

Capítulo 04

Polimerização Iônica

“Polímeros vivos”

SMM0303 – *Materiais Poliméricos I*

**Horário das aulas: as quartas e quintas
das 08h00 as 10h00 Google Meet**

Antonio J. F. de Carvalho

SMM/EESC

toni@sc.usp.br

Capítulo 4. Ionic Polymerization

4.1 General Characteristics

4.2 Cationic Polymerization

4.3 Propagation by cationic chain Carriers

4.4 Termination até pg 103

4.10 Anionic Polymerization

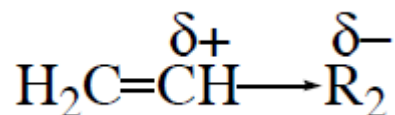
4.11 Living Polymers pg 109 a 110

4.1 Polimerização iônica

Ao contrário da polimerização radicalar, a polimerização iônica é específica, uma vez que depende da estabilização do carbânion ou do carbocátion formado.

O grupo R do monômero vinílico ($\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$) deve estabilizar o íon formado.

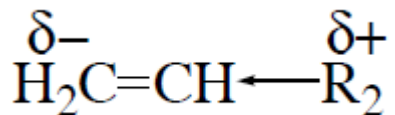
Iniciação aniônica



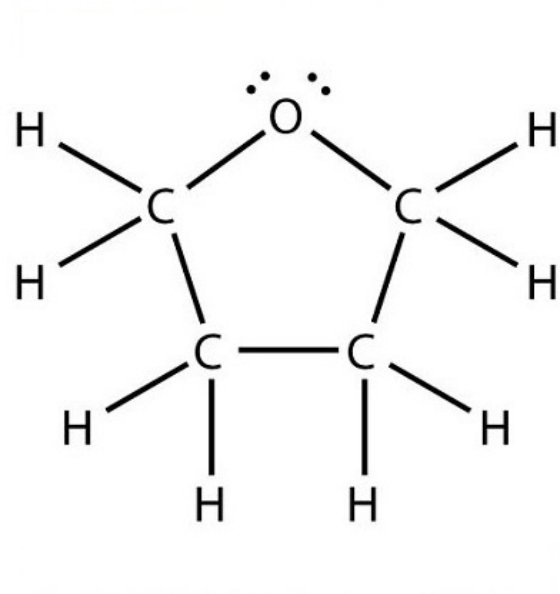
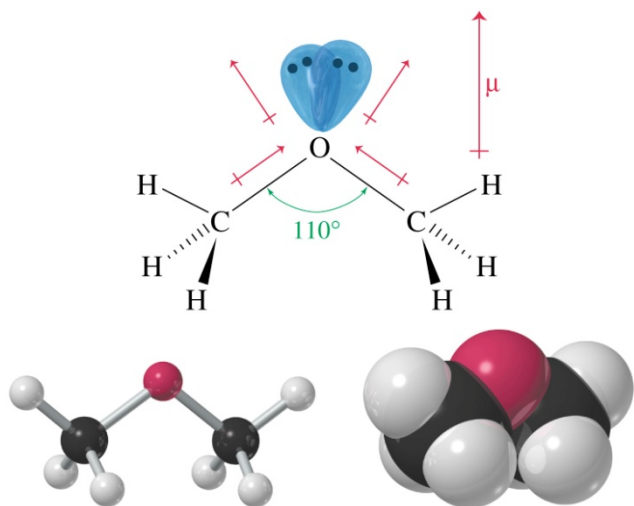
Grupo receptor de elétrons

