



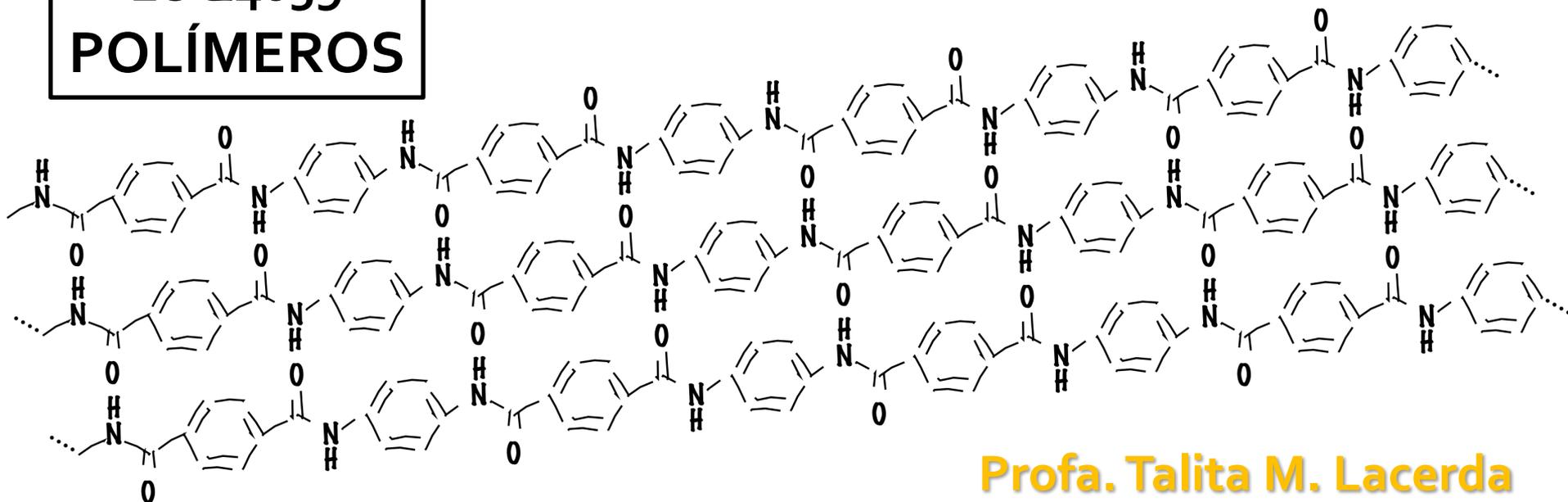
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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

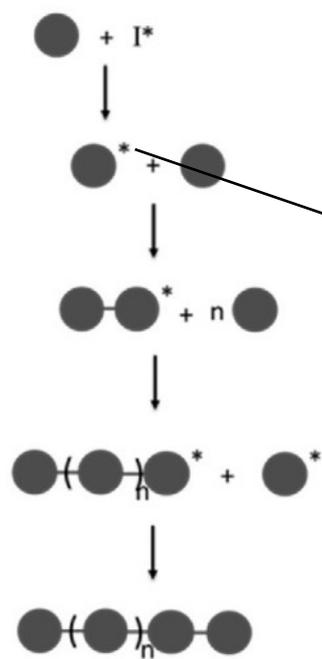
talitalacerda@usp.br

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

INTERMEDIÁRIO DE REAÇÃO

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

POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA

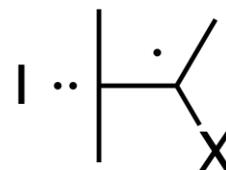


Iniciação

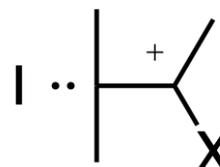
Propagação

Término

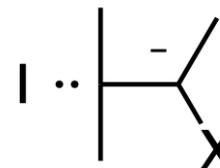
Fonte: A. Bossion et al. Progress in Polymer Science 90 (2019) 164–210.



