

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA COPOLIMERIZAÇÃO EM MINI EMULSÃO DE
METACRILATO DE METILA/METACRILATO DE ETILA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor – Ana Gláucia Bogalhos Lucente

Orientador – Prof^a. Dr^a. Leila Peres

Co-Orientador – Dr. José Luiz Trochmann

Campinas, Setembro de 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

L963e Lucente, Ana Glauca Bogalhos
 Estudo da copolimerização em mini emulsão de
 metacrilato de metila/metacrilato de etila / Ana Glauca
 Bogalhos Lucente. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

 Orientadores: Leila Peres, José Luiz Lino Trochmann.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Copolimerização. 2. Polimerização em emulsão.
 3. Nanopartículas. 4. Metacrilatos. I. Peres, Leila. II.
 Trochman, José Luiz Lino. III. Universidade Estadual
 de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
 Título.

Titulo em Inglês: Study of methyl methacrylate/ethyl methacrylate in mini
emulsion copolymerization

Palavras-chave em Inglês: Copolymerization, Mini Emulsion, Nano
particles, Methyl methacrylate, Ethyl
methacrylate

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Antônio Augusto Ulson de Souza, Liliane Maria
Ferrareso Lona

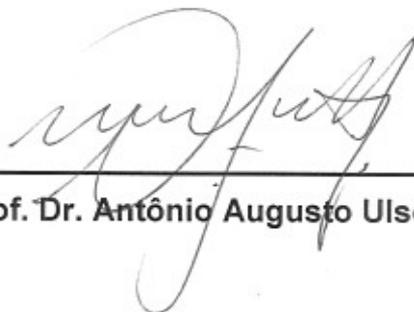
Data da defesa: 26/09/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ana Glauca Bogalhos Lucente e aprovada em 26 de setembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof.ª. Dr.ª Leila Peres
Orientadora

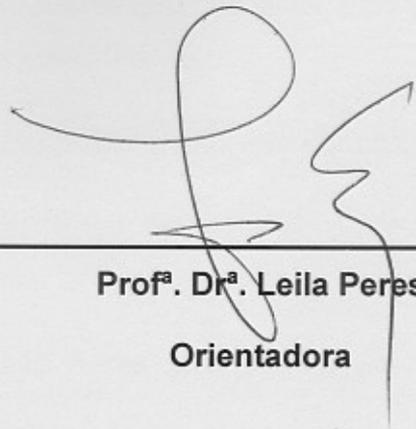


Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza



Prof.ª. Dr.ª Liliame Maria Ferrareso Lona

Dedico Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Ana Gláucia Bogalhos Lucente e aprovada pela banca examinadora em 26 de setembro de 2008.



Prof.ª Dr.ª Leila Peres
Orientadora

Aos meus avós Felipe, Nair, Joaquim e Alvinia.

Dedico este trabalho,

Aos meus avós Felipe, Nair, Joaquim e Alvina.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Valter e Lucia pelo amor e à minha irmã Patrícia e ao meu cunhado Leonardo pelo apoio e carinho de sempre.

Ao meu noivo Marcio Wagner da Silva, pela paciência, dedicação, amor e carinho demonstrados a todo instante.

À minha nova família: Dona Leonice, Marcos, Rosa e Paola.

À minha amiga Érica Pongeluppi pelos tantos anos de amizade, independente da distância.

À Prof^a. Dr^a Leila Peres pela orientação, apoio, amizade, incentivo e confiança.

Ao meu co-orientador Dr^o. José Luiz Trochmann, pela inestimável contribuição neste trabalho, pela amizade e carinho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À PROQUIGEL pela doação dos monômeros utilizados para a realização do trabalho.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química pela contribuição para a realização do trabalho.

Aos amigos do laboratório, Lilian, Almenara, Juliana, Fernando, Ângela, Denise, Alan, e principalmente ao Denilton pela amizade e ajuda.

Aos meus amigos Ana Elisa, Letícia, Nívea, Mara, Cris, Enéas, Tânia e a todos que estiveram presentes e que conviveram comigo durante a realização deste trabalho.

Resumo

A redução no uso de compostos orgânicos voláteis (VOC) é uma demanda ambiental constante. Emulsões poliméricas aquosas com baixo conteúdo de surfactantes, produzidas pela síntese de miniemulsão direta são usadas com vantagens como substitutas a emulsões com solventes orgânicos, assim como a emulsões aquosas com altos teores de surfactantes. A água como fase contínua e monômeros orgânicos com baixa solubilidade em água, são usados. Essas emulsões podem ser termodinamicamente ou cineticamente estabilizadas com agentes surfactantes e ou hidrófobos. Na polimerização por radical livre em miniemulsão o sítio orgânico estabilizado atua como um mini-reator, formando uma dispersão polimérica estável. Dependendo da técnica de preparação utilizada e das taxas de conversão, vários diâmetros médios de partículas (D_p) e distribuição de tamanho (DSD) podem ser obtidos. Das várias técnicas de polimerização em emulsão a miniemulsão se destaca, por poder ser estabilizada cineticamente o que permite reduzir o uso de surfactantes em tipo e quantidade aplicadas, onde as gotículas monoméricas podem ser formadas por cisão da fase orgânica ou por fusão de gotículas ainda menores, cineticamente estabilizadas por agentes surfactantes e ou hidrófobos resultando em nanopartículas. O meio aquoso permite altíssimas taxas de transferência de calor e taxas de transferência de massa adequadas para taxas de polimerização moderadas e altas. Nesse trabalho um polímero acrílico com propriedades físicas específicas para o desenvolvimento de materiais aplicados a área odontológica foi a força motriz na obtenção de um copolímero de metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de etila (EMA) dada sua razão de reatividade de 1,08 e 0,98 respectivamente, o que teoricamente leva a obtenção de um copolímero estatístico ou aleatório. O efeito da temperatura (50, 60 e 80°C) na conversão global e na cinética da reação, o D_p e a DSD, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) do copolímero obtido foram estudados por meio de análise gravimétrica, espectrometria de espalhamento de laser (LSS) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). O material sintetizado a 60°C foi também caracterizado com as

técnicas de espectrometria de infravermelho, (FTIR), ressonância magnética nuclear (MNR) para a verificação das funções orgânicas e cromatografia de permeação em gel (GPC) na determinação da massa molar média e sua distribuição. A adição de agente hidrófobo e o uso de ultra-som tornaram possível a obtenção de partículas poliméricas tão pequenas quanto 280nm, com polidispersividade de 1,6 e massa molar média de $2,16 \times 10^6$ g/mol. Da caracterização realizada (RMN, FTIR e DSC) foi possível concluir que foi obtido como esperado um copolímero, possivelmente do tipo aleatório ou alternado.

Palavras-chave: copolimerização, miniemulsão, nano partículas.

Abstract

Reduction of volatile organic compounds (VOC) usage is a constant environmental demand. Polymeric aqueous emulsion of low surfactant contents produced from direct miniemulsion synthesis are used with advantages to replace organic solvents media as well as aqueous emulsions of high surfactant concentration. Water as continuous phase and organic monomers with low solubility in water are used. This emulsion can be thermodynamically or kinetically stabilized by surfactant agents and / or hydrophobic agents. In free radical miniemulsion polymerization the stabilized organic site acts as a reactor, forming a kinetically stable polymeric dispersion. Depending on the emulsion preparation technique and polymerization rates, at the end of polymerization, several mean particle diameters (D_p) and several size particle distributions (DSD) are possible. Among the emulsion polymerization techniques, miniemulsion polymerization stands out, since kinetic stabilization allows to reduce the need for different types and large amounts of surfactants, where the reaction sites are the monomer droplets formed from scission of the monomer phase or by fusion of even smaller droplets, kinetically stabilized by surfactants and hydrophobic agents resulting in nanoparticles. The water media allow outstanding heat transfer rates as well as mass transfer rates that do not interfere in conversion rates from moderate to high. On this work, a methacrylate polymer based with specific physical properties for the development of materials for Dentistry application, drove the choice of the copolymer obtained from methyl methacrylate (MMA) and ethyl methacrylate (EMA) monomers as they reactivity ratios were: 1.08 and 0.98, respectively, which theoretically would allow obtaining a statistical or random copolymer. Polymerization temperature effect (50, 60 and 80°C) on: overall conversion and kinetic reaction, D_p , DSD, glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_f) of the obtained copolymer, were studied using gravimetric analysis, laser spectrometry spreading (LSS) and differential scanning calorimetry (DSC). The synthesized copolymer at 60° C was also characterized by Fast

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance analysis (NMR) for verification of copolymer organic functions, and gel permeation chromatography (GPC) to determine distribution and mean molar mass. The addition of hydrophobic agent and the use of ultrasound, made possible to obtain volumetric particle diameter as low as 280 nm and polydispersity of 1.60 with average molar mass of 2.16×10^6 g/mol. From the polymer characterization (RMN, FTIR e DSC) it was possible to conclude that a random or alternating copolymer was obtained, as expected.

Key words: copolymerization, miniemulsion, nanoparticles.

Sumário

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	X
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIII
NOMENCLATURA	XIV
LETRAS GREGAS	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Polimerização em Emulsão Convencional	5
3.2 Polimerização em microemulsão	7
3.3 Polimerização em miniemulsão	8
3.4 Diferenças entre polimerização em emulsão convencional, mini, microemulsão e polimerização em suspensão.	13
3.5 Componentes do sistema de miniemulsão	15
3.5.1 Meio dispersivo	15
3.5.2 Monômero	15
3.5.3 Iniciador	15
3.5.4 Surfactante	16
3.6 Termodinâmica da formação de interfaces e sua relação com a polimerização em miniemulsões.	16
3.7 Cinética de polimerização em miniemulsão	19
3.7.1 Cinética de polimerização	19
3.8 Copolimerização	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Materiais	26
4.1.1 Reagentes	26
4.1.2 Equipamentos	27
4.2 Métodos	28
4.2.1 Reações em batelada de copolimerização a partir de miniemulsão	29

4.2.2	Reações em processo semicontínuo de copolimerização a partir miniemulsão	30
4.2.3	Reações semicontínuas de copolimerização em miniemulsão com adição de hidrófobo	31
4.2.4	Obtenção e purificação do copolímero	32
4.2.5	Análise gravimétrica.....	32
4.2.6	Distribuição do tamanho e diâmetro médio de partículas	35
4.2.7	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	36
4.2.8	Cromatografia de Exclusão por Tamanho	37
4.2.9	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	38
4.2.10	Ressonância Magnética Nuclear	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1	Análise gravimétrica.....	40
5.2	Distribuição do tamanho de partículas e diâmetro médio de partícula....	44
5.3	Resultados da Calorimetria Exploratória diferencial	47
5.4	Resultados de Cromatografia por Exclusão de Tamanho.....	50
5.5	Resultados de Espectroscopia no Infravermelho	52
5.6	Resultados de Ressonância Magnética Nuclear.....	53
6	CONCLUSÕES.....	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
	ANEXO	64

Lista de Figuras

Figura 1. Taxa de polimerização R_p e concentração de partículas em função do tempo e do número de partículas (Adaptado de BOOMEN et al., 1999).....	6
Figura 2. Polimerização em microemulsão (adaptado de CORTINA, 2007).....	8
Figura 3. Polimerização a partir de miniemulsão (LANDFESTER, 2001).....	11
Figura 4. Curva calorimétrica típica de uma miniemulsão (estireno, hexadecano, KPS como iniciador) (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).....	22
Figura 5. Evolução do número médio de radicais por partículas durante uma típica miniemulsão usando estireno e KPS como iniciador (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).....	22
Figura 6. Equipamento experimental para copolimerização em miniemulsão	28
Figura 7. Conversão Global da reação de copolimerização por tempo de reação, para o sistema em batelada.	40
Figura 8. Conversão Global da reação de copolimerização por tempo de reação, para o sistema semicontínuo.....	42
Figura 9. Curvas de distribuição de tamanho de partículas, para copolímeros sintetizados a 50, 60 e 80°C, em semicontínuo, sem adição de hidrófobo e sem ultra-som.....	44
Figura 10. Curvas de distribuição de tamanho de partículas, para copolímeros sintetizados a 60°C, em semicontínuo, sem e com adição de hidrófobo e sem e com ultra-som.....	46
Figura 11. Análise de GPC – tempo de retenção e resposta dos detectores....	51
Figura 12. Homopolímeros PMMA e PEMA.....	54
Figura 13. DSC do PMMA sintetizado a 60°C.....	64
Figura 14. DSC do PEMA sintetizado a 60°C.	65
Figura 15. DSC do PMMA-co-PEMA sintetizado a 50°C.	66
Figura 16. DSC do PMMA-co-PEMA sintetizado a 60°C.	67
Figura 17. DSC do PMMA-co-PEMA sintetizado a 80°C.	68
Figura 18. FT-IR dos homopolímeros PMMA e PEMA a 60°C e do copolímero PMMA-co-PEMA a 60°C.	69
Figura 19. RMN para o PMMA sintetizado a 60°C.....	70
Figura 20. RMN para o RMN para o PEMA sintetizado a 60°C.	71
Figura 21. PMMA-co-PEMA sintetizado a 60°C.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1. Concentrações mássicas dos componentes na reação de copolimerização em miniemulsão.	30
Tabela 2. Concentrações (m/m) dos componentes na reação de copolimerização em miniemulsão com adição de hidrófobo.	31
Tabela 3. Distribuição de partículas, diâmetro médio de partículas e polidispersividade.	47
Tabela 4. Dados experimentais obtidos a partir de análise de DSC.	49
Tabela 5. Valores de Tg e Tf para os homopolímeros PMMA e PEMA, da literatura.	50

Nomenclatura

%CG	Percentagem de conversão global
%MM	Percentagem de massa de monômero
%P	Percentagem de polímero
%Pi	Percentagem de polímero da amostra
%SNP	Percentagem de sólidos não polimerizáveis
%ST	Percentagem de sólidos totais
APS	Peroxissulfato de Amônio
C	Carga de pré-emulsão adicionada
CE	Cadinho com emulsão
CH	Cadinho com emulsão e hidroquinona
CMC	Concentração micelar crítica
CS	Cadinho seco
CV	Cadinho vazio
Dd	Diâmetro da gotícula
Dn	Diâmetro numérico de partícula
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DSD	Distribuição de tamanho de partícula
Dp	Diâmetro médio de partícula

Dv	Diâmetro volumetrico partícula
Dv/Dn	Polidispersividade volumetrica
EMA	Metacrilato de Etila
FT-IR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
g	Aceleração da gravidade
GPC	Cromatografia de exclusão por tamanho
HQ	Hidroquinona
HLB	Balanço hidrofílico-hipofílico
IR	Índice de refração
kij	Constante de reatividade
KPS	Peroxissulfato de Potássio
LALS	Laser
M	Massa molar
M1	Monômero 1
M2	Monômero 2
MEHQ	Metil hidroquinona
MM	Massa de monômero
MM0	Massa de monômero inicial
MMi	Massa de monômero da amostra
MMi-1	Massa de monômero da amostra anterior

MMA	Metacrilato de metila
MT	Massa total
MTi	Massa total da amostra
MTi-1	Massa total da amostra anterior
\bar{M}_w/\bar{M}_n	Relação entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica
n	Número de moles de espécies formadas na dissociação
\bar{n}	Número de radicais por partícula
PEMA	Poli metacrilato de etila
PMMA	Poli metacrilato de metila
PYL	Pressão de Young-Laplace
Q	Calor transferido
R	Constante dos gases
r1	Razão de reatividade do monômero 1
r2	Razão reatividade do monômero 2
R1	Raio de curvatura 1
R2	Raio de curvatura 2
RI	Viscosidade
RMN	Ressonância magnética nuclear
SNP	Sólidos não polimerizáveis

SNP0	Sólidos não polimerizáveis iniciais
SNPi	Sólidos não polimerizáveis da amostra
SNPi-1	Sólidos não polimerizáveis da amostra anterior
Sw	Solubilidade em água
T	Temperatura
Tc	Temperatura de cristalização
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
US	Energia de superfície
vPS	Velocidade terminal em regime laminar
W	Trabalho

Letras Gregas

α	Grau de dissociação da espécie
ΔA	Área da interface
ΔG	Variação da Energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
ΔU	Variação da energia interna
γ	Tensão interfacial

γ_o	Tensão interfacial da fase orgânica
γ_w	Tensão interfacial da fase aquosa
η_c	Viscosidade da fase contínua
π	Pressão osmótica
ρ_c	Fase contínua
ρ_d	Fase dispersa
σ	Tensão superficial

1 Introdução

Ao permitir a substituição de sistemas reativos usando solventes orgânicos por outros com meio dispersante aquoso, a polimerização em emulsões tem como vantagem o atendimento aos apelos da sociedade por processos ambientalmente mais amigáveis, traduzidos por regulamentações governamentais cada vez mais restritivas. O tipo de emulsão aquosa escolhida para a polimerização permite a obtenção de polímeros com propriedades únicas que podem atender as mais sofisticadas necessidades da indústria, com menor impacto ambiental global de produção (CORTINA, 2007).

Processos de preparação de emulsões tais como a emulsão convencional, a miniemulsão e a micro-emulsão, já têm uma vasta aplicação em tintas, resinas, filmes, elastômeros e aplicações médicas, farmacêuticas e odontológicas. (GUYOT, et al, 2002)

O uso do processo de polimerização a partir de emulsão pelo mecanismo de radicais livres apresenta como principais vantagens: taxas de reação relativamente elevadas e altas conversões, aumento moderado da viscosidade com alto teor de sólidos e boa dissipação do calor do meio de reação. Como principal desvantagem, um número considerável de aditivos pode ser necessário para a estabilização do sistema, como é típico das emulsões convencionais (MARINANGELO, 2005). Já a mini e a microemulsão permitem reduzir tanto o número de estabilizantes, como também a sua quantidade.

O processo de polimerização em cadeia ou adição, cuja iniciação via radical livre é a mais comum e desenvolvida, é de longe o que mais utiliza a técnica de polimerização em emulsão, nas três formas já comentadas: convencional, mini e microemulsão.

