

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Claudia Angela Capeletto

**SÍNTESE E EXPANSÃO DE
PARTÍCULAS POLIMÉRICAS SUBMICROMÉTRICAS**

Florianópolis

2011

Claudia Angela Capeletto

**SÍNTESE E EXPANSÃO DE
PARTÍCULAS POLIMÉRICAS SUBMICROMÉTRICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Claudia Sayer

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

C238s Capeletto, Claudia Angela
Síntese e expansão de partículas poliméricas
submicrométricas [dissertação] / Claudia Angela Capeletto ;
orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo. - Florianópolis,
SC, 2011.

119 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Estireno. 3. Polimerização em
emulsão. 4. Partículas. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de.
II. Universidade Federal de Santa Catarina Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.0

**Síntese e expansão de partículas poliméricas
submicrométricas**

Por

Claudia Angela Capeletto

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Pedro Henrique Hemes de Araújo
orientador

Prof^ª. Dr^ª. Claudia Sayer
co-orientadora

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carcioffi

Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves

Florianópolis, 11 de outubro de 2011

Para Éliton.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Claudio e Izelde, por tudo.

Aos meus irmãos, Marcelo e Tiago, pela credibilidade e amparo.

Ao meu companheiro, Éliton Fontana, pelo apoio, carinho e paciência despendidos todos os dias.

Aos meus orientadores, Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo e Prof^a. Claudia Sayer, por toda ajuda concedida, pela dedicação, encorajamento e amizade.

Aos colegas Rafael Dias e Cristiane da Costa Bresolin, pelas análises de GPC, Thiago Staudt, pela ajuda com o reator, Priscila Reveilleau Bonamigo, pela ajuda na primeira miniemulsão, e Luiz Fernando Belchior Ribeiro, pelas partículas micrométricas de PS.

Ao Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi, Barbara Daniele Almeida Porciuncula e Jaqueline Oliveira de Moraes, do Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI), pelas análises de DSC.

Ao Eduardo de Almeida Isoppo e Luciano de Oliveira, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises de MET.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos (LCP), pelo apoio e amizade, em especial aos integrantes do grupo Miniemulsão, pela troca de conhecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade concedida, e ao LCP, pela infra-estrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

*As coisas mais insignificantes tem, às vezes,
maior importância e é geralmente por elas
que a gente se perde.*

Fiódor Dostoiévski em “Crime e Castigo”

RESUMO

Partículas submicrométricas estruturadas apresentam grande potencial para aplicação em tintas e filmes de recobrimento como agente de opacidade, substituindo parcialmente o dióxido de titânio em suas formulações, além de aumentar a resistência dos filmes à umidade e à abrasão. A impregnação de um agente expensor em partículas poliméricas para posterior expansão é um processo bem estabelecido industrialmente para obtenção do poliestireno expansível (EPS), porém, há poucos relatos de seu emprego na obtenção de partículas submicrométricas expansíveis. Neste contexto, o presente trabalho trata da síntese de partículas poliméricas submicrométricas, através da polimerização em emulsão e miniemulsão, e posterior expansão das mesmas. A etapa de síntese visou à obtenção de látices com partículas de diferentes tamanhos, massas molares, estruturas e composições. Os resultados mostram que, através das reações de polimerização em emulsão do estireno, foi possível obter partículas com diferentes tamanhos, mediante à manipulação da concentração de surfatante, e polímeros com baixa massa molar, através da presença de agente de transferência de cadeia. Nas reações de polimerização em miniemulsão, nanocápsulas com núcleo de hexadecano e partículas com n-octano, n-heptano e cera de polietileno incorporado foram obtidas. Também foram obtidos polímeros reticulados, através da adição de divinilbenzeno, e polímeros com massa molar mais elevada, através da redução da concentração do iniciador peróxido de benzoíla. As partículas dos diferentes látices obtidos na etapa de síntese foram submetidas à impregnação de um agente expensor e posterior expansão. Os ensaios de impregnação e expansão foram realizados com teores de sólidos e agente expensor de 0,5% e 400%, em relação a massa total e de polímero, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que apenas as partículas de PS com diâmetro abaixo de 100 nm apresentaram variação significativa de volume, independente da massa molar ou temperatura de transição vítrea dos polímeros. Para as partículas submicrométricas com diâmetro acima de 100 nm, foi possível observar o inchamento das mesmas com agente expensor após o processo de impregnação, porém, não obteve-se indícios do aumento de volume das mesmas após os processos de expansão.

Palavras-chave: Estireno. Polimerização em miniemulsão. Polimerização em emulsão. Partículas expansíveis.

ABSTRACT

Submicron structured particles have potential for application in paints and film coating as opacity agent, partially replacing titanium dioxide in their formulations, and increasing the abrasion and wet scrub resistance of the films. Impregnation of blowing agents in polymeric particles for later expansion is a well-established industrial process for the production of expandable polystyrene (EPS), but there are few reports of the use of this process in obtaining expandable submicron particles. In this work, polymeric submicron particles were synthesized using emulsion and miniemulsion polymerization techniques and subsequently expanded. The synthesis step aimed the formation of latex particles with different sizes, molar masses, structures and compositions. Results show that styrene emulsion polymerization reactions allowed the formation of particles with different sizes by changing surfactant concentration, and polymers with low molar mass with the addition of a chain transfer agent. In the miniemulsion polymerization reactions, nanocapsules with hexadecane cores and particles incorporating n-octane, n-heptane and polyethylene were obtained. Crosslinked polymers and polymers with higher molar masses were also obtained, with the addition of divinylbenzene and the reduction of the initiator, benzoyl peroxide, concentration, respectively. The particles of the different latexes obtained in the synthesis step were submitted to the impregnation with an expanding agent and subsequent expansion. Impregnation tests were performed with solid and blowing agent content of 0.5% and 400%, related to the total mass and of polymer, respectively. The results indicate that only the PS particles with diameters below to 100 nm show significant changes in the volume, independently of the polymer molar mass and glass transition temperature. For submicron particles with diameter above 100 nm it was observed the swelling of the same with blowing agent after impregnation process, however, no evidence was obtained their expansion after the expansion process.

Keywords: Styrene. Miniemulsion polymerization. Emulsion polymerization. Expandable particles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da partição do monômero e do surfatante em uma polimerização em emulsão antes do início da reação	32
Figura 2.2: Representação dos intervalos de um processo de polimerização em emulsão em batelada	33
Figura 2.3: Esquema do processo de polimerização via miniemulsão	35
Figura 2.4: Esquema do processo de sonificação	36
Figura 2.5: Representação dos mecanismos de coalescência e degradação difusional	37
Figura 2.6: Perfil de temperatura do processo de polimerização e impregnação para obtenção de EPS	40
Figura 3.1: Fluxograma do processo de preparação e polimerização das miniemulsões	51
Figura 3.2: Fluxograma do processo de preparação e polimerização das emulsões	52
Figura 3.3: Esquema da detecção da luz espalhada pela amostra na análise de DLS	54
Figura 3.4: Evolução da conversão para as reações MS MAA's	58
Figura 3.5: DTG das miniemulsões MS MAA's no tempo zero (a) e DTG (G.) e DTP (P.) após 30 e 240 min para o caso MS MAA1 (b) 58	
Figura 3.6: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS MAA's	59
Figura 3.7: Micrografias obtidas por MET para a reação MS MAA1	60
Figura 3.8: Evolução da conversão para as reações MS DVB's	61
Figura 3.9: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS DVB's	61
Figura 3.10: Micrografias obtidas por MET para a reação MS DVB3	62
Figura 3.11: Evolução da conversão para as reações MS HD's	63
Figura 3.12: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS HD's	64
Figura 3.13: DTG das miniemulsões MS HD's à temperatura ambiente no tempo zero	64
Figura 3.14: Evolução do N_p para as reações MS HD's	66
Figura 3.15: Micrografias obtidas por MET para a reação MS HD4	66
Figura 3.16: Evolução da conversão para as reações MS OCT's (a) e MS HEP's (b)	68
Figura 3.17: Evolução do diâmetro médio das partículas para as reações MS OCT's (a) e MS HEP's (b)	68
Figura 3.18: Evolução do N_p das reações MS OCT's (a) e MS HEP's (b)	69

Figura 3.19: Evolução da conversão das reações (a) e do diâmetro médio das partículas (b) para os casos Padrão, MS HD2, MS OCT2 e MS HEP2	70
Figura 3.20: Evolução do diâmetro médio das gotas para as miniemulsões MS OCT's (a) e MS HEP's (b)	71
Figura 3.21: Micrografias obtidas por MET para a reação MS HEP4.....	71
Figura 3.22: DTG das miniemulsões à temperatura ambiente no tempo zero para os casos Padrão, MS OCT4 e MS HEP5	72
Figura 3.23: Evolução da conversão para as reações MS PE's	73
Figura 3.24: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS PE's.....	73
Figura 3.25: Micrografias obtidas por MET para a reação MS PE1	74
Figura 3.26: Evolução da conversão para as reações MS BPO's	75
Figura 3.27: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS BPO's.....	75
Figura 3.28: Distribuições das massas molares dos polímeros obtidos nas reações em miniemulsão MS BPO1 e MS BPO2.....	76
Figura 3.29: Evolução da conversão para as reações em emulsão ES Pd e ES MM	77
Figura 3.30: Distribuições das massas molares dos polímeros obtidos nas reações em emulsão ES MM e ES Dp.....	78
Figura 3.31: Micrografias obtidas por MET das reações em emulsão ES Pd (a) e ES MM (b)	78
Figura 3.32: Micrografias obtidas por MET da reação em emulsão ES Dp	79
Figura 4.1: Fluxograma dos processos de impregnação e expansão	82
Figura 4.2: Unidade experimental (a) e sistema de aquecimento (b)	83
Figura 4.3: Distribuição do tamanho das partículas para os casos IE TSP's	86
Figura 4.4: Distribuição do tamanho das partículas para os casos IE CAE's	89
Figura 4.5: Micrografias obtidas por MET para o caso de impregnação e expansão do látex ES Pd (a): IE CAE6 (b), (c) e (d).....	90
Figura 4.6: Distribuição do tamanho das partículas para os casos com diferentes temperaturas de expansão	91
Figura 4.7: Micrografias obtidas por MET dos casos IE TTE1 (a) e IE TTE3 (b).....	92
Figura 4.8: Distribuição do tamanho das partículas para os casos com partículas com diferentes Tg's e massas molares.....	93
Figura 4.9: Micrografias obtidas por MET para os casos IE ES Pd (a) e IE ES MM (b)	94
Figura 4.10: Curvas de DSC para os diferentes polímeros testados	95
Figura 4.11: Distribuição do tamanho das partículas para os casos de impregnação dos látices ES Pd e MS MAA1	97

Figura 4.12: Micrografias obtidas por MET nos casos ES Dp (a) e I ES Dp (b) em mesma escala, e I ES Dp em diferentes escalas (c) e (d)	98
Figura 4.13: Micrografias obtidas por MET nos casos MS MAA1 (a) e I MS MAA1 (b) em mesma escala, e I MS MAA1 em diferentes escalas (c) e (d)	99
Figura 4.14: Micrografias obtidas por MET para os casos de expansão do látex I ES Pd (a): E1 ES Pd (b), E2 ES Pd (c) e E6 ES Pd (d)	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais reações da polimerização via radicais livres.....	30
Tabela 2.2: Índice de refração de alguns materiais	43
Tabela 3.1: Reagentes utilizados.....	48
Tabela 3.2: Percentagem dos constituintes da fase orgânica em relação à massa total de monômeros (6,000 g) nas polimerizações em miniemulsão.....	49
Tabela 3.3: Massa dos constituintes das polimerizações em emulsão	50
Tabela 3.4: Densidade dos constituintes de uma partícula polimérica obtida por polimerização em miniemulsão (dados a 20°C)	55
Tabela 3.5: Solubilidade dos compostos em água.....	69
Tabela 3.6: Resultados obtidos nas polimerização em emulsão.....	77
Tabela 4.1: Testes de impregnação e expansão para diferentes teores de sólidos (látex ES Pd, Dp = 61 nm).....	85
Tabela 4.2: Testes de impregnação e expansão para diferentes teores de sólidos com partículas de PS obtidas via polimerização em suspensão	87
Tabela 4.3: Testes de impregnação e expansão para diferentes teores de agente expensor sobre a quantidade de sólidos (látex ES Pd, Dp = 61 nm).....	88
Tabela 4.4: Testes de impregnação e expansão para diferentes temperaturas de expansão (látex ES Pd, Dp = 61 nm).....	91
Tabela 4.5: Testes de impregnação e expansão para látices com diferentes características e propriedades.....	93
Tabela 4.6: Testes de impregnação para látices com diferentes características e propriedades.....	96
Tabela 4.7: Testes de expansão indireta em diferentes condições para o casos I ES Pd.....	101
Tabela 4.8: Testes de expansão indireta para látices com diferentes características e propriedades.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPO	Peróxido de benzoíla
CMC	Concentração micelar crítica
DDT	Terc-dodecanotiol
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> , espalhamento dinâmico de luz
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	<i>Diferencial scanning calorimetry</i> , calorimetria exploratória diferencial
DTG	Distribuição do tamanho de gotas
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
DVB	Divinilbenzeno
EPS	Poliestireno expansível
HD	Hexadecano
KPS	Persulfato de potássio
MAA	Ácido metacrílico
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
PdI	Índice de polidispersão
S	Estireno
SLS	Lauril sulfato de sódio
THF	Tetrahidrofurano

Prefixos da Nomenclatura dos Testes

E	Processo de expansão
ES	Emulsão de estireno
I	Processo de impregnação
IE	Processos de impregnação e expansão
MS	Miniemulsão de estireno
SS	Suspensão de estireno

LISTA DE SÍMBOLOS

D_p	Diâmetro médio das partículas (L)
I	Iniciador
k_d	Constante da taxa de decomposição (t^{-1})
k_{fm}	Constante cinética de transferência de cadeia para o monômero ($L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$)
k_{fp}	Constante cinética de transferência de cadeia para o polímero ($L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$)
k_{im}	Constante cinética de iniciação ($L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$)
k_p	Constante cinética de propagação ($L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$)
k_{tc}	Constante cinética de terminação por combinação ($L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$)
k_{td}	Constante cinética de terminação por desproporcionamento ($L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$)
M	Monômero
m_a	Massa de agente expensor (M)
m_{an}	Massa de agente nucleante (M)
m_{co}	Massa de co-estabilizador (M)
m_L	Massa de látex (M)
m_m	Massa monômero (M)
m_T	Massa total (M)
m_W	Massa de água (M)
M_w	Massa molar média ponderal ($M \cdot mol^{-1}$)
M_n	Massa molar média numérica ($M \cdot mol^{-1}$)
m_p^0	Massa de polímero inicial (M)
m_p^f	Massa de polímero remanescente (M)
N_p	Número de partículas em cada 1,0 g de látex (M^{-1})
P_e	Pressão no processo de expansão ($M \cdot L^{-1} \cdot t^{-2}$)
P_i	Pressão no processo de impregnação ($M \cdot L^{-1} \cdot t^{-2}$)
P_n	Cadeia polimérica ativa de comprimento n
P_m	Cadeia polimérica ativa de comprimento m
$R\cdot$	Radical livre

ta	Teor de agente expansor sobre sólidos (%)
T_e	Temperatura no processo de expansão (T)
T_g	Temperatura de transição vítrea (T)
T_g^∞	Tg considerando massa molar tendendo ao infinito (T)
T_i	Temperatura no processo de impregnação (T)
t_i	Tempo do processo de impregnação (t)
ts_f	Teor de sólidos final (%)
V_p^1	Volume de uma partícula (L^3)
V_p^T	Volume total de partículas (L^3)
X	Conversão (-)
Λ_n	Cadeia polimérica inativa de comprimento n
Λ_m	Cadeia polimérica inativa de comprimento m
ρ_{an}	Massa específica do agente nucleante ($M \cdot L^{-3}$)
ρ_{co}	Massa específica do co-estabilizador ($M \cdot L^{-3}$)
ρ_m	Massa específica do monômero ($M \cdot L^{-3}$)
$\rho_{pol.}$	Massa específica do polímero ($M \cdot L^{-3}$)

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	<u>25</u>
1.1	OBJETIVOS	26
<u>2</u>	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>29</u>
2.1	MECANISMO CINÉTICO: POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES	29
2.2	POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	30
2.2.1	MECANISMO DE NUCLEAÇÃO	32
2.3	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	34
2.3.1	COALESCÊNCIA E DEGRADAÇÃO DIFUSIONAL	36
2.4	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	38
2.5	IMPREGNAÇÃO COM AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO	39
2.5.1	POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	39
2.5.2	AGENTES DE EXPANSÃO	42
2.5.3	AGENTES NUCLEANTES	42
2.6	OPACIDADE	43
2.7	PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS ESTRUTURADAS	43
<u>3</u>	<u>SÍNTESE DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS SUBMICROMÉTRICAS</u>	<u>47</u>
3.1	CONSIDERAÇÕES	47
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.2.1	REAGENTES	48
3.2.2	FORMULAÇÕES	49
3.2.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
3.2.4	UNIDADES EXPERIMENTAIS	52
3.2.5	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	53
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
3.3.1	CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO METACRÍLICO (MS MAA)	57
3.3.2	CONCENTRAÇÃO DE DIVINILBENZENO (MS DVB)	60
3.3.3	CONCENTRAÇÃO DE HEXADECANO (MS HD)	63
3.3.4	CONCENTRAÇÃO DE N-ALCANOS (MS OCT E MS HEP)	66
3.3.5	PRESENÇA DE CERA DE POLIETILENO (MS PE)	72
3.3.6	CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE BENZOÍLA (MS BPO)	74

3.3.7	POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO (ES)	76
3.4	CONCLUSÕES	79

4 IMPREGNAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO DAS PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS **81**

4.1	CONSIDERAÇÕES	81
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	81
4.2.1	REAGENTES	81
4.2.2	FORMULAÇÕES E PARÂMETROS OPERACIONAIS	82
4.2.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	82
4.2.4	UNIDADE EXPERIMENTAL	83
4.2.5	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	84
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
4.3.1	PARÂMETROS DO PROCESSO	85
4.3.2	PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS POLIMÉRICAS	92
4.3.3	IMPREGNAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO ÍNDIRETA	96
4.4	CONCLUSÕES	103

5 CONCLUSÕES GERAIS **105**

5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
-----	----------------------------------	-----

6 REFERÊNCIAS **109**

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é um processo bem estabelecido industrialmente para a obtenção de partículas submicrométricas, porém, a polimerização em miniemulsão apresenta algumas vantagens em relação à ela, como a possibilidade de incorporar componentes insolúveis na fase contínua. Esse fato pode ser interessante quando se deseja adicionar às partículas componentes que auxiliem em processos subsequentes aos quais as partículas possam ser submetidas. Como exemplo, pode-se citar a incorporação de cera de polietileno às partículas de poliestireno que irão passar por um processo de impregnação de agente expensor e expansão, nas quais este atua como agente nucleante.

Partículas submicrométricas estruturadas são definidas como partículas poliméricas com tamanho igual ou menor a 1 μm e estrutura morfológica diferenciada, podendo incluir uma vasta possibilidade de formas, como partículas ocas, nanocápsulas casca-núcleo e casca-núcleo inversa, partículas hemisfério, partículas com domínios oclusos, entre outras; e podem ser aplicadas em diversas áreas, como agente de opacidade em filmes de recobrimentos (ITOU et al., 1999) e na liberação controlada de compostos, desde fármacos para a aplicação na medicina (OH et al., 2005) a agentes de cura para métodos de reparação (BLAISZIK et al., 2008).

A adição de látex com partículas ocas em tintas arquitetônicas contribui para a opacidade dos filmes formados substituindo parcialmente o dióxido de titânio e extensor de pigmento, além de aumentar a resistência à umidade e abrasão. Em recobrimento para papel, além de reduzir significativamente a densidade do pigmento plástico, as propriedades de deformação das partículas ocas durante a calandragem influenciam o brilho e a opacidade do revestimento. As partículas ocas podem ser obtidas através de técnicas como inchamento osmótico, inchamento com solvente, emulsão de água-em-óleo-em-água, encapsulação de um hidrocarboneto não-solvente, separação de fases de dois polímeros em um solvente comum a um deles e incorporação de um agente de expansão (MCDONALD; DEVON, 2002).

A incorporação de um agente expensor em partículas poliméricas para posterior expansão é um processo largamente empregado na indústria para a obtenção do poliestireno expansível (EPS), porém, há poucos relatos de seu emprego para a obtenção de partículas submicrométricas expansíveis, visto à grande dificuldade em se determinar as condições ideais para o processo de expansão devido à razão área superficial/volume de partícula ser muito maior comparada a das partículas usadas para a obtenção de EPS. Este fato pode fazer com que os mecanismos de difusão associados à saída do agente expensor das partículas durante os processos de impregnação e expansão tenham muita importância, uma vez que podem comprometer a deformação da matriz polimérica em decorrência da saída do agente expensor para fora da partícula antes mesmo de sofrer a mudança de fase.

Neste contexto, o presente trabalho trata da síntese de partículas poliméricas submicrométricas através de duas técnicas de polimerização distintas, emulsão e miniemulsão, e posterior impregnação de um agente expensor e expansão das mesmas. A etapa de síntese visou à obtenção, via polimerização em emulsão, de látices com partículas de diferentes tamanhos e massas molares, e, via polimerização em miniemulsão, de látices com partículas apresentando diferentes estruturas e composições. As partículas dos diferentes látices obtidos na etapa de síntese foram submetidas à impregnação de um agente expensor e, posteriormente, a um tratamento térmico para expansão, sendo que o efeito das diferentes propriedades sobre a eficiência de expansão foi avaliado.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste na síntese e expansão de partículas poliméricas submicrométricas, compreendendo para isso os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência das concentrações de monômero hidrofílico, agente reticulante e agentes nucleantes sobre a cinética de reação e a estabilidade das miniemulsões;
- Avaliar o efeito da concentração de iniciador sobre a massa molar média ponderal do polímero obtido via polimerização em miniemulsão;
- Variar parâmetros da emulsão, como concentração de surfatante e presença de agente de transferência de cadeia, para obter látices com partículas de diferentes tamanhos e massas molares, respectivamente;

- Avaliar o efeito do teor de sólidos e teor de agente expensor nos processos de impregnação e expansão das partículas;
- Avaliar a influência de propriedades como massa molar e temperatura de transição vítrea do polímero, e tamanho das partículas sobre os processos de impregnação e expansão.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura acerca dos assuntos tratados neste trabalho. Primeiramente, são apresentados alguns dos processos de polimerização em meio heterogêneo, sendo abordadas particularidades dos processos de polimerização em emulsão e miniemulsão; e em seguida, uma descrição dos processos de impregnação e expansão. Finalmente, segue uma descrição das técnicas utilizadas para a obtenção de partículas submicrométricas estruturadas.

2.1 MECANISMO CINÉTICO: POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

A polimerização na qual a cadeia de polímero cresce exclusivamente pela reação de moléculas de monômero com um grupo terminal reativo de uma cadeia em crescimento é conhecida como polimerização em cadeia, sendo a polimerização via radicais livres o método mais difundido da polimerização em cadeia (LOVELL, 1997).

A Tabela 2.1 apresenta as principais reações envolvidas na polimerização via radicais livres, comumente dividida em três etapas, iniciação, propagação e terminação. A iniciação inclui a etapa de decomposição do iniciador (I) formando espécies reativas ($R\cdot$) e a etapa em que a primeira molécula de monômero (M) é adicionada ao fragmento de iniciador, formando um radical primário (P_1). A etapa de propagação consiste no crescimento da cadeia iniciada pela adição sucessiva de unidades monoméricas. A propagação só é interrompida quando o radical livre de uma cadeia em crescimento (P_n) sofre uma reação bimolecular com outro radical (P_m). Essa interrupção é a chamada etapa de terminação e as duas reações mais comuns envolvidas nesta etapa são por combinação, quando uma cadeia de polímero é formada a partir da terminação de duas cadeias em crescimento (Λ_{n+m}); e desproporcionamento, quando duas cadeias de polímero são formadas através da abstração de um átomo de hidrogênio de uma cadeia pela outra ($\Lambda_n + \Lambda_m$).

Outros mecanismos muitas vezes envolvidos na cinética da polimerização via radicais livres são reações de transferência de cadeia, inibição e retardação. A transferência de cadeia consiste no deslocamen-

to do radical para outra molécula, seja uma molécula de monômero, uma cadeia polimérica morta ou outra espécie química presente no meio. Inibição ou retardação ocorre quando alguma substância reage com o radical formando uma molécula inativa ou muito menos reativa, respectivamente.

Tabela 2.1: Principais reações da polimerização via radicais livres

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$ $R\cdot + M \xrightarrow{k_{im}} P_1$
Propagação	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
Transferência de cadeia para monômero	$P_n + M \xrightarrow{k_{fm}} \Lambda_n + P_1$
Transferência de cadeia para polímero	$P_n + \Lambda_m \xrightarrow{k_{fp}} \Lambda_n + P_m$
Terminação por combinação	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} \Lambda_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{td}} \Lambda_n + \Lambda_m$

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão foi desenvolvida e amplamente empregada na produção de látices sintéticos desde sua introdução em escala industrial, em meados da década de 1930. Atualmente, milhões de toneladas de látex polimérico sintético são produzidas por ano através da polimerização em emulsão para uma ampla variedade de aplicações, incluindo borracha sintética, adesivos, tintas, aglutinantes para tecidos “nãotecido”, espumas, suportes de carpetes, aditivos para papel, têxteis e materiais de construção; modificadores de impacto, testes de diagnóstico, sistemas de liberação controlada de fármacos, entre outros (EL-AASSER; SUDOL, 1997 e LA CAL et al., 2005).

