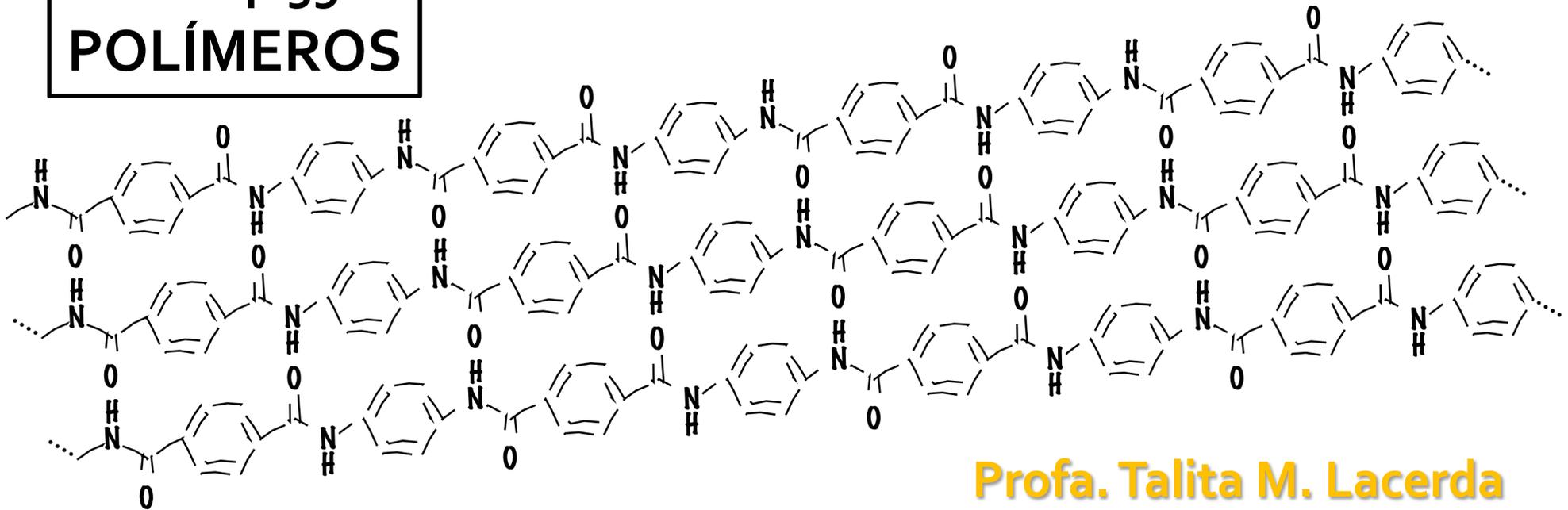




UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA



LOQ4059
POLÍMEROS



Profa. Talita M. Lacerda

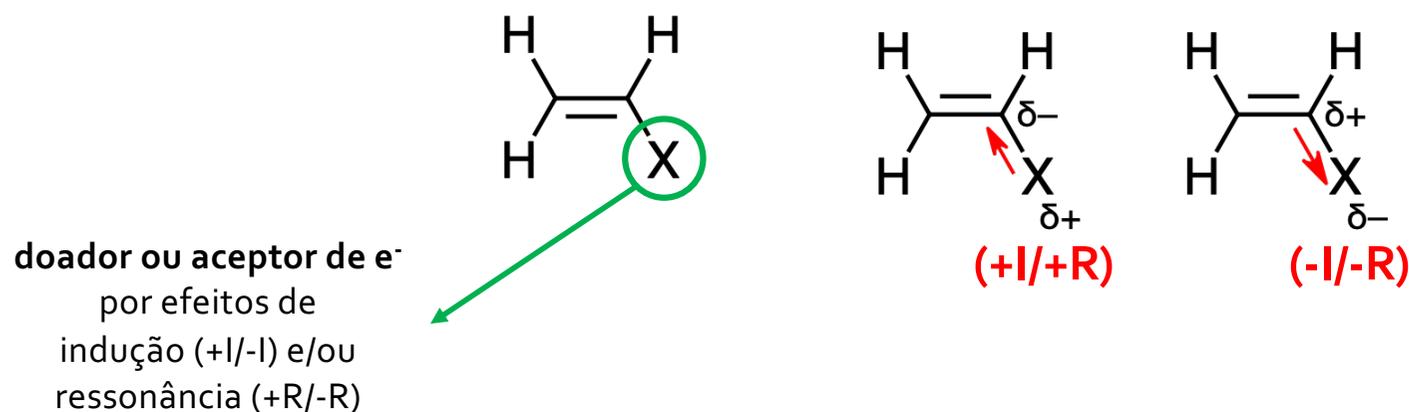
Laboratório de Biopolímeros, Biorreatores e Simulação de Processos (LBBSim)

Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena

talitalacerda@usp.br

Polímeros podem ser classificados de acordo com as reações a partir das quais são obtidos:

1. Polímeros de condensação (crescimento em etapas) ✓
2. Polímeros de adição (crescimento em cadeia)



Grupos "X" alteram a distribuição da nuvem π de elétrons:

Se X é um grupo captor de e^- (-I/-R): ↓ densidade de e^- na nuvem π ; favorecimento de mecanismo aniônico