Na preparação das emulsões a dispersão dos monômeros pode ser feita por dois mecanismos básicos. Um dos mecanismos se dá pela cisão de fases, normalmente pela aplicação de trabalho por meio de forças de cisalhamento sobre as fases para a obtenção de gotículas de monômero na fase contínua aquosa, como por exemplo, agitação mecânica, aplicação de ultra-som ou cavitação. O outro mecanismo se dá pela fusão de micro gotículas para a formação das gotículas. As micro-gotículas podem ser formadas, por exemplo, por meio da permeação de monômeros através de membranas densas para o meio aquoso, na presença de surfactante e posterior estabilização com agente hidrófobo (LANDFESTER, 2001).

Após a obtenção da dispersão dos monômeros, que são relativamente insolúveis em água, uma emulsão termodinamicamente estável ou cineticamente estável pode ser obtida com o auxílio de agentes surfactantes e agentes estabilizantes. A adição de um ou mais iniciadores térmicos e/ou fotoquímicos, solúveis preferencialmente em uma das fases, de agentes de transferência de cadeia e de sementes de dispersão polimérica deixa o sistema pronto para iniciar a polimerização. De modo geral o D_p e a DSD obtidos após a polimerização, dependem do tipo de emulsão utilizada. Para a emulsão convencional obtém-se D_p variando de 0,1 a 1,0 μ ; para micro-emulsão de 5 a 50nm e para a miniemulsão de 30 e 500nm. A polidispersividade do polímero obtido, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (relação entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica) irá depender mais fortemente da concentração de iniciador e da taxa de iniciação.

Os mecanismos de estabilização das gotículas são diferentes em cada um dos tipos de emulsão utilizados para a polimerização, afetando a cinética global de polimerização.

Na polimerização em emulsão convencional a reação ocorre nas micelas termodinamicamente estáveis, com concentração de surfactante superior à concentração micelar crítica (CMC), que em determinadas concentrações, os íons se aglomeram formando as micelas (CASTELLAN, 1986).

Na miniemulsão a polimerização ocorre nas gotículas de monômeros estabilizadas cineticamente pelos surfactantes e agentes hidrófobos e na polimerização em micro-emulsão, onde concentrações mais baixas de monômeros são utilizadas, ocorre em micelas. Essas técnicas de polimerização serão apresentadas detalhadamente no Capítulo 3

A escolha realizada neste trabalho da técnica de preparação de emulsão e dos monômeros foi decorrência da demanda associada às propriedades específicas do polímero a ser obtido, da facilidade de purificação do mesmo, da simplicidade técnica do processo, assim como do uso de matérias primas nacionais, tendo-se optado pela copolimerização via radical livre entre metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de etila (EMA), a partir de miniemulsão aquosa.

2 Objetivos

Objetivo principal:

Síntese e caracterização do copolímero de PMMA-co-PEMA empregando-se a técnica de polimerização em miniemulsão.

Objetivos secundários:

1. Estudo da influência da temperatura de polimerização:
 - na conversão global (α) e cinética de reação, utilizando a técnica de gravimetria;
 - no diâmetro médio de partícula (D_p) e na distribuição de tamanho de partícula (DSD) utilizando a técnica de espectrometria de espalhamento de laser;
 - na temperatura de transição vítrea (T_g) do copolímero formado, utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial.
2. Identificação da estrutura molecular do copolímero, utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada rápida de Fourier e ressonância magnética nuclear.
3. Determinação da distribuição e massa molar média do copolímero, utilizando a técnica de cromatografia de permeação em gel.
4. Avaliação das propriedades obtidas do copolímero final PMMA-co-PEMA utilizando as técnicas de espectrometria de espalhamento de laser, para determinação da distribuição e tamanho médio de partícula e calorimetria exploratória diferencial.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Polimerização em Emulsão Convencional

A polimerização em emulsão convencional tem várias vantagens tais como fácil controle da temperatura, devido à facilidade da dissipação de calor pelo meio reacional aquoso de baixa viscosidade, altas taxas de polimerização, alto grau de polimerização, altos teores de sólidos e fácil remoção do monômero residual.

A desvantagem desse processo de polimerização é a estabilidade da emulsão, que dificulta a etapa de separação de fases. Solventes pouco solúveis em água e no surfactante têm que ser usados para que haja inversão de fases, e o polímero seja separado e siga para a purificação. Portanto a desvantagem principal desta técnica acaba sendo a dificuldade da remoção de resíduos de surfactantes e estabilizantes do polímero final.

Na emulsão convencional o monômero estará localizado no interior das micelas estabilizadas pelo surfactante, pois sua concentração na solução está acima da CMC; o local de polimerização será, portanto, o interior dessas micelas inchadas por monômeros.

Os iniciadores dissolvidos na fase aquosa se dissociam ativados por calor e/ou radiação, se difundem pelo meio e eventualmente são adsorvidos nas camadas de surfactante das micelas, difundindo-se para seu interior para se adicionar ao monômero ou se adicionam a monômeros existentes na camada dupla, surfactante – monômero, propagando-se a cadeia em crescimento no interior das micelas.

A polimerização em emulsão convencional pode ser dividida em três estágios, como pode ser observado na Figura 1 (MEULDIJK et al., 2003):

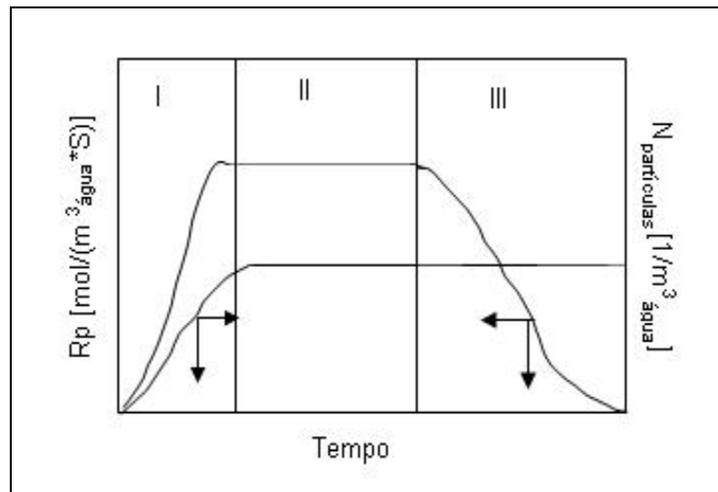


Figura 1. Taxa de polimerização R_p e concentração de partículas em função do tempo para polimerização em emulsão convencional (Adaptado de BOOMEN et al., 1999).

Estágio I - Governado pela emulsificação do monômero e pela nucleação das micelas de surfactante. A transferência de massa das gotas de monômero estabilizadas em emulsão para as micelas nucleadas não deve ser fator limitante do processo, ou seja, a superfície específica das gotas de monômeros deve ser suficientemente grande para permitir o crescimento das partículas poliméricas (látex);

Estágio II - Nesse estágio, após a nucleação, as partículas crescem alimentadas pelos reservatórios de monômeros, as gotas de monômeros em emulsão, que no caso mais geral segue a cinética de segunda ordem de *Smith-Ewart*, onde a taxa de propagação da polimerização e a concentração de partículas na mistura reativa não variam com o tempo de reação, sendo que a concentração de partículas nucleadas também é constante.

Estágio III - Após esse estágio, devido ao crescimento do D_p a fração em volume de partículas no meio aumenta o que faz com que a viscosidade aparente do meio também aumente. O coeficiente parcial de transferência de calor é diminuído, reduzindo a dissipação do calor de reação pelo meio, o que pode levar ao aumento taxa de decomposição do iniciador, diminuindo com isso a taxa de propagação pelo efeito *Trommsdorf-Norris* (ODIAN, 2004), onde o aumento da viscosidade e conseqüente redução da mobilidade do meio reduzem a taxa de terminação (CORTINA,2002) .

3.2 Polimerização em microemulsão

Microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes. É formada espontaneamente pela mistura de óleo, água, surfactantes e co-surfactantes. O sistema de polimerização é composto por micelas poliméricas inchadas por monômero e gotas de monômero. Portanto observam-se dois sítios reativos: a micela e o reservatório de monômeros, as gotículas (CAPEK, 1999).

A diferença entre emulsões convencionais e microemulsões é o fato do trabalho mecânico necessário, ser maior para a formação da emulsão convencional e da maior concentração de surfactante na microemulsão melhorar a sua estabilidade.

Durante a polimerização em microemulsão, o tamanho da partícula aumenta e resulta em um látex com partículas de 5 a 50nm de diâmetro, conforme representado na Figura 2, que é opticamente transparente (CORTINA, 2002).

Ao término da polimerização são encontradas partículas poliméricas inchadas por monômero.

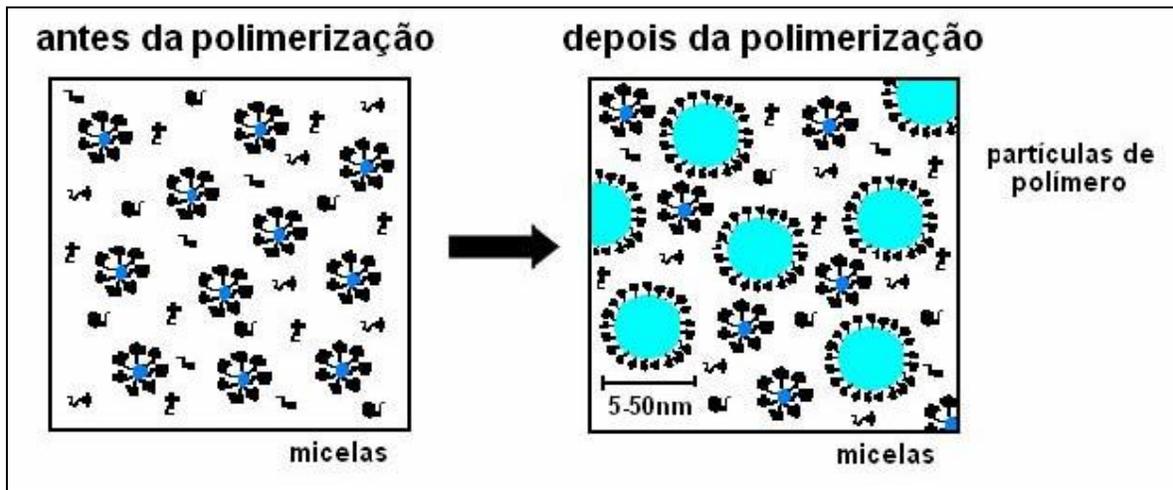


Figura 2. Polimerização em microemulsão (adaptado de CORTINA, 2007).

3.3 Polimerização em miniemulsão

Na miniemulsão, as gotículas de monômero são estabilizadas pelo surfactante. Devido à relativa solubilidade do monômero no meio aquoso, ocorre difusão do monômero dessas gotículas para o meio aquoso. Na presença de radicais livres em solução aquosa, radicais em crescimento são formados nessa fase. À medida que crescem, a solubilidade desses radicais em crescimento na fase aquosa diminui. Por difusão esses radicais em crescimento se aproximam das gotículas de monômero onde são adsorvidos e eventualmente nucleiam essas partículas. A gotícula de monômero passa a ser, portanto o local de propagação da polimerização, o látex. Essa é a principal característica da polimerização a partir de miniemulsão.

O tamanho das gotículas depende do tipo e da quantidade de surfactante usado no sistema específico, da solubilidade das gotículas na fase dispersa. Ainda depende de dois fatores termodinâmicos: da taxa de dissolução das gotículas pequenas e da taxa de crescimento das outras gotículas. Cada gotícula nucleada comporta-se como um reator independente e pode ser identificada como um “nano reator” com um tamanho na escala de 30 - 500 nm (LANDFESTER, 2001).

A miniemulsão não é termodinamicamente estável como a micro-emulsão e a emulsão convencional, mas é cineticamente estabilizada com o uso de um agente hidrófobo que aumenta a barreira para difusão do monômero para o meio aquoso e dificulta a separação de fases.

No método de cisão, trabalho cisalhante é aplicado aos fluidos heterogêneos contendo surfactantes, resultando em uma miniemulsão termodinamicamente instável, onde a DSD é controlada pela ação da pressão de Young-Laplace P_{YL} dada pela Equação 1 (TAUER, 1995)

$$P_{YL} = 2\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

Na qual: γ = tensão interfacial;

R_1, R_2 = são os raios de curvatura da gotícula.

Quanto menores os raios R_1 e R_2 de curvatura da gotícula, maior será P_{YL} , que será reduzida com o uso de surfactante pela diminuição em γ .

A pressão osmótica π é dada pela equação 2 :

$$\pi = (\alpha(n - 1))MRT \quad (2)$$

na qual: α = é o grau de dissociação da espécie;

n = número de moles de espécies formadas na dissociação;

M = massa molar;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta.

A diferença entre P_{YL} e a pressão osmótica ($P_{YL} - \pi$) provoca um fluxo líquido por difusão das gotículas menores para as gotículas maiores, chamada de

difusão degenerativa de Ostwald. Essa degradação é tanto mais rápida quanto menor o D_p das gotículas de monômero obtidas (ELISEEVA, 1980).

A taxa de degradação é diretamente proporcional à fração volumétrica das partículas e, portanto, à taxa de crescimento das gotículas maiores e à taxa de dissolução das gotículas menores (VIJAYENDRAN, 1979). A DSD resultante segue a função distribuição da dinâmica de Lifshitz-Slezov (DAUBERT et al, 1998).

O uso de um agente hidrófobo para a estabilização de nano gotículas foi primeiramente sugerido por Vijayendran (1979) quando do estudo de estabilização de aerossóis. A condição geral para o volume médio da gotícula inicial que garante sua estabilidade, mesmo quando a polidispersividade volumétrica (D_v/D_n), onde D_v é o diâmetro médio de partícula e D_n é o diâmetro numérico de partícula, é alta, foi derivada por Zhu (1996), onde a condição de metaestabilidade é dependente da competição entre P_{YL} e π .

A adição do agente hidrófobo reduz a solubilidade, do monômero na água, devido ao aumento da fração molar do agente hidrófobo na gotícula quando da perda de monômero pelas gotículas menores e diminui essa fração nas gotículas maiores. Aumentando, portanto a pressão osmótica das gotículas menores em relação às maiores. O processo continua até que o equilíbrio seja atingido, pois dentro dessa dinâmica não há como a degradação por difusão molecular levar ao desaparecimento das gotículas. Essa interpretação mecanicista é compatível a interpretação termodinâmica onde a diferença de potencial químico entre as gotículas estabilizadas pelo agente hidrófobo tende a ser minimizada. (LANDFESTER, 2001 e TAUER, 1995)

O desaparecimento das gotículas menores poderá ocorrer, entretanto, por coalescência por colisão. O tratamento desse problema é feito pela aplicação dos princípios de estabilização coloidal, com a adição de surfactante apropriado, quer pelo mecanismo eletrostático com surfactantes iônicos quer pelo impedimento estérico.

A aplicação de trabalho sobre os fluidos heterogêneos é feita através da agitação simples utilizando impelidor tipo turbina ou de lâminas uniformemente espaçadas, por dispositivos do tipo rotor – estator e micro fluidizadores, ou ainda por aplicação de ultra-som, como mostrado no esquema da Figura 3.

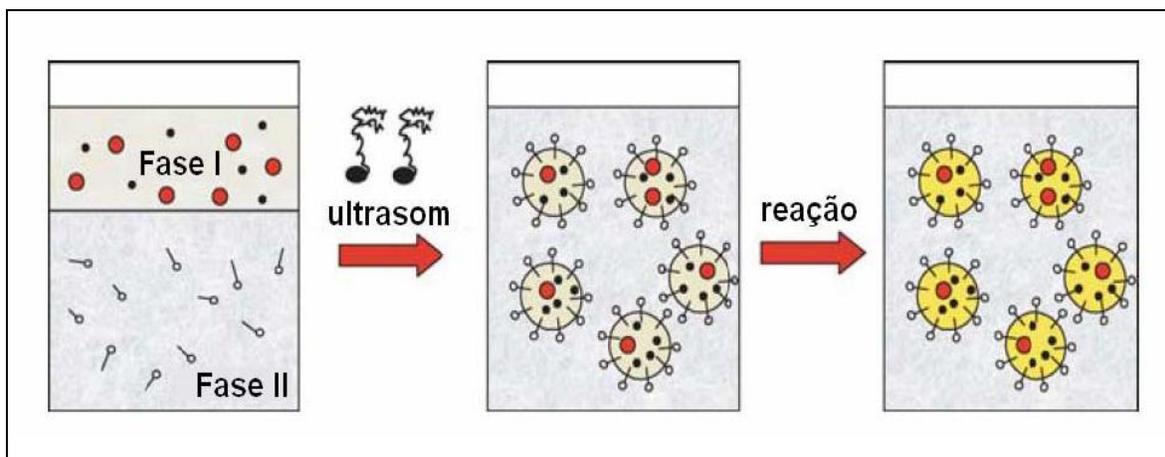


Figura 3. Polimerização a partir de miniemulsão (LANDFESTER, 2001).

Muitos agentes hidrófobos podem ser utilizados na formulação de uma miniemulsão, como alcanos com diferentes comprimentos de cadeia, comonômeros, corantes, agentes de transmissão de cadeias, iniciadores, plastificantes, silanos, siloxanos, isocianatos, poliéster, alcanos fluorados e alcoóis de cadeias longas (LANDFESTER, 2001).

Além da necessidade de minimização da degradação por difusão e de coalescência por colisão na obtenção de miniemulsões cineticamente estáveis, é necessário minimizar formação de dispersão e a inversão de fases.

A dispersão leva a uma fase enriquecida com os monômeros e a outra enriquecida com água. Dependendo da massa específica poderá ocorrer sedimentação ou flotação, ambos os mecanismos são macroscópicos e não conduzem a coalescência das fases dispersas.

A velocidade terminal em regime laminar (v_{PS}) na separação de fases depende da diferença das massas específicas entre a fase dispersa (ρ_d) e a fase contínua (ρ_c), do diâmetro da gotícula (D_d), da relação entre o tamanho médio de gotícula e viscosidade da fase contígua (η_c) e da aceleração da gravidade (g), Equação 3:

$$V_{ps} = (\rho_d - \rho_c) \frac{D_d^2 g}{18\eta_c} \quad (3)$$

Portanto, se D_d for maior que $1\mu\text{m}$, a sedimentação e a flotação podem ocorrer se $\rho_d > \rho_c$ e $\rho_d < \rho_c$ respectivamente. Se o tamanho da partícula for menor que $1\mu\text{m}$, sendo a água a fase contínua, então o movimento Browniano é suficiente para manter as gotículas quase uniformemente distribuídas pela emulsão.

