UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MAURÍCIO PINHEIRO DE OLIVEIRA

**Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo
poli(álcool vinílico-*co*-neo decanoato de vinila) para utilização na
copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com
o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9)**

Lorena - SP
2010

MAURÍCIO PINHEIRO DE OLIVEIRA

**Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo
poli(álcool vinílico-*co*-neo decanoato de vinila) para utilização na
copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com
o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9)**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências do Programa de Pós-graduação de
Engenharia de Materiais, na área de Materiais Aplicados
ao Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Lorena - SP
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Oliveira, Maurício Pinheiro de

Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli (álcool vinílico-*co*-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9). / Maurício Pinheiro de Oliveira ; orientador Amilton Martins dos Santos. -Lorena, 2010. 266 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Aplicados ao Meio Ambiente) - Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Poli (álcool vinílico) 2. Polimerização em miniemulsão 3. Acetato de vinila 4. VEOVA-9 5. VEOVA-10 6. Adesivos I. Título.

CDU 574.2

*Dedico este trabalho a minha esposa Lília,
pela sua paciência, apoio e compreensão e ao
meu filho Fernando.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos pela oportunidade de realizar este trabalho, pela ótima orientação recebida, paciência, ensinamentos, amizade e apoio para realizar este trabalho.

Aos meus pais José e Odete e aos meus irmãos Fernando e Adriano.

Aos colegas Gustavo e Lucas, pela grande colaboração, paciência e dedicação nos finais de semana, muito obrigado.

Ao amigo Adriano pelas análises, orientações e caronas nos finais de semana para Lorena.

À Gizelda que sempre me ajudou com muita boa vontade e amizade.

À Prof^a. Dr^a Jayne Carlos Barbosa pela amizade, ensinamentos e análises de RMN H^1 .

À Dr^a Maria Helena pelas análises de turbidimetria.

À Dr^a Muriel Lansalot, pela oportunidade de realizar parte deste trabalho no LCPP/CPE/CNRS, em Lyon/França.

Ao Christian Graillat e ao Pierre-Yves pelo apoio e análises.

Ao Bernard pela receptividade.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros da EEL-USP.

Aos colegas Jaime e Cosme pela colaboração.

A Hexion Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Edson Couto e aos colegas da BASF pela compreensão.

Ao IPT pela utilização dos equipamentos e laboratórios.

*“A mente que se abre a uma nova idéia,
jamais voltará ao seu tamanho original”*

Albert Einstein

*“Quem quer fazer alguma coisa, encontra um meio.
Quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa”*

Roberto Shinyashiki

RESUMO

OLIVEIRA, M. P. **Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-*co*-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9).** 2010. 266p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

Devido à importância industrial e tecnológica dos látices estabilizados com poli(álcool vinílico)/PVA e a dificuldade encontrada na etapa de polimerização em emulsão, na presença de monômeros hidrofóbicos e de PVA's com alto grau de hidrólise (>92%), a síntese de novos estabilizantes poliméricos derivados de PVA para utilização em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão se torna muito atraente e desafiadora. O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila)/PVA-VV com alto grau de hidrólise e conseqüentemente com propriedades diferenciadas, para serem utilizados como estabilizantes nas reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9), visando a obtenção de adesivos com propriedades diferenciadas para colagem de madeiras. Os novos estabilizantes poliméricos foram obtidos em duas etapas: i) copolimerização em solução do VAc com o neo-decanoato de vinila (VEOVA-10); ii) hidrólise alcalina (NaOH/Metanol) do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila). As miniemulsões de VAc com VEOVA-9 com diferentes tipos de estabilizantes poliméricos foram preparadas em um homogeneizador de alta pressão do tipo "Manton Gaulin". Foi estudado o efeito dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) na etapa de emulsificação (diâmetro médio das gotas, polidispersão, estabilidade das miniemulsões) e na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada. O efeito do tipo de iniciador (persulfato de amônio/APS e hidroperóxido de *t*-butila/TBHP e peróxido benzoato de *t*-butila/TBPB, juntamente com o formaldeído sulfoxilato de sódio/SFS) na cinética da polimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 foi estudado em processo semi-contínuo. A distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (adsorvido/enxertado) foi determinada e correlacionada com a viscosidade e a estabilidade coloidal dos látices. Látices na condição ideal de cópia (1:1) das gotas de monômero para as partículas de polímero foram obtidos via polimerização em miniemulsão, apresentando propriedades diferenciadas, tais como, menores valores de viscosidade, menor concentração de coágulos e maior estabilidade de estocagem, em comparação com os látices obtidos em emulsão.

Palavras-Chave: Poli(álcool vinílico). Polimerização em miniemulsão. Acetato de vinila. VEOVA-9. VEOVA-10. Adesivos.

ABSTRACT

OLIVEIRA, M. P. **Synthesis of new poly(vinyl alcohol-co-vinyl neodecanoate) based polymeric stabilizers, to be used in the miniemulsion copolymerization of vinyl acetate (VAc) with vinyl neononanoate (VEOVA-9).** 2010. 266p. Thesis (Doctoral of Science) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

Due to the technological and industrial importance of latexes stabilized with poly(vinyl alcohol)/PVA and the difficulties related to the emulsion polymerization of hydrophobic monomers and the use of PVA having a high degree of hydrolysis ($> 92\%$), the synthesis of new PVA based polymeric stabilizers for use in emulsion and miniemulsion polymerizations becomes very attractive and challenging. The aim of this work was to synthesize a new class of polymeric stabilizer, poly(vinyl alcohol-co-vinyl neo-decanoate)/PVA-VV, with a high degree of hydrolysis and differentiated properties to be used as stabilizers in the emulsion and miniemulsion copolymerization of vinyl acetate (VAc) with vinyl neo-nonanoate (VEOVA-9), that can be used as adhesive for wood bonding. New PVA based polymeric stabilizers with high degree of hydrolysis (94 - 98%) were synthesized in two steps: i) solution copolymerization of vinyl acetate (VAc) with vinyl neo-decanoate (VEOVA-10) and ii) alkaline hydrolysis (NaOH/Methanol) of poly(vinyl acetate-co-vinyl neodecanoate). Miniemulsions of VAc/VEOVA-9 were prepared using the different polymeric stabilizers in a "Manton Gaulin" high pressure homogenizer. The effect of different initiators (ammonium persulfate/APS or *tert*-butyl hydro peroxide/TBHP and *tert*-butyl peroxide benzoate/TBPP in the presence of sodium formaldehyde sulfoxylate/SFS) in the polymerization kinetic was evaluated. The effect of the type and concentration of polymeric stabilizer, in the emulsification step (average diameter of drops, stability of miniemulsions) as well in the polymerizations (rate of consumption of monomers, particle size and particles number) was investigated in this work. The partition of the polymeric stabilizers between the aqueous phase and the polymer particle surface (grafted/adsorbed) was determined and correlated with the viscosity and colloidal stability of latexes. Latexes with differentiated properties such as low-viscosity, lower grits content and improved storage stability, were obtained by miniemulsion polymerization with an ideal condition copy (1:1) of the monomer droplets to the polymer particles.

Keywords: Poly(vinyl alcohol). Miniemulsion polymerization. Vinyl acetate. VEOVA-9. VEOVA-10. Adhesives

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Esquema representativo do intervalo da nucleação das partículas em uma polimerização em emulsão -----	44
Figura 1.2. Esquema representativo do intervalo de crescimento das partículas durante a polimerização em emulsão -----	45
Figura 1.3. Esquema representativo da etapa final da polimerização em emulsão -----	46
Figura 1.4. Esquema ilustrativo do princípio da polimerização em miniemulsão. (adaptado de LANDFESTER, 2003)-----	51
Figura 1.5. Esquema ilustrativo da válvula de um homogeneizador de alta pressão, do tipo Manton-Gaulin. (adaptado de Art peças) -----	53
Figura 1.6. Representação dos mecanismos presentes na degradação das miniemulsões (adaptado de DO AMARAL, 2003) -----	56
Figura 1.7. Rota sintética para a síntese de um PVA através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) -----	69
Figura 1.8. Esquema ilustrativo da reação de abstração de hidrogênio do PVA por um radical primário ou oligomérico em crescimento -----	72
Figura 1.9. Rota sintética simplificada da copolimerização e hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-ácido acrílico). (adaptado de Moritani e Kijitani, 1997) -----	75
Figura 1.10. Rota sintética simplificada da copolimerização e hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-ácido itacônico). (adaptado de Moritani e Kijitani 1997) -----	75

Figura 1.11. Esquema simplificado da rota sintética utilizada na obtenção do poli(álcool vinílico- <i>co</i> -neodecanoato de vinila) via hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila- <i>co</i> -neodecanoato de vinila) -----	77
Figura 2.1. Estrutura química dos monômeros utilizados neste trabalho -----	84
Figura 2.2. Sistema de polimerização utilizado neste trabalho -----	87
Figura 2.3. Esquema ilustrativo do processo utilizado na preparação das miniemulsões e dos látices -----	98
Figura 2.4. Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada para determinar a concentração de PVA e/ou PVA-VV entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) -----	106
Figura 2.5. Precipitado obtido após centrifugação dos látices -----	107
Figura 3.1. Rota sintética simplificada utilizada na síntese dos precursores (PVAc e PVA-VV) e dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) via hidrólise alcalina ----	112
Figura 3.2. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) do poli(acetato de vinila- <i>co</i> -neodecanoato de vinila) (PVV1) -----	117
Figura 3.3: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1) do PVA88 -----	120
Figura 3.4. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1) do PVA98 -----	120

Figura 3.5. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1) do PVA-VV94 -----	122
Figura 3.6. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1) do PVA-VV98 -----	122
Figura 3.7. Solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98, em função da temperatura -----	125
Figura 3.8. Variação da tensão superficial das soluções aquosas em função da concentração dos estabilizantes poliméricos PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98 -----	127
Figura 3.9: Difratoformas de raios-X (WAXD) dos PVA's e PVA-VV's -----	130
Figura 3.10: Curvas de DSC obtidas para o PVA-VV94 e para o PVA-VV98 -----	130
Figura 3.11: Curvas de DSC obtidas para o PVA88 (A) e para o PVA98 (B) -----	132
Figura 4.1. Variação do diâmetro médio de gotas em função do numero de ciclos de homogeneização para miniemulsões preparadas com diferentes PVA's e PVA-VV's ---	137
Figura 4.2. Efeito do número de ciclos de homogeneização na polidispersão das miniemulsões preparadas com diferentes estabilizantes poliméricos. (A) PVA88 (M1-88), (B) PVA98 (M2-98), (C) PVA-VV94 (M3-V94) e (D) PVA-VV98 (M4-V98) -----	138
Figura 4.3. Efeito dos PVA's e dos PVA-VV's na conversão global para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	145

Figura 4.4. Efeito do tipo de PVA e PVA-VV no diâmetro médio das partículas (A) e no número de partículas (B) em função do tempo para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9 ----- 145

Figura 4.5. Concentração de coágulos para os látices obtidos no final das polimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos ----- 146

Figura 4.6. Proposta de mecanismo para a polimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença de estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) ----- 149

Figura 4.7. Efeito do PVA-VV94 e do PVA-VV98 no diâmetro médio das partículas e na polidispersão, obtidos pela técnica de DLS (Coulter, LS-230), para os látices obtidos no final das reações E1-88, E3-V94 e E4-V98 ----- 152

Figura 4.8. Micrografia dos látices E3-V94 (A) e E4-V98 (B) obtidas pela técnica de microscopia de baixa voltagem (MEV-FEG) ----- 152

Figura 4.9. Micrografia dos látices obtido via polimerização em emulsão e analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (A) E3-V94 e (B) E4-V98 (B), obtidos via polimerização em emulsão ----- 153

Figura 4.10. Efeito do tipo de estabilizante polimérico (PVA's e PVA-VV's) na conversão global para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada ----- 156

Figura 4.11. Variação do diâmetro (A) e do número de partículas (B) em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos ----- 156

Figura 4.12. Proposta de mecanismo para a polimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, estabilizada com PVA ou PVA-VV, e iniciada com iniciadores hidrossolúveis e organo-solúveis -----	159
Figura 4.13. Micrografias dos látices ME3-V94 (A) e ME4-V98 (B) obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) -----	161
Figura 4.14. Concentração de coágulos para os látices obtidos no final das polimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos -----	164
Figura 4.15. Distribuição do PVA88, PVA-VV94 e do PVA-VV98 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos em emulsão (A) e em miniemulsão (B) -----	166
Figura 4.16. Viscosidade dos látices obtidos no final das polimerizações em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	168
Figura 4.17. Efeito do tipo de estabilizante polimérico na viscosidade dos látices obtidos em emulsão (A) e em miniemulsão (B) para diferentes tempos de estocagem a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ -----	170
Figura 5.1. Variação do diâmetro médio de gotas em função do número de ciclos de homogeneização, para miniemulsões de VAc/VEOVA-9 preparadas com diferentes concentrações de PVA-VV94. (homogeneizador Lab-60 TBS da APV) -----	174
Figura 5.2. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro médio das gotas e na polidispersão para as miniemulsões de VAc/VEOVA-9. (A) 2,5 % PVA-VV94 (M-9), (B) 2,8% PVA-VV94 (M-9) e (C) 3,0% de PVA-VV94 (M-11) -----	175

Figura 5.3. Distribuição dos diâmetros para as miniemulsões de VAc/VEOVA-9, após 15 ciclos de homogeneização, 12 e 24 horas de estocagem para diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) 2,5 % PVA-VV94, (B) 2,8 % PVA-VV94 e (C) 3,0% PVA-VV94 -----	177
Figura 5.4. Perfil de estabilidade de miniemulsões de VAc/VEOVA-9, preparadas com diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) 2,5%, (B) 2,8%) e (C) 3,0 % -----	181
Figura 5.5. Efeito da concentração de PVA-VV94 na conversão global para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas em processo batelada, utilizando APS como iniciador -----	184
Figura 5.6. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro médio de partículas (A) e no número de partículas (B) em função do tempo, para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença do APS -----	184
Figura 5.7. Evolução do diâmetro médio das partículas e da polidispersão em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9, na presença de diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) ME-9 (2,5%); (B) ME-10 (2,8%) e (C) ME-11 (3,0%) -----	186
Figura 5.8. Efeito da concentração do PVA-VV94 na razão D_p/D_g em função do tempo para as copolimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	187
Figura 5.9. Efeito da concentração do PVA-VV94 na conversão global para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, conduzidas na presença do sistema de oxi-redução TBHP/SFS -----	189

Figura 5.10. Efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro das partículas (A) e no número de partículas (B) para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9. (Coulter LS 230, Beckman) -----	190
Figura 5.11. Evolução do diâmetro médio das partículas e da polidispersão em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas com diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) ME-12 (2,5%); (B) ME-13 (2,8%) e (C) ME-14 (3,0%) -----	193
Figura 5.12. Efeito da concentração de PVA-VV94 na conversão global para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, conduzidas na presença do sistema de oxi-redução (TBHP/SFS) -----	195
Figura 5.13. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro das partículas (A) e no número de partículas (B) para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9. (LS, Zetasizer 1000) -----	196
Figura 5.14. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro das partículas e na polidispersão dos látices obtidos no final das polimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9. (Coulter LS 230, Beckman) -----	196
Figura 5.15. Distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos via polimerização em emulsão (A) e em miniemulsão (B) para diferentes concentrações de PVA-VV94 --	199
Figura 5.16. Distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos com diferentes concentrações de PVA-VV94 -----	200

Figura 5.17. Concentração de coágulos para os látices obtidos no final das polimerizações em miniemulsão e em emulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença de diferentes concentrações de PVA-VV94 -----	205
Figura 5.18. Viscosidade dos látices obtidos no final das polimerizações em emulsão 2,5% (E-5), 2,8% (E-6) e 3,0% (E-7) e em miniemulsão 2,5% (ME-12), 2,8% (ME-13) e 3,0% (ME-14) -----	206
Figura 6.1. Conversão global em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo, na presença de diferentes iniciadores -----	214
Figura 6.2: Variação do diâmetro médio das partículas (A) e do número de partículas (B) em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo, na presença de diferentes iniciadores --	214
Figura 6.3. Distribuição de tamanhos de partículas obtida pela técnica de DLS (Coulter LS 230) para os látices no final das polimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo -----	217
Figura 6.4. Variação da razão D_p/D_g em função do tempo para as copolimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	219
Figura 6.5. Efeito do tipo de iniciador na distribuição do PVA-VV94 entre as fases aquosa e a fase orgânica (adsorvido/enxertado nas partículas de látex) ----	221
Figura 6.6. Efeito do tipo de iniciador na estabilidade coloidal dos látices no final das polimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	223
Figura 6.7. Efeito do tipo de iniciador na viscosidade dos látices para diferentes tempos de estocagem ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$) -----	225

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Solubilidade em água dos principais monômeros utilizados em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão, obtidos a 60°C por CHAI et al., 2005 --	60
Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas dos monômeros utilizados neste trabalho (VAc, VEOVA-10, VEOVA-9) e dos seus respectivos homopolímeros -----	85
Tabela 2.2. Estrutura e propriedades físico-químicas dos iniciadores utilizados neste trabalho -----	85
Tabela 3.1. Condições experimentais utilizadas na síntese dos precursores poli(acetato de vinila)/PVAc e do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila)/PVA-VV -----	113
Tabela 3.2. Resultados obtidos na síntese dos copolímeros poli(acetato de vinila) e poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila) -----	114
Tabela 3.3. Porcentagem (molar e em massa) de VEOVA-10 nos copolímeros, obtida pela técnica de RMN-H ¹ -----	116
Tabela 3.4. Solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos obtidos através da hidrólise alcalina dos precursores PVV1, PVV2, PVV3 e PVV4 -----	118
Tabela 3.5. Propriedades dos PVA's e dos PVA-VV's obtidos via hidrólise alcalina do PVAc e do PVV1-----	124
Tabela 3.6: Resultados obtidos na caracterização dos PVA's e PVA-VV's pelas técnicas de DSC e WAXD -----	129
Tabela 4.1. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito do tipo de estabilizante polimérico no diâmetro das gotas e na estabilidade das miniemulsões -----	136
Tabela 4.2. Efeito do tipo de estabilizante (PVA e PVA-VV) na estabilidade das miniemulsões após 12 horas de estocagem a 25°C -----	142

Tabela 4.3. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito do tipo de PVA e PVA-VV na copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	143
Tabela 4.4. Distribuição de tamanhos de partícula (Dp_1 e Dp_2) e a porcentagem de cada população obtida pela técnica de DLS (Coulter LS 320) para os látices de poli(VAc-co-VEOVA-9), obtidos em emulsão -----	152
Tabela 4.5. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito do tipo de PVA e PVA-VV na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 ---	154
Tabela 5.1. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro médio das gotas e na estabilidade de miniemulsões de VAc com o VEOVA-9 -----	174
Tabela 5.2. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração de PVA-VV94 na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	182
Tabela 5.3. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, utilizando TBHP/SFS como sistema de iniciação de oxi-redução -----	188
Tabela 5.4. Distribuição de tamanhos de partícula (Dp_1 e Dp_2) e a porcentagem de cada população, obtidos pela técnica de DLS (Coulter LS 320) para os látices obtidos via polimerização em emulsão -----	198
Tabela 6.1. Condições experimentais empregadas na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, utilizando diferentes iniciadores de polimerização (TBPB/SFS, TBHP/SFS e APS) -----	213

LISTA DE SIGLAS

ACN	acetonitrila
AcNa	acetato de sódio
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
AMBN	2,2'-azo-bis 2-metilbutironitrila
APS	Persulfato de amônio
AsCs.....	ácido ascórbico
BPO	peróxido de benzoíla
CC	concentração de coágulos (ppm)
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
CHP	hidroperóxido de cumila
CMC.....	concentração micelar crítica
CSC	cobertura superficial crítica
DLS	espalhamento dinâmico de luz
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	dimetilsulfóxido deuterado
D _p	diâmetro de partícula (nm)

DSC	calorimetria exploratória diferencial
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo
GH	grau de hidrólise
GP	grau de polimerização
HD	hexadecano
HPO	peróxido de hidrogênio
HQ	hidroquinona
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
JIS	Japanese Industrial Standard
LPO	peróxido de di-lauroila
LS	espalhamento de luz
MEV-FEG	microscópio eletrônico de varredura de baixa voltagem
N_g	número de gotas (L^{-1})
N_p	número de partículas (L^{-1})
PVA	poli(álcool vinílico)

PVAc	poli(acetato de vinila)
PVA-VV	poli(álcool vinílico- <i>co</i> -neodecanoato de vinila)
PVV	poli(acetato de vinila- <i>co</i> -neodecanoato de vinila)
PVA*	radical formado via transferência de cadeia
RMN	ressonância magnética nuclear
r_{VAc}	razão de reatividade do acetato de vinila
r_{VEOVA}	razão de reatividade do neo-decanoato de vinila
SFS	formaldeído sulfoxilato de sódio
SLS	lauril sulfato de sódio
STy	estireno
TBHP	hidroperóxido de <i>t</i> ercio butila
TBPB	peróxido benzoato de <i>t</i> ercio butila
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
T_g	temperatura de transição vítrea (°C)
T_m	temperatura de fusão (°C)
TS	teor de sólidos (%)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

VAc	acetato de vinila
VEOVA-10	éster vinílico do ácido <i>neo</i> -dodecanóico (<i>neo</i> - decanoato de vinila)
VEOVA-9	éster vinílico do ácido <i>neo</i> -nonanóico (<i>neo</i> - nonanoato de vinila)
$V_{\text{Part.}}$	volume da partícula (m^3)
$V_{\text{Pol.}}$	volume total de polímero
X_c	índice de cristalinidade (%)
X_g	conversão global (%)
X_{gi}	conversão global instantânea (%)

LISTA DE SÍMBOLOS

k_p^i, aq	coeficiente de velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa
$k_{t, aq}$	coeficiente de velocidade de terminação na fase aquosa
$\eta_{ine.}$	viscosidade inerente
k_d	coeficiente de velocidade de decomposição do iniciador
ρ_i	coeficiente de velocidade de entrada dos radicais
$J_{crit.}$	grau crítico de polimerização
m_f	massa do filtro seco em estufa (g)
m_{HD}	massa de hexadecano (g)
m_i	massa do filtro antes da filtração (g)
m_l	massa de látex (g)
m_m	massa de monômero (g)
m_{PVA}	massa de PVA (g)
η	viscosidade intrínseca
ΔH_f	entalpia de fusão

ρ_{HD} densidade do hexadecano (g cm^3)

ρ_M densidade dos monômeros (g cm^3)

ρ_p densidade do polímero (g cm^3)

ρ_{PVA} densidade do PVA (g cm^3)

SUMÁRIO

Introdução	33
 1. Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	39
1.1. Polimerização em Emulsão	41
1.1.1. <i>Breve histórico sobre a polimerização em emulsão</i>	42
1.1.2. <i>Mecanismos de formação das partículas</i>	42
1.1.2.1. <i>Teoria da nucleação micelar ou heterogênea</i>	43
1.1.2.2. <i>Teoria da nucleação homogênea</i>	46
1.1.2.3. <i>Teoria da nucleação coagulativa</i>	47
1.2. Polimerização em miniemulsão	48
1.2.1. <i>Breve histórico sobre a polimerização em miniemulsão</i>	49
1.2.2. <i>Preparação das miniemulsões</i>	50
1.2.3. <i>Estabilidade das miniemulsões</i>	55
1.2.4. <i>Surfactantes e estabilizantes poliméricos</i>	58
1.2.5. <i>Monômeros hidrofóbicos</i>	59
1.2.6. <i>Iniciadores hidrofóbicos</i>	62
1.3. Utilização do poli(álcool vinílico) como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e miniemulsão	68
1.3.1. <i>Poli(álcool vinílico) modificado</i>	73
1.3.2. <i>Polimerização em miniemulsão na presença de PVA</i>	78
 2. Capítulo 2 - Materiais e Métodos	81
2.1. Reagentes	83
2.2. Síntese dos precursores poli(acetato de vinila) (PA1) e do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila) (PVV)	86
2.3. Síntese dos estabilizantes poliméricos: poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) (PVA-VV)	87
2.4. Caracterização dos PVA`s e dos PVA -VV`s	88
2.4.1. <i>Preparação das soluções de PVA e PVA-VV</i>	88
2.4.2. <i>Determinação do pH e da viscosidade das soluções de PVA e PVA-VV</i>	89

2.4.3. Tensão superficial-----	89
2.4.4. Solubilidade em água -----	89
2.4.5. Grau de hidrólise (GH)-----	90
2.4.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN 1H) -----	91
2.4.7. Massa molecular -----	93
2.4.8. Análise de raios-X de alto ângulo (WAXS) -----	93
2.4.9. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) -----	94
2.5. Polimerizações -----	95
2.5.1. Polimerização em emulsão do VAc/VEOVA- 9-----	95
2.5.2. Polimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA- 9-----	96
2.6. Caracterização das miniemulsões e dos látices-----	99
2.6.1. Caracterização das miniemulsões-----	99
2.6.1.1. Análise do diâmetro médio das gotas-----	99
2.6.1.2. Estabilidade das miniemulsões -----	99
2.6.2. Caracterização dos látices -----	100
2.6.2.1. Determinação do teor de sólidos e da conversão global -----	100
2.6.2.2. Diâmetro médio das partículas, $\bar{D}_p$ e distribuição de tamanho de partículas (DTP) -----	101
2.6.2.3. Número total de gotas, N_g e de partículas, N_p -----	102
2.6.2.4. Determinação do teor de coágulos formado -----	103
2.6.2.5. Estabilidade dos látices-----	104
2.6.2.6. Análise da morfologia das partículas-----	104
2.6.2.6.1. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)-----	104
2.6.2.6.2. Microscopia eletrônica de baixa voltagem (MEV-FEG)-----	104
2.6.2.7. Distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) nos látices-----	105
2.6.2.7.1. Concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa-----	106
2.6.2.7.2. Concentração de PVA ou PVA-VV enxertado/adsorvido nas partículas de látex-----	107

3. Capítulo 3 - Síntese e Caracterização dos estabilizantes poliméricos (PVA's e dos PVA-VV's)-----	109
3.1 Introdução-----	111
3.2. Síntese dos estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico)/PVA e do poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila)/PVA-VV-----	112
3.2.1. <i>Síntese dos precursores poli(acetato de vinila) e poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila)-----</i>	113
3.2.2. <i>Síntese dos estabilizantes poliméricos PVA e PVA-VV via hidrólise alcalina dos precursores PVAc e PVV-----</i>	117
3.2.3. <i>Solubilidade em água-----</i>	124
3.2.4. <i>Tensão superficial-----</i>	126
3.2.5. <i>Cristalinidade e Tg-----</i>	128
 4. Capítulo 4 - Efeito do tipo de estabilizante polimérico (PVA e PVA-VV) na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9 -----	 133
4.1. Introdução-----	135
4.2. Efeito do tipo de estabilizante (PVA's e PVA-VV's) na etapa de emulsificação-----	136
4.3. Efeito dos PVA's e dos PVA-VV's nas copolimerizações em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 -----	142
4.3.1. <i>Polimerização em emulsão-----</i>	143
4.3.2. <i>Polimerização em miniemulsão -----</i>	153
4.4. Distribuição do PVA e do PVA-VV para os látices obtidos em emulsão e em miniemulsão-----	164
4.5. Estabilidade coloidal dos látices obtidos em emulsão e em miniemulsão -----	167

5. Capítulo 5 - Efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9 -----	171
5.1 Introdução-----	173
5.2. Efeito da concentração do PVA-VV94 na etapa de emulsificação ----	174
5.3. Estabilidade das miniemulsões -----	178
5.4. Efeito da concentração de PVA-VV94 na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, utilizando APS como iniciador -----	182
5.5. Efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 utilizando TBHP/SFS como iniciador -----	188
5.6. Distribuição do PVA-VV94 para os látices obtidos em emulsão e em miniemulsão -----	199
5.7. Estabilidade coloidal e viscosidade dos látices obtidos em emulsão e em miniemulsão -----	203
 6. Capítulo 6 - Efeito do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9, em processo semi-contínuo-----	 209
6.1. Introdução-----	211
6.2. Efeito do tipo de iniciador na cinética de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9-----	212
 Conclusões -----	 227
Sugestões para trabalhos futuros -----	235
Referências -----	239
Anexo A -----	263

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta um grande mercado em potencial de consumo de adesivos aquosos e correlatos visto que existem grandes possibilidades de crescimento no seu consumo per capita. A rápida industrialização, urbanização e o aumento das exportações exigiram que os fabricantes de adesivos evoluíssem para acompanhar o ritmo do crescimento e as exigências do mercado brasileiro e internacional. O forte apelo ecológico e o fornecimento de produtos mais inovadores, com propriedades diferenciadas frente aos produtos tradicionalmente utilizados tem sido um dos fatores determinantes para o aumento da demanda de adesivos aquosos em diversos setores da cadeia produtiva.

Somente no setor madeireiro e/ou moveleiro, as exportações de móveis e correlatos cresceram nos últimos cinco anos de US\$ 2,0 bilhões em 2002 para US\$ 3,3 bilhões em 2008, com participação expressiva do segmento de portas, janelas e pisos destinados a construção civil (EXPORTAÇÕES, 2008; REFERÊNCIA, 2008). Por esta razão, muitos fabricantes de adesivos estão gradativamente utilizando novas tecnologias para substituir os adesivos à base de solventes por adesivos aquosos. Com isso, os adesivos vinílicos têm sido muito utilizados em diversas aplicações industriais, para uma crescente variedade de produtos usuais e especializados, tais como: fabricação de argamassa colante e aditivos para argamassa na construção civil, fabricação de caixas de papel e papelão no segmento de embalagens, fabricação de portas, móveis, pisos, emendas dentadas (“finger-joint”) e painéis no setor madeireiro e moveleiro, dentre outras aplicações.

A maioria dos adesivos vinílicos utilizados industrialmente é produzida através da técnica de polimerização em emulsão, que é caracterizada por um sistema onde os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua (água), pela adição de surfatantes e são polimerizados através de radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel. Uma das principais vantagens deste tipo de sistema é a utilização de água ao

invés de solventes orgânicos, uma vez que a preocupação com fatores ambientais a cada dia torna-se mais evidente. (SANTOS, 1996; BRUYN, 1999).

Atualmente são produzidos no mundo aproximadamente 10^8 ton/ano de polímeros, dos quais 15% são obtidos através da técnica de polimerização em emulsão para produção de adesivos. Estes adesivos possuem na sua formulação dois ou três comonômeros de base e uma pequena quantidade de monômero funcional, os quais são estabilizados através da adição de surfatantes ou através de estabilizantes celulósicos e poliméricos (GILBERT, 1995; WARSON, FINCH, 2001).