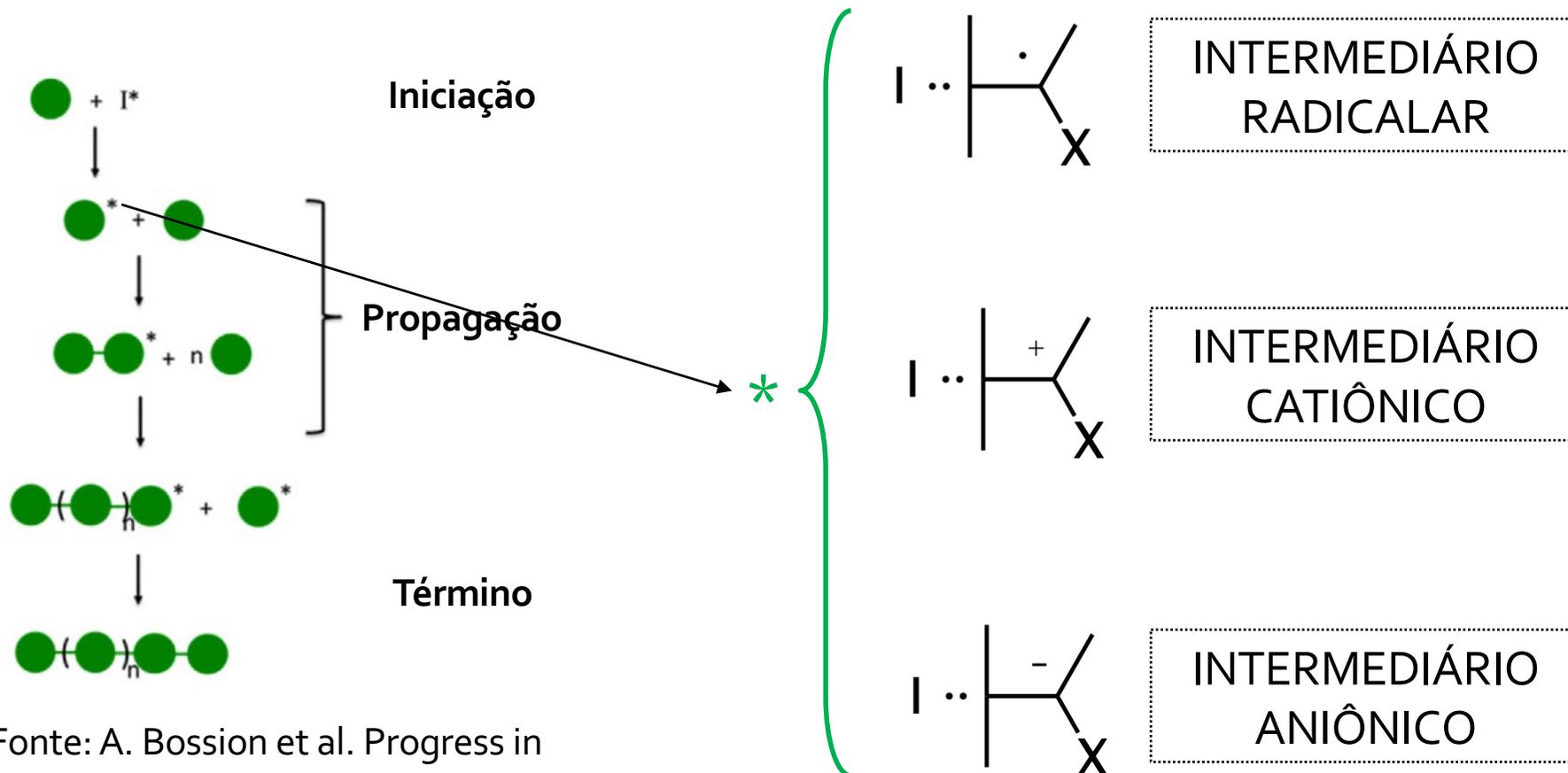
Se X é um grupo doador de e^- (+I/+R): ↑ densidade de e^- na nuvem π ; favorecimento de mecanismo catiônico

Mecanismo radicalar (neutralidade elétrica): menos seletivo e mais frequentemente usado

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

INTERMEDIÁRIO DE REAÇÃO

pode ser um radical (C \cdot), um carbocátion (C $^+$) ou um carbânion (C $^-$)