Sendo um processo amplamente utilizado para produzir resinas de base aquosa, a polimerização em emulsão constitui um sistema heterogêneo composto por uma solução aquosa de emulsificante na qual são dispersos um ou mais monômeros relativamente hidrofóbicos (EL-AASSER; SUDOL, 1997 e CHERN, 2006). Em geral, a polimerização em emulsão envolve reações em cadeia iniciadas por radicais livres e é realizada em reatores tipo tanque agitado, que normalmente operam no modo semi-contínuo, embora possam ser operados também em modo batelada ou contínuo (LA CAL et al., 2005).

Em sistemas típicos de polimerização em emulsão, a fase dispersa pode incluir monômeros tais como butadieno, estireno, acrilonitrila, ésteres de acrilato e metacrilato; acetato de vinila e cloreto de vinila (CHERN, 2006). A fase contínua é comumente água, que apresenta muitas vantagens por proporcionar baixa viscosidade ao meio e facilitar a transferência de calor, além de ser inerte. Também age como meio de transferência do monômero das gotas monoméricas para as partículas em formação, e meio de troca dinâmica do emulsificante entre as fases. Adicionalmente, a água é o *locus* da decomposição do iniciador (hidrossolúvel) e formação de oligômeros (EL-AASSER; SUDOL, 1997).

O emulsificante (também conhecido como surfatante ou tensoativo) consiste de uma longa cadeia carbônica de natureza hidrofóbica com uma extremidade (comumente chamada de cabeça) hidrofílica. Quando solubilizado na água, o surfatante se distribui entre o meio aquoso e suas interfaces (paredes do reator e interface ar – água), até a saturação do meio. Essa saturação é chamada de concentração micelar crítica (CMC) e quando a concentração de surfatante no meio é superior à esta, as moléculas de emulsificante formam agregados chamados de micelas. Parte do emulsificante também se encontra na interface formada entre o meio contínuo e as gotas de monômero e, posteriormente, as partículas poliméricas em crescimento, estabilizando-as (EL-AASSER; SUDOL, 1997). A princípio, qualquer tipo de surfatante pode ser usado, mas na prática surfatantes aniônicos, não iônicos e suas misturas dão conta da grande maioria dos sistemas utilizados (LA CAL et al., 2005).

A iniciação da polimerização é comumente realizada através da decomposição de iniciadores químicos. Em geral, o processo de decomposição do iniciador é ativado por via térmica, química (ação de substâncias redox) ou fotoquímica (ação da luz ou raios gama) (LA CAL et al., 2005). Segundo El-Aasser e Sudol (1997), a maioria dos iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão é solúvel na fase aquosa, sendo comum o uso de sais inorgânicos do ácido persulfúrico (como o persulfato de potássio). Iniciadores do tipo redox são úteis para uso em reações a baixas temperaturas. Os organossolúveis (como os azo compostos) são usados para controle da morfologia das partículas e para conduzir a reação dentro das partículas, além de reduzir o teor de monômero residual no final da polimerização.

Aditivos, como agentes de transferência de cadeia e agentes reticulantes, podem ainda ser adicionados ao meio de reação com o objetivo de controlar a distribuição da massa molar do polímero formado (LA CAL et al., 2005).

2.2.1 Mecanismo de Nucleação

Na polimerização em emulsão, a fase monomérica é dispersa em água através de agitação e as gotas de monômero formadas, que apresentam diâmetro na faixa de 1 a 10 μm , são estabilizadas através da adsorção de surfatante em sua superfície. As moléculas de surfatante que excedem a CMC formam as micelas, que apresentam diâmetro na faixa de 5 a 10 nm. Apenas uma pequena fração de monômero fica dissolvida na fase aquosa ou presente nas micelas, conforme mostra Figura 2.1 (CHERN, 2006).

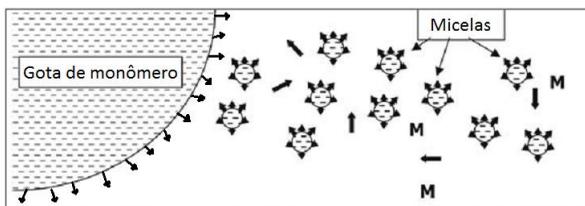


Figura 2.1: Esquema da partição do monômero e do surfatante em uma polimerização em emulsão antes do início da reação

Adaptado de La Cal et al. (2005).

Harkins, em 1945, propôs uma divisão para um sistema de polimerização em emulsão em batelada onde se observa três situações singulares no decorrer da reação, chamadas de intervalo I, II e III, como pode ser visto na Figura 2.2.

O Intervalo I é caracterizado pela decomposição do iniciador na fase aquosa (considerando que este seja hidrofílico) originando os radicais livres, porém, estes são hidrofílicos demais para permanecer na fase orgânica do sistema e acabam reagindo com os monômeros dissolvidos na fase aquosa. Após a adição de algumas unidades de monômero, os oligoradicaís formados se tornam hidrofóbicos o suficiente para entrar na fase orgânica do sistema e entram nas micelas (visto que a área superficial total das micelas é muito maior que a das gotas de monômero), caracterizando a nucleação heterogênea (ou micelar). Muitas vezes os oligoradicaís não entram nas micelas e continuam propagando na fase aquosa até alcançarem um comprimento crítico, de alta hidrofobicidade, que leva a cadeia a precipitar. O surfatante dissolvido na água é adsorvido na nova interface formada até estabilizar o polímero, originando uma nova partícula. Este mecanismo de nucleação foi proposto por Priest em 1952 e chamado de nucleação homogênea. Ambas as formas de nucleação podem ocorrer em um sistema de polimerização em emulsão, po-

rém, a nucleação heterogênea é normalmente predominante, exceto para sistemas com monômeros relativamente mais solúveis na água. Neste intervalo há um aumento no número de partículas e na taxa de reação, o que leva ao aumento da quantidade de surfatante requerida para estabilizar as partículas e, conseqüentemente, ao esgotamento das micelas não nucleadas (LA CAL et al., 2005).

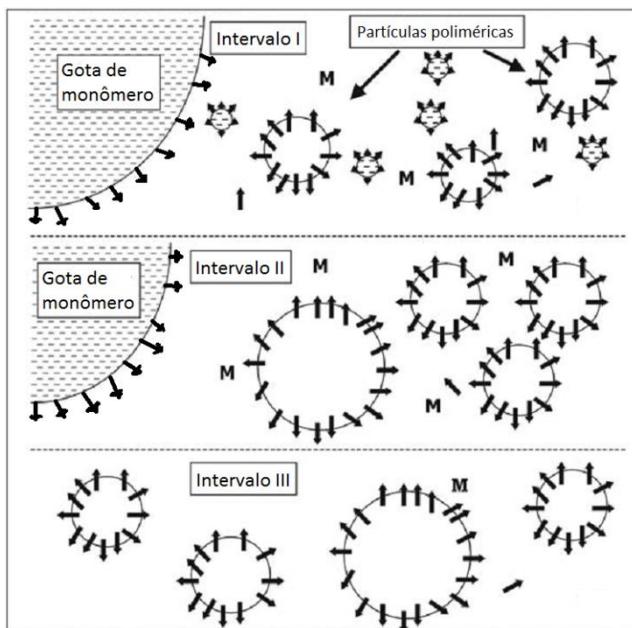


Figura 2.2: Representação dos intervalos de um processo de polimerização em emulsão em batelada

Adaptado de La Cal et al. (2005).

O início do Intervalo II é marcado pelo esgotamento das micelas e crescimento das partículas. Sem mais micelas no sistema, o número de partículas permanece constante, logo a taxa de reação também permanece constante, pois a concentração de monômero nas partículas em formação é constante. Com o consumo de monômero no interior das partículas, tem-se a transferência do monômero presente na fase aquosa para as partículas e das gotas para a fase aquosa, até o consumo total das gotas, marcando o final do Intervalo II.

O Intervalo III consiste no consumo total do monômero presente nas partículas e na fase aquosa, logo, devido à diminuição da concentração de monômero nas partículas, tem-se uma diminuição da taxa de

reação e um aumento da viscosidade das partículas. Como consequência, ocorre um fenômeno conhecido como efeito gel, caracterizado pela diminuição da mobilidade das cadeias vivas, levando à diminuição da taxa de terminação e ao aumento da massa molar e do número de radicais por partícula (LOVELL, 1997).

2.3 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Na polimerização em emulsão, os mecanismos de nucleação predominantes são micelar e/ou homogênea, sendo insignificante a nucleação das gotas de monômeros, visto que a área superficial total destas é muito baixa. Porém, se o tamanho das gotas de monômero pudesse ser reduzido para menos de 500 nm, a nucleação das gotas deixaria de ser insignificante e passaria a competir por radicais junto com as micelas. Além disso, o grande aumento da área superficial causada pela redução do tamanho das gotas resultaria em uma nova interface, exigindo mais surfatante para permanecer estável, desfazendo assim grande parte das micelas (SCHORK et al., 2005). A partir destas especulações, a polimerização em miniemulsão começou a ser construída conceitualmente por um grupo constituído por John Vanderhoff, John Ugelstad e Mohamed El-Aasser na Lehigh University, em 1972 (EL-AASSER; SUDOL, 2004).

A polimerização em miniemulsão envolve o uso de um eficiente sistema surfatante/co-estabilizador para obtenção de gotas de monômero estáveis com diâmetro na faixa de 50 a 500 nm. Devido ao tamanho submicrométrico das gotas de monômero e à ausência de micelas, a nucleação das partículas ocorre principalmente através da entrada de radical nas gotas de monômero. Com isso, a necessidade de transferência de massa do monômero através da fase aquosa é menor quanto maior for a parcela de gotas nucleadas (ASUA, 2002 e SCHORK et al., 2005). A Figura 2.3 apresenta o princípio básico do processo de polimerização via miniemulsão.

Formulações típicas de miniemulsões incluem água, monômeros, surfatante, co-estabilizador e iniciador. Quanto menor a solubilidade em água dos monômeros a serem polimerizados via miniemulsão, menores serão os efeitos da degradação difusional e nucleação homogênea, porém, há inúmeros trabalhos envolvendo monômeros com diferentes valores de solubilidade em água, tais como cloreto de vinila, acetato de vinila, metacrilato de metila, acrilato de butila, estireno, entre outros. Já os co-estabilizadores, é imprescindível que apresentem alta hidrofobicidade.

dade para proteger com efetividade a miniemulsão contra a degradação difusional, sendo que na literatura predomina o emprego do hexadecano (ASUA, 2002). A escolha do iniciador pode influenciar no tipo de nucleação e, conseqüentemente, a morfologia das partículas. Iniciadores hidrossolúveis apresentam vantagem sobre organossolúveis do ponto de vista cinético, pois apresentam maior eficiência devido a sua decomposição na fase aquosa, porém, o emprego de iniciadores organossolúveis pode ser útil para reduzir a nucleação homogênea, além de auxiliar na redução da degradação difusional.

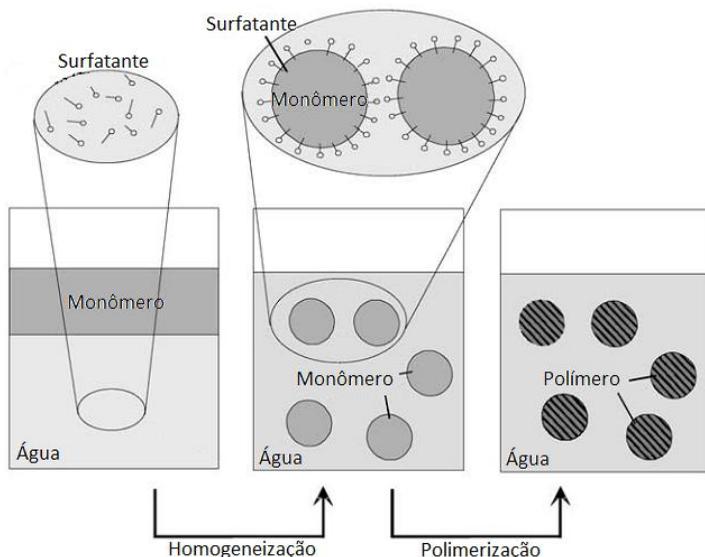


Figura 2.3: Esquema do processo de polimerização via miniemulsão
Adaptado de Antonietti e Landfester (2002).

O preparo das miniemulsões envolve a dissolução do surfatante na fase aquosa e do co-estabilizador na fase monomérica. Em seguida, as duas fases são misturadas através de agitação formando uma emulsão, a qual é submetida à homogeneização em sistemas envolvendo alto cisalhamento, cavitação e/ou impacto; onde ocorre a quebra das gotas grandes de monômeros em gotas menores (ASUA, 2002). Alguns dos dispositivos mais comuns utilizados para promover a dispersão destas emulsões são os sonificadores, sistemas tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão (ANTONIIETTI; LANDFESTER, 2002).

O sonificador, utilizado principalmente para homogeneização de pequenas quantidades, produz ondas de ultrassom que causam a oscila-

ção das moléculas próximas à região de propagação. Durante o ciclo de compressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que durante a rarefação a distância entre as moléculas aumenta. A rarefação resulta numa pressão negativa que pode causar a formação de vácuo ou cavidades (bolhas de cavitação). Em ciclos sucessivos de compressão de onda, as bolhas são forçadas a contrair até implodir. As ondas de choque produzidas com total colapso das bolhas causam a quebra das gotas de monômero. Porém, somente uma pequena região do fluido ao redor do sonificador é diretamente afetada pelas ondas de ultrassom, como mostra a Figura 2.4; logo, para ocorrer a quebra das gotas de monômero, estas devem passar através da região de sonificação, o que torna necessário o emprego de uma agitação adicional. Esse processo cria uma miniemulsão que é dependente do tempo de sonificação, onde o tamanho das gotas diminui com o tempo de sonificação até um determinado momento, a partir do qual seus valores tendem a permanecer constantes, dependendo da formulação, da energia embutida e da quantidade do meio reacional (ASUA, 2002).

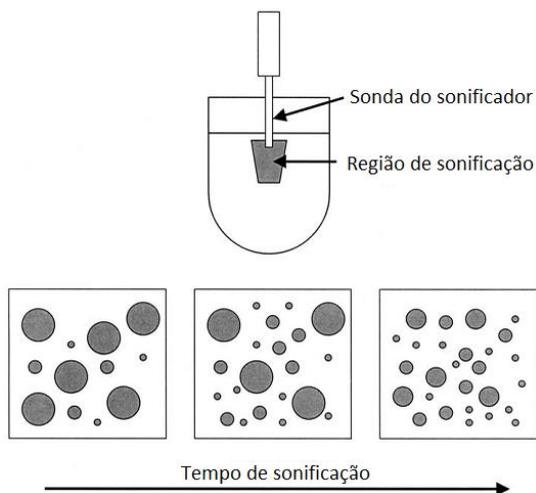


Figura 2.4: Esquema do processo de sonificação
Adaptado de Asua (2002).

2.3.1 Coalescência e Degradação Difusional

A distribuição do tamanho das gotas de monômeros em uma miniemulsão é de grande importância visto que esta afeta diretamente a

estabilidade da miniemulsão e a nucleação das gotas. Asua (2002) apresenta os processos que interagem entre si durante o estágio de homogeneização para determinar a distribuição do tamanho das gotas de uma miniemulsão, os quais são:

- Quebra das gotas pela turbulência, cavitação, forças extensionais e de colisão; que dependem do dispositivo de homogeneização utilizado;
- Coalescência das gotas, dependente do fluxo do homogeneizador e do sistema de surfatante usados;
- Degradação das gotas por difusão molecular.

Conceitualmente, após preparadas as miniemulsões monoméricas devem permanecer estáveis e podem ser estocadas por algum tempo até serem polimerizadas. Porém, durante este estágio pós-homogeneização e pré-polimerização, o tamanho das gotas pode ser alterado por mecanismos de coalescência e degradação por difusão molecular.

A coalescência das gotas após a etapa de homogeneização é resultado da colisão entre as gotas que se encontram próximas o suficiente para permitir um contato entre si, devido ao movimento Browniano e às forças de van der Waals. Já o mecanismo de degradação devido à difusão molecular, conhecido como degradação difusional ou Ostwald ripening, está relacionado com a contribuição da energia de superfície, que faz com que o potencial químico do monômero nas gotas pequenas seja maior que nas gotas grandes ou em superfícies planas. Logo, as moléculas de monômero difundem das gotas pequenas para as grandes. A Figura 2.5 ilustra os dois mecanismos relacionados à degradação das gotas de monômero em uma miniemulsão.

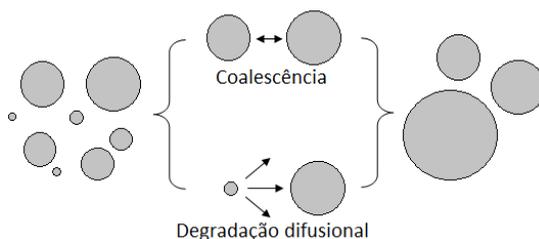


Figura 2.5: Representação dos mecanismos de coalescência e degradação difusional

Considerando que a nucleação das gotas deve predominar na polimerização em miniemulsão, é fundamental que a estabilidade destas seja garantida. A estabilidade coloidal da miniemulsão é, normalmente,

controlada através do tipo e quantidade do surfatante e a degradação difusional pelo tipo e quantidade de co-estabilizador. Segundo Schork et al. (2005), a função do co-estabilizador é retardar a difusão do monômero das gotas pequenas para as gotas grandes, devendo apresentar características como alta insolubilidade na fase aquosa e alta solubilidade na fase monomérica. Assim, com a difusão do monômero para fora das gotas pequenas, ocorre o aumento da concentração de co-estabilizador dentro destas e, conseqüentemente, da energia livre. A energia livre associada ao aumento da concentração do co-estabilizador equilibra, após um determinado tempo, a degradação devido à redução da área interfacial, e as gotas se mantêm estáveis.

Como já mencionado anteriormente, o co-estabilizador mais utilizados nas miniemulsões é o hexadecano, porém, já existem vários trabalhos aplicando polímeros, agentes de transferência de cadeia ou comonômeros como co-estabilizadores (SCHORK et al., 2005).

2.4 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

O processo de polimerização em suspensão, largamente empregado na indústria, constitui um dos vários processos de polimerização em sistema heterogêneo, onde faz-se uso da insolubilidade ou baixa solubilidade dos componentes da fase dispersa no meio que compõe a fase contínua. Tipicamente, em um sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros contendo iniciador organosolúvel são dispersos em um meio aquoso e mantidos em suspensão através da aplicação de agitação e agentes estabilizadores.

Quando duas fases imiscíveis são mantidas em contato sob agitação, gotas são formadas e seus tamanhos dependem de muitas variáveis, incluindo o tipo e a velocidade do agitador, a fração volumétrica da fase dispersa, e o tipo e a concentração do agente estabilizador usado. Em geral, o aumento da velocidade de agitação favorece a formação de gotas pequenas. Porém, em altas velocidades de agitação, devido ao aumento da área superficial total das gotas e redução da área superficial recoberta com moléculas do agente estabilizador, observa-se um aumento na taxa de coalescência e, conseqüentemente, a formação de gotas grandes. Como resultado deste balanço entre quebra e coalescência das gotas, obtém-se partículas com diâmetro na faixa de 10 a 5000 μm , apresentando distribuições de tamanho largas ou até bimodais (JAHANZAD et al., 2005).

Com o uso de iniciador organossolúvel, a polimerização ocorre dentro das gotas e na maioria dos casos via radicais livres. Se o polímero formado é solúvel no monômero (processo conhecido como polimerização em suspensão em pérola), com o aumento da conversão as gotas de monômero passam de um estado líquido para uma fase intermediária com aumento da viscosidade até formar esferas rígidas. Se o polímero formado é insolúvel no monômero (polimerização em suspensão em meio precipitante), conforme o polímero vai sendo formado, precipita dentro das gotas de monômero formando partículas opacas, irregulares e porosas. Se o polímero é parcialmente solúvel no monômero, a composição do produto final pode ser de difícil previsão (MACHADO et al., 2007, DOWDING; VINCENT, 2000, YUAN et al., 1991).

2.5 IMPREGNAÇÃO COM AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO

O processo de distribuição de um agente de expansão em uma matriz polimérica que se deseja expandir posteriormente é conhecido como processo de impregnação. Este processo é regido por mecanismos de difusão e geralmente ocorre em temperaturas e pressões elevadas. Tratando-se de partículas poliméricas nas quais o agente expansor deve ser incorporado, cria-se um sistema heterogêneo onde ambos (partículas e agente expansor) são dispersos em um meio, geralmente água, através do qual ocorre a transferência de massa do agente expansor para o interior das partículas.

O processo de expansão consiste no tratamento térmico das partículas contendo agente expansor visando à evaporação do mesmo (para o caso de agente de expansão física) e consequente expansão das partículas devido ao aumento de volume causado pela mudança de fase do agente expansor. As condições do processo variam de acordo com o tipo de polímero, tipo de agente expansor, tamanho das partículas, entre outros fatores.

2.5.1 Poliestireno Expansível

Segundo Scheirs (2003), o conceito de poliestireno celular foi reportado pela primeira vez em 1935 quando McIntire, pesquisador da Dow Chemical, obteve acidentalmente uma espuma de poliestireno com microestrutura celular depois de combinar estireno e iso-buteno sob pressão. Já na década de 1940, a BASF desenvolveu um processo pró-

prio para espumar poliestireno possibilitando a obtenção de pérolas de EPS (expandable polystyrene) através da polimerização em suspensão e subsequente incorporação de um agente expensor. Esse processo é usado até hoje sem ter sofrido muitas mudanças, sendo que as mais significativas estão relacionadas a equipamentos e técnicas de controle.

Industrialmente, o processo de impregnação para a obtenção do EPS ocorre a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea do polímero (em torno de 100°C para o poliestireno) para facilitar a difusão do agente expensor para dentro da matriz polimérica, normalmente entre 115 e 130°C por um período de 2 a 5 horas (KLODT; GOUGEON, 2003). A Figura 2.6 mostra o perfil de temperatura associado ao processo de suspensão-impregnação do EPS.

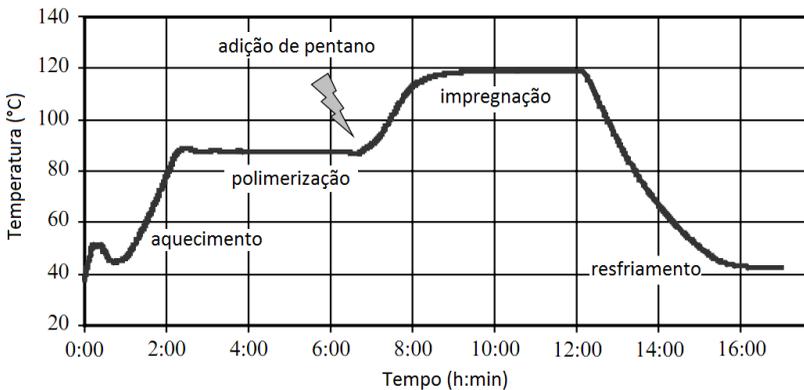


Figura 2.6: Perfil de temperatura do processo de polimerização e impregnação para obtenção de EPS

Adaptado de Klodt e Gougeon (2003).

Como agente expensor para o EPS, é usado geralmente uma mistura de iso-pentano e n-pentano. As difusividades de ambos os isômeros de pentano são significativamente diferentes em determinada temperatura e a composição da mistura tem influência tanto sobre o tempo de estocagem das pérolas quanto nas condições de moldagem. Maiores concentrações de iso-pentano, por exemplo, proporcionam maiores tempo de estocagens das pérolas pré-expandidas (este isômero apresenta menor difusividade na matriz polimérica em relação ao n-pentano e, conseqüentemente, menor perda durante estocagem), porém, tornam necessários maiores tempos de resfriamento para o processo de desmoldagem (KLODT; GOUGEON, 2003). Fike (1983) determinou o coeficiente de difusão para o n-pentano no EPS para temperaturas abaixo e

acima da temperatura de transição vítrea do poliestireno, encontrando valores entre $1,84 \times 10^{-12}$ cm²/s, para 30°C, e $1,85 \times 10^{-06}$ cm²/s, para 120°C.

A adição do agente expensor é feita, tipicamente, durante a reação, em valores de conversão entre 65 e 85%. Porém, a adição também pode ser feita antes do início ou depois (poliestireno re-suspenso em água) da polimerização em suspensão. Quanto antes a adição é feita, maiores são os efeitos negativos sobre a taxa de reação e a estabilidade da suspensão, conforme mostrado por Villalobos et al. (1993), onde os efeitos plastificante e de diluição levam ao retardo da polimerização, conversões limites e, muitas vezes, perda da estabilidade da suspensão. Normalmente, 6 a 7% em massa de pentano são utilizados em vários tipos padrão EPS e sua distribuição na matriz polimérica se dá de forma homogênea, visto que análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de pérolas de EPS mostram apenas uma temperatura de transição vítrea, a qual desce cerca de 7°C para cada 1% de pentano incorporado (KLODT; GOUGEON, 2003).

Findado o processo de impregnação, as pérolas de EPS são resfriadas, aprisionando o agente expensor em seu interior, e podem ser armazenadas para posterior expansão. O processo de expansão ocorre, geralmente, em duas etapas, a pré-expansão e a moldagem da espuma. A pré-expansão ocorre através do contato das pérolas com vapor de água saturado (gases quentes, água líquida e radiação infra-vermelha também podem ser utilizados), que eleva a temperatura acima da temperatura de transição vítrea do polímero, amolecendo a matriz e levando o agente expensor a um estado superaquecido. O agente expensor evaporado concentra-se em determinados pontos de pequenas discontinuidades locais geradas pela incorporação de umidade ou agentes nucleantes. Como a pressão do vapor superaquecido excede o módulo de cisalhamento e ponto de escoamento do polímero, as perolas expandem (TOCK et al., 1984). Em seguida, as perolas pré-expandidas são resfriadas enquanto ar difunde para seus interiores devido a diferença de pressão causada pela condensação e/ou saída de parte do agente expensor (processo conhecido como maturação das pérolas). Na segunda etapa, as pérolas pré-expandidas são injetadas em moldes e novamente aquecidas acima da temperatura de transição vítrea. O agente expensor restante expande ainda mais as pérolas e a contrapressão criada leva a fusão das mesmas, formando assim a espuma na forma da cavidade dos moldes (ROSSACCI; SHIVKUMAR, 2003).