Os estabilizantes poliméricos, como por exemplo, o poli(álcool vinílico) (PVA), são muito utilizados durante e após o processo de polimerização em emulsão, com a finalidade de melhorar a estabilidade dos adesivos e obter propriedades diferenciadas na etapa de aplicação. Além disso, a utilização do PVA para produção de adesivos confere ao produto final características adesivas quando aplicado sobre diferentes substratos, melhora as propriedades mecânicas dos filmes, confere características reológicas (tixotropia), melhora as propriedades de aplicação e compatibilidade com diferentes substratos, além de ser biodegradável e biocompatível (RAGHAVAN, 1995; NAKAMAE et al., 1999; KIM et al., 2004a; WU et al., 2004).

Do ponto de vista industrial, um dos fatores indesejáveis na utilização do PVA em reações de polimerização em emulsão está na baixa estabilidade coloidal da emulsão durante a etapa de polimerização quando se utiliza PVA's com elevado grau de hidrólise (92-99%) e monômeros muito hidrofóbicos, tais como, o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9), o neo-decanoato de vinila (VEOVA-10), estireno, dioctil maleato e ésteres acrílicos (YUKI et al., 2000; OKAYA et al., 1999). A utilização de monômeros hidrofóbicos na produção de adesivos tem como objetivo obter propriedades diferenciadas, como por exemplo, resistência à umidade, flexibilidade, adesão e resistência à temperatura. A baixa estabilidade da emulsão

quando produzida na presença de um PVA possuindo alto grau de hidrólise (>92%) está diretamente relacionada com a baixa concentração dos grupos hidrofóbicos (grupos CH₃) e à elevada concentração de grupos hidrofílicos (OH) da cadeia do PVA, dificultando a emulsificação e a estabilidade coloidal durante a polimerização.

A possibilidade de incorporar monômeros e polímeros hidrofóbicos é uma das principais vantagens da técnica de polimerização em miniemulsão, quando comparada com a polimerização em emulsão. Uma das principais diferenças entre a polimerização em emulsão e a polimerização em miniemulsão está na etapa de formação ou nucleação das partículas. Na polimerização em emulsão, a formação das partículas ocorre em dois locais prováveis: nas micelas (nucleação micelar) e na fase aquosa (nucleação homogênea e/ou coagulativa). Já na polimerização em miniemulsão, a etapa de nucleação ocorre nas gotas de monômeros, onde o tamanho das partículas dependerá principalmente do processo de homogeneização utilizado, do tipo e da concentração do surfatante, dos monômeros e do tipo de co-estabilizante (agente hidrofóbico) utilizado (LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2003; SCHORK et al., 2005).

Devido à importância industrial e tecnológica dos adesivos vinílicos estabilizados com PVA e à dificuldade encontrada na etapa de polimerização em emulsão, a síntese de PVA's com características hidrofóbicas para posterior utilização em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do acetato de vinila com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9) se torna bastante atraente e desafiadora. Na literatura, poucos trabalhos foram publicados relatando a utilização de PVA homopolímero como estabilizante polimérico em reações de polimerização em miniemulsão (WANG; SCHORK, 1994; KIM, 2003; KIM et al., 2003, 2004a, 2004b; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b). Nenhum trabalho foi publicado relatando a utilização de PVA's modificados com grupos hidrofóbicos (ex.: VEOVA-10) como estabilizante polimérico em reações de polimerização em miniemulsão.

➤ **Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar uma nova classe de estabilizante polimérico poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila)/PVA-VV possuindo alto grau de hidrólise e propriedades hidrofóbicas para serem utilizados como estabilizantes nas reações de copolimerização em emulsão e em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9), visando à obtenção de novos adesivos com propriedades diferenciadas para colagem de madeiras.

Para que o objetivo principal deste trabalho fosse alcançado, algumas etapas foram desenvolvidas:

- Síntese e caracterização de estabilizantes poliméricos (PVA-VV's) com características hidrofóbicas e alto grau de hidrólise (94 - 98%) via copolimerização em solução do acetato de vinila com o monômero VEOVA-10;
- Síntese e caracterização de poli(álcool vinílico)/PVA com grau de hidrólise de 88 e 98 %, via polimerização em solução do acetato de vinila, para serem utilizados como referência;
- Estudo do efeito dos PVA's e dos PVA-VV's na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do acetato de vinila com o VEOVA-9;
- Estudo do efeito da concentração de um PVA-VV94, com 94 % de hidrólise na estabilidade das miniemulsões, no diâmetro médio das gotas, na conversão global e na estabilidade coloidal dos látices obtidos em emulsão e miniemulsão;
- Estudo do efeito de diferentes tipos de iniciadores na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila com o VEOVA-9, utilizando o PVA-VV94 como estabilizante polimérico.

➤ Apresentação da Tese

Para facilitar o entendimento do conteúdo apresentado, este trabalho foi dividido em 6 capítulos:

Capítulo 1: Este capítulo apresenta o estado da arte para a tecnologia utilizada na preparação do poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila) e sua utilização como estabilizante polimérico nas reações de polimerização em emulsão e miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o VEOVA-9. Também são apresentadas algumas generalidades da polimerização em emulsão e em miniemulsão e os mecanismos de nucleação de partículas, propostos na literatura.

Capítulo 2: Este capítulo apresenta as metodologias utilizadas na síntese e na caracterização do poli(álcool vinílico), do poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila) e dos látices de poli(acetato de vinila-*co*-neononanoato de vinila), obtidos via polimerização em emulsão e em miniemulsão.

Capítulo 3: Este capítulo mostra os resultados obtidos nas sínteses dos PVA's com 88 e 98 % de hidrólise (PVA88 e PVA98) e dos PVA-VV's com 94 e 98% de hidrólise. Os parâmetros relacionados ao grau de hidrólise, a cristalinidade, solubilidade em água, viscosidade e tensão superficial dos novos estabilizantes poliméricos (PVA-VV's) foram estudados e comparados com os estabilizantes poliméricos de referência (PVA's).

Capítulo 4: Este capítulo mostra os resultados obtidos no estudo do efeito dos estabilizantes poliméricos (PVA's e PVA-VV's) na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9), em processo batelada. O efeito dos estabilizantes no diâmetro médio das gotas e na estabilidade das miniemulsões é

discutido neste capítulo. As diferenças nas velocidades de consumo dos monômeros são justificadas com os valores de diâmetro e de número de partículas, e relacionadas ao tipo de estabilizante polimérico utilizado. A distribuição do PVA e do PVA-VV entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (adsorvido/enxertado) foi determinada e correlacionada com a estabilidade coloidal dos látices.

Capítulo 5: Este capítulo mostra o efeito da concentração de PVA-VV94 como estabilizante polimérico na polimerização em miniemulsão e em emulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada. Foram utilizados dois tipos de iniciadores, o persulfato de amônio (APS) e o hidroperóxido de *t*-butila (TBHP), com o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS). O efeito da concentração de PVA-VV94 na conversão global, no diâmetro médio das partículas, no número de partículas, assim como, na estabilidade coloidal e na viscosidade dos látices foi estudado. A distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (adsorvido/enxertado) também foi correlacionada com a viscosidade e a estabilidade coloidal dos látices.

Capítulo 6: Neste capítulo foi estudado o efeito do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo, utilizando o PVA-VV94 como estabilizante polimérico. O efeito do tipo de iniciador na conversão global, no diâmetro médio das partículas e no número de partículas foi estudado. A distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (adsorvido/enxertado) foi determinada e correlacionada com a viscosidade e a estabilidade coloidal dos produtos obtidos.

O trabalho é finalizado com as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo na qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua, normalmente a água pela adição de um surfatante e são polimerizados por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador solúvel ou parcialmente solúvel na fase contínua. O produto da polimerização em emulsão é uma dispersão estável de um polímero em um meio essencialmente aquoso que recebe o nome de látex (CHERN, 2006).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão é a possibilidade de obter látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanhos de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes, etc.) como polímeros com diferentes propriedades (composição, microestrutura, distribuição de massa molar, grau de cristalinidade, entre outros). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante e muito utilizada para obtenção de polímeros via radical livre e quando comparada com os outros métodos de polimerização, apresenta ainda as seguintes vantagens (ELISEEVA, 1981; GILBERT, 1995; SANTOS, 1996):

- O problema de transferência de calor durante a reação é minimizado devido à utilização de água como fase contínua;
- Fatores ambientais ligados à ausência de solventes orgânicos;
- O produto final da reação é um líquido;
- Permite obter polímeros com massa molecular elevada a uma velocidade relativamente alta, quando comparada com as outras técnicas.

1.1.1. Breve histórico sobre a polimerização em emulsão

Os primeiros trabalhos sobre polimerização em emulsão surgiram durante a Primeira Guerra Mundial na tentativa de substituir a borracha natural pela borracha sintética. Comercialmente, o uso da polimerização em emulsão em larga escala teve início nos Estados Unidos durante a Segunda Guerra Mundial com a produção da borracha sintética de (estireno-butadieno, devido à falta de borracha natural. Em 1947, a teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão de monômeros hidrofóbicos (estireno), em sistema batelada foi proposta por Harkins (1947). Os primeiros trabalhos relatando a utilização de monômeros hidrofóbicos foram realizados em 1948 (SMITH; EWART, 1948; SMITH, 1948). Uma solução geral da equação teórica proposta por Smith e Ewart foi obtida em 1957 e 1965 (STOCKMAYER, 1957; O'TOOLE, 1965). Diversos autores contribuíram para o melhor entendimento da teoria proposta por Smith e Ewart (GARDON, 1968a; GARDON, 1968b; GARDON, 1968c; GILBERT, 1974; UGELSTAD; HANSEN, 1979; GILBERT, 1995). Estes trabalhos permitiram melhorar os processos de polimerização em emulsão, a morfologia das partículas e a estabilidade dos látices. Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados relatando a evolução da polimerização em emulsão (GILBERT, 1995; LOVEL, 1997; FITCH, 1997; GAO; PENLIDIS, 2002; ASUA, 2002; CHERN, 2006).

1.1.2. Mecanismo de formação das partículas

O mecanismo da polimerização em emulsão é bem conhecido para monômeros hidrofóbicos e hidrofílicos tais como o estireno e o acetato de vinila. O estudo da polimerização em emulsão dos monômeros hidrofílicos (solubilidade em água maior que 1% v/v) como o acetato de vinila (VAc) e a acrilonitrila, mostra que, aparentemente esses

monômeros possuem um comportamento diferente daquele proposto pela teoria clássica de Smith e Ewart (LISSANT, 1974; SMITH; EWART, 1948). Na presença de monômeros hidrofóbicos, três fases podem estar simultaneamente presentes durante a polimerização em emulsão: a fase aquosa (contendo iniciador, emulsificante, micelas e monômero dissolvido), gotas de monômero dispersas na fase aquosa e estabilizadas pelo emulsificante e partículas de látex (contendo polímero e monômero) estabilizadas por um emulsificante (GILBERT, 1995). Geralmente, neste caso, obtêm-se partículas menores e por conseqüência, um número maior de partículas. Os autores atribuem esse comportamento ao mecanismo de nucleação homogênea que está diretamente relacionado com a solubilidade dos monômeros em água (FITCH; TSAI, 1971; FITCH, 1973).

Para monômeros muito solúveis em água e em certas condições de processo, observa-se ao longo das reações de polimerização a formação de partículas secundárias. Estas partículas seriam formadas pela polimerização do monômero na fase aquosa seguida da coagulação dos oligômeros formados até sua estabilização na forma de novas partículas poliméricas. Este mecanismo é mais conhecido como o mecanismo de nucleação coagulativa, que é uma extensão do mecanismo de nucleação homogênea (FITCH; TSAI, 1971; GILBERT, 1995; GOODALL et al., 1977).

1.1.2.1. Teoria da nucleação micelar ou heterogênea

A teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é aquela baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água, desenvolvida por Harkins (1947). A nucleação micelar é predominante quando a concentração de emulsificante está acima da concentração micelar crítica (CMC) e quando os radicais primários formados na fase aquosa ou

oligoradicaís entram nas micelas (SALDIVAR et al., 1998; HERRERA-ORDONEZ; OLAYO, 2000, 2001). Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua constituída de gotas de monômeros atuando como reservatório, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (GARDON, 1968a; GARDON, 1968b). As figuras 1.1 - 1.3 mostram alguns detalhes qualitativos destes intervalos durante a polimerização em emulsão.

Intervalo I: Nucleação das partículas

O intervalo I é uma fase transitória e rápida, onde as pequenas partículas formadas são rapidamente inchadas pelo monômero. Este intervalo corresponde ao início da polimerização em emulsão e é conhecido como a etapa de nucleação das partículas. Nesta etapa, a conversão geralmente está em torno de 2 a 10 % e o sistema apresenta enormes mudanças. Neste intervalo, ocorre à nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas aumenta nesta etapa e se mantém constante durante as etapas seguintes. A figura 1.1 mostra um esquema ilustrativo desta etapa.

Figura 1.1. Esquema representativo do intervalo da nucleação das partículas em uma polimerização em emulsão.

Intervalo II: Crescimento das partículas

Nesta fase, geralmente a conversão está em torno de 10 a 40% e a velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente. O tamanho das partículas aumenta enquanto que as gotas de monômero diminuem. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A transição entre o intervalo II e o intervalo III, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá à transição do intervalo II para o intervalo III. A figura 1.2 apresenta um esquema ilustrativo desta etapa.

Figura 1.2. Esquema representativo do intervalo de crescimento das partículas durante a polimerização em emulsão.

Intervalo III: Etapa final de polimerização

Uma vez que o sistema é constituído exclusivamente de partículas de polímero inchadas pelo monômero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente devido ao desaparecimento do monômero dentro das partículas (Figura 1.3). Nesta etapa pode ser observado o efeito gel resultando em um aumento da viscosidade. O efeito gel ocorre dentro

das partículas de polímero a altas conversões através de uma redução significativa da mobilidade dos radicais livres, que é controlado por um mecanismo de difusão (TROMMSDORFF et al., 1948).

Figura 1.3. Esquema representativo da etapa final da polimerização em emulsão.

1.1.2.2. Teoria da nucleação homogênea

De acordo com a teoria proposta por Fitch e Tsai (1971), a nucleação homogênea ocorre pela precipitação de oligoradicaís com grau de polimerização crítico (j_{crit}), formados na fase aquosa, sobre eles mesmos. Estes oligoradicaís são moléculas anfóteras (hidrofílica e hidrofóbica) com propriedades semelhantes às dos tensoativos ou emulsificantes. Segundo esta teoria, a nucleação termina quando uma quantidade suficiente de partículas de látex é formada, ocorrendo preferencialmente a adsorção de qualquer nova molécula anfótera formada durante a reação (HANSEN; UGELSTAD, 1978).

1.1.2.3. Teoria da nucleação coagulativa

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea proposta por Fitch e Tsai (1971). A análise quantitativa desta teoria foi proposta por Feeney et al., (1984) e Gilbert et al.(1987). De acordo com esta teoria, são formadas inicialmente partículas precursoras primárias pela precipitação dos oligoradicaís com grau de polimerização crítico (j_{crit}). Estas espécies inicialmente formadas são instáveis e por esta razão, coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal, sendo então chamadas de partículas maduras. Dois tipos de partículas precursoras são formadas neste mecanismo: as partículas primárias formadas pela nucleação homogênea e as secundárias, que correspondem à agregação de duas ou mais partículas precursoras primárias. O crescimento das partículas precursoras ocorre através da entrada de monômeros, apresentando uma velocidade muito inferior a que ocorre com as partículas maduras. Neste caso, o inchamento das partículas precursoras pelos monômeros é menos acentuado que o inchamento das partículas maduras. Esse inchamento é uma consequência do pequeno tamanho (≈ 5 nm) e da grande relação superfície/volume das partículas precursoras.

A produção das partículas precursoras é um fator importante no mecanismo da nucleação coagulativa. Como as partículas maduras são geradas por coagulação e crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade de formação das partículas precursoras aumenta progressivamente com o passar do tempo. A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um número suficiente de partículas maduras formadas é capaz de absorver todas as espécies oligoméricas e todas as partículas precursoras. Dessa forma as partículas precursoras não terão tempo de coagular, crescer e formar novas partículas. Quando o sistema atinge esse estágio, os radicais livres na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerar novas partículas (GILBERT, 1995).

1.2. Polimerização em miniemulsão

Um sistema de polimerização que está sendo efetivamente estudado para a produção de látices é a polimerização em miniemulsão. Este sistema consiste em pequenas gotas de monômeros estabilizadas em água através da adição de emulsificantes e de co-estabilizantes (agentes hidrofóbicos), usualmente álcoois graxos, alcanos de cadeia longa, polímeros e até mesmo monômeros extremamente insolúveis em água, que são homogeneizados para obtenção de miniemulsões estáveis, com diâmetros que variam entre 50 - 500 nm (SUDOL; EL-AASSER, 1997; LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

Uma das principais diferenças entre a polimerização em emulsão e a polimerização em miniemulsão está na etapa de nucleação das partículas. Na polimerização em emulsão, a formação das partículas ocorre em dois locais prováveis: nas micelas (nucleação micelar) e na fase aquosa (nucleação homogênea). Já na polimerização em miniemulsão o sistema é constituído exclusivamente por gotas de monômero estabilizadas por surfatantes e um agente hidrofóbico, predominando o mecanismo de nucleação das gotas. Para um sistema ideal (nucleação de 100% das gotas) a polimerização se processa de forma isolada (sistema compartimentalizado), não ocorrendo transferência de monômero entre gotas e de gotas para partículas de látex, via difusão pela fase aquosa. Para monômeros hidrofóbicos, as gotas de monômero estabilizadas funcionam como “nanoreatores” na qual o meio contínuo (fase aquosa) seria utilizado para transporte de iniciadores, radicais oligoméricos e subprodutos (LANDFESTER, 2003, SCHORK, et al., 2005).

Considerando que a nucleação das gotas de monômero é o mecanismo predominante na polimerização em miniemulsão, esta técnica apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, como por exemplo: a incorporação de monômeros extremamente insolúveis em água (KITZMILLER et al., 1995; REIMERS; SCHORK, 1996;

SAMER; SCHORK, 1999; WU; SCHORK, 2000; BUNKER et al., 2003), a produção de látices mais estáveis para uma mesma concentração de surfatante (SCHORK et al., 2005), a obtenção de látices com alto teor de sólidos (AIZPURUA, et al., 2001; GRAILLAT; GUYOT, 2003; DO AMARAL, 2003; OUZINEB et al., 2005), melhor controle do diâmetro e do número de partículas durante a polimerização (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005) e a obtenção de materiais híbridos, do tipo orgânico/inorgânico (TIARKS et al., 2001; SUN, et al., 2004; CAUVIN et al., 2005; BOUTTI, et al., 2005; BON; COLVER, 2007; SCHMID et al., 2008; MORAES, et al., 2006, 2009, FAUCHEU et al. 2010) e orgânico/orgânico (TSAVALAS, 2003; BARRÈRE; LANDFESTER, 2003; JOWKAR-DERISS; KARLSSON, 2004; SCHORK et al., 2005; ZANETTI-RAMOS et al., 2006; RODRIGUES et al., 2007; MANEA et al., 2008; LÓPEZ et al., 2008).

1.2.1. Breve histórico sobre a polimerização em miniemulsão

O primeiro relato sobre a polimerização em miniemulsão ocorreu com a publicação do trabalho realizado por Ugelstad, et al., (1973). Neste estudo pioneiro sobre a polimerização em miniemulsão do estireno (STy), os autores demonstraram que através da dispersão do monômero no meio reacional na forma de pequenas gotas estáveis ($< 1\mu\text{m}$), a área superficial destas gotas aumentava drasticamente e com isto, poderiam competir efetivamente para a captura dos radicais livres. Com base nestas observações, os autores concluíram que as gotas de monômero é o local predominante para a nucleação das partículas. A idéia surgiu durante uma reunião entre o Prof. John Ugelstad e o Prof. John Vanderhoff na Universidade de Lehigh, onde estava sendo discutida a possibilidade de obtenção de látices via nucleação das gotas (SCHORK et al., 2005). Evidências que apóiam este mecanismo foram relatadas por diversos autores no estudo da polimerização em miniemulsão para diferentes monômeros

(estireno, acrilato de *n*-butila e VAc, etc.,) (UGELSTAD et al., 1974; DELGADO et al., 1989; AIZPURUA et al., 2000). Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados sobre este processo, relativamente novo, de polimerização em miniemulsão (SAMER, SCHORK 1999; WU, SCHORK, 2001; ANDERSON et al., 2002; do AMARAL, 2003; KIM et al., 2003, 2004a; 2004b; RUSSUM et al., 2005; SCHORK et al., 2005; AUTRAN et al., 2007, SCHORK; GUO, 2008; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008, 2009; ROMIO et al., 2009), merecendo destaque para os seguintes artigos de revisão: ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; SCHORK et al., 2005.; LANDFESTER, 2006; DURAND; MARIE, 2009.

1.2.2. Preparação das miniemulsões

Existem diferentes metodologias para a preparação de miniemulsões descritas na literatura por diversos autores (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; WU, SCHORK, 2000). Na maioria dos trabalhos, a preparação das miniemulsões é dividida basicamente em duas etapas fundamentais. Na primeira etapa, pequenas gotas de monômero (50-500 nm) são formadas através da emulsificação da fase dispersa (monômeros e co-estabilizante) e da fase contínua (água, surfatante), utilizando diferentes equipamentos de dispersão ou homogeneização para alcançar um estado estacionário, obtido pelo equilíbrio entre a taxa de rompimento e coalescência da gotas da miniemulsão (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001). Na segunda etapa, as gotas formadas após o processo de homogeneização (miniemulsão) são polimerizadas sem que ocorram mudanças nas suas características iniciais. A figura 1.4 ilustra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

Figura 1.4. Esquema ilustrativo do princípio da polimerização em miniemulsão. (adaptado de LANDFESTER, 2003).

O processo de homogeneização é uma etapa fundamental para obter gotas pequenas (50-500 nm) e distribuídas de maneira homogênea no sistema (LANDFESTER, 2002). A homogeneização mecânica inclui dois principais mecanismos: o primeiro consiste na deformação e no rompimento das gotas, aumentando assim a área de superfície específica da emulsão e o segundo, consiste na estabilização das interfaces formadas através da adição do surfatante (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

Diversos equipamentos já foram utilizados para homogeneização de miniemulsões. A maioria destes equipamentos está disponível comercialmente para emulsificação em escala de laboratório, piloto e em alguns casos, em escala semi-industrial. Os sistemas mais utilizados são dispersores de alta velocidade do tipo “omni” ou o “Ultra-turrax (ABISMAIL et al., 1999; GRAILLAT; GUYOT, 2003; ZANETI-RAMOS et al., 2006, 2008), ultra-som (LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; KIM et al., 2004; MORAES et al., 2006, 2009), misturadores estáticos (OUZINEB et al., 2006; EL-JABY et al., 2007) e diferentes tipos de homogeneizadores de alta pressão do tipo Manton-Gaulin (ASUA, 2002; DO AMARAL, ASUA, 2004; MANEA et al., 2008, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b, LÓPEZ et al., 2008).

Nos dispersores de alta velocidade tais como o “omni” ou o “Ultra-turrax” a energia transferida através desta técnica não é suficiente para obter gotas estáveis com menores tamanhos e distribuídas de forma homogênea devido às limitações destes equipamentos (ABISMAIL et al., 1999; OUZINEB et al., 2006).

A emulsificação via ultra-som, é um dispositivo de dispersão de alta potência, onde as gotas são formadas através de oscilações instáveis na interface líquido-líquido, promovidas por ondas sonoras (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). Durante a sonificação, as gotas de monômero mudam de tamanho muito rápido ao longo do tempo, até que seja atingido um pseudo-estado estacionário. Neste estágio, o tamanho das gotas de monômero não sofre variações em função da quantidade de energia mecânica aplicada. No início da homogeneização, o diâmetro das gotas é muito elevado, mas através da constante fusão e do processo de cisalhamento (fissão), o diâmetro das gotas diminui até atingir um estado estacionário. Atualmente, o ultra-som é utilizado especialmente para a homogeneização de quantidades pequenas, enquanto que os misturadores estáticos e os homogeneizadores de alta pressão são favoráveis para a emulsificação de quantidades maiores, para trabalhos em escala piloto e semi-industrial (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; OUZINEB et al., 2006). No entanto, a combinação entre ultra-som e homogeneizador de alta pressão foi utilizado por Rodrigues et al., (2007) com o objetivo de obter miniemulsões mais estáveis e com menor diâmetro de gotas.

Os homogeneizadores de alta pressão consistem basicamente em uma bomba de pistões com deslocamento positivo, onde a pressão do sistema é controlada por uma válvula que restringe a passagem do líquido (pré-emulsão) através de um orifício pressurizado. As principais diferenças entre os homogeneizadores de alta pressão existentes no mercado estão na geometria do equipamento, no volume de homogeneização e na tecnologia envolvida no sistema de pistões e de válvulas (FLOURY et al., 2004). A figura 1.5 ilustra o funcionamento de um homogeneizador de alta pressão, do tipo Manton-Gaulin.

Figura 1.5. Esquema ilustrativo da válvula de um homogeneizador de alta pressão, do tipo Manton-Gaulin. (adaptado de Art peças^{})**

Nos homogeneizadores de alta pressão, o líquido (pré-emulsão) é adicionado em um recipiente de alimentação e bombeado com baixa velocidade. Com o fechamento da válvula, há uma redução da área de passagem do líquido, aumentando desta forma a pressão do sistema. O produto passa por um orifício na ordem de milímetros chocando-se com velocidade extremamente elevada (200 - 300 m/s) com o dispositivo de impacto em volta da válvula (FLOURY et al., 2004). Através da queda brusca de pressão e do impacto do líquido com as aletas, as partículas maiores fracionam-se em partículas menores. A uniformidade e o diâmetro das gotas e/ou das partículas podem ser ajustados através das variáveis: pressão, número de ciclos (passagem do líquido ou da pré-emulsão pela bomba) e concentração de surfatante.

Na entrada da válvula, diferentes regimes de escoamento estão presentes, onde as linhas de fluxo convergem produzindo cisalhamento e deformação. O decréscimo da velocidade do fluido é relativamente elevada após a saída da válvula, apresentando alta turbulência. Em equipamentos possuindo uma única válvula, a pressão de saída é baixa, podendo ocorrer cavitação no início da homogeneização. Já nos homogeneizadores de alta pressão possuindo duas válvulas em série, a cavitação ocorre em menor intensidade

^{**} Figura adaptada do site www.artpeças.com.br em 20 de Novembro de 2009.

(MANEA et al., 2008). De acordo com Asua (2002) a função da segunda válvula nos homogeneizadores de alta pressão do tipo Manton-Gaulin é para maximizar a intensidade de homogeneização (primeira válvula) e auxiliar a qualidade do produto homogeneizado (segunda válvula).

Vários trabalhos foram realizados mostrando que a utilização dos homogeneizadores de alta pressão é uma alternativa para produção de miniemulsões em escala semi-industrial (JEONG et al., 2002; ASUA, 2002; DO AMARAL; ASUA, 2004; RODRIGUEZ et al., 2007; MANEA et al., 2008, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008 e 2009). Dentre estes trabalhos, Manea, et al., (2008) estudaram os mecanismos envolvidos na homogeneização de miniemulsões híbridas (resina alquídica/metacrilato de metila/acrilato de *n*-butila), utilizando um homogeneizador de alta pressão (Manton-Gaulin). Neste estudo, foi observada uma redução do diâmetro médio das gotas com o aumento do número de ciclos de homogeneização. Rodriguez et al., (2007) utilizaram uma combinação entre ultra-som e homogeneizador de alta pressão (Manton-Gaulin) para preparar miniemulsões híbridas (orgânica/orgânica) compostas por metacrilato de metila/acrilato de *n*-butila e polidimetilsiloxano. Para diferentes concentrações de polidimetilsiloxano os autores utilizaram 20 minutos de ultra-som e diferentes ciclos de homogeneização (4 a 14 ciclos). Bohórquez e Asua (2008a,b) utilizaram um homogeneizador de alta pressão para preparar miniemulsões estáveis compostas por VAc/VEOVA-10 na presença de PVA com 88% de hidrólise. Os autores utilizaram 15 ciclos de homogeneização e pressões de 48,2 e 7,2 MPa na primeira e na segunda válvula respectivamente, para obter miniemulsões estáveis e com diâmetros de gotas com diversos tamanhos.

1.2.3. Estabilidade das miniemulsões

Na polimerização em miniemulsão, a nucleação ocorre nas gotas de monômero estabilizadas pelo surfatante sem que ocorra nucleação secundária ou transporte de massa das gotas para a fase aquosa. Este é o princípio básico da técnica de polimerização em miniemulsão, onde as gotas de monômero funcionam como “nanoreatores”. A preservação do número de gotas estabilizadas/partículas e a distribuição de tamanhos de partícula é o principal desafio nesta técnica (UGELSTAD et al., 1973; DELGADO et al., 1986; REIMERS; SCHORK, 1996; FITCH, 1997; RODRIGUES; SCHORK, 1997; LANDFESTER, 2002; SOOD et al., 2008).

A degradação das gotas pode ocorrer via dois mecanismos diferentes: i) coalescência das gotas, e ii) degradação difusional (“Ostwald ripening”). Este fenômeno de degradação altera o número e o diâmetro médio das gotas e/ou partículas (Figura 1.6). A coalescência ocorre quando duas gotas se aproximam o suficiente para formar uma única gota maior. A degradação difusional ou molecular ocorre quando a diferença de pressão resulta em um fluxo de moléculas de monômero das gotas menores para as gotas maiores, originando assim gotas com maiores diâmetros. A energia superficial das gotas pequenas é maior que nas gotas grandes, conseqüentemente as moléculas de monômero das gotas menores entram então nas gotas maiores. Se as gotas não forem estabilizadas contra a degradação difusional, as maiores tendem a crescer em função do desaparecimento das gotas menores, aumentando desta forma o diâmetro médio das gotas (NARSIMHAN; GOEL, 1999).

Figura 1.6. Representação dos mecanismos presentes na degradação das miniemulsões (adaptado de DO AMARAL, 2003).

As gotas de monômero são estabilizadas contra degradação difusional através da utilização de um agente hidrofóbico, geralmente álcoois graxos e alcanos de cadeias longas, monômeros altamente hidrofóbicos e polímeros de baixa massa molar em conjunto com surfatantes. Os surfatantes em concentrações apropriadas conferem estabilidade eletrostática ou estérica às gotas evitando assim a degradação por coalescência (HIGUCHI; MIRSA, 1962; FITCH, 1997; ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; SOOD, 2008).

A principal função de um agente hidrofóbico é limitar a difusão do monômero, formando uma barreira na superfície das gotas através da combinação com o surfatante, prevenindo a difusão das gotas menores para as maiores e gerando assim uma pressão osmótica dentro das gotas de monômero (LANDFESTER et al., 1999). De acordo com Ostwald[†] (1901 apud LANDFESTER, 2003), mesmo quando o surfatante proporciona suficiente estabilidade coloidal às gotas, diferentes tamanhos de gotas geram conseqüentes diferenças de pressão nas mesmas (pressão de Laplace), a qual é maior nas gotas menores. A

[†] OSTWALD, W. Z. *Phys. Chemistry*. 1901, 37, 385.

pressão de Laplace representa a pressão do sistema sobre as gotas, que é influenciada pela tensão interfacial, determinada pelo tipo e quantidade de surfatante adicionado e pelo raio da gota.

