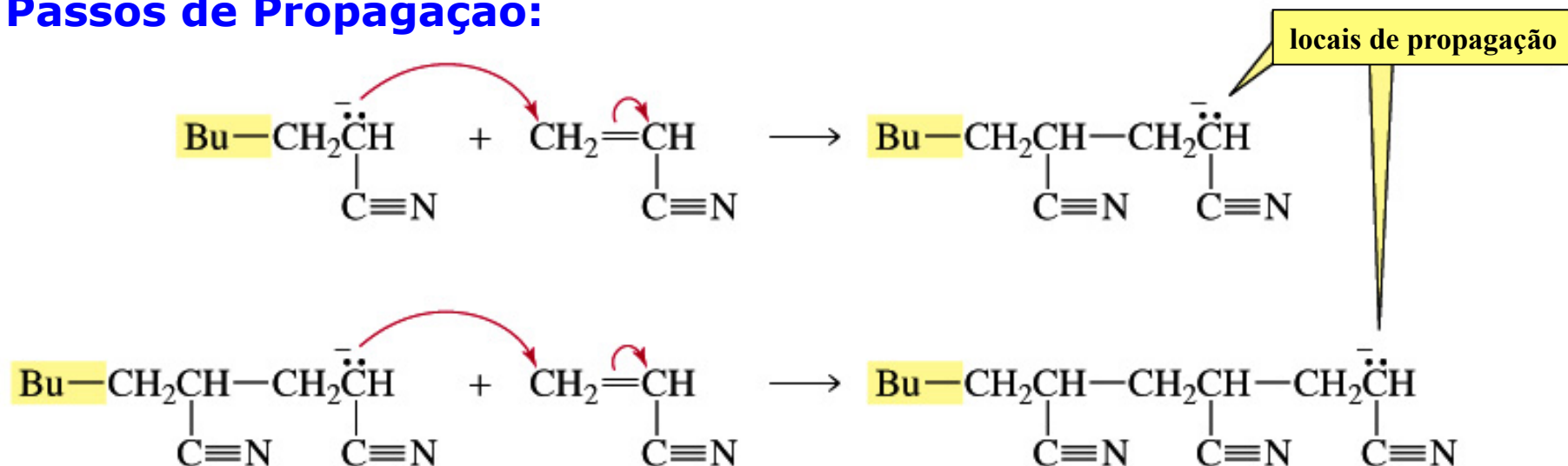
Co-polimerização em bloco:

- Adição de monômero diferente após esgotamento do primeiro



Polimerização Aniônica

Passos de Propagação:



As cadeias ficam não terminadas – polímeros vivos

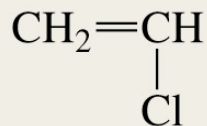
Possibilidade de polímeros de bloco

Terminação da polimerização com adição de próton

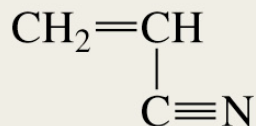
Olefinas para Polimerização Aniônica

Estabilização da carga negativa formada

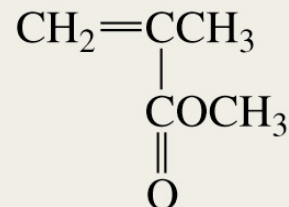
Table 28.5 Examples of Alkenes That Undergo Anionic Polymerization



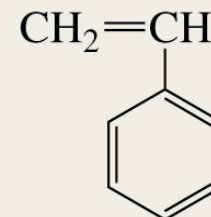
vinyl chloride



acrylonitrile



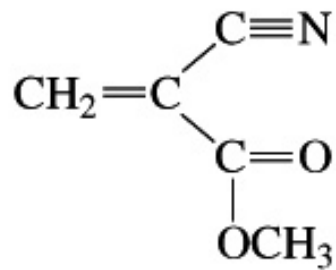
methyl methacrylate



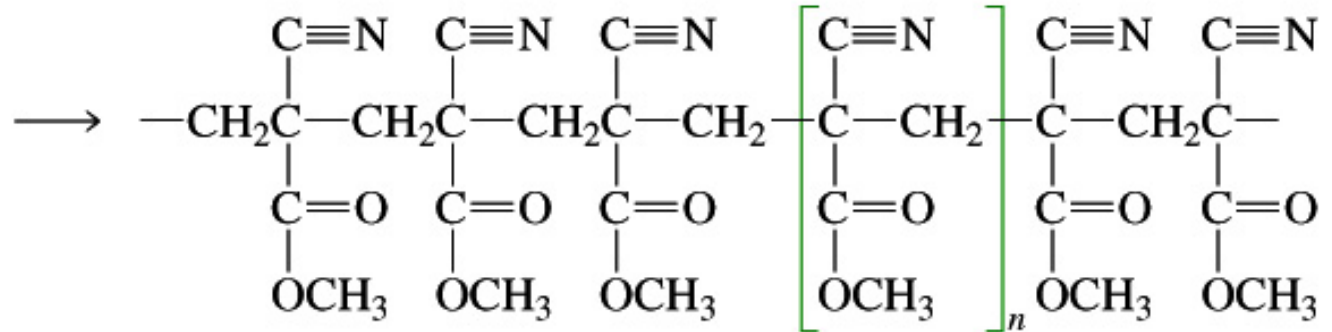
styrene

Polimerização Aniônica

Exemplo "Superbonder"

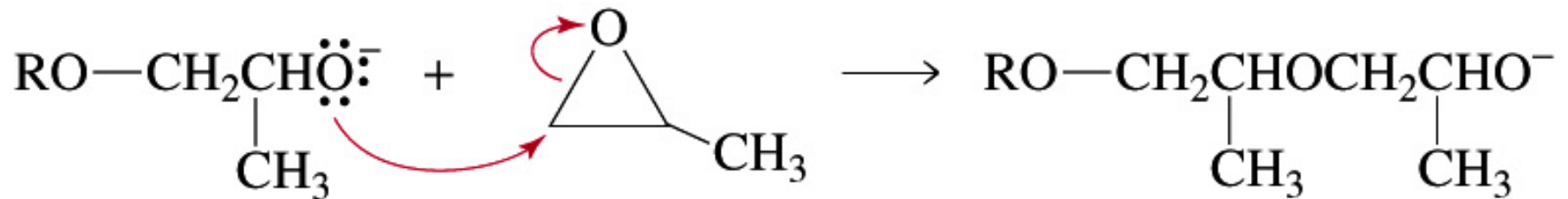
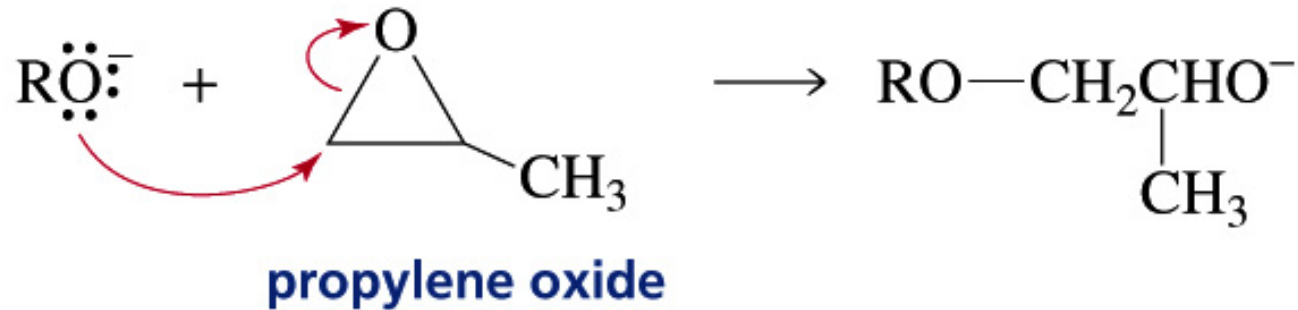