INTERMEDIÁRIO
RADICALAR



INTERMEDIÁRIO
CATIÔNICO



INTERMEDIÁRIO
ANIÔNICO

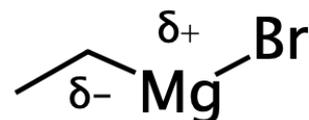
POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

**iniciador deve ser um
NUCLEÓFILO MUITO
FORTE**

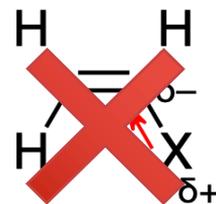
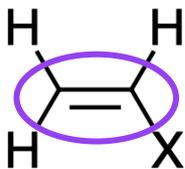
*ataques nucleofílicos a alcenos não
acontecem com muita facilidade, pois
os alcenos são ricos em elétrons*

VIA MECANISMO ANIÔNICO
o intermediário de reação é um carbânion (C⁻)

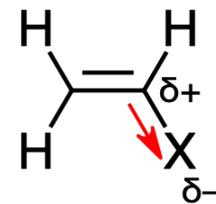
Amidas metálicas covalentes ou iônicas, (**NaNH₂** e **LiN(C₂H₅)₂**), alcóxidos, hidróxidos, cianetos, fosfinas, aminas, compostos organometálicos (**n-C₄H₉Li**) e reagentes de Grignard (**PhMgBr**), entre outros.



nuvem π
alta densidade
eletrônica



nuvem π
mais rica em e⁻

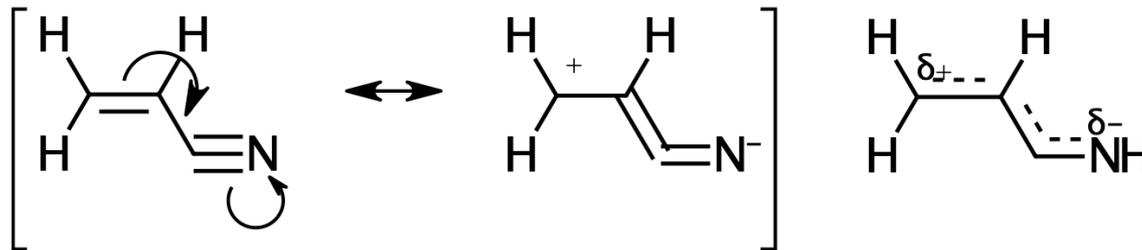
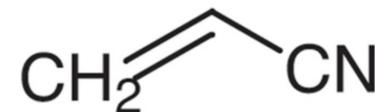


nuvem π
mais pobre em e⁻

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA MECANISMO ANIÔNICO
o intermediário de reação é um carbânion (C⁻)

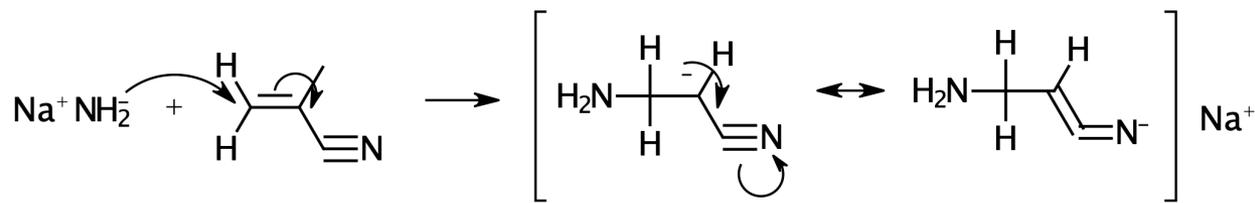
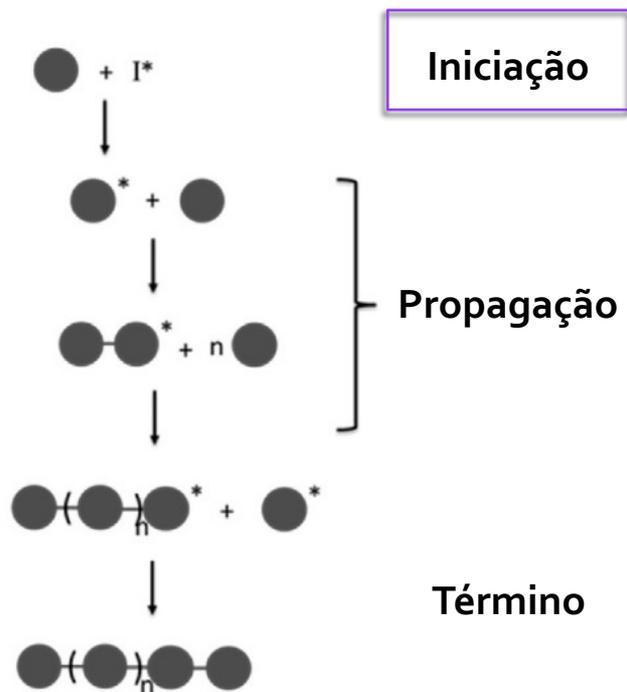
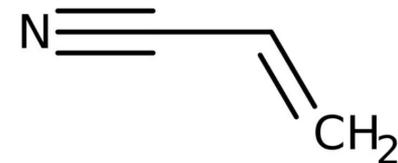
Polimerização da
acrilonitrila



POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA MECANISMO ANIÔNICO
o intermediário de reação é um carbânion (C⁻)

Polimerização da
acrilonitrila

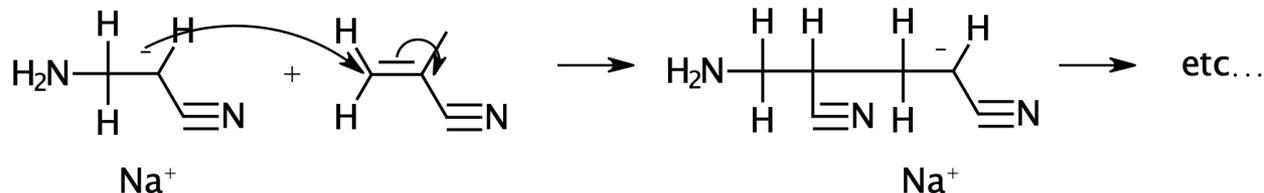
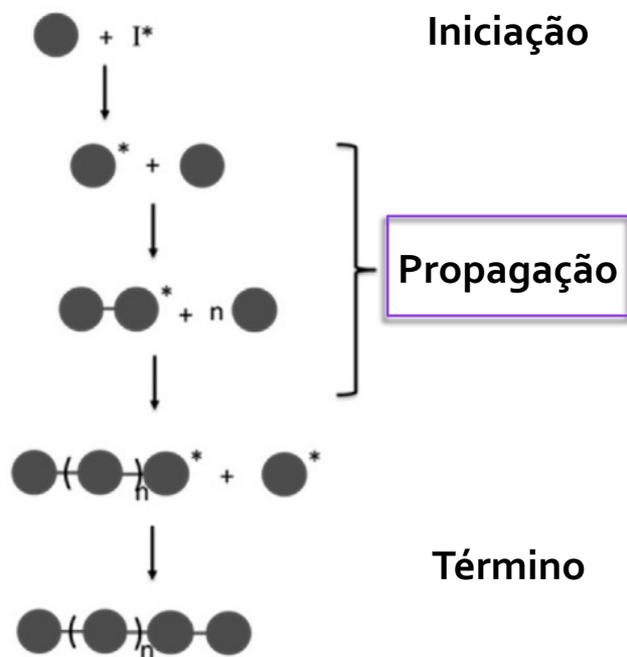
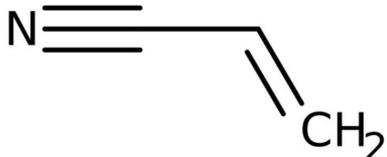


Fonte: A. Bossion et al. Progress in
Polymer Science 90 (2019) 164–210.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA MECANISMO ANIÔNICO
o intermediário de reação é um carbânion (C⁻)

