



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Fernanda Furtado de Melo Albino

Preparação de nanopartículas funcionalizadas do tipo casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) para processamento baroplástico

Rio de Janeiro

2009

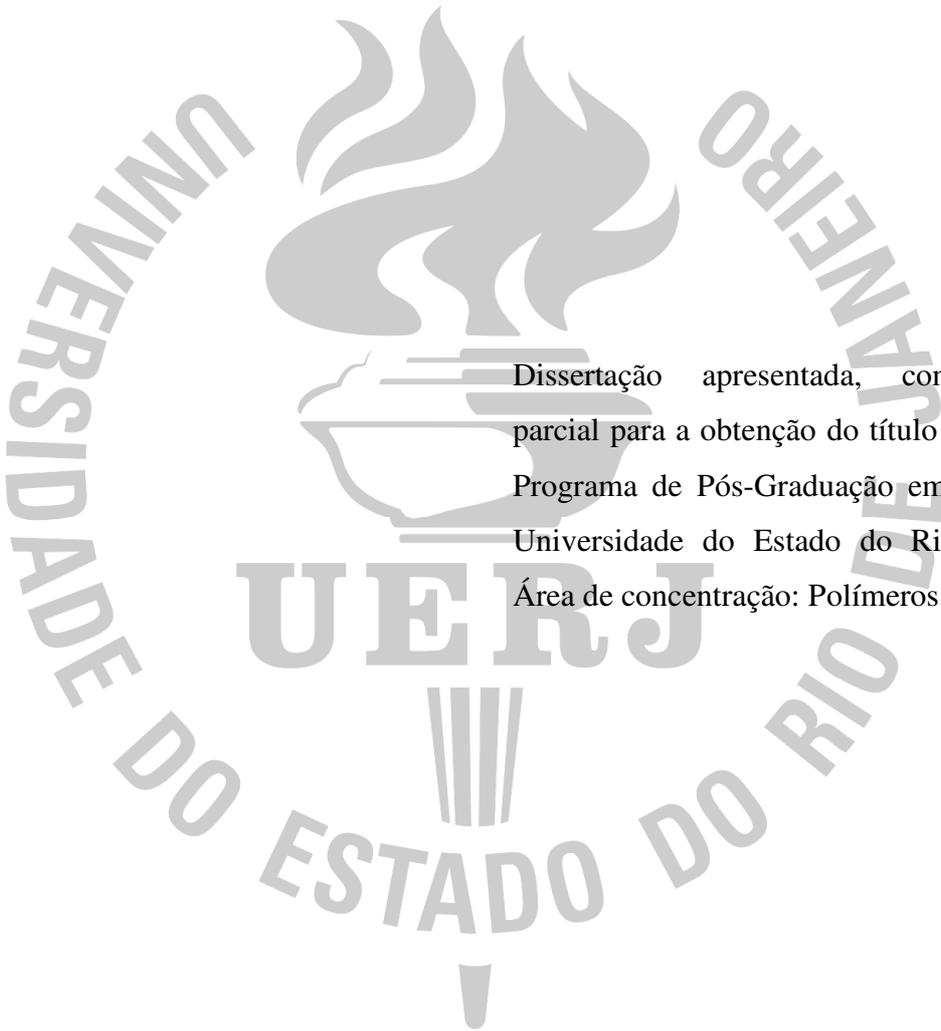
Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Fernanda Furtado de Melo Albino

Preparação de nanopartículas funcionalizadas do tipo casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) para processamento baroplástico



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de concentração: Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa

Rio de Janeiro
2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

A336 Albino, Fernanda Furtado de Melo.
Preparação de nanopartículas funcionalizadas à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) para processamento baroplástico / Fernanda Furtado de Melo Albino - 2009.
56 f.

Orientador: Marcos Antonio da Silva Costa.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Nanopartículas – Teses. 2. Estireno – Teses. 3. Poliestireno – Teses. I. Costa, Marcos Antonio da Silva. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 541.68

Autorizo, para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Fernanda Furtado de Melo Albino

Preparação de nanopartículas funcionalizadas do tipo casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) para processamento baroplástico

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de concentração: Polímeros

Aprovado em _____

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa (Orientador)
Instituto de Química UERJ

Dr^a. Neusa Maria Tocchetto Pires

Prof^a. Dr^a. Cristina Russi Guimarães Furtado
Instituto de Química UERJ

Rio de Janeiro
2009

DEDICATÓRIA

À minha avó, Eli e minha mãe, Olga, pelo amor, carinho, paciência e total devoção.

AGRADECIMENTOS

- À LANXESS Elastômeros do Brasil S.A. pelo total apoio e incentivo.
- Aos meus colegas da LANXESS pela ajuda na caracterização dos materiais, principalmente a Antônio Ferreira e Agnes Martins pelas proveitosas discussões técnicas.
- À Lidiane Nascimento que foi meu braço direito ao longo de todo o trabalho.
- A José Corrêa pelas análises de microscopia eletrônica e sua boa vontade.
- À Rocha Lanunce pela confecção do molde e sua excelente assistência técnica.
- Ao meu orientador Marcos Costa pela atenção e incentivo.
- Ao meu marido Rodrigo pela compreensão e apoio.

RESUMO

Copolímeros casca-núcleo de poli(acrilato de butila) (núcleo) e poliestireno (casca) foram sintetizados por meio de polimerização em emulsão, conduzida em duas etapas. A adição de ácido itacônico como monômero funcional na polimerização do núcleo foi realizada para verificar seu efeito sobre suas propriedades mecânicas e de processamento. Os copolímeros foram caracterizados por espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), espectrometria na região do infravermelho (FTIR) e calorimetria diferencial por varredura (DSC). A incorporação do monômero funcional foi confirmada por DSC e quantificada por titulação. A proporção de poli(acrilato de butila) e poliestireno influenciou diretamente o processamento e as propriedades mecânicas do polímero. Os copolímeros com teores de poliestireno acima de 50% foram processados por compressão e extrusão a temperatura ambiente, apresentando comportamento baroplástico. A presença do monômero funcional não alterou o processamento do polímero e melhorou significativamente sua resistência à tração, aumentando sua tenacidade.

Palavras-chave: Casca-núcleo. Acrilato de butila. Estireno. Funcionalização. Ácido itacônico. Baroplástico. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Core shell copolymers of poly(butyl acrylate) cores and polystyrene shells were synthesized in a two-stage emulsion polymerization. The addition of itaconic acid as functional monomer in the core polymerization was carried out in order to study its influence on polymer processing and mechanical properties. The copolymers were characterized by dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The functional monomer incorporation was confirmed by DSC and quantified by titration. The poly(butyl acrylate) and polystyrene proportions had a direct influence on the polymer processing and mechanical properties. Copolymers with polystyrene contents higher than 50% presented baroplastic behavior and they could be processed at room temperature by compression molding and extrusion. The presence of itaconic acid did not affect polymer processing and significantly improved tensile resistance, increasing its toughness.

Keywords: Core-shell. Butyl acrylate. Styrene. Functionalization. Itaconic acid. Baroplastic.
Mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da moldagem por compressão.....	12
Figura 2 – Esquema de uma extrusora de rosca simples	13
Figura 3 – Representação esquemática do mecanismo da polimerização em emulsão.....	17
Figura 4 – Exemplos de morfologias de partículas casca-núcleo.....	19
Figura 5 – Estruturas de monômeros carboxilados	21
Figura 6 – Sistema reacional	25
Figura 7 – Sistema de coagulação	26
Figura 8 – Molde tipo pistão	29
Figura 9 – MET do copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS) (Aumento de 146000x).....	31
Figura 10 – Amostras dos copolímeros CS-A (30% PBA; 70% PS) e CS-G (60% PBA; 40% PS)	31
Figura 11 – Cromatogramas de SEC das partículas núcleo (a) e casca-núcleo (b) do copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS)	32
Figura 12 – Curva de DSC do copolímero casca-núcleo CS-D (45% PBA; 55% PS).....	33
Figura 13 – Copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS) antes (a) e após (b) a sua moldagem por compressão	34
Figura 14 – Extrusão (a) e extrusado (b) do copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS).....	35
Figura 15 – Corpo de prova do copolímero CS-A (30% PBA; 70% PS) moldado por compressão	35
Figura 16 – Resultados de resistência à tração dos copolímeros CS-C (40% PBA; 60% PS) e CS-D (45% PBA; 55% PS)	36
Figura 17 – MET do copolímero CS-5 (Aumento de 97200x)	37
Figura 18 – Espectro de FTIR do copolímero CS-10.....	38
Figura 19 – Copolímero CS-1 antes e após a sua moldagem por compressão.....	40
Figura 20 – Extrusão do copolímero CS-5 (a) e material extrusado (b).....	41
Figura 21 – Resultados de resistência à tração dos copolímeros casca-núcleo.....	42
Figura 22 – Perfil das curvas de tensão vs deformação dos copolímeros casca-núcleo.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulações das polimerizações em emulsão em duas etapas.....	24
Tabela 2 – Composição adicionada na copolimerização, conversão e tamanho de partícula dos látices casca-núcleo obtidos.....	30
Tabela 3 – Composição adicionada na copolimerização e tamanho de partícula dos látices casca-núcleo funcionalizados	37
Tabela 4 – Conversão e teor de ácido itacônico no copolímero casca-núcleo	39
Tabela 5 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) dos copolímeros funcionalizados.....	39

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	10
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.1. Processamento de polímeros	11
1.2. Baroplásticos	13
1.3. Copolímeros casca-núcleo.....	15
1.3.1. Polimerização em emulsão	15
1.3.2. Processos de polimerização em emulsão.....	17
1.3.3. Partículas casca-núcleo.....	18
1.4. Funcionalização de polímeros	20
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
2.1. Produtos químicos	23
2.2. Equipamentos	23
2.3. Síntese e coagulação do polímero	24
2.4. Caracterização do polímero.....	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
3.1. Síntese e caracterização dos copolímeros casca-núcleo não funcionalizados.....	30
3.2. Processamento dos copolímeros casca-núcleo não funcionalizados	34
3.3. Propriedades mecânicas dos copolímeros casca-núcleo não funcionalizados.....	35
3.4. Síntese e caracterização dos copolímeros casca-núcleo funcionalizados.....	36
3.5. Processamento dos copolímeros casca-núcleo funcionalizados.....	40
3.6. Propriedades mecânicas dos copolímeros casca-núcleo funcionalizados	41
CONCLUSÕES	44
SUGESTÕES	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
4. ANEXOS	52

INTRODUÇÃO

O processamento de polímeros pode ser realizado de várias formas, desde que o material possa fluir para ser moldado, adquirindo a forma desejada. Em geral, os polímeros são submetidos a altas temperaturas e então pressionados contra um molde. Em seguida são resfriados para que o objeto moldado mantenha sua forma. Esses processos consomem energia e causam degradação do polímero, limitando sua reciclagem.

Recentemente foi reportado que a aplicação de pressão pode induzir a miscibilidade entre as fases rígida e borrachosa de alguns copolímeros em bloco, possibilitando seu processamento em baixas temperaturas. Esses materiais foram denominados baroplásticos.¹⁻⁴ Posteriormente, demonstrou-se que nanopartículas do tipo casca-núcleo também podem ser processadas a temperatura ambiente, seguindo o mesmo conceito de miscibilidade entre fases.⁵⁻⁸

A funcionalização de látices é de grande interesse, tendo em vista que a incorporação de grupos funcionais no polímero em emulsão melhora tanto as propriedades do látex como as do polímero. A copolimerização com ácidos carboxílicos é a funcionalização mais usual e é utilizada para melhorar as propriedades mecânicas de polímeros acrílicos. Os comonômeros mais importantes e utilizados são os ácidos metacrílico, acrílico, fumárico, maleico e itacônico.⁹⁻¹²

O objetivo dessa Dissertação de Mestrado é estudar a síntese de copolímeros do tipo casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) e verificar a influência da composição e funcionalização sobre suas propriedades mecânicas e de processamento.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Processamento de polímeros

Em geral, os polímeros se encontram na forma de pó ou grânulos e o processamento permite transformar esses materiais em artefatos úteis. Normalmente, esse processo de transformação é intrinsecamente físico, mas reações químicas também estão presentes em alguns processos.¹³ Em todo caso, é necessário que o polímero passe por um estado fluido para ser processado e assumir a forma desejada.

O tipo de processamento adequado a cada polímero depende principalmente de seu comportamento sob o efeito do calor. Sob esse aspecto, os polímeros podem ser divididos em termoplásticos, termorrígidos (ou termofixos) e elastômeros.

Os polímeros termoplásticos fundem ao serem aquecidos e são processados nesse estado. O material é então solidificado para adquirir a forma desejada, sendo suas propriedades finais resultantes de um processo físico. Polietileno, polipropileno e poliestireno são alguns exemplos de termoplásticos.

Os polímeros termorrígidos formam ligações cruzadas ao serem aquecidos. O processo de formação de ligações cruzadas, ou cura, é irreversível e consiste na formação de ligações entre as cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional que não é capaz de fluir. Assim, a cura deve ser realizada após o processamento, caso contrário o polímero não pode ser moldado. O processo de cura normalmente ocorre em altas temperaturas e pressões e, em alguns casos, reações químicas estão presentes. Os elastômeros são infusíveis e possuem elasticidade, diferenciando-se de termoplásticos e termorrígidos. Entretanto, os elastômeros normalmente são curados para adquirir as propriedades necessárias para aplicação final. O processo de cura dos elastômeros (também chamado de vulcanização) é em geral realizado pela adição de enxofre, que atua nas ligações duplas do polímero. Elastômeros vulcanizados, resinas epóxi e melamínica são exemplos de polímeros termorrígidos.^{14, 15}

Por serem fusíveis, os polímeros termoplásticos são processados de maneira mais simples e rápida que os termorrígidos. Entretanto, quando a aplicação requer resistência a altas temperaturas, a utilização de termorrígidos é mais apropriada.

Os elastômeros termoplásticos são materiais que possuem as características de elastômeros e são processados como termoplásticos, ou seja, apresentam elasticidade e

solidificam mediante resfriamento, dispensando o processo de cura. O desenvolvimento de elastômeros termoplásticos permitiu que artefatos com propriedades borrachosas fossem produzidos com a mesma facilidade de processamento dos termoplásticos.

Dentre as técnicas de processamento de polímeros, a moldagem por compressão é a mais simples. A Figura 1 ilustra esquematicamente esse processo, onde o material é inserido num molde que contém uma ou mais cavidades. O molde é aquecido e fechado mediante aplicação de pressão, forçando o material a assumir a forma do molde. Após a solidificação ou cura do material, o molde é aberto e a peça é removida.¹⁵ A moldagem por compressão é predominantemente utilizada na moldagem de termorrígidos, mas pode ser aplicada a praticamente todos os polímeros.

