

SUMÁRIO

As Reações de Polimerização	1
1.1 Polimerização por Crescimento em Cadeia	3
1.1.1 Polimerização via Radicais Livres	5
1.1.2 Polimerização Iônica	5
1.1.3 Polimerização por Coordenação	6
1.2 Polimerização por Crescimento em Etapas	7
Polimerização em Cadeia Via Radicais Livres	11
2.1 Polimerizabilidade ou Influência dos Centros Ativos e dos Monômeros sobre a Reatividade nas Polimerizações via Radicais Livres e Iônicas	14
2.1.1 Efeitos dos Substituintes na Estrutura dos Monômeros	14
2.2 Polimerização em Cadeia via Radicais Livres	16
2.2.1 Reações de Formação de Radicais Livres	16
2.3 Reações Fundamentais de Radicais Livres Orgânicos	25
2.3.1 Reações de Adição	27
2.3.2 Reações de Transferência ou Abstração	30
2.4 Polimerização de Compostos Alílicos	32
2.4.1 Reações de Telomerização	33
2.5 Reações Envolvendo Compostos que Geram Radicais Estáveis	34
2.5.1 Tipos mais Importantes de Inibidores	34
2.6 Reações de Inibição e Retardamento	37
2.7 Reação de Propagação	38
2.8 Reações de Transferência de Cadeia	40
2.8.1 Transferência para o Iniciador	40
2.8.2 Transferência para o Monômero	41
2.8.3 Transferência para o Agente de Transferência de Cadeia (XH)	42
2.8.4 Transferência para o Polímero	44
2.9 Reações de Término	45

2.10	Auto-aceleração	46
2.11	Esquema Cinético da Polimerização via Radicais Livres	48
2.11.1	Iniciação	48
2.11.2	Propagação	49
2.11.3	Terminação	49
2.12	Esquema Cinético	50
2.12.1	Polimerização Fotoquímica	53
2.12.2	Comprimento de Cadeia Cinético	53
2.12.3	Grau de Polimerização	54
2.12.4	Transferência de Cadeia	54
2.12.5	Retardamento e Inibição	56
2.12.6	Auto-aceleração	57
2.12.7	Processos de Polimerização	58
2.13	Cinética de Copolimerização	63
2.13.1	Determinação dos Parâmetros r_1 e r_2	66
2.13.2	Tipos de Comportamento de Copolimerização	68
2.13.3	Variação da Composição do Copolímero com a Conversão	68
2.13.4	Velocidade de Copolimerização	70
2.13.5	Copolimerização com Macromonômero	71
2.13.6	Desvios da Equação de Copolimerização	72
2.13.7	Copolimerização com Três Monômeros	74
2.13.8	Interpretação Teórica das Razões de Reatividade	77
	Polimerização em Cadeia Iônica	81
3.1	Polimerização Aniônica de Monômeros por meio de Dupla Ligação	
	Carbono-carbono	84
3.1.1	Reação de Iniciação pelo Ataque Direto por uma Base à Dupla Ligação do Monômero	85
3.1.2	Reação de Iniciação por Transferência de Elétron à Dupla Ligação do Monômero	87
3.1.3	Reação de Propagação	90
3.1.4	Reação de Terminação	95
3.1.5	Cinética de Polimerização Aniônica	99
3.1.6	Aplicações da Polimerização Aniônica na Síntese Macromolecular ..	104
3.2	Polimerização Catiônica de Monômeros por Meio da Dupla Ligação	
	Carbono-carbono	113
3.2.1	Reação de Iniciação	113
3.2.2	Reação de Propagação	117
3.2.3	Transferência de Cadeia e Terminação	125
3.2.4	Polimerização Catiônica Viva	129
3.2.5	Cinética de Polimerização Catiônica	139
	Polimerização em Cadeia por Coordenação	147
4.1	A Evolução dos Sistemas Ziegler-Natta à Base de Titânio	152
4.2	Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos	153
4.2.1	Catalisadores de Primeira Geração	154
4.2.2	Catalisadores de Segunda Geração	155
4.2.3	Catalisadores de Terceira Geração	157

4.2.4 Catalisadores de Terceira Geração Super-Ativos (<i>Super High Activity Catalyst - Shac</i>) e de Quarta Geração	157
4.3 Mecanismo Geral da Colocação Estereoespecífica	160
4.4 A Natureza Química da Espécie Propagante nas Polimerizações com Catalisadores Ziegler-Natta	162
4.5 Inserção Primária <i>versus</i> Inserção Secundária: Regioespecificidade	163
4.6 Propagação na Ligação Carbono-Metal de Transição	164
4.7 Estruturas mais Aceitas para as Espécies Ativas	164
4.8 Mecanismos para a Propagação Isotática	165
4.8.1 Mecanismo Bimetálico de Natta	165
4.8.2 Mecanismo Baseado na Idéia de Cossee e Arlman	166
4.9 Mecanismo do Controle Isotático	166
4.9.1 Evidência Experimental para o Modelo do Controle pelo Sítio Catalítico	167
4.10 Mecanismo para a Propagação Sindiotática	168
4.11 Principais Diferenças Entre os Dois Modelos de Controle Estérico	169
4.11.1 Características do Modelo do Controle pela Extremidade Polimérica Propagante (Colocação Sindiotática – <i>Chain End Control</i>)	169
4.11.2 Características do Modelo do Controle pelo Sítio Catalítico (Colocação Isotática - <i>Site Control</i>)	169
4.12 Término da Polimerização com Iniciadores Ziegler-Natta	169
4.13 Iniciadores Ziegler-Natta Metalocênicos	171
4.13.1 Principais Características dos Sistemas Iniciadores Metalocênicos	171
4.14 Cinética de Polimerização por Coordenação	174
4.15 Esquema Cinético Simplificado para a Polimerização de Olefinas	176
4.15.1 Estágio Inicial de Aceleração da Polimerização	181
4.15.2 Esquema Geral para Polimerização de Olefinas	184
4.15.3 Copolimerização	187
Apêndice	193