Na inversão de fases a fase contínua torna-se fase dispersa e vice-versa. Isto é normalmente observado no caso de tensoativos poliméricos com agrupamento que possuem temperatura de solução crítica. Exemplos desses tensoativos são o estireno e os acrilatos.

O aumento da temperatura leva a uma diminuição do balanço hidrofílico-hipofílico (HLB) promovendo a estabilização de “água em óleo” em vez de “óleo em água”. A inversão de fases ocorre dependendo da polaridade da fase orgânica, do tipo de eletrólito e de sua concentração. A estabilidade das miniemulsões depende do tamanho de gotícula, da presença de forças eletrostáticas, e/ou forças estéreas, e/ou forças de repulsão eletrostáticas e da viscosidade de ambas as fases e da temperatura.

3.4 Diferenças entre polimerização em emulsão convencional, mini, microemulsão e polimerização em suspensão.

O que define a miniemulsão é o mecanismo de sua formação e não a ordem de grandeza do D_p e sua DSD.

As microemulsões são termodinamicamente estáveis e se formam espontaneamente quando grandes concentrações de surfactante(s) são usadas, de forma que a tensão interfacial seja muito baixa, o que leva a completa cobertura da superfície interfacial das gotículas pelo surfactante.

As miniemulsões são criticamente estáveis do ponto de vista coloidal e necessitam de grande quantidade de trabalho adicionado irreversivelmente através de força de cisalhamento, para que o estado pseudo estacionário seja obtido.

A polimerização a partir de microemulsões é iniciada num sistema termodinamicamente estável. Como a iniciação não pode ocorrer ao mesmo tempo em todas as micelas, a propagação ocorre somente em algumas micelas. Isso desloca o sistema do equilíbrio termodinâmico e leva ao aumento do D_p nas micelas nucleadas enquanto o D_p nas não nucleadas não aumenta, levando ao aumento da polidispersividade. (BECHTHOLD e LANDFESTER , 2000).

Nas emulsões convencionais inicialmente estão presentes gotas de monômero de grande D_p e micelas de surfactante inchadas, ou não, de monômero. Na fase aquosa os iniciadores solúveis formam radicais livres que se adicionam aos monômeros relativamente pouco solúveis nessa fase, formando radicais em crescimento, até que esses radicais oligoméricos se tornem suficientemente hidrófobos para poderem entrar nas micelas tanto nas não nucleadas como nas já nucleadas. No decorrer do processo os monômeros têm que difundir das gotas para as micelas, nucleadas ou não, para permitir o progresso da polimerização até que esses reservatórios externos de monômeros

sejam esgotados. Com o aumento da conversão há o aumento da área interfacial e portanto da tensão superficial. Partículas poliméricas a partir de 100 nm são obtidas.

Na polimerização a partir da emulsão convencional o Dp e a DSD são funções do processo cinético, dependendo da temperatura, concentração de iniciador e taxa de nucleação. Além disso, na emulsão convencional o Dp final da partícula depende de sua estabilidade coloidal.

Já na polimerização a partir de miniemulsão o Dp e a DSD não depende dos fatores que afetam o processo cinético. A partícula de polímero corresponde à gotícula de monômero, sendo o Dp da partícula determinado pelo Dp das gotículas de monômero obtidas no processo de preparação da miniemulsão, ou seja, o Dp da partícula polimérica depende do Dp da gotícula meta estável e não do processo de polimerização. O depósito de monômero encontra-se no mesmo local da polimerização, ao contrário da emulsão convencional onde os depósitos de monômeros estão separados dos locais de polimerização e, portanto, o processo de polimerização depende da transferência de massa por difusão dos depósitos de monômero para o látex.

Na polimerização em suspensão parte-se de gotas de monômeros com Dp da ordem de 1 μm até 1 mm, sendo que a nucleação ocorre predominantemente nas gotas, a semelhança do que ocorre na miniemulsão. Cada gota será uma partícula de sítio da polimerização, funcionando como um reator isolado. Porém, diferentemente dos nano reatores na miniemulsão, o número médio de radicais por partícula, \bar{n} , no decorrer da polimerização em suspensão é muito alto ($10^2 - 10^6$) (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000), e devido ao Dp o valor de $P_{VL} - \pi$ é baixo e a taxa de degradação por difusão molecular é muito menor que no caso da miniemulsão.

3.5 Componentes do sistema de miniemulsão

3.5.1 Meio dispersivo

O meio dispersivo aquoso irá auxiliar a dissipação do calor de reação tanto pelo calor específico como pela viscosidade na transferência de calor e será inerte na polimerização.

A polimerização a partir de uma emulsão aquosa é um meio de baixo custo e de alta disponibilidade. Impurezas de caráter inorgânico na água podem apresentar variabilidade sazonal e efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada. Por outro lado, a presença de gases dissolvidos, principalmente o oxigênio podem reagir preferencialmente com os radicais livres, retardando a polimerização (MARINANGELO, 2004). Para minimizar esses efeitos, neste trabalho foi utilizada água destilada deionizada degaseificada.

3.5.2 Monômero

A reatividade do monômero e sua estrutura molecular são as principais características a serem observadas em sua seleção. A estrutura molecular irá determinar as propriedades físicas do polímero. Dependendo das propriedades desejadas do polímero pode ser necessário o uso de mais de um monômero, onde a razão de reatividade tem uma grande influência no tipo de copolímero a ser obtido.

Quando o meio dispersivo é a água, os monômeros a serem usados devem ser pouco solúveis, para permitir a formação de emulsão.

3.5.3 Iniciador

Os iniciadores são fontes de radicais livres na reação, e podem ser térmico, redox ou fotoquímico.

O iniciador térmico ao ser aquecido acima de uma temperatura característica o iniciador dissocia-se formando uma partícula de radical livre. Essa

espécie tem baixo tempo médio de vida ligando-se rapidamente a uma molécula de monômero presente na fase aquosa que se propaga adicionando novas moléculas de monômero à cadeia. Os sais de peroxissulfato por serem solúveis em água são comumente usados.

3.5.4 Surfactante

O surfactante é responsável pela redução da tensão interfacial entre o monômero e a água, com isso reduzindo o valor da diferença de pressão de Young-Laplace, ΔP_{YL} , tornando a gotícula metaestável na miniemulsão, pela estabilização das gotículas do monômero. No estágio de crescimento das partículas poliméricas inchadas por monômero, esse látex será estabilizado pela presença do surfactante, contribuindo para a repulsão entre as gotículas estabilizadas, evitando o seu coalescimento.

Surfactantes aniônicos, não-iônicos e anfóteros, assim como partículas inorgânicas e surfactantes de Pickering, podem ser surfactantes adequados para polimerização em emulsão. Em miniemulsão os surfactantes mais usuais são os aniônicos, formados por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica negativamente carregada.

3.6 Termodinâmica da formação de interfaces e sua relação com a polimerização em miniemulsões.

Para que ocorra a formação de uma interface estável, a variação de energia livre de formação deve ser negativa, sendo tal comportamento dado pela equação de Gibbs – Helmholtz na forma especial apresentada na Equação 7:

$$U^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s \quad (7)$$

na qual: U^s = Energia de superfície;

σ = tensão superficial;

T = temperatura absoluta.

Do ponto de vista termodinâmico, apenas as micro-emulsões são estáveis, pois a formação de sua interface segue outras leis. Uma interface pode ser considerada estável se sua estrutura não varia no tempo e não depende do modo de preparação. Porém se uma interface não tem sua estrutura alterada significativamente por um longo tempo pode-se ter uma pseudo-estabilidade; nesse caso a interface é dita cineticamente estável. A preparação de emulsão convencional e mini-emulsão exigem aplicação de trabalho para a formação da interface óleo – água. À composição e pressão constantes a variação de energia livre de Gibbs para a formação da interface é dada pela equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

A variação de entalpia, ΔH , pode ser tomada como a energia coercitiva de cada uma das fases, ou seja, a variação de energia interna no processo de

expansão da área interfacial correspondente ao trabalho necessário para essa expansão e ao calor dissipado nesse processo, contanto que a variação de volume possa ser desprezada. O aumento da desordem na formação da miniemulsão favorece a estabilidade, ΔS aumenta. A dissipação de calor no processo de emulsificação leva ao aumento da temperatura nesse processo.

$$\Delta H \Big|_{V,P,c} = \Delta U = W + Q \quad (9)$$

O trabalho, W , aplicado no processo se presta ao aumento da área da interface ΔA e pode ser calculado por:

$$W|_r = \sigma \Delta A \quad (10)$$

W corresponde à variação de energia livre da interface, e é o trabalho reversível adicionado permanentemente ao sistema durante o processo de emulsificação. Isso deixa a estabilidade do sistema vulnerável ao processo de coalescência que provoca a redução da área interfacial. A única forma de estabilizar o sistema termodinamicamente é levar a tensão superficial, σ , a assumir valores infinitamente próximos de zero. Na região interfacial onde as fases se encontram, a tensão interfacial γ deve estar relacionada com a tensão superficial σ de cada uma das fases, onde γ_o é a tensão interfacial da fase orgânica e γ_w a tensão interfacial da fase aquosa. A expressão da Equação 11 leva em conta os efeitos de dispersão e polaridade para o meio contínuo aquoso e toma a forma da Equação 12 que só é válida se não há uma forte interação entre o monômero e a água. (TAUER, 1995)

$$\sigma = \gamma_o + \gamma_w - 2(\gamma_w^d \gamma_o^d)^{1/2} - 2(\gamma_w^p \gamma_o^p)^{1/2} \quad (11)$$

$$\sigma \cong 72,8 + \gamma_o - [9,4 - 4,7 X_o^p + 14,2 X_o^{p1/2}] \gamma_o^{1/2} \quad (12)$$

Para o MMA, $\gamma_o = 24,2$ mN/m, $\sigma = 13,5$ mN/m e $S_w = 0,64$ Molar (solubilidade em água) e para o EMA $\gamma_o = 24,7$ mN/m $\sigma = 22,5$ mN/m e $S_w = 0,15$ Molar, observa-se que o valor de tensão interfacial não se altera muito apesar das grandes diferenças na tensão superficial e na sua solubilidade em água. (TAUER, 1995)

Tanto a Equação 11 como a 12 permitem avaliar que a tensão superficial pode ser alterada com a adição de um componente orgânico como um álcool de cadeia longa o que permite abaixar de a tensão interfacial em água de 72,8 para valores próximos a 30 mN/m. A adição de alcoóis é usada na obtenção de emulsões com grande Dp e com DSD monodispersas.

Para o poli metacrilato de metila (PMMA) $\gamma_p = 41,1$ mN/m e $\sigma = 26,0$ mN/m e para o poli metacrilato de etila (PEMA) $\gamma_p = 31,1$ mN/m e $\sigma = 36,7$ mN/m, o que

demonstra o aumento significativo da tensão interfacial e superficial da gotícula de monômero nucleada na polimerização em miniemulsão.

3.7 Cinética de polimerização em miniemulsão

3.7.1 Cinética de polimerização

3.7.1.1 Nucleação

O mecanismo de nucleação mais aceito na polimerização a partir de miniemulsão é a nucleação na fase contínua, onde o monômero levemente solúvel em água é iniciado pelo radical livre do iniciador solúvel em água. O radical livre em crescimento, à medida que sua massa molecular aumenta sua solubilidade no meio diminui e alguma estabilização por surfactante ocorre. Esse se difunde para junto da gotícula de monômero metaestável adsorvendo-se na sua camada dupla. A nucleação pode ocorrer tanto na camada dupla como na sua periferia interna. O radical livre da decomposição do iniciador solúvel na fase contínua se difunde para a gotícula metaestável de monômero que após ser adsorvido dá início a nucleação da gotícula. (TAUER, 1995, BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000).

Dado ao caráter aleatório da taxa de nucleação das gotículas de monômero e a distribuição de diâmetro dessas gotículas, todas são nucleadas e portanto a concentração volumétrica do número de partículas N_p permanece constante durante o curso da polimerização assim como o número radicais por gotículas nucleadas \bar{n} . Se aceita que o principal mecanismo de nucleação é nas gotículas porém a importância relativa da iniciação na fase contínua ainda não é clara (LANDFESTER, 2001).

3.7.1.2 Cinética de nucleação e propagação

Dos estudos de Belchtholde de Landfester, 2000, sobre a influência da concentração inicial de iniciador, na evolução do D_p ao longo da polimerização em miniemulsão, é possível se concluir que quando o efeito da concentração de iniciador é baixo, o mecanismo de nucleação nas gotas de monômeros é predominante, e nesse caso a taxa global de reação só depende de N_p e do D_p de monômeros presentes antes da nucleação.

Antonietti e Landfester, 2002, estudaram a polimerização em miniemulsão aquosa de estireno, com surfactante catiônico e iniciador solúvel em água e verificaram que a taxa de polimerização, determinada calorimetricamente, R_p em função do tempo de polimerização, não apresentou o estágio característico onde a R_p se mantém praticamente constante, o que aponta para o fato de que essa taxa não depende da transferência de massa do monômero, que também não se mostrou determinante em nenhum dos outros estágios de polimerização.

Assim que a temperatura de decomposição do iniciador é atingida num processo isotérmico, observa-se o aumento rápido da taxa R_p , que em seguida é reduzido até atingir seu valor máximo. Esse primeiro estágio corresponde a nucleação de cada uma das gotículas de monômero formadas durante a preparação da miniemulsão.

A curva de conversão calorimétrica, mostrada na Figura 4, indica que esse estágio corresponde a menos de 10% de conversão o que ocorre em cerca de 10 minutos de reação. O que é um tempo surpreendentemente logo se o radical gerado pela decomposição do peróxido sulfato de potássio fosse o responsável direto pela nucleação das gotículas. Esse iniciador é altamente hidrofílico com sua água de hidratação não pode penetrar diretamente a gotícula de monômero altamente hidrofóbico.

A semelhança do que ocorre na polimerização a partir da emulsão convencional a o radical livre da decomposição do iniciador solúvel em água deve se adicionar a monômeros dissolvidos molecularmente na fase contínua iniciando

a propagação nessa fase até que esse radical em crescimento seja suficientemente hidrófobo para se transferir para a fase hidrófoba das gotículas de monômeros (TAUER e KUHN, 1995). Esse processo fica mais evidente num gráfico de R_p em função do \bar{n} onde se observa que a taxa de aumento desse último é muito baixa até atingir o valor de 0,5, o que significa uma baixa taxa de nucleação nesse estágio, ou seja que o fluxo de radicais em crescimento através da interface monômero – água é lento, como mostrado na Figura 5.

Após esse estágio o número de radicais por gotícula de monômero permanece constante e a taxa de propagação passa a decrescer exponencialmente semelhantemente ao que ocorre na polimerização a partir de emulsões convencional ou de suspensões. O fato de \bar{n} ser aproximadamente constante nesse segundo estágio está em acordo ao mecanismo de nucleação clássica para a polimerização a partir da emulsão convencional, para um D_p característico de miniemulsão.

Mais além desse estágio observa-se uma redução acelerada da taxa de propagação e a aceleração no número médio de gotículas nucleadas, devido a aumento da viscosidade aparente do meio, efeito *Trommsdorf-Norris* (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

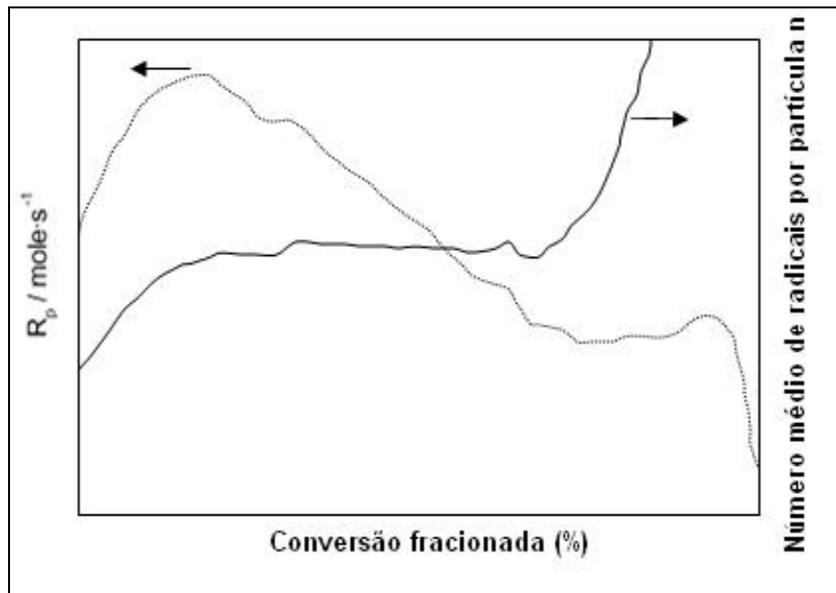


Figura 4. Curva calorimétrica típica de uma miniemulsão (estireno, hexadecano, KPS como iniciador) (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

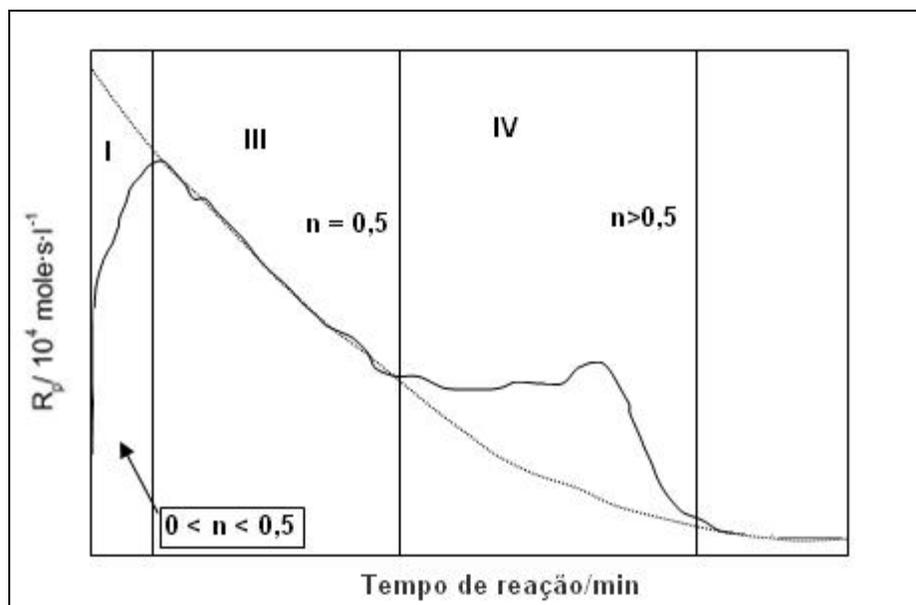


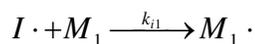
Figura 5. Evolução do número médio de radicais por partícula durante uma típica miniemulsão usando estireno e KPS como iniciador (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

3.8 Copolimerização

Com primeira tentativa para atender a demanda de empresas com necessidades específicas quanto às propriedades do material a ser obtido assim como na facilidade na purificação do polímero obtido, simplicidade técnica do processo e uso de matérias prima nacionais, optou-se pela copolimerização entre metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de etila (EMA) a partir de miniemulsão aquosa

A cinética de copolimerização em emulsão ocorre via radical livre, sendo a seguir apresentadas as etapas de copolimerização em emulsão dos monômeros M_1 e M_2 (ODIAN, 2004), onde as constantes de reatividade k_{ij} , ficam definidas pelas Equações 10 a 24:

Iniciação:



(11)



Propagação:



Término da reação por Combinação:



Término da reação por Desproporcionamento:



A incorporação dos monômeros em copolímeros é função dos valores da razão de reatividade, no caso de dois monômeros M_1 e M_2 , é definida pelas Equações 25 e 26 (ODIAN, 2004).