R pode ser -CN, -COOR, -CONH₂, -CH=CH₂, etc

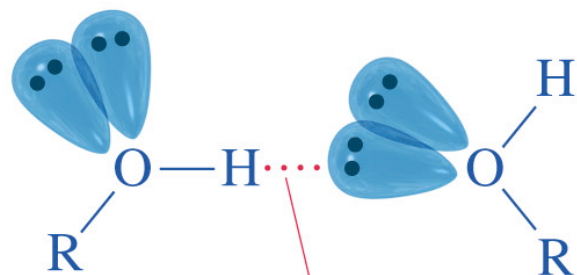
Iniciação catiônica



Grupo doador de elétrons



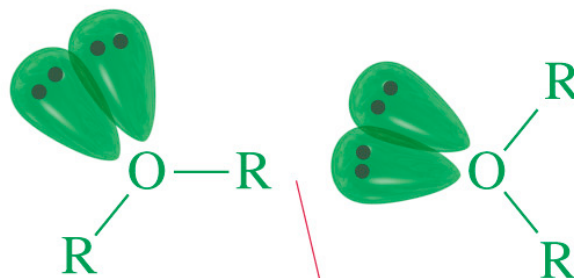
Alcohol



donor

acceptor

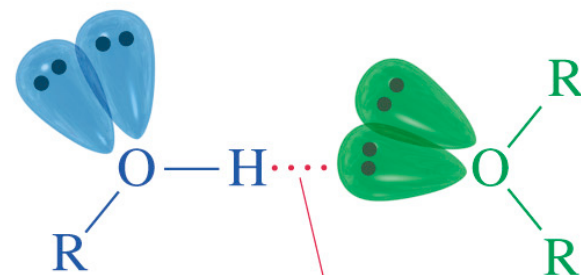
Ether



no donor

acceptor

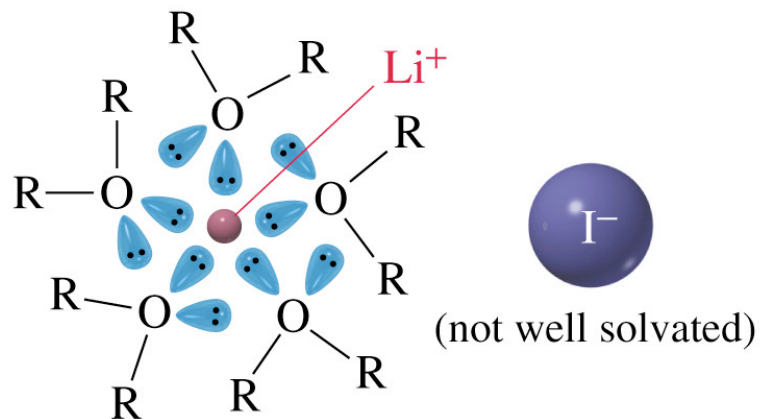
Alcohol + ether



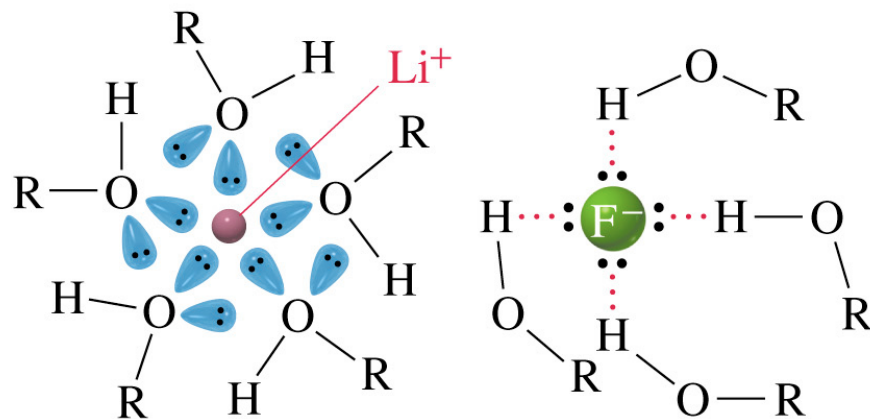
donor

acceptor

ether solvates cations:



alcohol solvates cations and anions:



Além da estabilização do carbocátion ou do carbânion formado é necessário estabilizar o contra-íon formado. Solventes polares que não reagem com as espécies envolvidas são os mais adequados pois promovem o distanciamento do par iônico. Em tese, quanto maior a constante dielétrica melhor. São bons solventes o **THF**, nitrobenzeno e diclorometano.