A utilização do agente hidrofóbico reduz a pressão de vapor do monômero, auxiliando na estabilidade das gotas. No caso de sistemas formados puramente por gotas de monômero, as gotas menores terão uma pressão de vapor ligeiramente mais alta que as gotas maiores. Para que o sistema formado pelas gotas de monômero alcance o equilíbrio, o sistema manterá as gotas menores e consumirá as gotas maiores. Este fato causará um aumento da fração molar do agente hidrofóbico nas gotas menores e uma diminuição nas gotas maiores. Assim, as gotas menores terão sua pressão osmótica reduzida comparada com a pressão das gotas maiores (DAVIS et al., 1981).

A eficiência do agente hidrofóbico está relacionada com a sua solubilidade em água e sua massa molar, ou seja, a estabilidade da miniemulsão aumenta com o aumento da hidrofobicidade da molécula e com a sua massa molar (REIMERS; SCHORK, 1996). Neste caso, diferentes agentes hidrofóbicos podem ser utilizados para estabilizar as miniemulsões, como por exemplo, alcanos de cadeias longas como o hexadecano (DELGADO et al., 1986; WU; SCHORK, 2000; JENG et al., 2006) e álcoois graxos como o álcool cetílico (UGELSTAD et al., 1973; BROUWER et al., 1986). Também foram utilizados polímeros pré-formados (WANG; SCHORK, 1994; AIZPURUA et al., 2000; PARK; KIM, 2005), monômeros hidrofóbicos (CHERN; CHEN, 1997; SCHORK et al., 1999; CHERN; CHANG, 2002; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008), agentes de transferência de cadeia (MOURAN et al., 1996; WANG et al., 1997, SCHORK et al., 1999) e iniciadores hidrofóbicos (ALDUNCIN et al., 1994; REIMERS; SCHORK, 1997). Outros aditivos utilizados para evitar a degradação difusional podem ser encontrados nos trabalhos publicados por diversos autores (LANDFESTER, 2001; ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

1.2.4. Surfatantes e estabilizantes poliméricos

A estabilidade das gotas depende do seu tamanho, da sua polidispersão, da solubilidade dos monômeros na fase contínua, do tipo e da quantidade de surfatante, dentre outros fatores. A maioria dos trabalhos publicados sobre a técnica de polimerização em miniemulsão faz referência à utilização de surfatantes aniônicos (REIMERS e SCHORK, 1996; LANDFESTER et. al., 1999; ANDERSON et.al., 2002), catiônicos (CHOU; EL-AASSER, 1980; LANDFESTER et. al., 1999; BRADLEY et al., 2002), não iônicos (CHERN; LIOU, 1999; WU; SCHORK, 2001; BATHFIELD et al., 2005; ROMIO, 2007) e estabilizantes poliméricos (WANG; SCHORK, 1994; KIM et al., 2003, 2004a; LIM; CHEN, 2000, BOHÒRQUEZ; ASSUA, 2008a,b; DURAND; MARIE, 2009).

A utilização de surfatantes e estabilizantes poliméricos na polimerização em miniemulsão além de diminuir a difusão do monômero, são responsáveis pela estabilidade coloidal que normalmente é controlada pelo tipo e quantidade de surfatante e estabilizante polimérico utilizados. No processo de polimerização em miniemulsão, o tamanho das gotas após o processo de homogeneização, depende diretamente da quantidade de surfatante utilizado (MORAES, 2007). Uma parte da área superficial das gotas deve ser recoberta por moléculas de surfatante para que tenha uma eficiente estabilização contra processos de coalescência, sem que ocorra formação de micelas. Neste caso, a cobertura superficial crítica (CSC) depende do tamanho da partícula, sendo que quanto menor o tamanho das partículas, maior a CSC requerida para estabilização (LANDFESTER et al., 1999). Isto ocorre em função da grande área superficial das gotas, fazendo com que grande parte do surfatante e/ou estabilizante polimérico fique adsorvida nas gotas, restando pouco surfatante e/ou estabilizante polimérico livre para formar micelas.

O efeito do tipo de surfatante (aniônico/, SLS e não-iônico/PEO etoxilado) na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila foi estudado por Wu e Schork (2001). As miniemulsões foram preparadas via ultra-som, na presença de HD como co-estabilizante. Os autores observaram diâmetros maiores e como consequência um menor número de partículas para os látices obtidos na presença do surfatante não-iônico, quando comparado com o diâmetro e o número de partículas obtidas com o surfatante aniônico. Estes resultados foram justificados em função dos diferentes mecanismos de polimerização envolvidos para os dois surfatantes e do grau de etoxilação do surfatante não-iônico (23 moles de óxido de etileno), contribuindo para a diferença de diâmetro observada.

1.2.5. Monômeros hidrofóbicos

Na polimerização em emulsão envolvendo monômeros muito hidrofóbicos se faz necessária a utilização de uma maior concentração de surfatante para estabilizar o sistema, além de um tempo maior de polimerização para obter altas conversões (BUNKER et al., 2003). Isto ocorre devido à baixa capacidade de crescimento e difusão dos radicais oligoméricos da fase aquosa para as gotas de monômero ou partículas de polímero em crescimento (BILAC, 2000; SCHORK; BACK, 2004).

Nas reações onde se deseja incorporar monômeros extremamente hidrofóbicos à cadeia polimérica para obter propriedades diferenciadas, além de um melhor controle da distribuição de tamanhos de partículas, se faz necessário o uso da técnica de polimerização em miniemulsão. Alguns trabalhos foram realizados utilizando-se a técnica de polimerização em miniemulsão para entender o efeito da incorporação dos monômeros com baixa solubilidade em água, como por exemplo, o neo-decanoato de vinila (WU et al., 2002), hexanoato de vinila, estearato de vinila, decanoato de vinila, (REIMERS; SCHORK, 1996), acrilato de 2-

etil hexila (SAMER; SCHORK, 1999), 2-etil-hexanoato de vinila (REIMERS; SCHORK, 1996; KITZMILLER et al., 1995), dioctil maleato (WU; SCHORK, 2000). A tabela 1.1 mostra a solubilidade em água dos principais monômeros utilizados em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão.

Tabela 1.1. Solubilidade em água dos principais monômeros utilizados em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão, obtidos a 60°C por CHAI et al., 2005.

Monômeros	Solubilidade (% m)	Solubilidade (% molar)
Acrilonitrila	10,32	3,18
Acetato de vinila	4,27	0,924
Metacrilato de metila	2,25	0,419
Acrilato de etila	2,13	0,389
Acrilato de butila	0,338	0,0476
Estireno	0,237	0,0410
Estearil metacrilato	0,0473	0,00252
Divinil benzeno	0,0173	0,00239
Acrilato de 2-etil hexila	0,0164	0,0160
neo-decanoato de vinila	0,00361	0,000328
Lauril metacrilato	insolúvel	insolúvel
Dioctil maleato	insolúvel	insolúvel

Kitzmiller et al., (1995) estudaram a cinética de copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o 2-etil hexanoato de vinila. Os autores observaram baixas conversões para a polimerização conduzida em emulsão quando comparado com os resultados obtidos através da polimerização em miniemulsão. Estes resultados foram justificados pela baixa solubilidade em água do 2-etil hexanoato de vinila, resultando em baixa difusão deste comonômero quando comparado com o VAc.

A influência do tipo de processo (batelada e semi-contínuo) na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o dioctil maleato, na presença do SLS e do hexadecano como agente hidrofóbico foi estudada por Wu e Schork, (2000). As miniemulsões foram preparadas via ultra-som, utilizando HD como co-estabilizante. Os autores observaram um aumento do número de partículas com o aumento da conversão para os dois sistemas

estudados (emulsão e miniemulsão). O aumento do número de partículas foi justificado em função da ocorrência do mecanismo de nucleação homogênea para ambos os casos em processo batelada. Este aumento do número de partículas e como consequência a redução do diâmetro de partícula foram justificados em função do baixo fluxo de radicais nas gotas/partículas, onde certa fração das gotas não foi nucleada servindo de reservatório de monômero. Neste caso (polimerização em miniemulsão), o monômero VAc foi transportado via difusão das gotas que não foram nucleadas, gerando novas partículas através do mecanismo de nucleação micelar.

A copolimerização em miniemulsão do vinil versatato (VEOVA-10) com o VAc em processos batelada e semi-contínuo foi estudada por Wu et al., (2002), utilizando como surfatante o SLS e como co-estabilizante o hexadecano. As miniemulsões foram preparadas via ultra-som. Para as reações conduzidas em processo semi-contínuo, os autores observaram que a taxa de adição da miniemulsão influenciava na cinética da copolimerização, porém tinha pouca ou nenhuma influência na composição do copolímero. Para as polimerizações realizadas em processo batelada os autores trabalharam com duas situações diferentes: na primeira situação, os monômeros VAc/VEOVA-10 foram homogeneizados juntos e na segunda situação, o VEOVA-10 adicionado sem homogeneização na miniemulsão contendo SLS, HD e apenas VAc. Os autores observaram a formação de uma dispersão com baixa estabilidade e pequenos diâmetros de partícula quando o VEOVA-10 foi adicionado sem homogeneização. Estes resultados foram justificados através da formação de partículas com menor diâmetro via nucleação micelar, ocorrendo a formação de um copolímero com diferentes composições, quando comparado com os resultados obtidos para o sistema VAc/VEOVA-10 homogeneizados juntos.

Neste trabalho de tese, foi realizado o estudo da copolimerização em miniemulsão do VAc com VEOVA-9 na presença do PVA e do PVA-VV. O monômero VEOVA-9 possui

baixa solubilidade em água (Tabela 1) e é similar ao VEOVA-10 utilizado por Wu, et al., (2002) e Bohórquez e Asua (2008a,b) com relação a solubilidade em água. A principal vantagem do monômero VEOVA- 9 é o valor da T_g (70°C) do homopolímero obtido em relação ao homopolímero obtido com o VEOVA-10 ($T_g = -3^\circ\text{C}$) (BRANDRUP et al., 1989; De BRUYN et al., 2002; DECOCQ et al., 2007). Esta característica proporciona a obtenção de adesivos com maior resistência de colagem do filme formado.

1.2.6. Iniciadores hidrofóbicos

Na polimerização em emulsão de monômeros com baixa solubilidade em água, a entrada de radicais nas micelas e nas partículas de polímero ocorre de fato quando o radical atinge um tamanho crítico, z , de acordo com o seguinte mecanismo: (MAXWELL, et al., 1991).

Onde:

k_d = coeficiente de velocidade de decomposição do iniciador (s^{-1});

k_p^i = coeficiente de velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa, proveniente da decomposição do iniciador, com os monômeros ($L\ mol^{-1}.s^{-1}$);

$k_{p,aq}^i$ = coeficiente de propagação na fase aquosa de um oligoradical com grau de polimerização “ i ” ($L\ mol^{-1}.s^{-1}$);

$k_{t,aq}$ = coeficiente de velocidade de terminação na fase aquosa ($L\ mol^{-1}.s^{-1}$);

ρ_i = coeficiente de velocidade de entrada dos radicais (s^{-1});

Na polimerização em emulsão e em miniemulsão quando se trabalha com monômeros possuindo baixa solubilidade em água, porém com iniciadores muito polares, tais como os persulfatos de sódio, potássio e amônio, os radicais monoméricos formados, a partir da decomposição destes iniciadores, adquirem características hidrofílicas, aumentando sua solubilidade em água e reduzindo a probabilidade de entrada nas partículas de polímero ou nas gotas de monômero (no caso da polimerização em miniemulsão). A entrada de um radical nas gotas de monômero ou nas partículas de polímero vai ocorrer de fato quando o radical oligomérico atingir um tamanho crítico de polimerização, conhecido como “ z ” que dependerá da característica de cada monômero. A velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa (k_p^i) é muito baixa e depende da solubilidade e da concentração do monômero nesta fase (GOICOECHEA; BARANDIARAN, 2006). Para monômeros possuindo baixa solubilidade em água, como por exemplo, o VEOVA-10 (0,0036g/100 g água, Tabela 1.1) que é muito menos solúvel em água quando comparado ao estireno (0,237g/100 g água, Tabela 1.1) ocorre um período de inibição nas reações de polimerização (SCHORK; BACK, 2004). Bruyn et al., (2002) mostraram que 1 ou 2 unidades monoméricas do VEOVA-10 são suficientes para

atingir o tamanho crítico (z) e entrar nas partículas de polímero, porém, a eficiência destes radicais oligoméricos para iniciar a polimerização é baixa em função da probabilidade de ocorrer terminação bi-molecular.

No processo de polimerização em miniemulsão, o diâmetro final das partículas deverá ser o mais próximo possível do diâmetro inicial das gotas de monômeros obtidas na etapa de miniemulsificação, sem que ocorra degradação das gotas e nucleação secundária. A nucleação secundária poderá ser evitada quando a miniemulsão estiver bem estabilizada contra a degradação difusional, impedindo a formação de polímeros com tamanho crítico (j_{crit}), naqueles casos em que são utilizados monômeros com maior solubilidade em água, ou ainda utilizando-se iniciadores mais apolares, que favorecem a formação de radicais na interface gotas de monômero e ou/partícula de polímero/água. Neste caso, e em certas condições de processo, o radical primário formado através da decomposição do iniciador hidrofóbico possui baixa afinidade com a fase contínua (água), os quais tendem a migrar rapidamente para as gotas de monômeros, aumentando com isto a velocidade de polimerização e reduzindo a possibilidade de ocorrer nucleação secundária (SCHROK et al., 2005).

Na polimerização em miniemulsão, devido ao grande número de gotas por unidade de volume, aumenta a probabilidade de ocorrer nucleação das gotas através da entrada de radicais primários ou oligoméricos nas gotas de monômero. No entanto, a etapa de inibição também pode existir quando se trabalha com monômeros muito pouco solúveis em água (SCHORK, BACK, 2004). Neste caso, iniciadores hidrofóbicos e sistemas redox são muito utilizados para minimizar o efeito de inibição causado pelos monômeros mais hidrofóbicos, aumentando velocidade de polimerização, reduzindo a degradação das gotas (Ostwald ripening) e conseqüentemente reduzindo a possibilidade de nucleação secundária (WANG et al., 1996; REIMERS; SCHORK, 1997; ALDUNCIN et al., 1994; BLYTHE et al., 1999; LUO; SCHORK, 2002; Du et al., 2002; KIM et al., 2004a; AUTRAN et al., 2007; EL-JABY et al.,

2007; CORTINA, 2007; ROMIO, 2007, PECK; ASUA, 2008; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b).

Nos sistemas de oxi-redução, independente da temperatura, os radicais são produzidos muito rapidamente e em maior número quando comparado com os sistemas térmicos (KPS, APS, etc.). As reações de oxi-redução correm via transferência de um elétron do agente oxidante (formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS), ácido ascórbico (AcAs), etc.) para o agente redutor (hidroperóxido de tércio butila (TBHP), peróxido benzoato de tércio butila (TBPB), hidroperóxido de cumila (CHP), etc.) formando os radicais na fase aquosa ou na interface água/gotas de monômero e/ou partículas de polímero (DA CUNHA et al., 2001, LAMB et al., 2005; CABALLERO et al., 2009).

Na literatura existe um grande debate com relação à eficiência dos iniciadores hidrofóbicos em produzir radicais com efetividade suficiente para a nucleação das gotas. Considerando que os radicais primários formados através da decomposição de um iniciador hidrofóbico estão nas gotas de monômero estabilizadas com o surfatante, a eficiência destes radicais poderá ser baixa, aumentando a probabilidade de ocorrer terminação bi-molecular em função do pequeno volume das gotas. Neste caso, a contribuição de um iniciador hidrofóbico na cinética de polimerização em miniemulsão é equivalente à utilização de um iniciador hidrossolúvel (AUTRAN et al., 2007).

BLYTHE et al., (1999) verificaram que a velocidade da polimerização em miniemulsão do estireno foi maior quando comparada com a velocidade da polimerização em emulsão utilizando um iniciador organo-solúvel (2,2-azo-bis 2-metilbutironitrila - AMBN). Neste mesmo trabalho, o aumento da velocidade de polimerização não foi verificado quando iniciadores hidrossolúveis foram utilizados. Estes resultados foram justificados em função do maior fluxo de radicais durante a polimerização em miniemulsão na presença de iniciadores organo-solúveis.

CHOI et al., (1985) estudaram a polimerização em miniemulsão do estireno utilizando um iniciador organo-solúvel (AIBN) com o objetivo de verificar a influência do iniciador no mecanismo de nucleação das partículas (nucleação das gotas e nucleação secundária). Os autores concluíram que o número de radicais nas gotas de monômero estabilizadas foi baixo, apresentando a mesma eficiência quando comparada com a polimerização iniciada na presença de um iniciador hidrossolúvel. No entanto, não foi observada a formação de novas partículas através do mecanismo de nucleação secundária.

EL-JABY et al., (2007) estudaram a influência de três iniciadores organo-solúveis (AIBN, peróxido de di-lauroíla - LPO e peróxido de benzoíla - BPO) na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila. Neste trabalho, foi observado que a velocidade de polimerização foi maior para a polimerização conduzida na presença do AIBN. Os autores justificaram estes resultados pela maior contribuição do AIBN na nucleação secundária, em função da maior solubilidade em água deste iniciador (0,04 g/100 g H₂O) (KIRK; OTHMER, 1978) em comparação com o BPO ($3,0 \times 10^{-4}$ g/100g H₂O) e o LPO ($2,0 \times 10^{-9}$ g/100g H₂O) (YALKOWSKY; BANERJEE, 1992), além da solubilidade em água do metacrilato de metila. Neste mesmo trabalho, foi observado que as polimerizações realizadas na presença do LPO e do BPO apresentaram o mesmo comportamento cinético, não sendo evidenciada a ocorrência de nucleação secundária, provavelmente devido a dificuldade para visualização das partículas formadas através das técnicas convencionas (LS, DLS) de análise do diâmetro das partículas.

WANG et al., (1996) estudaram a influência de um sistema de oxi-redução constituído por hidroperóxido de cumila (CHP) e sulfoxilato de sódio (SFS) na polimerização em miniemulsão do estireno. Neste trabalho, foi observado um aumento na velocidade de polimerização e um decréscimo das partículas formadas via nucleação homogênea. Estes resultados foram justificados em função da menor solubilidade em água do estireno, associada

à presença de um iniciador organo-solúvel que geram radicais dentro das gotas e na interface gota/água.

Anderson et al., (2002) utilizaram um sistema de oxi-redução constituído por peróxido de hidrogênio (HPO) e ácido ascórbico (AsAc) na polimerização em miniemulsão do estireno, com o objetivo de reduzir o período de nucleação das gotas e evitar a degradação das mesmas (Ostwald ripening). De acordo com os autores, a utilização deste sistema de oxi-redução foi eficiente para reduzir o período de nucleação, devido à maior concentração de radicais gerados no início da polimerização.

A utilização de um sistema oxi-redução também foi estudada na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila, utilizando um PVA como estabilizante polimérico (KIM et al., 2004). Neste trabalho, foi estudada a influência de sistemas de oxi-redução constituídos por HPO/AcAs e hidroperóxido de *t*ércio butila (TBHP)/sulfoxilato de sódio (SFS). Os autores observaram que a polimerização realizada na presença do par redox TBHP/SFS resultou em um alto fluxo de radicais, apresentando alta taxa de polimerização quando comparada com a polimerização realizada na presença do HPO/AcAs. Estes resultados foram justificados em função da solubilidade em água dos radicais formados através da decomposição do TBHP, o qual produz radicais dentro das gotas e na interface gota/água.

A influência do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-10, utilizando um PVA como estabilizante polimérico também foi estudada por Bohórquez e Asua (2008a,b). Trabalhando com quatro diferentes iniciadores, possuindo diferentes solubilidades em água (persulfato de potássio-KPS, peróxido de lauroíla-LPO, peróxido de benzoíla-BPO e hidroperóxido de *t*ércio butila/ácido ascórbico- TBHP/AsAc), os autores observaram uma menor velocidade de polimerização para as reações conduzidas na presença do BPO e do LPO, quando comparada com a velocidade das reações de

polimerização realizada na presença do KPS e do sistema redox (TBHP/AsAc). Os resultados obtidos para as polimerizações conduzidas na presença do LPO e do BPO foram justificados em função do baixo fluxo de radicais nas gotas de monômero e nas partículas de polímero, devido à menor solubilidade em água do BPO e do LPO, podendo ter ocorrido terminação bi-molecular. Neste mesmo trabalho, os autores verificaram que o sistema TBHP/AsAc foi o mais eficiente na nucleação das gotas dentre os quatro iniciadores utilizados, apresentando uma alta concentração de radicais gerados no início da polimerização, devido as diferenças de partição deste iniciador entre as fases orgânica e aquosa com os outros iniciadores utilizados.

1.3. Utilização de poli(álcool vinílico) como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético, produzido em larga escala através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila). Um dos primeiros processos de produção de PVA foi desenvolvido e patenteado na Alemanha em 1924 através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila), (HERMANN; HAEHNEL, 1924). Mais tarde, em 1926 foi produzido o primeiro lote em escala industrial do PVA possuindo diferentes graus de hidrólise e diferentes propriedades. Atualmente, são produzidos industrialmente diversos tipos de PVA, possuindo diferentes graus de hidrólise (GH) e diferentes graus de polimerização (GP) pela técnica de polimerização em solução do acetato de vinila, seguida da hidrólise alcalina do polímero formado. A figura 1.7 mostra um esquema da síntese de um PVA via hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).

Figura 1.7. Rota sintética para a síntese de um PVA através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).

O PVA é um polímero hidroxilado capaz de formar pontes de hidrogênio intra e intermolecular, apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas, propriedades de barreira a gases, resistência a solventes orgânicos, além de ser biodegradável e biocompatível (FINCH, 1992; RAGHAVAN, 1995). Devido à versatilidade do poli(álcool vinílico), ele é muito utilizado em diversas aplicações industriais e científicas, como por exemplo, na fabricação de fibras (SAKURADA, 1985), membranas (HASSAN; PEPPAS, 2000; SHANG; PENG, 2007), mantas (ZANG et al., 2005), filmes para embalagens (BLACKWELL, 1986; MARTEN, 1988), revestimento de papéis (FINCH, 1992) e como estabilizantes para reações de polimerização em suspensão (COUTINHO et al., 2000, RAMIREZ et al., 2006), em emulsão (FARMER, 1992; FINCH, 1992; NAKAMAE et al., 1999; PARK et al., 2001; SARAC et al., 2002; WU et al., 2004; CARRÀ et al., 2005) e em miniemulsão (KIM, 2003,

KIM et al., 2003; KIM et al 2004a,b; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a,b), principalmente quando o látex obtido é utilizado na fabricação de adesivos para diversas aplicações (WARSON, 1981, 2001). Atualmente, devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade o PVA tem sido muito utilizado na fabricação de nanofibras (GUERRINI et al., 2006, 2009), hidro-géis (HASSAN; PEPPAS, 2000; MANSUR et al., 2007), lentes de contato, componentes artificiais do organismo humano e sistemas de liberação de fármacos (LI et al., 1998; HASSAN; PEPPAS, 2000; NAGARA et al., 2001; ZENG et al., 2004).

A cristalinidade dos PVA's é uma propriedade importante que define suas características e aplicações. Os PVA's com alta cristalinidade são muito utilizados na produção de filmes, fibras e ainda como aditivos para adesivos (pós-polimerização). Já os PVA's possuindo baixa cristalinidade são muito utilizados como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em suspensão (FINCH, 1992; MORITANI e OKAYA, 1998). A cristalinidade do PVA depende principalmente da estrutura molecular, como por exemplo, da estereo especificidade, da presença de ramificações e da concentração de grupos acetil (COOCH_3) na cadeia polimérica (LYOO; HA, 1997; MANDELKERN, 2002).

A utilização do PVA em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão apresenta algumas vantagens quando comparada com a polimerização realizada na presença de surfatantes convencionais, como por exemplo, custo relativamente baixo, comportamento reológico diferenciado do látex, maior resistência à tração dos filmes formados e maior aderência sobre diferentes substratos (YUKI et al., 1991; FARMER, 1992; NAKAMAE et al., 1999; KIM et al., 2004). No entanto, a resistência à água do filme formado é desfavorecida quando comparada com o filme dos látices obtidos na presença de surfatantes (YUKI et al., 2000). Neste caso, a utilização de um PVA modificado com grupos hidrofóbicos é muito atraente do ponto de vista industrial e científico (NAKAMAE et al., 1999; KIM, 2003).

O PVA quando utilizado como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão fornece sítios para reações de transferência de cadeia via abstração de hidrogênio, promovendo estabilidade coloidal através da enxertia das cadeias do PVA nas partículas de polímero. A presença do grupo acetila (COOCH_3) favorece a adsorção e/ou a enxertia nas partículas de polímero, enquanto que os grupos hidroxila (OH) promovem a estabilidade das partículas. As reações de enxertia do PVA durante a polimerização é influenciada pelo grau de hidrólise (MOTOHASHI; TOMITA, 1979), pela massa molecular, pelo tipo de iniciador utilizado (HAYASHI, 1988) e principalmente pela distribuição dos segmentos hidrofóbicos ao longo da cadeia do PVA (BUGADA; RUDIN, 1984; CRAIG, 1985; BUNDHLALL, 1999).

As reações de enxertia para um determinado PVA podem ocorrer efetivamente através da reação de transferência de cadeia ao PVA via abstração de hidrogênio que poderá estar na fase aquosa ou adsorvido na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, por radicais que também poderão estar presentes nestas duas fases do sistema. A abstração de hidrogênio pode ocorrer preferencialmente em três prováveis locais. Para um PVA com alto grau de hidrólise, ocorre preferencialmente abstração do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono (1), (2). Já para um PVA possuindo baixo ou médio grau de hidrólise, a abstração de átomos de hidrogênio do grupo acetila (3) ocorre preferencialmente e em maior proporção (MOTOHASHI; TOMITA, 1979; BRITTON et al., 1998). A figura 1.2 ilustra os três locais prováveis para a ocorrência de reações de abstração de átomos de hidrogênio da cadeia de um PVA, resultando na enxertia do estabilizante durante a reação de polimerização.

Figura 1.8. Esquema ilustrativo da reação de abstração de hidrogênio do PVA por um radical primário ou oligomérico em crescimento.

Budhlall et al., (2001) mostraram que as reações de transferência de cadeia ao PVA, seguida por enxertia ocorrem predominantemente na fase aquosa desde o início até o final das reações de polimerização em emulsão do VAc. Por outro lado, Kim (2003) mostrou que as reações de transferência de cadeia ao PVA, seguida por enxertia ocorrem preferencialmente no final das reações de polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila. Dunn (1981) mostrou uma série de evidências que suporta a hipótese de que a enxertia de um PVA na superfície das partículas de polímero ocorre preferencialmente frente à simples adsorção física na superfície das mesmas. Estas reações de enxertia podem afetar a cinética das reações de polimerização, a estabilidade coloidal dos látices e as propriedades de aplicação (KIM, 2003). A utilização de um PVA possuindo alto grau de hidrólise (92-99%) como estabilizante polimérico em reações de polimerização em emulsão é limitada em função da baixa capacidade de ancoragem, resultando em emulsões

não só com baixa estabilidade coloidal, mas também com menor estabilidade mecânica. (NAKAMAE et al., 1999). A alta concentração de grupos hidroxila na cadeia do PVA parcialmente hidrolisado leva à formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares dificultando a emulsificação e a estabilização coloidal do sistema.

O PVA com alto grau de hidrólise (92-99 %) quando utilizado como estabilizante polimérico confere ao produto final elevada resistência à umidade e a temperatura, quando comparada com uma emulsão estabilizada com um PVA de 88 % de hidrólise. Geralmente, um PVA possuindo elevado grau de hidrólise é utilizado em conjunto com surfatantes (aniônicos e não-iônicos) durante a polimerização ou após a polimerização, conferindo propriedades reológicas e estabilidade coloidal. Neste caso, a síntese de PVA's modificados, os quais são caracterizados pela presença de grupos laterais hidrofóbicos na molécula se torna muito atraente para diversas aplicações industriais e científicas.

1.3.1. Poli(álcool vinílico) modificado

Derivados de PVA contendo grupos hidrofóbicos podem ser obtidos a partir da copolimerização do acetato de vinila com monômeros hidrofóbicos, via modificação química ou por ambos os métodos (ARANHA; LUCAS, 2001; QIAO et al., 2002). A introdução de diferentes monômeros funcionais e/ou monômeros hidrofóbicos na etapa de polimerização é mais atrativa industrialmente e tem sido muito estudada por diversos autores (OKAYA; IMAI, 1979; NAKAMAE et al., 1997; MORITANI; KAJITANI, 1997; MORITANI; YAMAUCHI, 1998a, 1998b; MORITANI; OKAYA, 1998; FUJIWARA et al., 2002; GHIM et al., 2003; JIKIHARA; FUJIWARA, 2006).

A obtenção de novos derivados de PVA através da copolimerização do acetato de vinila com o etileno, foi estudada por NAKAMAE et al., (1997). Os autores desenvolveram e patentearam um novo produto e processo de obtenção de um novo PVA através da

copolimerização do acetato de vinila com etileno, poli(etileno-*co*-álcool vinílico), o qual ficou conhecido como EVOH. Em outro trabalho realizado por Nakamae et al., (1999) os autores testaram a eficiência deste novo PVA possuindo 98,5% de hidrólise em reações de polimerização em emulsão do acetato de vinila e compararam os resultados com a polimerização realizada na presença de um PVA não modificado, possuindo o mesmo grau de hidrólise e a mesma massa molecular. De acordo com os autores, a utilização deste PVA modificado com etileno resultou em uma emulsão com maior diâmetro médio de partículas, maior estabilidade do látex, maior resistência à umidade do filme formado e conseqüentemente maior resistência de colagem.

Novos PVA's contendo grupos funcionais na cadeia polimérica foram obtidos via reações de copolimerização por diversos autores (OKAYA; IMAI, 1979; MORITANI; KAJITANI, 1997; MORITANI; YAMAUCHI, 1998a, 1998b; MORITANI; OKAYA, 1998; JIKIHARA et al., 2006). Moritani e Okaya (1998) estudaram a obtenção de novos PVA's através da polimerização em solução do acetato de vinila com a N-metilol acrilamida, N-metoximetil acrilamida e N-butoximetil acrilamida, seguido por hidrólise alcalina do polímero formado. Neste trabalho, foi verificado que os monômeros N-metoximetil acrilamida e N-butoximetil acrilamida podem ser utilizados na síntese de novos PVA's, enquanto que o monômero N-metilol acrilamida quando copolimerizado com o acetato de vinila, resulta na formação de polímero com reticulação, o qual não pode ser utilizado para produção de derivados do PVA.