methyl α -cyanoacrylate



Super Glue

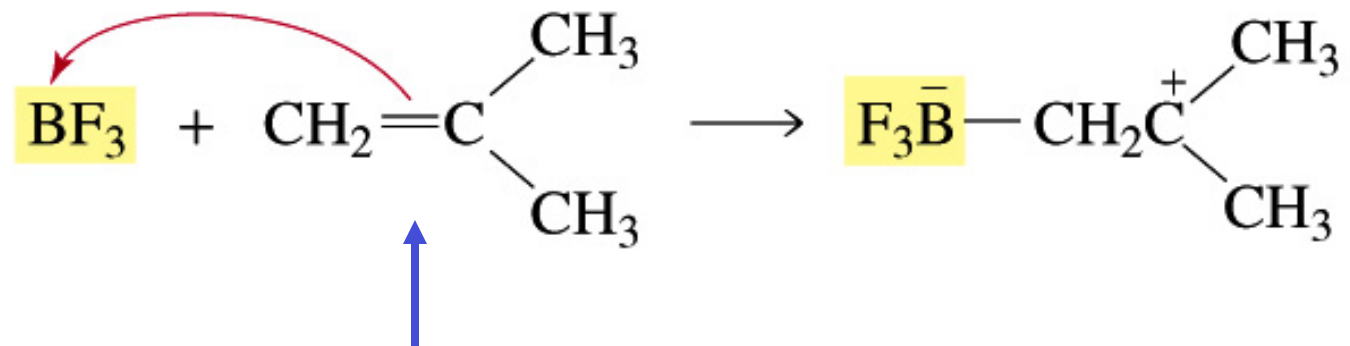
Polimerização Aniônica com Abertura de Anel



Polimerização Catiônica

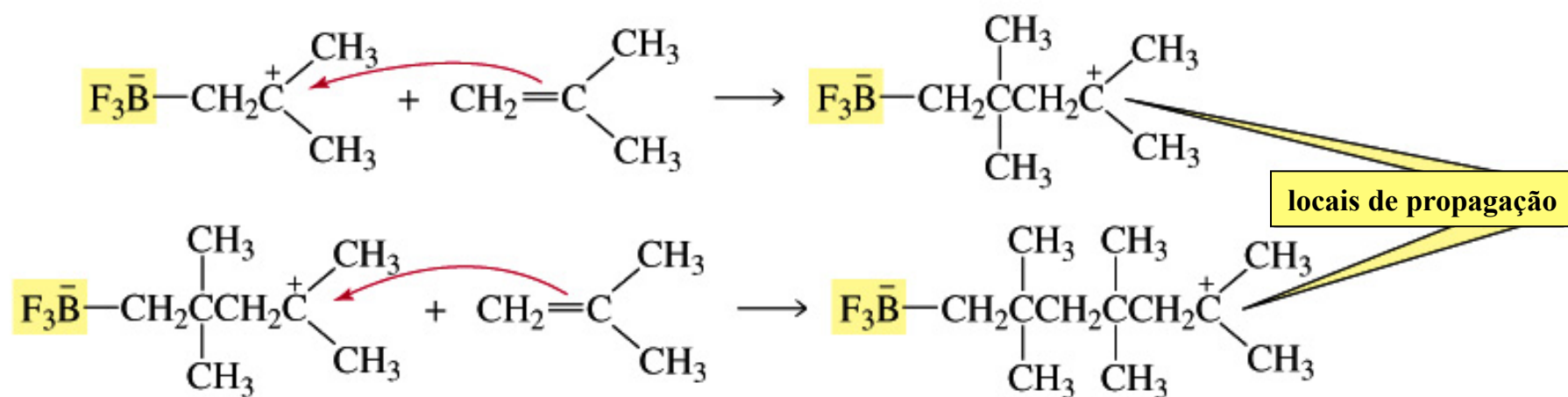
O iniciador é um eletrófilo, ácido de Lewis como BF_3 ou AlCl_3

Passo de Iniciação da Cadeia:

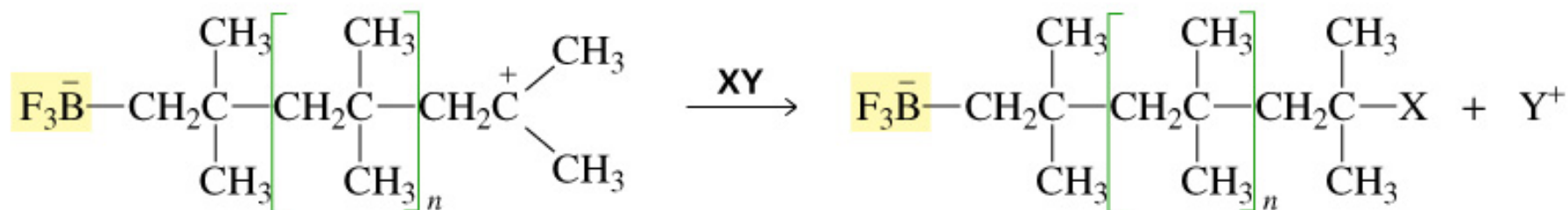
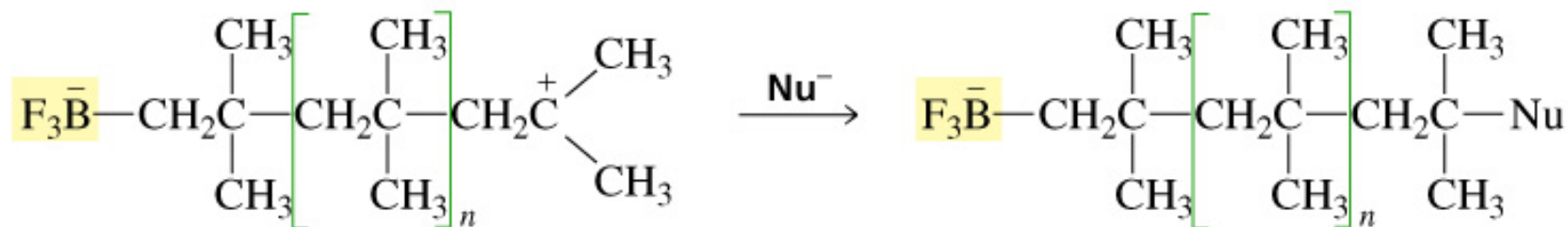
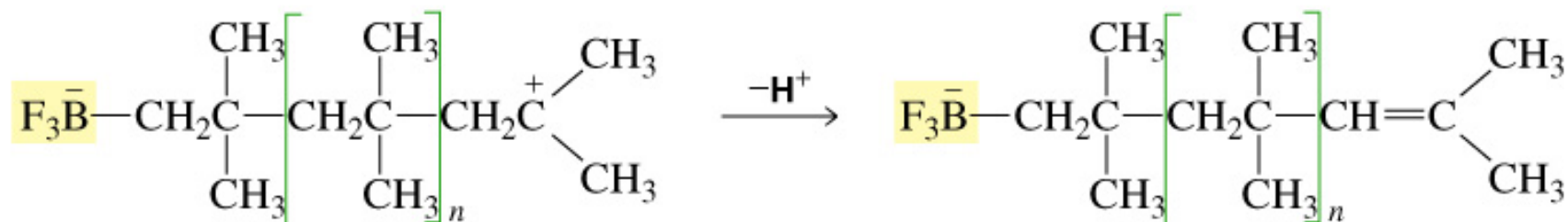


O alceno monomérico reage
com um eletrófilo

Passos de Propagação:

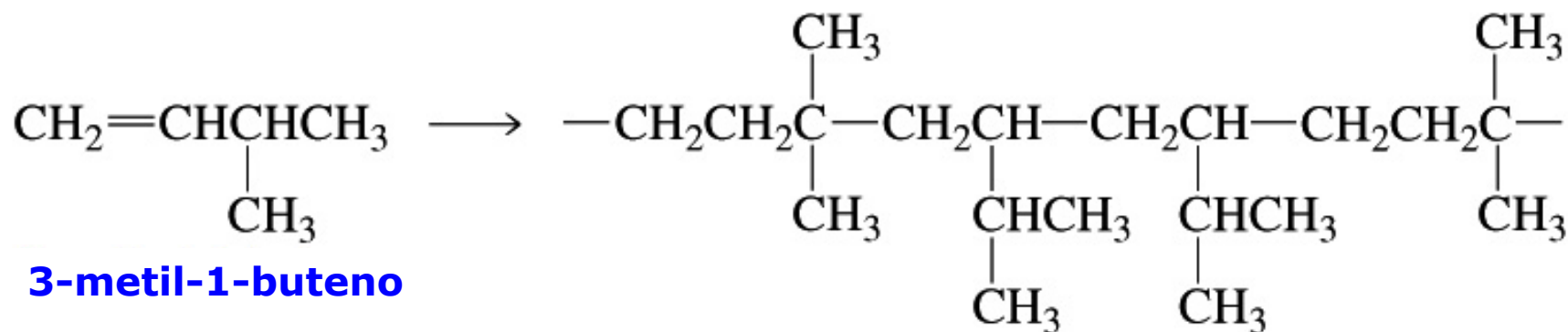


Passos de Terminação da Cadeia:



Terminação pela perda de um próton ou pela adição de um nucleófilo.