Os quatro modos possíveis para a iniciação iônica são:



TABLE 3.1**Effect of Substituent on Choice of Initiator**

Monomer	Initiator		
	Free Radical	Anionic	Cationic
Ethylene, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	+	—	+
1,1'-Dialkylolefin, $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$	—	—	+
Vinyl ethers, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOR}$	—	—	+
Vinyl halides, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{Hal})$	+	—	—
Vinyl esters, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCOR}$	+	—	—
Methacrylic esters, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	+	+	—
Acrylonitrile, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	+	+	—
Styrene, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$	+	+	+
1,3-Butadiene, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+

4.2 Polimerização Catiônica

Do mesmo modo que na polimerização radicalar a polimerização catiônica tem três tipos de reação:

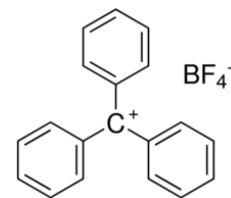
- a. *Iniciação*
- b. *Propagação*
- c. *Terminação*

A iniciação

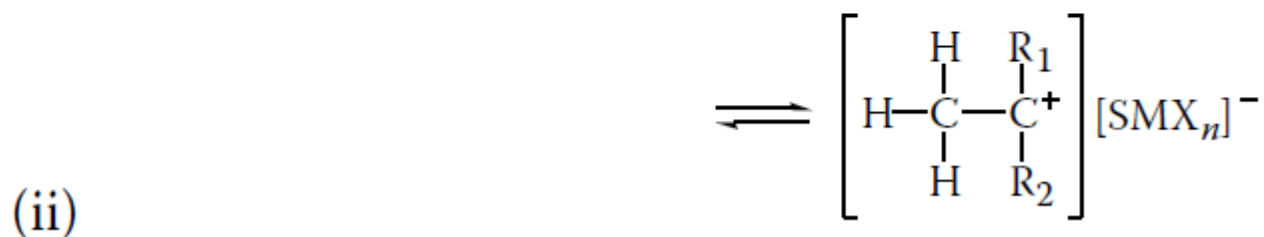
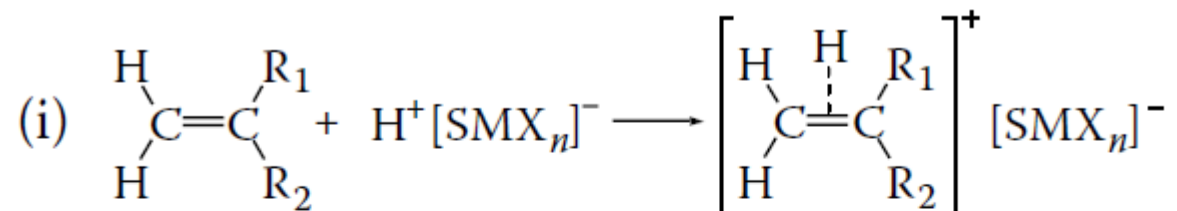
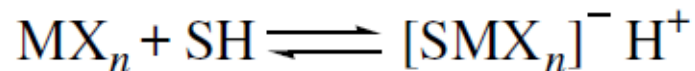


Tipicamente I^+ é um ácido de Lewis forte

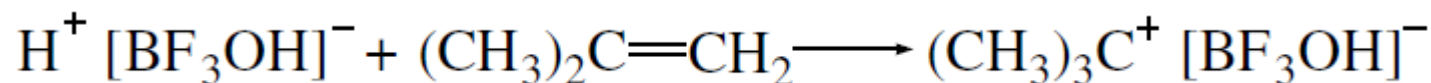
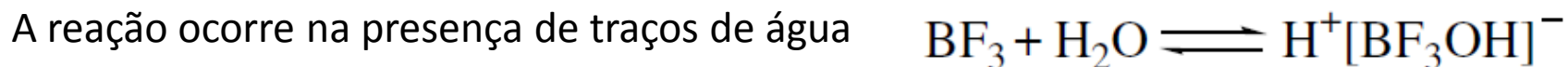
- a) ácido prótico forte (HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$)
- b) ácido de Lewis ou catalisador de Friedel Crafts (BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ e
- c) Sais de carbênio ($RR'R''C^+ X^-$)