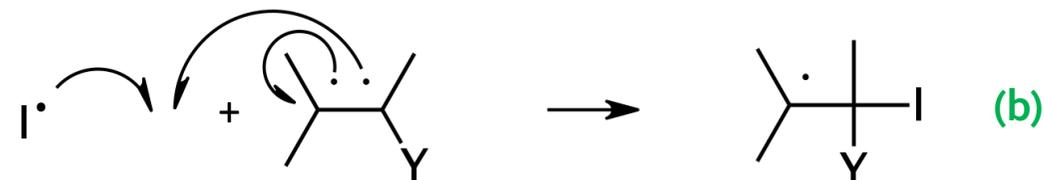
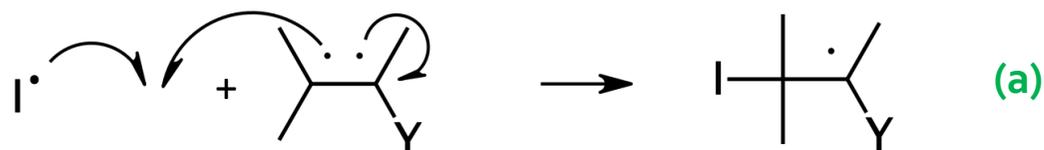
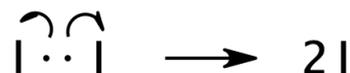
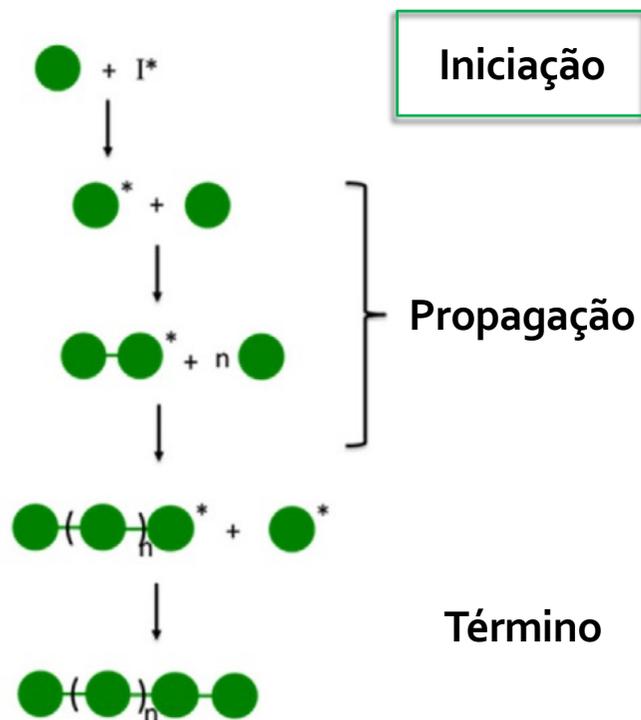


Fonte: A. Bossion et al. Progress in Polymer Science 90 (2019) 164–210.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

Formação de radicais a partir do iniciador
Alguns monômeros são convertidos a radicais



Proporção entre (a) e (b): depende da E_{at} que leva a (a) e a (b)

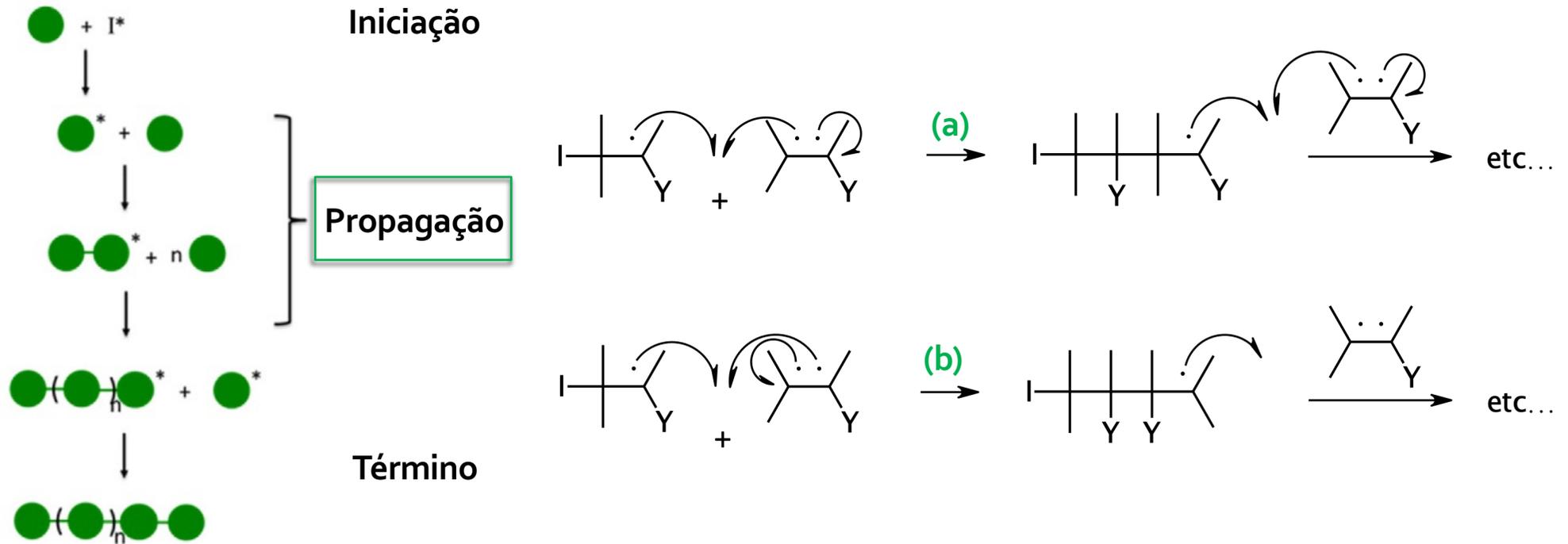
Efeitos eletrônicos: normalmente favorecem (a), pois muitos átomos ou grupos funcionais (Y) podem estabilizar um radical.