Rearranjos do carbocátion formado durante a polimerização

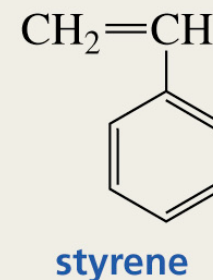
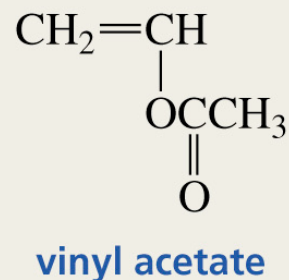
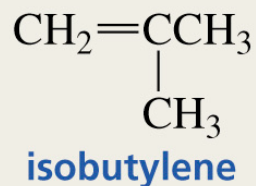
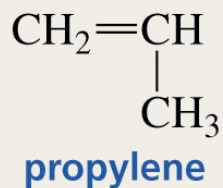


Local de propagação não-rearranjado

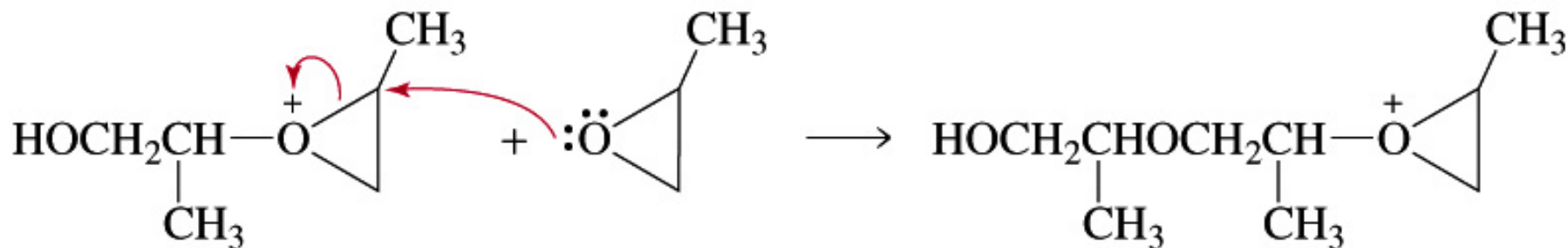
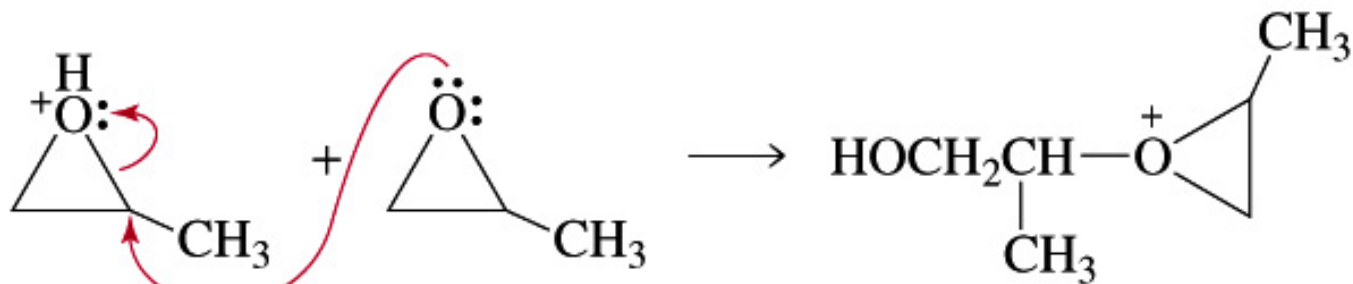
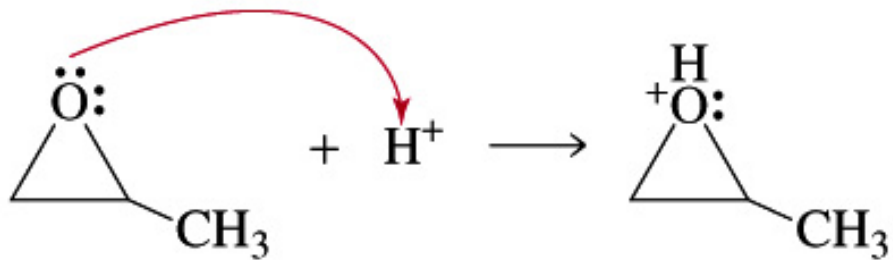
Local de propagação rearranjado

Monomeros para polimerização catiônica contém substituintes doadores de elétron

Table 28.4 Examples of Alkenes That Undergo Cationic Polymerization

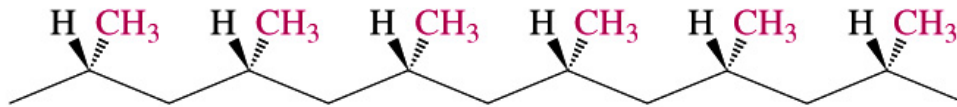


Polimerização catiônica com abertura de anel oxaciclopropano

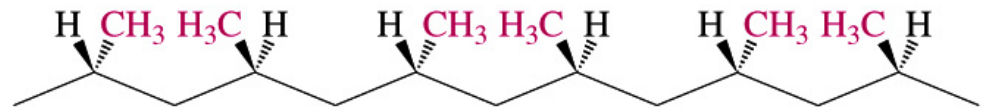


Estereoquímica da Polimerização Catiônica

Configuração Isotática: substituintes do mesmo lado



Configuração Sintática: substituintes alternados regularmente



Cristalinidade e Propriedades de Polímeros

Polímeros no estado sólido tendem a ser compostos com partes cristalinas e partes amorfas.

Cristalinidade:

Polímeros com estruturas compactas e regulares, com fortes forças intermoleculares possuem **alto grau de cristalinidade**.

Polímeros isotáticos e sintáticos tendem a altos graus de cristalinidade; polímeros atáticos são completamente amorfos.

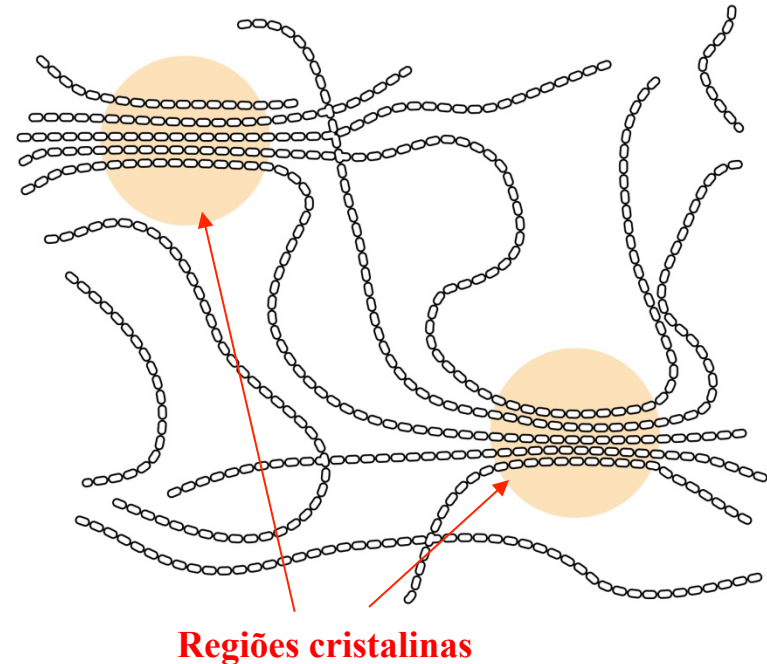


Table 28.7 Properties of Polyethylene as a Function of Crystallinity

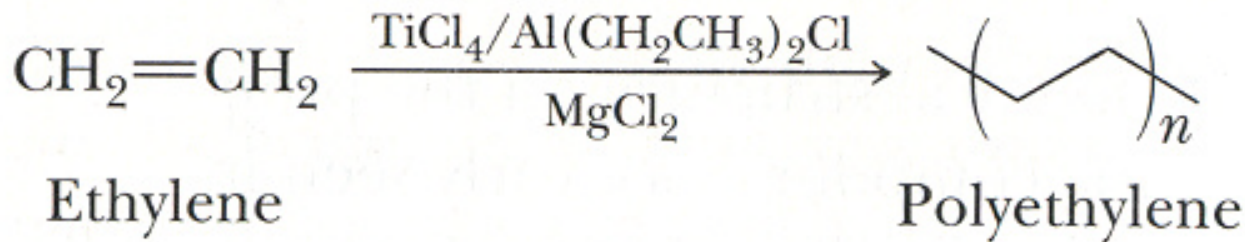
Crystallinity (%)	55	62	70	77	85
Density (g/cm ³)	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
Melting point (°C)	109	116	125	130	133