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (25)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (26)$$

O produto das razões de reatividade dá a reatividade relativa entre os comonômeros na copolimerização, pois é a relação entre as constantes da taxa de homo polimerização e as constantes da taxa de copolimerização, de acordo com a Equação 27:

$$r = r_1 * r_2 \tag{27}$$

Se $r=1$ a tendência de formação de homopolímeros é a mesma da de formação de copolímeros, nesse caso o copolímero obtido será aleatório. No caso em que a reatividade relativa $r>1$, significa que há maior tendência na formação de homopolímeros do que copolímeros, se $r_1>r_2$ a reação irá produzir copolímeros em bloco, se r_1 ou $r_2 \gg 1$ a reação produzirá homopolímeros preferencialmente. Se $r \approx 0$ ou $r_1 \approx r_2$ ocorrerá a formação de um copolímeros alternados (ODIAN, 2001).

Os monômeros escolhidos para a copolimerização em miniemulsão, MMA e EMA possuem razões de reatividade de 1,09 e 0,98 respectivamente (TROCHMANN, 2008), e, portanto, se espera a obtenção de um copolímero com propriedades intermediárias dos respectivos homopolímeros.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

Foram utilizadas as seguintes substâncias para a reação de copolimerização a partir de uma miniemulsão:

- Água destilada, deionizada e degaseificada;
- Metacrilato de metila (MMA, monômero contendo 40ppm de inibidor hidroquinona) fornecido pela Proquigel Industrial;
- Metacrilato de etila (EMA, monômero contendo 50ppm de inibidor hidroquinona de metila e etila), fornecido pela Proquigel Industrial;
- Peroxissulfato de Potássio ($K_2S_2O_8$, termo iniciador) (KPS). Solubilidade em água 4,7g/100ml a 25°C, fornecido pela Aldrich;
- Peroxissulfato de Amônio ($(NH_3)_2S_2O_8$, termo iniciador) (APS). Solubilidade em água 80g/100ml a 25°C, fornecido pela Oswaldo Cruz Química;
- Nonilfenol 9-etoxilado sulfatado (Hostapal BVQ-9, surfactante aniônico) fornecido pela Clariant;
- n-Decano, 99%, hidrófobo, fornecido pela Sigma;
- Hidroquinona, 99%, (HQ, agente de terminação) fornecido pela Synth;

- Acetona, 99% para inversão de fase, ornecido pela Synth.

Os monômeros foram previamente purificados em uma coluna contendo removedor de inibidor 306312, fornecido pela Aldrich, para remoção de HQ e MEHQ.

4.1.2 Equipamentos

O equipamento experimental utilizado para as reações de copolimerização em miniemulsão está mostrado na Figura 6, consistindo em:

- Agitador magnético, com barra de agitação de revestida de teflon, e aquecedor com controle de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$;
- Banho de glicerina;
- Reator de vidro tipo balão de 500 mL, com quatro bocas;
- Termômetro de mercúrio de 50 a 90 $^\circ\text{C}$;
- Seringas de vidro para adição e retirada de amostras;
- Condensador de vidro acoplado a banho ultratermostático com controle de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$;

Equipamentos auxiliares:

- Balança analítica Denver Instruments APX-200, de 200 g, com precisão de $\pm 0,1$ mg;
- Estufa Nova Ética com temperatura variável de 30 a 80 $^\circ\text{C}$, com controle de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$;
- Aparelho de ultra-som Thornton T7.



Figura 6. Equipamento experimental para copolimerização em miniemulsão

4.2 Métodos

Foram realizadas reações de copolimerização em miniemulsão em processos semicontínuos e em batelada para analisar a influência dos diferentes processos, da temperatura e do uso de agente hidrófobo na conversão global da copolimerização em miniemulsão, cinética de reação, D_p e DSD, bem como em diversas propriedades do copolímero formado, tais como T_g e T_f .

4.2.1 Reações em batelada de copolimerização a partir de miniemulsão

A pré-emulsão com MMA e EMA foi preparada dissolvendo-se o surfactante em água destilada, deionizada e degaseificada, onde em seguida foram misturados mecanicamente os monômeros.

Toda a pré-emulsão foi adicionada ao reator e esperou-se que a temperatura interna chegasse à temperatura desejada. Foram realizados experimentos a 50, 60 e 80 °C. Após a estabilização da temperatura, foi adicionada à reação, a mistura de iniciadores 50-50% de KPS e APS. Os iniciadores foram escolhidos devido ao ASP ser mais solúvel em meio aquoso e haverá primeiramente a formação desses radicais. Posteriormente haverá dissociação e formação dos radicais de KPS dando seguimento à reação.

Foram retiradas amostras em intervalos pré-definidos para a determinação dos sólidos totais via gravimetria.

Após 5 horas de reação, tempo para que a reação alcance determinada percentagem de conversão, foi adicionado HQ para término da reação.

A composição em massa dos componentes da reação está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações mássicas dos componentes na reação de copolimerização em miniemulsão.

Componentes	Percentagem (%), (m/m)
Água destilada degaseificada	70,76
Hostapal BVQ-9	7,00
MMA	10,81
EMA	11,36
KPS/APS	0,07

4.2.2 Reações em processo semicontínuo de copolimerização a partir miniemulsão

A pré-emulsão com MMA e EMA foi preparada como no item 5.3.1 acima, sendo que 40% (m/m) foram utilizados como carga no reator. Após o equilíbrio da temperatura desejada, a mistura de iniciadores foi adicionada ao meio reacional sendo o restante da pré-emulsão adicionado ao longo da reação, a intervalos pré-definidos.

Foram retiradas amostras em intervalos pré-definidos para a determinação dos sólidos totais via gravimetria.

Após 5 horas de reação, foi adicionado HQ para término da reação.

A composição global da miniemulsão é a mesma utilizada no experimento em batelada da Tabela 1.

4.2.3 Reações semicontínuas de copolimerização em miniemulsão com adição de hidrófobo

Como descrito anteriormente, para que realmente tenhamos uma reação de polimerização em miniemulsão, certos fatores devem ser minimizados, como a coalescência por colisão e a degradação por difusão. Estes fatores são minimizados com a utilização de quantidades adequadas de surfactante, de acordo com a composição do sistema.

A reação com adição do hidrófobo ocorreu da mesma forma que a reação semi-contínua e a composição em massa dos componentes da reação está descrita na Tabela 2. A pré-emulsão preparada como descrito no item 4.2.1, com a adição do hidrófobo após a adição dos monômeros, sendo em seguida agitada em um ultra-som por 15 minutos, para a melhor formação das gotículas.

Tabela 2. Concentrações (m/m) dos componentes na reação de copolimerização em miniemulsão com adição de hidrófobo.

Componentes	Porcentagem (%)
Água destilada degaseificada	68,06
Hostapal BVQ-9	7,00
MMA	10,81
EMA	11,36
KPS/APS	0,07
n-Decano	2,70

4.2.4 Obtenção e purificação do copolímero

Após a obtenção do copolímero, o material obtido foi separado e purificado para caracterizações futuras.

Para a obtenção do copolímero sólido, a emulsão final foi precipitada em acetona por inversão de fases, sendo então o precipitado separado, seco à temperatura ambiente e triturado.

Para purificação, o material triturado foi lavado com água destilada à temperatura de 95 °C, e filtrado a vácuo. Este procedimento foi repetido até que todo o surfactante fosse retirado do copolímero (ausência visual de espuma). Por fim, o material foi novamente seco e triturado à baixa temperatura (5°C aproximadamente).

4.2.5 Análise gravimétrica

Em uma análise gravimétrica utiliza-se uma seqüência de operações com o objetivo de determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra, por pesagem direta deste elemento puro ou de seu derivado de composição conhecida e bem definida.

As principais vantagens da análise gravimétrica são: as operações utilizadas são de fácil execução e os equipamentos utilizados são simples e de baixo custo. A maior desvantagem da análise gravimétrica é o tempo necessário para sua execução o qual, geralmente, é muito longo (BACCAN et al., 2001).

A análise gravimétrica foi realizada para a determinação da cinética e da conversão global da reação de copolimerização em miniemulsão.

A análise gravimétrica foi realizada ao longo do experimento, onde amostras do meio reacional foram sendo retiradas a intervalos de 10 minutos até o final da reação, sendo colocadas em cadinhos de alumínio previamente pesados, nos quais também foi adicionada solução aquosa de hidroquinona a 1% (m/m).

Todas as amostras foram pesadas, ficando reservadas em um dessecador até o final da reação, sendo então levadas à estufa a 80°C por 15 horas. Após este período foram resfriadas em um dessecador e novamente pesadas para o cálculo da conversão global de polimerização.

Para o cálculo da conversão mássica global foram utilizados os parâmetros calculados respectivamente pelas Equações de 28 a 35, para cada amostra retirada ao longo da reação, apresentados nos itens de **a** a **h**:

a. percentagem de sólidos totais (%ST)

$$\%ST = \frac{(CS - CV)}{(CE - CH)} \times 100 \quad (28)$$

na qual: CS = cadinho seco;

CV = cadinho vazio;

CE = cadinho com emulsão;

CH = cadinho com emulsão e hidroquinona.

b. sólidos não polimerizáveis (SNP)

$$SNP = \frac{SNP_{i-1} + C \times SNP_0}{100} \quad (29)$$

na qual: SNP_{i-1} = sólidos não polimerizáveis da amostra anterior;

C = carga de pré-emulsão adicionada;

SNP_0 = sólidos não polimerizáveis iniciais.

c. massa total (MT)

$$MT = MT_{i-1} + C \quad (30)$$

na qual: MT_{i-1} = massa total da amostra anterior.

d. percentagem de sólidos não polimerizáveis (%SNP),

$$\%SNP = \frac{SNP_i}{MT_i} \times 100 \quad (31)$$

na qual: SNP_i = sólidos não polimerizáveis da amostra;

MT_i = massa total da amostra.

e. percentagem de polímero (%P),

$$P\% = \%ST - \%SNP \quad (32)$$

f. massa de monômero (MM),

$$MM = MM_o - MM_{i-1} \times \frac{(1 - \%P_{i-1})}{100} + C \times \frac{MM_o}{100} \quad (33)$$

na qual: MM_o = massa de monômero inicial;

MM_{i-1} = massa de monômero da amostra anterior;

$\%P_i$ = percentagem de polímero da amostra.

g. percentagem de massa de monômero (%MM)

$$\%MM = \frac{MM_i}{MT_i} \quad (34)$$

Na qual: MM_i = massa de monômero da amostra.

h. percentagem de conversão global (%CG)

$$\%CG = \frac{\%P_i}{\%MM_i} \quad (35)$$

4.2.6 Distribuição do tamanho e diâmetro médio de partículas

Para a determinação da curva de distribuição de tamanho das partículas formadas na reação de copolimerização em mini emulsão (DSD) e do seu diâmetro médio (D_p), utilizou-se de técnica analítica baseada na teoria Mie que descreve a medida de tamanho de partícula por esferas homogêneas de tamanho arbitrário. Para partículas não esféricas, a Teoria Mie considera o diâmetro esférico equivalente por volume-peso. É necessário que se saiba o índice de refração da partícula. Essa teoria não tem limitação quanto ao tamanho de partícula a ser medido. Assim sendo, atualmente, essa teoria é a mais rigorosa, gerando resultados bem próximos à realidade (WAGNER e ARANHA, 2007). Conhecendo-se o tamanho e outros detalhes sobre a estrutura das partículas, é possível prever com precisão a forma como elas irão espalhar a luz. Cada tamanho de partícula terá seu próprio espalhamento de luz padrão característico.

A curva de distribuição de tamanho das partículas é a ferramenta usada para auxiliar o ajuste dos parâmetros da reação, de modo a obter o tamanho médio de partícula desejado, que no caso de miniemulsões, se encontra na faixa de 30 a 500 nm.

As análises foram realizadas em Espectrômetro de Espalhamento de Laser (Malvern Masterziser S S-MAM 5005), pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp

As análises foram realizadas ao longo e ao final da reação de copolimerização em miniemulsão.

4.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica, onde a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. (MACHADO e MATOS, 2004).

A análise de DSC foi utilizada para a obtenção de certas propriedades do copolímero, já que algumas transições poliméricas podem ser verificadas na análise de DSC como, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e capacidade calorífica dos materiais.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas, no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp no equipamento DSC TA Instruments, modelo 2920.

Foi realizado aquecimento inicial da amostra de 25 °C até 250 °C, resfriando-se em seguida até - 80°C, seguindo-se novo aquecimento a 250 °C. Foi adotada a rampa de temperatura de 10°C /min. Foram submetidos à análise térmica os homopolímeros poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(metacrilato de etila) (PEMA) sintetizados à 60°C e os copolímeros PMMA-co-PEMA sintetizados a 50°C, 60°C e 80°C.

4.2.8 Cromatografia de Exclusão por Tamanho

A cromatografia de exclusão por tamanho é uma técnica aplicável particularmente a espécies de alto peso molecular, subdividida em cromatografia por filtração em gel e permeação em gel. A primeira esta baseada em solventes aquosos e fases estacionárias hidrofílicas. A segunda esta baseada em solventes orgânicos não-polares e fases estacionárias hidrofóbicas (SKOOG et al, 2002).

A separação ocorre de acordo com o tamanho das moléculas. A eluição das moléculas pequenas é menor, pois passam através do gel. As moléculas grandes apresentam uma maior velocidade de deslocamento eluindo mais rapidamente, promovendo a separação dos componentes de acordo com o peso molecular.

Para a obtenção da curva de distribuição de massa molar de uma amostra polimérica (CANEVAROLO, 2004) a técnica utilizada é a cromatografia por permeação em gel (GPC).

A Análise de GPC foi utilizada para a observação da massa molar media do copolímero obtido a partir da copolimerização em miniemulsão.

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia da Líquida e de Permeação em Gel, no equipamento Viscotek TODA 302 – Triple Detector Array, com detectores de Índice de Refração (IR), Viscosidade (RI) e Laser (LALS).

A análise foi feita seguindo a 30 °C, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente de arraste, injetando-se 100µL de amostras com vazão de 1mL/min durante 40 minutos.

4.2.9 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4.000 e 666 cm^{-1} . Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta de tabelas, de informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação de estruturas por espectroscopia no infravermelho.

A técnica de FT-IR foi utilizada para caracterizar o copolímero em relação as suas funções orgânicas, observando se estas realmente se mantinham após a copolimerização (SILVERSTEIN et al., 1987).

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas, do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp em equipamento Perkin Elmer Spectrum 2000.

As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr, trabalhando-se na frequência de 400 a 4000 cm^{-1} para os polímeros PMMA e PEMA e para o copolímero PMMA-co-PEMA, todos sintetizados a 60 °C.

4.2.10 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma espectrometria de absorção. Sob condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética situada na região de radiofrequência, em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um registro gráfico das frequências

dos picos de absorção versus suas intensidades constitui um espectro de RMN (SILVERSTEIN et al., 1987).

As análises de RMN foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, utilizando o equipamento de 9,4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio), VARIAN, modelo UNIT-Plus, em uma sonda de 10 mm, mantida à temperatura de 298K, utilizando-se CDCl_3 como solvente e TMS como referência interna.

As análises foram realizadas para as amostras do copolímero PMMA-co-PEMA e dos homopolímeros PMMA e PEMA todos previamente purificados e solubilizados em água deuterada (H_2D), com o objetivo de identificar a estrutura molecular do polímero.

5 Resultados e Discussões

5.1 Análise gravimétrica

Pode-se observar na Figura 7, que não foi possível calcular a conversão global da reação em batelada, realizada a 50°C, por gravimetria. Aparentemente a reação de copolimerização para o sistema em batelada, nesta temperatura, não ocorreu

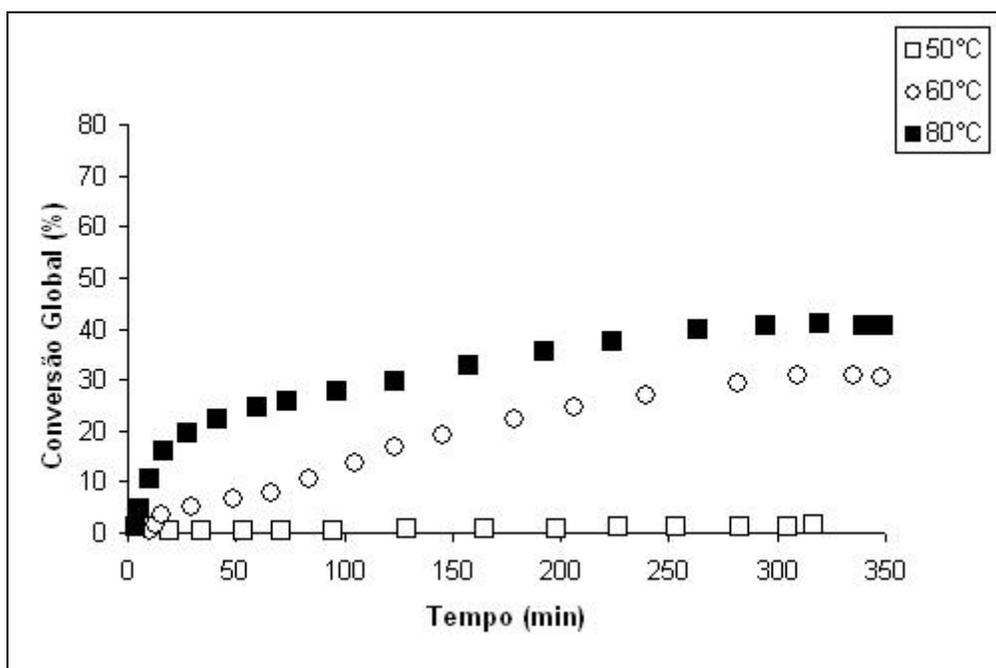


Figura 7. Conversão Global da reação de copolimerização por tempo de reação, para o sistema em batelada.