Fator estérico: também favorece (a), pois I· encontrará menor impedimento estérico para se aproximar do monômero.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

Crescimento da cadeia polimérica



Proporção entre (a) e (b): depende da E_{at} que leva a (a) e a (b)

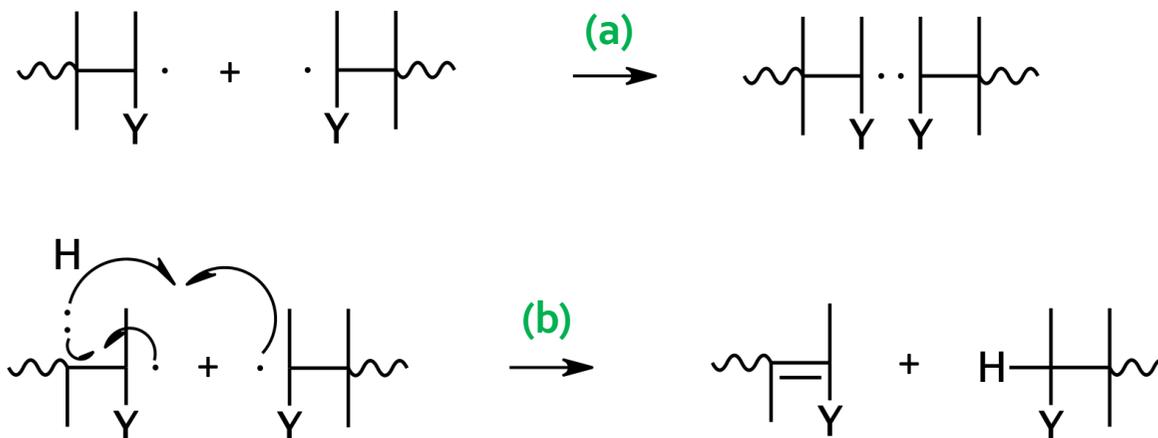
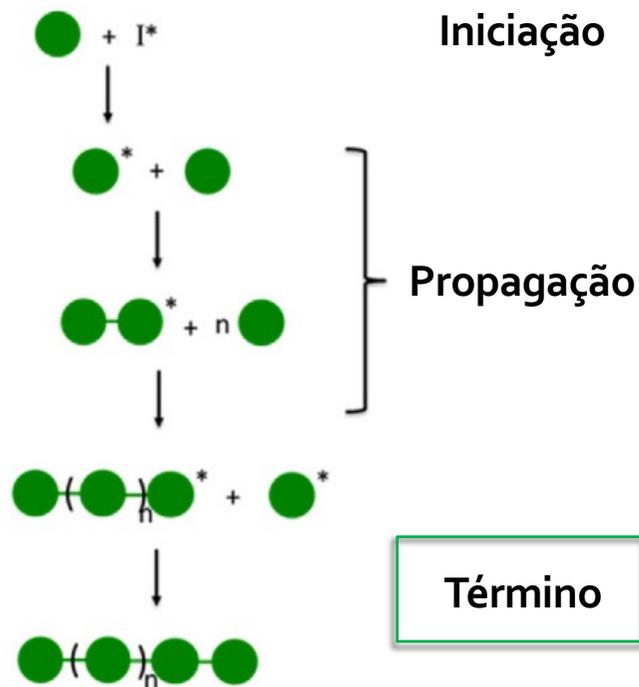
Efeitos eletrônicos: normalmente favorecem (a), pois muitos átomos ou grupos funcionais (Y) podem estabilizar um radical.

Fator estérico: também favorece (a), pois I^* encontrará menor impedimento estérico para se aproximar do monômero.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

Ocorrência de reações que não geram radicais



Término por combinação (a) e desproporcionamento (b):

Os dois são possíveis.

Término por combinação é favorecido para grupos funcionais pouco volumosos (menor impedimento estérico)

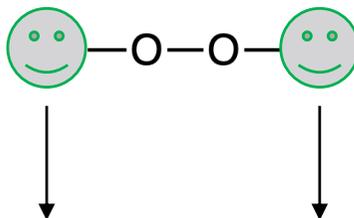
POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

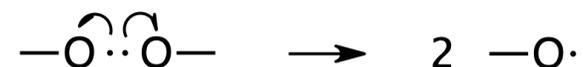
INICIADORES em polimerização radicalar

Peróxidos:

São usados devido à relativa facilidade da ligação passar por cisão homolítica

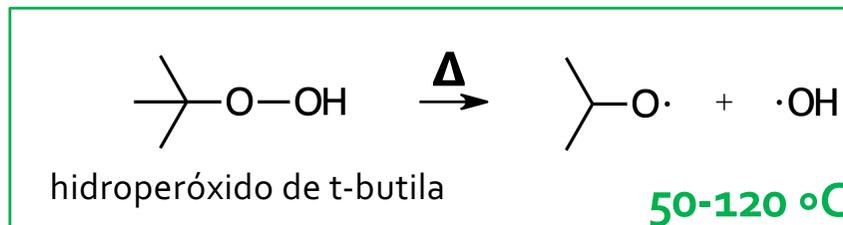
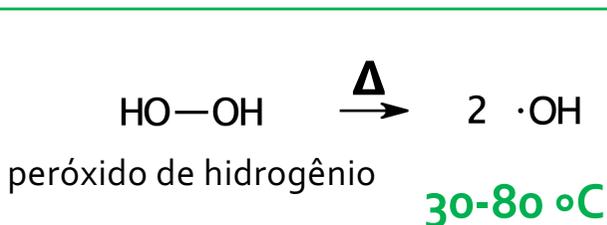