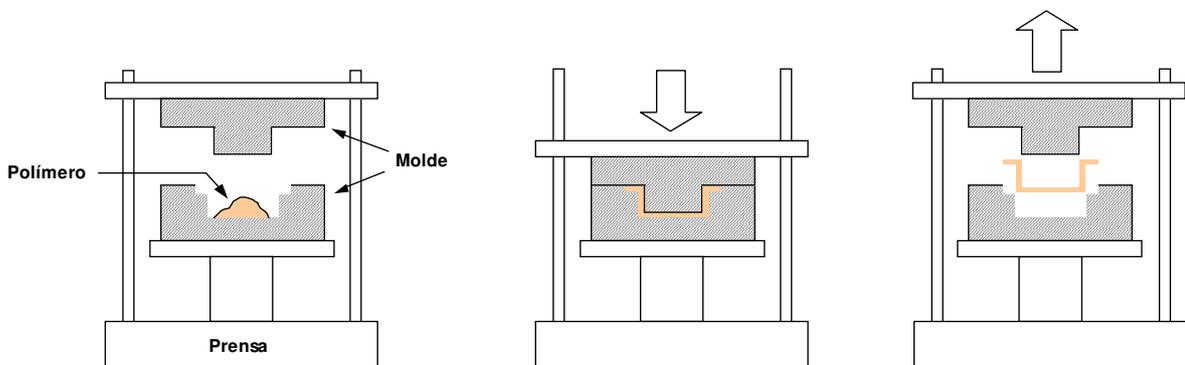


Figura 1 – Representação esquemática da moldagem por compressão

As técnicas de processamento mais utilizadas comercialmente são extrusão e injeção, sendo principalmente aplicadas a termoplásticos. Na extrusão, o polímero amolecido é continuamente pressionado contra uma matriz que possui forma semelhante ao artefato final. A extrusão produz formas contínuas como: tubos, tarugos, filmes e laminados. A Figura 2 ilustra o esquema de uma típica extrusora, cujo motor aciona a rotação da rosca dentro de um cilindro aquecido. O polímero é adicionado à extrusora por meio de um funil de alimentação e amolece devido ao contato com o cilindro e ao calor gerado pelo cisalhamento da massa entre a rosca e o cilindro. O polímero é então transportado pela rosca, que o comprime contra a matriz. Ao sair da extrusora, o material é resfriado para manter a forma adquirida. No caso de materiais termorrígidos e elastômeros, a etapa de cura é realizada após a extrusão.^{14, 16}

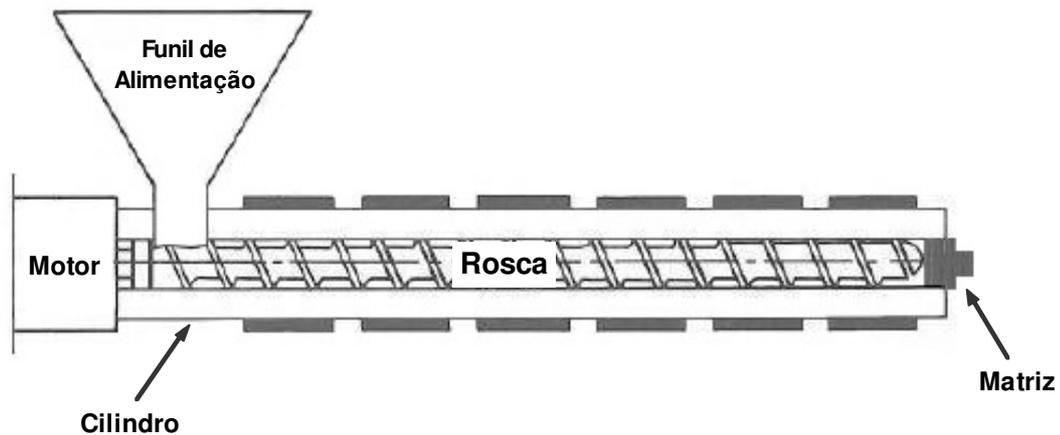


Figura 2 – Esquema de uma extrusora de rosca simples¹⁴

Na moldagem por injeção, o polímero amolecido é pressionado contra a cavidade de um molde fechado. Esse processo de transformação produz artefatos tridimensionais bem elaborados, como brinquedos e tampas de garrafas, sendo ideal para a produção em larga escala de um mesmo objeto. Ao contrário da extrusão, a injeção é um processo descontínuo e cíclico. Resumidamente, o ciclo de injeção de termoplásticos consiste no preenchimento, resfriamento e abertura do molde (momento em que o material moldado é extraído). Após a extração, o molde se fecha novamente, dando início a um novo ciclo. No caso de polímeros termorrígidos e elastômeros, o material é injetado num molde aquecido, onde ocorre a cura.

A reciclagem de polímeros é um tema muito discutido atualmente principalmente devido à grande utilização de embalagens plásticas. Os polímeros termorrígidos apresentam maior limitação à reciclagem por não serem fusíveis ou despolimerizáveis. Apesar da reciclagem de termoplásticos ser possível, nem sempre é viável economicamente devido ao baixo preço da resina virgem. Além disso, o material reciclado possui propriedades mecânicas inferiores, pois as altas temperaturas utilizadas durante o processamento degradam o polímero, limitando sua reciclagem.

1.2. Baroplásticos

Estudos recentes revelaram que determinados copolímeros podem ser processados a temperatura ambiente, mediante aplicação de pressão. Isso é possível devido à miscibilidade entre suas fases, que é induzida pela pressão. Esses materiais foram denominados

baroplásticos, proveniente do grego “baros”, que significa pressão, e “plastikos”, que significa aplicável à moldagem.¹⁻⁶

Copolímeros baroplásticos são compostos de duas fases poliméricas: uma rígida, de alta T_g e a outra borrachosa, de baixa T_g . O domínio polimérico rígido é responsável pelas propriedades mecânicas e o domínio borrachoso confere a flexibilidade necessária para a moldagem.⁷

Por serem processados a temperatura ambiente, ou pouco acima da mesma, os baroplásticos apresentam vantagens de interesse industrial. Sua utilização permitiria a economia de energia, reduziria o tempo de processamento ao eliminar as etapas de aquecimento e resfriamento de moldes e evitaria a degradação do polímero decorrente do processamento. Polímeros biodegradáveis também poderiam se beneficiar do processamento em temperaturas reduzidas, uma vez que são suscetíveis à degradação em altas temperaturas. Lovell sintetizou poliésteres biodegradáveis baroplásticos, que seriam potenciais materiais biomédicos.¹⁷

González-León demonstrou que copolímeros em bloco e nanopartículas do tipo casca-núcleo são estruturas apropriadas para o processamento baroplástico. No entanto, os copolímeros casca-núcleo apresentam melhores propriedades mecânicas, sendo comparáveis a elastômeros termoplásticos comerciais.⁸ Além disso, a síntese dos copolímeros casca-núcleo é mais simples e econômica que dos copolímeros em bloco correspondentes, sendo, portanto, uma alternativa mais viável para produção comercial. O estudo de viabilidade econômica conduzido por Ibrahim confirma a possibilidade de implementação comercial desses copolímeros casca-núcleo.¹⁸

Visando melhorar as propriedades mecânicas de polímeros baroplásticos, Hewlett conduziu um estudo para incorporar sílica em látices de partículas do tipo casca-núcleo. A adição da carga melhorou as propriedades mecânicas sem afetar o processamento baroplástico. Porém, o produto se tornou opaco, indicando a má dispersão da sílica.¹⁹

Devido à recente descoberta dos baroplásticos, uma enorme gama de estudos pode ser realizada. A polimerização em emulsão é uma técnica versátil e permite a utilização de grande variedade de monômeros, bem como a incorporação de funcionalidades nas partículas casca-núcleo.

1.3. Copolímeros casca-núcleo

Copolímeros de morfologia casca-núcleo são polímeros multicomponentes na forma de partículas muito pequenas.²⁰ A síntese de partículas casca-núcleo é geralmente realizada por meio de polimerização em emulsão em etapas consecutivas, onde a polimerização do segundo monômero ocorre na presença de partículas formadas na etapa anterior. O nome “casca-núcleo”, do inglês “*core-shell*”, sugere que o polímero formado inicialmente é encapsulado pelo outro, que forma uma camada externa.⁹

1.3.1. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é uma polimerização por crescimento em cadeia iniciada por radicais livres, onde um ou mais monômeros são polimerizados em uma solução aquosa de surfactante. O produto final é uma dispersão coloidal de partículas poliméricas em água, denominada látex. Os principais componentes da polimerização em emulsão são: monômero(s), água, surfactante, iniciador e agente de transferência de cadeia.⁹

A água é o ingrediente principal desse tipo de polimerização, sendo a fase contínua responsável pela transferência de calor e pelo controle da viscosidade. O surfactante (também chamado de emulsificante) possui duas funções: proporciona a formação de sítios para a nucleação de partículas e estabiliza as partículas que crescem gradualmente no decorrer da polimerização. Além dos surfactantes aniônicos, que são os mais comuns, surfactantes catiônicos e não-iônicos também são convencionalmente utilizados. Surfactantes reativos e polímeros solúveis em água conferem propriedades diferenciadas ao látex quando empregados como emulsificantes.

A função do iniciador é gerar radicais livres e assim iniciar a polimerização. Normalmente o iniciador é solúvel em água e os radicais são conseqüentemente gerados na fase aquosa. Dentre os iniciadores solúveis em água, os mais comuns são os sais do ácido persulfúrico (persulfatos), particularmente os sais de potássio, amônio e sódio, cuja decomposição térmica gera dois radicais sulfato. Iniciadores redox geralmente são uma mistura de um agente redutor com um agente oxidante e são utilizados em baixas

temperaturas. Iniciadores insolúveis em água, como compostos azo, são úteis para controlar a morfologia das partículas e reduzir o monômero residual.

Agentes de transferência de cadeia (ou modificadores) são utilizados para controlar a massa molar do polímero. Na polimerização em emulsão, as mercaptanas são os agentes de transferência de cadeia mais empregados.

Como a polimerização em emulsão é um processo radicalar, a taxa de polimerização e o crescimento da massa molar são consequências das reações de iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. No entanto, os monômeros, o tipo e a concentração de surfactantes e iniciadores utilizados são alguns dos fatores que podem influenciar o mecanismo e a cinética da reação.

Harkins desenvolveu a principal teoria sobre o mecanismo da polimerização em emulsão.¹⁰ O modelo de Harkins estabelece que, devido ao caráter heterogêneo da polimerização em emulsão, seus diversos ingredientes se distribuem entre as fases do meio (Figura 3). O surfactante fica dissolvido na água, mas a maioria de suas moléculas se agrega, formando micelas cujo interior hidrofóbico fica inchado com monômero. A formação das micelas só ocorre quando a concentração de surfactante é superior à concentração micelar crítica (CMC). Uma pequena fração do monômero se dissolve na água enquanto a maior parte se encontra na forma de gotas dispersas, com moléculas de surfactante adsorvidas em suas superfícies. A agitação do sistema promove a dispersão das gotas de monômero.

Na fase aquosa, ocorre a decomposição do iniciador e os radicais livres gerados se adicionam às moléculas de monômeros solúveis na água, formando radicais oligoméricos propagantes que são capturados pelas micelas. Nesse momento se inicia a nucleação das partículas poliméricas, que são os principais sítios da propagação.

Durante a etapa de propagação, o monômero presente nas gotas se difunde através da fase aquosa, mantendo as partículas inchadas. As moléculas de surfactante se redistribuem para manter a estabilidade coloidal das partículas em crescimento e as micelas que não foram nucleadas desaparecem. Ao fim da polimerização, todo o monômero é convertido em polímero, que se mantém disperso na fase aquosa por meio do surfactante.

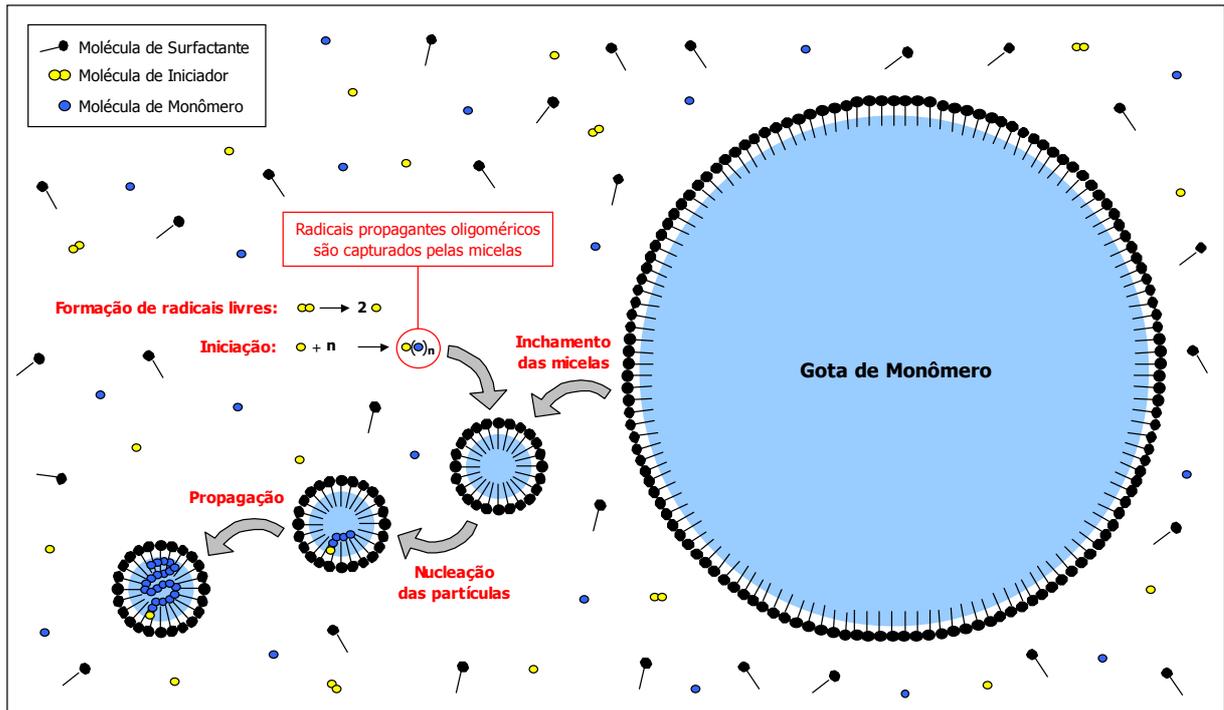


Figura 3 – Representação esquemática do mecanismo da polimerização em emulsão

De acordo com o modelo de Harkins, a polimerização em emulsão divide-se em três etapas (I, II e III). Na Etapa I, ocorre a nucleação das partículas. Após a iniciação, o número de partículas e a taxa de polimerização aumentam em função do tempo até que as micelas não iniciadas desaparecem e o número de partículas é definido. Durante a Etapa II, a taxa de polimerização e o número de partículas são constantes. As gotas de monômeros mantêm as partículas em crescimento inchadas, fornecendo a quantidade de monômero necessária para a etapa de propagação. O fim da Etapa II é caracterizado pelo desaparecimento das gotas de monômero. Durante a Etapa III o número de partículas também é constante e a taxa de polimerização decresce com o tempo em decorrência do desaparecimento das gotas de monômero.⁹

1.3.2. Processos de polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão pode ser conduzida por meio de três processos: batelada, semi-contínuo (ou batelada alimentada) e contínuo. Nas polimerizações em batelada, todos os componentes são adicionados no início da reação, que é iniciada assim que ocorre a

decomposição do iniciador. A formação e o crescimento das partículas ocorrem simultaneamente. Praticamente nenhum controle é exercido sobre os processos em batelada, exceto pela temperatura de reação. No processo semi-contínuo, um dos ingredientes é adicionado continuamente ou em batelada. Os monômeros podem ser adicionados puros ou na forma de emulsão (pré-emulsionados). Esse processo permite o controle sobre algumas variáveis como a taxa de polimerização, a composição do copolímero e a morfologia das partículas. No processo contínuo, todos os ingredientes são adicionados continuamente em um reator ou numa série de reatores, enquanto o látex é simultaneamente removido do sistema. As taxas de adição dos ingredientes e de remoção do látex devem ser iguais. As vantagens desse processo são: altas produtividades, remoção homogênea do calor de reação e uniformidade dos látices.¹¹