Para as temperaturas de 60 e 80°C pode-se observar que as taxas de conversão a 15 minutos foram muito próximas e a 60°C diminuiu sensivelmente após esse período, sendo que esta taxa permaneceu a mesma entre 50 e 250 minutos. A 80°C a taxa de conversão diminuiu, porém menos acentuadamente, permanecendo a mesma entre 150 e 300 minutos.

O comportamento apresentado pelas curvas de conversão a 60 e a 80°C, mostradas na Figura 7, está de acordo com o esperado para a polimerização em miniemulsões monoméricas óleo-água, com termo iniciadores solúveis na fase contínua, pelo mecanismo de radicais livres, sendo o mecanismo mais aceito para a polimerização em miniemulsão.

Para uma dada concentração de termo iniciador, quanto maior a temperatura do sistema reativo, maior será a concentração de radicais livres presentes nesse meio e maior será a taxa de entrada de um radical numa gotícula de monômero, ainda não nucleada, o que leva a uma maior taxa de conversão inicial. Com o progresso da reação devido à maior disponibilidade de radicais livres na fase contínua, em relação às gotículas de monômero, a taxa de entrada de radicais numa partícula nucleada aumenta, reduzindo a concentração de gotículas de monômero presente na reação. Após atingir esse estado, se a concentração de radicais livres na fase contínua, for suficientemente alta e tenha decorrido tempo suficiente para que tenha havido a difusão desses radicais até as partículas nucleadas, a entrada de um novo radical livre pode causar a terminação da partícula nucleada; assim o processo passa a ser controlado pela difusão e concentração de radicais livres em solução.

Para a reação de polimerização em miniemulsão em batelada a 50°C, pode-se inferir que aparentemente a concentração de radicais livres no meio não foi suficiente para nem mesmo para iniciar a polimerização; já para as reações que ocorreram a 60 e 80°C, essa concentração de radicais foi suficiente não apenas para iniciar a reação como também para sustentá-la.

Ainda mais, a taxa de conversão à 60°C foi mais lenta que à 80°C, possivelmente devido a menor concentração de radicais livres em solução, para nuclear todas as gotículas.

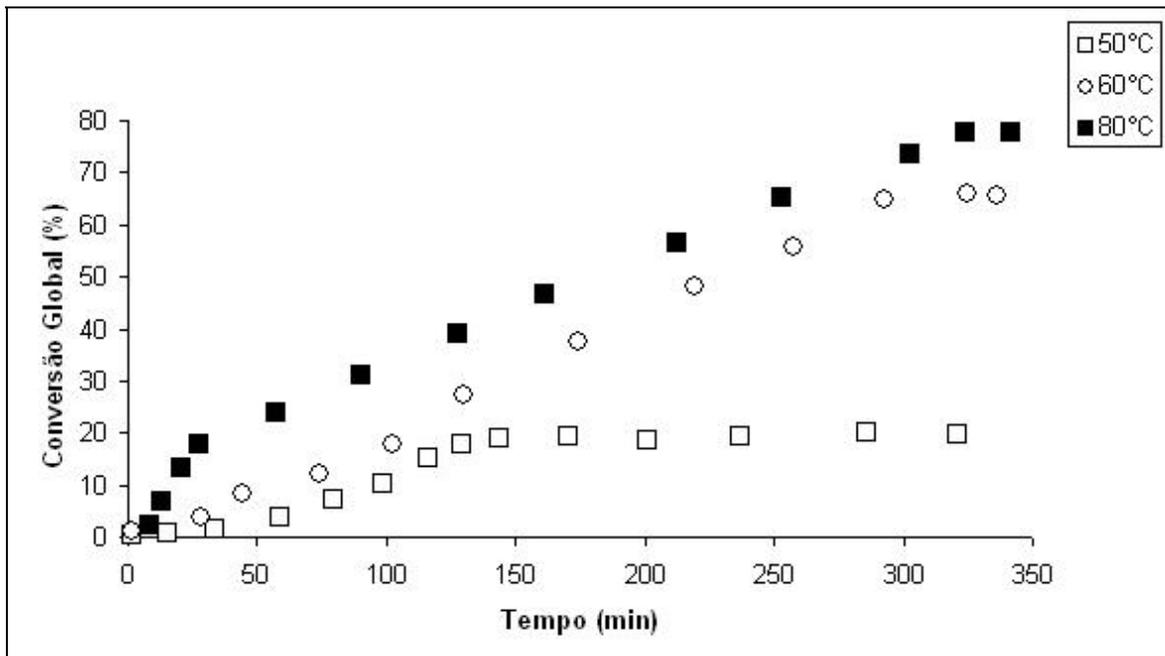


Figura 8. Conversão Global da reação de copolimerização por tempo de reação, para o sistema semicontínuo.

Como pode ser observado na Figura 8, no processo semicontínuo a conversão global a 50°C, embora significativamente mais baixa que as obtidas para as temperaturas de 60 e 80°C, foi mensurável pelo método gravimétrico. Apesar da taxa inicial ser muito baixa, com um atraso de cerca de 30 minutos ela passa a ter uma taxa de conversão comparável à taxa de conversão do processo a 60°C. A taxa de conversão inicial a 80°C foi muito maior que a 60°C no processo semicontínuo e foi maior que a obtida no processo em batelada. Pode-se observar que quanto maior a temperatura de reação, mais tarde se atinge uma conversão constante.

Vale ressaltar que a relação entre as taxas a 80 e a 60°C foi mais pronunciada no processo semicontínuo e que a conversão final do processo semicontínuo foi significativamente maior que no processo em batelada.

As taxas de conversão a 60 e 80°C permaneceram constantes após um período inicial de aceleração, sendo a única diferença o tempo de reação que este período ocorreu, porém ficaram bastante próximas após o final da alimentação da miniemulsão de monômeros, que ocorreu em 150 minutos.

A reação a 50°C não seguiu o comportamento das reações realizadas a 60 e 80°C.

Além das diferenças nas taxas de conversão, a conversão máxima obtida no processo semicontínuo foi significativamente maior que a do processo em batelada, para as duas temperaturas, cerca de 65% a 60°C e 75 % a 80°C.

A exemplo do processo em batelada, a disponibilidade de radicais livres no meio reacional também ocorre no processo semicontínuo, porém nesse caso não há a mesma disponibilidade de gotículas de monômero o que diminui a concentração de gotículas nucleadas em relação à concentração de radicais livres. Os tempos de alimentação de novas gotículas são aparentemente menores que o tempo de difusão de radicais livres, fazendo com que a taxa de conversão aumente devido ao aumento da disponibilidade momentânea gotículas de monômero a serem nucleadas, o que reduz a taxa de terminação em partículas anteriormente nucleadas.

Com isso, pode-se concluir que para a reação à 50°C, a concentração de radicais foi menor que um valor crítico, que seria o fator controlador do processo entre concentração e difusão dos radicais.

5.2 Distribuição do tamanho de partículas e diâmetro médio de partícula

Resultados típicos para DSD no processo semicontínuo às temperaturas de 50, 60 e 80°C, sem adição de hidrófobo e sem agitação por ultra-som, podem ser observados na Figura 9. Para o copolímero sintetizado à temperatura de 50°C a DSD é nitidamente bimodal com altos valores de Dv variando de 1.000 e 10.000 nm. À medida que a temperatura aumentou a população de partículas com altos Dv foi significativamente reduzida, aumentando a população de partículas com Dv menores, de 100 nm, tanto para 60 como para 80°C, dentro da faixa esperada para uma miniemulsão, que é da ordem de 30 a 500 nm.

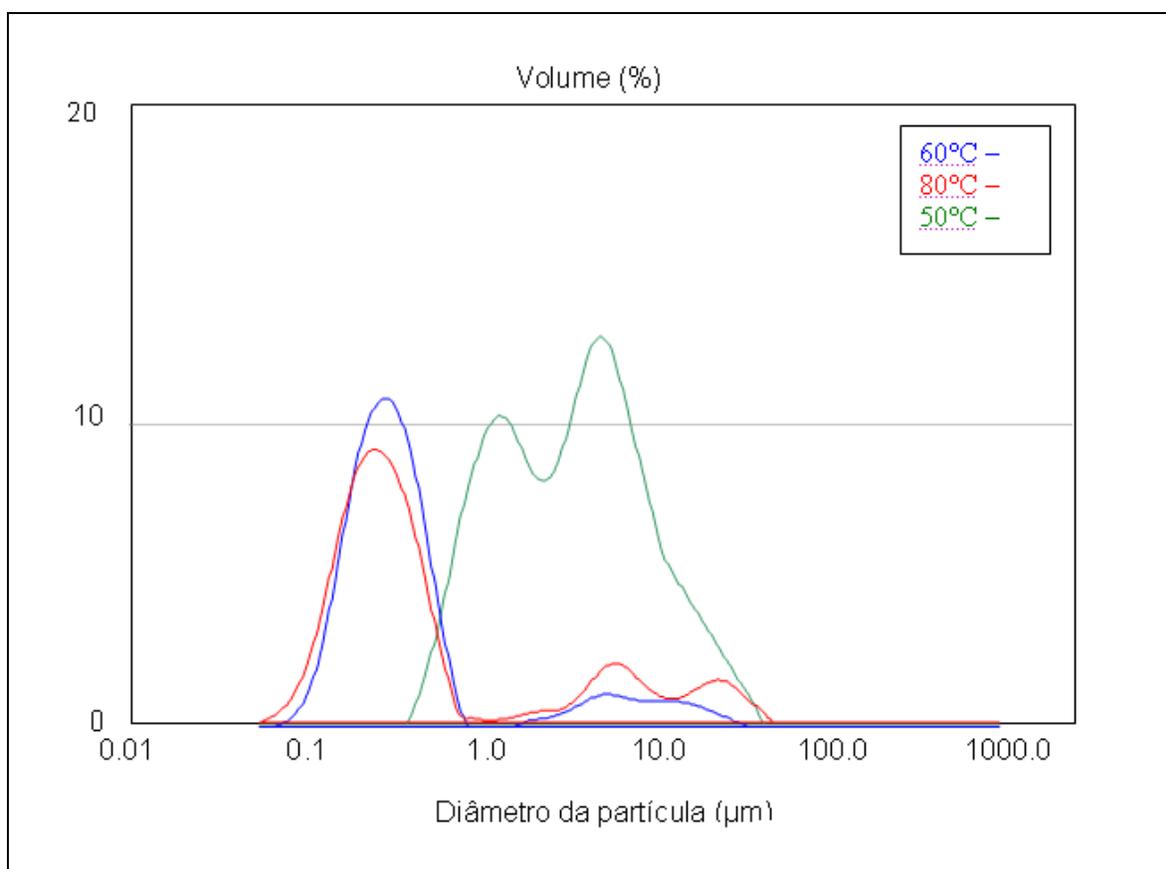


Figura 9. Curvas de distribuição de tamanho de partículas, para copolímeros sintetizados a 50, 60 e 80°C, em semicontínuo, sem adição de hidrófobo e sem ultra-som.

A Figura 10 apresenta resultados típicos para a DSD dos copolímeros obtidos nos experimentos realizados à 60°C em semicontínuo, sem o uso do agente hidrófobo e com o uso de hidrófobo e agitação por ultra-som. A população de altos Dv, de 10.000 nm é significativamente reduzida quando da adição do hidrófobo. Essa redução de população é claramente transferida para Dv médio próximo a 100 nm, porém sem alteração da polidispersividade.

Esses resultados podem ser interpretados da seguinte maneira: o diâmetro médio de partícula é tanto menor quanto maior a temperatura do sistema, pois maior será a concentração de radicais no meio reacional, aumentando a sorção e o acesso dos radicais às gotículas, levando a um número maior de cadeias em crescimento, trazendo como consequência uma diminuição da massa molar média, pela competição dos radicais que entram nas partículas nucleadas e em gotículas de monômero, aumentando a taxa de terminação por combinação.

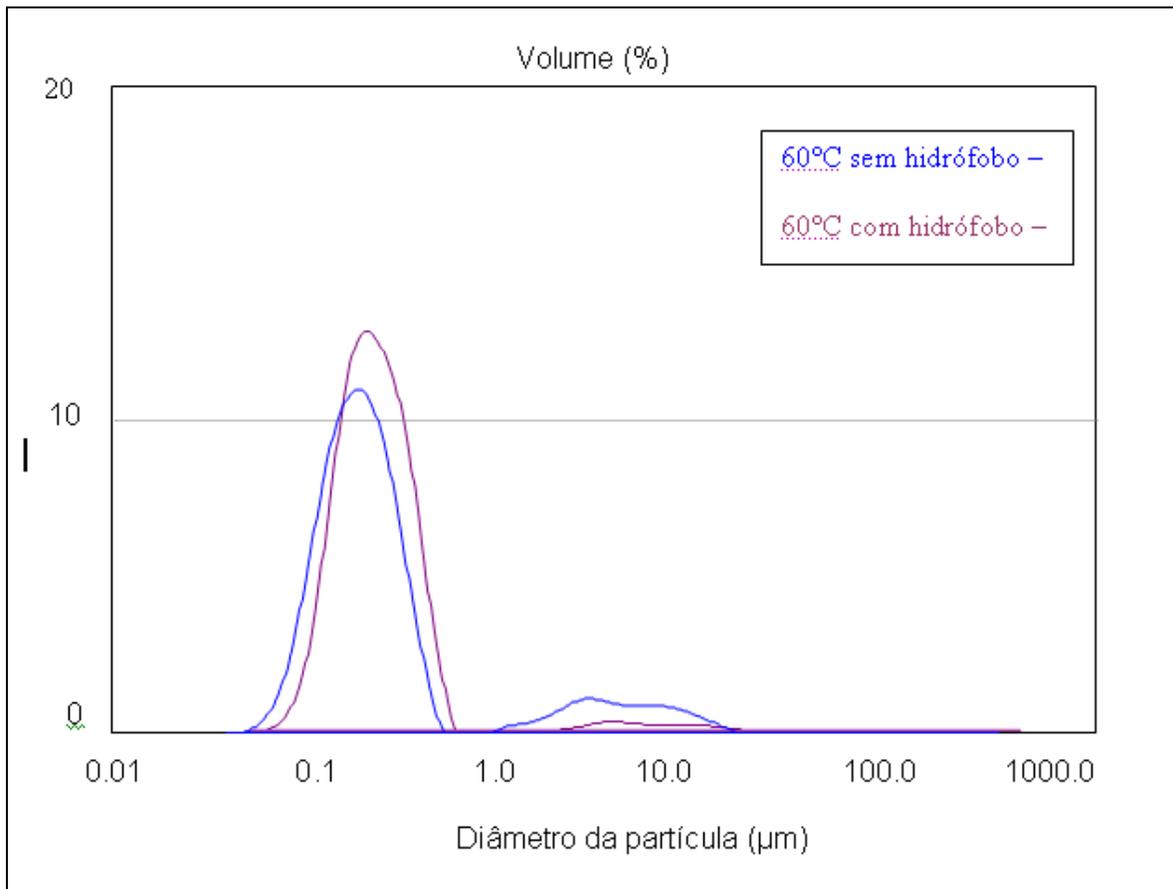


Figura 10. Curvas de distribuição de tamanho de partículas, para copolímeros sintetizados a 60°C, em semicontínuo, sem e com adição de hidrófobo e sem e com ultra-som.

A tabela 3 ilustra o que ocorre com o aumento da temperatura, a adição de hidrófobo e o uso de ultra-som no meio reacional, onde se observa a diminuição da polidispersividade e do diâmetro médio de partícula.

Os valores de D_v volumétrico (vol) e D_v superficial (sup) também podem ser observados na tabela 3, onde para D_v volumétrico, o equipamento visualiza a micela apenas em 2 dimensões e para D_v superficial em 3 dimensões. A grande diferença entre os valores D_v volumétrico e superficial sugere que as micelas são bastante irregulares para os copolímeros sem adição de hidrófobo e agitação com ultra-som.

Para o copolímero sintetizado a 60°C, com adição do agente hidrófobo e agitação apropriada os valores ficaram bem próximos, o que indica que ao aplicar as condições necessárias, a micela se torna mais uniforme.

Tabela 3. Distribuição de partículas, diâmetro médio de partículas e polidispersividade.

Emulsão	Distribuição de partículas (nm)	Dv(nm) (4.3) vol	Dv (nm) (3.2) sup	Dv/Dn
PMMA_PEMA a 50°C	6000 – 60000	4970,00	2000,00	2,00
PMMA_PEMA a 60°C	300 – 60000	1630,00	290,00	1,75
PMMA_PEMA a 80°C	100 – 70000	2840,00	270,00	1,80
PMMA_PEMA a 60°C com adição de hidrófobo e ultra-som	100 -1000	280,00	230,00	1,60

5.3 Resultados da Calorimetria Exploratória diferencial

Aos valores obtidos a partir das curvas de DSC para T_g e T_f dos copolímeros PMMA-co-PEMA sintetizados a 50, 60 e 80°C e purificados, bem como para os homopolímeros PMMA e PEMA sintetizados a 60°C e também devidamente purificados, como descrito no item 4.2.4, podem ser visualizadas na Tabela 4 e nas Figuras 13, 14, 15, 16 e 17 do Anexo.