A copolimerização em solução do acetato de vinila com monômeros carboxílicos, como por exemplo, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacônico e o ácido malêico, seguido por hidrólise alcalina (NaOH/metanol) do polímero formado para produção de novos PVA's foi estudada por Moritani e Kijitani (1997). Para os copolímeros obtidos com os ácidos acrílico e metacrílico foi observada a formação de γ -lactona e não de PVA como era esperado

(Figura 1.9). No entanto, os copolímeros obtidos na presença dos ácidos itacônico, fumárico e maleico resultaram na formação de diferentes derivados do PVA, possuindo diferentes graus de hidrólise (80-98 % mol), com características diferenciadas de aplicação (Figura 1.10). De acordo com os autores, foi possível obter uma nova classe de PVA utilizando os ácidos itacônico, fumárico e maleico para obter derivados de PVA possuindo baixo grau de hidrólise (< 80 % mol), os quais foram utilizados para diferentes aplicações industriais e científicas.

Figura 1.9. Rota sintética simplificada da copolimerização e hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-ácido acrílico). (adaptado de Moritani e Kijitani, 1997).

Figura 1.10. Rota sintética simplificada da copolimerização e hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-ácido itacônico). (Adaptado de Moritani e Kijitani 1997).

A influência de novos PVA's através da introdução e/ou enxerto de grupos apolares (ácido láurico e ácido esteárico) na cadeia do PVA foi estudada por Aranha e Lucas (2001). Como era esperada, a solubilidade em água dos PVA's através da introdução dos grupos hidrofóbicos (ácido láurico e ácido esteárico) diminuía com o aumento das unidades hidrofóbicas incorporadas na cadeia do polímero, porém não foi apresentada uma relação quantitativa entre a solubilidade e o aumento das unidades hidrofóbicas incorporadas na cadeia do PVA. Os autores verificaram que um maior número de segmentos hidrofóbicos curtos, distribuídos ao longo da cadeia do polímero, resulta no aumento da solubilidade em água do PVA, quando comparado com o PVA possuindo segmentos longos, presentes em menor quantidade.

A síntese de PVA's com alto grau de hidrólise (>92 %) pela técnica de copolimerização, geralmente leva a obtenção de produtos possuindo baixa solubilidade em água, porém com alta resistência do filme formado (WARSON, 1968). Neste caso, a escolha correta do monômero e a quantidade a ser utilizada na copolimerização com o acetato de vinila são fundamentais, principalmente para PVA's que serão utilizados como estabilizantes em reações de polimerização em emulsão ou miniemulsão.

Neste trabalho, o monômero neo-decanoato de vinila (VEOVA-10) foi escolhido para ser utilizado na síntese dos novos PVA's por apresentar excelente característica hidrofóbica (CHAI et al., 2005), boa compatibilidade com o acetato de vinila (WU et al., 2002), possuir resistência à hidrólise alcalina (SMITH et al., 1993), resistência a raios ultravioleta (WU et al., 2002; DECOCQ et al., 2007) e possuir a mesma razão de reatividade quando copolimerizado com o acetato de vinila ($r_{VAc} = 0,99$; $r_{veova-10} = 0,92$) (BRANDRUP et al., 1989; SMITH et al., 1993; De BRUYN et al., 2002).

O versatato de vinila é um monômero derivado do ácido versático e comercializado pela Hexion Specialty Chemicals com o nome comercial de VEOVATM. Este monômero é obtido através da reação catalítica do etileno com o ácido versático (neo-nonanóico ou neo-decanóico) possuindo 9 ou 10 átomos de carbono. Poucos trabalhos foram publicados relatando o uso destes monômeros em reações de copolimerização, para a obtenção de derivados de PVA, com características hidrofóbicas (WARSON 1968; OKAYA et al., 1992).

A figura 1.11 mostra o esquema da rota sintética utilizada na síntese dos PVA-VV's obtidos neste trabalho, através da copolimerização em solução do acetato de vinila com o VEOVA-10, seguida por hidrólise alcalina. Estes novos PVA-VV's foram utilizados como estabilizantes nas reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

Figura 1.11. Esquema simplificado da rota sintética utilizada na obtenção do poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) via hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila).

1.3.2. Polimerização em miniemulsão na presença de PVA

A possibilidade de obter látices com maior controle de distribuição de tamanho de partículas e com propriedades diferenciadas na presença de um PVA, em substituição aos surfatantes tradicionais, apesar de ser muito atraente, têm sido pouco estudada via polimerização em miniemulsão. Dentre os trabalhos encontrados na literatura merecem destaque os trabalhos realizados por Wang e Schork (1994), Kim (2003), Kim et al., (2003, 2004a, 2004b) e Bohórquez e Asua (2008a,b).

A influência da concentração de PVA's parcialmente hidrolisados (87- 88 %) foi estudada na polimerização em miniemulsão do acetato de vinila, utilizando hexadecano como co-estabilizante (WANG; SCHORK, 1994). Os autores monitoraram a condutividade do látex durante a polimerização e mostraram que o mecanismo de nucleação das gotas foi dominante quando o PVA foi utilizado em conjunto com o hexadecano. Os autores concluíram que era possível obter miniemulsões estáveis utilizando PVA como estabilizante polimérico e hexadecano como co-estabilizante. Foi observado ainda que o diâmetro das gotas obtidas na presença do PVA era maior quando comparado com o diâmetro das gotas na presença de um surfatante aniônico.

No trabalho realizado por Kim et. al., (2003) os autores estudaram o efeito da concentração de um PVA com 88% de hidrólise, na copolimerização em miniemulsão do metacrilato de metila com o acrilato de *n*-butila, utilizando hexadecano como hidrófobo. As miniemulsões foram preparadas via ultra-som, na presença de hexadecano como co-estabilizante. Os autores observaram um decréscimo exponencial no diâmetro das gotas e conseqüentemente do diâmetro das partículas de polímero com o aumento da concentração do PVA. Neste mesmo trabalho, os autores estudaram o efeito da concentração de PVA na estabilidade dos látices. Foi observada uma redução na concentração de coágulos formados

durante a polimerização em miniemulsão quando comparada com a polimerização em emulsão. Os autores justificaram estes resultados em função da concentração de PVA enxertado e adsorvido na superfície das partículas para o processo de polimerização em miniemulsão (KIM et al., 2004a), sugerindo que as reações de abstração de hidrogênio e enxerto ocorrem na interface gotas de monômero/água, aumentando a quantidade de PVA enxertado/adsorvido nas partículas de polímero.

A influência da concentração e da massa molecular de PVA's com 88 % de grau de hidrólise no diâmetro médio das gotas também foi estudada por Kim, (2003). Foi observado um decréscimo exponencial do diâmetro médio das gotas com o aumento da concentração do PVA de menor massa molecular ($GP \cong 500$) em comparação com o PVA de maior massa molecular ($GP \cong 1750$). Neste mesmo trabalho, foi estudada também a influência de um PVA de alto grau de hidrólise (98%) em comparação com um PVA de médio grau de hidrólise (88 %) no diâmetro médio das gotas. Foi observado um aumento do diâmetro e uma redução da estabilidade das miniemulsões com a utilização do PVA de maior grau de hidrólise. Estes resultados foram justificados em função da concentração de grupos hidrofóbicos presentes na cadeia do PVA e da menor concentração de PVA com maior grau de hidrólise entre as gotas e a fase aquosa, resultando em uma maior degradação das gotas.

Bohórquez e Asua (2008a) estudaram o efeito da concentração de um PVA e do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-10, em processo batelada. Na preparação das miniemulsões foi utilizado um homogeneizador do tipo Manton Gaulin, trabalhando com 48,2 MPa na primeira válvula e 7,2 MPa na segunda válvula. Os autores concluíram que a concentração ideal de PVA para obter miniemulsões estáveis e evitar a nucleação secundária era de 2,0-4,0%, em relação ao total da formulação. Para altas concentrações de PVA foi observada a formação de partículas de polímero, via nucleação pseudo-micelar. Já para baixas concentrações de PVA foi observada a formação de coágulos

devido à predominância do mecanismo de nucleação homogênea. Neste mesmo trabalho, foi observado que o mecanismo de nucleação das gotas poderia ser maximizado utilizando-se como iniciador o par redox hidroperóxido de *t*-butila/ácido ascórbico.

Em outro trabalho realizado por Bohórquez e Asua (2008b) os autores estudaram o efeito do tipo de processo de polimerização (emulsão e miniemulsão) e do tipo de iniciador na distribuição de um PVA entre as fases aquosa e orgânica (PVA enxertado ou adsorvido na superfície das partículas de polímero). Os autores mostraram que o perfil de distribuição do PVA nos látices de VAc/VEOVA-10, obtidos via polimerização em emulsão e em miniemulsão, depende da técnica de polimerização e do tipo de iniciador utilizados. A concentração de PVA enxertado nas partículas de polímero foi maior para os látices obtidos através da técnica de polimerização em miniemulsão. Esta diferença entre as duas técnicas de polimerização foi justificada em função da baixa concentração de monômero na fase aquosa para ocorrer abstração de hidrogênio para as polimerizações realizadas em miniemulsão. A utilização do persulfato de potássio resultou em uma maior concentração de PVA enxertado nas partículas de polímero para os látices obtidos via polimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-10.

CAPÍTULO 2

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes

Os monômeros, acetato de vinila (VAc), neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9) e o neo-decanoato de vinila (VEOVA-10) foram obtidos junto a Hexion Química. O acetato de vinila foi purificado utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 2% (m/v) e destilado sob vácuo a 30°C. Os monômeros VEOVA-9 e VEOVA-10 foram primeiramente misturados com alumina (Al_2O_3) sob agitação (MONTEIRO et al., 2001) e em seguida foram purificados através da passagem dos monômeros por uma coluna de remoção de hidroquinona (HQ) e éter monometil hidroquinona (MEHQ) obtida junto a (Sigma-Aldrich). Após serem purificados, os monômeros foram armazenados em geladeira a -5°C antes de serem utilizados. A figura 2.1 mostra as estruturas e a tabela 2.1 as propriedades físico-químicas dos monômeros utilizados neste trabalho. Nas polymerizações foram utilizados três tipos de iniciadores: persulfato de amônio (APS), com grau de pureza de 99,99 % (Merk S.A.) e dois sistemas redox constituídos por hidroperóxido de tércio butila (TBHP) à 70% (v/v) em água e por peróxido benzoato de tércio butila (TBPB) com pureza de 99,5% juntamente com o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS) com pureza de 99,5%, ambos obtidos junto a Acros Organics. A tabela 2.2 mostra as estruturas e as propriedades físico-químicas dos iniciadores utilizados neste trabalho. Nas reações de polymerização foram utilizados quatro estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) sintetizados neste trabalho, possuindo diferentes graus de hidrólise (88%, 94% e 98%). Na síntese dos homopolímeros e dos copolímeros para produção dos estabilizantes poliméricos foi utilizado, sem purificação prévia, um iniciador orgânico, 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) obtido junto a Du Pont, com grau de pureza igual a 99,5%. O co-estabilizante utilizado nas reações de polymerização em miniemulsão foi o hexadecano (HD, >99,0%) foi obtido junto a Sigma-Aldrich. Os reagentes, álcool metílico (MeOH, 99,7%), hidróxido de sódio (>99,0%), acetato de sódio (99,8%), o acetato de metila

(99,5%) foram obtidos junto a Merk S.A. e utilizados como recebidos. A acetonitrila (AcN, 99,8%) e o dimetil sulfóxido (DMSO, >99,0%) foram obtidos junto à J.T. Baker e utilizados sem purificação prévia. Nas análises de RMN¹H foram utilizados os reagentes clorofórmio deuterado (CDCl₃, 99,96%) e o dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-*d*₆, 99.96%) ambos obtidos junto a Sigma-Aldrich. Em todas as reações de polimerização foi utilizada água deionizada com condutividade igual a 1,2 μS cm⁻¹.

Acetato de vinila (VAc)

neo-decanoato de vinila (VEOVA-10)

neo-nonanoato de vinila (VEOVA- 9)

Figura 2.1. Estrutura química dos monômeros utilizados neste trabalho.

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas dos monômeros utilizados neste trabalho (VAc, VEOVA-10, VEOVA-9) e dos seus respectivos homopolímeros.

Monômeros			
Propriedades	VAc	VEOVA-9	VEOVA-10
Massa molar	86,0	184,0	198,0
Densidade/25°C (g cm ⁻³)	0,925 ^{**}	0,887 [*]	0,882 [*]
Ponto de ebulição (°C)	72,8 ^{**}	188,0 [*]	216,0 [*]
Solubilidade em H ₂ O/20°C (g L ⁻¹)	20,0 ^{**}	0,009 [*]	0,007 [*]
Solubilidade em H ₂ O/60°C (%)	4,27 [#]	0,00345 [*]	0,00361 [#]
Polímeros			
Tg (°C)	32,0 ^{&}	70,0 [*]	-3,0 ^{*&}

^{*} Hexion Chem. Inc. Product Data Sheet (2002).
[#] CHAI, et al., (2005)
[&] SCHNEIDER, (2005)
^{**} LINDE, (2003)

Tabela 2.2. Estrutura e propriedades físico-químicas dos iniciadores utilizados neste trabalho.

Propriedades	TBPB	TBHP	APS	SFS
Fórmula
Massa molar	194,23	90,1	228,20	118,09
Densidade/25°C (g cm ⁻³)	1,034 [#]	0,935 [#]	1,980 [*]	1,750 ^{&}
Solubilidade em H ₂ O/20°C	insolúvel [#]	parcialmente [#] solúvel	solúvel [*]	solúvel ^{&}

peróxido benzoato de tércio butila (TBPB), hidroperóxido de tércio butila (TBHP), persulfato de amônio (APS) e formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS)
^{*} Merck S.A. - Ficha de dados de Segurança - 15/08/2007
[#] AcrosOrganics - Ficha de dados de Segurança - 15/01/2010
[&] ASH, (2004)

2.2. Síntese dos precursores poli(acetato de vinila) (PVAc) e do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) (PVV).

O poli(acetato de vinila) (PVAc) e o poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) (PVV) foram obtidos através da polimerização em solução, utilizando metanol como solvente e como iniciador de polimerização o 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN). Na síntese do poli(acetato de vinila) e do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) as polimerizações foram conduzidas em processo batelada, na temperatura de 64°C, por um período de 5 horas e sob atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado um reator encamisado, de vidro com capacidade para 3,0 litros, equipado com um sistema de agitação mecânica, condensador de refluxo, bombas dosadoras de monômero e iniciador e um banho termostático (Haake, C25) para aquecimento do reator (Figura 2.1). A conversão global final foi calculada através da relação entre o teor de sólidos teórico (conversão 100%) e o teor de sólidos real, obtido via análise gravimétrica em estufa a 105°C por duas horas. Os polímeros foram purificados através da precipitação em *n*-hexano e secos em estufa com circulação de ar na temperatura de 40°C, por 48 horas. Os polímeros secos foram dissolvidos em acetona, precipitados novamente em *n*-hexano e secos nas mesmas condições descritas acima. Este procedimento de purificação foi repetido por mais duas vezes (NAKAMAE, et al., 1997 e FUJIWARA, et al., 2002). As formulações e as condições experimentais utilizadas neste estudo estão descritas juntamente com os resultados no Capítulo 3.

Figura 2.2. Sistema de polimerização utilizado neste trabalho.

2.3. Síntese dos estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) (PVA-VV).

As reações de hidrólise alcalina foram realizadas de acordo com as metodologias descritas por Moritani e Kajitani (1997), Nakamae et al., (1997), Lyoo et al., (2001) e Jikihara et al., (2006). Os estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico) (PVA) e o poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) (PVA-VV) foram obtidos através da hidrólise alcalina dos precursores PVAc e PVV, utilizando-se a solução de hidróxido de sódio em metanol (MeOH) na concentração de 15% (m/v). A solução de NaOH em metanol a 15% (m/v) foi adicionada lentamente (20 minutos) sobre uma solução de polímero/acetona, utilizando

misturador do tipo sigma (Mikrons, modelo SM-03), formando uma massa (gel), a qual é mantida aquecida por 2 horas na temperatura de 40°C. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo uma mistura de acetato de metila e metanol na concentração de 1,0 % (m/v) para neutralizar o excesso de NaOH residual. A completa neutralização do NaOH residual foi verificada utilizando-se uma solução de fenolftaleína a 1% (m/v). Os PVA's e os PVA-VV's obtidos foram lavados duas vezes com água gelada/metanol, secos em estufa com circulação de ar a 40°C e triturados utilizando-se um triturador do tipo rosca/prensa. O volume gasto da solução de MeOH (15%, m/v) para hidrolisar o poli(acetato de vinila) e o poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) foi proporcional a massa molar dos polímeros em solução e ao grau de hidrólise desejado. A razão molar entre as unidades de acetato de vinila presentes no polímero em relação à solução de MeOH utilizada variou de 0,06 a 0,15, dependendo do grau de hidrólise desejado.

2.4. Caracterização dos PVA's e dos PVA-VV's

2.4.1. Preparação de soluções aquosas de PVA e PVA-VV

As soluções de PVA's e PVA-VV's (4 % e 10 %, m/v) utilizadas nas caracterizações e nas reações de polimerização foram preparadas através da dissolução dos estabilizantes em água deionizada na temperatura de $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas, utilizando-se o mesmo reator descrito no item 2.2. Após completa dissolução, as soluções foram resfriadas para 25°C, filtradas em malha de náilon, de 200 mesh e caracterizadas. O teor de sólidos foi ajustado com água deionizada para 4,0 e 10,0 %.

2.4.2. Determinação do pH e da viscosidade das soluções de PVA e PVA-VV

O pH das soluções de PVA e PVA-VV a 4 % (m/v) e das emulsões foram medidos em um pH-metro digital da marca Orion, modelo 310, na temperatura de 25°C. A viscosidade das soluções de PVA e PVA-VV a 4% (m/v) e das emulsões foi determinada com o auxílio de um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-E, com fuso 3 e rotação de 50 rpm a 25°C.

2.4.3. Tensão superficial

As análises de tensão superficial das soluções aquosas de PVA e PVA-VV foram realizadas utilizando-se o método de placas, em um tensiômetro da marca Dataphysics, modelo DCAT-11, alocado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. As soluções foram preparadas com 24 horas de antecedência, climatizadas e analisadas a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata, perfazendo-se um total de 50 pontos para cada análise. Os valores utilizados correspondem a média das três corridas com precisão de $\pm 0,1$ mN/m.

2.4.4. Solubilidade em água

A solubilidade em água dos PVA's e dos PVA-VV's foi avaliada adicionando-se 6,0 g do PVA ou PVA-VV em 94 mL de água deionizada, em um Erlenmayer de 200 mL, acoplado em um condensador de refluxo. O sistema PVA/água foi deixado sob agitação magnética por 60 minutos. A temperatura do banho foi fixada para cada teste em 25, 45, 65 e $85^\circ\text{C} \pm 0,1$. A fração solúvel (sol) e a fração insolúvel (gel) foram separadas por filtração na temperatura de análise, utilizando-se um filtro de aço inoxidável de 200 mesh. A solubilidade dos PVA's e

dos PVA-VV's em água foi determinada através das medidas de análise gravimétrica da fase solúvel e da fase insolúvel (gel) na temperatura de 105°C por 2 horas em estufa com circulação de ar.

2.4.5. Grau de hidrólise (GH)

O grau de hidrólise dos PVA's e dos PVA-VV's obtidos neste trabalho foi determinado através do índice de saponificação, utilizando-se o método de titulação potenciométrica de retorno (JIS K 6726 (1983); MORITANI; OKAYA, 1998; KIM et al., 2003) e através das análises de RMN ^1H . As titulações foram conduzidas sob agitação magnética a 25°C com auxílio de uma bureta automática marca Metrohm, modelo 665. As amostras de polímero foram divididas em 0,5 g e 3,0 g e dissolvidas em 100 mL de água deionizada sob agitação magnética, na temperatura de 85°C, por 1 hora. Em seguida, foi adicionado 25 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH sob agitação magnética por 2 horas. Na sequência, foram adicionados 25 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e tituladas lentamente com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Provas em branco foram realizadas para determinar a acidez residual (ácido acético) presente nos polímeros (PVA ou PVA-VV). Para efeito de comparação, o índice de saponificação também foi determinado através de análises manuais de titulação, utilizando-se como indicador uma solução de fenolftaleína à 1% m/v (GUERRINI et al., 2006, 2009). Através do índice de saponificação, o grau de hidrólise foi calculado utilizando-se as equações 2.1 e 2.2. Foram realizadas três análises para cada amostra de PVA e PVA-VV, com erro estimado em $\pm 0,3\%$.

$$[AC] = \frac{6,0 \times V_{NaOH} f_{NaOH} M_{NaOH} \times 100}{m_{PVA}} \quad (2.1)$$

$$[OH] = 100 - \left[\frac{44,05 \times AC}{60,05 - (0,42 \times AC)} \right] \quad (2.2)$$

Onde: $[AC]$ é a concentração de ácido acético residual (mol g^{-1}); V_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na titulação do PVA ou PVA-VV (L); f_{NaOH} é o fator de correção do NaOH; M_{NaOH} é a concentração do NaOH (mol L^{-1}); m_{PVA} é a massa de PVA ou PVA-VV seco (g); $[OH]$ é a concentração de grupos OH na cadeia do PVA ou PVA-VV (%)

2.4.6. Ressonância magnética nuclear (RMN- H^1)

Os PVA's e os PVA-VV's obtidos neste trabalho foram caracterizados através da técnica de RMN- H^1 com o objetivo de analisar a composição química do precursor PVV, dos estabilizantes poliméricos (PVA's e PVA-VV's) e determinar o grau de hidrólise dos PVA's e dos PVA-VV's. Para solubilizar os copolímeros obtidos em solução (PVAc e PVV) foi utilizado como solvente o clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e para solubilizar os PVA's e os PVA-VV's foi utilizado o di-metilsulfoxido deuterado (DMSO- d_6). As análises foram realizadas em um equipamento da marca Bruker, modelo DRX 300, localizado no "Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés-CPE", da Universidade Claude Bernard - Lyon I, conforme o seguinte procedimento: 10-15 mg de polímero purificado e seco sob vácuo ($40^\circ\text{C}/48$ horas), foram adicionadas em um tubo específico para RMN H^1 e diluídas em 0,40 mL de $CDCl_3$ (PVAc) ou DMSO- d_6 (PVA ou PVA-VV) na temperatura de 40°C . A taxa de incorporação do VEOVA-10 na cadeia do copolímero (PVV) foi calculada através da integral da área (A)

dos picos em 1,98 ppm referente aos prótons do grupo CH₃ do acetato de vinila e 0,90 ppm correspondente ao grupo CH₃ do neo-decanoato de vinila. A equação 2.3 foi utilizada para calcular a taxa de incorporação do VEOVA-10 (% molar) na cadeia dos copolímeros (WU et al., 2002). A porcentagem em massa de VEOVA-10 incorporada no copolímero foi calculada utilizando a equação 2.4.

$$[\%VEOVA] = \left[1 - \frac{\frac{A_{1,98}}{3}}{\frac{A_{1,98}}{3} + \frac{A_{0,9}}{9}} \right] \times 100 \quad (2.3)$$

$$[\%massa_{VEOVA}] = \left[\frac{P(\%molarVEOVA)}{P(\%molarVEOVA) + B(\%molarVAc)} \right] \times 100 \quad (2.4)$$

Onde: P é a massa molar do VAc (86,0 g mol⁻¹) e B a massa molar do VEOVA-10 (198,0 g mol⁻¹).

O grau de hidrólise do PVA e do PVA-VV foi calculado através da integral da área dos picos em 1,98 ppm, referente aos prótons do grupo CH₃ do acetato de vinila e as áreas dos picos em aproximadamente 4,5 ppm referente ao próton do carbono ligado a hidroxila do PVA ou do PVA-VV (Equação 2.5).

$$[\%OH] = \left[1 - \frac{\frac{A_{1,98}}{3}}{\frac{A_{1,98}}{3} + \frac{A_{4,5}}{1}} \right] \times 100 \quad (2.5)$$

2.4.7. Massa molecular

A massa molecular viscosimétrica (M_v) dos precursores foi determinada através das medidas de viscosidade das soluções com o auxílio de um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde (número 1). As soluções com diferentes concentrações de polímero/acetona foram preparadas, climatizadas a 25°C por 24 horas e analisadas na mesma temperatura ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$). A massa molecular viscosimétrica média (M_v) das soluções poliméricas foi determinada através das equações de Mark-Houwink-Sakurada (equação 2.6). Para as soluções contendo o homopolímero precursor PVAc em acetona, foram utilizadas as constantes $K = 1,46 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$ e $\alpha = 0,72$ (WEN, 1999) e para as soluções contendo o copolímero precursor PVV em acetona foram utilizadas as constantes $K = 7,26 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$ e $\alpha = 0,716$ (BALIC, et al., 1997).

$$[\eta] = KM_v^\alpha = M_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha} \quad (2.6)$$

Onde: K e α são as constantes de Mark-Houwink.

2.4.8. Análises de raios-X de alto ângulo (WAXS)

O índice de cristalinidade aparente dos PVA's e dos PVA-VV's na forma de pó foi medido por difração de raios-x utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert, alocado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ filtrada por Ni, operando a 40 kV e 30mA. Para o cálculo do índice de cristalinidade (X_c) foi realizada a deconvolução dos picos de difração das regiões cristalina e amorfa através das áreas dos picos

por meio da aproximação Gaussiana. A cristalinidade foi obtida pela relação entre a somatória das áreas dos picos cristalinos (A_c) sobre a somatória das áreas dos picos cristalinos e amorfos (A_A) (Equação 2.7).

$$X_c = \left(\frac{A_c}{A_c + A_A} \right) \times 100 \quad (2.7)$$

2.4.9. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m), a entalpia de fusão da fração cristalina (ΔH_f) e o índice de cristalinidade dos PVA's e dos PVA-VV's, na forma de pó, foram obtidos utilizando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi utilizado um equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC 2010, alocado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT e calibrado com índio, de pureza igual a 99,99%. Os polímeros após serem purificados, secos sob vácuo (40°C, 48 horas) foram pesados (8,0 - 9,0 mg) em cadinhos de alumínio e analisados na temperatura de 25 a 250°C, com taxa de aquecimento de 5,0°C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio. A variação da entalpia de fusão (ΔH_f^0) para um PVA 100 % cristalino, obtido na literatura, para calcular a porcentagem de cristalinidade foi de 159,0 J g⁻¹ (van KREVELEN, 1990) e para o PVA-VV foi 157,0 J g⁻¹ (WARSON, 1968). O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando a equação 2.8.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

Onde: ΔH_f^0 é a variação teórica da entalpia de fusão para o PVA e o PVA-VV com 100% de cristalinidade e ΔH_f é a entalpia de fusão da fração cristalina.

2.5. Polimerizações

As reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão foram realizadas em dois reatores de vidro, encamisados (tampa e jaqueta), com capacidade para 3,0 litros (Figura 2.2) e 0,3 litros, equipados com um sistema de agitação mecânica, condensadores de refluxo e bombas dosadoras de monômero e iniciador. O aquecimento dos reatores foi realizado com o auxílio de um banho termostático, marca Haake, modelo C25. Para maior controle da polimerização e evitar perda de monômero, as polimerizações em emulsão e em miniemulsão foram conduzidas em sistema fechado com circulação de água a 2°C na tampa do reator e no condensador de refluxo. Para este sistema de polimerização foi utilizado um agitador mecânico tipo âncora trabalhando com velocidade de 150 rpm. As polimerizações em emulsão e em miniemulsão foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio apenas no início do processo, pelo fato de trabalhar com o sistema fechado.

2.5.1. Polimerização em emulsão do VAc/VEOVA-9

Para efeito de comparação, a técnica de polimerização em emulsão foi utilizada para verificar a influência do grau de hidrólise dos estabilizantes poliméricos e a presença dos grupos hidrofóbicos na cadeia do PVA-VV nas copolimerizações do VAc com o VEOVA-9.

As polimerizações foram conduzidas em processo batelada, utilizando-se o mesmo reator descrito no item 2.4, nas temperaturas de 55 e 70°C e por um período de 3,5 e 4,0 horas. A pré-emulsão, foi preparada através da mistura dos monômeros (VAc/VEOVA-9) com os estabilizantes poliméricos (PVA ou PVA-VV), água e o acetato de sódio, sob agitação mecânica de 300 rpm por 10 minutos. A mistura foi mantida sob agitação em banho de gelo para evitar a evaporação dos monômeros. A pré-emulsão formada foi transferida para o reator pre-degazeificado com nitrogênio, na temperatura da reação (55 ou 70°C). Após 5 minutos de estabilização da temperatura e degazeificação do meio reacional, a solução de iniciador pré-degazeificado foi adicionada ao meio reacional para o início das polimerizações. As amostras foram coletadas ($\cong$ 20 g) em frascos previamente pesados contendo hidroquinona e imediatamente colocadas em banho de gelo para o término total da reação. As formulações e as condições experimentais utilizadas neste estudo estão descritas nos Capítulos 4 e 5.

2.5.2. Polimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-9

As polimerizações em miniemulsão foram conduzidas em reatores encamisados de vidro, conforme descritos no item 2.4, trabalhando em processo batelada e em semi-contínuo. As miniemulsões foram preparadas em quatro etapas:

Na primeira etapa, a fase aquosa foi preparada através da mistura da solução de PVA ou PVA-VV (10% de sólidos) com água deionizada, acetato de sódio e em algumas polimerizações com o lauril sulfato de sódio (SLS). Na segunda etapa, a fase orgânica foi preparada separadamente, misturando o co-estabilizante (HD) com os monômeros VAc e VEOVA- 9 em um recipiente fechado e imerso em banho de gelo. Na terceira etapa, a pré-emulsão foi preparada em um recipiente fechado e imerso em banho de gelo, adicionando lentamente a fase orgânica sob fase aquosa, com velocidade de agitação de 300 rpm, por um

período de 10 minutos. Na quarta etapa, a pré-emulsão formada, foi transferida para um homogeneizador de alta pressão (Art Peças, modelo Aplab-10) e a pressão manométrica foi ajustada para 1000 bar durante a homogeneização. O número de ciclos (passagem da pré-emulsão pelo homogeneizador) variou de 5 a 15 ciclos, dependendo do estudo realizado. Durante a homogeneização, o reservatório do homogeneizador (copo coletor) foi resfriado com água a 2°C na camisa para evitar a polimerização via iniciação térmica devido à liberação de calor provocada durante a homogeneização. Entre cada ciclo de homogeneização a miniemulsão foi coletada em um frasco fechado e imerso em banho de gelo. A figura 2.3 mostra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

Neste trabalho também foi utilizado um homogeneizador de alta pressão da APV, modelo Lab-60 TBS, alocado no LCPP/CPE/CNRS, em Lyon/França, trabalhando com pressão manométrica ajustada para 450 bar na primeira e na segunda válvula. Foram utilizados 15 ciclos de homogeneização e o mesmo procedimento de preparação das miniemulsões descrito acima. Durante a homogeneização, o reservatório do homogeneizador (copo coletor) não foi resfriado com água a 2°C na camisa porque o homogeneizador Lab-60 TBS não possui copo coletor encamisado. Entre cada ciclo de homogeneização a miniemulsão foi coletada em um frasco fechado e imerso em banho de gelo. A figura 2.3 mostra as etapas envolvidas na preparação das miniemulsões.