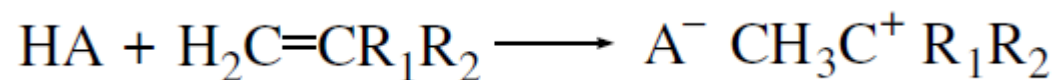
Ácido de Lewis (MX_n) (Obs. SH é um co-catalisador)



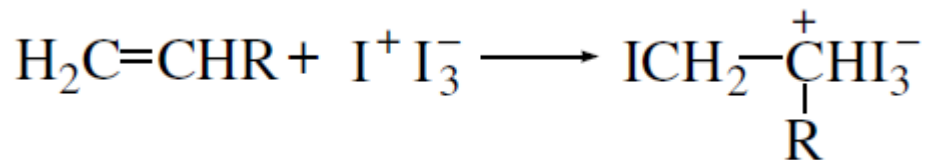
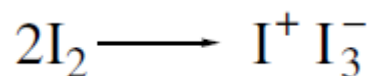
Na etapa i ocorre a formação do complexo π para então ocorrer um rearranjo intramolecular na etapa ii.



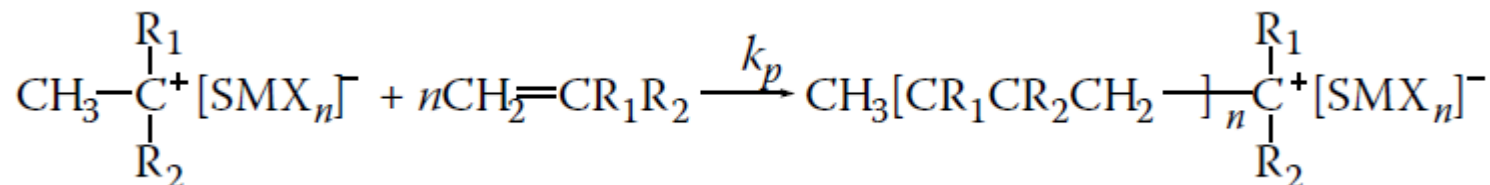
Ácidos fortes podem protonar a dupla ligação de monômeros vinílicos



O iodo age na forma de par iônico que se forma em solução

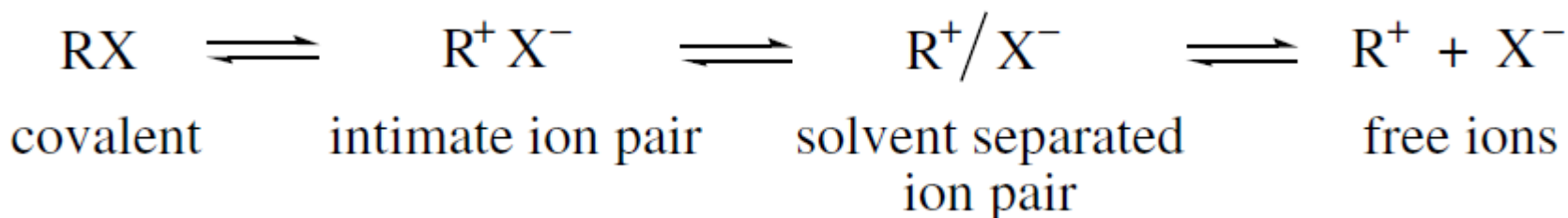


4.3 Propagação por portadores de cátions



Fatores importantes:

- Tipo de contra-íon
- Solvente
- Temperatura (tipicamente entre – 100 e – 80°C)
- Tipo de monômero.



Obs. A reação de propagação depende fundamentalmente da capacidade de estabilizar os íons formado e de separação das cargas (“*caráter iônico*”).