Os sistemas reacionais também podem ser classificados quanto ao modo em que os sítios de polimerização são formados.¹⁰ Reações que não possuem sítios de polimerização presentes no início da polimerização são conhecidas como polimerizações em emulsão *ab initio*. Nesses casos, as partículas são formadas na Etapa I, conforme descrito anteriormente. As reações cujos sítios de polimerização foram preparados separadamente em uma reação preliminar são chamadas de “polimerizações em emulsão por semente”, do inglês “*seeded emulsion polymerization*”. As partículas presentes no início dessas polimerizações são chamadas de partículas semente. Esse processo geralmente está presente em polimerizações realizadas em estágios, com adição sequencial de monômeros, onde o primeiro monômero é polimerizado, formando sementes, e um segundo monômero é polimerizado em seguida. Essa técnica é particularmente útil para a produção de partículas estruturadas e com tamanhos uniformes.²¹

1.3.3. Partículas casca-núcleo

Em 1970, Grancio e Williams propuseram uma teoria para o crescimento de partícula em polimerização em emulsão por semente. Posteriormente, Napper propôs uma teoria alternativa, que foi experimentalmente comprovada por Vanderhoff. Segundo Napper, os radicais propagantes oligoméricos formados na fase aquosa se adsorvem nas superfícies das partículas semente, onde são incorporados à medida que a propagação ocorre. As cadeias poliméricas tendem a ficar ancoradas na superfície da partícula, devido às suas pontas de

cadeia hidrofílicas que são originárias de um iniciador solúvel em água. Entretanto, os radicais propagantes oligoméricos são menores e possuem maior mobilidade que as cadeias poliméricas e, por isso, ficam mais próximos à superfície da partícula e empurram as cadeias poliméricas para o interior da partícula. Esse mecanismo é uma explicação plausível para a obtenção da morfologia casca-núcleo, resultante de um processo de encapsulamento, ou seja, as cadeias poliméricas recém formadas encapsulam as cadeias formadas anteriormente.⁹

A morfologia de partículas casca-núcleo pode variar significativamente em função das variáveis de polimerização. Partículas hemisféricas, com inclusões e casca-núcleo invertida são exemplos de morfologias que podem ser obtidas além da tradicional estrutura esférica. A distribuição dos domínios poliméricos possui influência direta nas propriedades físicas dos copolímeros. É por isso que copolímeros de mesma composição monomérica podem apresentar propriedades físicas distintas.^{21,22} Rabelero et al. verificaram que as propriedades mecânicas de copolímeros casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) são alteradas em função da distribuição e razão entre os domínios poliméricos.²³ Posteriormente, Pérez-Carrillo et al. comprovaram que o tamanho das partículas também influencia as propriedades mecânicas.²⁴ Dessa forma, o controle da morfologia das partículas é importante para atender às necessidades das aplicações finais. A Figura 4 ilustra diferentes morfologias de partículas casca-núcleo.⁹

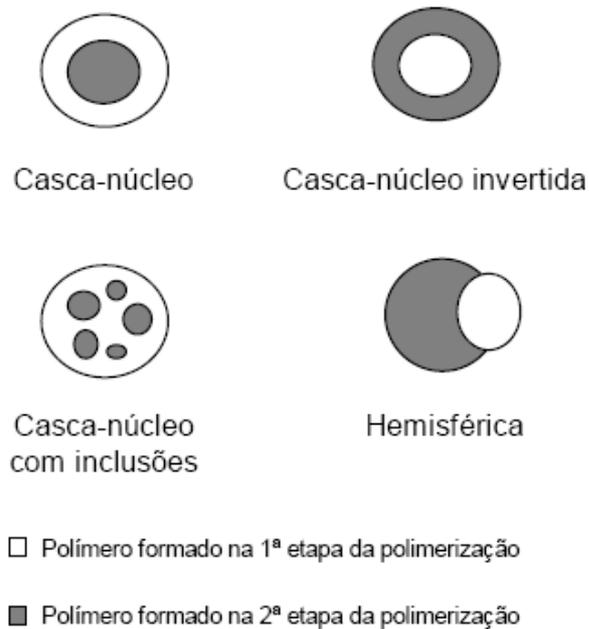


Figura 4 – Exemplos de morfologias de partículas casca-núcleo

Partículas com estrutura casca-núcleo são de grande interesse industrial, uma vez que apresentam propriedades únicas, diferenciando-se de copolímeros randômicos e misturas poliméricas. Látices com essas partículas são utilizados em revestimentos de alta resistência, na modificação de plástico para melhoria de resistência ao impacto e, em adesivos, conferem ótima resistência ao descascamento. Além disso, a morfologia casca-núcleo é uma alternativa em potencial para a síntese de elastômeros termoplásticos.^{9,20}

1.4. Funcionalização de polímeros

Polímeros funcionais são macromoléculas que possuem propriedades ou aplicações únicas. As propriedades desses materiais são geralmente determinadas pela presença de grupos funcionais diferentes daqueles presentes na cadeia principal. Grupos funcionais polares ou iônicos em cadeias carbônicas ou grupos hidrofóbicos em cadeias polares são alguns exemplos. A heterogeneidade das cadeias confere maior reatividade, separação ou associação de fases.²⁶

Ao contrário das polimerizações catiônica e aniônica, a polimerização radicalar é tolerante aos grupos funcionais. Portanto, a funcionalização de polímeros em emulsão pode ser realizada simplesmente pela copolimerização com monômeros funcionais.

Os ácidos carboxílicos são os grupos mais utilizados na funcionalização de látices. A carboxilação é bastante vantajosa, pois modifica as propriedades do látex e do polímero, encontrando assim diversas aplicações. Látices carboxilados possuem maior estabilidade coloidal e, conseqüentemente, maior estabilidade mecânica e superior tolerância à adição de cargas minerais. Polímeros carboxilados são reativos a determinados reagentes, como óxidos metálicos e epóxidos, formando ligações cruzadas. Esses polímeros também apresentam maiores resistência mecânica e adesão a substratos polares.¹¹

Os comonômeros mais importantes disponíveis para a produção de látices carboxilados são os ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacônico (Figura 5).

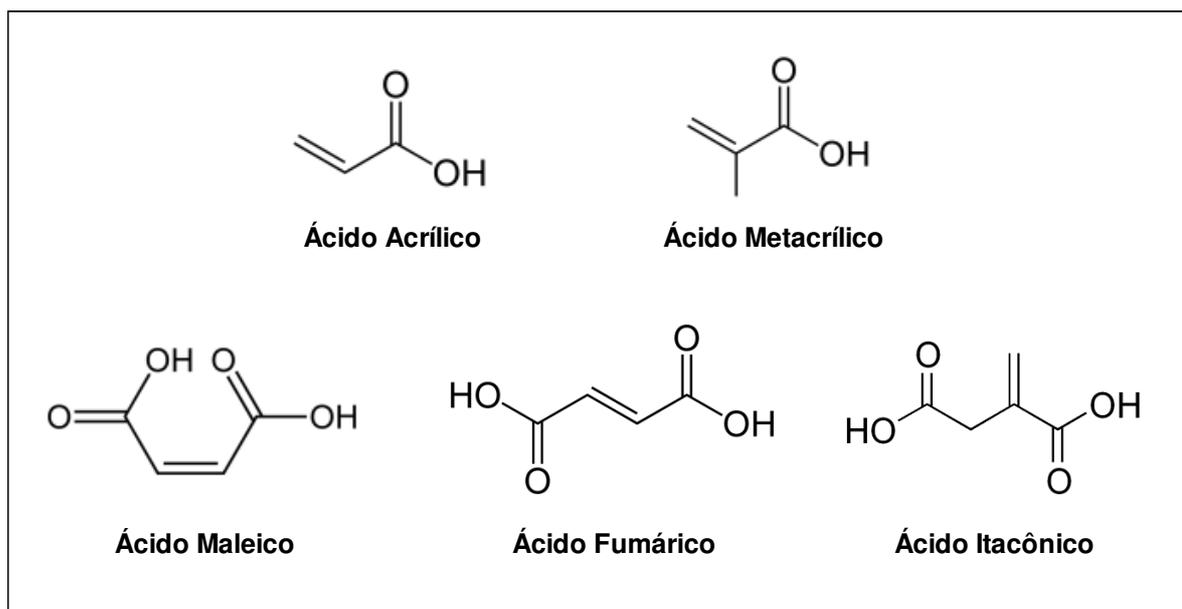


Figura 5 – Estruturas de monômeros carboxilados

A incorporação dos monômeros carboxilados no polímero depende de fatores como o processo utilizado, pH do meio reacional, partição do monômero entre as fases do meio e reatividade entre os monômeros envolvidos na copolimerização.

Rios et al. sintetizaram copolímeros casca-núcleo à base de estireno e acrilato de butila funcionalizados com ácido metacrílico.²⁷ Foi observado que a morfologia das partículas se altera em função do teor de ácido metacrílico. Os autores também concluíram que o pH interfere na incorporação do monômero funcional. Na continuação dos estudos de Rios et al., Hidalgo et al. concluíram que a incorporação e distribuição do ácido metacrílico no polímero interferem nas propriedades mecânicas do filme de látex.²⁸

Santos et al. avaliaram a influência do pH na copolimerização de estireno e acrilato de butila na presença dos ácidos acrílico e metacrílico.²⁹ Os autores concluíram que a incorporação do ácido metacrílico é favorecida devido à sua maior hidrofobicidade em relação ao ácido acrílico. Assim como Rios et al., verificaram que a incorporação do monômero carboxilado varia em função do pH.

Os estudos citados suportam a teoria de que valores de pH abaixo do pK_a do ácido carboxílico favorecem sua incorporação, pois a forma ácida do monômero é menos hidrofílica e mais reativa. O monômero na forma ácida tende a migrar para o interior das partículas, evitando assim sua homopolimerização na fase aquosa.³⁰

Além de possuírem dois grupos carboxílicos, os ácidos fumárico e itacônico possuem baixa tendência à homopolimerização, o que são vantagens em relação aos ácidos acrílico e

metacrílico. Na copolimerização do ácido itacônico com acrilato de butila ou metila, a maioria das unidades do monômero funcional se encontra isolada entre blocos de acrilato. Isso é consequência da baixa probabilidade de um radical de ácido itacônico se adicionar a outro.³¹ Estudos cinéticos conduzidos por Lock et al.³² mostraram que o ácido itacônico induz a decomposição do persulfato de potássio, reduzindo a conversão monomérica.

Apesar de sua importância, poucos estudos sobre o comportamento dos ácidos fumárico e itacônico foram reportados na literatura. Oliveira et al.³³ verificaram que o pH interfere na partição dos ácidos fumárico e itacônico no meio reacional e suas formas ácidas tendem a permanecer na fase aquosa. Esse fato é decorrente das altas solubilidades desses monômeros em água.

Mendizábal et al. sintetizaram copolímeros casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) funcionalizados com ácido itacônico ou metacrílico.³⁴ Os autores verificaram que a incorporação do ácido itacônico é menor quando comparada ao ácido metacrílico, sendo que o pH interfere na incorporação de ambos. Observaram também que a tenacidade dos copolímeros aumenta em função dos teores dos monômeros funcionais. A presença do ácido itacônico também aumenta a tenacidade de copolímeros casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) produzidos em micro-emulsão.³⁵

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produtos químicos

Os solventes e reagentes utilizados durante o desenvolvimento desse estudo foram:

Ácido itacônico – Procedência: Lanxess Elastômeros do Brasil S.A.; grau de pureza: 99% mínimo, usado como recebido.

Acrilato de butila – Procedência: BASF S.A.; grau de pureza: 99,5% mínimo, usado como recebido.

Álcool metílico – Procedência: Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda; grau de pureza: P.A.

Álcool etílico – Procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: P.A.

Álcool isopropílico – Procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: P.A.

Azul de timol – Procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: P.A.

Estireno – Procedência: DOW Brasil; grau de pureza: comercial, usado como recebido.

Hidróxido de potássio – Procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: P.A.

Lauril sulfato de sódio – Procedência: Cognis; grau de pureza: 95% mínimo.

Persulfato de potássio – Procedência: Laporte Chemicals; grau de pureza: 98% mínimo.

Tetrahidrofurano (THF) – Procedência: Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda; grau de pureza: P.A.

2.2. Equipamentos

Além das vidrarias comuns de laboratório, os seguintes equipamentos foram utilizados neste trabalho:

Agitador elétrico – Fisatom, modelo 713D

Balança analítica – Mettler Toledo, modelo PB8001-S

Banho termostático – Haake, modelo K-20

Calorímetro diferencial de varredura – TA Instruments, modelo MDSC 2910

Câmara de infravermelho para determinação de sólidos totais – LANXESS Elastômeros do Brasil S.A.

Cromatógrafo de permeação em gel – Waters, modelo 150C, equipado com bomba injetora 515 HPLC, injetor automático Waters 717 Plus Autosampler, detector de índice de refração Waters 2414 e 4 colunas Styragel

Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier – Perkin-Elmer, modelo Spectrum One

Estufa com circulação de ar – Fanem, modelo 320-SE

Microscópio eletrônico de transmissão – Jeol, modelo 1011

Prensa elétrica – Carver, modelo 4128

Prensa hidráulica – Copé, modelo PHB 300

Reator de vidro – Büchi Glas Uster, modelo glass vessel type 2 de 2 litros

Tensiômetro – Instron, modelo 5581

Zetasizer Nano – Malvern Instruments, modelo ZEN3600

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas no Laboratório de Biologia Estrutural do Instituto Oswaldo Cruz (IOC). Os demais equipamentos utilizados nessa Dissertação são de propriedade da LANXESS Elastômeros do Brasil S.A.

2.3. Síntese e coagulação do polímero

Látices casca-núcleo de poli(acrilato de butila) (PBA) e poliestireno (PS) foram sintetizados por polimerização em emulsão em duas etapas. As formulações estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulações das polimerizações em emulsão em duas etapas³⁰

Ingredientes	Primeira Etapa (g)	Segunda Etapa (g)
Água destilada	630	16,80 - 58,80
Lauril sulfato de sódio	3,78	2,52 - 8,82
Persulfato de potássio	0,63	0,42 - 1,47
Acrilato de butila	63	-
Ácido itacônico	0 - 6,3	-
Estireno	-	42 - 147

Primeiramente, a polimerização do acrilato de butila (e ácido itacônico, no caso das amostras funcionalizadas) foi realizada em batelada a 60°C e 500 rpm. O reator foi pressurizado com nitrogênio e evacuado antes de se iniciar o aquecimento. Após 1 hora de reação, o estireno e o persulfato de potássio pré-emulsionados em solução de lauril a 15% foram adicionados continuamente por 3 horas a uma vazão média de 0,6 g/min. A alimentação foi realizada por meio de um cilindro metálico, mantido sob pressão constante de nitrogênio e conectado à válvula de entrada do reator. A transferência da pré-emulsão do cilindro para o reator foi realizada por diferença de pressão. O cilindro foi colocado sobre uma balança para monitorar a vazão, que foi controlada pela abertura da válvula do reator. As polimerizações foram realizadas em um reator de vidro equipado com um sistema supervisório, controlador de agitação e indicador de temperatura. A temperatura de reação foi controlada pelo banho termostático Haake. A Figura 6 mostra o sistema reacional.