Figura 2.3. Esquema ilustrativo do processo utilizado na preparação das miniemulsões e dos látices.

As reações de copolimerização em miniemulsão foram conduzidas em processo batelada e em semi-contínuo, na temperatura de 55 e 70°C, por um período de 3,5 e 4,0 horas. Para as copolimerizações conduzidas em processo batelada, as miniemulsões obtidas após homogeneização, foram imediatamente transferidas para o reator pré-aquecido e inertizado com nitrogênio. Após 5 minutos de estabilização da temperatura do meio reacional e passagem de nitrogênio no interior do reator, a solução de iniciador degazeificada foi adicionada no reator dando início às copolimerizações. Para as copolimerizações conduzidas em processo semi-contínuo, as miniemulsões foram adicionadas no reator através de uma bomba dosadora da marca ProMinent[®], modelo Gamma G/4b, com vazão controlada de 5,0 g min⁻¹. Os iniciadores foram adicionados no reator através de uma bomba dosadora do tipo seringa, da marca Genie Kent, modelo YA-12, com vazão controlada de 0,12 mL min⁻¹. As amostras foram coletadas (≈ 20 g) em frascos pré-pesados com hidroquinona e imediatamente colocadas em banho de gelo para o término total da reação. As formulações e as condições experimentais utilizadas nos estudos estão descritas juntamente com os resultados.

2.6. Caracterização das miniemulsões e dos látices

2.6.1. Caracterização das miniemulsões

2.6.1.1. Análise do diâmetro médio das gotas

O diâmetro médio das gotas foi determinado através das técnicas de espalhamento de luz (LS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando-se respectivamente os equipamentos Zetasizer 1000 (Malvern) e Coulter LS 230 (Beckman). Para as análises realizadas no equipamento Zetasizer 1000 (Malvern), as miniemulsões imediatamente após a homogeneização, foram diluídas em uma cubeta de quartzo, na proporção de 50:1 (v/v) com uma solução saturada contendo monômero, água deionizada e PVA ou PVA-VV na concentração de 0,1% m/v (WANG; SCHORK, 1994). Para as análises realizadas no equipamento Coulter LS 230 (Beckman), uma alíquota de aproximadamente 3mL da miniemulsão imediatamente após a homogeneização foi adicionada diretamente no equipamento (Coulter LS 230) contendo a solução saturada. O diâmetro das gotas foi calculado, utilizando o modelo de Fraunhofer. Todas as análises do diâmetro das gotas foram realizadas em duplicata.

2.6.1.2. Estabilidade das miniemulsões

A estabilidade das miniemulsões foi determinada através das análises do diâmetro médio das gotas após 12, 24 e 48 horas de preparação (estocagem), utilizando o mesmo procedimento e as técnicas de espalhamento luz e espalhamento dinâmico de luz, descritos no item (2.5.1.1). A estabilidade das miniemulsões também foi verificada através das análises de turbidimetria dinâmica de varredura, utilizando um equipamento da Formulaction, modelo

LAB^{Expert}, alocado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. As miniemulsões imediatamente após a etapa de homogeneização foram colocadas em uma célula cilíndrica, de vidro, com 1,6 cm de diâmetro e 12,5 cm de comprimento. As análises foram conduzidas com comprimento de onda de 850 nm, na temperatura de 25°C e por um período de 24 horas. A luz retro-espalhada foi medida com ângulo de 135° a cada hora de análise.

2.6.2. Caracterização dos látices

2.6.2.1. Determinação do teor de sólidos e da conversão global

Amostras foram retiradas periodicamente do reator em frascos contendo aproximadamente 0,03g de hidroquinona, pesadas e colocadas em banho de gelo para o término total da reação. Uma alíquota (aproximadamente 1 g) de cada amostra foi pesada em suportes de alumínio e secas em estufa com circulação de ar por a secas a 105°C por 2 horas. As análises do teor de sólidos foram realizadas em triplicata e a media foi utilizada para calcular a conversão global das reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão, utilizando a equação 2.9.

$$X_g(t) = \frac{(TS_t - TS_{i(t=0)})}{(TS_{Tf} - TS_{i(t=0)})} \quad (2.9)$$

Onde: TS_t é o teor de sólidos no instante t ; $TS_{i(t=0)}$ é o teor de sólidos no início da reação (conversão de 0%) e TS_{Tf} é o teor de sólidos teórico no final da reação (conversão de 100%).

Para o cálculo da conversão global instantânea X_{gi} em processo semi-contínuo foi utilizada a equação 2.10, que leva em consideração a massa dos reagentes adicionados durante a reação.

$$X_{gi}(t) = \frac{(TS_{(t)} \times ME_{(t)}) - MS_{(t)}}{MM_{(t)}} \quad (2.10)$$

Onde: $TS_{(t)}$ é o teor de sólidos no instante t ; $ME_{(t)}$ é a massa total no reator no instante t ; $MS_{(t)}$ é a massa de sólidos (tampão, iniciador, PVA ou PVA-VV e hidroquinona) adicionados até o instante t e $MM_{(t)}$ é a massa total dos monômeros adicionados até o instante t .

2.6.2.2. Diâmetro médio das partículas, $\overline{D}_p$ e distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

O diâmetro médio e a distribuição de tamanhos de partículas em função do tempo de polimerização foram determinados através das técnicas de espalhamento de luz (LS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando-se os mesmos equipamentos descritos no item 2.5.1.1. Para as análises realizadas no equipamento Zetasizer 1000 (Malvern), os látices foram diluídos em uma solução saturada contendo monômero, água deionizada e PVA ou PVA-VV até a primeira hora de reação. Após a primeira hora de reação, as análises foram realizadas com os látices diluídos em água deionizada. Para as análises conduzidas no equipamento Coulter LS 230 (Beckman), uma alíquota de aproximadamente 1,0 mL da emulsão foi adicionada diretamente no equipamento contendo a solução saturada. O diâmetro médio das partículas para os látices obtidos no final das polimerizações também foi analisado através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando-se o equipamento

Malvern, modelo 4700, com ângulos de 45, 90 e 130°, alocado no LCPP/CPE/CNRS, em Lyon/França.

2.6.2.3. Número total de gotas, N_g e de partículas, N_p

O cálculo do número total de gotas e de partículas por litro de emulsão foi feito através da combinação das equações 2.11 - 2.14 que relacionam a conversão global, o diâmetro médio das partículas em função do tempo de polimerização, a densidade dos monômeros, do polímero formado no instante t , do co-estabilizante e dos estabilizantes poliméricos (ROMIO, 2007; BERNARDY, 2009). O número de partículas em um instante qualquer da polimerização é definido como:

$$Np_i = \frac{\left(\frac{V_{Pol.}}{V_{Part.}} \right)}{V_{Em.reator}} \quad (2.11)$$

Onde: V_{Pol} é o volume total de polímero formado no instante t (m^3); V_{Part} é o volume de uma partícula no instante t (m^3) e $V_{Em.reator}$ é o volume de emulsão no reator (L).

$$V_{Part} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \longrightarrow V_{Part}(t) = \frac{\pi}{6} D_{Pi}^3 \quad (2.12)$$

$$V_{Pol.}(t) = \frac{(1-0,01X)m_m}{\rho_m} + \frac{(0,01Xm_m)}{\rho_P} + \frac{m_{PVA}}{\rho_{PVA}} + \frac{m_{HD}}{\rho_{HD}} \quad (2.13)$$

$$Np_i(t) = \left[\frac{(1-0,01X)m_m}{\rho_m} + \frac{(0,01Xm_m)}{\rho_P} + \frac{m_{PVA}}{\rho_{PVA}} + \frac{m_{HD}}{\rho_{HD}} \right] \left(\frac{1,91 \times 10^{21}}{Dp_i^3 V} \right) \quad (2.14)$$

Onde: m_m , m_{PVA} , m_{HD} são as massas de monômero, PVA ou PVA-VV e co-estabilizante respectivamente (g) e ρ_m , ρ_P , ρ_{PVA} , ρ_{HD} são as densidades do monômero, do polímero, do PVA ou PVA-VV e do co-estabilizante (g m^{-3}) e X é a conversão global no instante t e Dp_i é o diâmetro das gotas e ou partículas (nm).

2.6.2.4. Determinação do teor de coágulos

O teor de coágulos formados durante as polimerizações foi determinado através da diluição de 100 g do látex final em aproximadamente 500 mL de água deionizada. Após completa diluição, os látices foram filtrados com auxílio de uma peneira de aço, de 200 mesh, previamente pesada e seca em estufa com circulação de ar, na temperatura de 105° C por 2 horas. Após a secagem, a peneira foi pesada e o teor de coágulos determinado de acordo com a equação 2.15.

$$CC = \frac{(mf - mi)}{ml} \times 10^6 \quad (2.15)$$

Onde: CC é a concentração de coágulo formado durante a polimerização (ppm); mi é a massa do filtro antes da filtração (g); mf é a massa do filtro seco em estufa após filtração (g) e ml é a massa de látex pesada (g).

2.6.2.5. Estabilidade dos látices

A estabilidade dos látices em função do tempo de estocagem, na temperatura de 25°C foi determinada através das análises de viscosidade, utilizando-se um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-E, com fuso 4 e rotação de 50 rpm a 25°C.

2.6.2.6. Análise da morfologia das partículas

2.6.2.6.1. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Philips, modelo CM 120, alocado no Centro Tecnológico de Microestruturas (CTμ), da Universidade Claude Bernard, Lyon I, em Lyon, na França. As análises foram feitas com uma voltagem de 80 kV. As amostras foram preparadas de acordo com a seguinte metodologia: sobre as grades suporte de cobre, recobertas com colódio (Formvar[®]), foi adicionada uma gota do látex diluído, e deixado secar a temperatura ambiente por 12 horas. As amostras secas foram recobertas com uma fina camada de carbono e analisadas. Para cada amostra, foram fotografadas quatro diferentes regiões com ampliações de 80000 vezes.

2.6.2.6.2. Microscopia eletrônica de varredura com baixa voltagem (MEV-FEG)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) foram realizadas no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando o microscópio da marca Philips, modelo XL30 FEG e trabalhando na voltagem de

10,0 kV. As amostras de látex foram diluídas com água deionizada (1 parte de látex para 3 partes de água), depositada uma gota do látex diluído diretamente sobre o porta amostra e deixado secar a temperatura ambiente por 12 horas. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e analisadas. Para cada amostra, foram fotografadas diferentes regiões, com ampliações de 4000 vezes.

2.6.2.7. Distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) nos látices

A distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVVA) nas diferentes fases do látex (enxertado/adsorvido nas partículas de polímero ou livre na fase aquosa) foi determinada pelo método de solubilização seletiva (EGRET et.al., 2001; KIM et. al., 2003, 2004a,b; CARRÀ et. al., 2005, BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008b) (Figura 2.4).

Figura 2.4. Fluxograma ilustrativo da metodologia utilizada para determinar a concentração de PVA e/ou PVA-VV entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido)

2.6.2.7.1. Concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa

Para determinar a concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa, uma alíquota de 40 g do látex final foi pesada, diluída com água deionizada para 10% de sólidos, agitado por 30 minutos em banho de gelo, centrifugado a 20000 rpm por 10 horas na temperatura de 4°C (Figura 2.5a) utilizando-se uma centrífuga da marca Beckman, modelo 64-R. Para garantir a

completa precipitação das partículas de látex, o sobrenadante foi recolhido e centrifugado novamente a 15000 rpm, por mais 4 horas na temperatura de 4°C (Figura 2.5). O sobrenadante foi separado e misturado com acetonitrila (ACN) na proporção de 1:1 m/m, agitado por 24 horas e centrifugado novamente a 20000 rpm por 4 horas. Em seguida, o precipitado foi recolhido e a concentração de PVA ou PVA-VV na fase aquosa foi obtida via análise gravimétrica.

Figura 2.5. Precipitado obtido após centrifugação dos látexes.

2.6.2.7.2. Concentração de PVA ou PVA-VV enxertado/adsorvido nas partículas de látex

Após a etapa de centrifugação, o precipitado (Figura 2.5) foi recolhido, lavado com água deionizada, seco em estufa a vácuo a 40°C e colocado para solubilizar sob agitação magnética com acetonitrila por 48 horas. A acetonitrila tem a função de solubilizar o poli(acetato de vinila-*co*-neononanoato de vinila). A mistura de acetonitrila/polímero foi centrifugada por 4 horas a 20000 rpm na temperatura de 4°C para separar o copolímero que solubilizou do PVA ou PVA-VV que não solubilizou. Após centrifugação, o precipitado foi retirado e uma nova quantidade de acetonitrila foi adicionada sob agitação magnética por 48 horas e centrifugada. Este procedimento foi realizado três vezes para garantir a completa solubilização e remoção do poli(acetato de vinila-*co*-neononanoato de vinila). O precipitado

contendo PVA ou PVA-VV (enxertado/adsorvido) foi seco em estufa com circulação de ar, a 40°C, por 48 horas, pesado e quantificado. A concentração total de PVA ou PVA-VV no látex foi confirmado, através do balanço de massa descrito pela equação 2.16.

$$[\text{PVA}]_{\text{Formulação}} = [\text{PVA}]_{\text{Enxertado/adsorvido}} + [\text{PVA}]_{\text{Fase aquosa}} \quad (2.16)$$

Onde: $[\text{PVA}]_{\text{Formulação}}$ é a concentração de PVA ou PVA-VV adicionado no reator, $[\text{PVA}]_{\text{enxertado/adsorvido}}$ é a concentração de PVA ou PVA-VV enxertado/adsorvido na superfície das partículas de látex e $[\text{PVA}]_{\text{fase aquosa}}$ é a concentração de PVA ou PVA-VV livre na fase aquosa.

CAPÍTULO 3

3. Síntese e caracterização dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV)

3.1. Introdução

Um dos principais objetivos deste trabalho foi sintetizar novos estabilizantes poliméricos, derivados do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) para serem utilizados como estabilizantes nas reações de copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-10. A síntese dos estabilizantes poliméricos foi realizada em duas etapas: i) via copolimerização em solução do acetato de vinila (VAc) com o neo-decanoato de vinila (VEOVA-10) e ii) hidrólise alcalina (NaOH/MeOH) do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) obtido na primeira etapa. Na síntese dos estabilizantes poliméricos foram adotadas as seguintes nomenclaturas: PVV para os copolímeros precursores, obtidos na copolimerização em solução do VAc com o VEOVA-10; PVAc para o poli(acetato de vinila) obtido na polimerização em solução do VAc; PVA-VV e PVA para os estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila) e poli(álcool vinílico), respectivamente, obtidos após hidrólise alcalina dos precursores. As propriedades relacionadas ao grau de hidrólise, cristalinidade, solubilidade em água, viscosidade e tensão superficial dos novos PVA-VV's foram estudadas e comparadas com os PVA's homopolímeros obtidos neste trabalho.

3.2. Síntese dos estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico)/PVA e poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila)/PVA-VV

Os estabilizantes poliméricos poli(álcool vinílico)/PVA e poli(álcool vinílico-*co*-neodecanoato de vinila)/PVA-VV foram obtidos em duas etapas: na primeira etapa, foi realizada a síntese dos precursores PVAc e PVA-VV via polimerização em solução do VAc e do VAc com o VEOVA-10; na segunda etapa, foi realizada a hidrólise alcalina (NaOH/MeOH) dos precursores PVAc e PVA-VV. A figura 3.1 mostra um esquema simplificado da rota sintética utilizada na obtenção dos precursores (PVAc e PVA-VV) e dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) via hidrólise alcalina.

Figura 3.1. Rota sintética simplificada utilizada na síntese dos precursores (PVAc e PVA-VV) e dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) via hidrólise alcalina.

3.2.1. Síntese dos precursores poli(acetato de vinila) e poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila)

Para verificar a influência do monômero VEOVA-10 nas propriedades dos novos estabilizantes poliméricos (PVA-VV), foram sintetizados quatro copolímeros (precursores) com diferentes composições, conforme descritas na tabela 3.1. Para efeito de comparação, o precursor poli(acetato de vinila)/PVAc foi sintetizado e utilizado posteriormente na síntese dos PVA's (Figura 3.1).

Tabela 3.1. Condições experimentais utilizadas na síntese dos precursores poli(acetato de vinila)/PVAc e do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila)/PVA-VV.

Reagentes (g)	Polimerizações				
	PVAc	PVV1	PVV2	PVV3	PVV4
VAc	690,0	628,0	607,0	593,0	572,5
VEOVA-10	--	62,0	83,0	97,0	117,5
Metanol	804,0	804,0	804,0	804,0	804,0
AIBN	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
<i>Temperatura de reação = 64 °C; Agitação = 150 rpm; Tempo de reação = 5 horas</i>					
<i>Teor de sólidos teórico = 46,4%</i>					

A tabela 3.2 mostra os resultados obtidos na primeira etapa da síntese dos estabilizantes poliméricos. O objetivo deste trabalho não era fazer um estudo cinético das reações de copolimerização em solução, mas sim verificar o efeito do monômero VEOVA-10 na conversão global e utilizar estes resultados na síntese dos PVA-VV's. Para todas as composições monoméricas utilizadas na síntese dos PVA-VV's a conversão global atingida após 5 horas de reação variou entre 85,5% e 89,0%. No caso da síntese do PVAc, a conversão após 5 horas de reação também foi baixa (91,9%). Nestas sínteses, as massas dos reagentes foram calculadas para um teor de sólidos teórico (conversão 100%) de 46,4%. Conforme descrito por diversos autores (DUNN; TAYLOR, 1964; SAKURADA, 1992; LYOO et al., 2001; MORITANI; KIJATANI, 1998a,b), as reações de polimerização em solução do VAc e

do VAc com outros monômeros, utilizando metanol como solvente e AIBN como iniciador de polimerização geralmente resultam em baixos valores de conversão, sendo uma característica deste sistema (monômero/solvente/iniciador).

Para as reações de copolimerização do VAc com o VEOVA-10, além dos problemas mencionados acima, que são típicos de polimerizações em solução com alto teor de sólidos, neste caso, existe ainda a possibilidade da conversão ser limitada em função da quantidade de VEOVA-10 residual, presença de isômeros (2-etil-2-propilpentanoato de vinila) presentes no monômero VEOVA-10 e de impurezas que não foram removidas na etapa de purificação dos monômeros (BALIC et al., 1997, MONTEIRO et al. 2001). Porém, a causa mais provável estaria relacionada com o aumento da viscosidade durante as reações de polimerização, resultando no aumento das reações de transferência de cadeia ao polímero (BRUYN, 1999; LYOO et al., 2001).

Tabela 3.2. Resultados obtidos na síntese dos copolímeros poli(acetato de vinila) e poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila).

Propriedades	Polimerizações				
	PVAc	PVV1	PVV2	PVV3	PVV4
Conversão global (%)	91,9	89,3	88,4	87,7	85,6
T _g (°C) [#]	32,3	30,6	30,1	29,5	29,3
Viscosidade intrínseca (L g ⁻¹)	0,0952	0,0974	0,0980	0,0988	0,09957
Massa molecular (M _v) [*]	198.450	204.890	205.880	209.120	211.200
*Determinada por viscosimetria capilar em acetona a 30 °C.					
$K = 1,46 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$ e $\alpha = 0,72$ para o PVAc (WEN, 1999)					
$K = 7,26 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$ e $\alpha = 0,716$ para o PVA-VV (BALIC, et al., 1997)					
[#] Determinada via DSC					

Na tabela 3.2 também é possível verificar os valores das massas moleculares obtidas para os copolímeros com diferentes concentrações do monômero VEOVA-10. Como já era esperado, os valores de massa molecular viscosimétrica obtidos para os copolímeros são próximos a massa molecular do PVAc. Neste caso, a adição do VEOVA-10 em pequena

proporção na cadeia do copolímero (Tabela 3.3) não teve nenhum efeito no mecanismo de polimerização, ou seja, não alterou o equilíbrio entre as reações de propagação, terminação e transferência de cadeia. As pequenas diferenças na massa molecular viscosimétrica (M_v) com o aumento do teor de VEOVA-10 na cadeia do PVA-VV podem ser atribuídas ao método utilizado na determinação das massas moleculares, que apresenta algumas limitações, como por, exemplo, erros relacionados a preparação das amostras, temperatura de análise, etc.

Os resultados apresentados na tabela 3.2 mostram uma diminuição na T_g dos copolímeros com o aumento da concentração do monômero VEOVA-10. Por outro lado, a T_g do PVAc é muito próxima ao valor descrito na literatura (BRANDRUP, IMMERGUT, 1989). Considerando que a T_g do homopolímero de VEOVA-10 é $-3,0^{\circ}\text{C}$ (SMITH et al., 1993; SCHNEIDER, 2005), a T_g do poli(acetato de vinila) é 32°C (BRANDUP, IMMERGUT, 1989) e os valores de massa molecular dos copolímeros são muito próximos. Esta diminuição da T_g dos copolímeros indica uma maior incorporação do monômero VEOVA-10 na cadeia dos copolímeros com o aumento da concentração deste monômero no reator.

A figura 3.2 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H^1) do PVV1, confirmando a presença do VEOVA-10 na cadeia do copolímero. Neste espectro é possível observar os deslocamentos em 0,90 ppm, referente aos prótons dos grupos CH_3 do VEOVA-10, em 2,0 ppm referente aos prótons do grupo CH_3 do acetato de vinila (WU et al., 2002) e o deslocamento em 4,81 ppm referente ao próton CH do VEOVA-10 (REGAUSKIENÉ; NAKASKA, 2006). Ainda nesta figura, é possível observar sinais de baixa intensidade que não foram atribuídos ao VEOVA-10, podendo ser atribuídos a prótons de solventes residuais, tais como a acetona utilizada nas etapas de purificação do copolímero ou ainda de algum isômero residual do VEOVA-10 (2-etil-2-propilpentanoato de vinila). A taxa de incorporação do VEOVA-10 na cadeia do copolímero foi calculada através das áreas obtidas da integral dos picos em 2,0 ppm referente aos prótons do grupo CH_3 do acetato de

vinila e do pico em 0,90 ppm, correspondente aos prótons dos grupos CH₃ do VEOVA-10 (WU et al., 2002). As porcentagens, molar e em massa, do VEOVA-10 na cadeia dos copolímeros foram calculadas utilizando-se as equações 2.3 e 2.4 (Capítulo 2). Os resultados obtidos são apresentados Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Porcentagem (molar e em massa) de VEOVA-10 nos copolímeros, obtida pela técnica de RMN-H¹.

	Copolímeros			
	PVV1	PVV2	PVV3	PVV4
% molar VEOVA-10 (reator)	4,11	5,61	6,63	8,18
% molar VEOVA-10 (polímero)	3,54	5,2	6,3	7,4
% de incorporação	86,13	92,7	95,0	90,5

Os resultados apresentados na tabela 3.3 mostram que a porcentagem molar de VEOVA-10 incorporada na cadeia dos copolímeros foi de 3,54 % para o copolímero PVV1, 5,2% para o PVV2, 6,3% para o PVV3 e 7,4% para o PVV4. Para o copolímero PVV1 a composição final indica que aproximadamente 86,13% do VEOVA-10 adicionado no início da reação de copolimerização foi incorporado na cadeia do copolímero. Já para os copolímeros PVV2, PVV3 e PVV4 o percentual de incorporação foi de 92,7%, 95,0% e 90,5%, respectivamente.

Figura 3.2. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato de vinila) (PVV1).

3.2.2. Síntese dos estabilizantes poliméricos PVA e PVA-VV via hidrólise alcalina dos precursores PVAc e PVV

A tabela 3.4 mostra os resultados obtidos na síntese dos estabilizantes poliméricos via hidrólise alcalina dos precursores PVAc, PVV1, PVV2, PVV3 e PVV4. Os estabilizantes poliméricos PVA-VV2, PVA-VV3 e PVA-VV4 apresentaram baixa solubilidade em água, na temperatura de 85°C, ocorrendo formação de gel durante a etapa de solubilização. Isto mostra que, mesmo os copolímeros apresentando baixa porcentagem molar de VEOVA-10 na cadeia (5,2 - 7,4%), a quantidade incorporada foi suficiente para comprometer a solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos obtidos via hidrólise alcalina dos precursores.

Para o precursor PVV1 a porcentagem molar de VEOVA-10 na cadeia do copolímero foi 3,54%, não comprometendo a solubilidade em água do PVA-VV1 obtido via hidrólise alcalina (Tabela 3.4). De acordo com Tubbs et al., (1966) e Moritani; Kijitani, (1997) a solubilidade em água de derivados de PVA varia em função do tipo e da concentração do comonômero utilizado nas reações de copolimerização com o VAc. Estes resultados mostram que existe uma porcentagem limite de incorporação de VEOVA-10 na cadeia de copolímeros constituídos de VAc/VEOVA-10, se a aplicação desejada é a utilização destes copolímeros como estabilizantes poliméricos em reações de polimerização em emulsão e/ou miniemulsão. Acima desta porcentagem limite de incorporação do comonômero hidrofóbico, a solubilidade em água dos copolímeros fica comprometida.

Tabela 3.4. Solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos obtidos através da hidrólise alcalina dos precursores PVV1, PVV2, PVV3 e PVV4.

Estabilizantes poliméricos	PVA-VV1	PVA-VV2	PVA-VV3	PVA-VV4
Solubilidade em água (85°C)	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel
Grau de hidrólise (%) ^{&}	98,8	n/d	n/d	n/d

*n/d = o grau de hidrólise não foi determinado
& titulação*

De acordo com os resultados apresentados na tabela 3.4, o precursor PVV1 com 3,54% molar de VEOVA-10 na cadeia do copolímero foi escolhido para ser utilizado na síntese dos estabilizantes poliméricos do tipo PVA-VV, com 94 e 98% de grau de hidrólise (PVA-VV94 e do PVA-VV98). Para efeito de comparação, o homopolímero PVAc foi utilizado na síntese dos estabilizantes poliméricos PVA88 e PVA98, com 88% e 98% de grau de hidrólise. A figura 3.1 mostra a etapa da hidrólise alcalina do PVAc e do PVV1, para a obtenção dos estabilizantes poliméricos.

Os estabilizantes poliméricos (PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98) obtidos neste trabalho, foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio

(RMN- H^1) com o objetivo de calcular o grau de hidrólise e confirmar a presença do VEOVA-10 na cadeia dos copolímeros após reação de hidrólise alcalina. As figuras 3.3 e 3.4 mostram dois exemplos de espectros de RMN- H^1 obtidos para o PVA88 e para o PVA98, respectivamente. Nestes espectros é possível verificar os picos em 1,4 ppm correspondente aos prótons metilênicos do poli(álcool vinílico), em 1,98 ppm correspondente aos prótons metílicos (CH_3) do acetato de vinila, um singlete em 3,8 ppm correspondente ao próton do acetato de vinila e um tripleto em 4,2 - 4,7 ppm correspondente ao próton ligado ao carbono da hidroxila (OH) do PVA (HU et al., 1989; MORITANI; KAJITANI, 1997; MORITANI; YAMAUCHI, 1997; LYOO; HÁ, 2001; BUNDHLALL et al., 2003). Como era esperado, para o PVA98, é observada uma diminuição do pico em 1,98 ppm referente aos prótons metílicos do VAc e conseqüentemente um aumento da área referente ao tripleto em 4,2 - 4,7 ppm, correspondente ao próton ligado ao carbono da hidroxila (Figura 3.4). Isto mostra que a reação de hidrólise do PVAc não foi completa, estando estes resultados de acordo com os resultados obtidos utilizando a técnica de titulação de retorno (JIS K-6726, 1983) apresentados na tabela 3.4.

Figura 3.3: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H¹) do PVA88.

Figura 3.4. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H¹) do PVA98.

Nos espectros de RMN- H^1 apresentados nas figuras 3.5 e 3.6 é possível verificar os seguintes deslocamentos referentes ao PVV1 utilizado nas reações de hidrólise: 0,9 ppm correspondente aos prótons metílicos CH_3 do monômero VEOVA-10 incorporado no PVA-VV94 e no PVA-VV98, 1,4 ppm, correspondente aos prótons metilênicos do álcool vinílico; 1,98 ppm, correspondente aos prótons metílicos do acetato de vinila; 3,8 ppm, correspondente ao próton do acetato de vinila; e o tripleto, entre 4,2 - 4,8 ppm, correspondente ao próton ligado ao carbono da hidroxila do PVA-VV94 e do PVA-VV98. Os sinais em 1,0 e 1,1 ppm podem ser atribuídos ao solvente utilizado na purificação do PVV1 ou dos PVA-VV's que provavelmente deve ter ficado retido no polímero ou referente a algum isômero presente no monômero VEOVA-10 (WARSON, 1968). Em todos os espectros também é possível observar os picos relacionados ao solvente utilizado ($DMSO-d_6$) em 1,98 ppm e a água associada, em aproximadamente 3,3 ppm. Neste caso, a água estaria retida na rede cristalina do PVA ou PVA-VV (HU et al., 1989; BUNDHLALL et al., 2003).

Figura 3.5. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) do PVA-VV94.

Figura 3.6. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) do PVA-VV98.

Conforme era esperado, a presença do pico em 1,98 ppm nos espectros do PVA-VV94 e do PVA-VV98, indica uma hidrólise parcial do PVV1, confirmando os resultados obtidos pela técnica de titulação (Tabela 3.4). Em todos os espectros também é possível observar os picos relacionados ao solvente utilizado (DMSO- d_6) em 1,98 ppm e a água associada em aproximadamente 3,3 ppm. Neste caso, água estaria presente no retida na rede cristalina no PVA ou PVA-VV (HU, et al., 1989; BUNDHLALL, et al., 2003). Os espectros das figuras 3.5 e 3.6 confirmam a presença do VEOVA-10 na cadeia dos PVA-VV's. Verifica-se em 0,9 ppm a presença do pico correspondente aos prótons metílicos (CH_3) do monômero VEOVA-10 presente nas cadeias do PVA-VV94 e do PVA-VV98, indicando que este comonômero não foi hidrolisado durante a síntese dos estabilizantes. É sabido que o VEOVA-10 apresenta resistência a hidrólise alcalina quando utilizado em reações de polimerização em emulsão (JORDAN, 1964; SMITH et al., 1993; DECOCQ et al., 2007).