2.5.2 Agentes de Expansão

Kattas et al. (1999) definem agente expensor como substâncias orgânicas ou inorgânicas usadas em materiais poliméricos visando produzir uma estrutura expandida. Em geral, são classificados como agente de expansão química ou física. Os agentes de expansão química são substâncias que se decompõe a altas temperaturas, formando pelo menos um produto gasoso, o qual expande a matriz polimérica. Já os agentes de expansão física são líquidos voláteis ou gases comprimidos que mudam de estado durante o processo, expandindo o polímero sem sofrer nenhuma transformação química. Dentro desta variedade encontram-se líquidos de baixo ponto de ebulição como hidrocarbonetos alifáticos (etano, etileno, propano, propeno, buteno, isobuteno, isômeros de pentano, acetileno, hexano, heptano, ou ainda misturas desses), clorofluorcarbonos (CFC's) e tetraalquilsilanos (MOREHOUSE; TETREAUULT, 1971). Mais recentemente, porém, os problemas ambientais associados ao uso de CFC's e características de alta inflamabilidade e / ou reagentes controlados dos hidrocarbonetos, levaram à busca de agentes expansores alternativos como N₂, CO₂ e água (NEVES et al., 2009, TOMASKO et al., 2009, TSIVINTZELIS et al., 2007, SALEJOVA; KOSEK, 2006, CREVECOEUR et al., 1999).

2.5.3 Agentes Nucleantes

Klodt e Gougeon (2003) definem os agentes nucleantes como substâncias capazes de iniciar e controlar a formação e crescimento das células. Eles são incorporados na estrutura polimérica durante a polimerização formando domínios nos quais o agente expensor irá, preferencialmente, se concentrar durante o processo de expansão. O mecanismo de formação dos domínios está relacionado à incompatibilidade de fases entre o polímero em formação e o agente nucleante. Ceras como parafinas e cloroparafinas, ésteres e amidas de ácidos graxos tem sido descritas para a função de agente nucleante, sendo comumente empregado na indústria o polietileno (PE) de baixa massa molar. Este último, quando aquecido à temperaturas acima de seu ponto de fusão, é dissolvido nas gotas de estireno, porém, com o aumento da conversão ocorre a separação de fase entre os dois polímeros e após a etapa de resfriamento fica definindo o tamanho do domínio de PE.

2.6 OPACIDADE

Quando radiação eletromagnética atinge uma superfície, três tipos de processos podem ocorrer, individualmente ou simultaneamente. A radiação, particularmente a luz visível, pode ser absorvida, refletida ou transmitida (MITCHELL, 2003). Os materiais capazes de transmitir a luz com pouca absorção e reflexão são transparentes, os materiais através dos quais a luz é transmitida de forma difusa são translúcidos, e os materiais em que a transmissão de luz visível é impedida são chamadas opacos (CALLISTER, 2007).

A opacidade de um material é maior quanto maior for sua capacidade de impedir que a luz o atravesse. Essa capacidade é potencializada pela presença de interfaces entre materiais de diferentes índices de refração, como poros, cargas ou partículas.

Em poucas palavras, o índice de refração representa quanto um raio luminoso é desviado quando atravessa um material. Isso porque a velocidade da luz varia de acordo com a densidade ótica do meio no qual ela se propaga. No vácuo, a velocidade da luz é uma constante, c , com valor de $3,08 \times 10^8$ m/s e em qualquer outro meio, como gás, líquido ou sólido, a velocidade da luz é dada por uma variável, v , sendo a razão entre essas duas velocidades conhecida com índice de refração, IR ou n (MITCHELL, 2003). Na Tabela 2.1 encontram-se o IR de alguns materiais pertinentes à este estudo.

Tabela 2.2: Índice de refração de alguns materiais

Material	IR	Fonte
Ar	1,000	MCDONALD; DEVON, 2002
Água	1,333	PERRY et al., 1997
Poliestireno	1,592	CHEMICAL BOOK, 2011
N-hexadecano	1,434	CHEMICAL BOOK, 2011
N-octano	1,398	CHEMICAL BOOK, 2011
N-heptano	1,397	CHEMICAL BOOK, 2011
Pentano	1,358	CHEMICAL BOOK, 2011

2.7 PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS ESTRUTURADAS

Partículas poliméricas estruturadas são passíveis de apresentar-se com relativa opacidade mesmo sendo de materiais normalmente transparentes ou translúcidos, devido à presença de interfaces entre materiais com IR muito diferentes entre si. Este fenômeno ocorre quando, por

exemplo, uma partícula de polímero translúcido é expandida gerando em seu interior um núcleo, ou mesmo inúmeras células, contendo ar.

As partículas submicrométricas estruturadas são definidas como partículas poliméricas com tamanho igual ou menor a 1 μm e incluem uma vasta possibilidade de morfologias diferenciadas. Dentre elas pode-se citar partículas ocas, nanocápsulas casca-núcleo e casca-núcleo inversa, partículas com morfologia hemisfério e domínios oclusos. Conforme McDonald e Devon (2002) a aplicação das partículas ocas abrange diversas áreas, incluindo tintas, microencapsulação e liberação controlada de compostos; e podem ser obtidas através de técnicas como inchamento osmótico, inchamento com solvente, incorporação de um agente de expansão, emulsão de água-em-óleo-em-água, encapsulação de um hidrocarboneto não-solvente e separação de fases de dois polímeros em um solvente comum à um deles.

Uma das primeiras tentativas de sintetizar partículas submicrométricas ocas é baseada no inchamento osmótico. Este método geralmente começa com a síntese, via polimerização em emulsão semeada, de partículas poliméricas estruturadas tendo um núcleo de polímero carboxilado e uma casca de polímero termoplástico. Posteriormente, o núcleo ionizado pela adição de álcalis é ampliado pelo inchamento osmótico, resultando em partículas submicrométricas ocas, com água e polímero ionizado em seu interior (KOWALSKI et al., 1984).

Empregada na obtenção das partículas usadas na técnica de inchamento osmótico, a polimerização em emulsão se tornou o processo base envolvido na obtenção de partículas submicrométricas estruturadas. Itou et al. (1999) obtiveram partículas ocas, com diâmetro em torno de 300 nm, através de polimerização em emulsão semeada, utilizando sementes de PS de baixa massa molar e uma casca de copolímero poli(divinilbenzeno-co-metacrilato de metila). As partículas obtidas sofreram redução térmica dando origem aos vazios devido à contração volumétrica do polímero termoplástico do núcleo, enquanto que a casca de polímero reticulado manteve sua forma. McDonald et al. (2000) relataram a preparação de partículas monodispersas ocas com diâmetro entre 200 e 1000 nm pela modificação da polimerização em emulsão com um álcool miscível em água e um hidrocarboneto não solvente ao polímero formado. Este método consiste na encapsulação de hidrocarbonetos através da formação de polímero de baixa massa molar que separa fase na mistura de hidrocarbonetos e monômero, servindo como um locus para a reticulação que estabiliza e define a morfologia das partículas. Já Kobayashi et al. (2007) obtiveram partículas poliméricas submicrométricas com múltiplos domínios através da polimerização em emulsão

semeada usando o emulsificante não-iônico éter nonil fenil polioxietileno. Sementes de PS com emulsificante incorporado foram obtidas apresentando inúmeros pequenos domínios com água absorvida. Posteriormente, as sementes foram inchadas com estireno e polimerizadas novamente. Durante a segunda polimerização, é sugerido que a quantidade de água absorvida pelas partículas aumenta fazendo com que os domínios se unam para minimizar a energia livre interfacial até as partículas solidificarem.

Mais recentemente, porém, outro processo tem sido amplamente estudado para obtenção de partículas submicrométricas estruturadas, a polimerização em miniemulsão, onde vários autores relataram a obtenção de nanocápsulas através do uso de grandes quantidades de co-estabilizador (TIARKS et al., 2001, VAN ZYL et al., 2003, LUO; ZHOU, 2004, VAN ZYL et al., 2005, CHEN et al., 2007, BERNARDY et al., 2008, ROMIO et al., 2008, ZHANG et al., 2008, STEINMA-CHER et al., 2009, LI et al., 2010).

No entanto, independente do processo de polimerização empregado, pouquíssimos trabalhos envolvendo partículas submicrométricas expansíveis mediante a incorporação de um agente expensor tem sido reportados. Ogawa et al. (2007) obtiveram partículas de poli(metacrilato de metila) expansíveis utilizando etanol como agente expensor. A impregnação do agente expensor às partículas ocorreu através do processo de separação de fases induzida termicamente, onde as partículas de polímero são dispersas em um solvente (etanol) a alta temperatura e, em seguida, subitamente resfriadas nucleando o agente expensor devido à diminuição da sua solubilidade na matriz polimérica em decorrência da menor temperatura. Posteriormente, as partículas de PMMA inchadas com etanol foram separadas por filtração e expandidas em estufa à vácuo (0,10 kPa) com temperaturas ligeiramente abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero por 10 min. Após expandidas, as partículas apresentaram diâmetro na faixa de 700 a 2000 nm.

A incorporação de agente expensor para obtenção de partículas expansíveis é a técnica utilizada industrialmente para obtenção do EPS e tem sido relatada, principalmente, em sistemas de polimerização em suspensão (MOREHOUSE; TETREAU, 1971, KIDA et al., 1996, WU et al., 1998; EJIRI et al., 2003, JONSSON et al., 2006), onde o tamanho das partículas é muito superior ao das partículas de interesse neste trabalho; e mesmo para estes casos, a maioria dos dados existentes se concentra em patentes, fato que limita o acesso às informações pertinentes.

CAPÍTULO III

3 SÍNTESE DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS SUBMICROMÉTRICAS

3.1 CONSIDERAÇÕES

Neste capítulo é apresentado o estudo em torno das reações de polimerização em miniemulsão e em emulsão envolvendo o monômero estireno, visando à obtenção de partículas poliméricas submicrométricas para posterior expansão.

Nas reações de polimerização em miniemulsão, avaliou-se a influência das concentrações de monômero hidrofílico, agente reticulante e agentes nucleantes sobre a cinética de reação e a estabilidade das miniemulsões, bem como o efeito da concentração de iniciador sobre a massa molar média ponderal do polímero. Os resultados incluem conversão, diâmetro médio e morfologia das partículas, e diâmetro médio das gotas; através dos quais foi possível priorizar as formulações que propiciaram miniemulsões estáveis e látices com altas conversões e distribuição de tamanho de partículas estreita para facilitar a avaliação dos parâmetros de expansão posteriormente.

Nas reações de polimerização em emulsão, parâmetros como concentração de surfatante e presença de agente de transferência de cadeia foram variados visando à obtenção de látices com partículas poliméricas de diferentes tamanhos e massas molares, respectivamente. Os resultados incluem conversão, diâmetro médio e morfologia das partículas, e massa molar média ponderal do polímero.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os reagentes e as formulações utilizadas para a obtenção das partículas poliméricas submicrométricas. Também são descritos os procedimentos experimentais e as técnicas empregadas para a caracterização dos látices obtidos.

3.2.1 Reagentes

O monômero principal utilizado nas polimerizações em miniemulsão e emulsão foi o estireno, com grau de pureza superior a 99,6% e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm, fornecido pela Innova S.A.. Os demais reagentes utilizados são apresentados na Tabela 3.1, juntamente com fornecedor e qualidade correspondente. Todos os reagentes foram usados como recebidos e a água empregada como fase contínua foi destilada.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados

Reagente	Função	Fornecedor	Qualidade
Ácido metacrílico (MAA) *	Co-monômero hidrofílico	BASF	P.A.
Divinilbenzeno (DVB) *	Agente reticulante	Deltech Corporation	P.A.
Terc-dodecanotiol (DDT) °	Agente de transferência de cadeia	Chevron	P.A.
Hexadecano (HD) *	Co-estabilizante	Vetec Química Fina LTDA	P.A.
Peróxido de benzoila (BPO) *	Iniciador	Sigma-Aldrich S.A.	P.A.
Persulfato de potássio (KPS) °	Iniciador	Vetec Química Fina LTD	P.A.
Cera de polietileno (PE) *	Agente nucleante	Ipiranga Química	-
N-octano *	Agente nucleante	Vetec Química Fina LTDA	P.A.
N-heptano *	Agente nucleante	Vetec Química Fina LTDA	P.A.
Lauril sulfato de sódio (SLS) *°	Surfactante	Vetec Química Fina LTDA	Ultra Puro
Bicarbonato de sódio °	Agente tamponante	Cromato Produtos Químicos LTDA	P.A.

* Utilizado nas reações de polimerização em miniemulsão.

° Utilizado nas reações de polimerização em emulsão.

3.2.2 Formulações

3.2.2.1 Polimerização em Miniemulsão

Todas as formulações apresentaram teores de sólidos próximos de 20%, sendo a massa total de monômeros de 6,000 g (incluindo MAA e DVB, de modo que a quantidade de monômero secundário adicionado à formulação foi descontada do monômero principal, o estireno). A fase aquosa foi composta por 25,000 g de água destilada e 1% (m/m) de surfatante em relação à fase orgânica. Os constituintes da fase orgânica e suas respectivas percentagens são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Percentagem dos constituintes da fase orgânica em relação à massa total de monômeros (6,000 g) nas polimerizações em miniemulsão

Miniemulsão	Percentagens em relação à massa total de monômeros (% , m/m)						
	MAA	DVB	HD	n-oct.	n-hep.	PE	BPO*
MS MAA0	0						
MS MAA1	1,0	0	6,0	0	0	0	1,0
MS MAA2	2,5						
MS DVB0		0					
MS DVB1	1,0	0,5	6,0	0	0	0	1,0
MS DVB2		1,0					
MS DVB3		2,0					
MS HD1			6,0				
MS HD2	1,0	0	15,0	0	0	0	1,0
MS HD3			30,0				
MS HD4			50,0				
MS OCT0			6,0	0			
MS OCT1			6,0	5,0			
MS OCT2	1,0	0	6,0	10,0	0	0	1,0
MS OCT3			6,0	15,0			
MS OCT4			4,0	5,0			
MS HEP0			6,0		0		
MS HEP1			6,0		5,0		
MS HEP2	1,0	0	6,0	0	10,0	0	1,0
MS HEP3			6,0		15,0		
MS HEP4			6,0		20,0		
MS HEP5			4,0		5,0		
MS PE0	1,0	0	6,0	0	0	0	1,0
MS PE1						0,1	
MS BPO1	1,0	0	6,0	0	0	0	1,0
MS BPO2							0,5

* Em base molar, considerando que todo o monômero seja estireno.

3.2.2.2 Polimerização em Emulsão

Todas as formulações apresentam um teor de sólidos de aproximadamente 20%, sendo a massa total de monômeros de 144,000 g (incluindo o DDT). A Tabela 3.3 apresenta a massa de cada constituinte da formulação para as diferentes reações realizadas.

Tabela 3.3: Massa dos constituintes das polimerizações em emulsão

Componente	Massa (g)		
	ES Pd	ES MM	ES Dp
Água	600,000	600,000	600,000
SLS	1,620	1,620	0,610
NaHCO ₃	0,140	0,140	0,140
Estireno	144,000	141,120	144,000
DDT	-	2,880	-
KPS	1,600	1,600	1,600

3.2.3 Procedimentos Experimentais

3.2.3.1 Polimerização em Miniemulsão

Primeiramente, juntaram-se os constituintes da fase orgânica, composta pelos monômeros, co-estabilizador, agente nucleante, agente reticulante e iniciador; e submeteu-se esta à agitação magnética relativamente vigorosa por 20 min a 23°C. Paralelamente, submeteu-se a fase aquosa, constituída por água e surfatante, à agitação magnética por 10 min à temperatura ambiente. Em seguida, juntaram-se as duas fases e manteve-se a agitação magnética por mais 10 min a 23°C, formando-se uma macroemulsão.

As miniemulsões foram preparadas a partir da homogeneização das macroemulsões formadas através de agitação magnética. O dispersor usado para isso foi o Ultrasonic Dismembrator 500 (400W) da Fisher Scientific, com 70% de amplitude, *pulse on* de 10 s e *pulse off* de 5 s, durante 1 min a 23°C. As homogeneizações foram realizadas em um reator de vidro encamisado com diâmetro interno de 33 mm e altura de 100 mm. Após preparadas, as miniemulsões foram transferidas para o local de reação (ampolas ou balão), purgadas com nitrogênio para eliminação do oxigênio e postas para reagir em banho termostático a 80°C

por 4 (ampolas) ou 5 horas (balão). A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do processo de preparação e polimerização das miniemulsões.

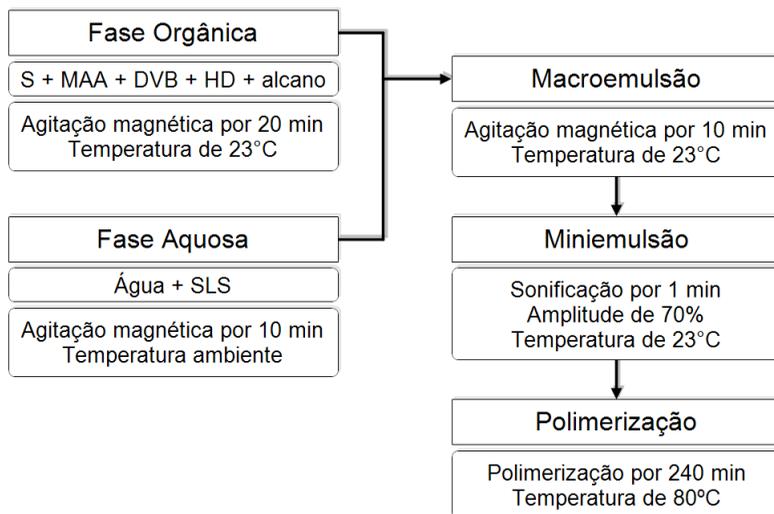


Figura 3.1: Fluxograma do processo de preparação e polimerização das miniemulsões

3.2.3.2 Polimerização em Emulsão

Primeiramente, dissolveu-se o surfatante e o agente tamponante na água destilada com o auxílio de agitação magnética e transferiu-se o conteúdo para o reator sob agitação mecânica (400 rpm), com a adição de nitrogênio no meio aquoso (borbulhamento) por 30 min. Passados os 30 min, adicionou-se o monômero ao meio reacional e esperou-se mais 15 min mantendo-se a adição de nitrogênio, porém em menor vazão e acima do nível do meio reacional visando diminuir o arraste de monômero para fora do reator. Passado o tempo de purga do oxigênio e atingida a temperatura de reação de 70°C, fez-se a adição do iniciador previamente dissolvido em uma pequena parcela da água destilada total envolvida na formulação, marcando o início da reação. A adição de nitrogênio para a purga do oxigênio foi mantida durante toda a reação. O tempo de reação foi de, no mínimo, 2 horas. Para melhor entendimento, a Figura 3.2 apresenta o fluxograma do processo de preparação e polimerização das emulsões realizadas.

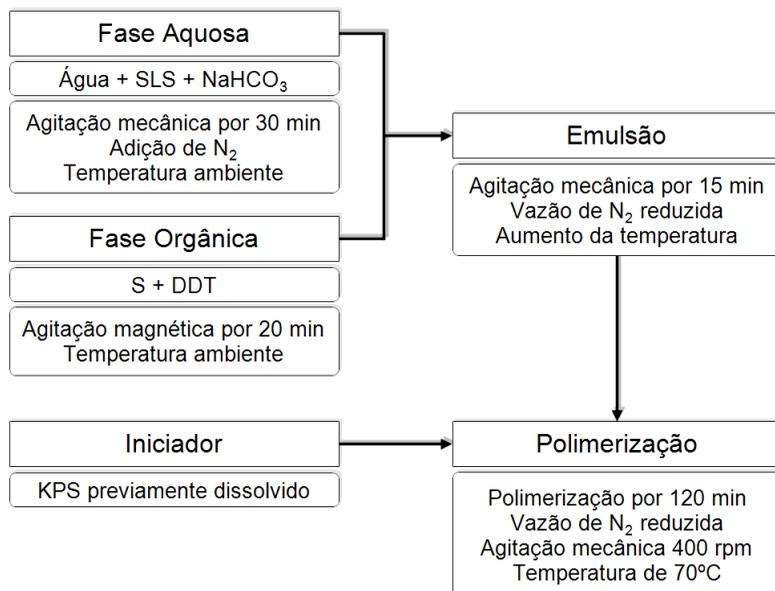


Figura 3.2: Fluxograma do processo de preparação e polimerização das emulsões

3.2.4 Unidades Experimentais

3.2.4.1 Polimerização em Miniemulsão

As reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas de duas formas, em ampolas e em balões, ambos de vidro.

As ampolas, dotadas de tampa com rosca, apresentam um volume total de 12 mL, sendo o diâmetro de 1,5 cm. Após o preparo das miniemulsões, distribuiu-se 2,5 mL do conteúdo em cada ampola, adicionou-se nitrogênio por 10 s (para remoção do oxigênio do meio) e em seguida as mesmas foram vedadas e postas em um banho termostático para reagir. Não se fez necessário o uso de agitação durante as reações, devido ao pequeno volume de miniemulsão por ampola.

As reações realizadas nas ampolas foram destinadas ao acompanhamento cinético e do diâmetro médio das partículas, de modo que a cada ponto de amostragem uma ampola era retirada do banho termostático e seu conteúdo utilizado para as análises.

As reações que foram realizadas nas ampolas e apresentaram conversão e estabilidade satisfatórias foram repetidas em balão de vidro de 50 mL sob agitação magnética. Da mesma maneira, as miniemulsões foram preparadas, transferidas para balões de vidro e purgadas com nitrogênio por 10 min. Em seguida, os balões foram vedados e colocados em banho termostático a 80°C. Os látices produzidos nesta etapa foram utilizados nos testes de impregnação e expansão (Capítulo IV).

3.2.4.2 *Polimerização em Emulsão*

As reações de polimerização em emulsão foram realizadas em reator de vidro encamisado tipo tanque agitado de 1 litro, ao qual foram acoplados, através de uma tampa (também de vidro), condensador, agitador mecânico, termopar e sonda para a adição do nitrogênio.

3.2.5 **Caracterização do Material**

3.2.5.1 *Conversão*

A conversão dos reagentes ao longo do tempo de reação foi determinada por análise gravimétrica, dada pela razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero foi determinada a partir da evaporação de uma alíquota de látex em uma estufa com convecção forçada a 60°C por 24 horas, da qual foi subtraída a massa de sólidos não poliméricos (surfactante, coestabilizador e agente nucleante) e a massa de hidroquinona (Nuclear) utilizada para que não ocorresse reação durante a análise gravimétrica.

3.2.5.2 *Tamanho de Partículas e Gotas*

O tamanho das partículas poliméricas (das emulsões e miniemulsões) e das gotas de monômero (das miniemulsões) foi determinado através da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering – DLS) utilizando o equipamento Zetasizer Nano S ZEN1600, da Malvern Instruments, alocado no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC. O comprimento de onda da luz incidida sobre a amostra é de 633 nm e o detector está posicionado a 173° do

ponto oposto à incidência do feixe, caracterizando a leitura por detecção da luz retro-espalhada (backscatter detection), conforme é mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.3: Esquema da detecção da luz espalhada pela amostra na análise de DLS

Os resultados obtidos incluem distribuição do tamanho das partículas (DTP) e das gotas (DTG), diâmetro médio em função da intensidade de luz espalhada e índice de polidispersão (PDI). As leituras foram feitas a 25°C a partir da diluição de uma alíquota de látex em água destilada, para os látices obtidos via polimerização em emulsão, e água destilada saturada de estireno, para os látices obtidos via polimerização em miniemulsão (para evitar, ou diminuir, a difusão do monômero das gotas para o meio).

3.2.5.3 Número de Partículas

O número de partículas presente em cada 1 g de látex (N_p) foi determinado a partir da seguinte equação:

$$N_p = \left(\frac{V_p^T}{V_p^1} \right) / m_T \quad (3.01)$$

Onde V_p^1 é o volume de uma partícula, V_p^T é o volume total de partículas e m_T é a massa total de látex.

A Equação 3.01 pode ser representada a partir dos dados de diâmetro médio e conversão conforme é mostrado abaixo para partículas obtidas via polimerização em miniemulsão.

$$N_p = \left[\frac{\frac{m_m}{\rho_m} (1 - X) + \frac{m_m}{\rho_{pol.}} X + \frac{m_{co}}{\rho_{co}} + \frac{m_{an}}{\rho_{an}}}{\frac{\pi \cdot (D_p \times 10^{-7})^3}{6}} \right] / m_T \quad (3.02)$$

Onde D_p é o diâmetro médio em volume das partículas (em nm , as demais variáveis são compostas por g e cm), X é a conversão, ρ e m são densidade e massa, respectivamente; e os índices m , $pol.$, co e an indicam monômero, polímero, co-estabilizador e agente nucleante, respectivamente. A Tabela 3.4 apresenta o valor das propriedades físicas utilizadas.