A determinação dos valores de T_g para todas as amostras foi efetuada na inflexão da curva, e a determinação para os valores de T_f foi efetuada no pico de fusão de cada amostra.

Os valores de T_g obtidos para os homopolímeros PMMA e PEMA podem ser comparados aos valores encontrados na literatura (HSU, 1999; LEE, 1975; MILLER, 1975), que estão mostrados na Tabela 4. O valor encontrado para a T_g do PMMA sintetizado foi de 126,65°C e ficando bastante próximo ao valor da literatura para o PMMA sindiotático que está na faixa de 120 -140°C . A T_g do PEMA sintetizado foi de 66,52°C, também ficando bastante próxima ao valor da literatura para o PEMA sindiotático que é de 65,85°C.

Os valores obtidos de T_f podem ser comparados com os da literatura apenas para o PMMA, visto não terem sido encontrados valores de T_f para o PEMA na literatura consultada. O valor obtido de T_f da curva de DSC para o PMMA foi de 156,62°C, sendo os valores da literatura de 200°C para o PMMA atático e 160 °C, para o PMMA sindiotático.

As diferenças entre os valores de T_g e T_f encontrados na literatura e os obtidos das curvas de DSC podem ser explicadas por diferenças de configurações espaciais das cadeias e de pureza das amostras, fatores que podem influenciar na caracterização.

A copolimerização foi realizada com a intenção de obter um copolímero com propriedades combinadas dos homopolímeros PMMA e PEMA, esperando-se portanto encontrar uma T_g intermediária para o copolímero. Esse fato pôde ser comprovado ao se comparar os valores de T_g dos copolímeros PMMA-co-PEMA sintetizados, com os obtidos para os homopolímeros, apresentados na Tabela 4: as T_g (s) dos copolímeros sintetizados, que variaram de 91,00 a 95,24 °C, foram sempre intermediárias às T_g dos homopolímeros PMMA e PEMA sintetizados a 60°C, respectivamente iguais a 126,65°C e 66,52 °C, como esperado.

Vale ressaltar, conforme se pode observar nas Tabelas 4 e 5, que as T_g (s) dos homopolímeros PMMA e PEMA sintetizados a 60°C, respectivamente iguais a 126,65°C e 66,52 °C se aproximaram mais dos valores da literatura referentes aos homopolímeros PMMA e PEMA sindiotáticos, respectivamente na faixa de 120 –

140 °C e 65,85 °C, o que pode sugerir esta configuração para os homopolímeros sintetizados a 60°C .

Os valores de T_f obtidos para os copolímeros PMMA-co-PEMA sintetizados as várias temperaturas ficaram próximos aos valores encontrados para os homopolímeros individuais, sintetizados a 60°C.

Os valores obtidos para os homopolímeros são compatíveis com os valores esperados tendo em conta a proporção dos monômeros MMA e EMA utilizada e suas razões de reatividade, para um copolímero alternado.

Tabela 4. Dados experimentais obtidos a partir de análise de DSC.

	Tg (°C)	Tf (°C)
PMMA a 60°C	126,65	156,62
PEMA a 60°C	66,52	157,00
PMMA-co-PEMA a 50°C	95,24	156,76
PMMA-co-PEMA a 60°C	91,00	156,35
PMMA/PEMA a 80°C	93,48	156,39

Tabela 5. Valores de Tg e Tf para os homopolímeros PMMA e PEMA, da literatura.

	Tg (°C)	Tf (°C)
PMMA atático	105,81 ¹	-
PMMA isotático	44,85 ¹	160,00 ³
PMMA sindiotático	120-140 ¹	200,00 ³
PEMA atático	64,85 ²	-
PEMA isotático	11,85 ²	-
PEMA sindiotático	65,85 ²	-

(¹ Hsu, 1999; ² Lee, 1975; ³ Miller, 1975)

5.4 Resultados de Cromatografia por Exclusão de Tamanho

Para a elaboração da análise cromatográfica, primeiramente foi feita a obtenção dos valores de dn/dc , variação do índice de refração com a concentração do soluto (espalhamento de luz em partículas), para o PMMA-co-PEMA. Esta constante do material é usada para ajustar o índice de refração, e obter a constante de Mark-Houwink, que, juntamente com os valores das constantes do padrão (CANEVAROLLO, 2004) permite obter a distribuição da massa molar do copolímero.

Foram feitas soluções com diferentes concentrações utilizando tetrahydrofurano (THF) como solvente, para a obtenção do valor de dn/dc . A curva de calibração foi feita com soluções 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 mg/mL. O valor encontrado para dn/dc foi de 0,0559.

A Figura 11 mostra o volume de retenção do copolímero em relação à resposta de cada detector que foi usado na obtenção da massa molar média do copolímero.

Uma solução 2,5 mg/mL do copolímero foi preparada e as amostras foram injetadas para a obtenção da massa molar média ponderal do copolímero PMMA-co-EMA sintetizado a 60°C, que foi de $M_w = 2,16 \times 10^6$ g/gmol, indicando a obtenção do copolímero (ODIAN, 2004).

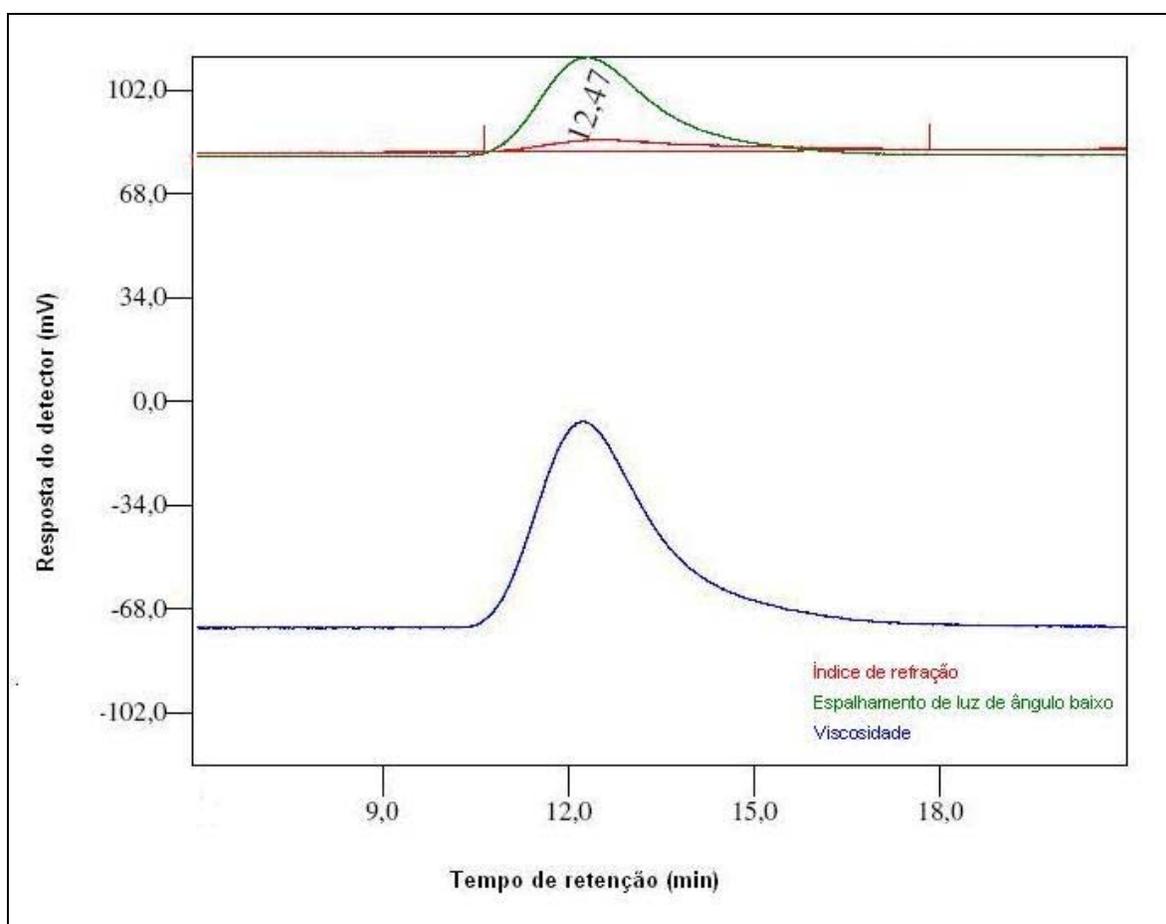


Figura 11. Análise de GPC – tempo de retenção e resposta dos detectores.

O índice de polidispersividade típico dos copolímeros sintetizados a 60°C foi de $M_w/M_n = 1,71$, que pode ser considerado baixo para os polímeros obtidos por adição.

Uma maneira de se conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares é através da polidispersividade, definida pela relação M_w/M_n . Este valor é sempre maior ou igual a um. Quando $M_w=M_n$, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento. Quando a diferença entre M_w e M_n é pequena, a dispersão de massa molar é dita estreita, e quando não, é considerada larga (CANEVAROLLO, 2004).

Para a obtenção de um copolímero com propriedades características correspondentes à estrutura química desejada, foi necessária a obtenção de uma alta massa molar, porém com uma baixa polidispersividade. O valor encontrado para a relação M_w/M_n é relativamente baixo para o valor de massa molar encontrado.

5.5 Resultados de Espectroscopia no Infravermelho

A estrutura do copolímero P(MMA-co-EMA) e dos homopolímeros PMMA e PEMA foram analisadas por espectroscopia de infravermelho no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 18 do Anexo apresenta os espectros de infravermelho do copolímero e dos homopolímeros sintetizados a 60°C.

Com base na literatura especializada, as bandas de absorção no infravermelho localizada em 2,962 e 2,872 cm^{-1} referem-se ao grupamento metila, enquanto as bandas localizadas em 1730,80 cm^{-1} são atribuídas ao grupamento éster. As ligações C-C ocorrem em frequências baixas, ocorrendo em 484,15 cm^{-1} . (SILVERSTEIN et al, 1996).

Os resultados obtidos confirmam os resultados de DSC, de que as reações de homopolimerização e de copolimerização foram levadas a cabo.

Porém a espectrografia de infravermelho nesse caso não permite diferenciar os homopolímeros dos copolímeros, pois todos contêm as mesmas funções orgânicas, embora seja possível verificar que todas as estruturas desejadas foram mantidas para os PMMA, os PEMA e os PMMA-co-PEMA sintetizados.

5.6 Resultados de Ressonância Magnética Nuclear

As Figuras 19, 20 e 21 do Anexo C mostram os espectros de RMN ^{13}C dos homopolímeros PMMA e PEMA e do copolímero PMMA-co-PEMA respectivamente.

De acordo com a literatura, as ressonâncias de grupamentos CO de metacrilato formam tripletes em 176.2-176.6, 177.0-177.4 e 177.8-178.6 ppm para o PMMA. Para o PMMA sintetizado, foi obtido um triplete em 177.2, 177.0 e 177.8, e para o PEMA sintetizado foi obtido um triplete em 177.8, 177.5 e 176.9 ppm. A ressonância do grupamento O-CH₃ encontrado na literatura para o metacrilato é de 51.79 ppm, e para o PMMA sintetizado foi de 51.83 ppm. Este grupamento não foi encontrado para o PEMA, já o grupamento O-CH₂-CH₃ foi encontrado no PEMA em 13.85 ppm, sendo que o valor encontrado na literatura para acrilatos dessa ressonância é de 14.15 ppm (BRAR et al., 2004; BRAR, 2006 e BOFFA et al, 1997).

Assim pode-se observar que foram obtidos os homopolímeros PMMA e PEMA, já que, como mostrado na figura 12, a diferença entre eles são os grupamentos O-CH₂-CH₃ e O-CH₃.

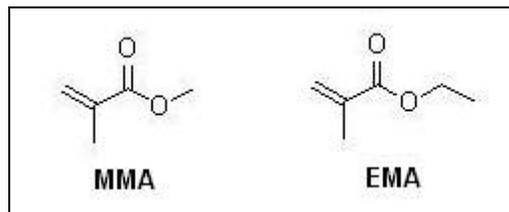


Figura 12. Homopolímeros PMMA e PEMA.

Na análise de RMN feita para o copolímero PMMA-co-PEMA observa-se também um triplete em 177.4, 177.0 e 176.71 ppm caracterizando o grupamento C-O. Também se observa os grupamentos O-CH₃ e O-CH₂-CH₃ em 51.8 e 13.9 respectivamente, caracterizando que houve a junção das propriedades significativamente.

6 Conclusões

Miniemulsões aquosas dos monômeros de baixa solubilidade MMA e EMA, cineticamente estabilizadas por um agente hidrófobo, usando agitação convencional e agitação por ultra-som, foram preparadas e utilizadas para polimerização em cadeia, via radical livre, com iniciador solúvel na fase contínua, para a obtenção de partículas do copolímero (PMMA-co-PEMA), pelos processos em batelada e semicontínuo, este último com alimentação da miniemulsão ao reator ao longo do processo, a várias temperaturas. Foram estudadas as influências do tipo de processo, do tipo de alimentação ao reator e da temperatura sobre a distribuição volumétrica e populacional de tamanhos de partícula e sobre a conversão global de monômeros. Para as temperaturas de processo de 60°C e 80°C foram obtidos tamanhos de partículas nanométricas com baixa dispersão de distribuição, altas conversões globais e baixos tempos de processo. O copolímero sintetizado a 60°C foi caracterizado quanto as suas temperaturas de transição vítrea e de fusão (DSC), a sua massa molar média mássica e sua polidispersividade (GPC) e a estrutura química (FTIR e MNR).

A análise dos resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

- O processo semicontínuo com alimentação da miniemulsão ao reator ao longo do processo, apresentou maior conversão global de monômeros (de até 80%); que o método em batelada, que chegou somente a 40%;
- Quanto maior a temperatura, maior a taxa de conversão global inicial e a conversão global final do processo, tanto em batelada como em semicontínuo;
- As taxas de conversão global iniciais, são maiores para o processo em batelada, porém após o período de aceleração, as taxas de conversão global são maiores para o processo semicontínuo;

- À temperatura de processo de 50°C, não ocorreu conversão global significativa no processo em batelada;

- O diâmetro médio volumétrico das partículas poliméricas no processo semicontínuo a 50°C foi consistentemente maior que nos processos a 60°C e 80°.

- O diâmetro médio volumétrico das partículas poliméricas nos processos a 60°C foi maior quando não se utilizou agente hidrófobo e ultra-som. O uso de agente hidrófobo e ultra-som proporcionou um diâmetro médio numérico menor, portanto maior a polidispersão de diâmetros.

- A polidispersividade da distribuição de diâmetro volumétrico não foi afetada nos processos a 60°C, pela adição de agente hidrófobo e uso de ultra-som.

- Os resultados obtidos por meio das análises de RMN, FTIR e DSC indicam que um copolímero (PMMA-co-PEMA) foi formado, na configuração alternada ou aleatória.

- As miniemulsões poliméricas obtidas com o uso de agente hidrófobo e ultra-som apresentaram partículas de dimensões nanométricas, com D_p da ordem de 280 nm, e com índice de polidispersividade D_v/D_n em torno de 1,6.

- A massa molar mássica média ponderal, M_w , do copolímero sintetizado a 60°C foi tipicamente da ordem de $2,16 \times 10^6$ g/gmol com índice de polidispersividade em torno de 1,71.

- O fenômeno da degradação difusional de Ostwald (*Ostwald ripening*), o coalescimento por colisão, a formação da dispersão óleo-água e sua inversão de fases puderam ser observadas nos experimentos.

- A minimização do efeito da degradação difusional de Ostwald foi observada com a utilização do agente hidrófobo e ultra-som, nas miniemulsões poliméricas obtidas a 60 °C em semicontínuo.

- As miniemulsões poliméricas obtidas mostraram-se estáveis à temperatura ambiente por períodos de pelo menos oito meses.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros.

Estudo do seqüenciamento do copolímero por RMN para determinar a configuração do material (aleatório, alternado ou em bloco).

Cinética de crescimento de partícula em função da conversão global com a influência da temperatura, concentração e tipo de iniciadores para a determinação da composição ideal do sistema.

Estudo da influência sobre o tamanho e polidispersão de partículas com o uso de ultra-som durante o processo de polimerização em miniemulsão.

Estudo de estabilidade de miniemulsão monomérica e polimérica em função da temperatura, tempo, tipo e concentração de agentes hidrófobos.

Estudo cinético por calorimetria em tempo real.

Modelagem matemática da cinética de formação das nano partículas poliméricas em miniemulsão.

Caracterização do copolímero para aplicações em odontologia.

Polimerização aniônica em miniemulsão para obtenção de nano partículas monodispersas.

Obtenção de nano partículas em miniemulsão utilizando outros monômeros acrílicos, vinílicos e / ou estireno.

8 Referências Bibliográficas

ANTONIETTI, M; LANDFESTER, K; Polyreaction in miniemulsion, Progress in Polymer Science 27 (2002) pp. 689-757.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.;BARONE, J.S.; Química Analítica Quantitativa Elementar, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K., Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules Germany*, v. 33, p. 4682-4689, 2000.

BOFFA, L.S.; NOVAK, B.M.; Bimetallic Samarium(III) Catalysts via Electron Transfer Initiation: The Facile Synthesis of Well-Defined (Meth)acrylate Triblock Copolymers, *Tetrahedron* 53 (1997) pp. 15367-15396.

BOOMEN, V.D.; MEULDIJK, J.; D. THOENES; Emulsion Copolymerization in a Flexible Continuously Operated Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) pp. 3283-3290.

BRAR, A.S.; SAINI, T.; Comprehensive 2D NMR Analysis: Acrylonitrile/Ethyl Methacrylate Copolymers Synthesized by ATRP at Ambient Temperature, Publicado online em Wiley InterScience, 2006.

BRAR, A.S.; SINGH, G.; SHANKAR, R.; Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR, *Journal of Molecular Structure* 703 (2004) pp. 69-81

CANEVAROLLO, S. V.; Cromatografia de exclusão por tamanho In: CANEVAROLLO, S. V.; *Ciência dos Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora, 2002

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química*, Rio de Janeiro: LTC Livros técnicos e científicos S.A., 1986.

CORTINA, F. V.; Modelagem Matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrosolúvel e organo-solúvel. Florianópolis: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. Dissertação (Mestrado).