Grupos ligados:
influenciam a estabilidade e o tempo de vida do radical

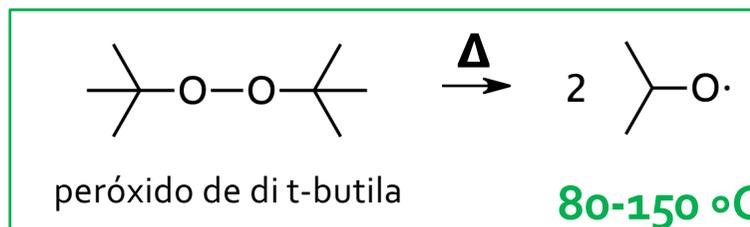


É desejável que:

não ocorra recombinação entre os radicais peroxila; tempo de vida deve ser suficiente para que ocorra adição ao monômero, gerando o centro ativo



Iniciadores termossensíveis



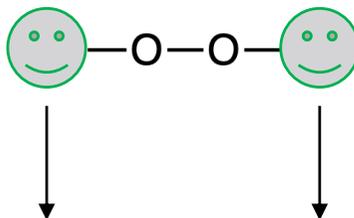
POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

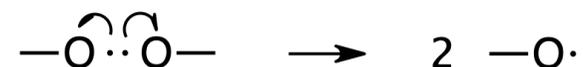
INICIADORES em polimerização radicalar

Peróxidos:

São usados devido à relativa facilidade da ligação passar por cisão homolítica

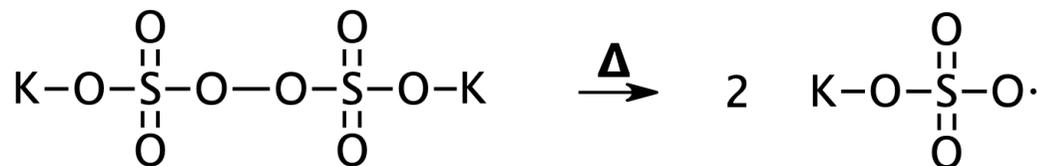


Grupos ligados:
influenciam a solubilidade do iniciador



Se solvente for usado na reação:

solvente orgânico: iniciador deve, preferencialmente, ter grupos orgânicos em sua estrutura; **meio aquoso:** persulfato de potássio é adequado



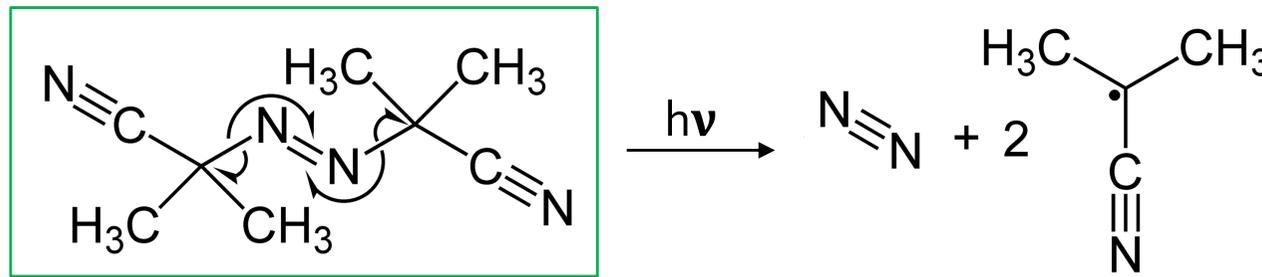
POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

INICIADORES em polimerização radicalar

Iniciadores fotossensíveis:

alguns iniciadores se decompõe pela ação de luz (geração de radicais por fotólise)



AIBN

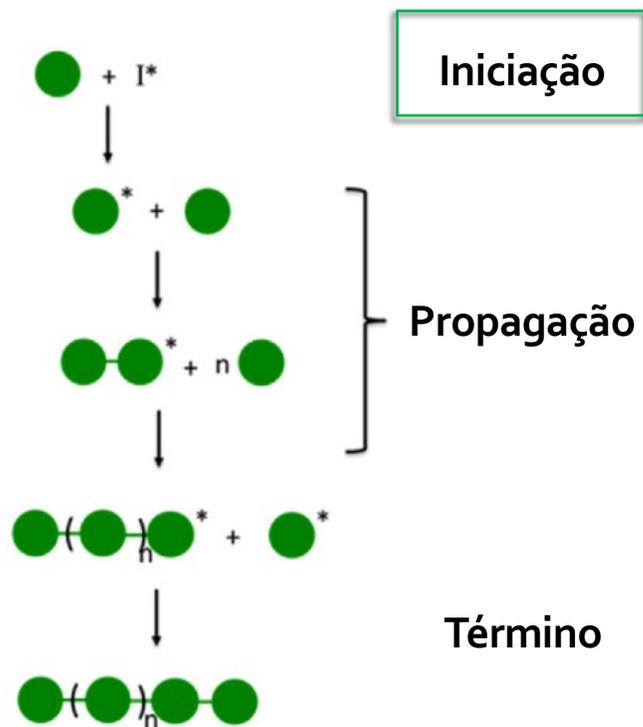
azobisisobutironitrila

Reações podem acontecer em baixas temperaturas; geração de radicais é facilmente controlada,
pois depende da ação de luz

eliminação da fonte de luz: interrompe a geração de radicais (possibilita maior controle dessa etapa)