Tabela 3.4: Densidade dos constituintes de uma partícula polimérica obtida por polimerização em miniemulsão (dados a 20°C)

Constituinte	Densidade (g/cm ³)	Fonte
Monômero (estireno)	0,903	PERRY et al., 1997
Polímero (poliestireno)	1,040	CALLISTER, 2007
Co-estabilizador (n-hexadecano)	0,774	PERRY et al., 1997
Agente nucleante (n-octano)	0,703	PERRY et al., 1997
Agente nucleante (n-heptano)	0,684	PERRY et al., 1997

Obs.: Neste trabalho utiliza-se o diâmetro médio em intensidade para o cálculo do N_p , fato que introduz um erro dependente da largura da DTP. Porém, como a técnica de DLS mede o diâmetro médio em intensidade, este é mais confiável que as outras médias calculadas pelo equipamento.

3.2.5.4 *Massa Molar Média Ponderal*

A massa molar média ponderal foi determinada através da técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC) em um equipamento da marca Shimadzu, modelo LC-20A, alocado no Laboratório de Controle de Processos (LCP). O equipamento conta com um detector de índice de refração RID-10A, injetor automático SIL-20A, e três colunas em série de 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro, sendo elas: GPC-801, que detecta polímero com massa molar de até $1,5 \times 10^3$ g/gmol; GPC-804, $4,0 \times 10^5$ g/gmol; e GPC-807, $2,0 \times 10^8$ g/gmol. As colunas são recheadas com partículas esféricas e porosas de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

As amostras foram preparadas a partir da diluição de 20 mg de polímero seco em 4 mL de tetrahidrofurano (THF, Vetec Química Fina LTDA). Em seguida, as soluções foram filtradas em um filtro de Nylon com diâmetro de poro de 0,45 μm . As soluções filtradas foram injetadas à temperatura ambiente, com volume igual a 20 μL , e analisadas a 35°C. As massas molares foram determinadas a partir de uma curva de cali-

bração baseada em padrões de poliestireno com massas molares variando entre 580 g/gmol e $3,8 \times 10^6$ g/gmol.

3.2.5.5 Teor de Gel

O teor de gel dos polímeros reticulados (MS DVB 1, 2 e 3) foi determinado a partir da técnica de extração sólido-líquido em extrator Soxhlet de 100 mL empregando THF como solvente. O procedimento consistiu em submeter uma massa conhecida de polímero seco (m_p^0) suspensa no cartucho de extração ao refluxo com solvente durante 10 horas (6 min por ciclo). Ao final da extração, o cartucho foi secado a 60°C por 24 horas e a massa de polímero remanescente (m_p^f) neste foi utilizada para determinar o teor de gel conforme a Equação 3.03.

$$\%gel = \left(\frac{m_p^f}{m_p^0} \right) \cdot 100 \quad (3.03)$$

3.2.5.6 Morfologia

A morfologia das partículas poliméricas submicrométricas foi determinada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um equipamento da marca JEOL, modelo JEM-1011, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV e faixa de magnificação de 50 a 600.000 vezes, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

As amostras para as análises de MET foram preparadas a partir da diluição dos látices em água destilada até a obtenção de um teor de sólido de 10%. Em seguida, algumas gotas dos látices diluídos foram gotejadas sobre grades de cobre de 200 mesh/in² previamente recobertas com filme de parlódio. Após preparadas, as grades foram deixadas para secar por 24 horas à temperatura ambiente e então, analisadas.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir das reações de polimerização em miniemulsões visando à síntese de látices estáveis, com estreita DTP e diferentes massas molares. Para tanto, ava-

liou-se o efeito da concentração de vários constituintes da formulação (monômero hidrofílico, co-estabilizador, agente reticulante, agentes nucleantes e iniciador) sobre a cinética de reação, estabilidade da miniemulsão, massa molar do polímero, diâmetro médio e morfologia das partículas. Por último, são apresentados também os resultados obtidos nas reações de polimerização em emulsão, onde se visou à obtenção de látices com partículas de diferentes tamanhos e massas molares através da variação da concentração de surfatante e da presença de agente de transferência de cadeia.

3.3.1 Concentração de Ácido Metacrílico (MS MAA)

A presença de um co-monômero relativamente hidrofílico, normalmente algum ácido carboxílico, na polimerização em miniemulsão pode ser favorável a encapsulação de compostos hidrofóbicos por uma casca de polímero também hidrofóbico, visto que este leva à diminuição da tensão interfacial água-polímero. Além disso, a presença destes ácidos melhora a estabilidade mecânica e de congelamento-descongelamento, e permite o inchamento das partículas com água em pHs elevados, contribuindo para a aplicação destas partículas em recobrimentos para papeis. Os principais ácidos carboxílicos, usados como monômero ou co-monômero, são os ácidos acrílico, metacrílico, fumárico, maleico e itacónico (SUNDBERG; DURANT, 2003).

Neste trabalho, optou-se pelo emprego do ácido metacrílico (MAA) como co-monômero hidrofílico e o objetivo desta etapa consistiu na determinação da concentração ideal deste no sistema estudado. A Figura 3.4 apresenta a evolução da conversão das reações MS MAA0 (sem MAA), MS MAA1 (1,0% de MAA) e MS MAA2 (2,5% de MAA). A Figura 3.5 (a) apresenta a DTG das miniemulsões (sem reação e à temperatura ambiente) MS MAA's logo após a homogeneização das duas fases no dispersor ultrassônico, a Figura 3.5 (b) mostra a evolução da DTG (sem reação e à temperatura ambiente) e DTP (com reação a 80°C) nos tempos de 30 e 240 min para o caso MS MAA1, e a Figura 3.6 apresenta a evolução do diâmetro médio das gotas das miniemulsões e das partículas das reações para os três casos MS MAA's.

Em todos os casos, após preparada, uma pequena parcela da miniemulsão foi separada e reservada à temperatura ambiente (sem reagir), enquanto o restante da miniemulsão foi posta para reagir a 80°C. O diâmetro médio das gotas corresponde à leitura das gotas da fase orgânica dispersas na fase aquosa da parcela reservada à temperatura ambien-

te; e o diâmetro médio das partículas corresponde à leitura das partículas (compostas de polímero em formação e demais constituintes da fase orgânica) da parcela em reação.

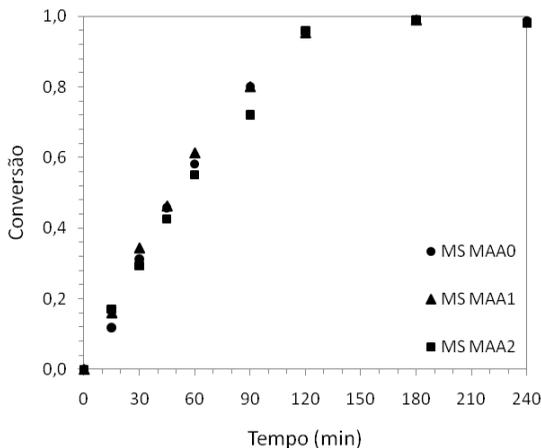


Figura 3.4: Evolução da conversão para as reações MS MAA's

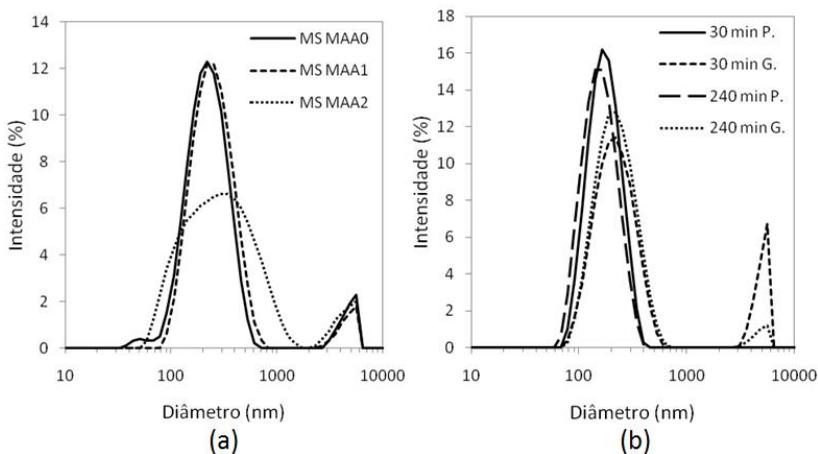


Figura 3.5: DTG das miniemulsões MS MAA's no tempo zero (a) e DTG (G.) e DTP (P.) após 30 e 240 min para o caso MS MAA1 (b)

Para as condições de reação e concentrações de MAA avaliadas, não são observadas variações importantes na cinética de reação. Porém, o mesmo não acontece com a estabilidade das miniemulsões, como pode

ser visto na Figura 3.5 (a). Para as miniemulsões MS MAA0 e MS MAA1, as DTG's se apresentam de forma muito semelhantes entre si. Já a miniemulsão MS MAA2 apresenta uma distribuição larga para a população principal, sugerindo que a presença de uma maior concentração de co-monômero hidrofílico reduz muito a tensão interfacial e favorece a transferência de massa entre as fases existentes, contribuindo assim para a desestabilização da miniemulsão. Além disso, co-polímeros mais hidrofílicos podem não adsorver com eficiência o surfatante em sua superfície, favorecendo a coagulação das partículas (MCDONALD; DEVON, 2002).

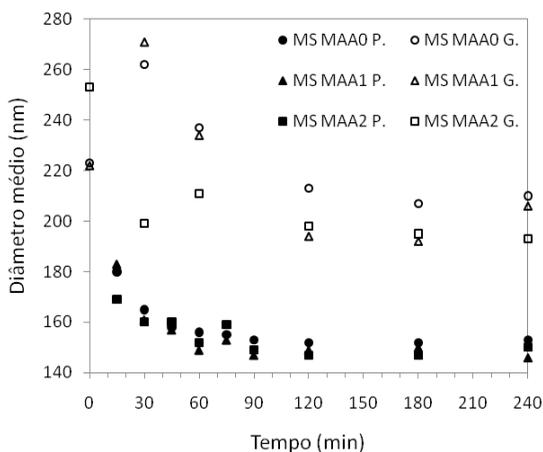


Figura 3.6: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS MAA's

O comportamento do diâmetro médio das partículas durante a reação e das gotas da miniemulsão mantida à temperatura ambiente e sem reagir pode ser explicado através da análise da estabilidade das gotas maiores (segundo pico na Figura 3.5 (a)). A presença dos dois picos logo após a homogeneização proporciona um diâmetro médio relativamente alto neste ponto, a partir do qual se inicia a reação a 80°C, quando as gotas de monômero maiores coalescem podendo atingir tamanhos que se encontram fora da faixa leitura do equipamento utilizado (0,6 nm a 6,0 µm), caracterizando a queda do diâmetro médio das partículas (associada também à contração volumétrica do polímero) até sua estabilização. As gotas grandes podem atuar como reservatório de monômero para as partículas em crescimento durante a reação, visto que

análises de MET não mostraram a existência de partículas maiores de 1000 nm. Para o caso em que a miniemulsão formada é mantida à temperatura ambiente e sem reagir, os mecanismos de degradação difusional e coalescência são menos acentuados, levando mais tempo até que o segundo pico desapareça da faixa de leitura do equipamento (Figura 3.5 (b)), mantendo assim, o diâmetro médio das gotas à temperatura ambiente maior que o das partículas a 80°C.

Assim, com base nos resultados obtidos e visando à melhor incorporação dos alcanos nas etapas subsequentes, a concentração de MAA escolhida para dar sequência ao estudo foi de 1,0% (m/m) (MS MAA1) em relação à massa total de monômeros, coincidindo com a concentração determinada por Luo e Zhou (2004) para um sistema estireno/parafina. A Figura 3.7 apresenta a morfologia das partículas da reação MS MAA1.

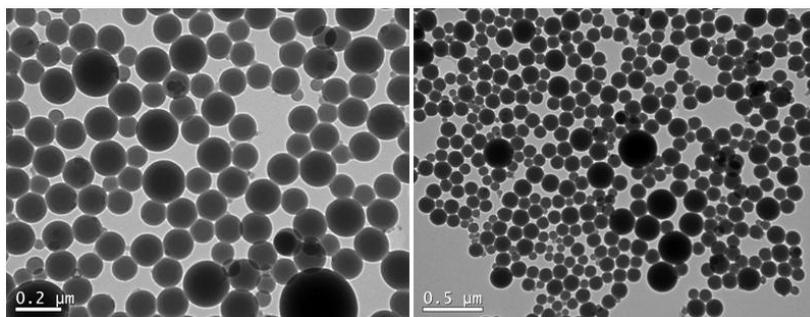


Figura 3.7: Micrografias obtidas por MET para a reação MS MAA1

3.3.2 Concentração de Divinilbenzeno (MS DVB)

Vários trabalhos apresentam estudos do uso de agentes reticulantes para a obtenção de partículas estruturadas (MCDONALD et al., 2000, LUO; ZHOU, 2004, KAWAGUCHI; OISHI, 2004, KIM et al., 2006, MU et al., 2009, LI et al., 2010). A presença de reticulações na matriz polimérica é associada principalmente às alterações em propriedades como mobilidade das cadeias, resistência mecânica e difusividade através da matriz, podendo, por exemplo, diminuir a perda de agente expensor das partículas após o processo de impregnação e/ou durante a expansão.

O agente reticulante utilizado nas reações MS DVB's foi o divinilbenzeno (DVB) nas quantidades de 0,5 (MS DVB1), 1,0 (MS DVB2)

e 2,0% (m/m) (MS DVB3) sobre a quantidade total de monômero (6,000 g). A Figura 3.8 e a Figura 3.9 apresentam a evolução da conversão e do diâmetro médio das gotas e das partículas para os casos estudados, respectivamente.

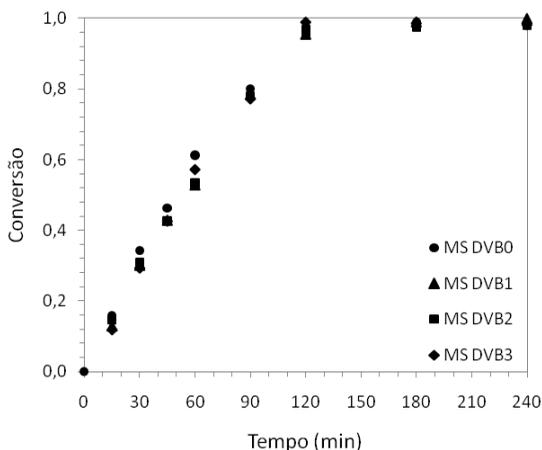


Figura 3.8: Evolução da conversão para as reações MS DVB's

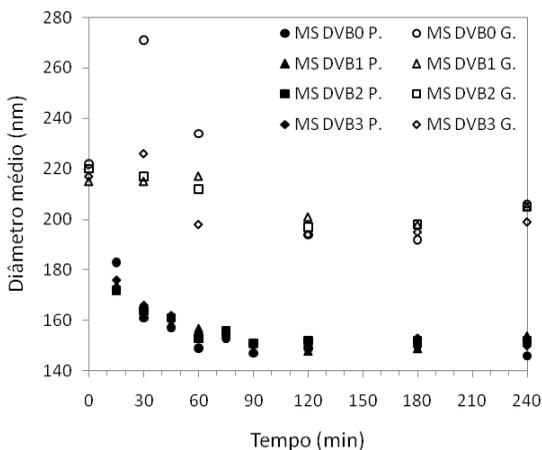


Figura 3.9: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS DVB's

Nestes casos, também não se observam variações acentuadas no comportamento da cinética de reação e no tamanho das partículas entre as diferentes reações MS DVB's. Esse comportamento já era esperado, visto as razões de reatividade para o estireno e o DVB serem 0,4 e 1,0; para o isômero *m*-DVB, e 0,13 e 2,0 para o isômero *p*-DVB, respectivamente (VIVALDO-LIMA et al., 1998). Já com relação ao diâmetro médio das gotas das miniemulsões MS DVB's (sem reagir a temperatura ambiente) se observa certa diferença entre os valores durante a primeira hora. Durante este período os mecanismos de degradação das gotas são mais acentuados, pois as gotas grandes, com área superficial insuficientemente recoberta com surfatante, ainda se encontram em processo de coalescência e a degradação por difusão molecular ainda não atingiu um equilíbrio. Esses mecanismos de degradação das gotas acontecem durante todo o período de existência da miniemulsão, porém, a partir de um determinado momento (em que a energia livre do sistema atinge um valor mínimo) se tornam menos significativos. Assim, as medidas de diâmetro médio das gotas através da técnica de DLS são afetadas por essas variações devido à presença de um segundo pico (gotas grandes) que vai desaparecendo da faixa de leitura do equipamento (como mencionado no item 3.3.1), tornando a representatividade das leituras, neste período, questionável.

Os valores de teor de gel dos casos MS DVB1, MS DVB2 e MS DVB3, determinados a partir da técnica de extração sólido-líquido em extrator Soxhlet usando THF como solvente, foram 32,5%, 68,6% e 68,5%; respectivamente. Salvos os erros de medida associados à análise, estes resultados indicam que a diferença de concentração de DVB entre os casos MS DVB2 e MS DVB3 não implicam em uma diferença entre os teores de reticulação obtidos. A Figura 3.10 mostra a morfologia das partículas obtidas para o caso MS DVB3.

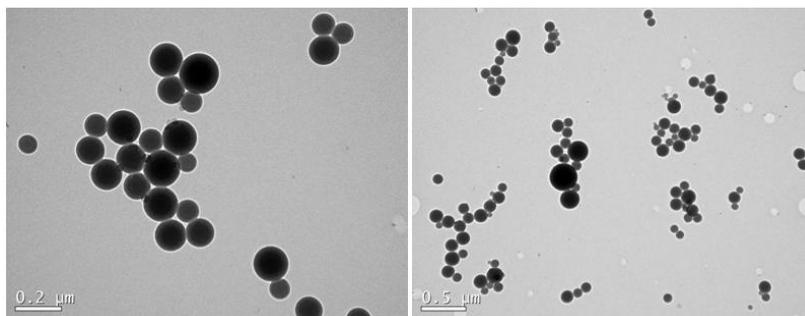


Figura 3.10: Micrografias obtidas por MET para a reação MS DVB3

3.3.3 Concentração de Hexadecano (MS HD)

Como o objetivo final deste trabalho consiste na obtenção de partículas poliméricas com alta opacidade, devido à presença de domínios contendo materiais que apresentem IR diferente do IR do polímero, investigou-se a encapsulação de um líquido hidrofóbico, n-hexadecano (HD), via polimerização em miniemulsão.

Reações com diferentes concentrações de HD, já empregado como co-estabilizador, foram realizadas visando à obtenção de nanocápsulas com variados tamanhos de domínios de líquido. As concentrações avaliadas foram 6,0 (MS HD1), 15,0 (MS HD2), 30,0 (MS HD3) e 50,0% (m/m) (MS HD4) de HD em relação à quantidade de monômero. As partículas obtidas nesta etapa não foram submetidas à impregnação de agente expensor e/ou expansão. A Figura 3.11 apresenta a evolução da conversão para os casos MS HD's, onde se pode notar que a velocidade de reação é menor quando 50,0% de HD é utilizado. Essa diferença está associada em grande parte, possivelmente, ao efeito de diluição dos monômeros e iniciador causado pela presença de elevada quantidade de um componente inerte.

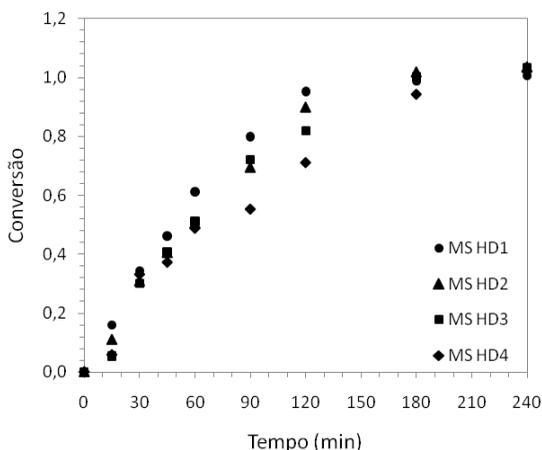


Figura 3.11: Evolução da conversão para as reações MS HD's

A Figura 3.12 e a Figura 3.13 apresentam a evolução do diâmetro médio das gotas e partículas, e a DTG das miniemulsões no tempo zero, respectivamente.

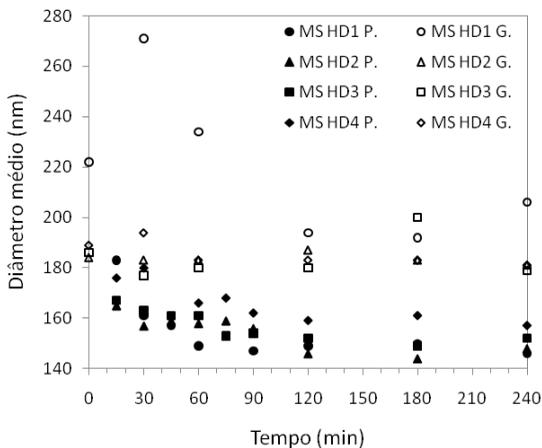


Figura 3.12: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS HD's

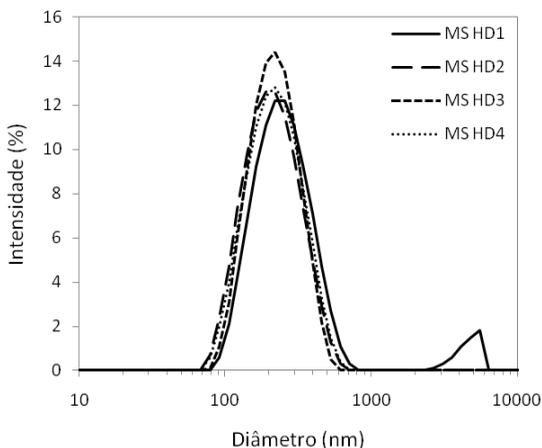


Figura 3.13: DTG das miniemulsões MS HD's à temperatura ambiente no tempo zero

Em relação ao diâmetro médio das partículas, Figura 3.12, observa-se o mesmo comportamento em todos os casos, caracterizado pela queda nas primeiras duas horas e estabilização logo e seguida; porém, um pequeno aumento do diâmetro médio das partículas com o aumento da quantidade de HD utilizado também é observado, fato esperado visto

que a fração de fase orgânica não é mantida constante, ou seja, a quantidade de monômero é mantida constante e o incremento da concentração de HD é refletido no aumento da fração de fase orgânica.

Já a evolução do diâmetro médio das gotas das miniemulsões com maior quantidade de HD não apresentam o mesmo comportamento quando comparado com a formulação padrão (6,0% de HD), as miniemulsões com 15, 30 e 50% de HD apresentam diâmetro médio das gotas (a temperatura ambiente e sem reagir) constante ao longo das 4 horas de acompanhamento. Isso pode ser explicado através da Figura 3.13, onde se verifica a presença do segundo pico (referente à população de gotas maiores) apenas para o caso MS HD1, de modo que toda a dinâmica envolvida no aumento destas gotas grandes (conforme mostrado no item 3.3.1) não acontece para os casos MS HD2, MS HD3 e MS HD4. A ausência de um segundo pico para esses últimos casos pode ser um indicativo de que o principal mecanismo envolvido na degradação das gotas no sistema estudo seja a degradação difusional, que mediante o aumento da concentração de co-estabilizador é reduzida drasticamente. Casey (2009) estudou o comportamento das gotas e da DTG em miniemulsões de estireno com co-estabilizador HD fazendo uso de técnicas de caracterização tais como fracionamento hidrodinâmico capilar (capillary hydrodynamic fractionation – CHDF), espectroscopia de atenuação acústica (acoustic attenuation spectroscopy – AAS) e titulação de surfatante; e também observou maior estabilidade nos casos com maior quantidade de HD. A autora chama a atenção para a grande dificuldade em obter miniemulsões estáveis quando o estireno é utilizado, devido sua solubilidade parcial em água ser relativamente alta (0,032% m/m a 25°C – LESKO; SPERRY, 1997) possibilitando a difusão do monômero através da fase aquosa mediante a presença de força motriz.

A Figura 3.14 apresenta a evolução do número de partículas em cada grama de látex (N_p) das reações MS HD's. Pode ser visto que, mesmo diante do pequeno aumento do diâmetro médio com o incremento da quantidade de HD, não há uma redução do N_p , mas sim um aumento do mesmo. Pela Equação 3.02 pode-se verificar que, apesar do diâmetro médio das partículas se relacionar inversamente com o N_p , leva-se em conta também o aumento na quantidade total da fase orgânica, a qual acaba sendo responsável pelo aumento do N_p entre os casos, pois, como já comentado, o incremento da quantidade de HD é refletido no aumento da fração de fase orgânica nestas reações.

A Figura 3.15 apresenta as micrografias (MET) das nanocápsulas obtidas na reação MS HD4.

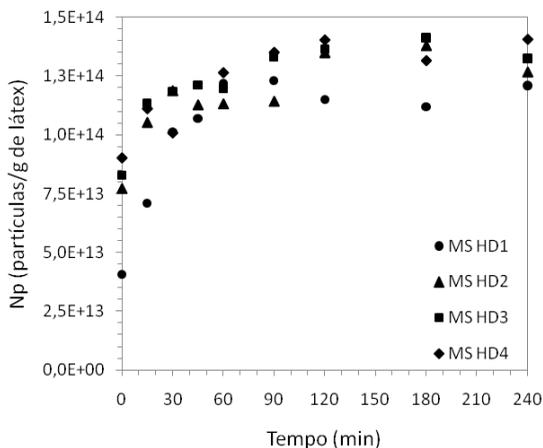


Figura 3.14: Evolução do N_p para as reações MS HD's

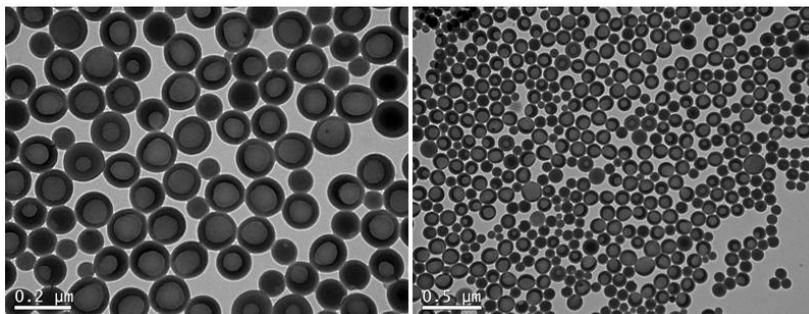


Figura 3.15: Micrografias obtidas por MET para a reação MS HD4

3.3.4 Concentração de N-Alcanos (MS OCT e MS HEP)

Com o objetivo de testar uma possível melhora na eficiência do processo de impregnação do agente expensor mediante a presença de domínios de líquido hidrofóbico (mesmo caráter do agente expensor) no interior das partículas poliméricas e/ou no processo de expansão como possíveis agentes nucleantes (apresentado no Capítulo IV), investigou-se nesta etapa a influência da concentração de n-alcanos sobre a cinética da reação de polimerização do estireno e sobre a estabilidade da miniemulsão. Os n-alcanos avaliados foram o n-octano (temperatura de ebulição de 125,65°C) e n-heptano (temperatura de ebulição de 98,45°C).