DAUBERT, T. E., DANNER, R. P., SIBUL, H. M., AND STEBBINS, C. C, *PHYSICAL AND Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor and Francis, Washington, DC, 1998.

ELISEEVA, V. L, *POLYMERIC DISPERSIONS (IN RUSSIAN)*, CHIMIJA, MOSCOW, 1980.

GUYOT, A.; CHU, F.; Schneider, M.; Graillat, C.; MCKENNA, T.F.; High solid content latexes, *Progress in Polymer Science* 27 (2002) pp.1573- 1615.

HSU, S. L.; Poly(methyl metacrylate). In: MARK, E. J.(Ed.). *Polymer Data Handbook*. Oxford, England, Oxford University Press, p. 745-747, 1999.

LANDFESTER, K; Polyreaction in miniemulsion Macromolecular, Rapid Communication 22 (2001) pp. 896-936.

LEE, W. A. The glass transition temperatures of polymers. In: BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*, 2 ed, New York, EUA, John Wiley & Sons, p. III 139-III192, 1975

MACHADO, B; MATOS, J.R.; Análise térmica diferencial e calorimétrica exploratória diferencial. In: CANEVAROLLO, S. V. J.; *Ciência dos Polímeros*, São Paulo, SP, Artliber Editora, 2002.

MARINANGELO, G; Estudo da copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos em reator semicontínuo. São Paulo:Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005. Dissertação (Mestrado).

MILLER, R. L. Crystallographic data for various polymers. In: BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*, 2 ed, New York, EUA, John Wiley & Sons, p. III 139-III192, 1975.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*, 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

Oswaldo Cruz Qupimica. Disponível em <<http://WWW.ocq.com.br/produto.php?codproduto=PERSULFATO%20DE%20AMONIA&CODcategoria=11>>, acesso em: 25 de agosto de 2008, às 13:55h.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, New York: Wiley, 1974.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Princípios de Análise Instrumental, Porto Alegre, RS, Bookman, 2002.

TAUER, K.; KUHN, I.; *Macromolecules*; v. 28, p. 2236-2239, 1995.

TAUER, K; Surface Chemistry in the Polymerization of Emulsion. In: HOLMBERG, K; *HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY*, Goteborg, Suécia, JOHN WILEY e SONS, 2001.

TROCHMANN, J. L.; LUCENTE, A. G. B.; MEI, L. H. I.; PERES, L.; Estudo da copolimerização do metacrilato de metila com o metacrilato de etila em microemulsão. Parte III: Determinação das razões de reatividade. Submetido a publicação.

VIJAYENDRAN, B. R., Polymer polarity and surfactant adsorption, *J. Appl Polym. Sci*, 23, 733-742 (1979).

ZHU, D. W., Perfluorocarbon fluids: Universal suspension polymerization media, *Macromolecules*, 29, 2813-2817 (1996).

WAGNER, D.T.; ARANHA, I.B.; Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2007.

Anexo

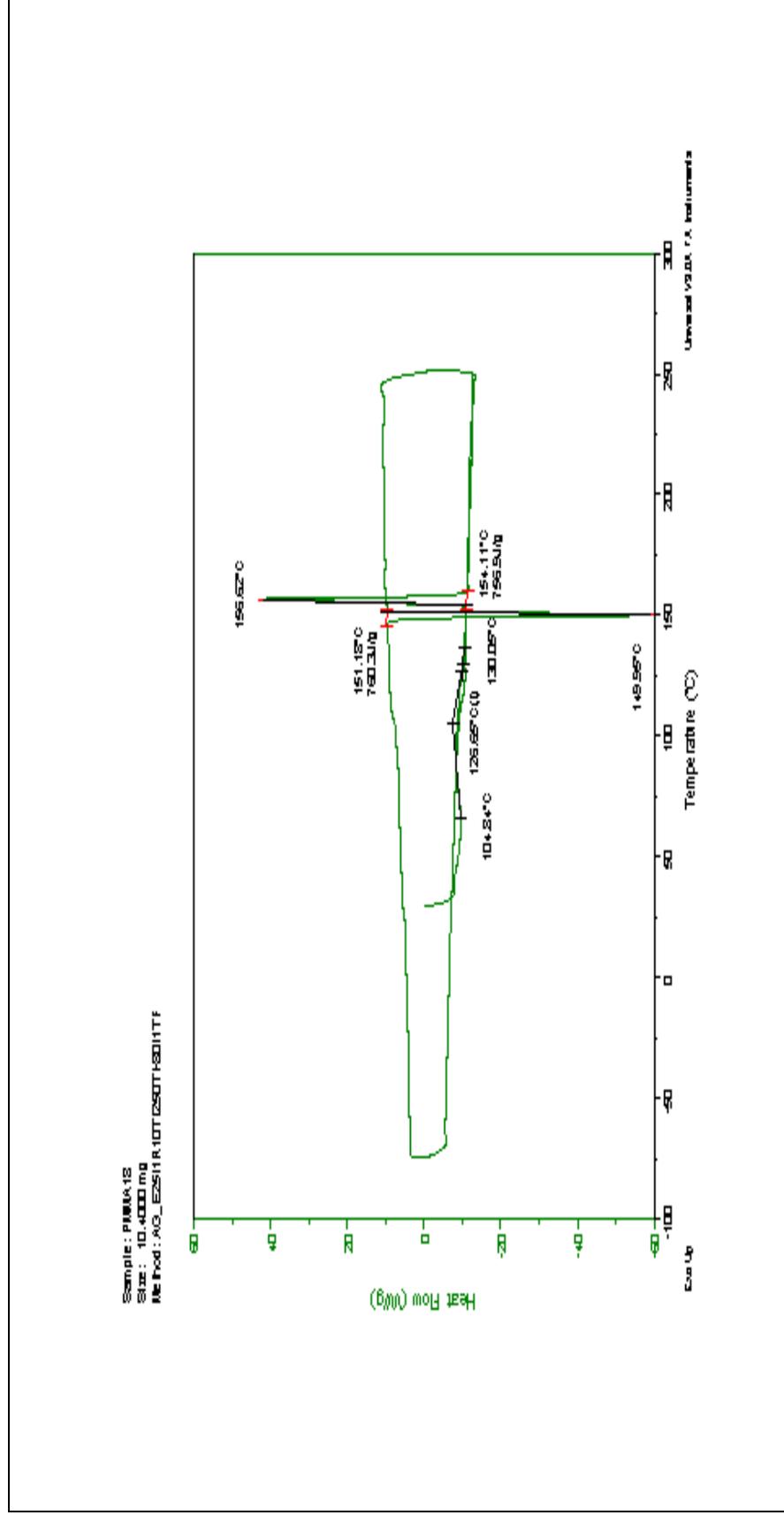


Figura 13.DSC do PMMA sintetizado a 60°C.

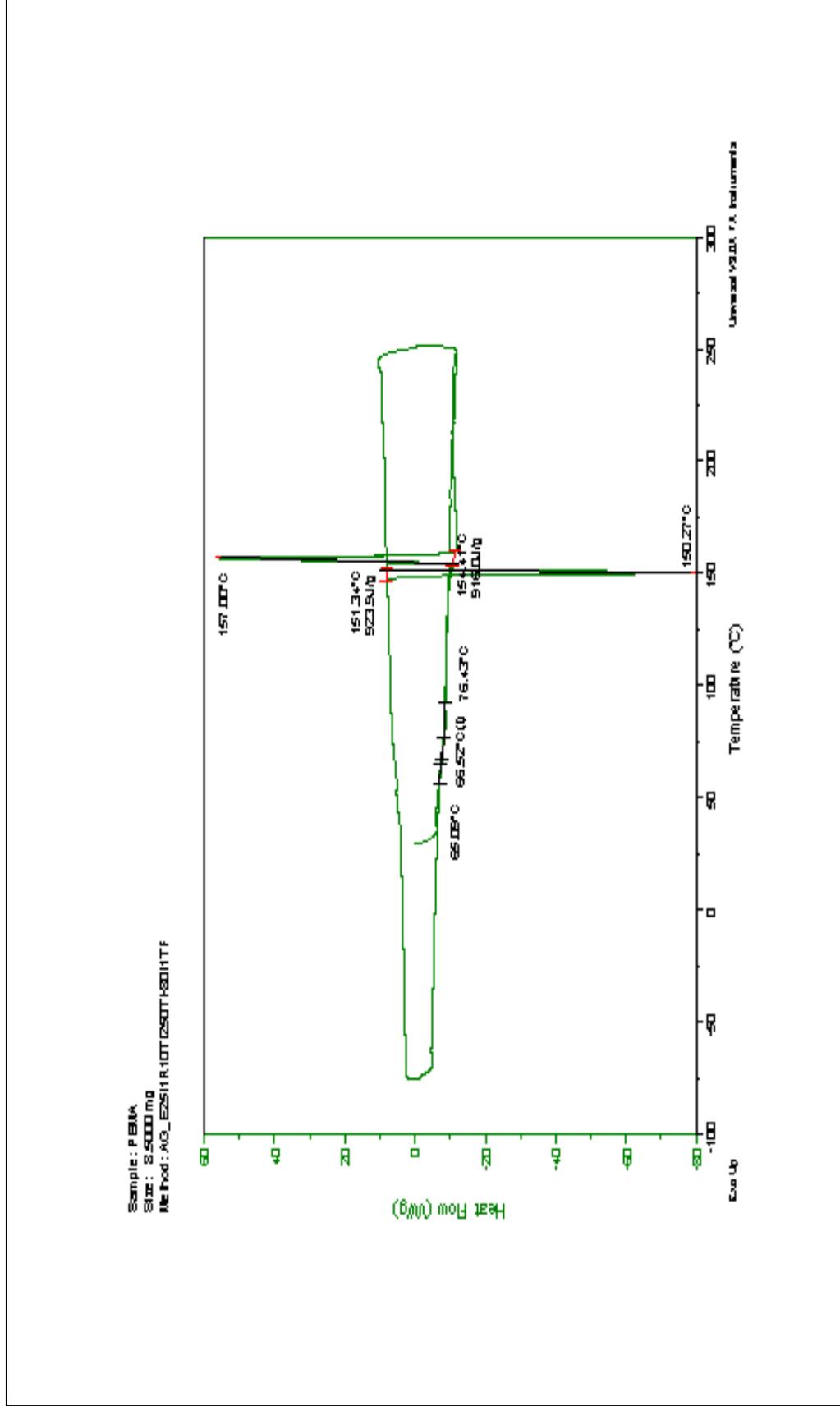


Figura 14. DSC do PEMA sintetizado a 60°C.

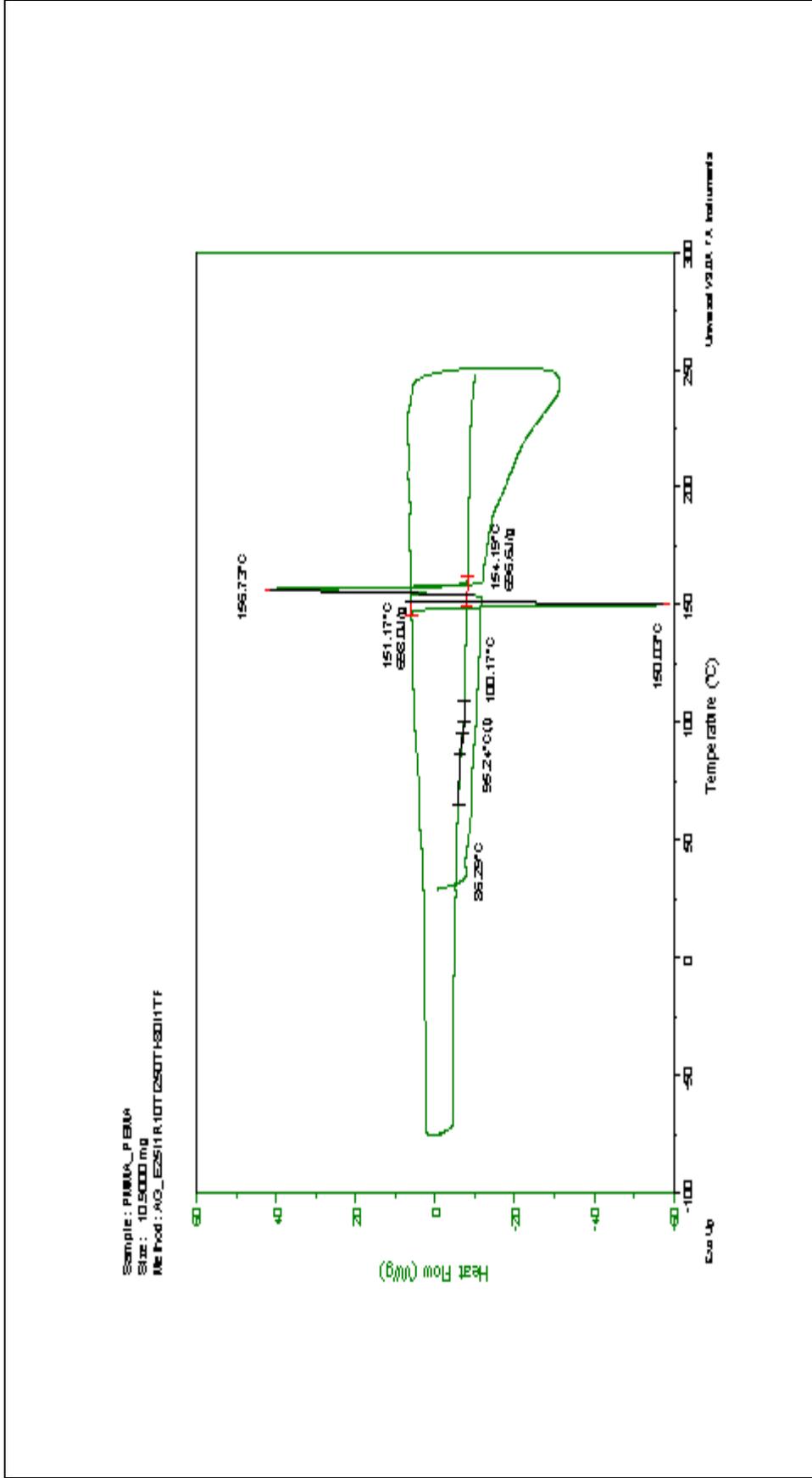


Figura 15.DSC do PMMA-co-PEMA sintetizado a 50°C.

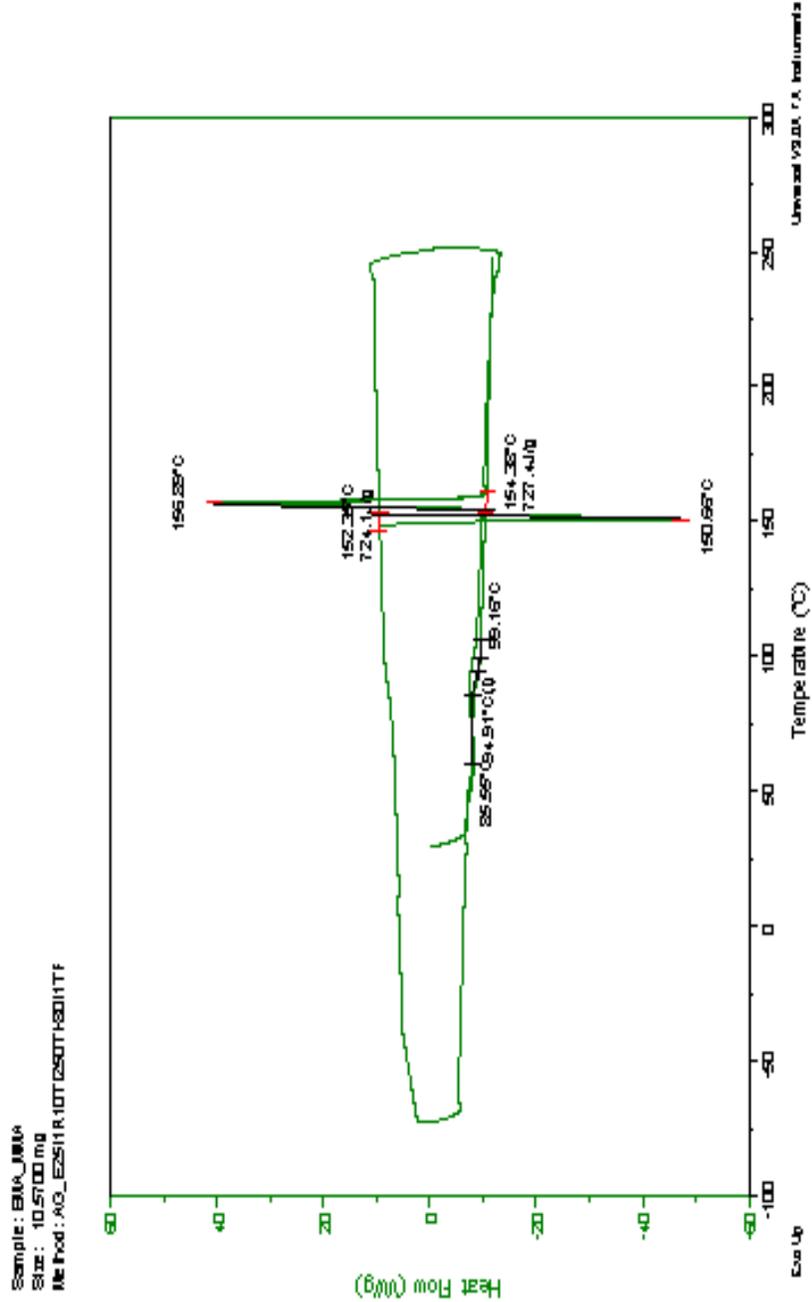


Figura 16.DSC do PMMA-co-PEMA sintetizado a 60°C.