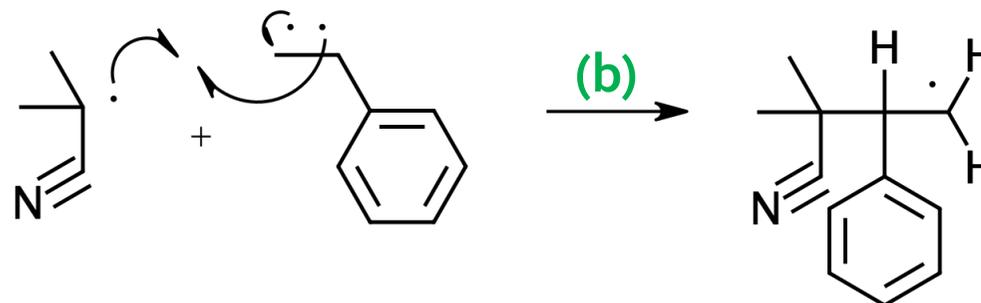
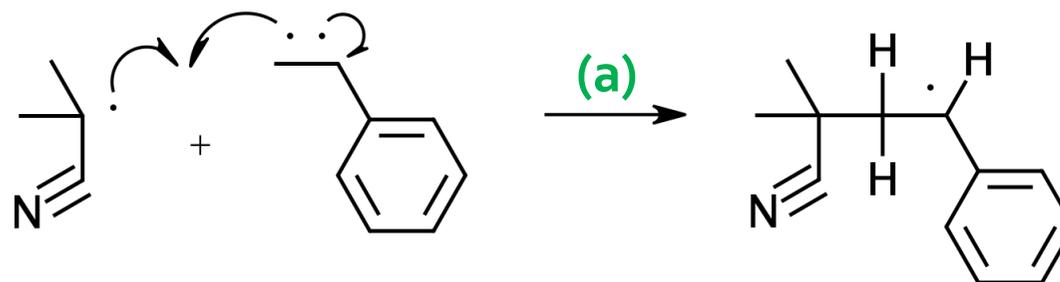
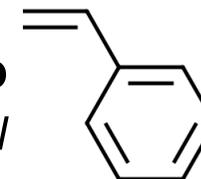
POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)



Polimerização do **estireno**

Iniciador: AIBN

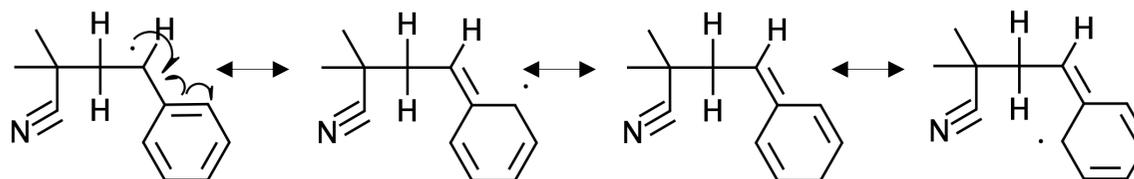
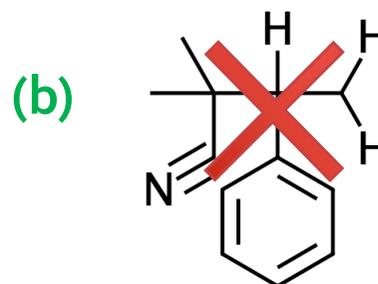
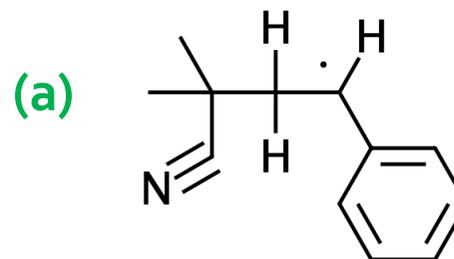
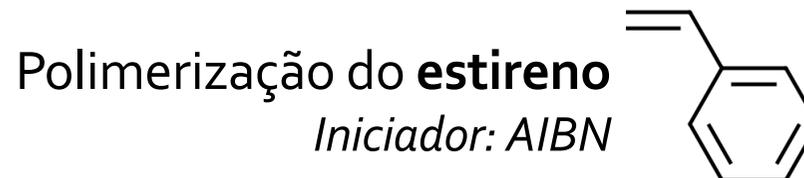
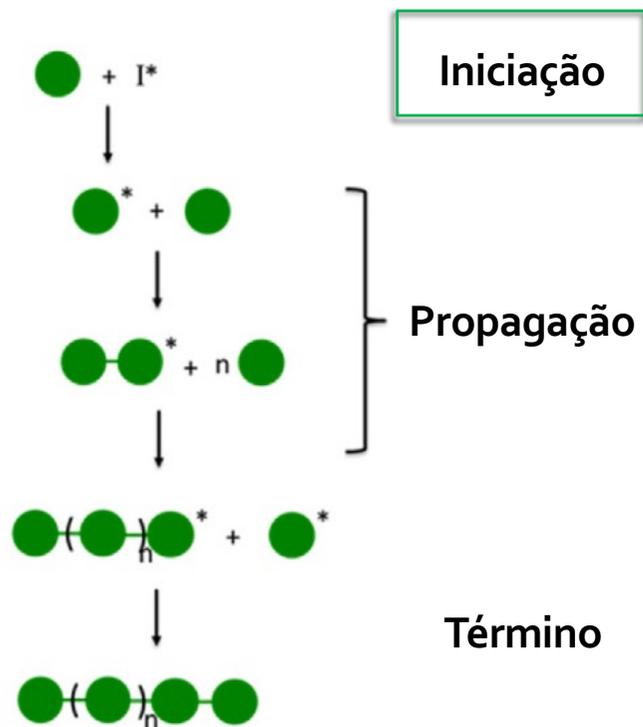