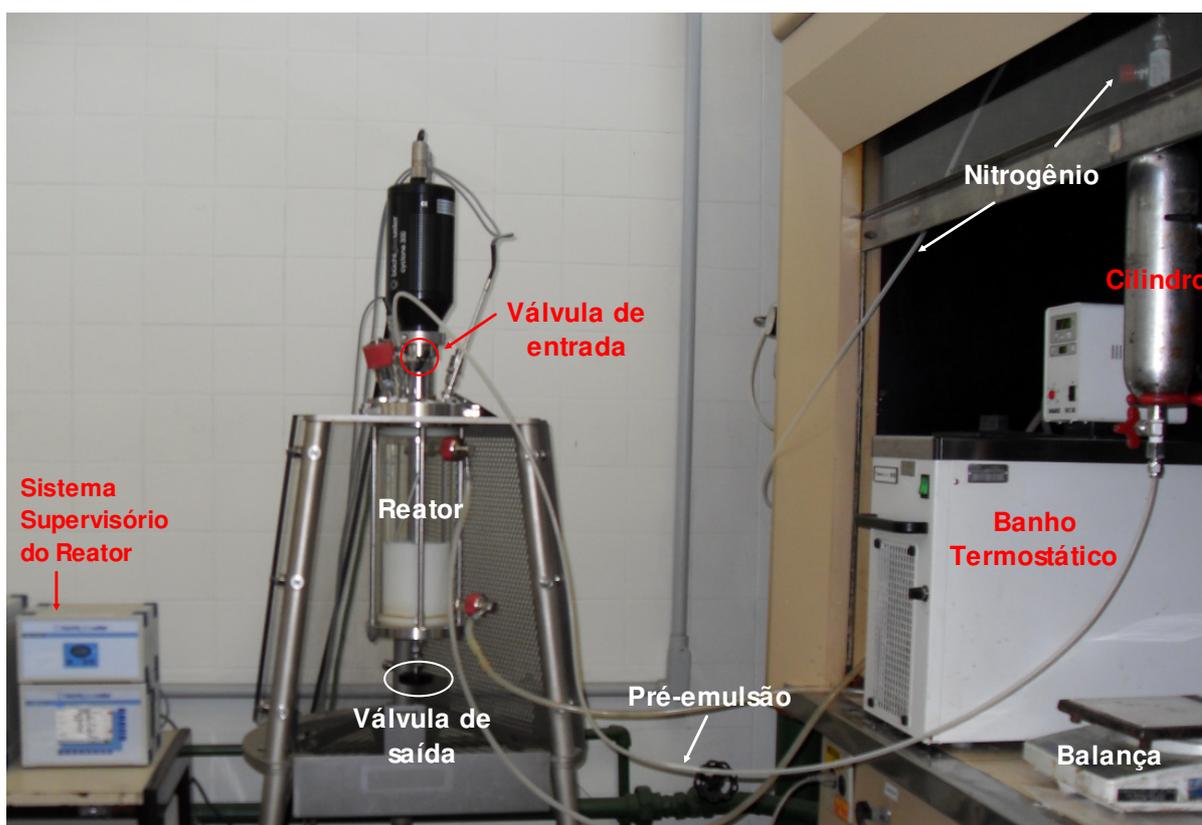


Figura 6 – Sistema reacional

Para maximizar a incorporação do ácido itacônico, ácido fosfórico foi adicionado de modo que o pH do meio fosse igual ou menor que 3,0; valor abaixo do pH da primeira ionização do monômero funcional ($pK_1=3,85$).³²⁻³⁵

A conversão dos látices foi determinada por gravimetria e calculada pela equação 1. As amostras foram retiradas do reator de hora em hora e adicionadas a cápsulas de alumínio taradas. Em cada cápsula adicionou-se 1 g de látex e etanol para desativar os radicais livres. As cápsulas foram então levadas à câmara de infravermelho, onde foram secas até peso constante. A conversão do monômero funcional não volátil foi determinada por titulação.

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{\frac{(m_{cl} - m_{cv})}{m_{\text{látex}}}}{\frac{m_M}{m_T}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde m_{cl} é a massa da cápsula contendo látex seco; m_{cv} é a massa da cápsula vazia; $m_{\text{látex}}$ é a massa de látex adicionada à cápsula; m_M é a massa total de monômeros e insumos sólidos do meio reacional e m_T é a massa total do meio reacional.

Os látices foram coagulados com etanol e o precipitado obtido foi lavado diversas vezes com etanol e água destilada para remoção dos resíduos de emulsificante e monômeros residuais. Com o objetivo de obter coágulos homogêneos, o látex foi adicionado continuamente ao etanol por meio de um funil de decantação (Figura 7). A agitação foi controlada em 300 rpm durante a coagulação e lavagem dos coágulos. Os coágulos foram filtrados e posteriormente secos a 60°C em estufa com circulação de ar por 24 horas.



Figura 7 – Sistema de coagulação

2.4. Caracterização do polímero

2.4.1. Tamanho de partícula

A técnica de espalhamento dinâmico de luz permite a determinação do diâmetro das partículas suspensas em um líquido por meio da medição do movimento Browniano. Para realizar essa medição, a amostra é iluminada por um feixe de laser e a intensidade da luz espalhada é captada por um detector. As partículas em suspensão se movimentam constantemente devido ao movimento Browniano, que é resultante da colisão randômica entre as partículas e as moléculas que estão à sua volta. As partículas menores se movem mais rapidamente, causando uma rápida flutuação na intensidade da luz captada pelo detector. O contrário ocorre com as partículas maiores. A correlação entre o tamanho de partícula e velocidade de difusão é dada pela equação de Stokes-Einstein.^{36,37}

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (2)$$

Onde D é o coeficiente de difusão; k_B é a constante de Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K); T é a temperatura em Kelvin; η é a viscosidade do fluido e d é o diâmetro hidrodinâmico equivalente.

O tamanho de partícula foi determinado por espalhamento de luz a 25°C no equipamento Zetasizer Nano com fonte de laser de 633 nm. Os látices foram diluídos em água deionizada para evitar interação entre as partículas.

2.4.2. Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras de látex foram tratadas com tetróxido de ósmio a 2% por 1 hora e desidratadas em metanol. Em seguida foram incluídas em resina epon a 60°C, por 48 horas.

Secções de 70 nm foram cortadas em ultramicrotomo e depositadas sobre grades de cobre para observação no microscópio eletrônico operado a 100 kV.

2.4.3. Temperatura de transição vítrea (T_g)

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) a uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.

2.4.4. Massa molar

As massas molares médias (M_w e M_n) e a distribuição de massa molar (PDI) foram determinadas por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) a 30°C, utilizando o cromatógrafo de permeação em gel (GPC). A faixa de massa molar efetiva do conjunto de colunas Styragel é de 500 e 4×10^6 g/mol. O THF foi utilizado como eluente sob fluxo de 1,0 mL/min. As curvas de calibração foram obtidas por meio de padrões de poliestireno. As amostras foram dissolvidas em THF (0,1% m/v) por 12 a 24 horas, mantidas em repouso e protegidas da luz. Antes de serem injetadas no cromatógrafo, as soluções foram passadas em filtros de 0,45 μm .

2.4.5. Incorporação do monômero funcional

As amostras funcionalizadas foram analisadas qualitativamente por espectrometria de infravermelho. Os filmes das amostras funcionalizadas foram obtidos por vazamento de solução de polímero em clorofórmio em célula de KBr.

O teor de ácido itacônico incorporado no polímero foi determinado por titulação não aquosa, sendo uma adaptação do procedimento reportado em literatura.^{29,33} Aproximadamente 1 g do polímero precipitado foi dissolvido em 50 mL de THF e uma solução de KOH em metanol a 0,1 N foi utilizada como titulante. Uma solução de azul de timol em álcool

isopropílico a 0,3% m/v foi utilizada como indicador. A acidez do solvente foi determinada por um ensaio em branco. Para cada amostra foram realizadas duas titulações e a média entre as duas determinações foi expressa como resultado final. O desvio padrão relativo calculado é de $\pm 4,5\%$.

2.4.6. Processamento

As amostras foram processadas em prensas equipadas com controle de temperatura e pressão. A moldagem por compressão foi realizada em um molde de duas placas, com dimensões de 7,5 x 15 x 0,15 cm, em prensa hidráulica.

A moldagem por extrusão foi realizada em um molde tipo pistão (Figura 8) em prensa elétrica Carver de 4 hastes.



Figura 8 – Molde tipo pistão

2.4.7. Resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento Instron 5581 sob velocidade de estiramento de 50 mm/min. Para cada amostra de polímero, foram utilizados 3 ou 5 corpos de prova tipo *dumbbell* retirados das amostras prensadas, conforme método ASTM D 412.³⁸ Para cada série de corpos de prova, a mediana foi calculada e expressa como resultado final.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, os copolímeros casca-núcleo não funcionalizados foram sintetizados e verificou-se a influência da composição sobre o processamento e as propriedades mecânicas.

3.1. Síntese e caracterização dos copolímeros casca-núcleo não funcionalizados

As características dos látices casca-núcleo, obtidos via polimerização em emulsão alimentada, estão indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição adicionada na copolimerização, conversão e tamanho de partícula dos látices casca-núcleo obtidos

Copolímero casca-núcleo	Composição núcleo BA (%m)	Composição casca ST (%m)	Conversão (%)	Tamanho de partícula (nm) ^a núcleo/casca-núcleo
CS-A	30	70	100	72/99
CS-B	35	65	99	77/99
CS-C	40	60	96	78/98
CS-D	45	55	94	77/92
CS-E	50	50	97	66/80
CS-F	55	45	95	68/80
CS-G	60	40	97	77/88

^a Determinado por espalhamento de luz.

BA - acrilato de butila; ST - estireno

O tamanho médio das partículas núcleo, determinado por espalhamento dinâmico de luz, está na faixa de 70 a 80 nm. As partículas finais apresentaram tamanhos na faixa de 80 a 100 nm. O incremento do diâmetro médio das partículas na segunda etapa da polimerização sugere que o poliestireno tenha recoberto as partículas núcleo, mas não é o suficiente para a determinação da morfologia. Assim, a análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de evidenciar a morfologia final das partículas. A Figura 9 apresenta uma micrografia das partículas do látex CS-D, onde a morfologia casca-núcleo pode ser claramente observada. O núcleo, poli(acrilato de butila), aparece na cor escura porque foi tingido pelo tetróxido de ósmio.³⁹⁻⁴¹

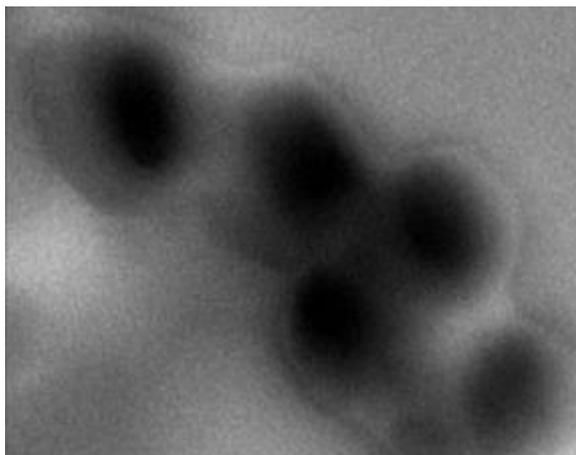


Figura 9 – MET do copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS) (Aumento de 146000x)

As amostras dos copolímeros com teores de PS acima de 50% apresentaram aspecto pulverulento, ao passo que as demais amostras apresentaram alta pegajosidade. Essa característica levou à formação de grumos grandes mediante coagulação, o que prejudicou muito sua secagem.

A Figura 10 mostra os copolímeros CS-A e CS-G. A diferença de aspecto entre as duas amostras sugere que os copolímeros com teores de PS maiores que 50% possuem as partículas núcleo totalmente recobertas pela rígida casca de poliestireno. Já os copolímeros com menos de 50% de PS possuem as partículas parcialmente recobertas pela casca, deixando o núcleo borrachoso exposto e, conseqüentemente, apresentam alta pegajosidade.⁸



CS-A

CS-G

Figura 10 – Amostras dos copolímeros CS-A (30% PBA; 70% PS) e CS-G (60% PBA; 40% PS)

A massa molar não foi controlada e observou-se a formação de gel durante o preparo das amostras para análise de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). As soluções das

amostras núcleo em THF apresentaram uma fração de gel visível, o que não foi detectado nas soluções dos copolímeros casca-núcleo. Entretanto, essas soluções tiveram dificuldade de passar pelos filtros, indicando que uma fração era retida, provavelmente devido à presença de microgel. A Figura 11 ilustra os cromatogramas das partículas núcleo e casca-núcleo do copolímero CS-D. As diferentes alturas das curvas indicam que, apesar de terem a mesma concentração, a solução da amostra casca-núcleo possui maior fração solúvel que a amostra núcleo. A diferença de solubilidade entre as amostras sugere que a formação de gel ocorre na polimerização do núcleo e os copolímeros casca-núcleo não apresentaram gel visível provavelmente porque o núcleo representa apenas 55% de sua composição.

Logo, os resultados de SEC obtidos correspondem apenas à fração solúvel e não representam a amostra como um todo e, portanto, não serão considerados.