Há vários trabalhos relatando a obtenção de partículas com iso-octano encapsulado (VAN ZYL et al., 2005, KIM et al., 2006, LI et al., 2010). Van Zyl et al. (2005) obtiveram partículas de PS com núcleo de iso-octano via polimerização radicalar controlada em miniemulsão utilizando agente RAFT (transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação) e mantendo o HD com co-estabilizador. Já Li et al. (2010) adotaram o iso-octano como co-estabilizador para obter cápsulas de poli(estireno-divinilbenzeno). Porém, nenhum relato da obtenção de partículas contendo n-octano ou n-alcenos de cadeias menores foi encontrado.

A vantagem em obter partículas com domínios de n-heptano ao invés de n-octano se dá sob o ponto de vista do processo de expansão, por proporcionar uma redução na pressão de vapor da solução no interior das partículas (co-estabilizador, agente expensor e agente nucleante). Porém, o n-heptano é menos hidrofóbico, quando comparado com o n-octano, tornando a encapsulação via polimerização em miniemulsão direta mais difícil.

As concentrações de n-alceno avaliadas variaram de 5 a 20% (m/m) em relação à quantidade total de monômeros. Para o n-octano, avaliaram-se casos com 5,0 (MS OCT1), 10,0 (MS OCT2) e 15,0% (MS OCT3) de n-octano mantendo-se a quantidade de HD em 6,0%; e 5,0% de n-octano reduzindo-se a quantidade de HD para 4,0% (MS OCT4). Já para o n-heptano avaliou-se as quantidades de 5,0 (MS HEP1), 10,0 (MS HEP2), 15,0 (MS HEP3) e 20,0% (MS HEP4) de n-heptano mantendo-se a quantidade de HD em 6,0%; e 5,0% de n-heptano reduzindo-se a quantidade de HD para 4,0% (MS HEP5). Este último caso, MS HEP5, não apresentou estabilidade, apesar da presença de 4,0% de HD como co-estabilizador, de modo que grande parte da fase orgânica presente na formulação separou fase, flotando, logo após a sonificação. Por este motivo os resultados deste caso não são apresentados. A Figura 3.16, a Figura 3.17 e a Figura 3.18 apresentam a evolução da conversão, do diâmetro médio das partículas e do N_p destas reações, respectivamente.

Pode ser visto na Figura 3.16 que o aumento da concentração de n-octano e n-heptano leva à redução da velocidade de reação devido à diluição dos monômeros e iniciador, e ao efeito plastificante causado pelos alcanos de baixa massa molar. Villalobos et al. (1993) também observaram efeitos semelhantes ao investigarem a influência da concentração de n-pentano na taxa de polimerização do estireno em massa e mostram que, para reações com iniciadores monofuncionais, a presença

de n-pentano desde o início da reação é responsável, além de reduzir a velocidade de reação, por levar a conversões limites.

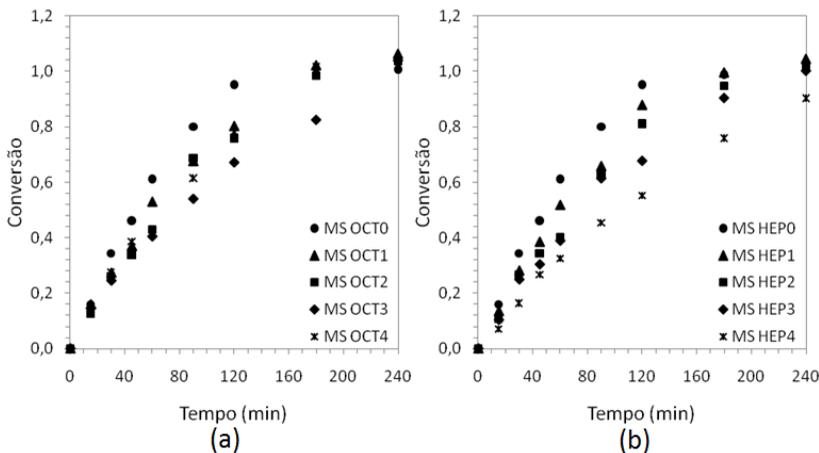


Figura 3.16: Evolução da conversão para as reações MS OCT's (a) e MS HEP's (b)

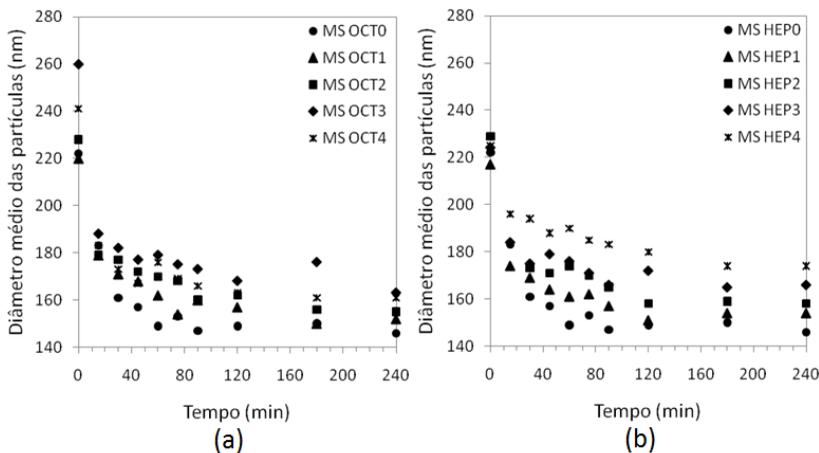


Figura 3.17: Evolução do diâmetro médio das partículas para as reações MS OCT's (a) e MS HEP's (b)

Adicionalmente, a diminuição na velocidade de reação nestes casos também está relacionada com a diminuição do N_p com o aumento da concentração do alceno, conforme observado na Figura 3.18. Essa diminuição do N_p sugere que o aumento do diâmetro médio das partícu-

las não é devido unicamente ao aumento da fração de fase orgânica, pois este também é considerado no cálculo do N_p (vide Eq. 3.02). Acredita-se que a presença de compostos com solubilidade parcial em água, mesmo que muito inferior à dos monômeros, como é visto Tabela 3.5, pode favorecer a degradação difusional tornando as partículas grandes (em formação) ainda maiores, resultando em um aumento do diâmetro médio obtido via DLS.

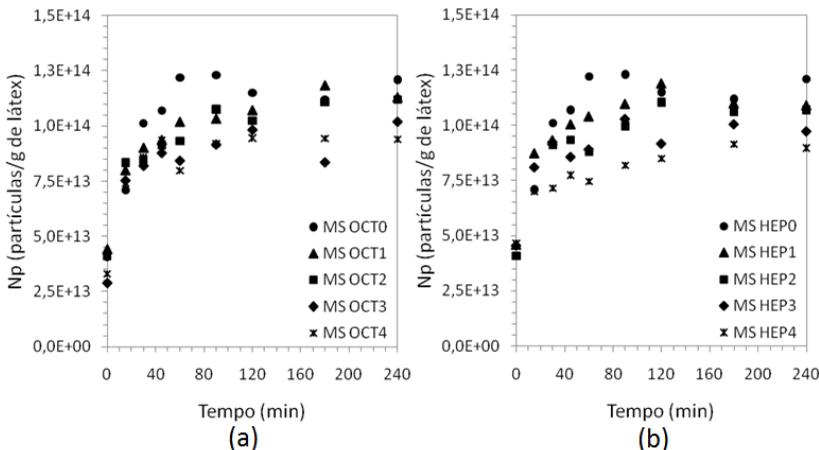


Figura 3.18: Evolução do N_p das reações MS OCT's (a) e MS HEP's (b)

Tabela 3.5: Solubilidade dos compostos em água

Composto	Solub. (g/100g H ₂ O)	Temp. (°C)	Fonte
Estireno	0,032	25	LESKO; SPERRY, 1997
N-hexadecano	Insolúvel	-	PERRY et al., 1997
N-octano	0,002	16	PERRY et al., 1997
N-heptano	0,005	15	PERRY et al., 1997

A influência do efeito plastificante e da solubilidade parcial em água sobre a conversão e o diâmetro médio das partículas das reações com n-octano e n-heptano pode ser observada quando os casos com a formulação padrão (6% HD), MS HD2 (15% HD), MS OCT2 (6%HD e 10% n-octano) e MS HEP2 (6%HD e 10% n-heptano) são comparados na Figura 3.19. É possível observar que as velocidades de reação são ligeiramente menores para os casos com n-octano e n-heptano que para o caso com HD. Isso é esperado visto que a cadeia do HD é muito maior que as dos outros dois alcanos, de modo que seu efeito plastificante sobre o polímero é menos intenso. Além disso, devido à alta hidrofobi-

cidade apresentada por este alcano, acredita-se que com o avanço da reação ocorra a segregação de fase do HD muito rapidamente diminuindo também o efeito de diluição dos monômeros e iniciador na fase polimérica. Com relação ao diâmetro médio das partículas, verifica-se que, apesar dos casos MS HD2, MS OCT2 e MS HEP2 apresentarem praticamente igual teor de fase orgânica, o mesmo apresenta valores maiores quanto menor a cadeia do alcane envolvido, corroborando com o comentário anterior de que quanto maior é a solubilidade em água, maior é a difusão molecular do alcane envolvido e, conseqüentemente, a degradação das partículas pequenas e crescimento das partículas grandes.

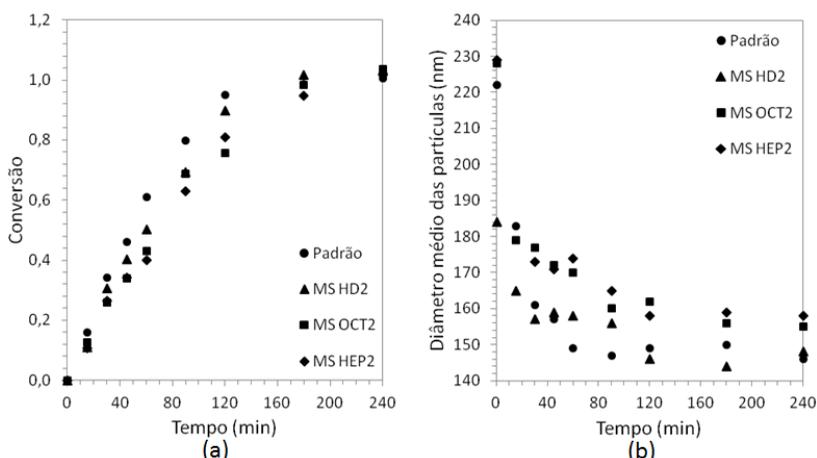


Figura 3.19: Evolução da conversão das reações (a) e do diâmetro médio das partículas (b) para os casos Padrão, MS HD2, MS OCT2 e MS HEP2

A Figura 3.20 e a Figura 3.21 apresentam a evolução do diâmetro médio das gotas para os casos estudados e as micrografias das partículas obtidas no caso MS HEP4, respectivamente.

A variação do diâmetro médio das gotas durante a primeira hora da miniemulsão já foi discutida anteriormente em função da presença de mais de uma população de gotas com tamanhos diferentes (item 3.3.2). Nas reações com n-octano observa-se uma relativa estabilização das gotas a partir da primeira hora, exceto para o caso MS OCT4, o qual contém apenas 4,0% de HD em relação aos monômeros. Em reações preliminares (não apresentadas neste trabalho) testou-se o uso de 4,0% de HD na formulação padrão, porém, não se obteve miniemulsões estáveis apesar da realização de vários ensaios variando-se parâmetros de sonificação (amplitude e tempo de sonificação) e quantidade de surfa-

tante, sendo que apenas o aumento da quantidade de HD resultou na estabilidade das miniemulsões. Quando n-octano e n-heptano foram incorporados à formulação, tentou-se novamente diminuir a quantidade de HD para verificar se a presença de outro composto relativamente hidrofóbico contribuiria para a estabilização das gotas, porém, não se obteve estabilidade satisfatória para o caso com n-heptano (onde se observou separação de fase macroscópica) e o caso com n-octano apresentou baixa estabilidade, como pode ser visto na Figura 3.22 com as DTG's logo após a sonificação para os casos Padrão (6,0% HD), MS OCT4 (4,0% de HD e 5,0% de n-octano) e MS HEP5 (4,0% de HD e 5,0% de n-heptano).

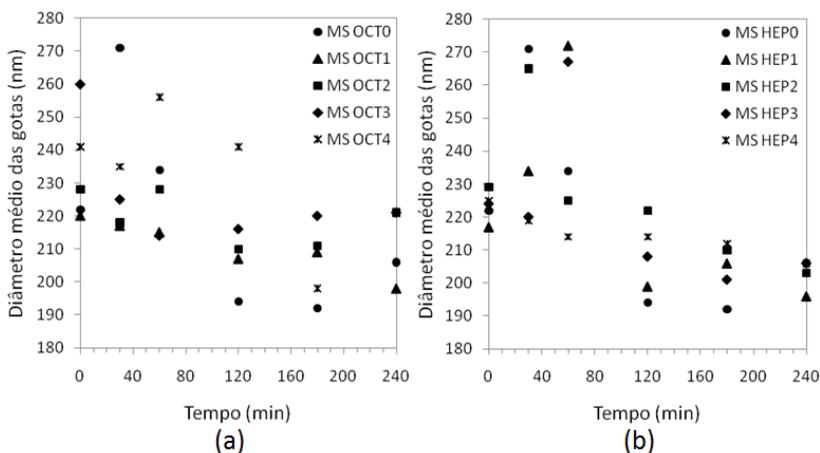


Figura 3.20: Evolução do diâmetro médio das gotas para as miniemulsões MS OCT's (a) e MS HEP's (b)

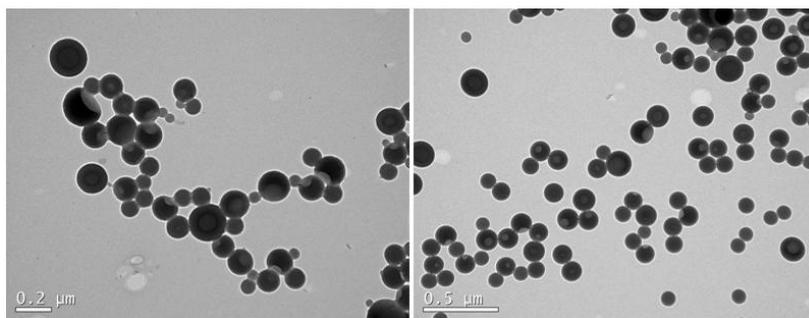


Figura 3.21: Micrografias obtidas por MET para a reação MS HEP4

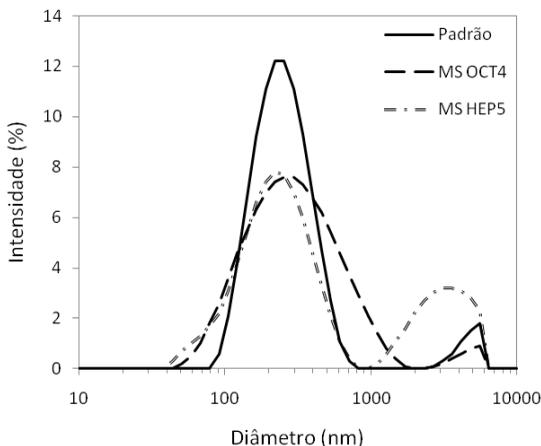


Figura 3.22: DTG das miniemulsões à temperatura ambiente no tempo zero para os casos Padrão, MS OCT4 e MS HEP5

Nas demais miniemulsões com n-heptano, Figura 3.20 (b), o diâmetro médio das gotas apresenta, a partir da primeira hora, basicamente o mesmo comportamento que as miniemulsões com n-octano, e as micrografias das partículas obtidas para o caso MS HEP4 mostram boa incorporação do n-heptano, apesar de sua menor hidrofobicidade em comparação a outros compostos geralmente encapsulados por polimerização em miniemulsão. Vale ressaltar que o emprego da técnica de DLS para medir diâmetro médio de gotas de monômeros deve ser avaliado com cuidado. Casey (2009) mostra, através da comparação dos valores obtidos com outras técnicas, que os resultados de tamanho de gota de monômero obtidos via DLS não foram muito consistentes, e atribui as inconsistências à solubilidade parcial do monômero na fase aquosa, que durante o processo de diluição da amostra para realização da leitura, é responsável pela degradação das gotas. Nas leituras de diâmetro médio de gotas realizadas neste trabalho utilizou-se sempre água saturada com estireno para fazer as diluições, porém, sem n-octano e n-heptano, fato que pode ter contribuído com a degradação das gotas durante a leitura.

3.3.5 Presença de Cera de Polietileno (MS PE)

A cera de polietileno (PE) é utilizada industrialmente como agente nucleante para a produção de EPS e sua presença ao longo da matriz

polimérica gera descontinuidades nas quais se concentra o agente expansor evaporado durante o processo de expansão, dando origem às bolhas. Para avaliar a influência da presença da cera de polietileno no processo de expansão, avaliou-se primeiramente sua influência sobre a cinética de reação e estabilidade da miniemulsão. A concentração utilizada foi 0,1% (MS PE1) em relação à massa de monômeros e os resultados de conversão e diâmetro médio de gotas e partículas são apresentados na Figura 3.23 e na Figura 3.24, respectivamente.

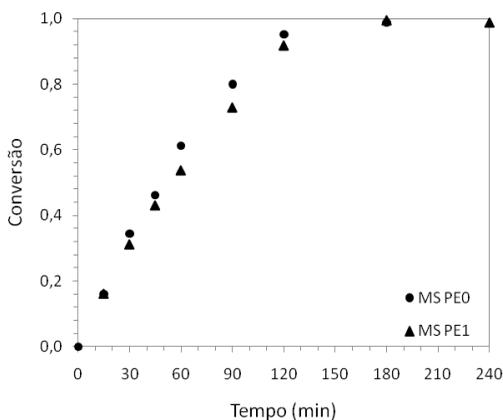


Figura 3.23: Evolução da conversão para as reações MS PE's

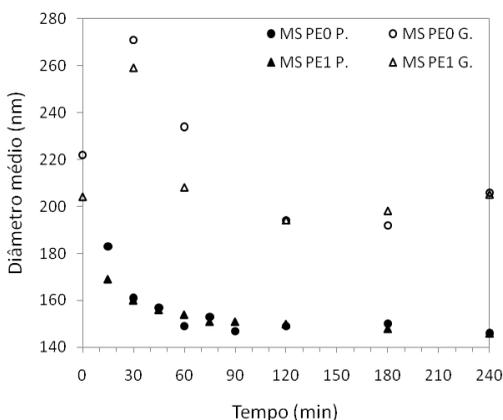


Figura 3.24: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS PE's

Tanto nos resultados de conversão quanto nos de diâmetro médio, tem-se praticamente uma réplica dos dados obtidos para a reação sem a cera (MS PE0). Isso indica que a quantidade de cera utilizada não é suficiente para provocar variações entre as duas reações. A Figura 3.25 apresenta as micrografias das partículas obtidas no caso MS PE1.

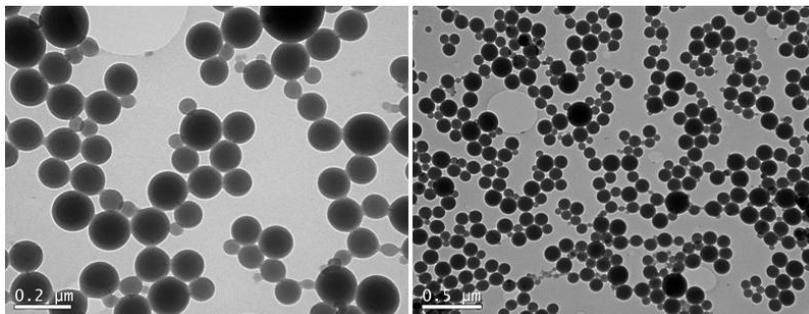


Figura 3.25: Micrografias obtidas por MET para a reação MS PE1

3.3.6 Concentração de Peróxido de Benzoíla (MS BPO)

Diferentes concentrações de iniciador proporcionam, geralmente, polímeros com diferentes massas molares. Nesta etapa avaliou-se a influência da redução da quantidade de iniciador de 1,0 (MS BPO1) para 0,5% (base molar) (MS BPO2) em relação aos monômeros (considerando que os 6,000g de monômero total sejam estireno), sobre a massa molar dos polímeros e a evolução da conversão e do tamanho das gotas e partículas. O interesse principal é averiguar o efeito do aumento da massa molar nos processos de impregnação e expansão, pois, como já mencionado, a grande maioria dos estudos destes processos envolvem partículas poliméricas obtidas via polimerização em suspensão, que apresentam massa molar muito inferior às obtidas via polimerização em emulsão ou miniemulsão (devido aos efeitos da compartimentalização de radicais nestas duas últimas). Os resultados de conversão e diâmetro médio de gotas e partículas são apresentados na Figura 3.26 e na Figura 3.27, respectivamente.

A redução da quantidade de iniciador tem efeito sobre a velocidade de reação, diminuindo-a levemente. Por se tratar de um iniciador organossolúvel, a maior parte se decompõe no interior das gotas e/ou partículas causando uma considerável diminuição da eficiência do iniciador devido ao pequeno espaço no qual os radicais formados ficam con-

finados, ou seja, há a possibilidade de ocorrer a recombinação dos dois radicais recém formados. Com relação ao comportamento da evolução do tamanho das gotas das miniemulsões (sem reagir e a temperatura ambiente) e das partículas das reações MS BPO1 e MS BPO2, não são observadas mudanças acentuadas, apesar de acreditar-se que a presença de maiores quantidade de BPO, por se tratar de um composto altamente hidrofóbico, possam contribuir para a diminuição da degradação difusional das gotas de monômero.

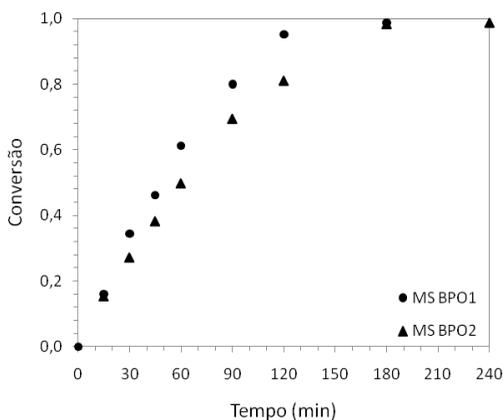


Figura 3.26: Evolução da conversão para as reações MS BPO's

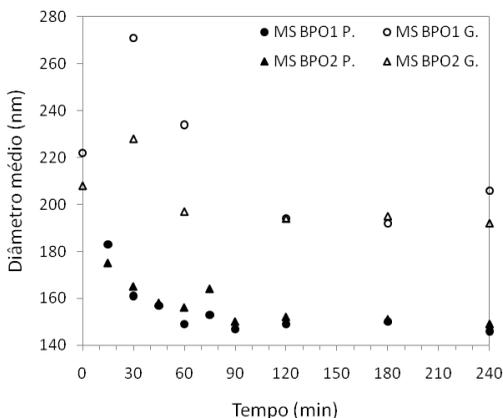


Figura 3.27: Evolução do diâmetro médio das partículas (P.) e das gotas (G.) para os casos MS BPO's

Em relação à massa molar média ponderal dos polímeros, obteve-se valores diferenciados, sendo 102.115,0 g/gmol para MS BPO1 e 228.548,0 g/gmol para MS BPO2, como esperado, visto que a diminuição da concentração de iniciador implica na redução dos radicais e consequentemente, das reações de terminação. A Figura 3.28 apresenta as distribuições de massas molares para os casos estudados, mostrando que ambas as distribuições apresentam o mesmo comportamento, porém, para o caso MS BPO2 a distribuição sofre um deslocamento no sentido de aumentar a massa molar média do polímero.

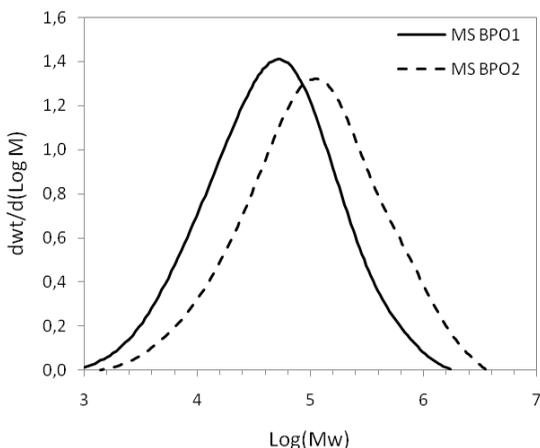


Figura 3.28: Distribuições das massas molares dos polímeros obtidos nas reações em miniemulsão MS BPO1 e MS BPO2

3.3.7 Polimerização em Emulsão (ES)

As partículas submicrométricas obtidas por polimerização em emulsão apresentam algumas vantagens em relação às partículas obtidas por polimerização em miniemulsão, como não apresentar limitações de volume reacional obtido em escala laboratorial (o volume reacional das miniemulsões dependem do dispositivo de dispersão utilizado, neste caso, a sonda de ultrassom) e ser um processo de polimerização bem estabelecido industrialmente, o que o torna interessante do ponto de vista da aplicação.