Os valores do grau de hidrólise foram determinados via titulação, de acordo com a metodologia descrita na Norma JIS K-6726 (1983) e confirmados pela técnica de RMN- H^1 (Tabela 3.5). O grau de hidrólise foi calculado pela equação 2,5 (Capítulo 2) que correlaciona a área do pico em 1,98 ppm, referente aos prótons metílicos (CH_3) do acetato de vinila e a área dos picos entre 4,2 - 4,7 ppm, referente ao próton ligado ao carbono da hidroxila do PVA e do PVA-VV. De acordo com os resultados apresentados na tabela 3.5, o grau de hidrólise obtido com as análises de RMN- H^1 para o PVA88 foi de 88,2% e para o PVA98 foi de 98,3%. No caso dos PVA-VV's, foram obtidos valores de grau de hidrólise de 94,1% para o PVA-VV94 e 98,2 % para o PVA-VV98. Estes valores de grau de hidrólise estão de acordo com os resultados obtidos utilizando a técnica de titulação de retorno (Norma JIS K-6726, 1983). É importante ressaltar que as análises com a técnica de RMN H^1 apresentam maior precisão em comparação com a técnica de titulação.

Tabela 3.5. Propriedades dos PVA's e dos PVA-VV's obtidos via hidrólise alcalina do PVAc e do PVV1.

Propriedades	PVA88	PVA98	PVA-VV94 [*]	PVA-VV98 [*]
Grau de hidrólise (%) ^{&}	87,9	98,10	94,0	98,70
Grau de hidrólise (%) ^s	88,2	98,3	94,1	98,2
Viscosidade (mPa.s) (sol. 4 % m/v)	22,5	21,0	25,0	26,0

^{*} Obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila-co-neodecanoato de vinila)/PVV1
[&] titulação ; ^s RMN-H¹

Na tabela 3.5 também é possível verificar um pequeno aumento da viscosidade para o PVA-VV94 e para o PVA-VV98 (solução aquosa, 4% m/v) em comparação com a viscosidade do PVA88 e do PVA98. Apesar da pequena diferença nos valores da viscosidade, é possível sugerir que a viscosidade é influenciada pela presença de grupos hidrofóbicos na cadeia do PVA-VV, podendo resultar na formação de agregados destas moléculas em água, com diferentes conformações, as quais dependem do tamanho dos segmentos hidrofóbicos, da distribuição destes seguimentos na cadeia do copolímero e do grau de hidrólise (BUDHLALL et al., 2003).

3.2.3. Solubilidade em água

A figura 3.7 mostra os resultados obtidos nos testes de solubilidade em água para o PVA88, PVA98, PVA-VV94 e para o PVA-VV98, em função da temperatura. De acordo com estes resultados, verifica-se que a solubilidade em água dos PVA's e dos PVA-VV's é fortemente influenciada pelo grau de hidrólise e pelo balanço hidrofílico/hidrofóbico do PVA e do PVA-VV. É sabido que a solubilidade em água de derivados de PVA, varia em função do tipo e da concentração do comonômero utilizado nas reações de copolimerização com o VAc (TUBBS et al., 1966; WARSON, 1968; MORITANI; KIJITANI, 1997), ou das moléculas que são utilizadas na modificação química de PVAs, via reações de enxertia (SHAIKH et al.,

1998; ARANHA; LUCAS, 2001). A utilização de comonômeros hidrofóbicos, como o VEOVA-10 em reações de copolimerização com o VAc diminui a solubilidade em água dos PVA's modificados (JORDAN, 1964; WARSON, 1968).

Figura 3.7. Solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98, em função da temperatura.

Na temperatura de 25°C o PVA88 é solúvel em água na concentração de 86 % (m/v), enquanto que a porcentagem de PVA98 solúvel em água é de apenas 4,5 % (m/v). Esta maior solubilidade em água do PVA88 pode ser explicada em função da maior concentração de grupos acetila (COOCH_3), os quais enfraquecem as interações intra e inter-moleculares dos grupos hidroxila vizinhos, favorecendo a entrada de água no novelos poliméricos (FINCH, 1992, BHATTACHARYA E RAY, 2004). Para um PVA com alto grau de hidrólise a solubilidade em água depende da cristalinidade e requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. O efeito da temperatura na solubilidade em água está associada com o rompimento das interações de hidrogênio intra e intermoleculares.

Com o aumento da temperatura, diminuem as interações intra e intermoleculares, aumentando a solubilidade em água do PVA (FINCH, 1992; ARANHA; LUCAS, 2001).

Comparando a solubilidade em água do PVA-VV94 com a do PVA-VV98 (Figura 3.7) verifica-se que o PVA-VV94 é muito mais solúvel em água do que o PVA-VV98. Esta diferença na solubilidade também é explicada pelo menor grau de hidrólise do PVA-VV94, uma vez que os dois estabilizantes apresentam a mesma fração molar de VEOVA-10 na cadeia polimérica.

Por outro lado, na temperatura de 85°C todos os PVA's e PVA-VV's são completamente solúveis em água, sugerindo que nesta temperatura a incorporação do VEOVA-10 na cadeia dos PVA-VV's pouco influenciou na solubilidade em água destes estabilizantes poliméricos. Os resultados deste estudo indicaram um efeito muito mais acentuado do grau de hidrólise na solubilidade em água dos PVA-VV's. Contudo, conforme era esperado, foi confirmado o efeito da incorporação do VEOVA-10 na diminuição da solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos. Estes resultados mostram que para PVA's com alto grau de hidrólise, prevalecem às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos hidroxilas, dificultando a solubilização do PVA em água. Isto explica porque o PVA98 possui menor solubilidade em água quando comparado com o PVA88.

3.2.4. Tensão Superficial

A tensão superficial de um sistema é governada por variáveis termodinâmicas e principalmente pela natureza química dos componentes. A influência do grau de hidrólise e da introdução do monômero VEOVA-10 na cadeia do copolímero foi analisada em termos da tensão superficial em função da concentração dos PVA's e dos PVA-VV's. De acordo com a

figura 3.8 é possível verificar que a tensão superficial é fortemente influenciada pelo grau de hidrólise e pelo balanço hidrofílico/lipofílico do PVA e do PVA-VV em solução aquosa. A principal diferença observada na tensão superficial foi em função do grau de hidrólise dos polímeros. A tensão superficial das soluções poliméricas variou na seguinte ordem: PVA-VV98 $\geq$ PVA98 > PVA-VV94 > PVA88. Neste caso, quanto menor o grau de hidrólise do PVA ou PVA-VV, menor a tensão superficial da solução. A presença do grupo acetila (COOCH_3) na molécula do PVA e do PVA-VV favorece a adsorção na interface líquido-ar uma vez que estes grupos tendem a migrar para a superfície da solução a fim de minimizar o contato com a fase aquosa. À medida que a concentração de PVA ou PVA-VV aumenta, a interface é carregada com moléculas anfifílicas, reduzindo a tensão superficial (BHATTACHARYA e RAY, 2004).

Figura 3.8. Variação da tensão superficial das soluções aquosas em função da concentração dos estabilizantes poliméricos PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98.

Comparando a tensão superficial das soluções de PVA-VV98 e PVA98, ou seja, para o mesmo grau de hidrólise, a introdução do VEOVA-10 na cadeia do PVA-VV98 teve pouca ou nenhuma influência na tensão superficial das soluções. Shaikh et al., (1998) e Aranha e Lucas (2001) demonstraram que a incorporação de grupos hidrofóbicos na cadeia de um PVA não auxilia na redução da tensão superficial das soluções do PVA modificado. No presente estudo ficou evidente que o efeito mais significativo na tensão superficial não está relacionado com a incorporação do VEOVA-10 e sim com a diferença no grau de hidrólise do PVA e do PVA-VV, podendo ser justificada pela migração dos grupos hidrofóbicos (COOCH_3) para a interface água-ar, minimizando a exposição dos grupos hidrofílicos.

3.2.5. Cristalinidade e Tg

A cristalinidade dos PVA's é uma propriedade importante que define suas características e propriedades de aplicação (FINCH, 1992; MORITANI; OKAYA, 1998). O grau de cristalinidade dos PVA's e dos PVA-VV's obtidos neste trabalho foi determinado através de análises de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) e através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A variação da entalpia de fusão (ΔH_f°) para o PVA monoclinico e 100 % cristalino (teórico), utilizado para calcular o índice de cristalinidade dos PVA's foi de $159,0 \text{ J g}^{-1}$ (van KREVELEN, 1990). Já para os PVA-VV's o ΔH_f° utilizado foi de $157,0 \text{ J g}^{-1}$, que é um valor indicado para um PVA-VV contendo uma fração molar de VEOVA-10 próxima da utilizada neste trabalho (WARSON, 1968).

A Figura 3.9 apresenta os difratogramas de raios-X para os PVA's e PVA-VV's obtidos neste trabalho. As posições dos picos de difração no difratograma das amostras de PVA e PVA-VV sugerem uma estrutura cristalina monoclinica, conforme descrito por diversos autores (TORRES, 2001; GUERRINI et al., 2006, CHIROWODZA, 2009). De

acordo com os resultados de cristalinidade apresentados na tabela 3.6, é possível verificar, com as duas técnicas utilizadas (DSC e raios-X), um aumento da cristalinidade com o aumento do grau de hidrólise dos PVA's e dos PVA-VV's. Comparando os valores obtidos para o PVA98 e para o PVA-VV98 é possível verificar que o índice de cristalinidade foi maior para o PVA98. O menor valor de cristalinidade para o PVA-VV98 já era esperado e é justificado pela presença do grupo alquil incorporado na cadeia do polímero, que dificulta o empacotamento das cadeias e a formação dos cristais (TUBBS et al., 1966; MANDELKERN, 2002).

Tabela 3.6. Resultados obtidos na caracterização dos PVA's e PVA-VV's pelas técnicas de DSC e WAXD.

Propriedades	PVA88	PVA98	PVA-VV94	PVA-VV98
Cristalinidade (%) [#]	20,5	29,6	13,6	26,6
Cristalinidade (%) [*]	25,9	38,0	19,3	30,4
Tg (°C)	68,0	77,3	66,0	71,0
Tm (°C)	164,0	224,0	178,0	212,0
$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J g ⁻¹)	33,5	47,0	21,3	41,7
		[#] DSC ;	[*] WAXD

Figura 3.9: Difratomogramas de raios-X (WAXD) dos PVA's e PVA-VV's.

Apesar da diferença observada entre os resultados obtidos via DSC e WAXD, os valores de cristalinidade foram dependentes do grau de hidrólise e da incorporação do VEOVA-10 na cadeia dos PVA-VV's. Esta diferença dos resultados entre as duas técnicas pode ser justificada em função da preparação das amostras (presença de umidade, homogeneidade da amostra) e da metodologia utilizada nas análises (taxa de resfriamento, temperatura de análise, história térmica) (CERRADA et al., 1998; LAGARÓN et al., 2001; TORRESS, 2001; KONG; HAY, 2003; GUERRINI et al., 2006).

De acordo com a literatura, a cristalinidade de um PVA com alto grau de hidrólise é maior quando comparada com a cristalinidade de um PVA de baixo grau de hidrólise (KESSEL et al., 1999). Isto ocorre em função da presença dos grupos acetila, que concorrem com os grupos hidroxila na formação de pontes de hidrogênio, interferindo na cristalização e

no tamanho dos cristais formados (MARTEN, 1988). De acordo com Marten (1998), a temperatura de fusão cristalina (T_m) de um PVA depende principalmente da perfeição e do tamanho dos cristais, podendo variar entre 220-267°C para um PVA completamente hidrolisado.

Os valores de T_g para os PVA's e PVA-VV's foram determinados pela técnica de DSC (Tabela 3.6). De acordo com estes resultados, é possível observar uma redução da T_g para os PVA-VV's em comparação com a T_g dos PVA's. Analisando os resultados obtidos para os estabilizantes poliméricos PVA98 e PVA-VV98, que possuem o mesmo grau de hidrólise, é possível verificar uma diferença de 11°C nos valores de T_g para estes materiais. É importante lembrar que neste trabalho, as análises de DSC foram realizadas com os polímeros extremamente puros e que neste caso, é possível sugerir que os menores valores de T_g obtidos para os PVA-VV's estão relacionados com a introdução do VEOVA-10 na cadeia do polímero (efeito plastificante do VEOVA-10). As figuras 3.10 e 3.11 mostram o perfil das curvas de DSC para os estabilizantes poliméricos (PVA-VV94, PVA-VV98, PVA88 e PVA98), respectivamente. Nesta figura verifica-se as transições características para os dois PVA-VV's em comparação com os PVA's. Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho para o PVA88 e para o PVA98 foram apresentados por Cassu, (1995).

Figura 3.10: Curvas de DSC obtidas para o PVA-VV94 e para o PVA-VV98.

Figura 3.11: Curvas de DSC obtidas para o PVA88 (A) e para o PVA98 (B).

CAPÍTULO 4

4. Efeito do tipo de estabilizante polimérico (PVA e PVA-VV) na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9

4.1. Introdução

O principal interesse na utilização de estabilizantes poliméricos a base de poli(álcool vinílico) modificados com grupos hidrofóbicos em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do acetato de vinila está na possibilidade de obter polímeros com propriedades diferenciadas de síntese e de aplicação. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo do efeito dos PVA's com diferentes graus de hidrólise (PVA88 e PVA98) e dos novos estabilizantes poliméricos modificados com o VEOVA-10 (PVA-VV94 e PVA-VV98) como estabilizantes poliméricos na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9. O efeito do tipo de PVA e PVA-VV no diâmetro médio das gotas, na estabilidade das miniemulsões e na cinética de copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc/VEOVA-9 foi estudado. A distribuição dos PVA's e dos PVA-VV's nas diferentes fases do sistema, isto é, na fase aquosa e na superfície das partículas de polímero (adsorvido e/ou enxertado) foi determinada e correlacionada com a estabilidade coloidal dos látices.

4.2. Efeito do tipo de estabilizante (PVA's e PVA-VV's) na etapa de emulsificação

As miniemulsões foram preparadas utilizando os PVA's e os PVA-VV's obtidos neste trabalho (Capítulo 3). Neste estudo, foi utilizado um homogeneizador de alta pressão (Aplab-10, Art Peças) trabalhando com pressão manométrica de 1000 bar e 5 ciclos de homogeneização. A Tabela 4.1 apresenta as condições experimentais empregadas neste estudo.

Tabela 4.1. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito do tipo de estabilizante polimérico no diâmetro das gotas e na estabilidade das miniemulsões.

Reagentes (g)	Miniemulsões			
	M1-88	M2-98	M3-V94	M4-V98
H ₂ O	635,85	635,85	635,85	635,85
AcNa	1,00	1,00	1,00	1,00
PVA88	30,00	--	--	--
PVA98	--	30,00	--	--
PVA-VV94	--	--	30,00	--
PVA-VV98	--	--	--	30,00
VEOVA-9	96,00	96,00	96,00	96,00
HD	11,65	11,65	11,65	11,65
VAc	224,0	224,0	224,0	224,0
<i>5 ciclos de homogeneização; pressão=1000 bar; teor de sólidos=35%</i>				

As figuras 4.1 e 4.2 mostram o efeito do tipo de estabilizante polimérico no diâmetro médio das gotas e na polidispersão para as miniemulsões preparadas com diferentes ciclos de homogeneização. De acordo com a figura 4.1, é possível verificar uma diminuição exponencial acentuada do diâmetro das gotas para as miniemulsões M1-88, M3-V94 e M4-V98 até o terceiro ciclo de homogeneização. Após o terceiro ciclo de homogeneização, o diâmetro médio das gotas permaneceu praticamente constante. É importante ressaltar que a diminuição mais acentuada do diâmetro das gotas com o aumento do número de ciclos de homogeneização foi para as miniemulsões M1-88 e M3-V94. Estes resultados podem ser

justificados em função do grau de hidrólise do PVA e do PVA-VV utilizados na etapa de emulsificação. Para estabilizantes poliméricos com baixo grau de hidrólise (<92%) há maior interação dos grupos acetila (COOCH_3) com os monômeros, favorecendo a adsorção do estabilizante na superfície das gotas, diminuindo o diâmetro das mesmas (KIM, 2003). Estes resultados podem ser confirmados analisando os o perfil das curvas de polidispersão das miniemulsões M1-88 e M2-V94 (Figura 4.2a,c). Resultados semelhantes foram apresentados por Kim (2003) no estudo da influência do grau de hidrólise de um PVA (88% e 98%) no diâmetro médio das gotas e na estabilidade de miniemulsões.

Figura 4.1. Variação do diâmetro médio de gotas em função do numero de ciclos de homogeneização para miniemulsões preparadas com diferentes PVA's e PVA-VV's.

Figura 4.2. Efeito do número de ciclos de homogeneização na polidispersão das miniemulsões preparadas com diferentes estabilizantes poliméricos. (A) PVA88 (M1-88), (B) PVA98 (M2-98), (C) PVA-VV94 (M3-V94) e (D) PVA-VV98 (M4-V98).

De acordo com os resultados apresentados na figura 4.1, a miniemulsão obtida com o PVA98 (M2-98) teve uma redução muito menos acentuada do diâmetro das gotas em função do número de ciclos de homogeneização. Isto mostra que a utilização de PVA possuindo alto grau de hidrólise (98-99%) como estabilizante polimérico na preparação de miniemulsões de VAc/VEOVA-9 é dificultada, muito provavelmente devido à baixa adsorção do PVA na superfície das gotas. Por outro lado, na miniemulsão preparada com o PVA-VV98 (M4-V98)

foram obtidos menores diâmetros de gotas (Figura 4.1) e menor polidispersão (Figura 4.2d), apresentando um comportamento diferente da miniemulsão preparada com o PVA-98 (M2-98).

No processo de homogeneização, a pressão manométrica representa a energia que será transferida e utilizada na formação e na redução das gotas formadas. Parte desta energia é convertida em calor durante o processo de homogeneização, podendo influenciar no diâmetro e na estabilidade das miniemulsões (MANEA et al., 2008). Neste trabalho, o recipiente do homogeneizador (copo para coleta da miniemulsão) utilizado é composto por um sistema encamisado (Capítulo 2). Todas as miniemulsões foram preparadas com 5 ciclos de homogeneização e 1000 bar de pressão, com circulação de água a 2°C na camisa e mantidas em banho de gelo, diminuindo desta forma a probabilidade de ocorrer degradação das gotas por difusão dos monômeros durante a homogeneização. Neste caso, o maior valor do diâmetro para a miniemulsão M2-98 só pode ser justificada pela baixa eficiência de estabilização do PVA-98.

A miniemulsão preparada com o PVA-VV94 (M3-V94) apresentou uma diminuição mais significativa do diâmetro das gotas e da polidispersão após o terceiro ciclo de homogeneização (Figura 4.2c). Apesar do PVA98 e do PVA-VV98 apresentarem mesmo grau de hidrólise e mesmo perfil de variação da tensão superficial em função da concentração (Figura 3.10, Capítulo 3), a diferença no diâmetro das gotas para as miniemulsões preparadas com estes estabilizantes só pode ser explicada em função da presença do grupo alquil (VEOVA-10) na cadeia do polímero, resultando em uma maior interação do PVA-VV98 com os monômeros (VAc/VEOVA-9). O grupo alquil do VEOVA-10 incorporado na cadeia do PVA-VV favorece a adsorção do estabilizante na superfície das gotas de monômero, formado uma barreira na superfície, diminuindo a degradação via coalescência e difusão (Ostwald ripening) dos monômeros para a fase aquosa. A maior afinidade do PVA-VV98 com as gotas

de monômero, se comparado com o PVA de mesmo grau de hidrólise, resultaria em um maior número de gotas com menores diâmetros.

A redução do diâmetro das gotas e da polidispersão para as miniemulsões obtidas neste estudo, corroboram os resultados obtidos por outros autores, para miniemulsões de VAc e/ou VAc/VEOVA-10 estabilizadas com PVA possuindo 88% de grau de hidrólise, os quais foram explicados pela interação do PVA com as gotas formadas, associada aos fenômenos de quebra, coalescência e degradação por difusão (Ostwald ripening) (MANEA et al., 2008; LÓPEZ et al., 2008). Variando o número de ciclos de homogeneização, a probabilidade de que todas as gotas tenham sido formadas no primeiro ciclo de homogeneização é baixa. Após o terceiro ciclo de homogeneização, o número de gotas com maiores diâmetros diminui e com isso, a energia fornecida no processo de homogeneização se mantém, resultando na diminuição da polidispersão.

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que, independente do número de ciclos de homogeneização, o PVA98 foi ineficiente na redução do diâmetro das gotas e na estabilização da miniemulsão (M2-98). Isto mostra que, para os sistemas estudados nesta etapa do projeto, o diâmetro médio das gotas não depende apenas do grau de hidrólise dos estabilizantes (PVA e PVA-VV), mas também do número de ciclos de homogeneização e da presença de grupos hidrofóbicos na cadeia do PVA-VV.

As análises do diâmetro médio das gotas foram realizadas em duplicata utilizando o mesmo método de diluição descrito por Wang e Schork, (1994) e Kim, (2003). Neste tipo de análise, limitações referentes à técnica utilizada, mais especificamente à diluição das amostras e o tipo de equipamento utilizado podem estar presentes. Para as miniemulsões estabilizadas com PVA ou PVA-VV, a camada de estabilizante adsorvida nas gotas é muito maior quando comparada com as miniemulsões estabilizadas com surfatante, podendo resultar em resultados diferentes do diâmetro de gotas (KIM, 2003; BUDHLALL, 2003).

Nesse tipo de análise é importante enfatizar que a dificuldade encontrada na determinação do diâmetro das gotas para as miniemulsões é dividida por diversos autores que trabalham com esta técnica (ERDEM et al., 2000; CHERN et al., 2002; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2001; LANDFESTER et. al., 2003; KIM, 2003; SCHORK et al., 2005).

A estabilidade das miniemulsões foi estudada através das análises do diâmetro médio das gotas, em função do tempo de estocagem. Este estudo foi realizado apenas com as miniemulsões (M1-88, M3-V94 e M4-V98), uma vez que a miniemulsão M2-98 não apresentou estabilidade coloidal no final da homogeneização. A tabela 4.2 mostra o efeito do tipo de estabilizante polimérico no diâmetro médio das miniemulsões com doze horas de estocagem, na temperatura de 25°C. Os resultados mostram que as miniemulsões preparadas com o PVA88 (M1-88) e o PVA-VV94 (M3-V94) apresentaram menor variação do diâmetro inicial, indicando uma melhor estabilidade durante as 12 horas de estocagem, quando comparadas com a miniemulsão produzida com o PVA-VV98 (M4-V98). Os resultados obtidos para a miniemulsão M4-V98 mostram um aumento do diâmetro médio das gotas de 585,0 nm para 722,0 nm após 12 horas de estocagem. Este aumento do diâmetro indica que o PVA-VV98 é pouco eficiente na estabilização das gotas de monômero durante a estocagem da miniemulsão, se comparado ao PVA-VV94. Estes resultados podem ser confirmados através do perfil das curvas de polidispersão (Figura 4.2 c,d). A polidispersão para a miniemulsão preparada com o PVA-VV98 (ME4-V98) foi maior, podendo ser correlacionada com a difusão das gotas menores para as gotas maiores na tentativa de minimizar a energia interfacial do sistema (AIZPURUA et al., 2000, LANDFESTER, 2001).

Tabela 4.2. Efeito do tipo de estabilizante (PVA e PVA-VV) na estabilidade das miniemulsões após 12 horas de estocagem a 25°C.

Tempo (horas)	Diâmetro das gotas (nm)			
	PVA88	PVA98	PVA-V94	PVA-V98
0 ^a	390,7 ±7,0	1457,0 ±47	410,8 ±9,0	585,0 ±42
12	395,0 ±10	--	417,0 ±21	722,0 ±57

^aapós homogeneização

Conforme explicado anteriormente a maior estabilidade das miniemulsões (M1-88 e M3-V94) pode ser explicada em função do menor grau de hidrólise do PVA88 e do PVA-VV94, que resulta numa maior afinidade destes estabilizantes poliméricos com a fase orgânica, reduzindo o processo de degradação difusional e aumentando a estabilidade das miniemulsões (KIM, 2003; CARRÀ et.al., 2005).

4.3. Efeito dos PVA's e dos PVA-VV's nas copolimerizações em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9

Conforme mencionado na introdução, o objetivo nesta etapa do projeto foi comparar a eficiência dos diferentes estabilizantes poliméricos sintetizados neste trabalho, em dois processos diferentes de polimerização, isto é, as polimerizações em emulsão e em miniemulsão.

4.3.1. Polimerização em emulsão

A tabela 4.3 mostra as condições experimentais empregadas no estudo do tipo de estabilizante polimérico (PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98) na copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, na temperatura de 70°C. Neste estudo, foi utilizado como iniciador de polimerização o persulfato de amônio (APS).

Tabela 4.3. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito do tipo de PVA e PVA-VV na copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9.

Reagentes (g)	Polimerizações			
	E1-88	E2-98	E3-V94	E4-V98
VAc	224,0	224,0	224,0	224,0
VEOVA-9	96,0	96,0	96,0	96,0
H ₂ O	627,5	627,5	627,5	627,5
AcNa	1,0	1,0	1,0	1,0
PVA88	30,0	--	--	--
PVA98	--	30,0	--	--
PVA-VV94	--	--	30,0	--
PVA-VV98	--	--	--	30,0
H ₂ O	20,0	20,0	20,0	20,0
APS	1,5	1,5	1,5	1,5
<i>Temperatura = 70°C; Agitação = 150 rpm; Tempo de reação = 3,5 horas</i>				

A figura 4.3 mostra as curvas de conversão global em função do tempo para as polimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas em processo batelada, com diferentes estabilizantes poliméricos. Os resultados mostram que a velocidade de consumo dos monômeros é dependente da solubilidade em água dos estabilizantes, da taxa de enxertia do estabilizante na fase aquosa e na superfície das partículas de polímero, influenciando na nucleação e na estabilização das partículas formadas. Nos primeiros 15 minutos de reação foi observado um período de inibição para todas as reações de polimerização, independente do tipo de estabilizante polimérico utilizado. Após este período, a polimerização conduzida na presença do PVA88 (E1-88) foi mais rápida quando comparada

com as polimerizações conduzidas com o PVA-VV94 (E3-V94) e com o PVA-VV98 (E4-V98). No final das reações de polimerização (3,5 horas), os valores obtidos de conversão global foram de aproximadamente 95,0%, exceto para a reação conduzida com o PVA-98 (E2-98) que perdeu estabilidade e coagulou após 2 horas de reação.

As diferenças observadas com relação à velocidade de consumo dos monômeros podem ser explicadas analisando o perfil das curvas do diâmetro das gotas/partículas de polímeros e do número de gotas/partículas de polímero em função do tempo de polimerização (Figuras 4.4a e 4.4b). Os resultados apresentados nesta figura, apesar de serem muito próximos, mostram que foram obtidos menores diâmetros e como consequência, maiores números de partículas de polímero para a reação de polimerização conduzida com o PVA-88 (E1-88), em comparação com as reações de polimerização conduzidas com o PVA-98 (E2-98), PVA-VV94 (E3-V94) e o PVA-V98 (E4-V98). Neste estudo foram obtidos valores finais de diâmetro de partículas na faixa de 1130,0 - 1302,0 nm para os látices E1-88, E3-V94 e E4-V98. Estes resultados de diâmetro de partícula deveriam sugerir velocidades de consumo de monômeros muito diferentes das observadas na figura 4.3, que indicam reações de polimerização muito rápidas. Estes resultados poderiam ser explicados pela formação de um número importante de pseudo-micelas, via enxertia dos estabilizantes na fase aquosa, que resultaria inicialmente numa maior velocidade de polimerização. Durante a reação, com o crescimento das partículas, a quantidade de estabilizante polimérico não seria suficiente para estabilizar todas as partículas formadas resultando em perda de estabilidade com formação de novas partículas com maiores diâmetros, via um mecanismo de heterocoagulação (Figura 4.7).

Figura 4.3. Efeito dos PVA's e dos PVA-VV's na conversão global para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9.

Figura 4.4. Efeito do tipo de PVA e PVA-VV no diâmetro médio das partículas (A) e no número de partículas (B) em função do tempo para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9.

A perda de estabilidade na reação E2-98 poderia ser explicada pelo alto grau de hidrólise e pela baixa concentração de grupos acetila (COOCH_3) na cadeia do PVA98, que resultaria numa menor afinidade do estabilizante com a fase orgânica (partículas de polímero inchadas com os monômeros), e conseqüentemente numa menor taxa de cobertura das

partículas de polímero. Para os látices obtidos com o PVA88 e o PVA-VV94 a concentração de coágulos foi de 150 e 280 ppm, respectivamente. Estes valores são muito inferiores ao valor encontrado para o látex E4-V98, preparado com PVA-VV98 (800 ppm). Estes resultados comprovam o efeito do grau de hidrólise e da presença de grupos acetila na cadeia do estabilizante polimérico, na estabilização dos látices.

Figura 4.5. Concentração de coágulos para os látices obtidos no final das polymerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos.

Na figura 4.6 é apresentada uma proposta de mecanismo para a polimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV), na tentativa de reforçar a idéia da formação das pseudo-micelas que teriam acelerado as reações de polimerização. No início da polimerização a decomposição do iniciador ocorre na fase aquosa, podendo incorporar moléculas de VAc até atingir o tamanho crítico “z” (RM_z^*) (1-4). De acordo com Gilbert (1995) e Bruyn (1999) para o VAc, na presença de KPS como iniciador, “z” seria igual a 8 e para o VEOVA-9 “z” seria igual a 1 ou 2 unidades (BRUYN, (2002).

Dependendo da solubilidade em água das moléculas de PVA ou PVA-VV, poderá ocorrer conformações do tipo “enovelada” (coil) e/ou “pseudo-micelas”, devido ao equilíbrio entre as interações intermoleculares e intramoleculares (interações de van der Waals e pontes de hidrogênio) e as interações com a água (solvatação das cadeias/pontes de hidrogênio). Nesta conformação espacial poderíamos ter núcleos mais hidrofóbicos, podendo ocorrer a entrada dos radicais do tipo RM_z^* , formando partículas via nucleação “pseudo-micelar” (5). Neste caso, mesmo sem ocorrer reações de enxertia, o PVA ou PVA-VV podem atuar como sítios de nucleação das partículas (BUDHLALL et al., 2003). Os radicais do tipo RM_z^* poderiam entrar nas gotas de monômero (reservatórios), resultando na formação de partículas via nucleação de gotas (6). Esta nucleação das gotas é muito pouco provável, considerando a concentração de estabilizantes poliméricos que foi utilizada neste estudo. Devido a maior solubilidade em água do VAc, em comparação ao VEOVA-9 (Tabela 1.1, Capítulo 1), o radical RM_i^* poderá adicionar moléculas de VAc até atingir o tamanho crítico para a precipitação, $J_{crit.}$, e formar novas partículas via nucleação homogênea (7) (GILBERT, 1995; ERBIL, 2000).