Polimerizações pelo método de Ziegler-Natta

- Maior controle da polimerização;
- formação de polímeros lineares;
- controle de estereoquímica da reação.

Utilizado para (i) síntese de polipropileno de alta densidade;

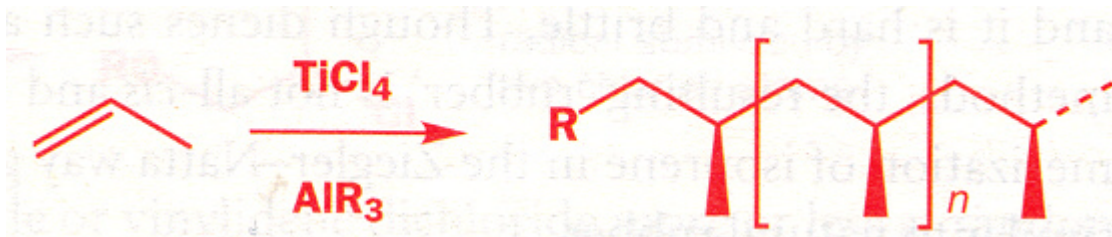
(ii) Síntese de borracha sintética com controle na configuração das ligações duplas.



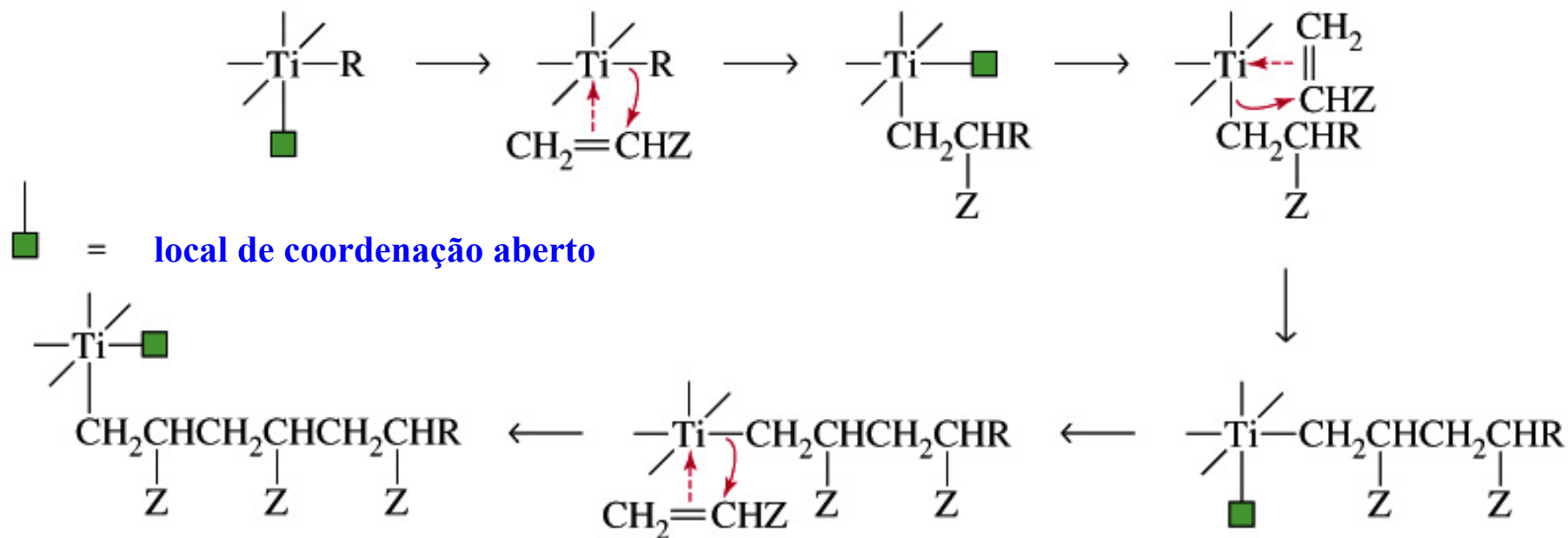
HDPE (3 a 10 vezes
mais forte que LDPE)

Karl Ziegler (Alemanha) e Giulio Natta (Itália): Nobel de 1963.

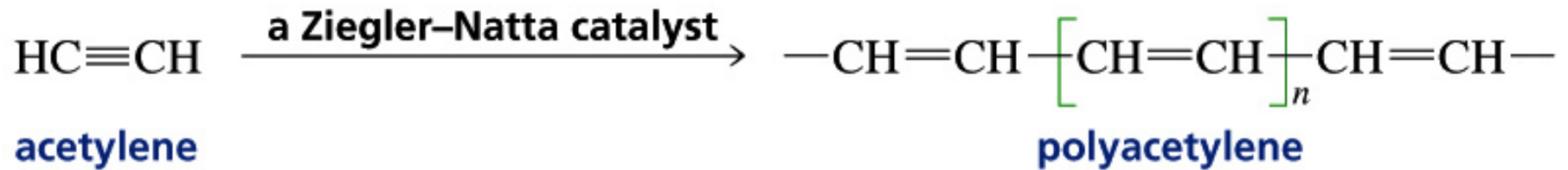
Controle Estereoquímico:



Mecanismo da Polimerização com catalisadores Ziegler-Natta

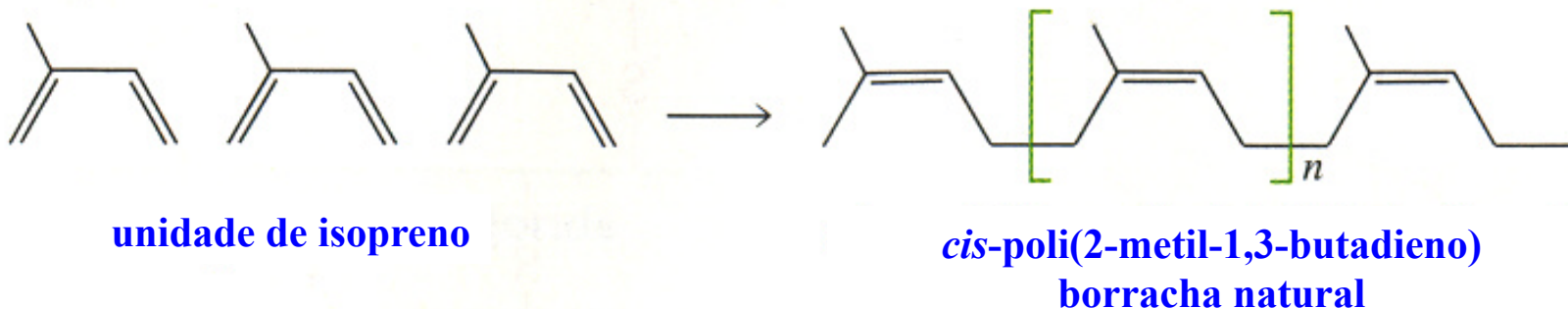


Polímeros com cadeias longas e não ramificadas são preparados com catalisadores Ziegler-Natta