As reações de polimerização em emulsão realizadas visaram à obtenção de partículas com diferentes diâmetros médios e massas mola-

res. Assim, a partir de uma reação considerada padrão (ES Pd), variou-se a massa molar (ES MM) através da adição de um agente de transferência de cadeia, o terc-dodecil mercaptana (DDT), porém, mantendo-se o mesmo tamanho de partícula. A variação, em relação à reação padrão, do diâmetro médio (ES Dp) foi obtida através da redução da concentração de surfatante. A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos em cada reação e a Figura 3.29 apresenta a evolução da conversão, típica destes casos, para as reações ES Pd e ES MM.

Tabela 3.6: Resultados obtidos nas polimerização em emulsão

Látex	Conversão (%)	Teor de sólidos (%)	M_w (g/gmol)	D_p (nm)	PdI
ES Pd	100,00	20,51	-	61	0,056
ES MM	98,90	20,04	33.621,0	66	0,061
ES Dp	97,07	18,85	447.730,0	241	0,072

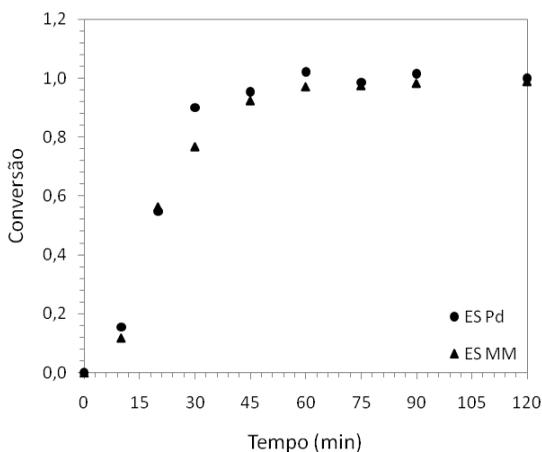


Figura 3.29: Evolução da conversão para as reações em emulsão ES Pd e ES MM

Em relação à massa molar dos polímeros, não foi possível determiná-la para a reação padrão (ES Pd), pois não se obteve a solubilização total do polímero no diluente (THF, eluente do cromatográfico), possivelmente devido à sua alta massa molar, visto que para uma réplica desta reação – não apresentada neste trabalho – obteve-se uma massa molar média ponderal de 875.627,0 g/gmol. Para a reação ES MM, verificou-se uma acentuada redução da massa molar média ponderal mediante a presença do agente de transferência de cadeia DDT, como era

esperado. Já o polímero da reação ES Dp apresentou massa molar menor que o da reação padrão devido ao grande tamanho das partículas, responsável pela redução do número de partículas e, conseqüentemente, da massa molar (quanto menor o número de partículas, maior é o número médio de radicais por partículas, fato que contribui para o aumento das reações de terminação, gerando polímeros com cadeias menores). A Figura 3.30 apresenta a distribuição das massas molares para os polímeros obtidos nas reações ES MM e ES DP, a Figura 3.31 e a Figura 3.32 apresentam as micrografias obtidas por MET para as reações ES Pd e ES MM, e ES Dp, respectivamente.

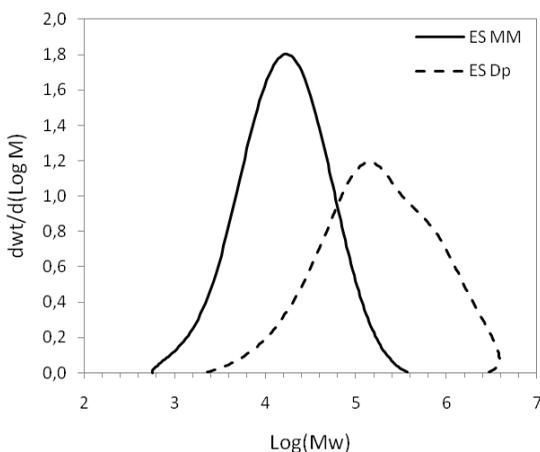


Figura 3.30: Distribuições das massas molares dos polímeros obtidos nas reações em emulsão ES MM e ES Dp

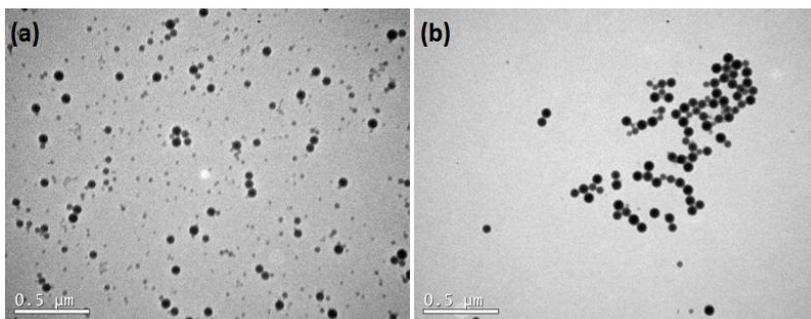


Figura 3.31: Micrografias obtidas por MET das reações em emulsão ES Pd (a) e ES MM (b)

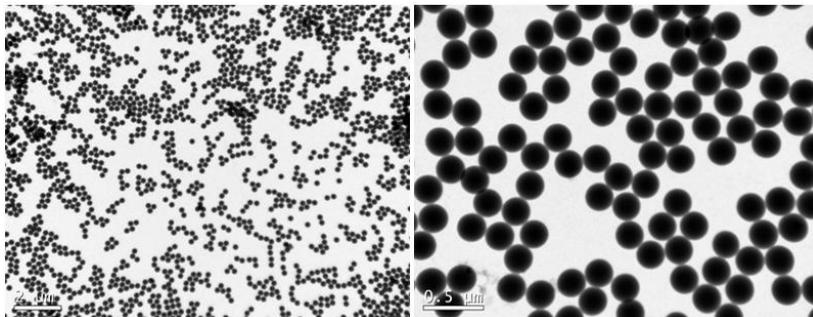


Figura 3.32: Micrografias obtidas por MET da reação em emulsão ES Dp

3.4 CONCLUSÕES

Partículas poliméricas submicrométricas foram obtidas através de duas técnicas de polimerização diferentes, emulsão e miniemulsão.

As miniemulsões de estireno, formadas através do sistema estudado neste trabalho, são de difícil estabilização quando empregadas quantidades de co-estabilizador usuais (em torno de 4,0% (p/p) em relação aos monômeros) mesmo mediante o uso associado de outros compostos relativamente hidrofóbicos, sendo necessárias quantidades maiores de co-estabilizador (acima de 6,0%) para a obtenção de miniemulsões satisfatoriamente estáveis. A presença de concentrações elevadas de co-monômero hidrofílico também contribuiu para diminuir a estabilidade das miniemulsões, proporcionando largas distribuições de tamanho de gotas, apesar de não influenciar a cinética de reação. Porém, micrografias obtidas por MET mostraram incorporação satisfatória de n-hexadecano e n-heptano mediante a presença de 1,0% (p/p) de ácido metacrílico como co-monômero hidrofílico em relação à massa total de monômero.

Hidrocarbonetos alcanos, n-octano e n-heptano, foram incorporados às partículas via polimerização em miniemulsão e efeitos sobre a cinética de reação foram observados. Em ambos os casos, o aumento na concentração do alcano resultou na diminuição da velocidade de reação devido aos efeitos de diluição dos monômeros e iniciador e ao efeito plastificante causado pelas moléculas relativamente pequenas dos alcanos. O diâmetro médio das partículas contendo alcano também sofreu variações, aumentando com o aumento da concentração de alcano. Apesar da quantidade de fase orgânica não ser mantida constante entre uma reação e outra com o mesmo alcano, verificou-se na comparação de

reações com alcanos diferentes, porém com mesma quantidade de fase orgânica, que para alcanos de cadeia menor o aumento no diâmetro médio das partículas (em intensidade) foi maior que para alcanos com cadeia maior, indicando que a degradação difusional é mais acentuada nestes casos.

Nas reações de polimerização em emulsão foi possível obter partículas com diferentes tamanhos através da manipulação da concentração de surfatante e polímeros com diferentes massas molares através da presença ou não de agente de transferência de cadeia.

CAPÍTULO IV

4 IMPREGNAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR E EXPANSÃO DAS PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS

4.1 CONSIDERAÇÕES

Neste capítulo é apresentado o estudo dos processos de impregnação e expansão de partículas poliméricas submicrométricas. As partículas poliméricas submicrométricas envolvidas nos ensaios foram obtidas via polimerização em emulsão e em miniemulsão, e o agente expensor utilizado foi pentano. Partículas micrométricas, obtidas via polimerização em suspensão, também foram submetidas à ensaios de impregnação e expansão para avaliação do método. Os resultados dos testes incluem diâmetro médio (em intensidade), obtido via DLS, e morfologia, determinada via MET, das partículas obtidas; bem como a temperatura de transição vítrea, obtida via DSC, de alguns dos polímeros envolvidos.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os reagentes, formulações e condições utilizadas para a obtenção das partículas poliméricas submicrométricas expandidas. Também são descritos os procedimentos experimentais e as técnicas empregadas para a caracterização destas partículas.

4.2.1 Reagentes

Pentano (composto principalmente pelo isômero n-pentano e uma pequena parcela do isômero iso-pentano), fornecido pela Ipiranga Petroquímica S.A. em grau técnico, foi utilizado como agente expensor. Também foram utilizadas água destilada, como diluente para manipulação do teor de sólidos, e os látices com as partículas poliméricas submicrométricas a serem expandidas. As partículas micrométricas, com diâmetro entre 710 e 1180 μm e massa molar média ponderal de 218777 g/gmol, foram fornecidas pela Termotécnica.

4.2.2 Formulações e Parâmetros Operacionais

As quantidades de látex e água destilada foram variadas de acordo com o teor de sólidos desejado e com o volume do tanque disponível para a fase gasosa. A concentração de agente expansor foi variada em função do teor de sólidos. Também foram variadas temperatura de expansão e propriedades das partículas, como diâmetro médio e massa molar. Os detalhes das formulações e condições do processo de cada ensaio são apresentados ao longo dos resultados, no item 4.3.

4.2.3 Procedimentos Experimentais

Os ensaios referentes a este capítulo incluem dois processos distintos, a impregnação do agente expansor nas partículas e a posterior expansão destas devido à ebulição do agente expansor retido no interior de cada partícula. Para facilitar o entendimento, a Figura 4.1 apresenta o fluxograma destes processos.

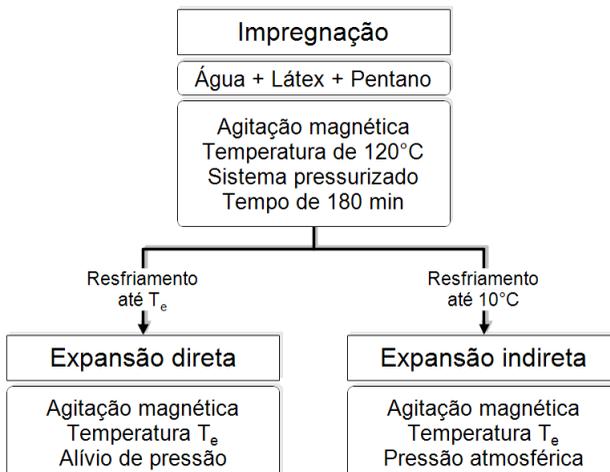


Figura 4.1: Fluxograma dos processos de impregnação e expansão

O processo de impregnação consistiu em transferir os reagentes (látex, água e agente expansor) para o tanque e fechar o mesmo. Em seguida, o tanque foi aquecido até 120°C e mantido nesta temperatura durante o tempo de impregnação, 180 min, contado a partir da estabilização da pressão interna (estas condições foram baseadas nas condições

empregadas na obtenção do EPS, conforme Klodt e Gougeon, 2003). Findado o tempo de impregnação, o tanque foi resfriado até a temperatura de expansão, para os casos de expansão direta, ou até aproximadamente 10°C, para os casos de expansão indireta.

O processo de expansão foi realizado de duas formas distintas, diferenciadas aqui como direta e indireta. O processo de expansão direta consistiu na redução da temperatura de 120°C até a temperatura de expansão tão logo o processo de impregnação fosse concluído, e então reduzir a pressão do sistema através da abertura da válvula de alívio. Já o processo de expansão indireta consistiu no tratamento térmico, à pressão ambiente, do látex contendo partículas com agente expansor previamente incorporado e resfriado. Exceto quando mencionado, as expansões foram realizadas da forma direta.

4.2.4 Unidade Experimental

Os ensaios foram realizados em um tanque de aço de 200 mL com tampa, também em aço, na qual estão conectados um manômetro para monitoramento da pressão interna, um fosso para inserção de termômetro para monitoramento da temperatura interna, uma válvula de alívio de pressão e uma válvula para entrada de nitrogênio; como pode ser visto na Figura 4.2 (a). O sistema de aquecimento consistiu em uma chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitação magnética associado a um banho de óleo de silicone, conforme mostra a Figura 4.2 (b).

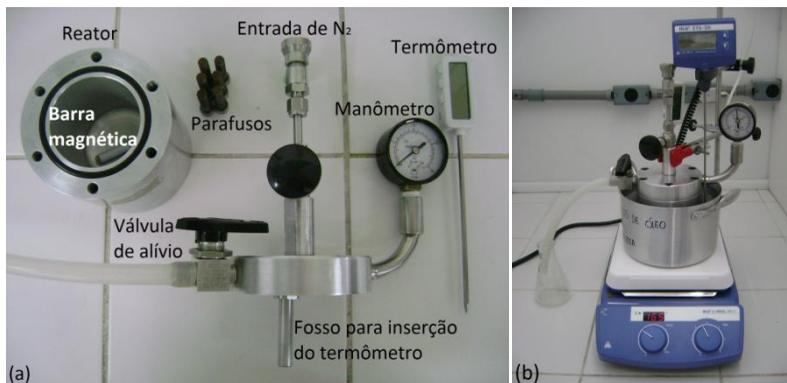


Figura 4.2: Unidade experimental (a) e sistema de aquecimento (b)

4.2.5 Caracterização do Material

4.2.5.1 *Tamanho de Partícula*

O tamanho das partículas poliméricas pós-processo de impregnação e/ou expansão foi determinado através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) utilizando o equipamento Zetasizer Nano S ZEN1600, da Malvern Instruments, conforme é mostrado no item 3.2.5.2.

4.2.5.2 *Morfologia*

A morfologia das partículas poliméricas submicrométricas foi determinada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um equipamento da marca JEOL, modelo JEM-1011, conforme apresentado no item 3.2.5.6.

4.2.5.3 *Temperatura de Transição Vítea*

A temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras foi determinada através de análises de calorimetria diferencial de varredura (Differential scanning calorimetry – DSC), utilizando um equipamento Perkin Elmer (Jade DSC) localizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) da UFSC. O equipamento foi calibrado com zinco e índio e as análises foram realizadas com aproximadamente de 4,0 mg de massa das amostras. A faixa de temperatura usada em todas as amostras foi de 0 a 200°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio gasoso (20 ml/min) e com exclusão da história térmica da amostra.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos através dos ensaios de impregnação de agente expansor e posterior expansão das partículas poliméricas submicrométricas (apresentadas no Capítulo III) e micrométricas (obtidas via polimerização em suspensão). Foram avaliados parâmetros de processo, como temperatura, teor de sólidos e teor de agente expansor sobre a quantidade de sólidos; e propriedades dos láti-

ces, como tamanho das partículas, presença de agente nucleante, massa molar, temperatura de transição vítrea e teor de gel dos polímeros.

4.3.1 Parâmetros do Processo

4.3.1.1 Teor de Sólidos

Para realização dos testes preliminares de impregnação e expansão visando à determinação dos parâmetros do processo, optou-se por empregar partículas submicrométricas obtidas via polimerização em emulsão, garantindo-se a avaliação dos parâmetros sem as possíveis interferências que poderiam ser causadas por pequenas diferenças nas propriedades dos polímeros obtidos entre uma reação e outra.

Os ensaios com diferentes teores de sólidos foram realizados mantendo-se as mesmas partículas (látex ES Pd) e, a princípio, o mesmo teor de agente expansor sobre a quantidade de sólidos (20%), além de igual volume de líquido (látex e a água destilada da diluição, 180 mL). A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros de operação, as quantidades de cada componente envolvido e o diâmetro médio obtido para cada teste, e a Figura 4.3 apresenta as DTP's para os diferentes casos estudados.

Tabela 4.1: Testes de impregnação e expansão para diferentes teores de sólidos (látex ES Pd, $D_p = 61$ nm)

Teste	IE TSP1	IE TSP2	IE TSP3	IE TSP4
m_L (g)	180,00	90,00	45,00	22,50
ts_f (%)	20,00	10,00	5,00	2,50
m_w (g)	0,00	90,00	135,00	157,50
m_T (g)	180,00	180,00	180,00	180,00
ta (%)	20,00	20,00	20,00	20,00
m_a (g)	7,20	3,60	1,80	0,90
T_i (°C)	116	117	117	117
P_i (bar)	10,7	11,1	10	8,6
t_i (min)	180	180	180	180
T_e (°C)	100	100	100	100
P_e (bar)	8,3	8,8	7,9	6,9
D_{p_f} (nm)	77	67	-	69

Obs.: As variáveis m , ts , ta , T , P e t representam massa, teor de sólidos em relação à massa total, teor de agente expansor em relação à massa de

sólidos, temperatura, pressão e tempo, respectivamente; e os sub-índices L , W , T , a , f , i e e representam látex, água, total, agente expansor, final, impregnação e expansão, respectivamente.

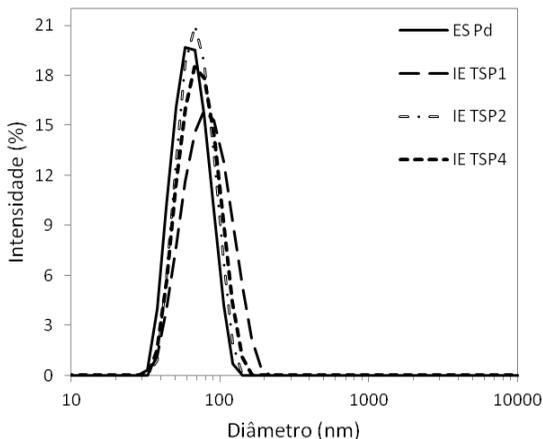


Figura 4.3: Distribuição do tamanho das partículas para os casos IE TSP's

Para o caso IE TSP3 não foi possível obter a medida de diâmetro médio e distribuição de tamanhos via DLS devido à perda da estabilidade das partículas, fato que compromete a análise do tamanho por esta técnica. Para os demais casos, os resultados mostraram apenas uma pequena variação em relação ao tamanho inicial das partículas, sendo que para o caso IE TSP1 observou-se um ligeiro aumento em relação aos demais casos dos quais se dispõem de resultados. Um possível motivo para essa diferença pode estar relacionado ao fato de que o volume do tanque e do conteúdo, e a relação entre massa de sólidos e massa total de agente expansor são constantes, de modo que se for considerado a partição do agente expansor entre as fases, verifica-se que a parcela de agente expansor destinada às partículas diminui à medida que o teor de sólidos é diminuído. Nos ensaios com teor de sólidos mais baixo, foi adicionado mais água e, portanto, uma maior parcela do agente expansor ficou dissolvido em água. Assim, verificou-se que à medida que o teor de sólidos é diminuído, o teor de agente expansor em relação à quantidade de sólidos deve ser aumentado, de modo a garantir que a saturação da água e da fase gasosa seja atingida, tornando a transferência de massa do agente expansor da água para as partículas a etapa limitante.

É importante mencionar que o sistema utilizado no processo de impregnação apresenta certa deficiência no mecanismo de agitação, pois além do tanque apresentar aproximadamente 2 cm de espessura e um fundo interior arredondado, o mesmo é levemente deslocado do centro da chapa magnética para dividir espaço com a barra magnética do banho de óleo de silicone. Esses fatores tornam a agitação magnética no interior do reator relativamente instável, o que pode levar à desorientação da barra magnética durante o processo (sem que isso seja notado) e consequente cessar da agitação. Diminuir o teor de polímero e tornar a concentração do agente expansor alta o suficiente para manter a fase aquosa saturada durante todo o processo de impregnação, foi a forma encontrada para garantir de modo efetivo a transferência do agente expansor da fase aquosa para as partículas, visto que as partículas submicrométricas apresentam estabilidade coloidal (estando distribuídas de forma homogênea no meio) e grande área superficial, e a solubilidade parcial do n-pentano na água é relativamente alta (0,036% a 16°C, conforme Perry et al., 1997).

A fim de averiguar se a dificuldade em se obter partículas submicrométricas expandidas estava associada às próprias partículas ou ao método utilizado, realizou-se testes de impregnação e expansão usando partículas micrométricas obtidas via polimerização em suspensão, as quais são usadas para obtenção de EPS, e os detalhes dos ensaios são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Testes de impregnação e expansão para diferentes teores de sólidos com partículas de PS obtidas via polimerização em suspensão

Teste	t_{sr} (%)	m_r (g)	t_a (%)	m_a (g)	T_i (°C)	P_i (bar)	t_i (min)	T_e (°C)	P_e (bar)
IE SS1	2,5	180	160	7,20	117	10,6	180	98	7,5
IE SS2	0,5	180	800	7,20	116	10,6	180	98	7,4

Os resultados obtidos com as partículas micrométricas mostraram que para o caso IE SS1 aproximadamente 53% das partículas (porcentagem determinada por análise gravimétrica) submetidas ao processo não expandiram, enquanto que o restante das partículas expandiu de forma aleatória, coalescendo no topo do tanque (onde a válvula de alívio se localiza) e formando uma espuma. Já para o caso IE SS2, observou-se que todas as partículas expandiram, formando novamente uma espuma no topo do tanque. A expansão de apenas parte das partículas micrométricas no caso IE SS1 é oriunda, possivelmente, de uma ineficiência no processo de impregnação, e esta pode estar relacionada com a deficiente

agitação do sistema, visto que nestes ensaios as partículas micrométricas apenas permanecem redispersas sob agitação, caso contrário, precipitam. Se houver a formação de uma camada de partículas precipitadas no fundo do tanque, a área para transferência de massa para estas partículas será reduzida, pois uma parcela da superfície destas partículas ficará em contato com outras partículas e não com a água, onde se encontra o agente expansor solubilizado. Quando o número de partículas é diminuído, mesmo que não haja uma boa redispersão, a quantidade de partículas sobrepostas é diminuída e, conseqüentemente, melhora o processo de impregnação do agente expansor. Assim, com base nos resultados obtidos nos ensaios com partículas micrométricas, deu-se seqüência aos testes de impregnação e expansão de partículas submicrométricas mantendo-se o teor de sólidos em 0,5%; exceto para alguns casos nos quais se variou o teor de agente expansor mantendo-se o teor de sólidos em 2,5% (visando explorar o caso IE TSP4).

4.3.1.2 Teor de Agente Expansor

O ajuste do teor de agente expansor sobre a quantidade de sólidos foi realizado para dois casos distintos de teor de sólidos, 2,5% (IE CAE1 a IE CAE4) e 0,5% (IE CAE5 a IE CAE7). Os demais parâmetros foram mantidos iguais. Os detalhes de cada teste, bem como o diâmetro médio final, são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Testes de impregnação e expansão para diferentes teores de agente expansor sobre a quantidade de sólidos (látex ES Pd, Dp = 61 nm)

Teste	IE CAE1	IE CAE2	IE CAE3	IE CAE4	IE CAE5	IE CAE6	IE CAE7
m _L (g)	22,50	22,50	22,50	22,50	4,50	4,50	4,50
ts _f (%)	2,50	2,50	2,50	2,50	0,50	0,50	0,50
m _W (g)	157,50	157,50	157,50	157,50	175,50	175,50	175,50
m _T (g)	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00
ta (%)	20,00	40,00	80,00	160,00	160,00	400,00	800,00
m _a (g)	0,90	1,80	3,60	7,20	1,44	3,60	7,20
T _i (°C)	117	116	116	120	115	115	116
P _i (bar)	8,6	10	10,7	10,8	9,6	10,6	10,6
t _i (min)	180	180	180	180	180	180	180
T _e (°C)	100	100	100	100	99	99	99
P _e (bar)	6,9	7,8	7,8	7,8	7,1	7,3	7,1
Dp _f (nm)	69	66	67	66	87	895	-

Pode-se verificar, na Tabela 4.3, que o diâmetro médio final dos testes com teor de sólidos de 2,5% não apresenta alteração, independente da quantidade de agente expansor utilizada, no entanto, quando o teor de sólidos é diminuído para 0,5%, o diâmetro médio final sofre alterações consideráveis. A Figura 4.4 apresenta a distribuição do tamanho das partículas para os casos IE CAE's para melhor compreensão, exceto para o caso IE CAE7, o qual não atendeu o critério de qualidade exigido pelo DLS (as partículas podem ter atingido tamanhos fora da faixa de leitura do equipamento e/ou coalescido).