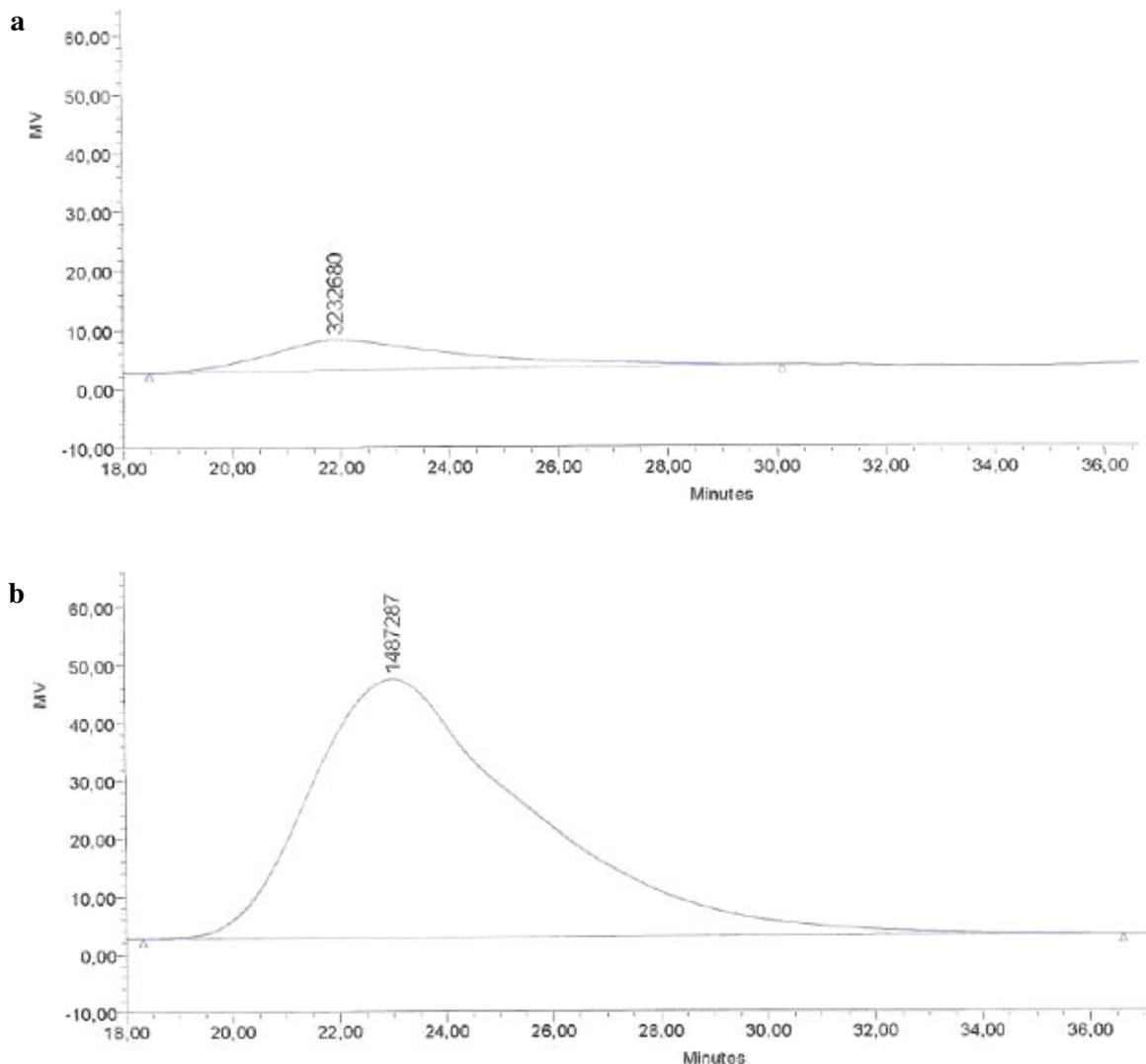


Figura 11 – Cromatogramas de SEC das partículas núcleo (a) e casca-núcleo (b) do copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS)

A formação de gel era esperada devido às altas conversões obtidas e à utilização do persulfato de potássio como iniciador de polimerização. Conforme reportado na literatura, esses fatores contribuem para a formação de gel em polimerizações de acrilato de butila, que são susceptíveis à transferência de cadeia intermolecular para o polímero e à terminação por combinação de dois macro-radicaís.⁴¹⁻⁴⁵ Em copolímeros de acrilato de butila e estireno, a fração de gel diminui à medida que o teor de estireno aumenta.⁴⁶

As amostras foram analisadas por calorimetria diferencial por varredura (DSC). A Figura 12 ilustra o termograma de DSC do copolímero CS-D, onde duas temperaturas de transição vítrea (T_g) são observadas, indicando a presença de dois domínios poliméricos na mesma amostra. A transição de menor temperatura observada a -52°C corresponde à T_g do núcleo, composto de poli(acrilato de butila). A transição observada a 100°C corresponde à T_g da casca, composta de poliestireno.

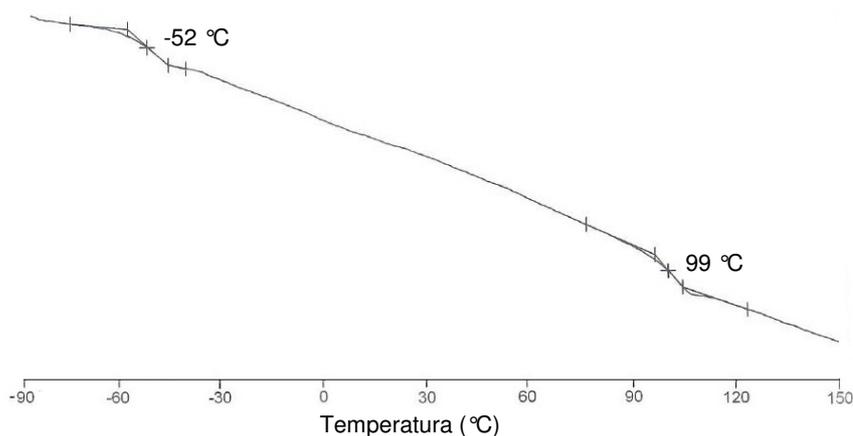


Figura 12 – Curva de DSC do copolímero casca-núcleo CS-D (45% PBA; 55% PS)

3.2. Processamento dos copolímeros casca-núcleo não funcionalizados

Conforme mencionado previamente, os copolímeros casca-núcleo com teores de PS menores que 50% apresentaram alta pegajosidade. Essa característica dificultou muito o processamento e suas amostras não foram moldadas. Assim, apenas os copolímeros casca-núcleo com teores acima de 50% de PS foram processados a temperatura ambiente, sendo possível moldá-los apenas com aplicação de pressão. A Figura 13 mostra o copolímero CS-D moldado a 150 kgf/cm² por 5 minutos a 25 °C.



Figura 13 – Copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS) antes (a) e após (b) a sua moldagem por compressão

O processamento a temperatura ambiente é possível devido à miscibilidade induzida por pressão dos componentes PS e PBA. O mecanismo proposto é de que a fase borrachosa (PBA) adquire mobilidade sob pressão e arrasta a fase rígida (PS), possibilitando o fluxo do copolímero e conferindo coesão ao objeto moldado.^{6,7} A transparência e a forma das amostras moldadas são evidências que o copolímero casca-núcleo é capaz de fluir sob pressão, apresentando comportamento baroplástico.

A extrusão dos copolímeros casca-núcleo foi verificada por meio de um molde composto por duas partes: um pistão e uma câmara com um orifício de 0,7 mm, por onde o copolímero pode fluir quando submetido à pressão de 140 kgf/cm² (Figura 14). A transparência do material extrusado demonstra a miscibilidade entre as fases do copolímero e sua capacidade de ser moldado por extrusão.

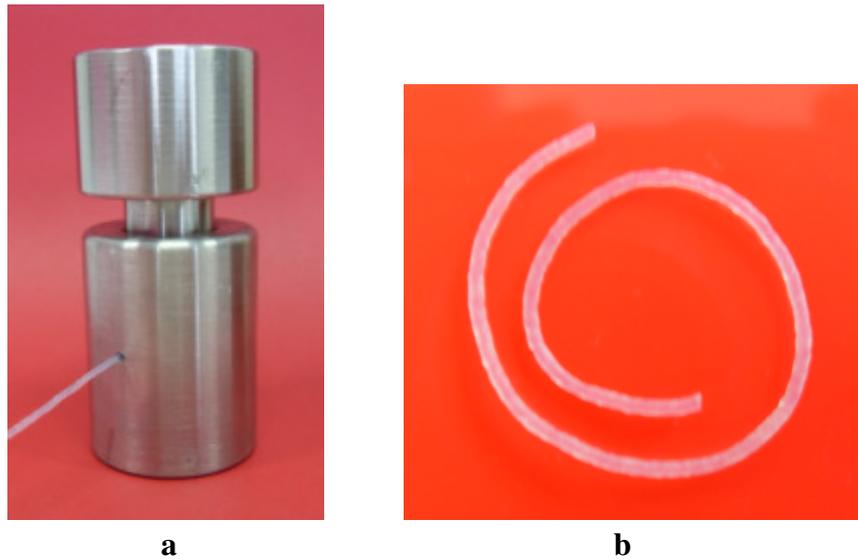


Figura 14 – Extrusão (a) e extrusado (b) do copolímero CS-D (45% PBA; 55% PS)

3.3. Propriedades mecânicas dos copolímeros casca-núcleo não funcionalizados

As propriedades mecânicas dos copolímeros casca-núcleo foram avaliadas por meio dos ensaios de tração, conforme descrito anteriormente.

Os copolímeros CS-E, CS-F e CS-G não foram processados e por isso suas propriedades mecânicas não foram avaliadas. Já os copolímeros CS-A e CS-B, com teores de PS mais altos, se apresentaram extremamente quebradiços. Suas amostras foram moldadas por compressão, porém não foi possível cortar os corpos de prova, que se partiam ao serem removidos do cunho ou até mesmo quando submetidos à pressão de corte. A Figura 15 mostra os fragmentos do corpo de prova do copolímero CS-A.



**Figura 15 – Corpo de prova do copolímero CS-A (30% PBA; 70% PS)
moldado por compressão**

Devido às dificuldades de moldagem por compressão e corte dos corpos de prova, apenas os copolímeros CS-C e CS-D tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas.

A Figura 16 apresenta os resultados de resistência à tração dos copolímeros CS-C e CS-D. O aumento do teor de poliestireno em 5% aumenta consideravelmente a tensão de ruptura e reduz o alongamento. Esse efeito já era esperado devido à alta influência da composição nas propriedades mecânicas dos copolímeros baroplásticos.^{7,8}

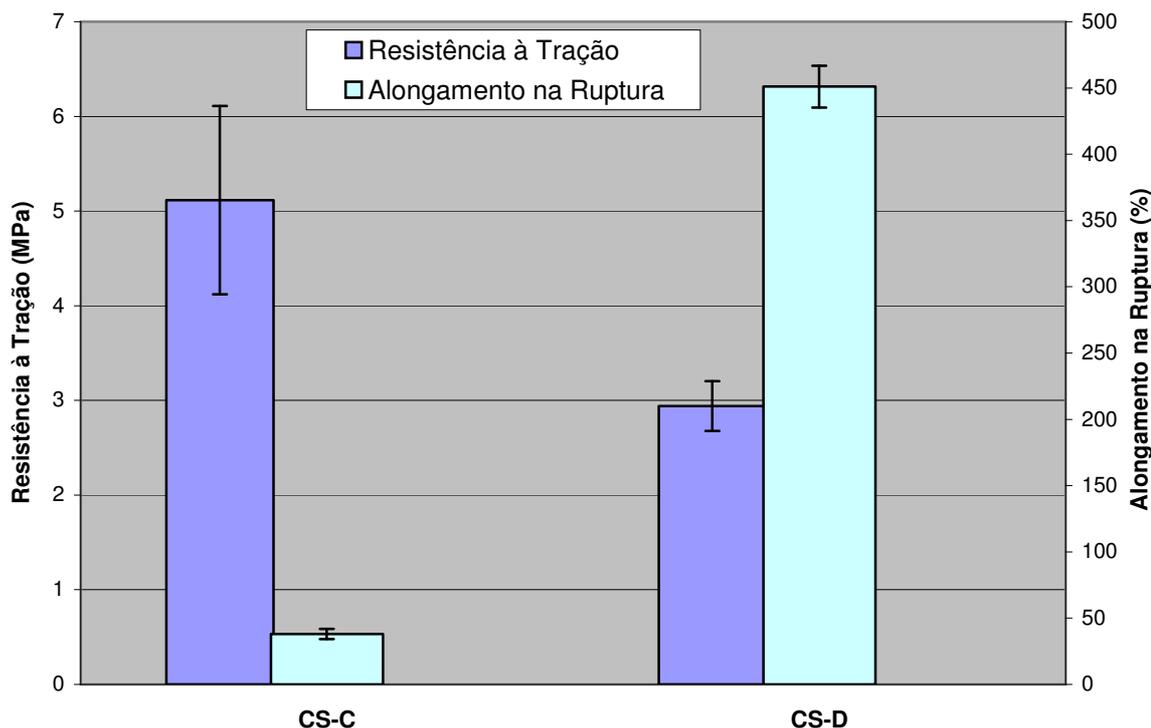


Figura 16 – Resultados de resistência à tração dos copolímeros CS-C (40% PBA; 60% PS) e CS-D (45% PBA; 55% PS)

Dentre os copolímeros sintetizados, o CS-D apresentou melhor conjunto de propriedades e, por isso, sua composição (45% PBA e 55% PS) foi selecionada para realizar o estudo de funcionalização que será descrito a seguir.

3.4. Síntese e caracterização dos copolímeros casca-núcleo funcionalizados

Conforme citado previamente, a copolimerização com monômeros carboxilados é frequentemente utilizada na funcionalização de látices, sendo que a inserção de grupos

carboxílicos no polímero melhora suas propriedades mecânicas. Seguindo essa premissa, copolímeros casca-núcleo foram sintetizados na presença de ácido itacônico. As características dos látices funcionalizados estão indicadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição adicionada na copolimerização e tamanho de partícula dos látices casca-núcleo funcionalizados

Copolímero casca-núcleo	Composição núcleo		Composição casca ST (%m)	Tamanho de partícula (nm) ^b núcleo/casca-núcleo
	IA (%m) ^a	BA (%m)		
CS-1	1	45	55	79/100
CS-3	3	45	55	78/96
CS-5	5	46	54	78/98
CS-10	10	47	53	72/92

^a IA - % em massa em relação a BA. ^b Determinado por espalhamento de luz.

IA - ácido itacônico; BA - acrilato de butila; ST - estireno

Assim como nas amostras não funcionalizadas, observou-se um incremento do diâmetro médio das partículas na segunda etapa da polimerização. A análise de MET foi realizada com o objetivo de verificar se a presença do monômero funcional altera a morfologia final das partículas. A Figura 17 apresenta uma micrografia das partículas do látex CS-5, onde se observa que o ácido itacônico se concentra na superfície das partículas, sendo que sua distribuição não é homogênea entre elas. O ácido itacônico aparece intensamente tingido pelo tetróxido de ósmio.