Sample: PMMA_PEMA
Size: 10.4000 mg
Mfr Prod.: AG_E2511R10T020TH3011TF

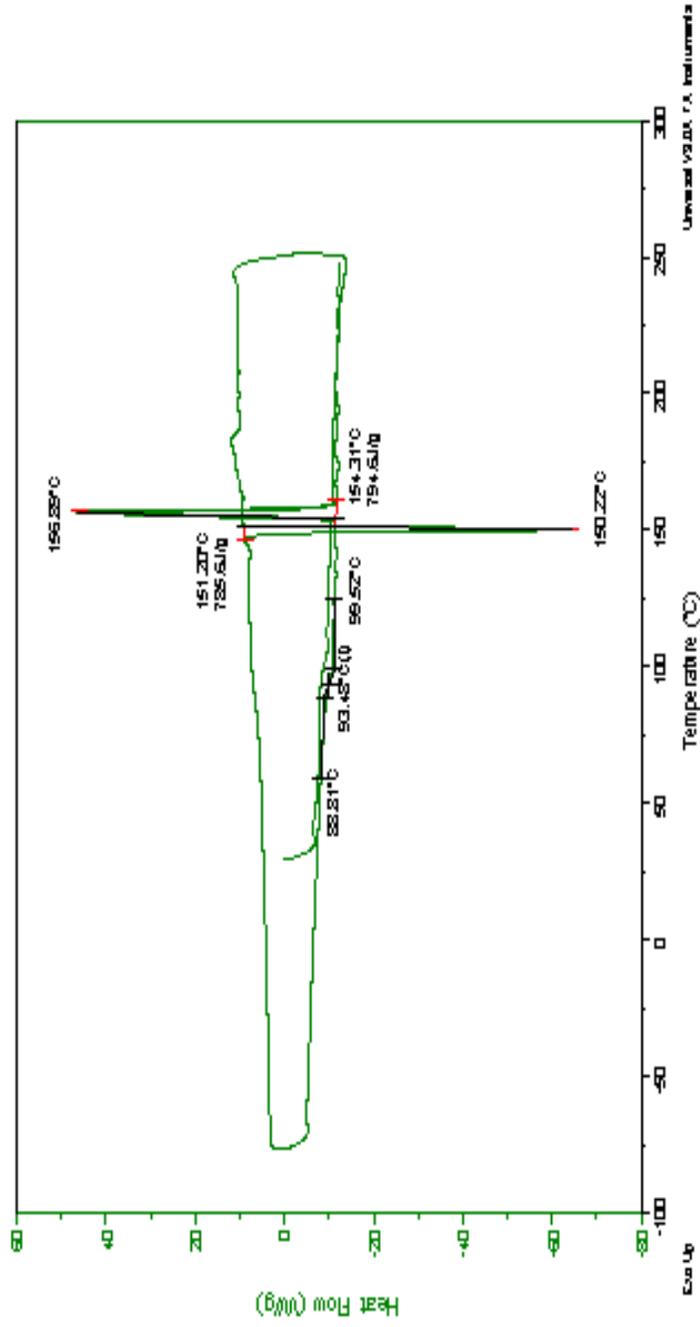


Figura 17.DSC do PMMA-co-PEMA sintetizado a 80°C.

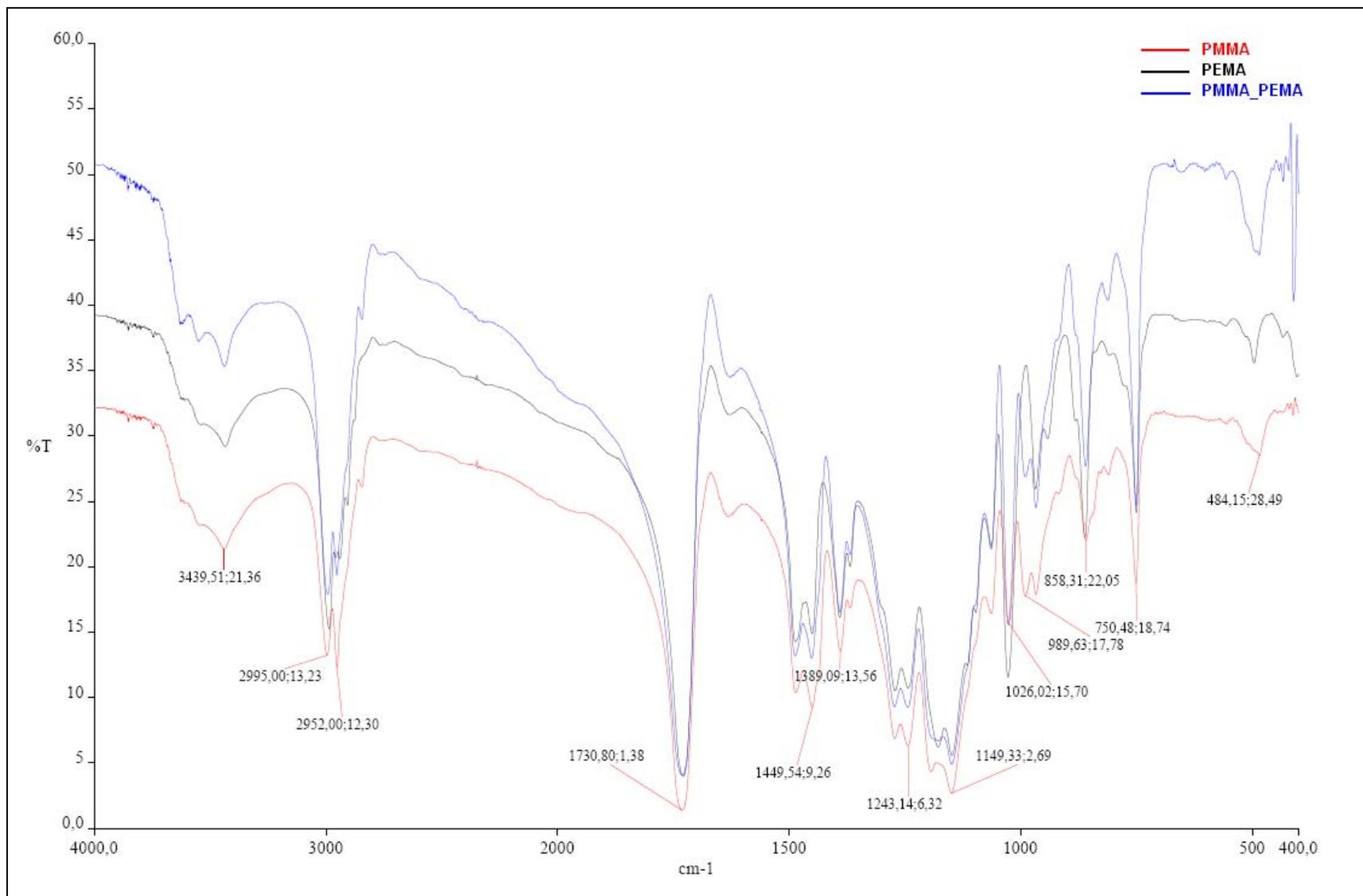


Figura 18. FT-IR dos homopolímeros PMMA e PEMA a 60°C e do copolímero PMMA-co-PEMA a 60°C.

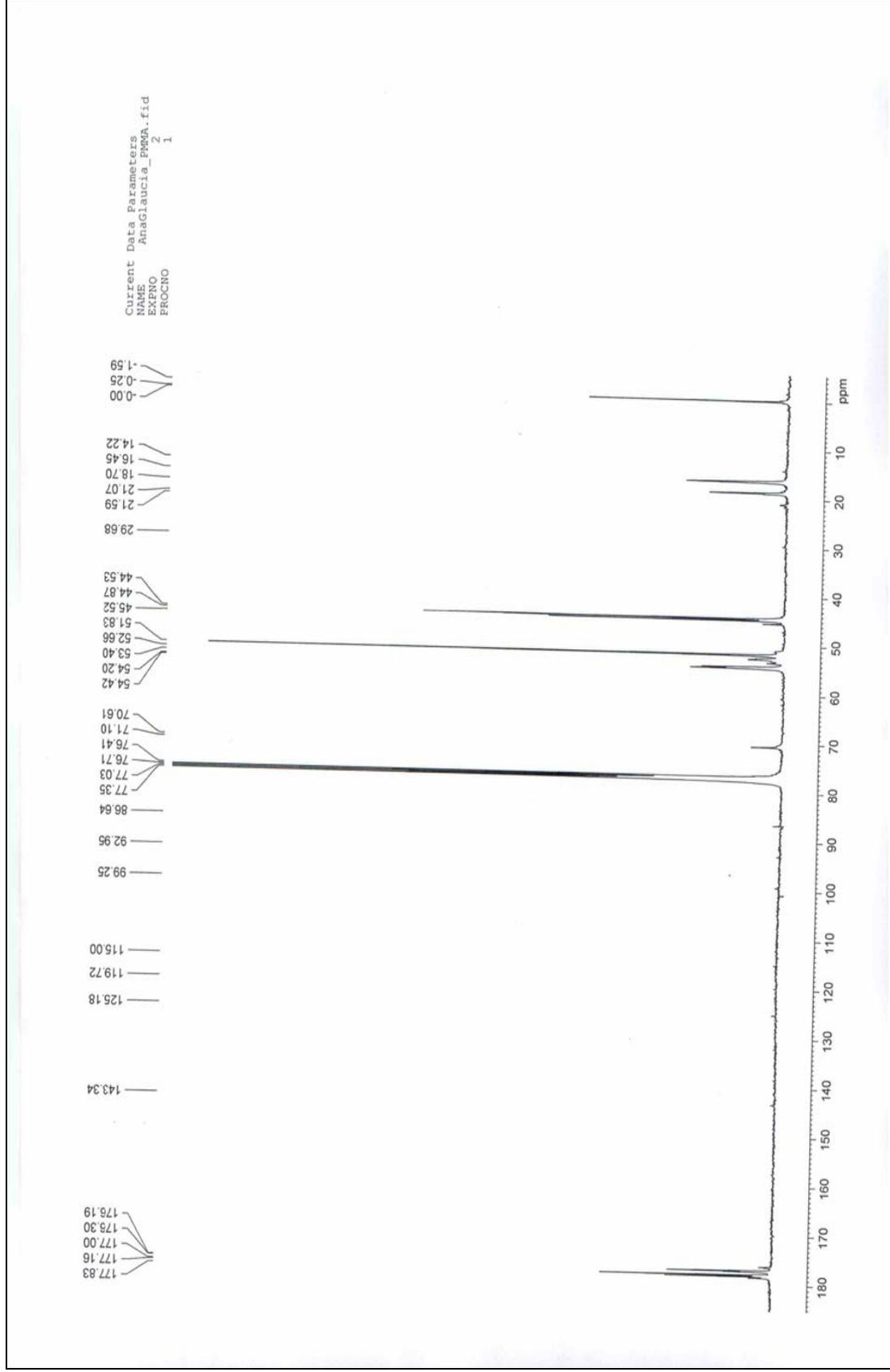


Figura 19. RMN para o PMMA sintetizado a 60°C.

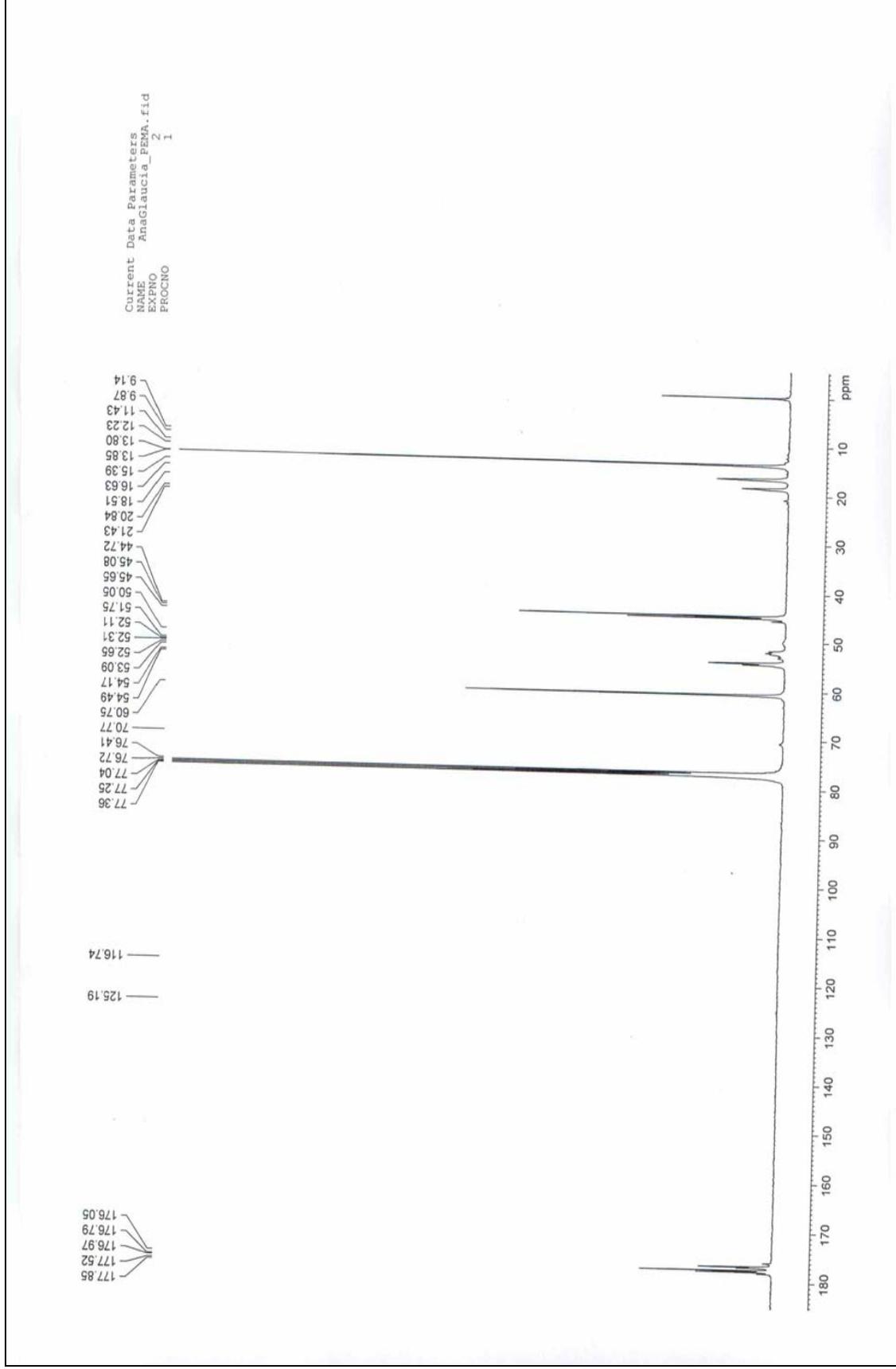


Figura 20. RMN para o PEMA sintetizado a 60°C.

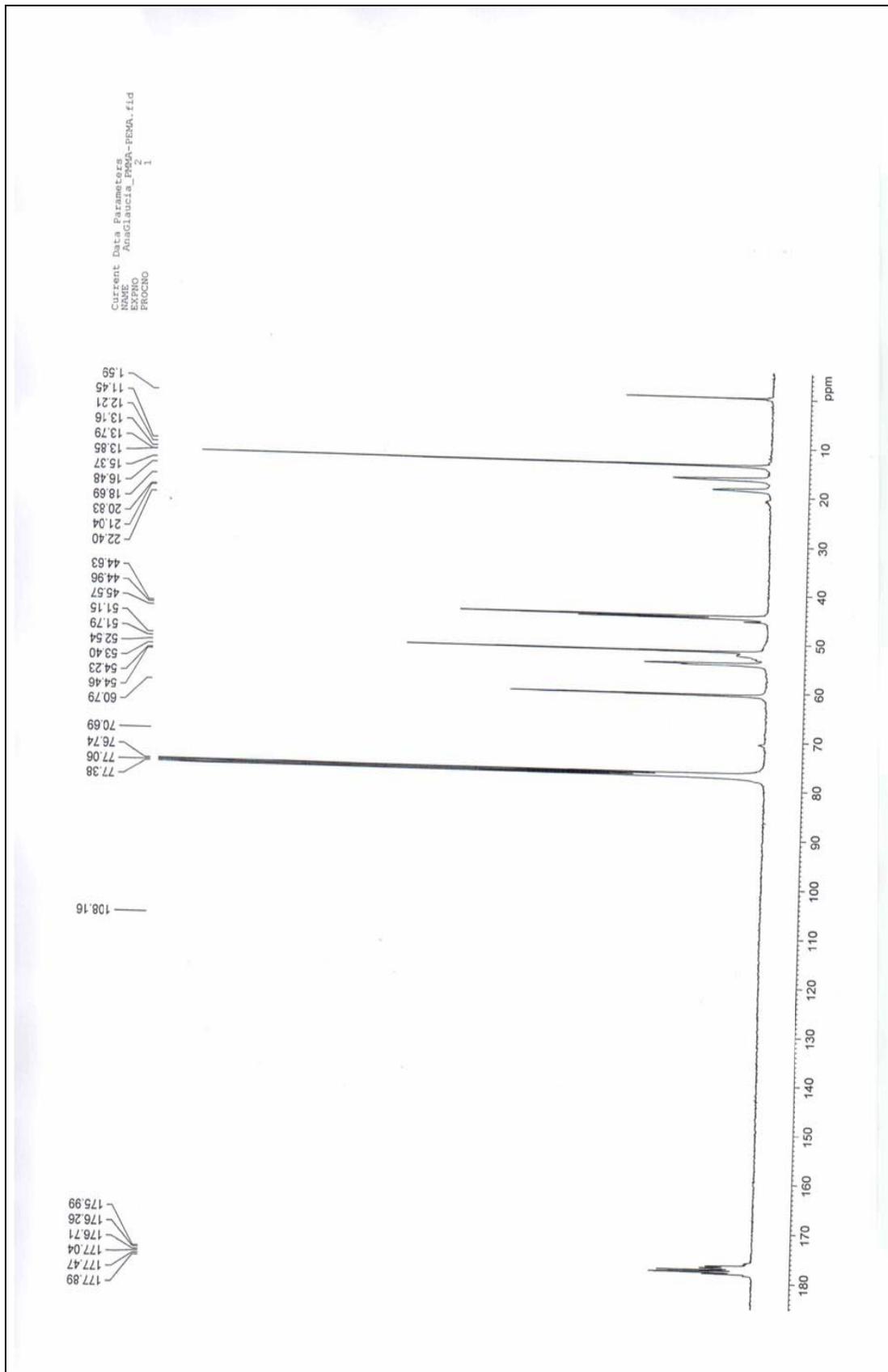


Figura 21. PMMA-co-PEMA sintetizado a 60°C.