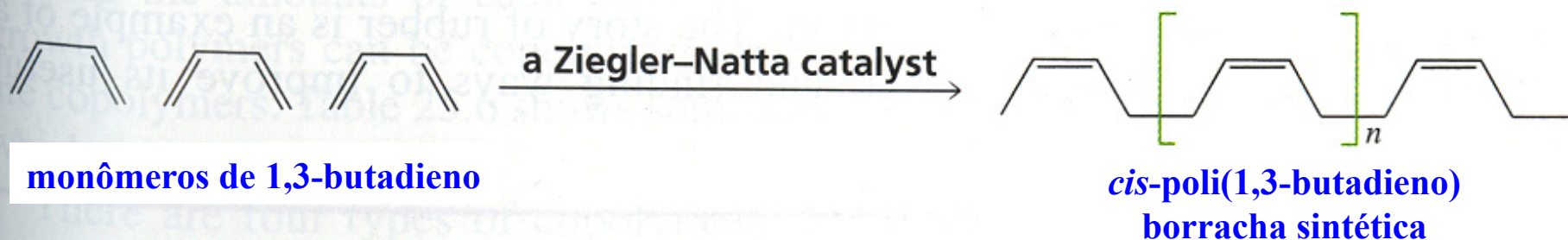


Polimerização de Dienos

Borracha natural: cerca de 5000 unidades de isopreno.

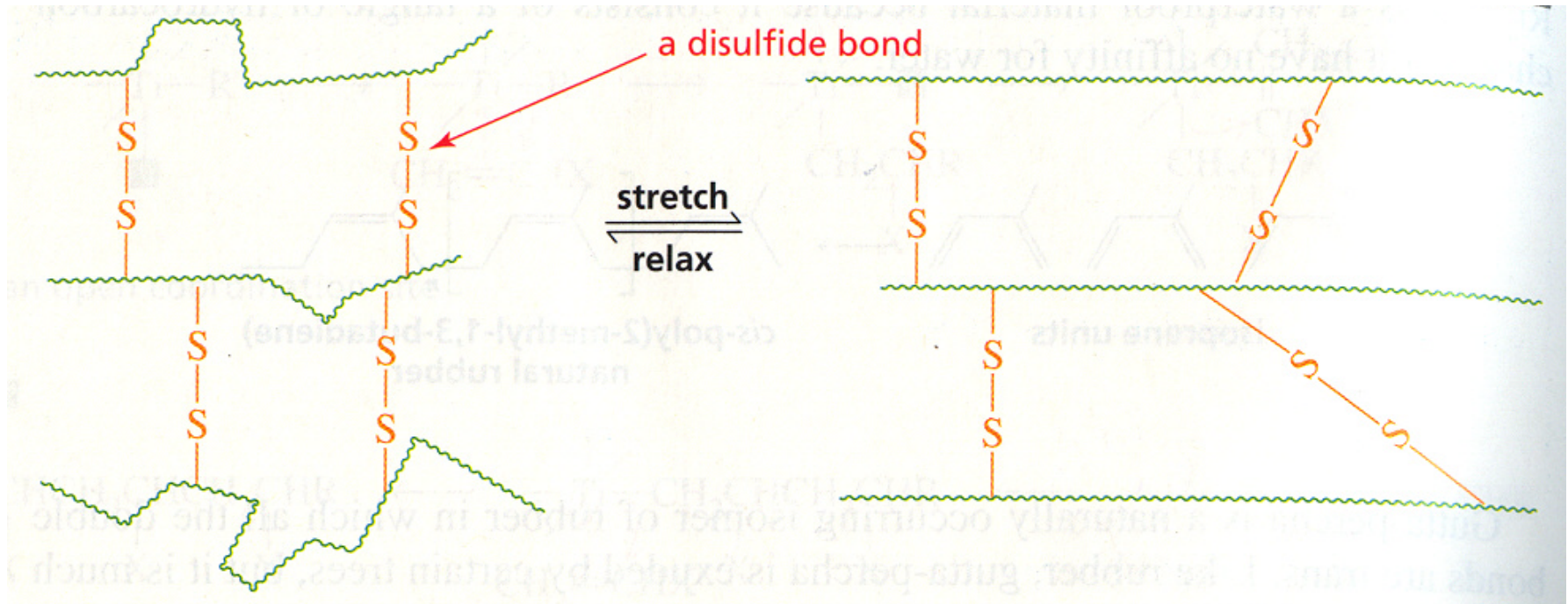


Borrachas sintéticas: melhor qualidade.



Outro tipo de borracha sintética: SBR (**S**tylene-**B**utadiene **R**ubber) obtida pelo polimerização radicalar de 75% de butadieno e 25% de estireno.

Vulcanização: aquecimento da borracha com enxofre



Elastômeros possuem elasticidade similar à da borracha: estica e depois volta à forma original. Material amorfo.

Se a temperatura é menor do que T_g (Glass transition temperature), o material deixa de ser um elastômero. Exemplo: 1985, acidente com a Challenger, O-rings com T_g cerca de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Copolímeros:

formados a partir de dois monômeros diferentes

Table 28.6 Some Examples of Copolymers and Their Uses

Monomer	Copolymer name	Uses	
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ vinyl chloride	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CCl}}$ vinylidene chloride	Saran film for wrapping food	
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ styrene	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$ acrylonitrile	SAN dishwasher-safe objects, vacuum cleaner parts	
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$ acrylonitrile	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}$ 1,3-butadiene	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ styrene	ABS bumpers, crash helmets, telephones, luggage
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CCH}_3}$ isobutylene	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CHC}}=\text{CH}_2$ isoprene	butyl rubber inner tubes, balls, inflatable sporting goods	

Quatro Tipos de Copolímeros

copolímero alternante

copolímero em bloco

AAAA BBBB AAAA BBBB AAA

copolímero randômico

AABABABBABAABBABABBAAAB

copolímero enxertado

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

B
B
B
B
B
BB
B
B
B
B

BBBBBB

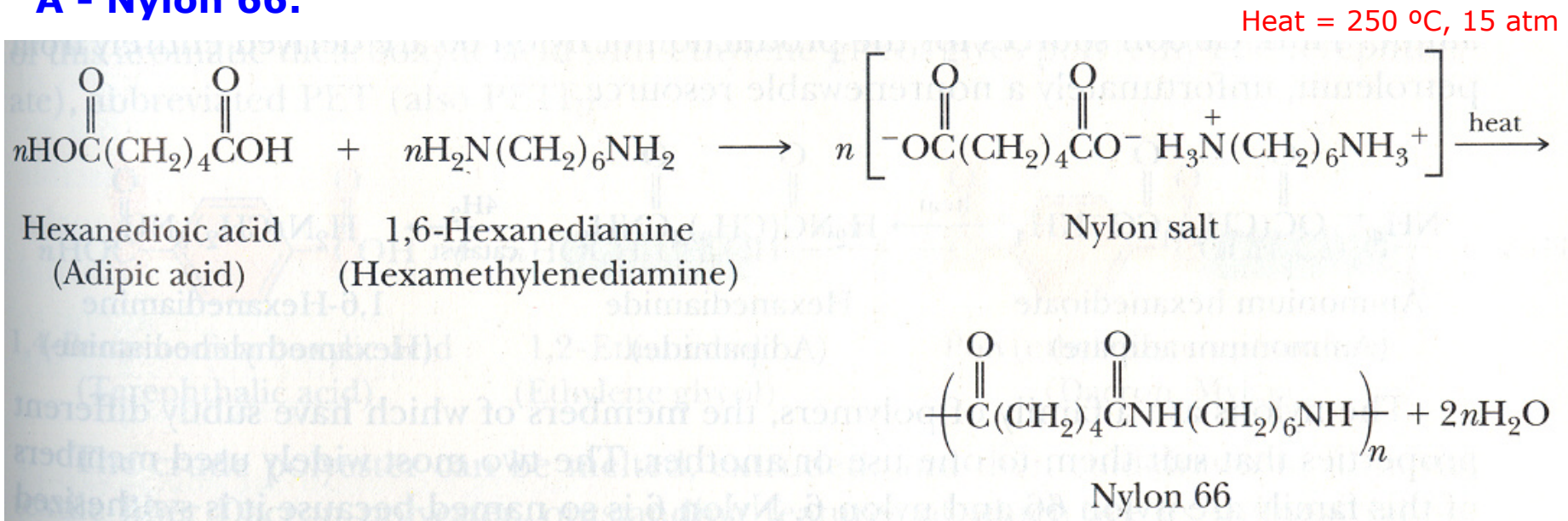
Polímeros de Condensação

Formados por uma reação intermolecular de moléculas bifuncionais:

- i) Um monômero bifuncional (tipo A-B, onde A só reage com B). Exemplo: Nylon 6.
- ii) Dois monômeros bifuncionais (tipo A-A + B-B). Exemplo: Nylon 66.