Polimerização da
acrilonitrila

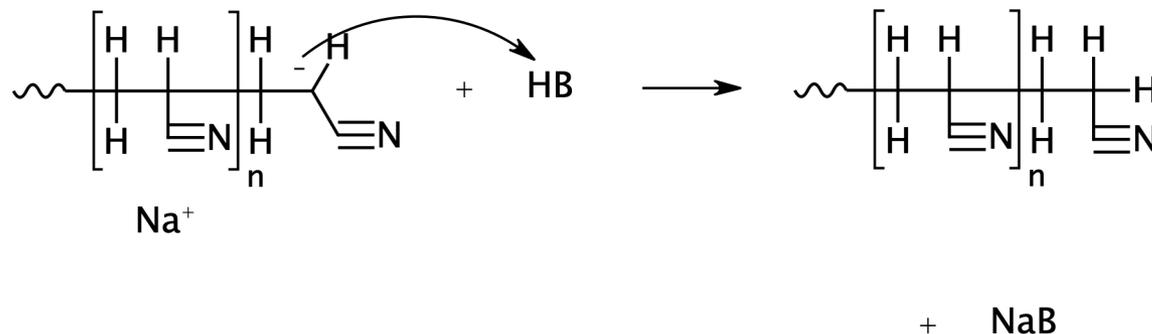
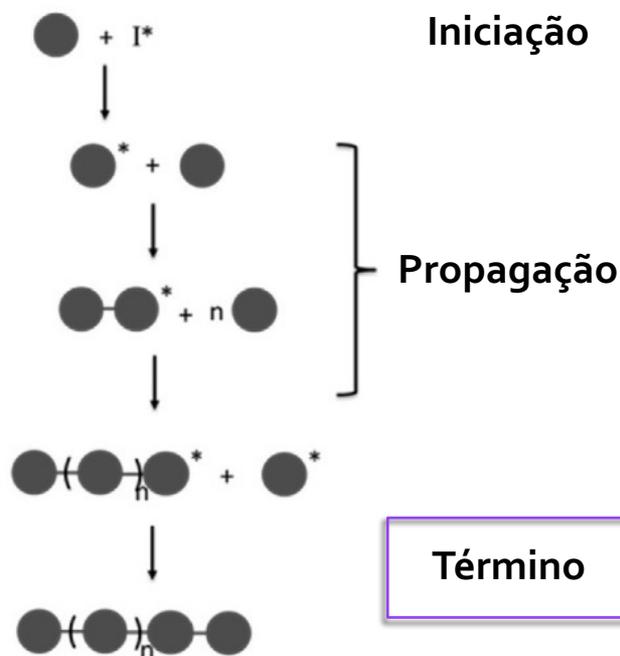
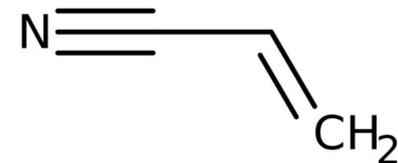


Fonte: A. Bossion et al. Progress in
Polymer Science 90 (2019) 164–210.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA MECANISMO ANIÔNICO
o intermediário de reação é um carbânion (C⁻)

Polimerização da
acrilonitrila

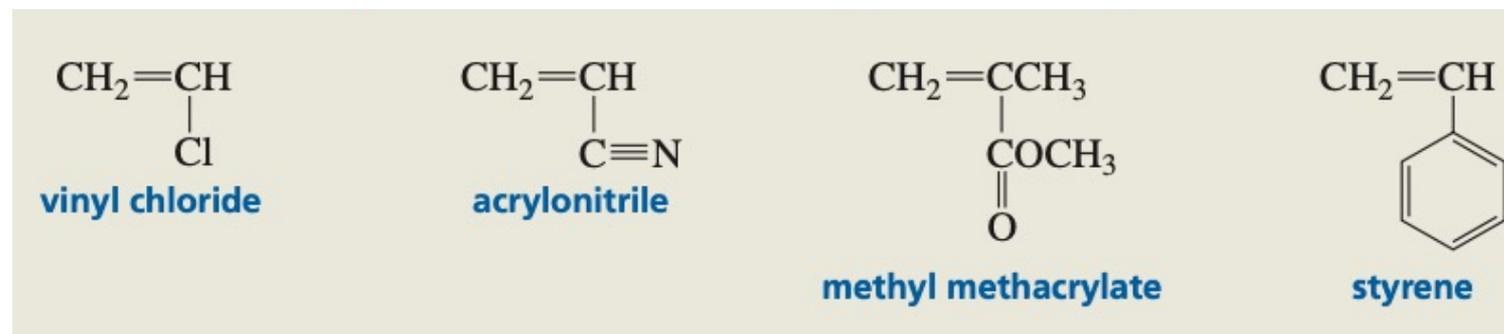


Fonte: A. Bossion et al. Progress in Polymer Science 90 (2019) 164–210.

POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

VIA MECANISMO ANIÔNICO
o intermediário de reação é um carbânion (C⁻)

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



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

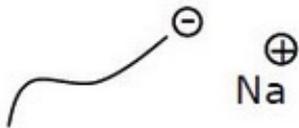
POLIMERIZAÇÃO IÔNICA

ESPÉCIES MUITO REATIVAS

extremamente sensíveis às condições reacionais



- Reações dependem da formação e da propagação de **espécies iônicas (+/-)**
- Cadeias de alta massa molecular podem ser obtidas se os **centros de propagação forem estabilizados** por solvatação (\uparrow tempo de vida)
- Temperaturas baixas/moderadas são necessárias para **evitar terminação precoce e outras reações secundárias**



CONTRA-ÍON

SOLVENTE

TEMPERATURA

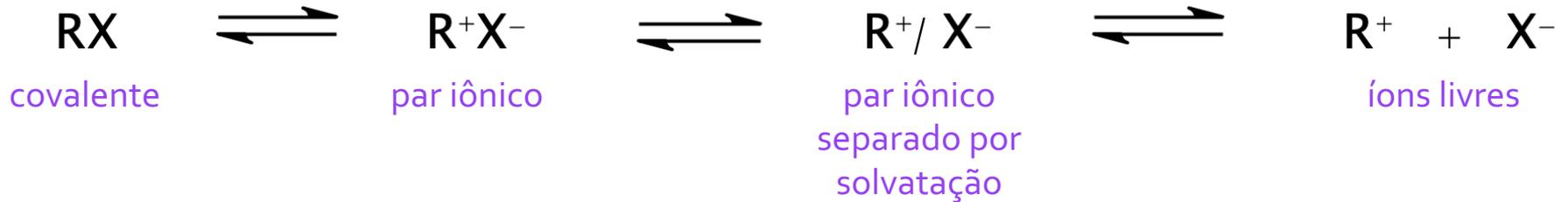
TIPO DE MONÔMERO

POLIMERIZAÇÃO IÔNICA

IMPORTÂNCIA DA ESCOLHA DO SOLVENTE

polaridade do solvente é muito importante!

Vários estágios de ionização



~~solventes altamente polares
(ex. água, álcool...)~~



reagem com íons

solventes de polaridade moderada
(ex. THF, dicloroetano, pentano...)

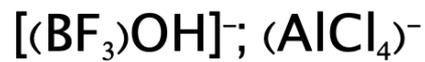
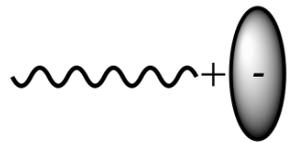
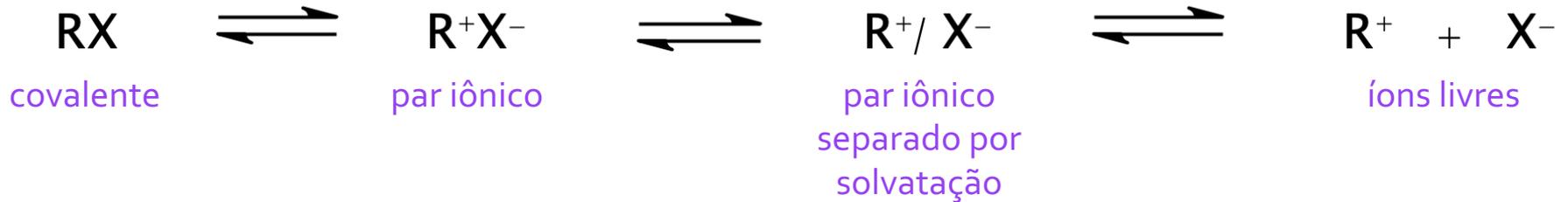


POLIMERIZAÇÃO IÔNICA

IMPORTÂNCIA DA ESCOLHA DO SOLVENTE

polaridade do solvente é muito importante!

Vários estágios de ionização



catiônica



*contra-íon volumoso é menos reativo;
sistema menos sensível à polaridade do
solvente; solventes menos polares são
capazes de formar par iônico*



aniônica



*contra-íon pequeno; pode ser solvatado
com mais facilidade que íons grandes;
par iônico é formado com solventes de
menor poder de solvatação*