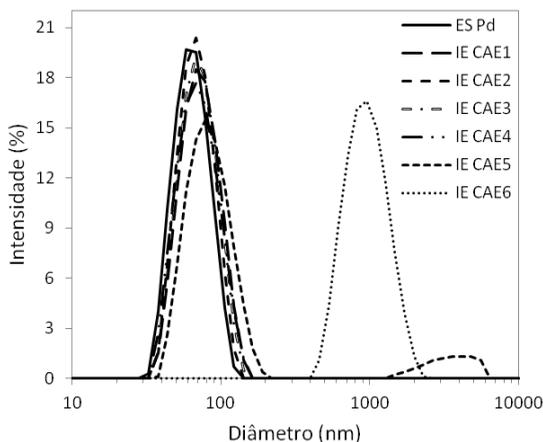


Figura 4.4: Distribuição do tamanho das partículas para os casos IE CAE's

É possível observar que para o caso IE CAE5 a DTP apresenta dois picos, indicando a presença de partículas com diâmetro acima de 1000 nm, fato que não é observado no caso IE CAE4, que apresenta o mesmo teor de agente expansor sobre os sólidos, porém maior quantidade de sólidos. Quando o teor de agente expansor é aumentado para 400% para um teor de sólidos de 0,5%, caso IE CAE6, observa-se a existência de apenas um pico na Figura 4.4, para qual o diâmetro médio foi de 895 nm, indicando que a combinação de baixo teor de sólidos e alto teor de agente expansor favorece a homogeneidade do sistema.

Com isso, baseado nos resultados obtidos para o caso IE CAE6 (látex com partículas estáveis, diâmetro médio final na faixa submicro-métrica e baixa polidispersidade), determinou-se o teor de pentano para dar sequência ao estudo, sendo ele de 400% sobre a quantidade de polímero. A Figura 4.5 apresenta as micrografias obtidas por MET para o

caso IE CAE6 (micrografias (b), (c) e (d)) e seu respectivo látex de origem (ES Pd, micrografia (a)).

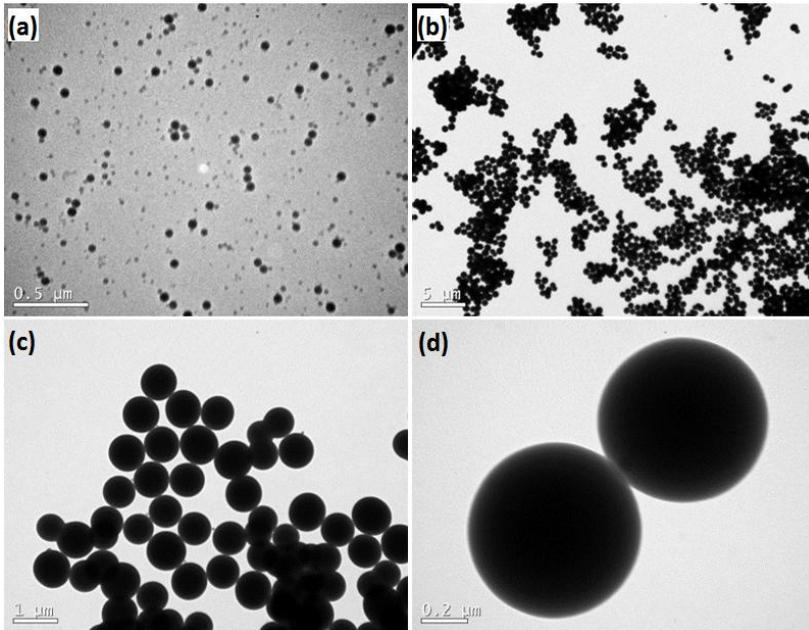


Figura 4.5: Micrografias obtidas por MET para o caso de impregnação e expansão do látex ES Pd (a): IE CAE6 (b), (c) e (d)

4.3.1.3 Temperatura de Expansão

As temperaturas empregadas no processo de expansão devem ficar acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, para garantir a mobilidade na matriz polimérica durante a mudança de fase do agente expansor. Porém, o tempo em que as partículas permanecem em temperatura igual ou superior à T_g do material é crucial para determinar se as partículas irão colapsar/romper ou manter a estrutura expandida (SALEJOVA; KOSEK, 2006, GONÇALVES, et al., 2009).

No sistema utilizado neste trabalho, para o caso em que o processo de expansão é realizado de forma “direta”, não há como manipular o tempo ou a taxa em que a temperatura é reduzida imediatamente após o alívio de pressão, pois o resfriamento ocorre à temperatura ambiente. Sendo assim, testes de impregnação e expansão a diferentes temperatu-

ras de expansão foram realizados e os detalhes de cada ensaio são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Testes de impregnação e expansão para diferentes temperaturas de expansão (látex ES Pd, $D_p = 61$ nm)

Teste	IE TTE1	IE TTE2	IE TTE3
t_{sf} (%)	0,50	0,50	0,50
m_T (g)	180,00	180,00	180,00
t_a (%)	400	400	400
m_a (g)	3,60	3,60	3,60
T_i (°C)	115	115	115
P_i (bar)	10,6	10,6	10,3
t_i (min)	180	180	180
T_e (°C)	99	90	80
P_e (bar)	7,3	6,3	5,4
Dp_f (nm)	895	-	916
$R_{aumentado}^*$	3158,49	-	3386,08

* Razão de aumento em volume, calculado a partir do diâmetro médio em intensidade.

Para os casos IE TTE1 e IE TTE3, o diâmetro médio obtido manteve-se muito próximo um do outro, como é confirmado na Figura 4.6 através da DTP e na Figura 4.7 através das micrografias obtidas via MET. Já para o caso IE TTE2 não se obteve critério de qualidade para leitura por DLS, visto que o látex final perdeu a estabilidade.

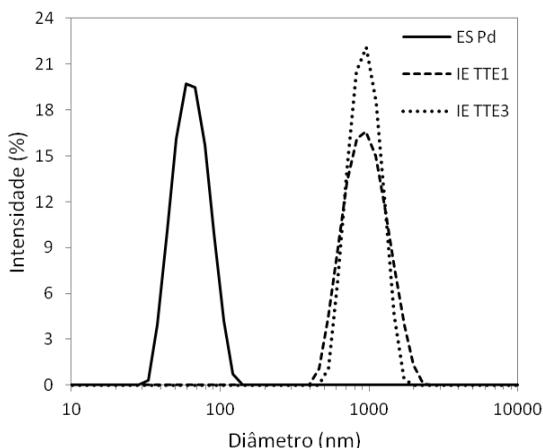


Figura 4.6: Distribuição do tamanho das partículas para os casos com diferentes temperaturas de expansão

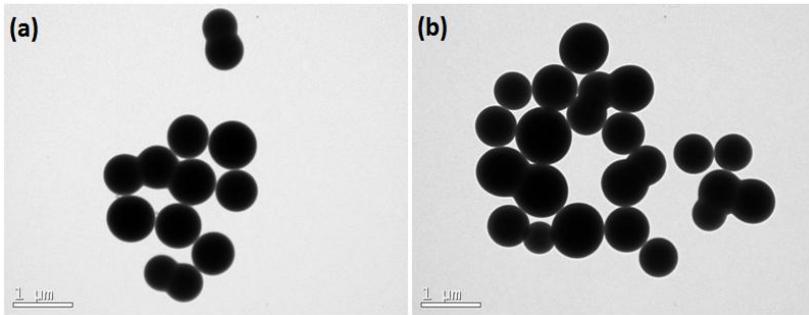


Figura 4.7: Micrografias obtidas por MET dos casos IE TTE1 (a) e IE TTE3 (b)

Os resultados indicam que para o método de expansão direta as temperaturas avaliadas não provocaram variações no tamanho final das partículas ou o colapso das estruturas, muito provavelmente porque a temperatura em que é realizado o alívio de pressão é inferior à T_g do polímero, mesmo mediante a presença do agente expansor, que atua também como agente plastificante.

4.3.2 Propriedades das Partículas Poliméricas

Propriedades poliméricas como T_g e massa molar, e tamanho das partículas podem afetar a capacidade das partículas poliméricas de reter o agente expansor incorporado e/ou de deformidade da matriz polimérica durante o processo de expansão. Neste sentido, alguns testes de impregnação e expansão foram realizados variando-se algumas características e propriedades das partículas poliméricas através do uso de diferentes látices. A Tabela 4.5 apresenta os detalhes destes testes.

Os resultados indicam que as partículas com diâmetro médio menor que 100 nm (látices ES Pd e ES MM) foram os únicos casos que sofreram alterações no tamanho. A Figura 4.8 apresenta as DTP's para estes casos antes e depois dos processos de impregnação e expansão, e a Figura 4.9 apresenta as micrografias obtidas por MET.

A partir das DTP's fica evidente a existência de partículas com diâmetros acima de 400 nm em ambos os casos IE ES Pd e IE ES MM. Porém, para o caso IE ES MM, há também uma segunda população de partículas que aparece no limite da faixa de leitura do DLS (6 µm), indicando que o diâmetro médio medido por DLS para este ensaio pode estar subestimado.

Tabela 4.5: Testes de impregnação e expansão para látices com diferentes características e propriedades

Teste	IE	IE	IE	IE	IE
	ES Pd	ES MM	ES Dp	MS MAA1	MS DVB1
M_w (g/gmol)	-*	33621	447730	102115	-*
Dp (nm)	61	66	241	157	157
Tg (°C)	117,08	107,03	-**	111,81	106,64
ts (%)	20,51	20,04	18,85	18,51	18,65
m_L (g)	4,39	4,50	4,78	4,87	4,83
t_{sf} (%)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
m_W (g)	175,69	175,86	175,43	175,42	175,33
m_T (g)	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00
ta (%)	400	400	400	400	400
m_a (g)	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
T_i (°C)	115	116	115	116	115
P_i (bar)	10,6	10,4	10,4	10,6	10,5
t_i (min)	180	180	180	180	180
T_e (°C)	99	99	98	99	99
P_e (bar)	7,3	7,1	7,1	7,2	7,3
Dp _f (nm)	895	1090	263	156	160
$R_{aumentado}$	3158,49	4504,51	1,30	0,98	1,06

* Polímero parcialmente insolúvel no diluente, réplica apresentou $M_w = 875627$ g/gmol.

** Amostra não analisada.

*** Polímero reticulado.

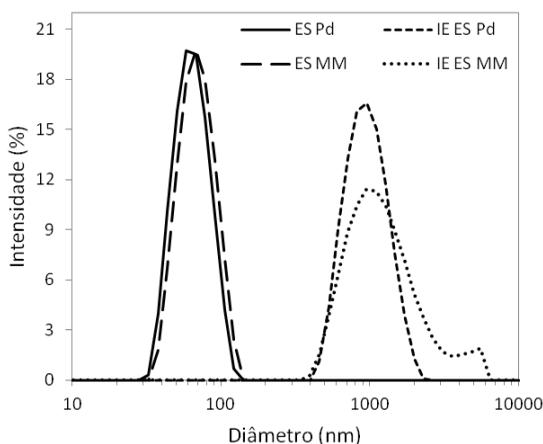


Figura 4.8: Distribuição do tamanho das partículas para os casos com partículas com diferentes Tg's e massas molares

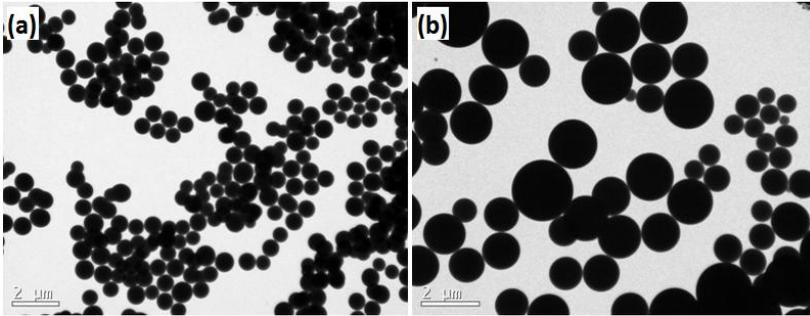


Figura 4.9: Micrografias obtidas por MET para os casos IE ES Pd (a) e IE ES MM (b)

Em termos de comparação entre os dois casos, as menores massa molar e T_g do caso IE ES MM favorecem o processo de impregnação do agente expansor, considerando que há uma maior difusividade deste no interior das partículas. Para ajudar a elucidar a diferença do comportamento das partículas com tamanho maior, foram realizados testes separando os processos de impregnação e expansão (indireta), os quais são apresentados na sequência.

Os dados de T_g apresentados na Tabela 4.5 foram determinados através da técnica de DSC e a Figura 4.10 apresenta os termogramas para os diferentes tipos de polímeros avaliados (os polímeros foram analisados sem a presença de agente expansor). A diferença entre os valores obtidos para os diferentes polímeros está relacionada com as diferentes massas molares de cada polímero e com a presença de outros compostos como, por exemplo, P(S-co-MAA) e HD para os casos obtidos via polimerização em miniemulsão. Estes valores de T_g se encontram na faixa indicada na literatura para o PS – 100°C (CALLISTER, 2007), 107°C (LESKO; SPERRY, 1997), 116°C (AKCELRUD, 2007).

Entre os valores de T_g obtidos para os casos ES Pd e ES MM, a diferença de 10°C está claramente associada à massa molar. Billmeyer (1984) apresenta uma correlação para a variação da T_g em função da massa molar média numérica, sendo:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{k}{M_n} \quad (4.01)$$

Onde T_g^∞ é a T_g do polímero considerando massa molar tendendo ao infinito, k é uma constante, de valor próximo de 2×10^5 para o PS, e M_n é a massa molar média numérica.

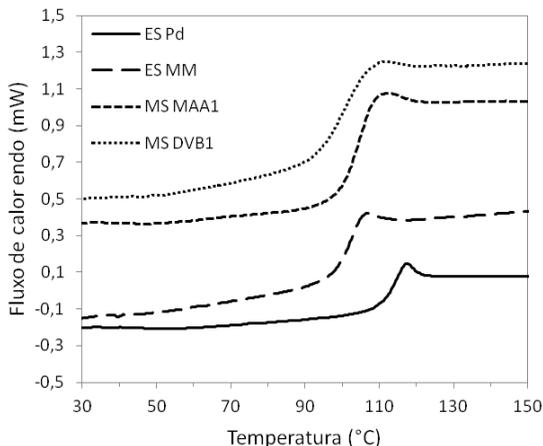


Figura 4.10: Curvas de DSC para os diferentes polímeros testados

Assim, para o polímero ES MM ($M_n = 9414$ g/gmol), tem-se uma redução de $21,24^\circ\text{C}$ na T_g^∞ . Para o polímero ES Pd, não se dispõe de valor numérico para comparação já que a medida de massa molar não foi obtida, porém, se considerarmos a réplica desta reação ($M_n = 131544$ g/gmol), a redução na T_g^∞ seria de $1,52^\circ\text{C}$.

Em relação aos polímeros obtidos via polimerização em minie-mulsão, estes apresentam em sua composição MAA, que é associado (assim como os demais compostos polares) com o aumento da T_g por tornar as forças intermoleculares mais intensas (AKCELRUD, 2007). Por outro lado, a presença de diluentes, como o HD e monômero residual, é responsável pela redução da T_g , o que leva a um balanço de fatores sobre a determinação da T_g destes polímeros. Para o caso MS DVB1, que apresenta teor de gel de 32,5%, era esperado que a T_g fosse maior que a do caso MS MAA1, visto que as reticulações estão associadas à redução do volume livre, e esta ao aumento da T_g , entretanto, Glans e Turner (1981) investigaram por DSC a influência de reticulações sobre a T_g de P(S-co-DVB) e concluíram que, para este caso, não há evidências de que estas contribuem para o aumento da T_g . Adicionalmente, a presença de monômero residual também pode afetar a T_g do material. A amostra do caso MS MAA1, submetida à análise de DSC, foi do polímero obtido da reação em ampola (conversão próxima dos 100%), enquanto que para o caso MS DVB1 foi utilizado polímero obtido através da reação em balão (conversão de 92,5%).

4.3.3 Impregnação do Agente Expansor e Expansão Indireta

Ao longo dos vários testes de impregnação seguida de expansão realizados, poucos casos apresentaram variação no tamanho final das partículas. Quando esses casos foram submetidos a análises de MET, não foi possível identificar a morfologia das partículas observadas, pois estas apresentaram coloração homogênea indicando que não há variação de densidade ao longo da matriz. Além disso, o tamanho final das partículas apresentou uma razão de aumento muito maior do que a esperada (a massa específica de polímero por partículas para o caso IE ES MM foi estimada em $2,3 \times 10^{-4}$ g/mL).

Na tentativa de estabelecer as etapas críticas nas quais os resultados inesperados eram obtidos, foram realizados testes com os processos de impregnação e expansão em duas etapas separadas. Novamente, diferentes tipos de látices foram submetidos ao processo de impregnação e os detalhes são apresentados na Tabela 4.6. A Figura 4.11 apresenta as DTP's para os casos I ES Pd e I MS MAA1 e seus respectivos látices de origem.

Tabela 4.6: Testes de impregnação para látices com diferentes características e propriedades

Teste	I ES Pd	I ES Dp	I MS MAA1	I MS BPO2	I MS DVBI	I MS PE1	I MS OCT1	I MS HEPI
Dp (nm)	61	241	157	149	157	146	152	154
ts (%)	20,51	18,85	18,51	19,69	18,64	19,98	21,34	20,92
m _L (g)	4,39	4,78	4,73	4,45	4,70	4,38	4,11	4,19
ts _r (%)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
m _w (g)	175,69	175,43	170,37	170,79	170,52	170,64	171,22	171,12
m _T (g)	180,08	180,21	175,10	175,24	175,22	175,02	175,33	175,31
ta (%)	400	400	400	400	400	400	400	400
m _a (g)	3,60	3,60	3,50	3,50	3,50	3,50	3,51	3,51
T _i (°C)	115	115	116	116	115	115	116	115
P _i (bar)	10,4	10	10,8	10,8	10,7	10,8	10,9	10,8
t _i (min)	180	180	180	180	180	180	180	180
Dp _f (nm)	624	298	170	161	168	155	163	165
R _{aumento}	1070,44	1,89	1,27	1,26	1,23	1,20	1,23	1,23

Os resultados do teste de impregnação realizado com as partículas do látex ES Pd mostraram que o aumento do tamanho das partículas nos testes com expansão direta não era causado exclusivamente pelo

processo de expansão, visto que se obteve um aumento de volume das partículas maior de 1000 vezes mesmo sem o alívio de pressão em altas temperaturas. Uma possível explicação para este comportamento seria a de que as partículas sofrem a impregnação do agente expansor desde o momento em que ele é adicionado à água (antes de fechar o reator em temperatura ambiente), devido à enorme área superficial destas, e à medida que a temperatura é aumentada para atingir a temperatura de impregnação, parte deste agente de expansão já incorporado pelas partículas sofre mudança de fase, provocando aumentos graduais no volume das partículas e, em determinado momento, se liquefaz novamente (em virtude do aumento de pressão) proporcionando um aumento da capacidade das partículas em incorporar mais agente expansor. Um melhor entendimento deste comportamento seria proporcionado se a morfologia das partículas fosse conhecida, porém, através das micrografias obtidas por MET não foi possível identificar a estrutura interna das partículas.

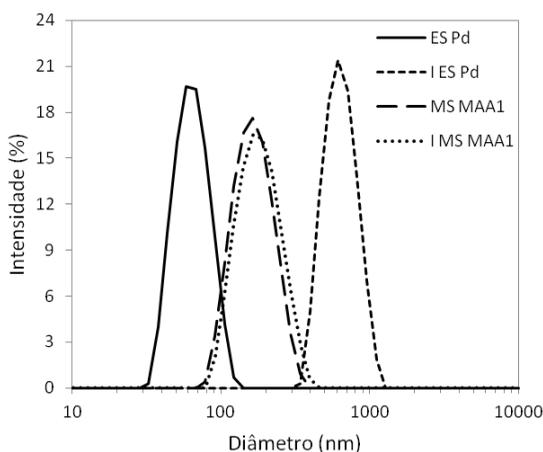


Figura 4.11: Distribuição do tamanho das partículas para os casos de impregnação dos látex ES Pd e MS MAA1

Os demais casos (todos com tamanho de partícula acima dos 100 nm) apresentaram apenas um leve aumento do diâmetro médio. Esta variação do diâmetro médio observada após o processo de impregnação sugere que há um inchamento das partículas com o agente expansor. A Figura 4.12 apresenta as micrografias obtidas para as partículas do látex ES Dp (diâmetro médio de 241 nm) antes (micrografia (a)) e depois do processo de impregnação (caso I ES Dp, micrografias (b), (c) e (d)).

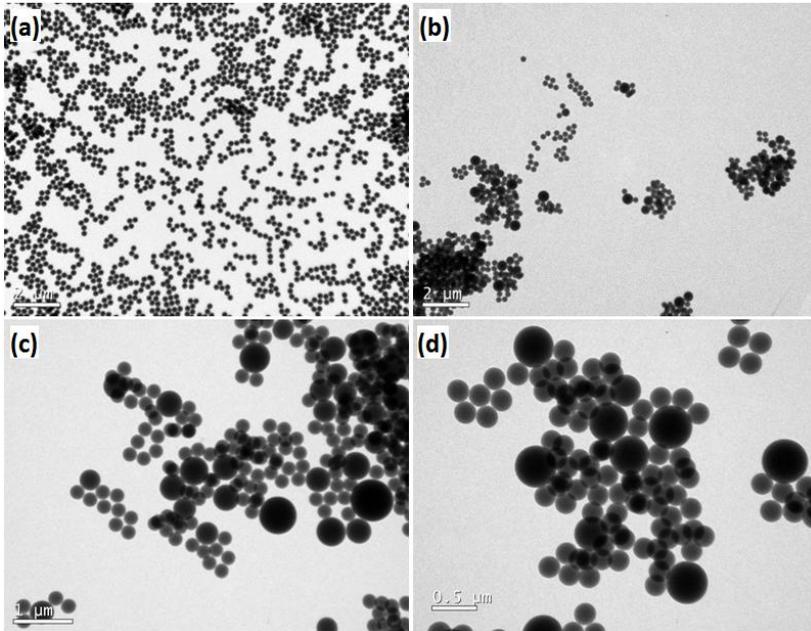


Figura 4.12: Micrografias obtidas por MET nos casos ES Dp (a) e I ES Dp (b) em mesma escala, e I ES Dp em diferentes escalas (c) e (d)

As micrografias do caso I ES Dp mostram que há um aumento na polidispersão das partículas quando comparadas com as partículas do látex de origem (ES Dp antes do processo de impregnação), sendo que algumas partículas apresentaram aumentos de até 10 vezes o volume inicial, enquanto outras não sofreram alterações. Novamente, é possível que essa diferença seja decorrente da falha de agitação durante o processo de impregnação, visto que a existência de gradientes de concentração de agente expansor ao longo do reator poderia acarretar na diferença de teor de agente expansor impregnado entre as partículas.

As partículas obtidas via polimerização em miniemulsão submetidas ao processo de impregnação, caso I MS MAA1 da Tabela 4.6, também foram analisadas por MET para verificação do pequeno aumento do diâmetro médio indicado por DLS. A Figura 4.13 apresenta as micrografias obtidas para as partículas do látex MS MAA1 antes (micrografia (a)) e depois do processo de impregnação (caso I MS MAA1, micrografias (b), (c) e (d)).

Pode-se observar, através das micrografias da Figura 4.13, que ocorreu o surgimento de núcleos mais claros, compostos por material

menos denso, no interior das partículas, tanto nas partículas maiores, como nas menores. Porém, a relação volume do núcleo/volume da casca parece aumentar com o tamanho das partículas, sugerindo que quanto maior o tamanho das partículas, maior é a retenção do agente expansor durante e/ou após o processo de impregnação. Resultado semelhante também foi reportado por Gonçalves, et al., (2009) para partículas micrométricas de poli(metacrilato de metila) de diferentes tamanhos obtidas via polimerização em suspensão, onde foi observado que quanto menor o tamanho das partículas, menor o teor de agente expansor impregnado.

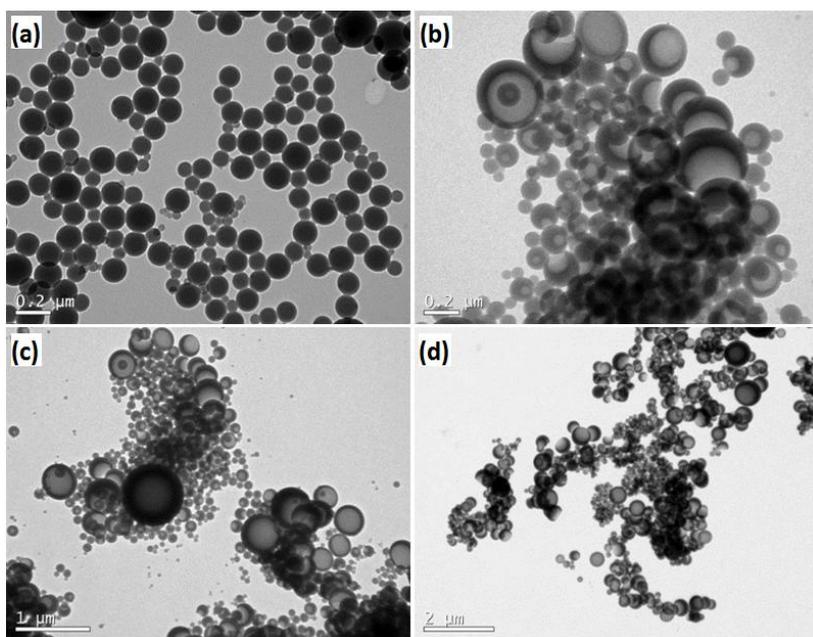


Figura 4.13: Micrografias obtidas por MET nos casos MS MAA1 (a) e I MS MAA1 (b) em mesma escala, e I MS MAA1 em diferentes escalas (c) e (d)

Devido à polidispersidade de tamanhos e à aglomeração das partículas presentes em todas as micrografias deste caso, não foi possível estabelecer o diâmetro médio global das mesmas de forma precisa, mas obteve-se uma estimativa do diâmetro médio em número da fração de partículas grandes e da fração de partículas pequenas, utilizando o software Size Meter 1.1 para contar as partículas visualizadas nas micrografias. Usualmente, as partículas menores são subestimadas durante as

medidas de diâmetro baseadas em imagem, visto que as partículas maiores são mais facilmente visualizadas e contadas. Neste caso, em que houve uma grande variação de tamanhos, este problema da técnica se torna ainda maior e é intensificado pela aglomeração das partículas, visto que esta dificulta a contagem das partículas menores. Contando em torno de 95 partículas por fração de tamanho (pequenas e grandes), o diâmetro médio em número resultante para a fração de partículas menores foi de 132 nm, e da fração de partículas maiores foi de 481 nm. O diâmetro médio obtido via DLS mostra um aumento após a impregnação de 157 para 170 nm. Este aumento é muito pequeno e parece não condizer com o número relativamente elevado de partículas grandes observadas nas micrografias, mas mesmo assim, é difícil estabelecer se estas são originadas durante o processo de impregnação ou se ocorreu expansão das partículas (contendo agente expansor) durante a análise de MET, já que as mesmas são submetidas a um elevado vácuo no canhão do microscópio ($1,0 \times 10^{-4}$ Pa), o que poderia dar origem às partículas ocas e a aglomeração observadas nestas micrografias.