Poliamidas

A - Nylon 66:



1934: Primeira fibra puramente sintética. 1940: Meias de nylon chegam ao mercado com 4 milhões de meias vendidas em quatro dias!



Fibras: longas, finas e susceptíveis de fornecerem filamentos com resistência mecânica análoga ao algodão, seda e lã. São moléculas lineares com forças intermoleculares fortes que permitem o alinhamento longitudinal.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ n \end{array} & \xrightarrow[\text{2. heat}]{\text{1. partial hydrolysis}} & \left(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(=\text{O}) \right)_n \\
 \text{Caprolactam} & & \text{Nylon 6}
 \end{array}$$

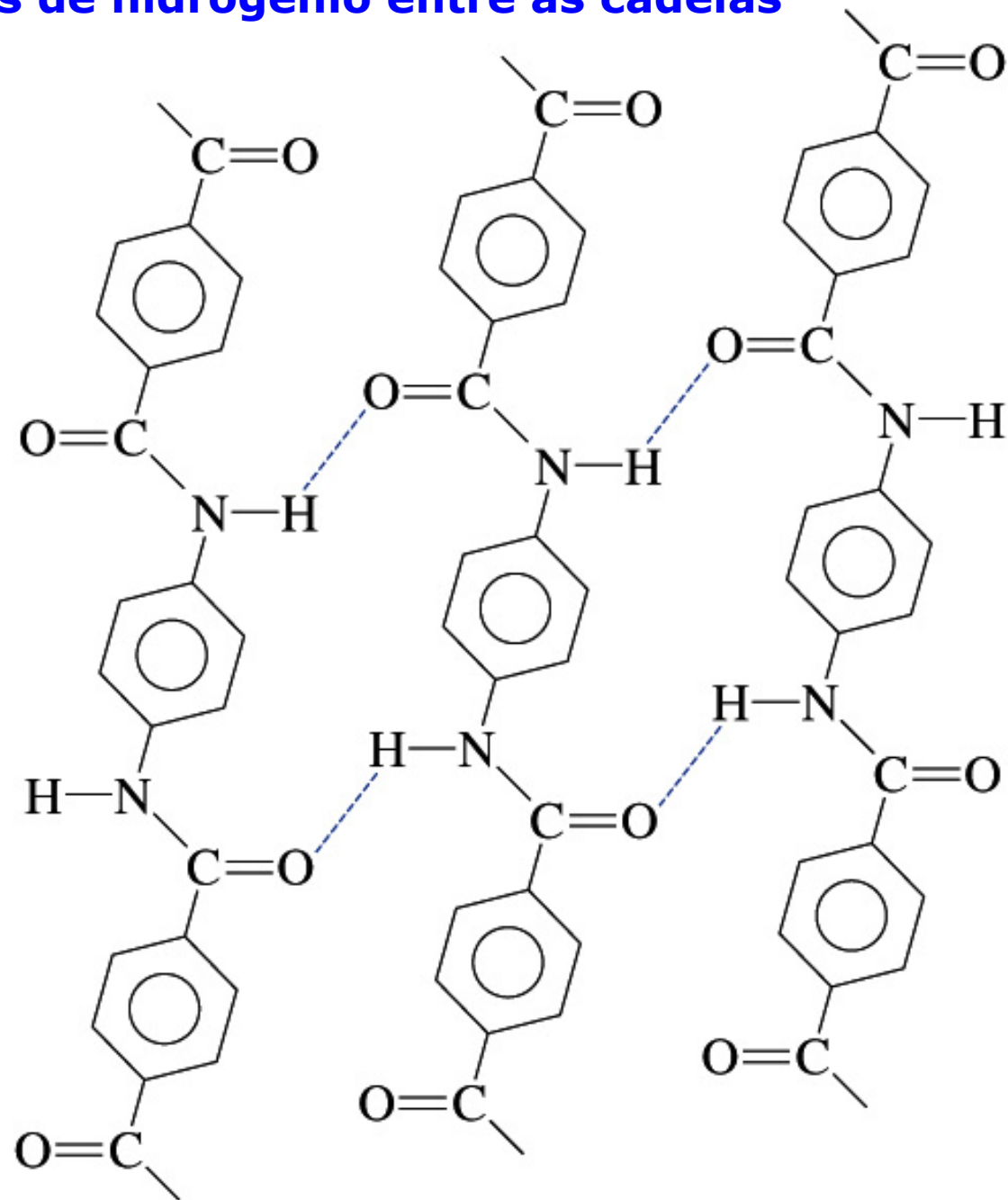
$$n\text{HOC}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{COH} + n\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$$

1,4-Benzenedicarboxylic acid
(Terephthalic acid)

1,4-Benzenediamine
(*p*-Phenylenediamine)

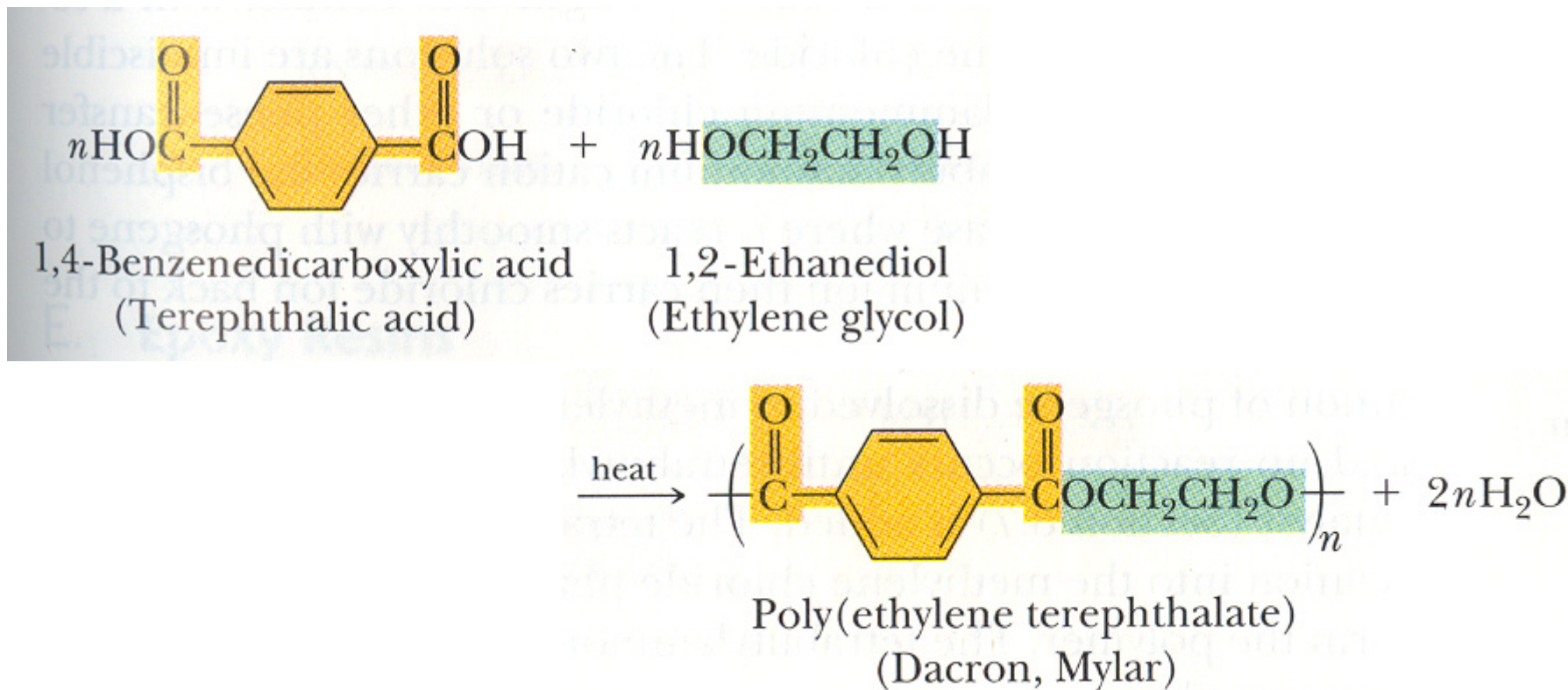


Kevlar: pontes de hidrogênio entre as cadeias



Poliésteres

Poli(etileno tereftalato) (PET):



PET: Grau de cristalinidade pode ser de 0-55%.