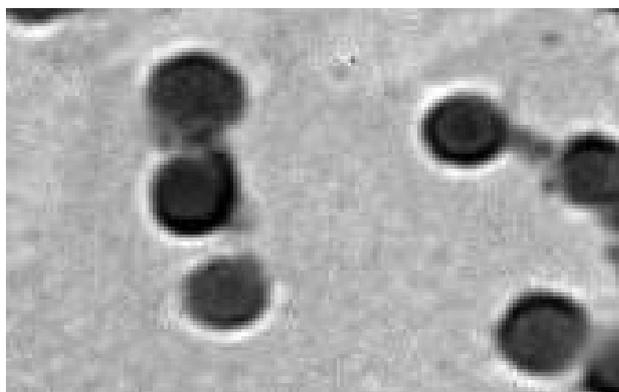


Figura 17 – MET do copolímero CS-5 (Aumento de 97200x)

A micrografia sugere que o ácido itacônico adicionado na copolimerização não foi totalmente incorporado no polímero. Assim, com o objetivo de analisar qualitativamente a incorporação do ácido itacônico, a análise de espectrometria na região do infravermelho (FTIR) foi realizada. A Figura 18 mostra o espectro de FTIR da amostra CS-10, onde podem ser observadas bandas características do poli(acrilato de butila) e do poliestireno. A banda a 1735 cm^{-1} (I) corresponde à ligação C=O e as duas bandas a 1245 e 1164 cm^{-1} (II) correspondem à ligação C-O, características do poli(acrilato de butila). As bandas 3080 - 3030 cm^{-1} (III) e a 1601 cm^{-1} (IV) correspondem respectivamente às ligações C-H e C=C de aromáticos, indicando a presença de poliestireno. No entanto, não se observam as bandas características do ácido itacônico, correspondentes à ligação O-H que deveriam ocorrer entre 3300 e 2500 cm^{-1} e próxima 920 cm^{-1} .⁴⁷

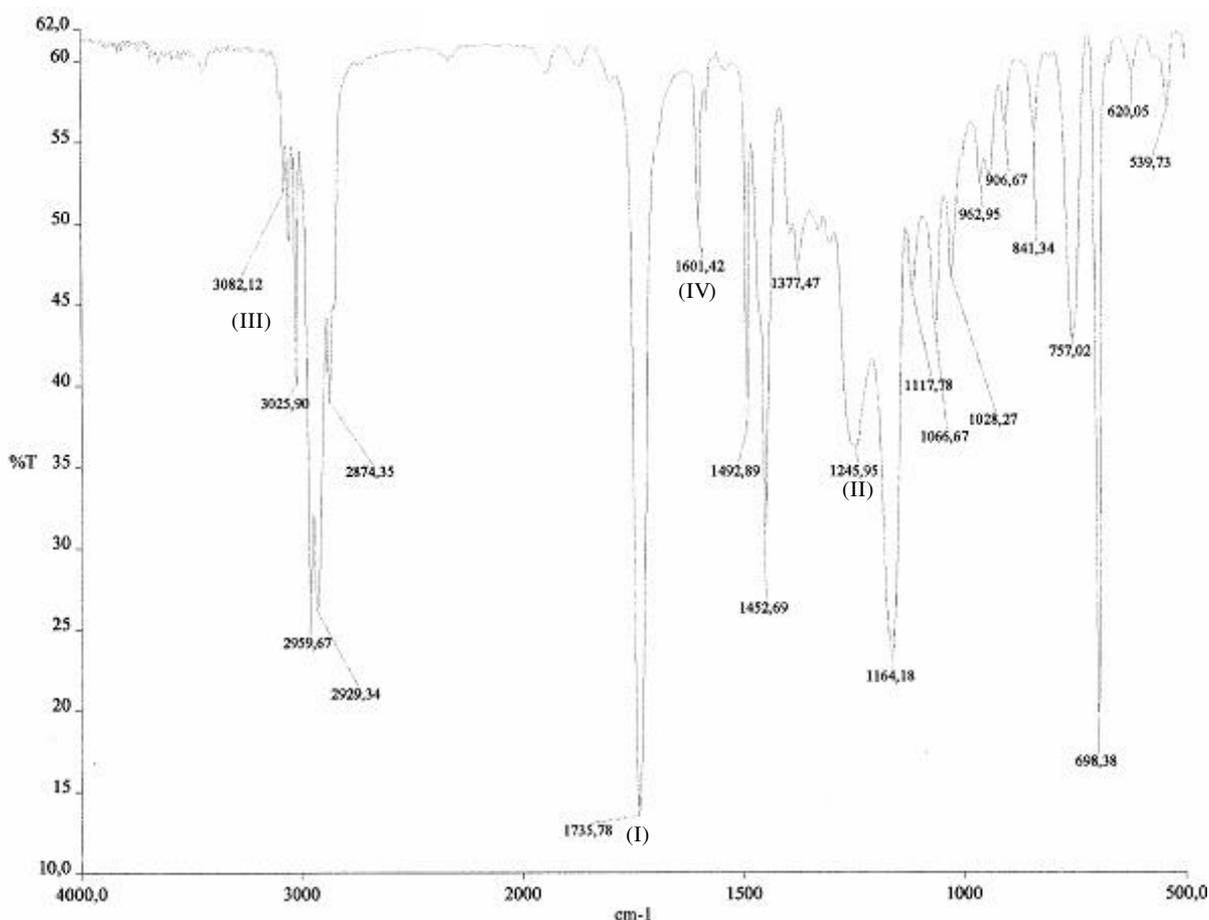


Figura 18 – Espectro de FTIR do copolímero CS-10

Apesar do resultado de FTIR indicar a ausência de grupos carboxílicos, as amostras dos copolímeros foram solubilizadas em THF e em seguida tituladas com KOH em metanol

para verificar a presença do monômero funcional no polímero. Por meio da titulação foi possível quantificar o teor de ácido itacônico das amostras. Os resultados estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4 – Conversão e teor de ácido itacônico no copolímero casca-núcleo

Copolímero casca-núcleo	Conversão de IA (%)	Teor de IA no copolímero (%)
CS-1	54,9	0,2
CS-3	41,7	0,5
CS-5	35,1	0,8
CS-10	35,0	1,5

IA - ácido itacônico

A conversão do ácido itacônico diminui em função de maiores quantidades do monômero funcional presente no meio.⁴⁸ Essa tendência foi previamente reportada em literatura, sendo atribuída à decomposição induzida do persulfato de potássio pelo ácido itacônico, que resulta em menor concentração de iniciador disponível para completar a polimerização.³²

Devido à baixa conversão do ácido itacônico, calcula-se que o copolímero CS-10, com maior teor de grupos funcionais, teria apenas 1,5% de ácido itacônico. A pequena concentração de grupos carboxílicos das amostras é uma explicação plausível para a ausência de suas bandas características no espectro de FTIR, uma vez que o limite de detecção da técnica é de aproximadamente 2%.⁴⁹

Apesar de ser uma metodologia apropriada, a titulação também pode detectar impurezas ácidas⁵⁰ e, portanto, não é seletiva para quantificar os grupos funcionais de fato incorporados no polímero. Assim, a análise de DSC foi realizada para verificar a ocorrência da copolimerização com ácido itacônico. Os resultados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) dos copolímeros funcionalizados

Copolímero casca-núcleo	T_g núcleo (°C)	T_g casca (°C)
CS-1	-51	92
CS-3	-50	90
CS-5	-50	87
CS-10	-47	83

Os resultados de DSC indicam que ambas as T_g dos copolímeros sofrem alteração em função do teor de ácido itacônico, confirmando a incorporação do monômero funcional no polímero. A T_g da casca sofre alteração mais pronunciada em relação à T_g do núcleo, indicando que a maior parte do ácido itacônico está localizada na casca. Esse resultado comprova o que foi observado por microscopia eletrônica.

3.5. Processamento dos copolímeros casca-núcleo funcionalizados

As amostras funcionalizadas também foram analisadas quanto ao processamento e, assim como os copolímeros não funcionalizados, apresentaram transparência após moldagem por compressão e extrusão. A Figura 19 mostra o copolímero CS-1 moldado por compressão a 150 kgf/cm² por 5 minutos a 25°C.



Figura 19 – Copolímero CS-1 antes e após a sua moldagem por compressão

A transparência das amostras moldadas por compressão e extrusão (Figura 20) é uma evidência que o copolímero casca-núcleo funcionalizado é capaz de fluir sob pressão, independente da presença dos grupos funcionais. Esse comportamento indica que a funcionalização com ácido itacônico não prejudica a miscibilidade da fase borrachosa com a fase rígida.

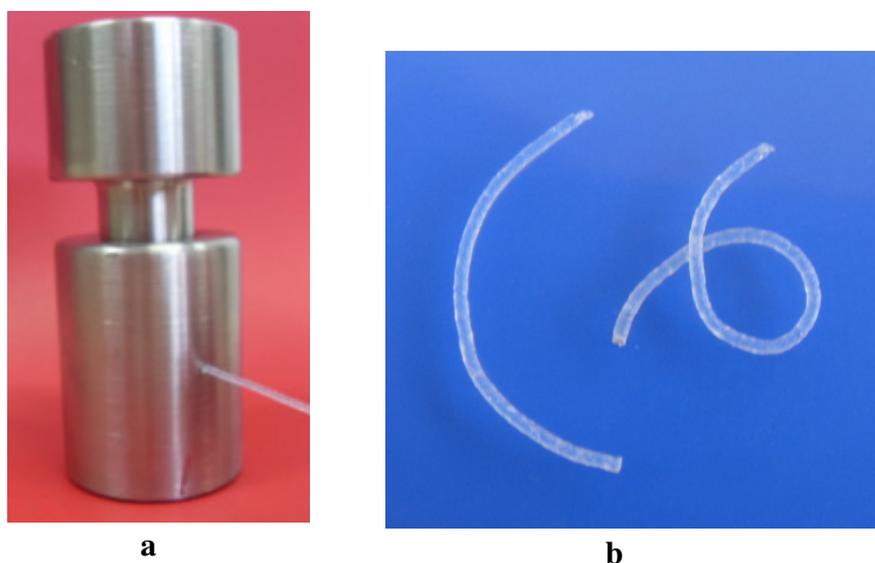


Figura 20 – Extrusão do copolímero CS-5 (a) e material extrusado (b)

3.6. Propriedades mecânicas dos copolímeros casca-núcleo funcionalizados

A Figura 21 apresenta os resultados dos ensaios de tração. Apesar da baixa conversão do monômero funcional, sua presença no copolímero casca-núcleo leva a um aumento da tensão de ruptura e uma redução no alongamento.³⁵ Isso ocorre porque os grupamentos carboxílicos interagem entre si.^{9,11} Dentre as amostras funcionalizadas, observa-se que o aumento do teor de ácido itacônico leva a um aumento significativo da tensão de ruptura. No entanto, considera-se que o alongamento permanece inalterado devido ao desvio padrão.

Além disso, pode-se verificar que o copolímero casca-núcleo CS-10 apresentou uma pequena redução de tensão de ruptura e alongamento em relação ao CS-5. Isso sugere que a incorporação de aproximadamente até 1% de ácido itacônico aumenta a tensão de ruptura do material, ao passo que teores acima desse patamar não acarretam melhorias.

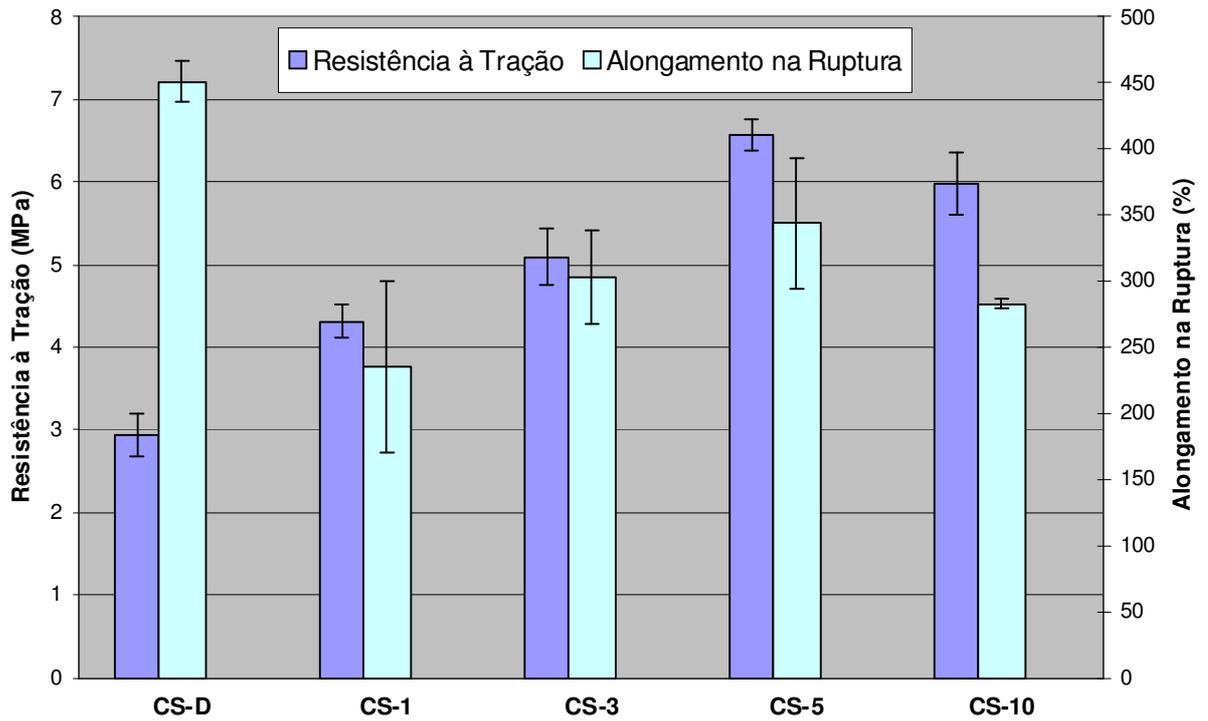


Figura 21 – Resultados de resistência à tração dos copolímeros casca-núcleo

A Figura 22 apresenta as curvas de tensão vs deformação. O copolímero sem funcionalidade CS-D apresentou comportamento de material macio e fraco, ao passo que os copolímeros funcionalizados são mais resistentes. Observa-se que o aumento da funcionalidade causa uma alteração no comportamento mecânico, aumentando sua tenacidade.

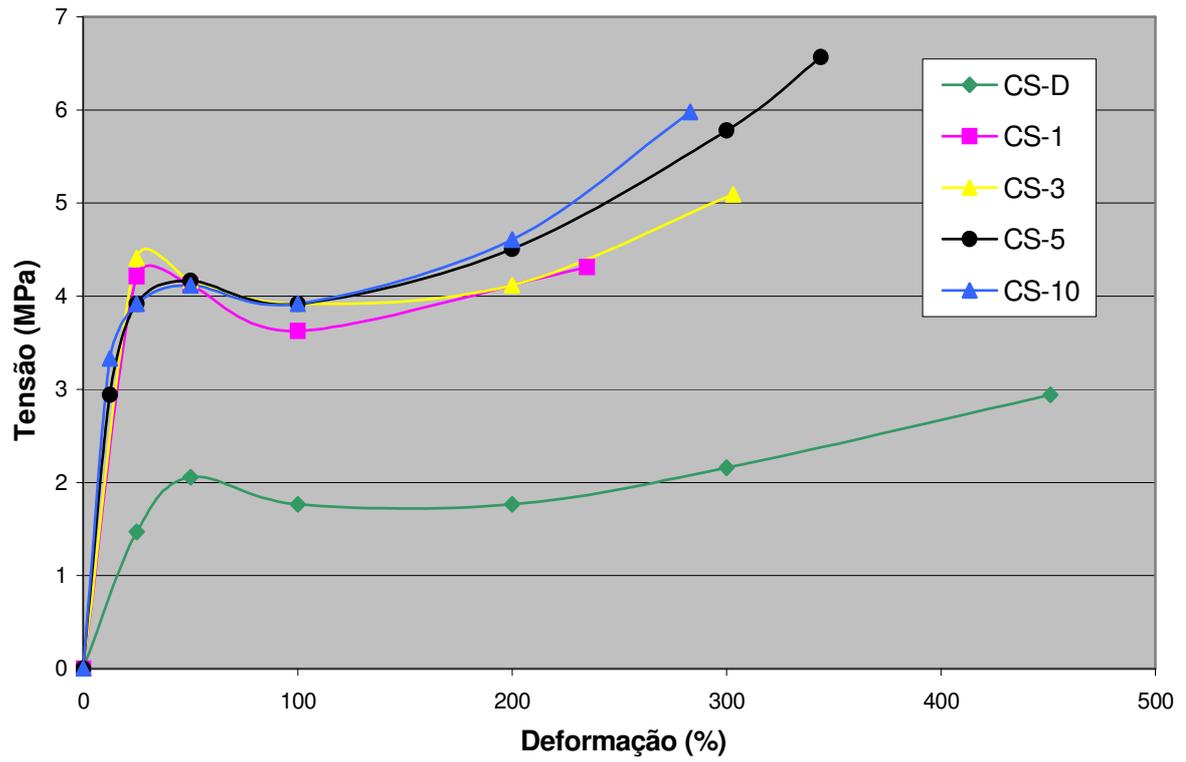


Figura 22 – Perfil das curvas de tensão vs deformação dos copolímeros casca-núcleo

CONCLUSÕES

1. Copolímeros casca-núcleo à base de poli(acrilato de butila) e poliestireno sintetizados por polimerização em emulsão de duas etapas apresentam comportamento baroplástico, podendo ser moldados por compressão e extrusão a temperatura ambiente.
2. A proporção de poli(acrilato de butila) e poliestireno alteram significativamente o processamento e as propriedades mecânicas dos copolímeros casca-núcleo.
3. Em copolímeros funcionalizados com ácido itacônico, a maior parte do monômero funcional é incorporada na casca.
4. A adição de pequenas quantidades de ácido itacônico provoca mudanças significativas nas propriedades mecânicas do material, aumentando sua tenacidade.