TABLE 4.1
Cationic Polymerization of Styrene in Media of Varying
Dielectric Constant ϵ

Diagram illustrating the effect of dielectric constant (D) on the equilibrium between different ion-pairing states:

States shown (from left to right):

- M^+X^-
- $M'^+ \cdots X^-$
- $M^+ \cdots X^-$
- $M^+ \cdots \cdots X^-$

The diagram shows a horizontal arrow pointing to the right, labeled "Constante dielétrica, D ".

Conditions on the left (low D):

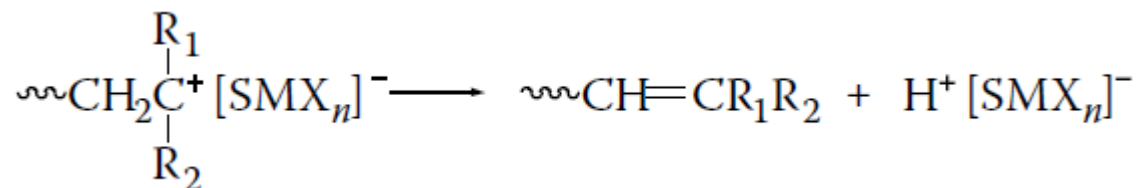
- Solvente não polar
- Baixa D

Conditions on the right (high D):

- Solvente polar
- Elevada D

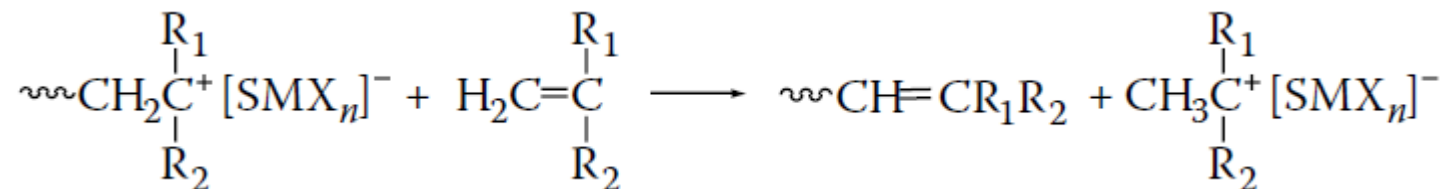
4.4 Terminação

Rearranjo unimolecular: Abstração de um hidrogênio



Regenera o complexo
catalisador-cocatalisador

Par iônico



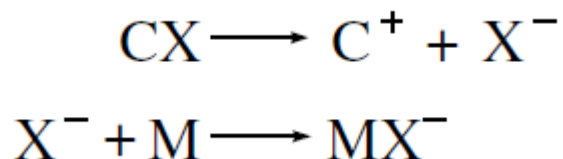
Regenera o
monômero-iniciador

4.10 Polimerização aniônica

A polimerização aniônica pode ser iniciada pelos mecanismos 2 e 3:



No mecanismo (2) é necessário uma molécula que seja capaz de adicionar um ânion à dupla vinílica para então criar um carbânion.

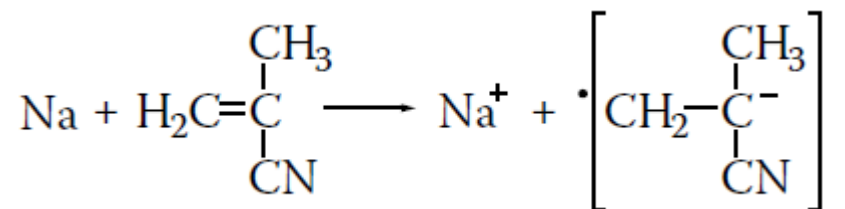


O contraíon C^+ pode ser inorgânico ou orgânico.