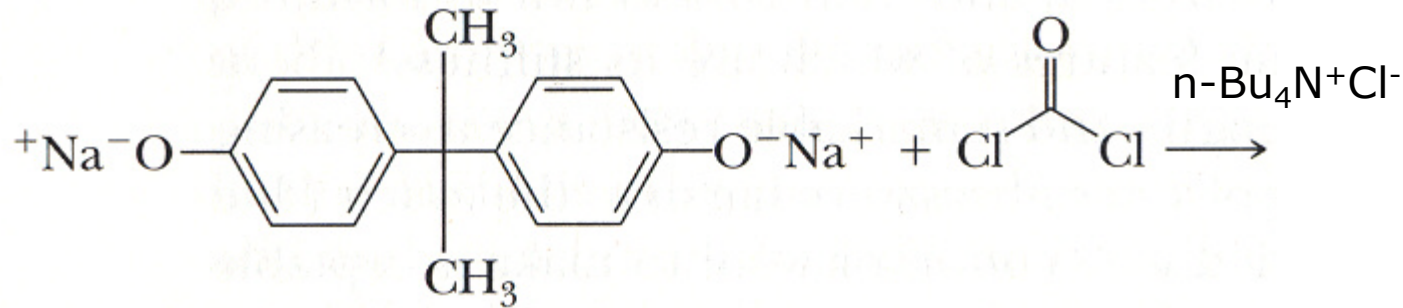
O material amorfo é utilizado em garrafas para bebidas.

Alto grau de cristalinidade: fibras têxteis.

Policarbonatos

Polímeros fortes e transparentes. Uma aplicação é em óculos de segurança.

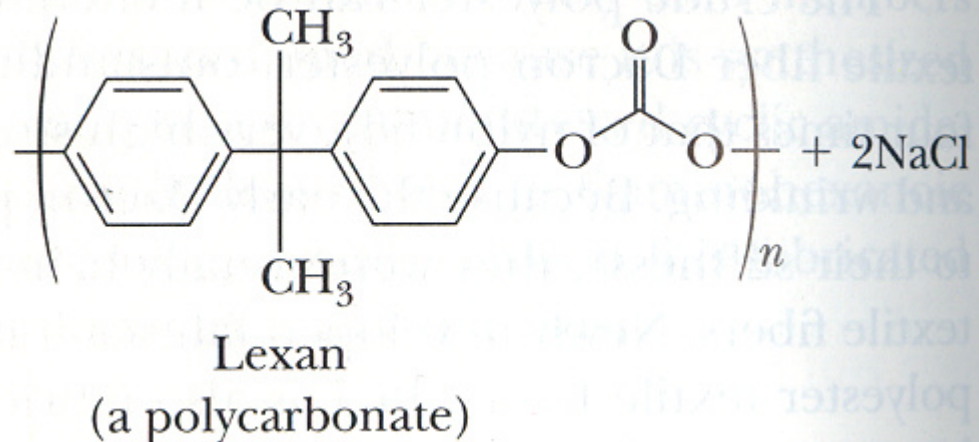
Exemplo:



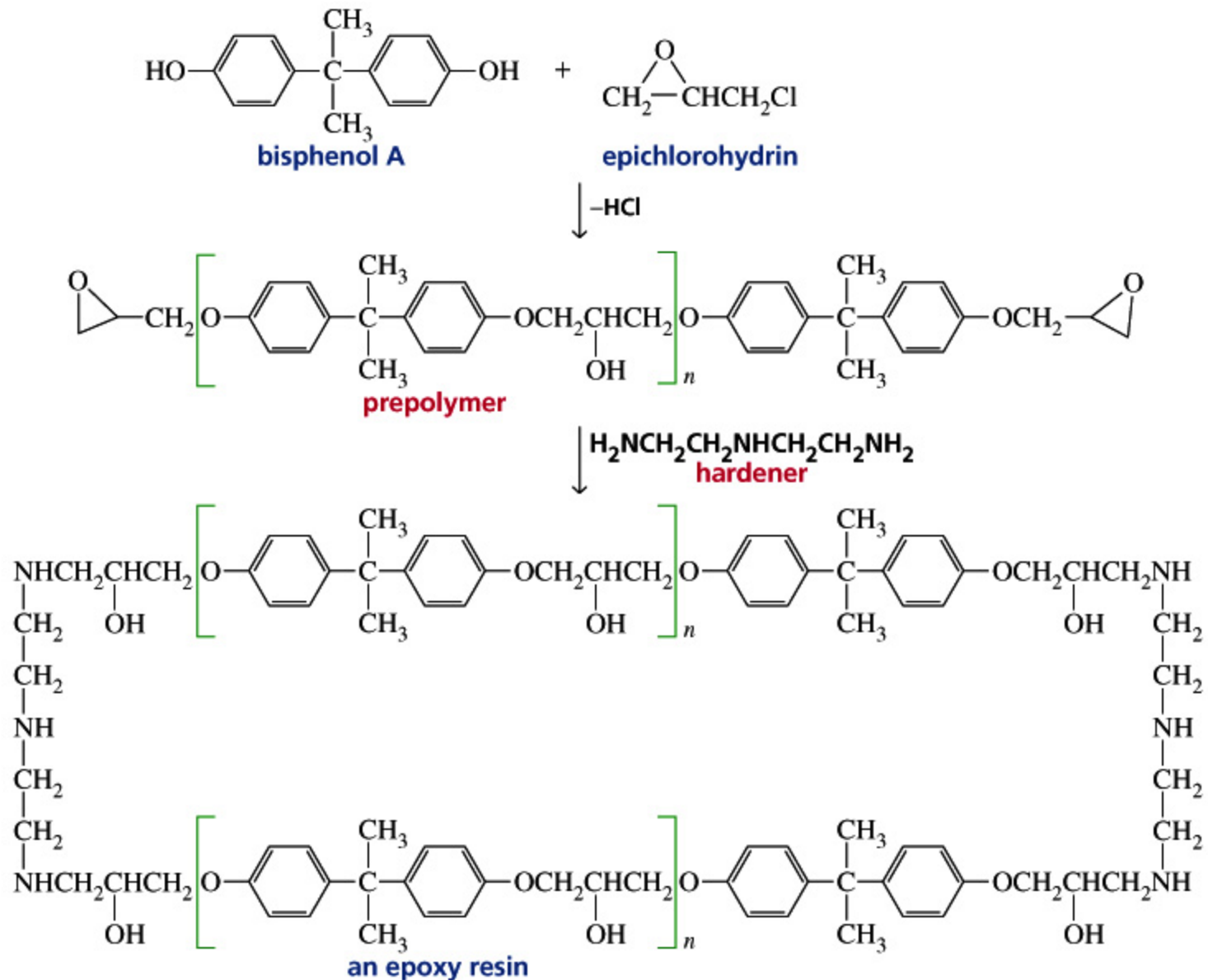
Solução aquosa
Disodium salt
of bisphenol A