SUGESTÕES

1. Estudar a influência de outros tipos de iniciadores na síntese de copolímeros casca-núcleo à base de poli(acrilato de butila) e poliestireno.
2. Estudar o comportamento baroplástico de copolímeros casca-núcleo à base de outros tipos de monômeros, tais como acrilato de etila e metacrilato de metila.
3. Estudar a funcionalização com outros monômeros carboxilados, como ácido metacrílico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pollard M, Russell TP, Ruzette AV, Mayes AM, Gallot Y. The effect of hydrostatic pressure on the lower critical ordering transition in diblock copolymers. *Macromolecules*. 1998; 31(19): 6493-8.
2. Ruzette AVG, Mayes AM, Pollard M, Russell TP, Hammouda B. Pressure effects on the phase behavior of styrene/*n*-alkyl methacrylate block copolymers. *Macromolecules*. 2003; 36(17): 3351-6.
3. Ruzette AVG, Banerjee P, Mayes AM, Pollard M, Russell TP. A simple model for baroplastic behavior in block copolymer melts. *J. Chem. Phys.* 2001; 114(18): 8205-9.
4. Mayes AM, Ruzette AV, Russell TP, Banerjee P, inventores; Massachusetts Institute of Technology, University of Massachusetts, cessionários. United States patent US 6,632,883. 2003 Oct 14.
5. Mayes AM, Ryu SW, Acar MH, Gonzalez JA, inventores; Massachusetts Institute of Technology, cessionário. United States patent application publication US 2007/0073000. 2007 Mar 29.
6. González-León JA, Acar MH, Ryu SW, Ruzette AVG, Mayes AM. Low-temperature processing of 'baroplastics' by pressure-induced flow. *Nature*. 2003; 426(6965): 424-8.
7. González-León JA, Ryu SW, Hewlett SA, Ibrahim SH, Mayes AM. Core-shell polymer nanoparticles for baroplastic processing. *Macromolecules*. 2005; 38(19), 8036-44.
8. González-León JA. Low temperature processing of baroplastic core-shell nanoparticles and block copolymers [tese]. Cambridge (MA): Massachusetts Institute of Technology; 2006.
9. Lovell PA, El-Aasser MS, editores. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Chichester (Inglaterra): John Wiley & Sons Ltd.; 1997.

10. Coutinho FMB, Oliveira CMF. Reações de polimerização em cadeia. Rio de Janeiro: Interciência; 2006.
11. Blackley DC. Polymer latices. 2^a ed. London: Chapman & Hall; 1997.
12. Bhowmick AK, Stephens HL. Handbook of Elastomers. 2^a ed. New York: Marcel Dekker Inc.; 2001.
13. Van Krevelen DW. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 3^a ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V.; 1997.
14. Kroschwitz JI, Kremer TA, Klingsberg A, Piccininni RM, Salvatore A, Baldwin T, editores. Encyclopedia of polymer science and engineering. United States of America: John Wiley & Sons Inc.; 1988. V. 11.
15. White JL. Rubber Processing: technology, materials and principles. Cincinnati: Hanser-Gardner; 1995.
16. Giles HF, Wagner JR, Mount EM. Extrusion: the definite processing guide and handbook. 2^a ed. Norwich (NY): William Andrew Pub.; 2005.
17. Lovell NG. The design, synthesis and properties of pressure-processable biodegradable block copolymers [dissertação]. Cambridge (MA): Massachusetts Institute of Technology; 2005.
18. Ibrahim SH, Evaluation of the economic feasibility of core-shell baroplastic polymers and a comparison to traditional thermoplastic elastomers [dissertação]. Cambridge (MA): Massachusetts Institute of Technology; 2005.
19. Hewlett SA, Incorporation of silica into baroplastic core-shell nanoparticles [trabalho de conclusão de curso]. Cambridge (MA): Massachusetts Institute of Technology; 2005.

20. Holden G. Understanding thermoplastic elastomers. Cincinnati: Hanser Gardner; 2000.
21. Cardoso ALH. Síntese e caracterização de látex copoliméricos poli[estireno-co-metacrilato de butila] [dissertação]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 1994.
22. Feng J, Winnik MA. Polymer blend latex films: morphology and transparency. *Macromolecules*. 1995; 28(23): 7671-7682.
23. Rabelero M, López-Cuenca S, Puca M, Mendizábal E, Esquena J, Solans C, et al. Composition effects on the mechanical properties of microemulsion-made core/shell polymers. *Polymer*. 2005; 46(16): 6182-6191.
24. Pérez-Carrillo LA, Puca M, Rabelero M, Meza KE, Puig JE, Mendizábal E, et al. Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers. *Polymer*. 2007; 48(5): 1212-8.
25. Nelliappan V, El-Aasser MS, Klein A, Daniels ES, Roberts JE, Pearson RA. Effect of the core/shell latex particle size interphase on the mechanical behavior of rubber-toughened poly(methyl methacrylate). *J Appl Polymer Sci*. 1997; 65(3): 581-593.
26. Patil AO, Schulz DN, Novak BM, editores. Functional polymers: modern synthetic methods and novel structures. San Francisco (CA): American Chemical Society; 1998.
27. Rios L, Hidalgo M, Cavaille JY, Guillot J, Guyot A, Pichot C. Polystyrene (1)/ poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers. Part I. Synthesis and colloidal characterization. *Colloid Polym Sci*. 1991; 269(8): 812-24.
28. Hidalgo M, Cavaille JY, Guillot J, Guyot A, Pichot C, Rios L et al. Polystyrene (1)/ poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers. Part II. Thermomechanical properties of latex films. *Colloid Polym Sci*. 1992; 270(12): 1208-21.

29. Santos AM, McKenna TF, Guillot J. Emulsion copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate in presence of acrylic and methacrylic acids: effect of pH on kinetics and carboxyl group distribution. *J Appl Polymer Sci.* 1997; 65(12): 2343-55.
30. Warson H, Finch CA. Applications of synthetic resin latices: fundamental chemistry of latices and applications in adhesives. Chichester (Inglaterra): John Wiley & Sons Ltd.; 2001.
31. Lock MR, El-Aasser MS, Klein A, Vanderhoff JW. Role of itaconic acid in latex particle nucleation. *J Appl Polymer Sci.* 1991; 42 (4): 1065-72.
32. Lock MR, El-Aasser MS, Klein A, Vanderhoff JW. Investigation of the persulfate/itaconic acid interaction and implications for emulsion polymerization. *J Appl Polymer Sci.* 1990; 39(10): 2129-40.
33. Oliveira MP, Giordini DS, Santos AM. The role of itaconic and fumaric acid in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate and *n*-butyl acrylate. *Eur Polymer J.* 2006; 42(6): 1196-1205.
34. Mendizábal E, Hernández PJ, Puig JE, Canche-Escamilla G, Katime I, Castaño V. Effect of pH on the mechanical properties of functionalized polymers prepared by emulsion polymerization. *J Appl Polymer Sci.* 1999; 74(14): 3299-3304.
35. Aguiar A, González-Villegas, Rabelero M, Mendizábal E, Puig JE. Core-shell polymers with improved mechanical properties prepared by microemulsion polymerization. *Macromolecules.* 1999; 32(20): 6767-71.
36. Malvern Instruments Ltd. Zetasizer Nano Series User Manual. England; 2004.
37. Luciano RM. Síntese de partículas poliméricas ocas através da polimerização em emulsão [dissertação]. Florianópolis: Universidade de Santa Catarina; 2007.

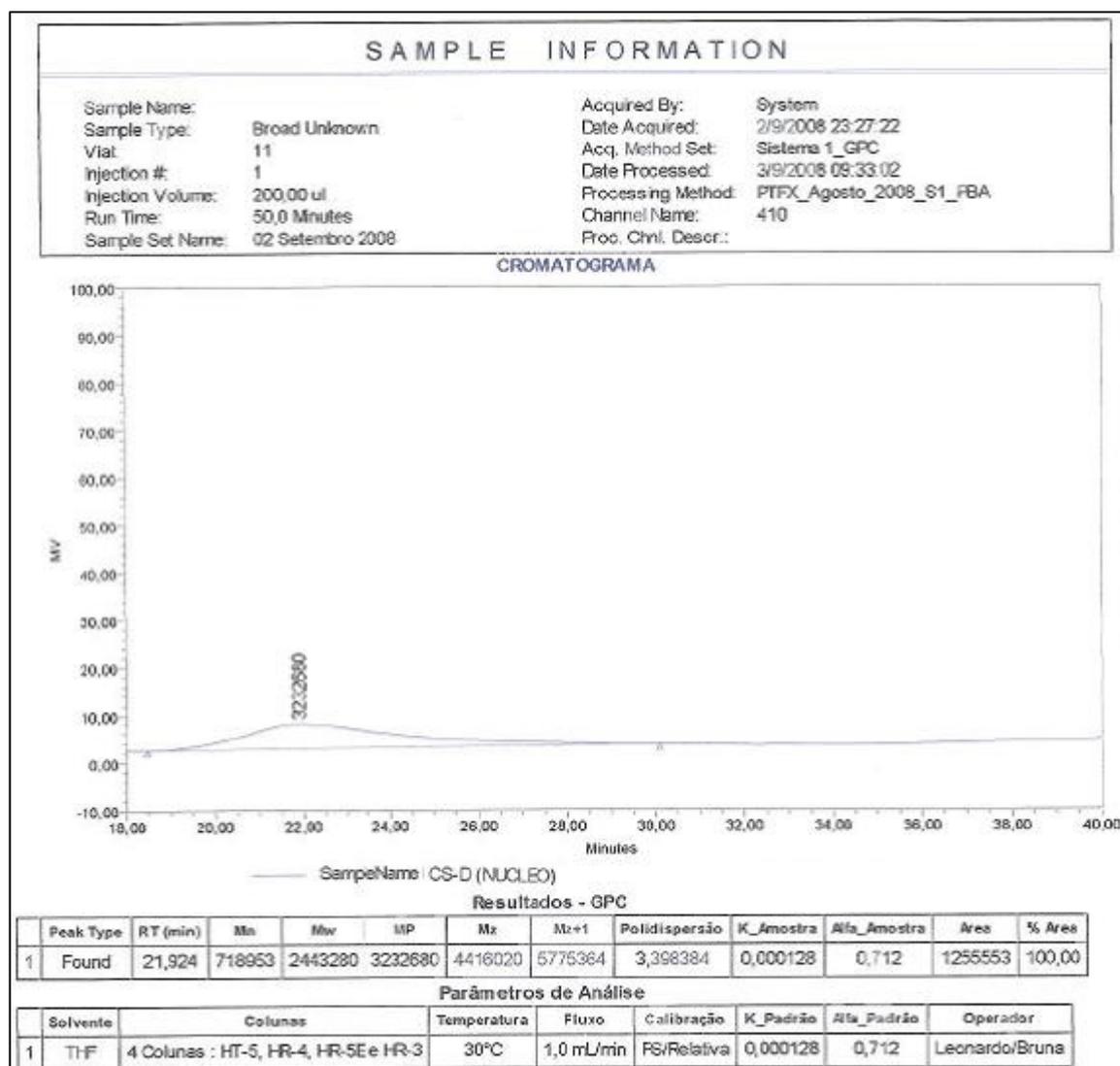
38. American society for testing and materials. 2001 Annual book of ASTM Standards: rubber, natural and synthetic – general test methods; carbon black. West Conshohoken (PA): ASTM International; 2001.
39. Sawyer LC, Grubb DT, Meyers GF. Polymer microscopy. 2^a ed. London: Chapman & Hall; 1996.
40. Goldstein JS, Newbury DE, Echlin P, Joy, DC, Lyman CE, Lifshin E, Sawyer L, Michael JR. Scanning electron microscopy and X-Ray analysis. 3^a ed. New York: Springer; 2003.
41. Tolve S, Moghbeli MR, Ghafelebashi SM. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization. Eur Polymer J. 2009; 45(3): 714-20.
42. Plessis C, Arzamendi G, Leiza JR, Schoonbrood HAS, Charmot D, Asua JM. Seeded semibatch emulsion polymerization of *n*-butyl acrylate. Kinetics and structural properties. Macromolecules. 2000; 33(14): 5041-47.
43. Ghielmi A, Storti G, Morbidelli M. Role of active chain segregation in emulsion polymerization. Chem Eng Sci. 2001; 56(3): 937-43.
44. Zoco N, Arbina LL, Leiza JR, Asua JM, Arzamendi G. Molecular weight development in emulsion copolymerization of *n*-butyl acrylate and styrene. J Appl Polymer Sci. 2003; 87(12): 1918-26.
45. Plessis C, Arzamendi G, Leiza JR, Alberdi JM, Schoonbrood HAS, Charmot D, et al. Seeded semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate: effect of the chain transfer agent on the kinetics and structural properties. J Polymer Sci Polymer Chem. 2001; 39(7): 1106-19.
46. Plessis C, Arzamendi G, Leiza JR, Schoonbrood HAS, Charmot D, Asua JM. Kinetics and polymer microstructure of the seeded semibatch emulsion copolymerization of *n*-butyl acrylate and styrene. Macromolecules. 2001; 34(15): 5147-57.