Proporção entre (a) e (b):

Efeitos eletrônicos: favorece (a), pois anel aromático é capaz de estabilizar o radical.
Fator estérico: também favorece (a), pois I^{*} encontrará menor impedimento estérico para se aproximar do monômero.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

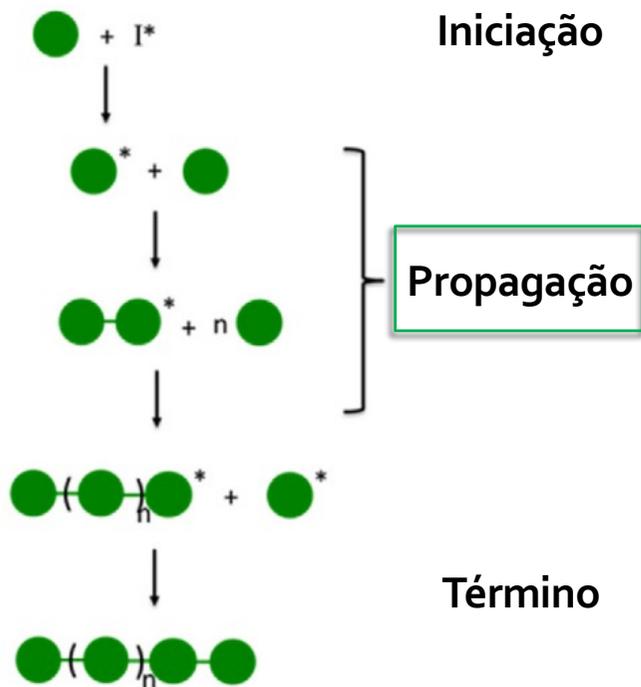


Proporção entre (a) e (b):

Efeitos eletrônicos: favorece (a), pois anel aromático é capaz de estabilizar o radical.
Fator estérico: também favorece (a), pois I^{*} encontrará menor impedimento estérico para se aproximar do monômero.

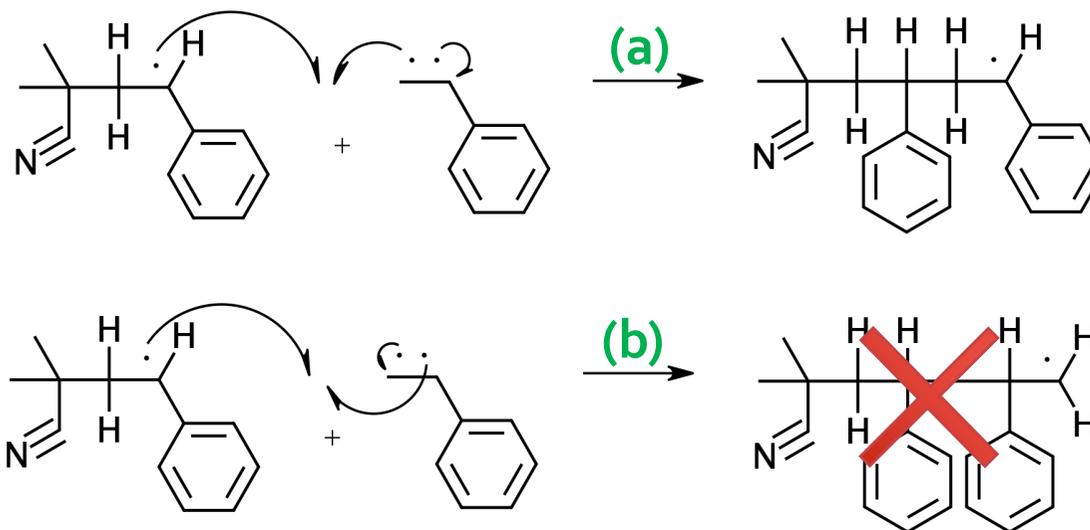
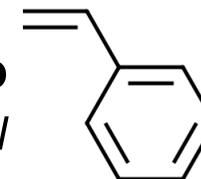
POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)