Phosgene
Solução em CH_2Cl_2

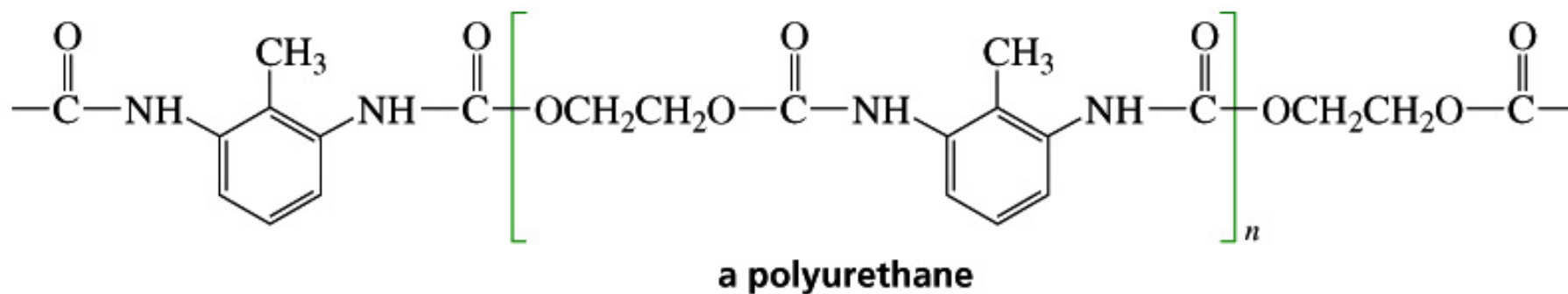
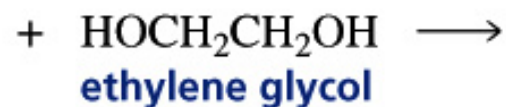
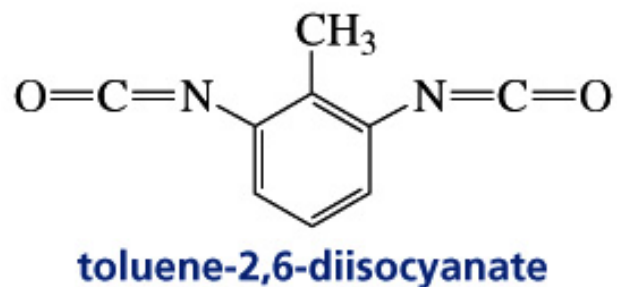
Mecanismo?



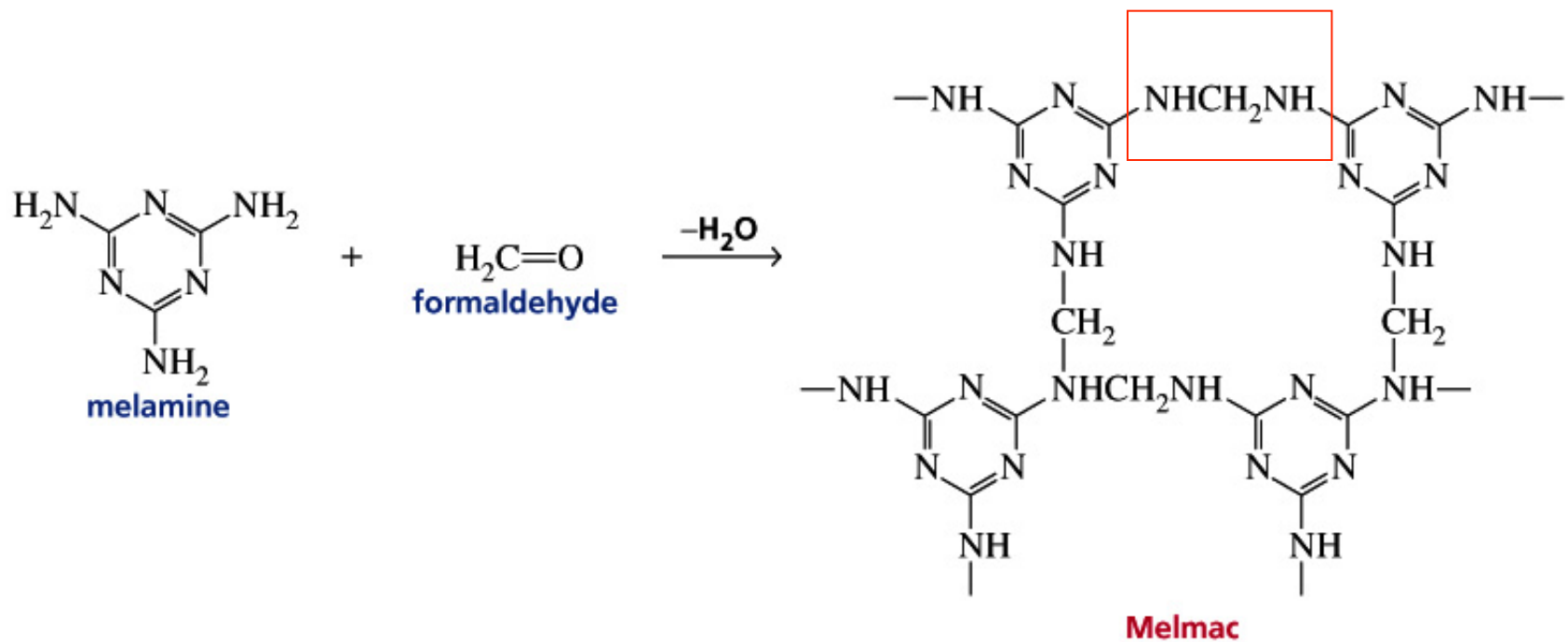
Resinas Epóxi: Adesivos muito fortes



Poliuretanos - Policarbamatos

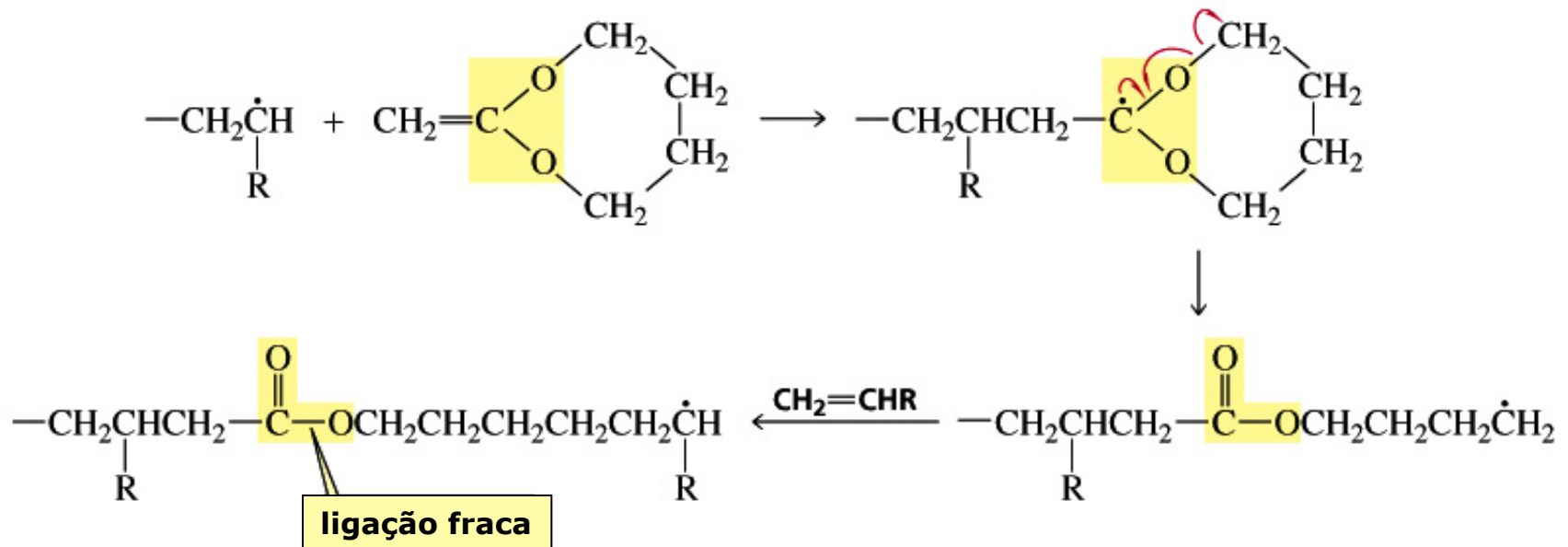


Polímeros Térmicos



Polímeros altamente ‘interligados’ (cross-linked) mostra alta estabilidade térmica e rigidez.

Polímeros Biodegradável



Polímeros que podem ser quebrados em segmentos menores por reações enzimáticas.