Os radicais RM_i^* podem transferir cadeia aos estabilizantes na fase aquosa, gerando radicais poliméricos do tipo PVA^* e $PVA-VV^*$ (8). Estes radicais poliméricos poderão terminar na fase aquosa, via reações com radicais primários e/ou com radicais oligoméricos, via um mecanismo de enxertia do tipo “grafting onto” (9), ou adicionar moléculas de VAc e VEOVA-9, resultando na enxertia dos estabilizantes via um mecanismo de enxertia conhecido como “grafting from” (12). Em ambos os casos os estabilizantes enxertados poderão formar agregados, ou “pseudo-micelas” (10), resultando em nucleação “pseudo-micelar” (5) ou adsorver/precipitar sobre as partículas formadas (11). Na entrada dos radicais RM_z^* nas partículas de polímero, durante a polimerização, poderá ocorrer reações de transferência de cadeia às moléculas de PVA ou PVA-VV, presentes na superfície das partículas, resultando

na enxertia das mesmas (8, 9, 12). Se não transferirem cadeia aos estabilizantes, estes radicais no interior das partículas, poderão propagar, terminar ou ainda transferir cadeia ao polímero e ao monômero. Se ocorrer transferência de cadeia aos monômeros, os radicais monoméricos formados, M^* , poderão propagar ou terminar no interior da partícula ou ainda migrar para a fase aquosa. Na saída dos radicais monoméricos, M^* , para a fase aquosa também poderá ocorrer reações de transferência de cadeia às moléculas de PVA ou PVA-VV, presentes na superfície das partículas (8,9,12). É importante ressaltar que a saída de radicais monoméricos do tipo VAc* é maior em função da maior solubilidade em água deste comonômero.

Na fase aquosa, o radical monomérico, M^* , poderá: i) terminar (13); ii) propagar até atingir o tamanho crítico “z” e entrar num agregado de PVA ou PVA-VV, resultando em nucleação “pseudo-micelar” (5); iii) entrar nas gotas/reservatórios de monômeros (6); iv) propagar até atingir o tamanho crítico para a precipitação (J_{crit}), formar novas partículas via nucleação homogênea (7); v) transferir cadeia às moléculas de PVA ou PVA-VV presentes na fase aquosa (8,9,12), resultando na formação de agregados (10) e conseqüentemente em nucleação pseudo-micelar (5) ou na adsorção das moléculas de estabilizantes enxertadas na superfície das partículas formadas (11); vi) entrar na mesma partícula ou em outra partícula de polímero, podendo neste último caso, ocorrer os eventos 8,9, e 12. Para um PVA com grau de hidrólise muito alto (98 - 99%) a reação de transferência de cadeia via abstração do hidrogênio do átomo de carbono adjacente do grupo hidroxila (H-C-OH) ocorre preferencialmente, enquanto que para PVA's possuindo baixo ou médio graus de hidrólise (87 - 94%) as reações de transferência de cadeia via abstração do hidrogênio do grupo acetila ($COOCH_3$) ocorre preferencialmente (FARMER, 1992; SUZUKI et al., 2006).

Figura 4.6. Proposta de mecanismo para a polimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença de estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV).

De acordo com esta proposta de mecanismo seria possível confirmar a hipótese do efeito da maior solubilidade em água do PVA88 na etapa de nucleação, aumentando a velocidade da polimerização (Figura 4.3). A maior solubilidade em água do PVA88 teria resultado na formação de um número maior de pseudo-micelas, via reações de enxertia na fase aquosa. Este maior número de pseudo-micelas teria gerado um maior número de partículas de polímero com menores diâmetros no início da polimerização (Figuras 4.4 a-b).

Por outro lado, a menor velocidade de polimerização observada para as reações conduzidas com o PVA-VV94 (E3-V94) e o PVA-VV98 (E4-V94) poderia ser explicada em função da menor solubilidade em água destes estabilizantes (maior grau de hidrólise e presença de grupos hidrofóbicos derivados do VEOVA-10 na cadeia do PVA-VV94 e do PVA-VV98). Neste caso, os estabilizantes poliméricos devem ter ficado adsorvidos nas partículas, diminuindo o número de “pseudo-micelas” formadas na fase aquosa, resultando em menor velocidade de consumo dos monômeros.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras 4.3 e 4.4a,b, após 120 minutos as reações de polimerização já atingiram conversão máxima e portanto, o aumento do diâmetro após este tempo de reação só poderia ser explicado pela perda de estabilidade dos látices, com precipitação (heterocoagulação) das partículas de menores tamanhos, que foi evidenciada nas análises de distribuição de tamanhos de partículas (Figura 4.7 e Tabela 4.4) e confirmada com as análises dos látices pelas técnicas de MEV-FEG (Figura 4.8a,b) e de MET (Figura 4.9a,b). A figura 4.7 e a tabela 4.4 mostram a distribuição de tamanhos de partícula e a porcentagem de cada população obtida pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (Coulter LS 230) para os látices E1-88, E3-V94 e E4-V98. A figura 4.7 mostra distribuições de tamanhos de partículas do tipo bimodal para todos os látices obtidos neste estudo. Para o látex obtido com o PVA-88 (E1-88), verifica-se uma maior fração de partículas de diâmetro de 198,0 nm (79,5%) e uma menor fração com diâmetro de ~1893,0 nm (20,5%).

Para o látex E3-V94 verifica-se uma maior população de partículas com diâmetro de ~139,0 nm (78,5%) e uma segunda população de partículas muito grandes (1873,0 nm; 21,5%). Por outro lado, para o látex (E4-V98) obtido com o estabilizante de menor solubilidade em água (PVA-VV98), verifica-se uma maior fração de partículas com diâmetro de 4220,0 nm (69,2%) e uma menor fração de partículas com diâmetro de 162,0 nm (30,8%). A semelhança nos resultados de distribuição de tamanhos de partículas para os látices E1-88 e E3-V94 poderia sugerir um mesmo perfil cinético para as duas reações de polimerização. Contudo, conforme mencionado anteriormente, a maior velocidade de polimerização foi observada para a reação E1-88. Na reação E4-V98, a quantidade de PVA-VV98 utilizada não foi suficiente para garantir estabilidade para todas as partículas formadas, resultando numa precipitação ou heterocoagulação mais acentuada. Estes resultados podem ser explicados devido a baixa concentração de grupos acetila (COOCH_3) na cadeia do PVA-VV98 e com isso, menor afinidade do estabilizante com a fase orgânica (partículas de polímero inchadas com os monômeros), resultando numa menor taxa de cobertura das partículas.

Figura 4.7. Efeito do PVA-VV94 e do PVA-VV98 no diâmetro médio das partículas e na polidispersão, obtidos pela técnica de DLS (Coulter, LS-230), para os látices obtidos no final das reações E1-88, E3-V94 e E4-V98.

Tabela 4.4. Distribuição de tamanhos de partícula (Dp_1 e Dp_2) e a porcentagem de cada população obtida pela técnica de DLS (Coulter LS 320) para os látices de poli(VAc-co-VEOVA-9), obtidos em emulsão.

Látices	$\overline{Dp1}(nm)$	%	$\overline{Dp2}(nm)$	%	$\overline{Dp}(nm)$
PVA88 (E1-88)	198,0	79,5	1893,0	20,5	437,0
PVA-VV94 (E3-V94)	139,0	78,5	1873,0	21,5	375,0
PVA-VV98 (E4-V98)	162,0	30,8	4220,0	69,2	1120,0

Figura 4.8. Micrografia dos látices E3-V94 (A) e E4-V98 (B) obtidas pela técnica de microscopia de baixa voltagem (MEV-FEG).

Figura 4.9. Micrografia dos látex obtido via polimerização em emulsão e analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). (A) E3-V94 e (B) E4-V98 (B), obtidos via polimerização em emulsão.

4.3.2. Polimerização em miniemulsão

A tabela 4.5 mostra as condições experimentais empregadas no estudo do tipo de estabilizante polimérico (PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98) na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9. Para efeito de comparação estas reações foram conduzidas nas mesmas condições experimentais das reações de polimerização em emulsão (processo batelada, $T = 70^{\circ}\text{C}$, APS como iniciador). Neste estudo, foi utilizado um homogeneizador de alta pressão (Aplab-10, Art Peças) trabalhando com pressão manométrica de 1000 bar e 5 ciclos de homogeneização.

Tabela 4.5. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito do tipo de PVA e PVA-VV na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

Reagentes (g)	Polimerizações			
	ME1-88 (PVA-88)	ME2-98 (PVA-98)	ME3-V94 (PVA-V94)	ME4-V98 (PVA-V98)
H ₂ O	615,85	615,85	615,85	615,85
AcNa	1,00	1,00	1,00	1,00
PVA88	30,00	--	--	--
PVA98	--	30,00	--	--
PVA-VV94	--	--	30,00	--
PVA-VV98	--	--	--	30,00
VEOVA-9	96,00	96,00	96,00	96,00
HD	11,65	11,65	11,65	11,65
VAc	224,00	224,00	224,00	224,00
H ₂ O	20,00	20,00	20,00	20,00
APS	1,50	1,50	1,50	1,50

*Temperatura reação= 70°C; Agitação =150 rpm; Tempo de reação = 3,5 horas
5 ciclos de homogeneização, Aplab-10 (Art Peças); 1000 bar de pressão*

A figura 4.10 mostra as curvas de conversão global em função do tempo para as polimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas na presença de diferentes estabilizantes poliméricos. De acordo com esta figura verifica-se que a cinética de polimerização depende do tipo de PVA e do grau de hidrólise destes estabilizantes poliméricos. Um perfil muito semelhante das curvas de conversão foi observado para as reações conduzidas na presença dos estabilizantes PVA88 (ME1-88), PVA-VV94 (ME3-V94) e PVA-VV98 (ME4-V98). No entanto, as reações de polimerização conduzidas na presença do PVA-VV94 (ME-V94) e do PVA-VV98 (ME-V98) foram mais lentas em comparação com a polimerização conduzida na presença do PVA88 (ME1-88), porém mais rápidas quando comparadas com a polimerização conduzida na presença do PVA98 (ME2-98). Estes resultados podem ser justificados em função do menor grau de hidrólise (> solubilidade em água) dos estabilizantes poliméricos utilizados (PVA88 e PVA-VV94), resultando na formação de partículas com menor diâmetro e em maior número (Figura 4.11 a,b).

Os resultados apresentados na figura 4.10 mostram que as reações de polimerização apresentaram um valor limite de conversão de ~95,0% após 80 minutos para todas as reações de polimerização, exceto para a polimerização ME2-98 que perdeu estabilidade e coagulou com aproximadamente 2 horas de reação. Entretanto, as reações em miniemulsão apresentaram curvas de conversão com perfis diferentes daqueles observados para as reações de polimerização em emulsão (Figura 4.3), isto é, todas as reações em miniemulsão, exceto a reação ME2-98, foram mais rápidas no início, não sendo observado o período de inibição para estas reações. Esta diferença entre emulsão e miniemulsão está relacionada com o período de nucleação das partículas. Na polimerização em emulsão, para o tipo de iniciador utilizado, a temperatura da reação e principalmente o tipo de estabilizante, aqueles resultados apresentados na Figura 4.3 já eram esperados. Já na polimerização em miniemulsão, nestas mesmas condições experimentais (tipo de iniciador, tipo e concentração de estabilizante polimérico e temperatura) devido a presença de gotas com diâmetros pré-definidos e maior área, a nucleação ocorre muito mais rapidamente quando comparada com a nucleação na polimerização em emulsão.

A figura 4.12 mostra o mecanismo proposto para a polimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença de diferentes estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) e na presença de iniciadores hidrossolúveis e organo-solúveis. Na polimerização em miniemulsão, após o processo de homogeneização, o estabilizante polimérico (PVA ou PVA-VV) poderá ficar: i) todo adsorvido nas gotas de monômero; ii) adsorvido nas gotas (> fração) e na fase aquosa como moléculas livres, ou na forma de agregados ou “pseudo-micelas” (< fração). Esta distribuição do estabilizante polimérico entre as fases aquosa e orgânica definirá a taxa de cobertura das gotas/partículas de polímero. Na presença de iniciadores hidrossolúveis, a decomposição ocorrerá na fase aquosa, podendo incorporar moléculas de VAc até atingir o tamanho crítico “ z ” (RM_z^*) (1-3).

Figura 4.10. Efeito do tipo de estabilizante polimérico (PVA's e PVA-VV's) na conversão global para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada.

Figura 4.11. Variação do diâmetro (A) e do número de partículas (B) em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos.

Considerando que o estabilizante polimérico (PVA ou PVA-VV) pode estar distribuído entre a fase aquosa e a superfície das gotas/partículas de polímeros, teremos que considerar várias possibilidades de reações envolvendo os radicais RM_i^* formados na fase aquosa. Estes radicais poderão terminar na fase aquosa gerando espécies inativas (4),

propagar até atingir o tamanho crítico “z” e migrar para as gotas formando as partículas via o mecanismo de nucleação das gotas (7), ou migrar para as pseudo-micelas gerando novas partículas via o mecanismo de nucleação pseudo-micelar (6). Os radicais RM_z^* poderão adicionar mais moléculas de VAc até atingirem o tamanho crítico de precipitação, j_{crit} , gerando partículas via nucleação homogênea (5). A entrada dos radicais RM_z^* nas gotas e nas partículas de polímero inchadas com monômero poderá resultar em reações de transferência de cadeia às moléculas de PVA e PVA-VV presentes na superfície das gotas/partículas de polímero inchadas com monômeros, resultando na enxertia dos estabilizantes poliméricos (8,15,16). Por outro lado, se não ocorrer reação de transferência de cadeia envolvendo os radicais RM_z^* , no interior das gotas de monômero e das partículas de polímeros inchadas com os monômeros, estes radicais poderão: propagar, terminar, transferir cadeia ao polímero e ao monômero. O radical monomérico formado na reação de transferência de cadeia ao monômero, M^* , poderá, por sua vez, propagar, terminar, ou transferir cadeia no interior das gotas ou partículas ou ainda migrar para a fase aquosa. Na saída destes radicais monoméricos para a fase aquosa poderá ocorrer reações de transferência de cadeia ao PVA ou PVA-VV presentes na interface gotas ou partículas de polímero/água (8,15,16). Na fase aquosa, o radical monomérico (M^*) poderá: i) terminar com outro radical; ii) entrar em outras gotas de monômeros ou em partículas de polímero inchadas com os monômeros, podendo ocorrer reações de transferência de cadeia ao PVA ou PVA-VV (8,15,16); iii) propagar até atingir o tamanho crítico para a precipitação (J_{crit}) e formar novas partículas via nucleação homogênea (5) ou ainda, adicionar mais moléculas de VAc até atingir o tamanho crítico “z” e entrar numa pseudo-micela, gerando novas partículas via mecanismo pseudo-micelar (6) ou em gotas que ainda não foram nucleadas (7). Considerando a presença de PVA ou PVA-VV livre ou na forma de agregados (pseudo-micelas) na fase aquosa, os radicais do tipo RM_i^* ou M^* presentes nesta fase poderão transferir cadeia ao PVA ou PVA-VV (8), resultando na enxertia

das moléculas dos estabilizantes na fase aquosa (15,16). Estas reações resultarão na formação de novas partículas de polímero via nucleação “pseudo-micelar” (6), competindo com a nucleação nas gotas (7), desviando o sistema do caso ideal de polimerização em miniemulsão.

A figura 4.12 também mostra uma proposta de mecanismo para as polimerizações em miniemulsão conduzidas com iniciadores organo-solúveis. Neste caso, a iniciação, propagação, terminação e as transferências de cadeia ao polímero e ao monômero (9-14) ocorrem preferencialmente no interior e na interface das gotas e/ou partículas de polímero inchadas com monômero/fase aquosa. Da mesma forma como foi proposto no mecanismo para sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores hidrossolúveis, os radicais monoméricos, M^* , resultantes das reações de transferência de cadeia ao monômero (14) terão as mesmas possibilidades de reações no interior das gotas e das partículas de polímero. Na fase aquosa, além da possibilidade de terminação, também poderão ocorrer todas as reações já apresentadas no mecanismo para iniciadores hidrossolúveis (5,6,7,8,15,16). É evidente que neste caso, temos que considerar ainda todas as possibilidades de reações de transferência de cadeia ao PVA ou PVA-VV presentes na superfície das gotas e/ou partículas de polímero e na fase aquosa, resultando na enxertia das moléculas dos estabilizantes (8,15,16). No caso da utilização de iniciadores organo-solúveis, a formação dos radicais PVA^* ou $PVA-VV^*$ deve ocorrer preferencialmente na interface das gotas e/ou partículas de polímero com a água, em função do maior fluxo de radicais na fase orgânica.

Para iniciadores parcialmente solúveis em água, como por exemplo, o sistema de oxirredução (TBHP/SFS) a formação de radicais do tipo RM_i^* pode ocorrer tanto na fase aquosa quanto na interface das gotas/partículas com a fase aquosa. Conseqüentemente, a formação de radicais do tipo PVA^* ou $PVA-VV^*$ poderá ocorrer nestas duas fases. Portanto, para este sistema de iniciação (TBHP/SFS), é necessário considerar todas as possibilidades de reações propostas neste mecanismo de nucleação de partículas.

Figura 4.12. Proposta de mecanismo para a polimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, estabilizada com PVA ou PVA-VV, e iniciada com iniciadores hidrossolúveis e organo-solúveis.

O mecanismo proposto na figura 4.12 reforça a hipótese da maior probabilidade de ocorrência de nucleação pseudo-micelar, em função da maior solubilidade em água dos estabilizantes poliméricos PVA88 e PVA-VV94, para polimerizações conduzidas com APS. Nestas condições experimentais, a probabilidade de ocorrência de reações de transferência de cadeia ao PVA88 e ao PVA-VV94 na fase aquosa (8,15,16) é muito maior, resultando na formação de um número muito significativo de pseudo-micelas. Estes resultados mostraram que a propriedade anfífila das moléculas de PVA ou PVA-VV, tem um efeito significativo na formação das gotas e com isso na cinética das polimerizações.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem um comportamento de miniemulsão não ideal, com degradação de gotas e uma competição no mecanismo de formação das partículas, podendo ocorrer nucleação nas gotas, “pseudo-micelar” e até mesmo homogênea.

Comparando os resultados de conversão para as reações ME4-V98 e ME2-98 na Figura 4.10, é possível confirmar o efeito do tipo de estabilizante polimérico na velocidade de polimerização. Para a reação conduzida com o PVA-98 (ME2-98) a reação de polimerização foi mais lenta, sendo observada perda de estabilidade, com a coagulação do látex. Estes resultados confirmam a baixa eficiência do PVA-98 quando utilizado como estabilizante na polimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

A diferença observada na velocidade de polimerização na presença do PVA-VV94 e do PVA-VV98 (ME3-V94 e ME4-V98) só pode ser explicada pela diferença no grau de hidrólise e conseqüentemente, pela diferença na solubilidade em água dos estabilizantes (Figura 3.7, Capítulo 2), resultando em diâmetros de gotas menores para a reação ME3-V94 e como conseqüência na formação de partículas com menor diâmetro e em maior número (Figura 4.13b) em comparação com a reação ME4-V98. Estes resultados foram confirmados com as análises dos látices pela técnica de MET (Figura 4.13a,b).

A diminuição do diâmetro médio das gotas/partículas no início das polymerizações em miniemulsão (Figura 4.11a) poderia estar relacionada com a diluição e/ou preparação das amostras e também com a técnica e/ou tipo de equipamento utilizado nas análises (ASUA, 2002; DO AMARAL et al., 2006; MORAES, 2007). No entanto, as amostras foram analisadas utilizando-se uma mistura de monômero, PVA ou PVA-VV e água (soro), conforme a metodologia descrita no capítulo 2, utilizada por Wang e Schork (1994). Neste caso, erros relacionados à preparação das amostras e análises são pouco prováveis que tenha ocorrido. A provável causa para a diminuição do diâmetro das gotas/partículas no início das polymerizações poderia ser atribuída à desestabilização das gotas formando gotas menores através da difusão do VAc para a fase aquosa, associado à temperatura de polymerização (70°C), ao tipo de iniciador utilizado e à solubilidade em água dos estabilizantes, resultando em reações de transferência de cadeia ao PVA ou PVA-VV com formação de “pseudo-micelas”.

Figura 4.13. Micrografias dos látices ME3-V94 (A) e ME4-V98 (B) obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Comparando os resultados apresentados na figura 4.5 (polimerização em emulsão) com os resultados apresentados na figura 4.10 (polimerização em miniemulsão) é possível observar que as reações de polymerização em miniemulsão na presença do PVA88,

PVA-VV94 e do PVA-VV98 foram mais rápidas quando comparadas com as polimerizações realizadas em emulsão com estes mesmos estabilizantes poliméricos. Estes resultados podem ser justificados em função do menor diâmetro e como consequência ao maior número de partículas para os látices obtidos em miniemulsão (Figura 4.11a,b) em comparação com o D_p e o N_p dos látices obtidos via polimerização em emulsão (Figura 4.4a,b). Na polimerização em emulsão a nucleação das partículas via nucleação “pseudo-micelar” e homogênea resultou na formação de partículas com diâmetros menores e em maior número no início da polimerização. Parte das partículas formadas teria perdido estabilidade resultando no aumento do diâmetro e na redução do número de partículas. Já no caso das polimerizações em miniemulsão, mesmo as reações não apresentando características de uma miniemulsão ideal, todas as reações, exceto a ME2-98, apresentaram características de miniemulsão, com menores valores finais de diâmetro de partículas.

A figura 4.14 mostra os resultados da estabilidade coloidal para os látices obtidos em em miniemulsão do VAc/VEOVA-9 para diferentes tipos de estabilizantes poliméricos (PVA88, PVA98, PVA-VV94 e PVA-VV98). De acordo com os resultados apresentados nesta figura, verifica-se uma maior quantidade de coágulos para o látex obtido na presença do PVA-VV98 em comparação com os látices sintetizados com PVA88 (ME1-88) e PVA-VV94 (ME3-V94). A quantidade de coágulos obtida foi de 50 ppm para o látex ME1-88, 40,0 ppm para o látex ME3-V94 e 120,0 ppm para o látex ME4-V98. Comparando a reação ME2-98, na qual foi observada a coagulação do látex, com a reação ME4-V98, é possível concluir que o VEOVA-10, mesmo em pequena proporção (~3,54%) na cadeia do PVA-VV98, auxilia na estabilização das partículas. Em outras palavras, mesmo apresentando um alto grau de hidrólise, o VEOVA-10 incorporado na cadeia do PVA-VV98 garante uma melhor afinidade do estabilizante com a fase orgânica (gotas de monômeros e partículas de polímero) resultando numa maior estabilidade coloidal.

Estes resultados mostram que o grau de hidrólise e a solubilidade em água dos estabilizantes tiveram um efeito significativo na estabilidade coloidal dos látices durante as reações de polimerização.

Comparando os resultados de estabilidade coloidal dos látices obtidos em emulsão (Figura 4.5) com os látices obtidos em miniemulsão (Figura 4.14), verifica-se para os látices E4-V98 e ME4-V98 uma redução na concentração de coágulos de 800 ppm (látex E4-98) para 120 ppm (látex ME4-V98). Estes resultados mostram que a técnica de polimerização em miniemulsão resultou numa estabilidade coloidal muito superior para o látex final. Menores valores de teor de coágulos foram observados para todos os sistemas em miniemulsão. Estes resultados reforçam a hipótese da importância da composição química e do grau de hidrólise do estabilizante, que terão um impacto importante na afinidade destas moléculas com a fase orgânica (gotas de monômero/partículas de polímeros), garantindo maior estabilidade dos látices durante a síntese e a estocagem. Conforme descrito anteriormente e demonstrado por Gulbekian e Reynolds (1973), a estabilidade coloidal de látices obtidos via polimerização em emulsão na presença de PVA's é governada pelo tipo de PVA (grau de hidrólise, massa molecular e solubilidade em água) e pela concentração destes estabilizantes poliméricos nas reações de polimerização.

Figura 4.14. Concentração de coágulos para os látices obtidos no final das polimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos.

4.4. Distribuição do PVA e do PVA-VV para os látices obtidos em emulsão e em miniemulsão.

A figura 4.15 mostra os resultados obtidos no estudo da distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA-88, PVA-VV94 e PVA-VV98) entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado e ou adsorvido), para os látices obtidos em emulsão (látices E1-88, E3-V94 e E4-V98) e em miniemulsão (látices ME1-88, ME3-V94 e ME4-V98). Estes resultados mostram que a fração de PVA e PVA-VV enxertada e ou adsorvida nas partículas de polímero foi dependente da solubilidade em água do estabilizante polimérico e da técnica de polimerização utilizada, ou seja, para os látices obtidos em miniemulsão, a fração de PVA e PVA-VV enxertada e ou adsorvida na superfície das partículas de polímero foi maior (Figura 4.15b) em comparação com a quantidade de PVA e PVA-VV para os látices obtidos

em emulsão (Figura 4.15a). Estes resultados mostram que a maior fração de PVA e ou PVA-VV na superfície das partículas para os látices obtidos em miniemulsão está relacionada com a taxa de cobertura das gotas pelo PVA88 e pelo PVA-VV94, aumentando as reações de transferência de cadeia ao PVA88 e ao PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero.

Para o látex ME1-88, obtido em miniemulsão com o PVA-88, de maior grau de hidrólise (> solubilidade em água), 31,0% do estabilizante polimérico foi encontrado na fase aquosa e 69,0% na superfície das partículas (enxertada e/ou adsorvida). Para o látex ME3-V94, 70,0% do estabilizante polimérico ficou enxertado e ou adsorvido na superfície das partículas de polímero e 30,0% na fase aquosa. Já para o látex ME4-V98 obtido com o estabilizante polimérico de menor solubilidade em água, 41,0% do estabilizante foi encontrado na fase aquosa e 59,0% na superfície das partículas (enxertado e ou adsorvido). A maior concentração de PVA-VV98 na fase aquosa para o látex ME4-V98 poderia reforçar a hipótese de formação de “pseudo-micelas” (Figura 4.12) na fase aquosa. Por outro lado, a maior concentração de PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero para o látex ME-V94 explicaria a maior estabilidade coloidal durante a síntese (Figura 4.14).

Figura 4.15. Distribuição do PVA88, PVA-VV94 e do PVA-VV98 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos em emulsão (A) e em miniemulsão (B).

De acordo com os resultados apresentados na figura 4.15, a principal diferença entre a polimerização em emulsão e em miniemulsão está na distribuição do PVA e/ou PVA-VV entre a fase aquosa e a superfície das partículas (enxertado e ou adsorvido). Na polimerização

em miniemulsão, as gotas de monômeros (após homogeneização) estão estabilizadas pelo PVA ou PVA-VV, que estão adsorvidos nas gotas. Considerando a diferença de solubilidade em água dos estabilizantes, os resultados apresentados na figura 4.15 confirmam a hipótese de que a formação de radicais PVA^* e $PVA-VV^*$ via transferência de cadeia ocorre preferencialmente na superfície das partículas de polímero, os quais podem incorporar moléculas de monômero (propagação) ou terminar com outros radicais, ficando adsorvidos ou enxertados na superfície das partículas. Por outro lado, na polimerização em emulsão os estabilizantes estão em maior quantidade livres na fase aquosa ou na forma de agregados (“pseudo-micelas”), favorecendo as reações de transferência de cadeia na fase aquosa.

4.5. Viscosidade dos látices obtidos em emulsão e em miniemulsão

A figura 4.16 mostra os valores de viscosidade para os látices obtidos em emulsão e em miniemulsão, na presença de diferentes estabilizantes poliméricos. Os resultados mostram que a viscosidade final dos látices obtidos em miniemulsão é dependente do grau de hidrólise do PVA e do PVA-VV, utilizados nas polimerizações. A viscosidade dos látices pode ser classificada na seguinte ordem decrescente: ME1-88>ME3-V94>ME4-V98. O mesmo comportamento foi observado para os látices obtidos através da técnica de polimerização em emulsão (látices E1-88, E3-V94 e E4-V98). Os valores de viscosidade para os látices obtidos pela técnica de polimerização em emulsão foram maiores em comparação com os valores observados para os látices preparados via polimerização em miniemulsão, independente do tipo de PVA ou PVA-VV utilizado.

Figura 4.16. Viscosidade dos látices obtidos no final das polymerizações em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

Para os látices obtidos via polymerização em emulsão, a viscosidade variou de 5300,0 a 9700,0 mPa.s, enquanto que para os látices obtidos via polymerização em miniemulsão a viscosidade variou de 880,0 a 160,0 mPa.s. Os maiores resultados observados para os produtos das reações em emulsão podem ser justificados em função da quantidade de PVA ou PVA-VV livre ou enxetado na fase aquosa, aumentando as interações entre as partículas e dificultando a movimentação das mesmas (Guyot et al., 2002).

É sabido que a viscosidade de látices obtidos via polymerização em miniemulsão é menor quando comparada com a viscosidade de látices obtidos em emulsão. Em alguns casos, e em certas condições de processo, a viscosidade dos látices obtidos em miniemulsão apresenta um aumento de 6,5 vezes em relação a viscosidade dos látices obtidos através da técnica de polymerização em emulsão (LÓPEZ de ARBINA e ASUA, 1992; MASA et al., 1993).

A figura 4.17 mostra o efeito do tipo de PVA e PVA-VV na estabilidade dos látices obtidos em emulsão e em miniemulsão, para diferentes tempos de estocagem, a 25°C. É possível verificar que os látices obtidos em miniemulsão (ME3-V94 e ME4-V98) são mais

estáveis, ou seja, não apresentaram variações significativas na viscosidade em função do tempo de estocagem. Por outro lado, para o látex ME1-88 foi observado um aumento da viscosidade até os primeiros 6 meses de estocagem. No caso dos látices obtidos pela técnica de polimerização em emulsão foi observado um aumento da viscosidade em função do tempo de estocagem para todos os produtos, independente do tipo de estabilizante utilizado. Aumentos mais acentuados da viscosidade em função de tempo de estocagem foram observados para os látices E1-88 e E3-V98. Este aumento da viscosidade pode estar relacionado com a concentração de PVA livre na fase aquosa (Figura 4.15a,b), com mudanças na conformação das moléculas de PVA ao longo do tempo (diferentes intensidades de solvatação das cadeias dos PVAs pelas moléculas de água). Estes resultados sugerem um efeito de espessamento via interações intermoleculares com as cadeias do estabilizante expandidas na fase aquosa (O'DONNELL et al., 1958; WARSON, 2001). O aumento da quantidade de PVA ou PVA-VV na fase aquosa, dificultaria a movimentação das partículas, mesmo quando submetidas a uma determinada taxa de cisalhamento.