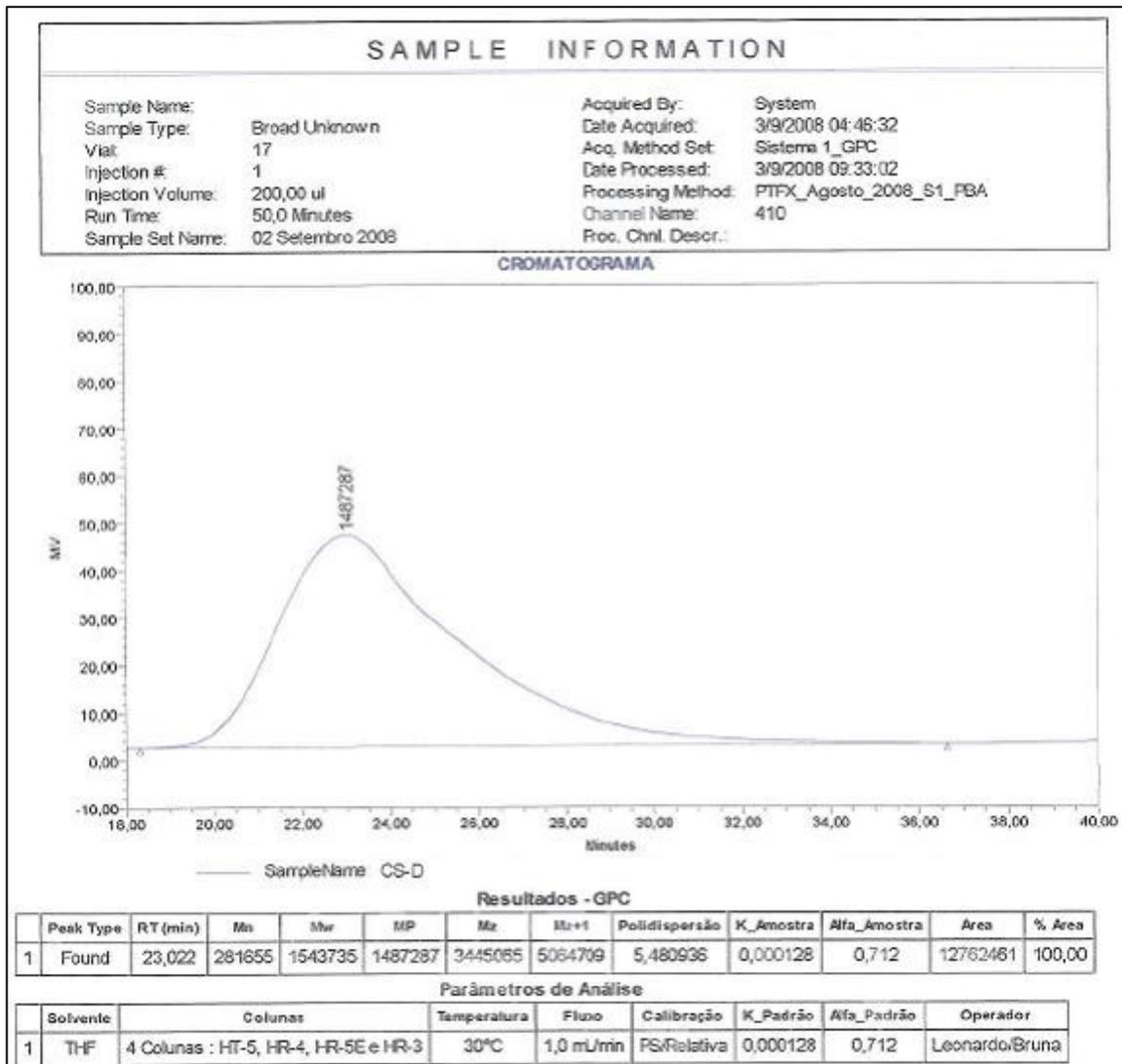
47. Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora SA.; 1994.
48. Liu XJ, Qi Y, Jiang ZH. Synthesis and characterization of core (PBA)/shell P(MMA-ITA) latex particles via seeded emulsion polymerization. *Iran Polym J.* 2008; 17(5): 353-363.
49. Settle FA, editor. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Upper Saddle River: Prentice Hall; 1997.
50. Crompton TR. Analysis of polymers: an introduction. Pergamon Press Inc.; 1989.

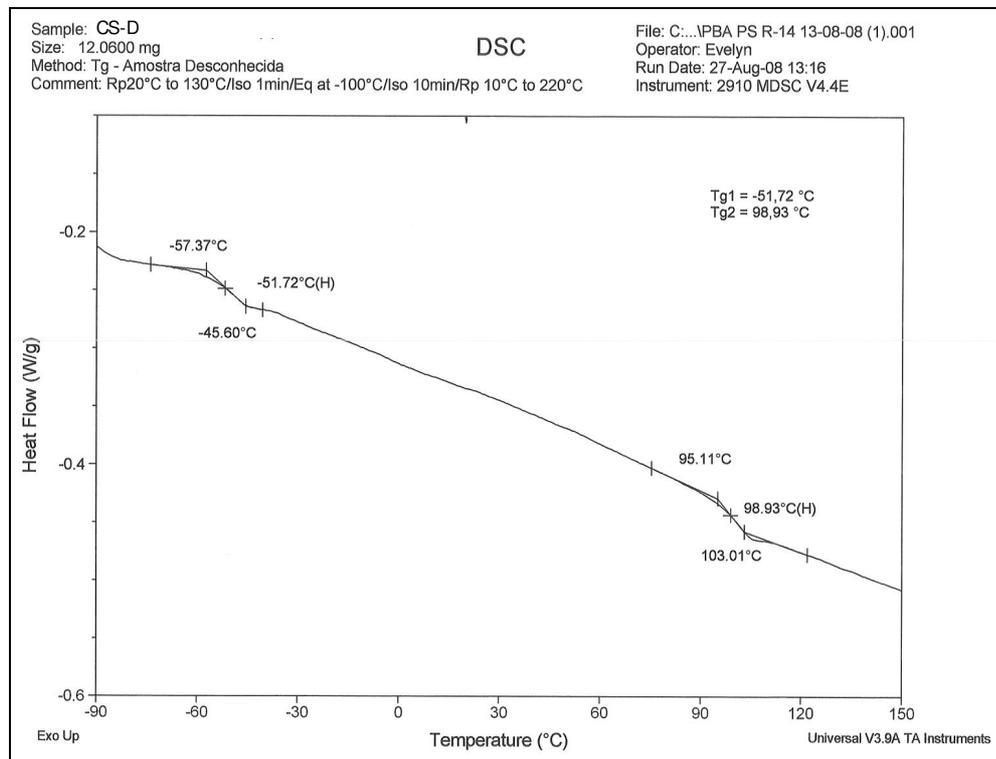
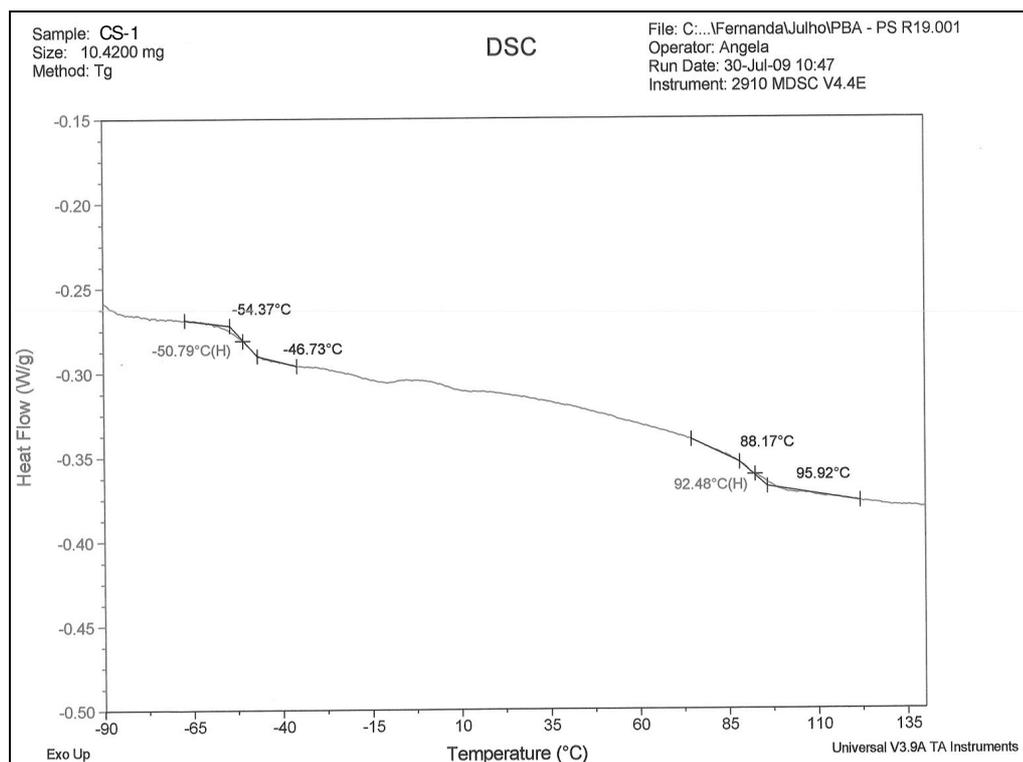
4. ANEXOS

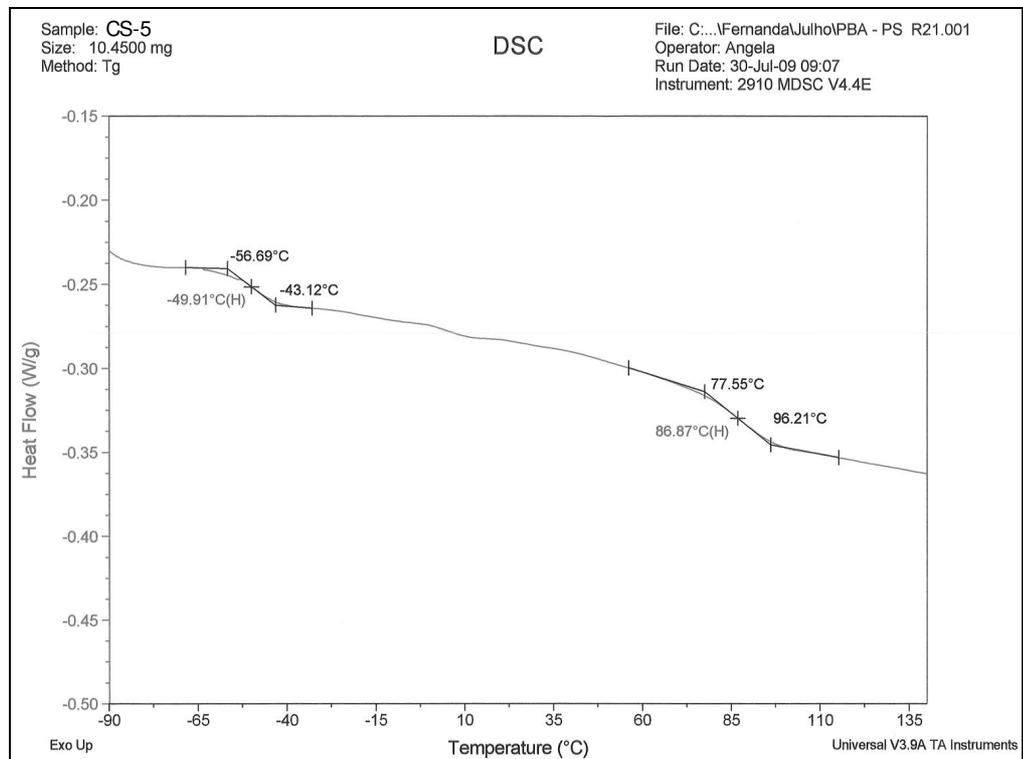
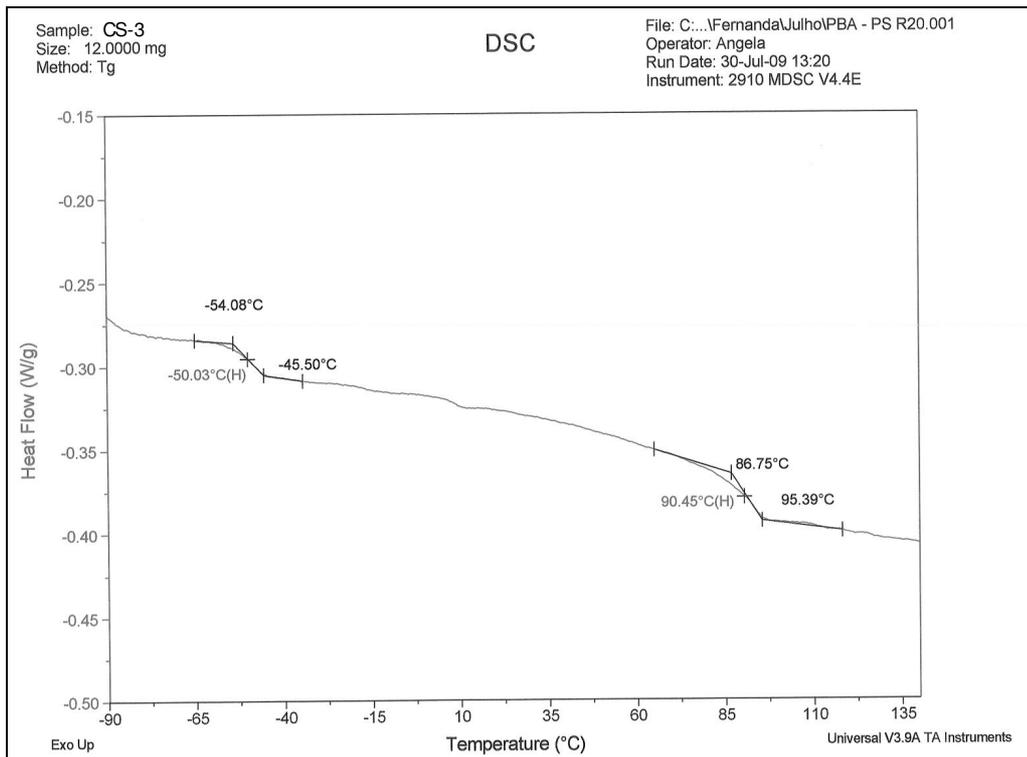
A seguir estão ilustradas as curvas de SEC e DSC.

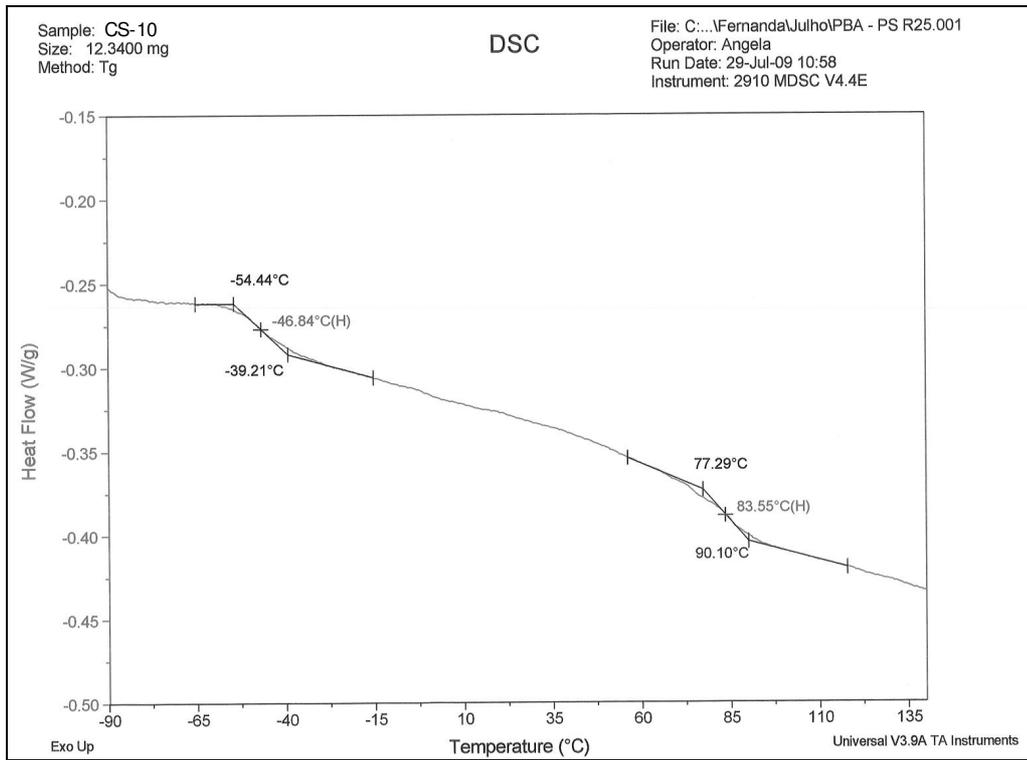
GPC do copolímero casca-núcleo não funcionalizado CS-D:





DSC do copolímero casca-núcleo não funcionalizado CS-D:**DSC dos copolímeros casca-núcleo funcionalizado CS-1, CS-3, CS-5 e CS-10:**





Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)