No caso das partículas casca-núcleo terem sido formadas durante o processo de impregnação, o aumento das partículas poderia ser explicado de forma semelhante ao das partículas com diâmetro médio inferior a 100 nm, com uma leve “pré-expansão” durante o aumento de temperatura, porém, com segregação de fase dos alcanos em virtude da presença de HD (pouco solúvel no P(S-co-MAA)) nas partículas obtidas via polimerização em miniemulsão. Em contrapartida, o caso IE MS MAA1 (Tabela 4.5) não apresentou indício da presença de partículas expandidas, porém, para este caso não foi realizada análise de MET, através da qual seria possível afirmar se houve ou não colapso/murchamento das partículas durante o processo de expansão (coraborando com a hipótese da formação de partículas casca-núcleo durante o processo de impregnação).

A outra hipótese, de que a expansão das partículas ocorreu devido ao vácuo do microscópio eletrônico, implicaria na sugestão de que o processo de impregnação, apesar de sua deficiente agitação, é eficiente e que a dificuldade em obter-se partículas expandidas está relacionada com processo de expansão associado ao tamanho das partículas, visto que partículas micrométricas foram expandidas nas condições de expansão direta. A explicação da diferença entre os dois tamanhos de partículas estaria relacionada à possibilidade de que, à medida que ocorre o alívio de pressão na expansão direta ou que a temperatura é aumentada na expansão indireta, a massa de agente expansor no interior das partículas submicrométricas se difunde através da matriz polimérica migrando

para a periferia das partículas e saindo antes de sofrer a mudança de fase. Já nas partículas micrométricas, devido à baixa área superficial, a parcela do agente expansor localizada no centro das partículas não difunde para fora antes de sofrer a mudança de fase.

Diversas tentativas no sentido de expandir as partículas que passaram pelo processo de impregnação (Tabela 4.6) foram realizadas. Estes testes foram realizados de forma “indireta” de expansão, neste caso, uma pequena alíquota de látex com partículas contendo agente expansor é exposta a uma fonte de calor (chapa de aquecimento com banho de óleo de silicone, por exemplo) a uma determinada temperatura e mantida tempo suficiente para que a alíquota atinja a temperatura desejada. Os testes realizados com as partículas do caso I ES Pd são apresentados na Tabela 4.7, e as micrografias obtidas por MET para os casos E1 ES Pd, E2 ES Pd e E6 ES Pd, na Figura 4.14.

Tabela 4.7: Testes de expansão indireta em diferentes condições para o caso I ES Pd

Teste	V _{I ES Pd} (mL)	V _{água} (mL)	V _{DMSO} (mL)	T _{fonte} (°C)	T _{amostra} (°C)	Dp (nm)
E1 ES Pd	4,00	-	-	100	98	705
E2 ES Pd	4,00	-	-	110	98	713
E3 ES Pd	4,00	-	-	128	98	624
E4 ES Pd	1,00	2,00	-	100	98	646
E5 ES Pd	2,00	-	2,00	102	102	1250*
E6 ES Pd	2,00	-	2,00	107	107	1310*

* Diâmetro médio medido pelo DLS considerando a viscosidade e o índice de refração da fase contínua como a média entre os valores da água e do DMSO.

As tentativas de expansão sempre foram realizadas com as partículas inchadas dispersas na água, visto que o produto final desejado deve estar na forma de látex e a expansão das partículas secas ou com outro meio contínuo implicaria em mais uma etapa de processamento, além de maiores perdas do agente expansor já incorporado. No entanto, alguns testes de expansão (E5 ES Pd e E6 ES Pd) foram realizados mediante a diluição de 2,00 mL do látex I ES Pd em 2,00 mL de dimetilsulfóxido (DMSO, temperatura de ebulição de 189°C) a temperatura acima de 100°C, visto que a T_g do polímero ES Pd é 117°C.

Apesar do diâmetro médio, obtido via DLS, de alguns dos casos da Tabela 4.7 apresentar um aumento em relação ao do látex I ES Pd, as micrografias obtidas por MET para os casos E1 ES Pd, E2 ES Pd e E6 ES Pd, mostradas na Figura 4.14, não mostram evidências do aumento das partículas, no entanto, tem-se a impressão de que algumas partículas

coalesceram, o que explicaria o aumento do diâmetro médio medido via DLS.

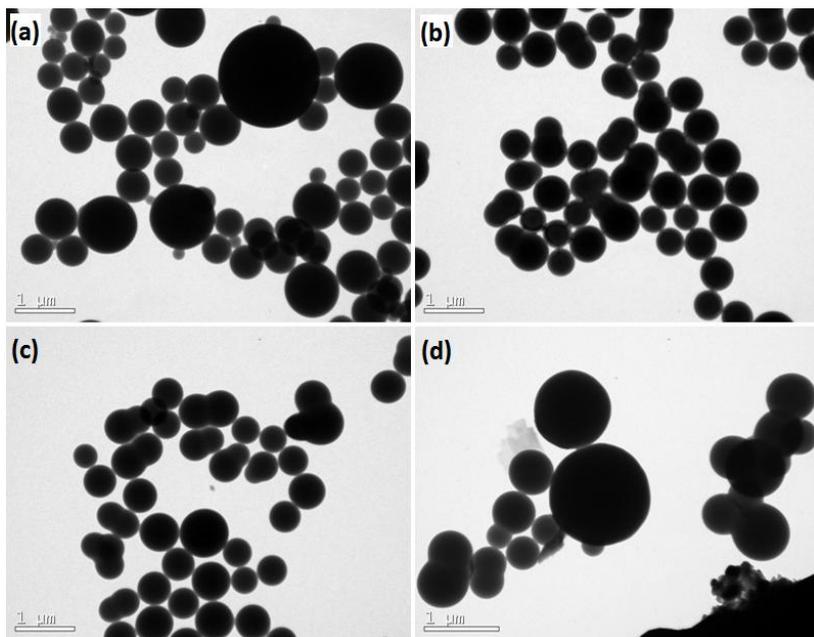


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MET para os casos de expansão do látex I ES Pd (a): E1 ES Pd (b), E2 ES Pd (c) e E6 ES Pd (d)

As condições de expansão usadas no teste E3 ES Pd (temperatura do banho em 128°C e temperatura desejada de 98°C) foram utilizadas para testes com os demais látexes da Tabela 4.6. A Tabela 4.8 apresenta os diâmetros dos látexes obtidos pós-processo de impregnação (D_p) e pós-processo de expansão indireta (D_{p_f}).

Tabela 4.8: Testes de expansão indireta para látexes com diferentes características e propriedades

Teste	E ES D_p	E MS MAA1	E MS BPO2	E MS DVB1	E MS PE1	E MS OCT1	E MS HEP1
D_p (nm)	298	170	161	168	155	163	165
D_{p_f} (nm)	285	152	147	156	147	153	149
R_{aumento}	0,87	0,71	0,76	0,80	0,85	0,83	0,74

Os resultados de diâmetro médio, obtidos via DLS, indicam a redução no volume das partículas dos diferentes látices após estas serem submetidas ao processo de expansão. Com isso, a hipótese de que ocorre um colapso ou murchamento das partículas nesta etapa é reforçado, porém, a realização de mais análises (determinar a morfologia, pós-processo de expansão, das partículas submicrométricas com diâmetro médio acima dos 100 nm; determinar se há presença de agente expansor nas partículas secas pós-processo de impregnação) é necessária para possibilitar a determinação dos fenômenos envolvidos na obtenção destes resultados.

4.4 CONCLUSÕES

Partículas poliméricas submicrométricas, obtidas via polimerização em emulsão e miniemulsão, foram submetidas a processos de impregnação com agente expansor e posterior expansão. Por meio dos testes de impregnação e expansão foi possível definir o teor de sólidos poliméricos e o teor de agente expansor sobre a quantidade de sólidos, sendo 0,5% para os sólidos e 400% para o agente expansor, os quais foram empregados para dar sequência aos demais testes realizados.

Através de testes de impregnação e expansão direta, e apenas impregnação, verificou-se que as partículas de PS nanométricas (diâmetro abaixo de 100 nm) apresentaram um comportamento inesperado, com aumentos de volume acima de 1000 vezes o valor original, mesmo antes de serem submetidas a qualquer meio de expansão. Infelizmente, não foi possível determinar a morfologia interna destas partículas, tornando difícil a elucidação dos fenômenos envolvidos na obtenção destas e, conseqüentemente, dos motivos que levam a esses resultados. Porém, sugere-se que as partículas possam incorporar o agente expansor desde o momento em que este é adicionado na água e à medida que a temperatura é aumentada para atingir a temperatura de impregnação, parte deste agente de expansão sofre mudança de fase, provocando aumentos graduais no volume das partículas e proporcionando um aumento da capacidade das partículas em incorporar mais agente expansor.

Com relação às partículas submicrométricas (diâmetro acima de 100 nm), não obteve-se indícios de variações no volume das mesmas pelos processos de expansão, apesar dos vários testes realizados com partículas poliméricas de diferentes propriedades. Entretanto, foi possível observar através de análises de DLS e MET, que o tamanho destas partículas sofreu uma leve variação quando estas foram submetidas

apenas ao processo de impregnação, indicando que a incorporação do agente de expansão ocorre mediante o inchamento das partículas. Adicionalmente, existe a possibilidade da ocorrência de uma pré-expansão durante o aumento de temperatura, como mencionada acima, mas acompanhada de um colapso/murchamento das partículas durante o processo de expansão.

Para as partículas obtidas via polimerização em miniemulsão e submetidas ao processo de impregnação, além do leve aumento do diâmetro médio apresentado pelas partículas com diâmetro acima de 100 nm, verificou-se a formação de um núcleo contendo material menos denso no interior destas. No entanto, mediante os dados disponíveis, não foi possível determinar em que etapa a formação destas partículas casca-núcleo ocorre, mas acredita-se que a presença do HD seja responsável pela nucleação do agente expansor no centro das partículas.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES GERAIS

Partículas poliméricas submicrométricas de PS (homo e copolímeros) foram obtidas através de duas técnicas de polimerização diferentes, emulsão e miniemulsão.

Nas reações de polimerização em emulsão do estireno foi possível obter partículas com diferentes tamanhos, através da manipulação da concentração de surfatante, e polímeros com diferentes massas molares, através da presença ou não de agente de transferência de cadeia.

Nas reações de polimerização em miniemulsões de estireno, diferentes concentrações de co-monomero hidrofílico (MAA) foram testadas, visando-se à melhor incorporação de alcanos (HD, n-octano e n-heptano) e maior estabilidade das miniemulsões, obtendo-se a concentração de 1,0% (p/p) sobre a quantidade total de monômeros como melhor resultado. Com isso, obteve-se nanocápsulas com núcleo de HD, além de partículas com satisfatória incorporação de n-octano e n-heptano, exceto para os casos em que a concentração de co-estabilizador foi reduzida, porém, efeitos sobre a cinética de reação e o diâmetro médio das partículas (este último apenas nos casos n-octano e n-heptano) foram observados. Os efeitos sobre a cinética de reação estão associados aos efeitos de diluição dos monômeros e iniciador e ao efeito plastificante causado pelas moléculas relativamente pequenas dos alcanos. Já os efeitos sobre o diâmetro médio são devidos, principalmente, à degradação difusional dos alcanos de cadeia menor.

Também foram obtidas, via polimerização em miniemulsão, partículas com cera de polietileno incorporada, polímeros reticulados mediante à adição de DVB, e polímeros com massa molar mais elevada através da redução do iniciador BPO. Para estes casos, não foram observados efeitos significativos tanto sobre a cinética, como na estabilidade das miniemulsões.

As partículas poliméricas submicrométricas, obtidas via polimerização em emulsão e miniemulsão, foram submetidas a processos de impregnação com agente expander e posterior expansão. Em testes preliminares foi possível determinar o teor de sólidos e de agente expander

para serem empregados nos testes subsequentes, sendo 0,5% de sólidos e 400% de agente expensor.

Partículas poliméricas submicrométricas com diferentes características foram submetidas a testes de impregnação e expansão direta, porém, apenas as partículas de PS com diâmetro abaixo de 100 nm apresentaram variação de volume, independente da massa molar ou Tg dos polímeros. No entanto, o comportamento destas partículas foi inesperado, com aumentos de volume acima de 1000 vezes mesmo antes de serem submetidas a um processo de expansão. Como não foi possível determinar a morfologia destas partículas por MET, o total esclarecimento sobre estes resultados fica comprometido.

Para as partículas submicrométricas com diâmetro acima de 100 nm, foi possível observar, de forma sutil, o inchamento das mesmas com agente expensor após processos de impregnação, porém, não se obteve indícios de variações no volume das mesmas no sentido do aumento após os processos de expansão, pelo contrário, os diâmetros médios diminuíram sugerindo a saída do agente expensor mediante o colapso ou murchamento das partículas. Para as partículas obtidas via polimerização em miniemulsão e submetidas ao processo de impregnação, verificou-se, através de análises de MET, a formação de um núcleo no interior das partículas, no entanto, mediante os dados disponíveis, não foi possível determinar em que etapa a formação destas partículas casca-núcleo ocorre.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- Realizar análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e/ou MEV-FEG (microscopia eletrônica de varredura de alta resolução) para ajudar a estabelecer a morfologia das partículas submicrométricas, com diâmetro médio inicial abaixo dos 100 nm, pós-processo de impregnação e expansão direta;
- Realizar análises de MET para determinar a morfologia das partículas submicrométricas com diâmetro médio acima dos 100 nm pós-processo de expansão direta e direta;
- Realizar análises de cromatografia gasosa para determinar se há a presença de agente expensor nas partículas pós-processo de impregnação e secagem à temperatura ambiente (tal quais são submetidas à análise de MET);

- Fazer a modelagem matemática dos fenômenos envolvidos no processo de impregnação do agente expansor e expansão das partículas submicrométricas para facilitar o entendimento dos resultados obtidos e ajudar a definir melhores condições de operação;
- Avaliar a eficiência do processo de impregnação do agente expansor para teores de sólidos mais elevados, mediante à otimização do sistema utilizado;
- Estudar a possibilidade do processo de expansão ser realizado à seco e sob vácuo;
- Testar o emprego de outros polímeros, biocompatíveis e/ou biodegradáveis, por exemplo, para aplicação como carregadores de fármacos.

CAPÍTULO VI

6 REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L.. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Manole, 2007.

ANTONIETTI, M., LANDFESTER, K.. Polyreactions in Miniemulsion, *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 689 – 757, 2002.

ASUA, J. M.. Miniemulsion Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 1283 – 1346, 2002.

BERNARDY, N.; BARCELOS, E. I.; SENNA, E. L.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.. Miniemulsion Polymerization Reactions for the Formation of Biocompatible Nanocapsules: Effect Of Monomer Type: in *Anais XVII COBEQ*, Recife, PE, 2008.

BLAISZIK, B. J.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R.. Nanocapsules for self-healing materials, *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 978 – 986, 2008.

BILLMEYER, F. W.. *Textbook of polymer science*. 3ª ed. New York: John Willey & Soons, 1984.

CALLISTER, W. D.. *Materials science and engineering: an introduction*. 7ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CASEY, M. B.. *Study of Monomer Droplet Behavior in Miniemulsions*. Dissertation of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, 2009.

CHEMICAL BOOK. Serviço de Base de Dados. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx>. Acesso em: maio de 2011.

CHEN, Y.; LIU, H.; ZHANG, Z.; WANG S.. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Radiation Induced Miniemulsion Polymerization, *European Polymer Journal*, v. 43, p. 2848 – 2855, 2007.

CHERN, C. S.. Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics, *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 443 – 486, 2006.

CREVECOEUR, J. J.; NELISSEN, L.; LEMSTRA, P. J.. Water expandable polystyrene (WEPS), Part 1. Strategy and Procedures, *Polymer*, v. 40, p. 3685 – 3689, 1999.

DOWDING, P. J.; VINCENT, B.. Suspension polymerisation to form polymer beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, p. 259 – 269, 2000.

EJIRI, T.; ASAI, G.; SATAKE, Y.. *Expandable Microspheres and Process for Producing the Same*. Patent n. US6613810, 2003.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D.. Features of Emulsion Polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S.. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D.. Miniemulsions: Overview of Research and Applications, *JCT Research*, v. 1, 2004.

FIKE, L. R.. *Transport Properties of Polystyrene Above and Below the Glass Transition Temperature*. Dissertation of Master of Science in Chemical Engineering, Graduate Faculty of Texas Tech University, Texas, 1983.

GLANS, J. H.; TURNER, D. T.. Glass transition elevation of polystyrene by crosslinks, *Polymer*, v. 22, n^o. 11, p. 1540 – 1543, 1981.

GONÇALVES, O. H.; STAUDT, T.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO, R. A. F.. Foaming of poly(methyl methacrylate) particles, *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 479 – 484, 2009.

ITOU, N.; MASUKAWA, T.; OZAKI, I.; HATTORI, M.; KASAI, K.. Cross-Linked Hollow Polymer Particles by Emulsion Polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 153, p. 311 – 316, 1999.

JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B. W.. Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors: An Experimental and Modelling Study, *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5574 – 5589, 2005.

JONSSON, M.; NORDIN, O.; MALMSTROM, E.; HAMMER, C.. Suspension Polymerization of Thermally Expandable Core/Shell Particles, *Polymer*, v. 47, p. 3315 – 3324, 2006.

KATTAS, L.; GASTROCK, F.; LEVIN, I.; CACCIATORE, A.. Plastic Additives. In: *Modern plastics handbook*. Maryland: McGraw-Hill, 1999.

KAWAGUCHI, Y.; OISHI, T.. Synthesis and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres: The Relation Between Crosslinking Density and Expandable Property, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, p. 505 – 512, 2004.

KIDA, S.; KITANO, K.; SEIJI, K.. *Thermoexpandable Microcapsule and Production*. Patent n. US5536756, 1996.

KIM, Y. S.; SUDOL, D.; DIMONIE, V.; EL-AASSER, M.. Preparation of Hollow Polystyrene Nanocapsules via a Miniemulsion Polymerization Process, *Key Engineering Materials*, v. 306 – 308, p. 1091 – 1096, 2006.

KLODT, R. -D.; GOUGEON, B.. Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS). In: *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. New York: John Wiley & Sons, 2003.

KOBAYASHI, H.; MIYANAGA, E.; OKUBO, M.. Preparation of Multihollow Polymer Particles by Seeded Emulsion Polymerization Using Seed Particles with Incorporated Nonionic Emulsifier, *Langmuir*, v. 23, p. 8703 – 8708, 2007.

KOWALSKI, A.; VOGEL, M.; BLANKENSHIP, R. M.. *Sequential Heteropolymer Dispersion and a Particulate Material Obtainable Therefrom, Useful in Coating Compositions as a Thickening and/or Opacifying Agent*, Patent US4427836, 1984.

LA CAL, J. C. de; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M.; BUTTÈ, A.; STORTI, G.; MORBIDELL, M.. Emulsion Polymerization. In: MEYER, T.; KEURENTJES, J.. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

LESKO, P. M.; SPERRY, P. R.. Acrylic and Styrene-Acrylic Polymers. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S.. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

LI, Y.; WANG, Z.; KONG, X.; XUE, G.. Controlling the Structure of Hollow Polystyrene Particles Based on Diffusion Kinetics in Miniemulsion Polymerization System, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 363, p. 141 – 145, 2010.

LOVELL, P. A.. Free-radical Polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S.. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

LUO, Y.; ZHOU, X.. Nanoencapsulation of a Hydrophobic Compound by a Miniemulsion Polymerization Process, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, p. 2145 – 2154, 2004.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, p. 166 – 179, 2007.

MCDONALD, C. J.; BOUCK, K. J.; CHAPUT, A. B.; STEVENS, C. J.. Emulsion Polymerization of Voided Particles by Encapsulation of a Nonsolvent. *Macromolecules*, v. 33, p. 1593 – 1605, 2000.

MCDONALD, C. J.; DEVON, M. J. Hollow Latex Particles: Synthesis and Applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 99, p. 181 – 213, 2002.

MITCHELL, B. S.. *An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

MOREHOUSE, D. S. Jr.; TETREAU, R. J.. *Expansible Thermoplastic Polymer Particles Containing Volatile Fluid Foaming Agent and Method of Foaming The Same*. Patent n. US3615972, 1971.

MU, Y.; QIU, T.; LI, X.. Monodisperse and Multilayer Core-Shell Latex via Surface Cross-linking Emulsion Polymerization, *Materials Letters*, v. 63, p. 1614 – 1617, 2009.

NEVES, C. H.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A.; GONCALVES, O. H.. Influence of experimental conditions on the incorporation of water droplets in polystyrene, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 4, p. 292 – 296, 2009.

OGAWA, H.; ITO, A.; TAKI K.; OHSHIMA, M.. A New Technique for Foaming Submicron Size Poly(methyl methacrylate) Particles, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, p. 2825 – 2830, 2007.

OH, K. S.; LEE, K. E.; HAN, S. S.; CHO, S. H.; KIM, D.; YUK, S. H.. Formation of Core/Shell Nanoparticles with a Lipid Core and Their Application as a Drug Delivery System, *Biomacromolecules*, v. 6, p. 1062 – 1067, 2005.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O'H.. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7ª ed. [s.l.]: McGraw-Hill, 1997.

ROMIO, A. P.; BERNARDY, N.; LEMOS-SENNA, E.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Polymeric Nanocapsules via Miniemulsion Polymerization using Redox Initiation. *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Applications*, v. 29, p. 514 – 518, 2008.

ROSSACCI, J.; SHIVKUMAR, S.. Bead fusion in polystyrene foams, *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 201 – 206, 2003.

SALEJOVA, G.; KOSEK, J.. Dynamics of Foaming of Polystyrene Particles, *Macromol. Symp.*, v. 243, p. 233 – 246, 2006.

SCHEIRS, J.. Historical Overview of Styrenic Polymers. In: *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. New York: John Wiley & Sons, 2003.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K.. Miniemulsion Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, v. 175, p. 129 – 255, 2005.

STEINMACHER, F. R.; MORETTO, J. B.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.. Polimerização de Acetato de Vinila em Miniemulsão: Síntese de Nanocápsulas: in *Anais 10º CBPol*, Foz do Iguaçu, PR, outubro de 2009.

SUNDBERG, D. C.; DURANT, Y. G.. Latex Particle Morphology, Fundamental Aspects: A Review, *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 3, p. 379 – 432, 2003.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M.. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, v. 17, p. 908 – 918, 2001.

TOCK, R. Wm.; FULLER R.; BARRON J.. Expandable Polystyrene Beads: Preexpansion Processing, *Advances in Polymer Technology*, v. 4, n. 3/4, p. 241 – 254, 1984.

TOMASKO, D. L.; BURLEY, A.; FENG, L.; YEH, S. -K.; MIYAZONO, K.; NIRMAL-KUMAR, S.; KUSAKA, I.; KOELLING, K.. Development of CO₂ for polymer foam applications, *J. of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 493 – 499, 2009.

TSIVINTZELIS, I.; ANGELOPOULOU, A. G.; PANAYIOTOU, C.. Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study, *Polymer*, v. 48, p. 5928 – 5939, 2007.

VAN ZYL, A. J. P.; BOSCHA, R. F. P.; MCLEARY, J. B.; SANDERSON, R. D.; KLUMPERMAN, B.. Synthesis of Styrene Based Liquid-Filled Polymeric Nanocapsules by the use of RAFT-Mediated Polymerization in Miniemulsion, *Polymer*, v. 46, p. 3607 – 3615, 2005.

VAN ZYL, A. J. P.; SANDERSON, R. D.; WET-ROOS, D.; KLUMPERMAN, B.. Core/Shell Particles Containing Liquid Cores: Morphology Prediction, Synthesis, and Characterization, *Macromolecules*, v. 36, p. 8621 – 8629, 2003.

VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.. Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in Presence of N-pentane: an Evaluation of Monofunctional and Bifunctional Initiation, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, p. 327 – 342, 1993.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P. E.; HAMIELEC, A. E.; PENLIDIS, A.. Kinetic Model-Based Experimental Design of the Polymerization Conditions in Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 36, p. 2081 – 2094, 1998.

WU, H. S.; SUN, F.; DIMONIE, V. L.; KLEIN; A.. *Expandable Hollow Particles*. Patent n. US5834526, 1998.

ZHANG, Y.; ZHU, S.; YIN, L.; QIAN, F.; TANG, C.; YIN C.. Preparation, Characterization and Biocompatibility of Poly(Ethylene Glycol)-Poly(N-Butyl Cyanoacrylate) Nanocapsules with Oil Core via Miniemulsion Polymerization, *European Polymer Journal*, v. 44, p. 1654 – 1661, 2008.