Polimerização do **estireno**

Iniciador: AIBN



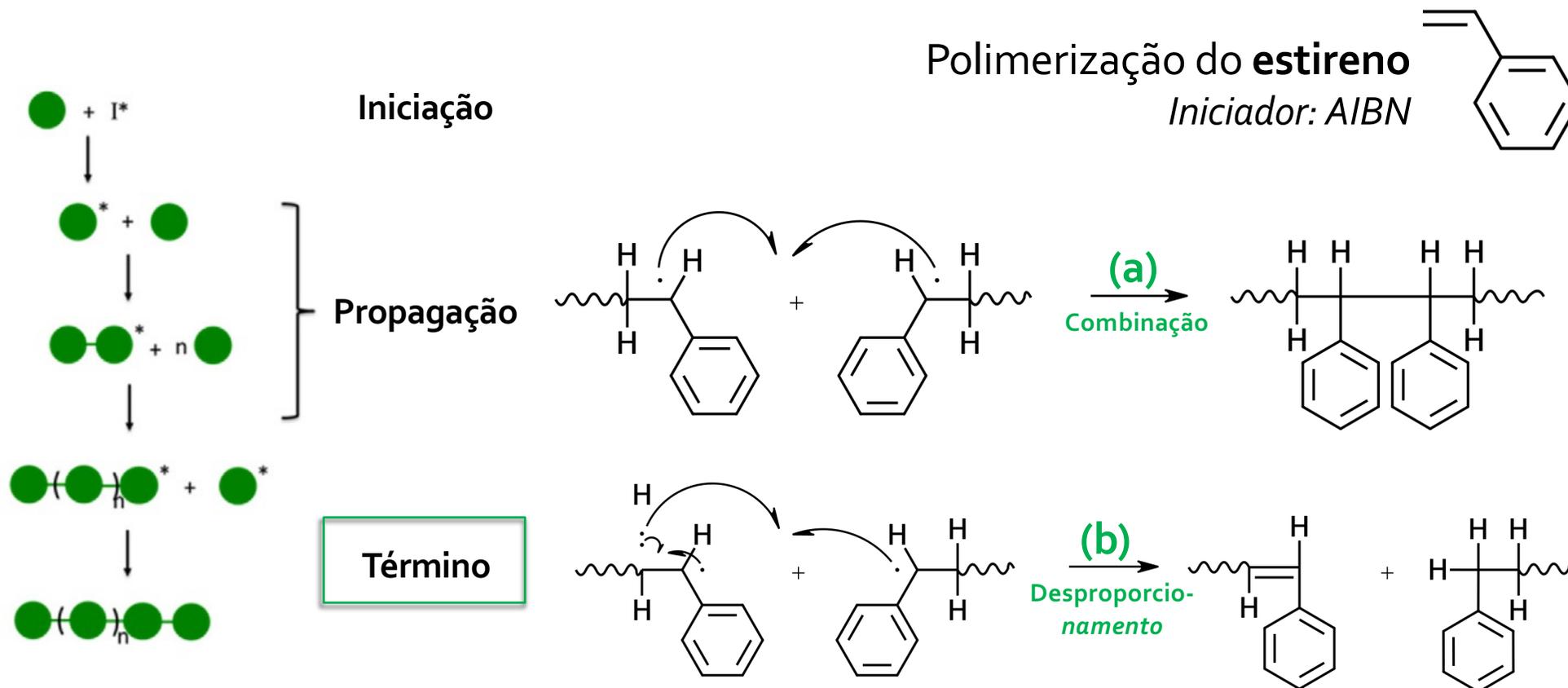
Proporção entre (a) e (b):

Efeitos eletrônicos: favorece (a), pois anel aromático é capaz de estabilizar o radical.

Fator estérico: também favorece (a), pois I* encontrará menor impedimento estérico para se aproximar do monômero.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)



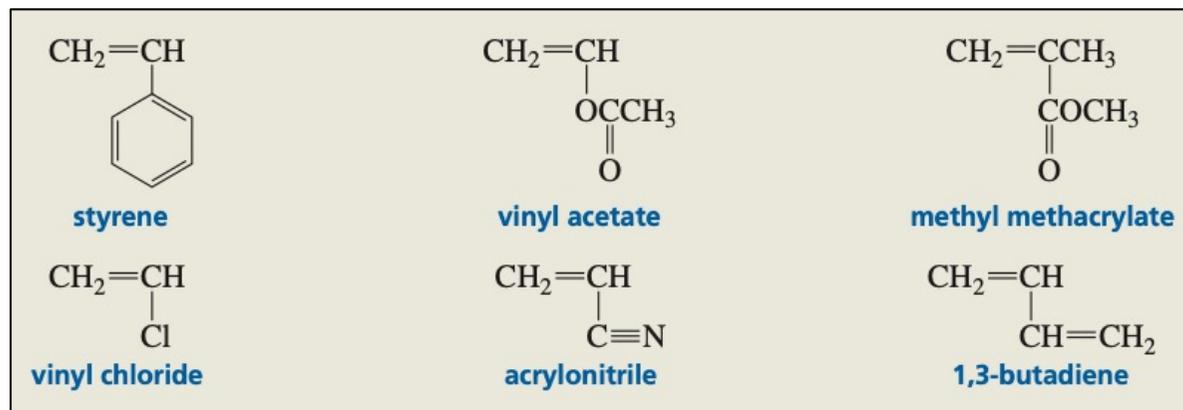
Proporção entre (a) e (b):

Depende da natureza dos reagentes e das condições de reação.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA RADICAL LIVRE (RADICALAR)
o intermediário é um radical (1 e⁻ desemparelhado)

Exemplos de monômeros que podem ser polimerizados por mecanismo de adição **radicalar**:



Fonte: P. Y. BRUICE. Organic chemistry. 4 ed. Pearson, London, United Kingdom.