Iniciadores frequentes:

KNH_2 ; n-butil lítio; reagentes de Grignard (brometo de alquil-magnésio)

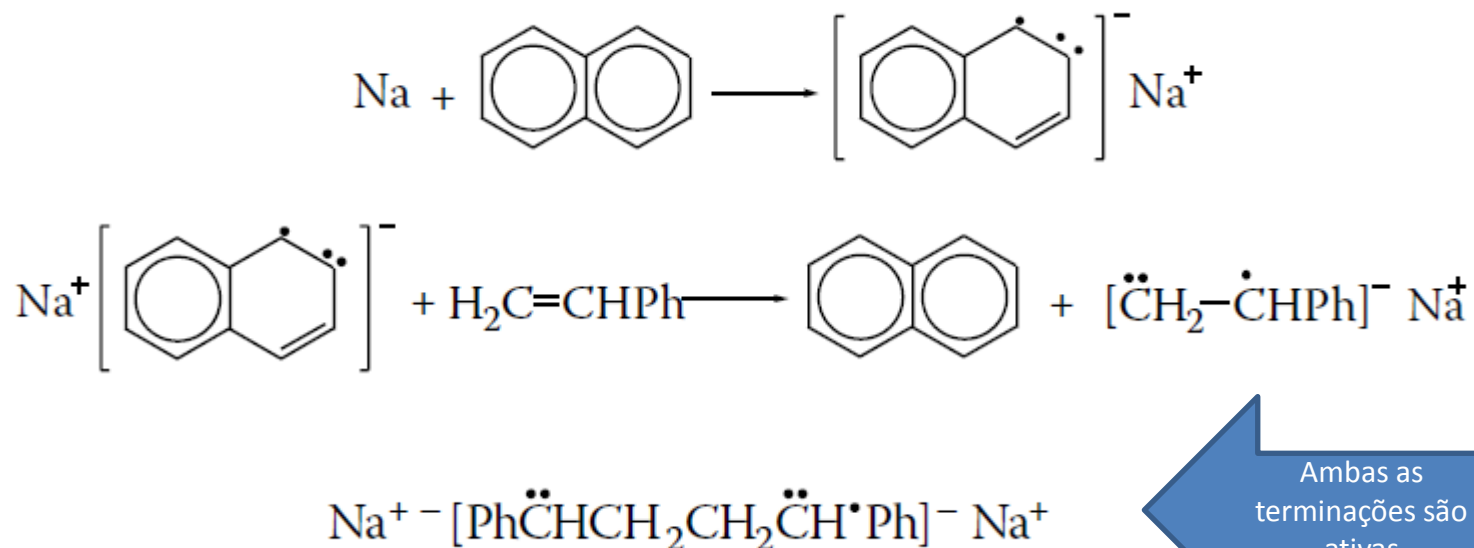
No mecanismo (3) ocorre por transferência direta de um elétron de um doador. Em geral isso pode ser feito pela reação de oxidação de um metal, p.ex. Na, K.



4.11 Polímeros Vivos

Se uma polimerização iônica não apresentar formalmente a etapa de terminação e for conduzida em um meio isento de impurezas as cadeias formadas permanecerão ativas. A adição de mais monômero (ou de outro monômero) pode fazer com que a polimerização continue.

Exemplo: Polimerização do poliestireno por meio da iniciação com naftenato de sódio



Ambas as
terminações são
ativas

Esse tipo de reação pode ser empregado tanto para produzir copolímeros em bloco, caso um segundo monômero (**A**) seja adicionado a um polímero vivo previamente formado (B).

AAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBB**AAAAAAAAAAAAAAAA**

Ou pode ser usado para terminações com uma função química (**R**) específica e de utilidade para reações subsequentes como –COOH, –COOCl, –OH, –CONH)

R-BBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB-B**R**

Para a próxima Aula

Capítulo 5. – quarta-feira

Linear Copolymers and Other Architectures

5.1 General Characteristics

5.2 Composition Drift

5.3 e 5.4 The copolymer Equation até pg 123

5.10 Block Copolymer Synthesis (somente pg. 133 até o final do parágrafo iniciado nessa pg que se encerra no início da pg. 134.

5.11 Graft Copolymer Synthesis

5.12 Statistical e Gradient Copolymers pg 147 a 148

Capítulo 6. - quinta-feira (Previsto) para quarta provinha versará somente sobre conteúdo da pg. 162.

Polymer Stereochemistry

Pg. 157 a 167

Architecture

Orientation

Configuration

Geometric Isomerism

Conformation of Stereoregular Polymers

Factors influencing Stereoregulation