4.17. Efeito do tipo de estabilizante polimérico na viscosidade dos látices obtidos em emulsão (A) e em miniemulsão (B) para diferentes tempos de estocagem a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$

CAPÍTULO 5

5. Efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9

5.1. Introdução

No estudo apresentado no capítulo 4 foi possível concluir que o PVA-VV94 apresentava melhor desempenho quando comparado com os outros estabilizantes poliméricos. Por isso, na sequência deste trabalho, foi estudado o efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 em processo batelada. Foram utilizados dois tipos de iniciadores: um iniciador solúvel em água (APS) e um iniciador parcialmente solúvel em água (TBHP) em combinação com o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS). Foi estudado o efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro das gotas e na estabilidade das miniemulsões, para diferentes ciclos de homogeneização e diferentes tempos de estocagem. O efeito do tipo de iniciador na conversão global, no diâmetro médio das partículas, no número de partículas, assim como, na estabilidade coloidal e na viscosidade dos látices também foi estudado. A distribuição do PVA-VV94 nas diferentes fases do sistema (fase aquosa, adsorvido e enxertado na superfície das partículas de polímero) foi determinada utilizando o método de solubilização seletiva. Neste estudo foi utilizado um homogeneizador do tipo Manton-Gaulin, modelo Lab-60 TBS da APV. Os experimentos apresentados neste capítulo foram realizados no LCPP/CPE/CNRS, em Lyon, na França.

5.2. Efeito da concentração do PVA-VV94 na etapa de emulsificação.

Estudos preliminares de miniemulsificação realizados neste trabalho mostraram que o aumento da concentração do estabilizante polimérico PVA-VV94 nas formulações com 35% de sólidos resultou no aumento da viscosidade da pré-emulsão, influenciando no tempo de homogeneização e na qualidade do produto homogeneizado. Com o objetivo de verificar o efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro médio das gotas e na estabilidade das miniemulsões após 15 ciclos de homogeneização, o teor de sólidos das miniemulsões foi reduzido de 35% para 31%. Neste estudo, foi utilizado o homogeneizador do tipo Manton-Gaulin, modelo Lab-60 TBS da APV, trabalhando com 450 bar de pressão na primeira e na segunda válvula. A Tabela 5.1 mostra as condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro das gotas e na estabilidade das miniemulsões.

Tabela 5.1. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro médio das gotas e na estabilidade de miniemulsões de VAc com o VEOVA-9.

Reagentes (g)	Miniemulsões		
	M-9	M-10	M-11
H ₂ O	139,38	138,78	138,38
AcNa	0,17	0,17	0,17
PVA-VV94	5,00	5,60	6,00
VEOVA-9	16,00	16,00	16,00
HD	1,95	1,95	1,95
VAc	37,50	37,50	37,50
15 ciclos de homogeneização (Lab-60 TBS, da APV)			
450 bar de pressão em cada válvula;			
PVA-VV94 = 2,5 - 3,0 % (m/m) ; HD = 3,6% (m/m)			

O diâmetro médio das miniemulsões (gotas) foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (Coulter LS 230, Beckman). A figura 5.1 mostra o efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro médio das gotas de VAc/VEOVA-9. De acordo com esta figura, é possível verificar um decréscimo exponencial do diâmetro médio das gotas com o aumento do número de ciclos de homogeneização até o décimo ciclo. Após o décimo ciclo de homogeneização, o diâmetro médio das gotas ficou estável, não apresentando nenhuma variação com o aumento da concentração de PVA-VV94. Apesar da pequena diferença verificada no diâmetro médio das gotas nos primeiros ciclos de homogeneização é possível afirmar que a variação no diâmetro final das gotas foi pouco significativa com o aumento da concentração do PVA-VV94 de 2,5 para 3,0%.

Figura 5.1. Variação do diâmetro médio de gotas em função do número de ciclos de homogeneização, para miniemulsões de VAc/VEOVA-9 preparadas com diferentes concentrações de PVA-VV94. (homogeneizador Lab-60 TBS da APV).

A figura 5.2a-c mostra o efeito da concentração de PVA-VV94 e do número de ciclos de homogeneização no diâmetro das gotas e na polidispersão na etapa de emulsificação. Os resultados mostram uma redução da polidispersão com o aumento da concentração de PVA-VV94 e do número de ciclos de homogeneização, podendo ser explicada em função de um equilíbrio entre os eventos de interação das gotas formadas através da combinação dos fenômenos de quebra, coalescência e degradação por difusão (Ostwald ripening) (MANEA, et al., 2008; LÓPEZ et al., 2008). De acordo com os resultados apresentados na figura 5.1 o diâmetro final das gotas com 15 ciclos de homogeneização foi de 214 nm para todas as miniemulsões (M-9, M-10 e M-11), porém a distribuição de tamanhos de gotas foi mais estreita para a miniemulsão obtida com 3,0% de PVA-VV94 (M-11) (Figura 5.2c). Para a miniemulsão M-11 a polidispersão foi de 0,149, enquanto que para a miniemulsão M-9 obtida com 2,5% de PVA-VV94 a polidispersão foi 0,440. Resultados semelhantes foram obtidos por Wang e Schork (1994) para miniemulsões de VAc estabilizadas com diferentes concentrações de PVA homopolímero, com grau de hidrólise de 88% e por Bohórquez e Asua (2008a,b) para miniemulsões de VAc/VEOVA-10 estabilizadas com diferentes concentrações de um PVA com grau de hidrólise de 88% e utilizando um homogeneizador de alta pressão do tipo Manton Gaulin (Lab 60, APV) com quinze ciclos de homogeneização.

Na figura 5.2c verifica-se uma redução mais significativa da distribuição de tamanhos de gotas para a miniemulsão M-11 (3,0% PVA-VV94) com o aumento do número de ciclos de homogeneização. Já a miniemulsão M-9 (Figura 5.2a) produzida com 2,5% de PVA-VV94 apresentou maior polidispersão, evidenciando o efeito da concentração de PVA-VV94 no processo de formação das gotas e estabilização da miniemulsão. Esta variação do diâmetro das gotas e da polidispersão com o número de ciclos de homogeneização está diretamente relacionada com a taxa de cobertura e com a concentração necessária de PVA-VV94 para estabilizar as gotas formadas durante o processo de homogeneização através dos mecanismos

de quebra e de coalescência das gotas (MANEA et al., 2008; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b).

Figura 5.2. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro médio das gotas e na polidispersão para as miniemulsões de VAc/VEOVA-9. (A) 2,5 % PVA-VV94 (M-9), (B) 2,8% PVA-VV94 (M-9) e (C) 3,0% de PVA-VV94 (M-11).

5.3. Estabilidade das miniemulsões

A figura 5.3a-c mostra os resultados obtidos no estudo da estabilidade das miniemulsões de VAc/VEOVA-9, obtidos pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (Coulter LS 230, Beckman). Os diâmetros foram medidos após 15 ciclos de homogeneização e após 12 e 24 horas de estocagem (envelhecimento) a 25°C. Os resultados obtidos neste estudo mostram que a miniemulsão preparada com 3,0% de PVA-VV94 (M-11) é mais estável quando comparada com as miniemulsões preparadas com 2,5 e 2,8% de PVA-VV94. Para a miniemulsão preparada com 2,5% de PVA-VV94 (M-9) ocorreu um aumento do diâmetro das gotas e a formação de uma segunda população de gotas com 12 e 24 horas de estocagem (Figura 5.3a). O aparecimento de uma segunda população de gotas indica uma possível degradação via difusão dos monômeros ou uma possível coalescência das gotas, provavelmente por falta de PVA-VV94 para estabilizar as gotas formadas durante a homogeneização. Estes resultados mostram que a estabilidade das miniemulsões depende da concentração de PVA-VV94, utilizada, ou seja, para concentrações acima de 2,8% de PVA-VV94 é possível obter miniemulsões de VAc/VEOVA-10 com estabilidade de até 24 horas.

Figura 5.3. Distribuição dos diâmetros para as minienulsões de VAc/VEOVA-9, após 15 ciclos de homogeneização, 12 e 24 horas de estocagem para diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) 2,5 % PVA-VV94, (B) 2,8 % PVA-VV94 e (C) 3,0% PVA-VV94.

A estabilidade das miniemulsões após 15 ciclos de homogeneização também foi verificada a partir de análises de turbidimetria (Turbscan LAB^{Expert}, Formulaction), na temperatura de 25°C, por um período de 24 horas. De acordo com o princípio desta técnica, variações na intensidade de luz retro-espalhada (“backscattering”) em função do tempo não são observadas para miniemulsões estáveis (MENGUAL et al., 1999; PORRAS, et al., 2008; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a).

A figura 5.4a-c mostra o perfil da evolução da luz retro-espalhada em função do tempo, para as miniemulsões preparadas com diferentes concentrações de PVA-VV94. A partir destes resultados será possível prever o comportamento das miniemulsões quanto à estabilidade durante o processo de estocagem e dosagem para um processo em semi-contínuo (Capítulo 6). Os resultados obtidos nestas análises mostram que o perfil de estabilidade das miniemulsões é dependente da concentração de PVA-VV94 utilizada. Para a miniemulsão preparada com 2,5% de PVA-VV94 (M-9) é possível observar um aumento da intensidade de luz retro-espalhada na primeira hora de análise, mostrando que a miniemulsão M-9 possui estabilidade coloidal inferior a 1 hora de estocagem. Este aumento na intensidade da luz retro-espalhada está relacionado com a perda de estabilidade das gotas via difusão e coalescência, com formação de uma fase mais límpida na parte superior da célula de análise (RODRIGUEZ, et al., 2007). Por outro lado, a variação na intensidade da luz retro-espalhada para a miniemulsão preparada com 3,0 % de PVA-VV94 foi mínima, indicando que a miniemulsão M-11 possui estabilidade superior a 24 horas. Estes resultados estão de acordo com os resultados de estabilidade obtidos através das análises de diâmetro médio das gotas para diferentes tempos de estocagem apresentados na figura 5.3a-c. Resultados semelhantes foram obtidos por Bohórquez e Asua (2008a,b) para as miniemulsões de VAc/VEOVA-9, estabilizadas com um PVA comercial, com 88% de hidrólise (Celvol[®] 205) e obtidas com quinze ciclos de homogeneização (Lab 60 da APV).

Figura 5.4. Perfil de estabilidade de miniemulsões de VAc/VEOVA-9, preparadas com diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) 2,5%, (B) 2,8%) e (C) 3,0 %.

A baixa estabilidade da miniemulsão preparada com 2,5% de PVA-VV94 (M-9) pode ser atribuída à baixa taxa de cobertura das gotas pelo PVA-VV94, que por sua vez depende da concentração de PVA-VV94 e da área superficial total das gotas de monômeros. Bohórquez e Asua (2008a) mostraram que a concentração mínima necessária de um PVA comercial (Celvol[®] 205), com 88% de grau de hidrólise e massa molecular de 45000 g mol⁻¹, para estabilizar uma miniemulsão de VAc/VEOVA-10, com diâmetro médio de gotas de 270 nm, era 4,0% em massa, em relação à massa total da formulação.

5.4. Efeito da concentração de PVA-VV94 na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, utilizando APS como iniciador.

A Tabela 5.2 mostra as formulações e as condições empregadas no estudo do efeito da concentração de PVA-VV94 na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, na temperatura de 55°C. Neste estudo foi utilizado o persulfato de amônio (APS) como iniciador de polimerização.

Tabela 5.2. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração de PVA-VV94 na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

Reagentes (g)	Polimerizações		
	ME-9	ME-10	ME-11
H ₂ O	119,03	118,43	118,03
AcNa	0,17	0,17	0,17
PVA-VV94	5,00	5,60	6,00
VEOVA-9	16,00	16,00	16,00
HD	1,95	1,95	1,95
VAc	37,50	37,50	37,50
APS	0,35	0,35	0,35
H ₂ O	20,00	20,00	20,00
<i>15 ciclos de homogeneização (Lab-60 TBS, APV); 450 bar de pressão</i>			
<i>PVA-VV94 = 2,5 - 3,0 %; Temperatura de reação = 55°C</i>			

De acordo com os resultados da figura 5.5, verifica-se que a velocidade de polimerização é dependente da concentração de PVA-VV94. O aumento na concentração deste estabilizante resultou no aumento da velocidade de consumo dos monômeros. A maior diferença na cinética de polimerização é observada comparando-se as reações conduzidas com 2,5 e 3,0% de PVA-VV94 (ME-9 e ME-11). Entretanto, a diferença na velocidade de polimerização foi mínima para as reações conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94 (ME-10 e ME-11).

O aumento da conversão com o aumento da concentração do PVA-VV94 pode ser justificado em função dos menores diâmetros e como consequência, aos maiores números de partículas de polímero (Figura 5.6a-b) para as reações ME-10 e ME-11, conduzidas com 2,8 e 3,0 % de PVA-VV94. Contudo, é importante ressaltar que as diferenças nos valores de diâmetro e de número de partículas para estas duas reações não foram significativas. Wang e Schork, (1994) observaram um aumento da conversão com o aumento da concentração de um PVA com 88% de hidrólise na polimerização em miniemulsão do VAc. Estes resultados foram justificados em função do menor diâmetro das gotas e consequentemente ao maior número de partículas nucleadas no início da polimerização com o aumento da concentração do PVA, indicando problema de instabilidade da miniemulsão.

Figura 5.5. Efeito da concentração de PVA-VV94 na conversão global para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas em processo batelada, utilizando APS como iniciador.

Figura 5.6. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro médio de partículas (A) e no número de partículas (B) em função do tempo, para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença do APS.

Analisando as figuras 5.6a-b verifica-se uma diminuição muito significativa do diâmetro das gotas/partículas e como consequência, um aumento do número de gotas/partículas de polímero nos primeiros 15 minutos de reação para a polimerização conduzida com 2,5% de PVA-VV94 (látex ME-9). Já no caso das polimerizações realizadas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94 (látices ME-10 e ME-11) a diminuição do diâmetro médio das gotas/partículas nos primeiros minutos de polimerização não foi significativa. Estes resultados podem ser comprovados analisando a evolução do diâmetro das gotas/polímero e da polidispersão em função do tempo de polimerização, apresentados nas figuras 5.7a-c. De acordo com esta figura, verifica-se a presença de uma nova população de partículas nos primeiros 15 minutos de polimerização (Figura 5.7a), evidenciando a ocorrência de diferentes mecanismos de nucleação das partículas (nucleação das gotas, pseudo-micelar e homogênea) (AIZPURUA et al., 2000; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a,b). Por outro lado, os resultados indicam que, para os látices ME-10 e ME-11, o mecanismo de nucleação das gotas foi dominante (Figuras 5.7b,c). Com base nos resultados obtidos no estudo da estabilidade das miniemulsões, apresentados nas Figuras 5.3a-c e 5.4a-c, os resultados obtidos para os látices ME-10 e ME-11 já eram esperados devido à maior estabilidade das miniemulsões preparadas com 2,8% e 3,0% de PVA-VV94, em comparação com a miniemulsão preparada com apenas 2,5% de PVA-VV94. Bohórquez e Asua, (2008a) mostraram que concentrações acima de 4,0% de um PVA com 88% de hidrólise resultavam na formação de novas partículas via nucleação pseudo-micelar e que concentrações abaixo 3,0%, resultavam na formação de partículas via nucleação homogênea.

Figura 5.7. Evolução do diâmetro médio das partículas e da polidispersão em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9, na presença de diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) ME-9 (2,5%); (B) ME-10 (2,8%) e (C) ME-11 (3,0%).

A figura 5.8 mostra o efeito da concentração de PVA-VV94 na razão D_p/D_g para os látices ME-9, ME-10 e ME-11. Estes resultados mostram uma variação do D_p/D_g nos primeiros 30 minutos de polimerização para o látex ME-9, enquanto que para os látices ME-10 e ME-11 não houve variação na razão D_p/D_g . Estes resultados indicam que as polimerizações conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94 apresentaram um comportamento mais próximo do caso ideal de uma polimerização em miniemulsão, ou seja, caracterizada pela ausência de nucleação secundária (LANDFESTER et al., 1999, SCHORK, et al., 2005). A variação na razão D_p/D_g no caso da ME-9 é resultado da diminuição do diâmetro médio das partículas nos primeiros 15 minutos de polimerização, podendo ser justificada pela difusão dos monômeros das gotas que não foram estabilizadas, para a fase aquosa, ocorrendo formação de novas partículas através dos mecanismos de nucleação pseudo-micelar e homogênea.

Figura 5.8. Efeito da concentração do PVA-VV94 na razão D_p/D_g em função do tempo para as copolimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

5.5. Efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 utilizando TBHP/SFS como iniciador

A Tabela 5.3 mostra as condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, na temperatura de 55°C. Neste estudo, foi utilizado como iniciador de polimerização o sistema de oxi-redução constituído por TBHP e SFS.

Tabela 5.3. Condições experimentais empregadas no estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, utilizando TBHP/SFS como sistema de iniciação de oxi-redução.

Reagentes (g)	Polimerizações					
	Emulsão			Miniemulsão		
	E-5	E-6)	E-7	ME-12	ME-13	M-14
H ₂ O	140,44	139,84	133,44	138,84	138,24	137,84
AcNa	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
PVA-VV94	5,00	5,60	6,00	5,00	5,60	6,00
VEOVA-9	16,00	16,0	16,00	16,00	16,00	16,00
HD	--	--	--	1,95	1,95	1,95
VAc	37,50	37,50	37,50	37,50	37,50	37,50
APS	0,35	0,35	0,35	--	--	--
TBHP	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
SFS	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27

*15 ciclos de homogeneização (Lab-60 TBS, APV); 450 bar de pressão
PVA-VV94 = 2,5 - 3,0 % ; Temperatura de reação = 55°C*

A figura 5.9 mostra as curvas de conversão global e a figura 5.10a,b mostra a evolução do diâmetro e do número de partículas em função do tempo para as copolimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas em processo batelada, com diferentes concentrações de PVA-VV94. Os resultados mostram que a cinética de polimerização é dependente da concentração de PVA-VV94 utilizada. O aumento na concentração deste estabilizante polimérico resultou no aumento da velocidade de consumo dos monômeros de

forma mais acentuada para a polimerização conduzida com 3,0% de PVA-VV94 (ME-14) e menos acentuada para a polimerização conduzida com 2,8% de PVA-VV94 (ME-13).

No final das reações de polimerização, os valores obtidos de conversão global foram muito próximos, ou seja, aproximadamente 95,5% para a reação conduzida com 2,5 % do PVA-VV94 (ME-12), ~96,5% para a polimerização conduzida com 2,8% do PVA-VV94 e ~97,5% para a polimerização conduzida com 3,0% do PVA-VV94 (ME-14). É importante ressaltar que a diferença nas curvas de conversão para as polimerizações conduzidas com 2,5 e 2,8% de PVA-VV94 (ME-12 e ME-13) é mínima. As figuras 5.10a e 5.10b mostram que foram obtidos menores diâmetros e como consequência, maiores números de partículas de polímero para as reações de polimerização conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94, em comparação com a reação de polimerização conduzida com 2,5% de PVA-VV94, justificando a diferença observada na velocidade de consumo dos monômeros para as reações de polimerização conduzidas com as maiores concentrações de PVA-VV94.

Figura 5.9. Efeito da concentração do PVA-VV94 na conversão global para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, conduzidas na presença do sistema de oxi-redução TBHP/SFS.

Figura 5.10. Efeito da concentração do PVA-VV94 no diâmetro das partículas (A) e no número de partículas (B) para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9. (Coulter LS 230, Beckman).

Para as reações polimerização em miniemulsão conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94 (ME-13 e ME-14) o diâmetro e o número de partículas ficaram estáveis durante a polimerização, indicando que o mecanismo de nucleação das gotas foi dominante para estas duas reações de polimerização. A figura 5.11b,c mostra que não ocorreu variação do diâmetro e da polidispersão para as reações de polimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9, conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94. Estes resultados evidenciam um comportamento mais próximo do caso ideal de uma polimerização em miniemulsão

Para a reação de polimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9 conduzida com 2,5 % de PVA-VV94 (ME-12) verifica-se uma pequena diminuição do diâmetro e como consequência, o aumento no número de partículas até os primeiros 30 minutos de reação (Figura 5.10a,b). Após 30 minutos de reação, verifica-se um comportamento contrário ao esperado, ou seja, um aumento do diâmetro e como consequência, um pequeno decréscimo no número de partículas no final da reação de polimerização. De acordo com os resultados no estudo da estabilidade das miniemulsões (Figuras 5.3a-c e 5.4a-c), a diminuição no diâmetro das partículas no início da polimerização em miniemulsão (ME-9), mesmo não sendo muito significativa, pode ser justificada pela

baixa estabilidade da miniemulsão preparada com apenas 2,5% (m/m) de PVA-VV94 (Figuras 5.3a e 5.4a). A figura 5.11a mostra uma distribuição mais larga de tamanhos de partículas e uma redução da polidispersão após 30 minutos de reação de polimerização em miniemulsão para a reação ME-12. Estes resultados, apesar de não mostrarem uma segunda população de partículas, o maior valor da polidispersão para a polimerização em miniemulsão ME-12 conduzida com 2,5% de PVA-VV94, sugerindo a ocorrência de diferentes mecanismos de polimerização (nucleação das gotas, pseudo-micelar, e homogênea) (KIM, 2003; KIM et al., 2004a,b; BOHÓRQUEZ; ASUA (2008a,b). Estes resultados indicam um desvio do caso ideal na polimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 conduzida com 2,5% de PVA-VV94.

Comparando as reações de polimerização em miniemulsão conduzidas com o sistema de oxi-redução (TBHP/SFS) com aquelas conduzidas com o APS (ME-9, ME-10 e ME-11) para uma mesma concentração de PVA-VV94, verifica-se que a simples substituição do APS pelo sistema de oxi-redução melhorou as propriedades das reações conduzidas com este sistema: maior fluxo de radicais, maior velocidade de polimerização, maior velocidade de consumo dos monômeros, menor degradação via difusão dos monômeros. Para a reação ME-9 conduzida com 2,5% de PVA-VV94 (Figuras 5.6a e 5.6b), foi observada uma diminuição muito significativa do diâmetro das gotas/partículas e como consequência, um aumento do número de gotas/partículas de polímero nos primeiros 15 minutos de reação. Esta mesma reação, conduzida com o sistema de oxi-redução (ME-10) a diminuição do diâmetro das gotas/partículas foi menor, evidenciando o efeito do tipo de iniciador na estabilidade e na nucleação das gotas/partículas (KIM et al., 2004b, BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a,b).

Estes resultados mostram que a obtenção de latices estáveis de VAc/VEOVA-9, utilizando PVA-VV94 como estabilizante polimérico, depende dos seguintes parâmetros de reação: concentração do estabilizante, número de ciclos de homogeneização; estabilidade das gotas; temperatura da reação; e do tipo de iniciador. A escolha adequada destes parâmetros resultará em um condição ideal de cópia (1:1), o mais próximo possível, das gotas de monômero para partículas de polímero, caracterizando a ausência de coalescência e degradação difusional.

Figura 5.11. Evolução do diâmetro médio das partículas e da polidispersão em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas com diferentes concentrações de PVA-VV94. (A) ME-12 (2,5%); (B) ME-13 (2,8%) e (C) ME-14 (3,0%).

A figura 5.12 mostra as curvas de conversão global em função do tempo para as copolimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9, conduzidas em processo batelada, com diferentes concentrações de PVA-VV94. De acordo com estes resultados, é possível observar que a cinética de polimerização é dependente da concentração de PVA-VV94 utilizada. O aumento na concentração deste estabilizante resultou no aumento da velocidade de consumo dos monômeros, de forma mais acentuada no intervalo de tempo de 15 a 120 minutos de polimerização. A maior diferença na cinética de polimerização é observada comparando as reações de polimerização em emulsão conduzidas com 2,5, 2,8 e 3,0% de PVA-VV94 (E-5, E-6 e E-7). Para o tempo de reação de 60 minutos, a reação de polimerização conduzida com 2,5% de PVA-VV94 apresentou conversão global de 62,0%, enquanto que a reação de polimerização conduzida com 2,8% de PVA-VV94 apresentou conversão global de 74,0%. Já a polimerização conduzida com 3,0% de PVA-VV94 a conversão para 60 minutos de reação foi de 88,0%. A conversão global final obtida para estas reações de copolimerização mostram que os resultados são muito próximos, ou seja, aproximadamente de 96,7% para a reação conduzida com 2,5% de PVA-VV94 e ~95,5% para as reações de polimerização conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94. Resultados semelhantes foram obtidos por Bohórquez e Asua (2008b) para a copolimerização em miniemulsão do VAc/VEOVA-10 na presença de PVA com 88% de hidrólise.

Estes resultados podem ser justificados analisando o perfil das curvas do diâmetro e do número de partículas apresentadas na figura 5.13a,b. De acordo com esta figura, o aumento na concentração do PVA-VV94 resultou em diâmetros menores e como consequência em um número maior de partículas para as reações de polimerização conduzidas com 2,8 e 3,0% de PVA-VV94 em comparação com a reação de polimerização conduzida com 2,5% de PVA-VV94. Na figura 5.13a,b também é possível observar uma diminuição muito significativa do diâmetro e um aumento no número de partículas nos primeiros 30 minutos de

polimerização, seguido por um aumento do diâmetro até o final da polimerização, muito provavelmente devido à ocorrência de nucleação pseudo-micelar e homogênea. De acordo com Chang, et al., (1981); Erbil, (2000) e Bohórquez e Asua, (2008b) a homopolimerização em emulsão do VAc e na copolimerização do sistema VAc/VEOVA-10 na presença de PVA como estabilizante ocorre formação de partículas com menor diâmetro via nucleação pseudo-micelar e homogênea. Lepizzera e Hamielec, (1994) propuseram que a nucleação de partículas com menores diâmetros no início da polimerização em emulsão do VAc utilizando PVA como estabilizante polimérico ocorre pela precipitação dos radicais do tipo PVA, formados via transferência de cadeia ao estabilizante na fase aquosa. A formação de novas partículas via nucleação pseudo-micelar e homogênea foi confirmada através das análises do diâmetro de partícula, onde foi observada uma distribuição do tipo bimodal (Figura 5.14).

Figura 5.12. Efeito da concentração de PVA-VV94 na conversão global para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo batelada, conduzidas na presença do sistema de oxi-redução (TBHP/SFS).

Figura 5.13. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro das partículas (A) e no número de partículas (B) para as reações de copolimerização em emulsão do VAc com o VEOVA-9. (LS, Zetasizer 1000).

Figura 5.14. Efeito da concentração de PVA-VV94 no diâmetro das partículas e na polidispersão dos látices obtidos no final das polimerizações em emulsão do VAc com o VEOVA-9. (Coulter LS 230, Beckman).

A tabela 5.4 mostra a distribuição de tamanhos de partícula e a porcentagem de cada população, obtidos pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (Coulter LS 230) para os látexes E-5, E-6 e E-7. O aumento na concentração do PVA-VV94 resultou na formação de partículas com menores diâmetros, porém com duas populações de partículas. Para o látex preparado com 3% de PVA-VV94 (E-7), o aumento na concentração deste estabilizante resultou em uma menor fração de partículas com diâmetro de 88,3 nm (26,4%) e uma maior fração de partículas com diâmetro de 312,0 nm (64,6%). Já para o látex E-5, obtido com 2,5% de PVA-VV94, verifica-se uma maior fração de partículas com diâmetro de 139,0 nm (81,6%) e uma menor fração de partículas com diâmetro de 2475,0 nm (18,4%).

Estes resultados mostram que o aumento na concentração de PVA-VV94 minimiza a formação de partículas via nucleação homogênea e/ou coagulativa, favorecendo a estabilização do sistema durante a polimerização. Por outro lado, uma redução na concentração de PVA-VV94 resulta na perda de estabilidade do sistema via coalescência ou agregação das partículas formadas. No início das reações de polimerização são formadas partículas com menores diâmetros e em maior número no intervalo de 10 a 30 minutos (nucleação pseudo-micelar/homogênea) (Tabela 5.4). Após este período, as partículas formadas em maior número, com menores diâmetros (menor taxa de cobertura) perdem estabilidade e coalescem formando partículas com diâmetros de ~2475,0 nm (18,4%) para o látex E-5 e de ~1873,0 nm (14,2%) para o látex E-6. Já para o sistema com maior concentração de PVA-VV94 (3,0%) formou muitas partículas via nucleação “pseudo-micelar”, faltando estabilizante para manter todas as partículas estáveis (baixa taxa de cobertura). Neste caso, as partículas precipitaram e/ou coalesceram, resultando em partículas com diâmetro de ~321,0 nm e em maior proporção (64,6%).

Tabela 5.4. Distribuição de tamanhos de partícula ($\overline{Dp}_1$ e $\overline{Dp}_2$) e a porcentagem de cada população, obtidos pela técnica de DLS (Coulter LS 320) para os látices obtidos via polimerização em emulsão.

Látices	$\overline{Dp}_1(nm)$	%	$\overline{Dp}_2(nm)$	%	$\overline{Dp}(nm)$
2,55 (E-5)	139,0	81,6	2475,0	18,4	236,0
2,8% (E-6)	239,0	85,8	1873,0	14,2	381,0
3,0% (E-7)	88,3	26,4	321,0	64,6	287,0

No início das reações de polimerização utilizando PVA-VV94 como estabilizante, os radicais formados via transferência de cadeia ao PVA-VV94 (Figura 4.6, Capítulo 4) podem sofrer terminação com outro radical primário ou oligomérico, ficando livre na fase aquosa ou na forma de agregados (pseudo-micelas). De acordo com o mecanismo proposto na figura 4.6 do capítulo 4, os radicais poliméricos PVA-VV* podem incorporar moléculas de monômero (propagação) e migrar para uma partícula em crescimento ou formar agregados na fase aquosa, resultando na formação de novas partículas com menores diâmetros, via mecanismo de nucleação pseudo-micelar. Após 30 minutos de reação, praticamente não ocorre formação de novas partículas e sim um aumento do diâmetro das partículas já existentes, provavelmente pela coalescência das partículas formadas inicialmente com as partículas em crescimento durante a polimerização ou através da adsorção dos radicais oligoméricos formados na fase aquosa sobre as partículas em crescimento. Neste caso, uma larga distribuição e/ou uma distribuição bimodal de partículas pode ser observada para os látices no final das polimerizações (Figura 5.14 e Tabela 5.4) (WARSON, 1968; LEPIZZERA; HAMIELEC, 1994; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008a,b).

Comparando as duas técnicas de polimerização (emulsão e miniemulsão) verifica-se que a cinética das reações de polimerização (Figuras 5.9 e 5.12) foram dependentes da concentração de PVA-VV94, resultando no aumento da velocidade de consumo dos monômeros de forma mais acentuada nos primeiros 60 minutos para as reações de polimerização em miniemulsão. Entretanto, é importante salientar que o perfil das curvas de

conversão para as polymerizações conduzidas em miniemulsão é muito similar ao perfil das curvas de conversão obtidas em emulsão.

Para as duas técnicas de polymerização (emulsão e miniemulsão), foi observada uma diminuição do diâmetro médio das partículas no mesmo intervalo de tempo (5-30 minutos) para as reações conduzidas com 2,5% de PVA-VV94. No entanto, este decréscimo foi menor para a polymerização em miniemulsão (ME-12) quando comparada com o decréscimo verificado para a polymerização em emulsão (E-5). Estes resultados indicam que para baixas concentrações de PVA-VV94 (ME-12), a reação de polymerização perde estabilidade no início, formando partículas via nucleação homogênea, mas em pequena quantidade, o que justifica o mesmo valor do diâmetro final (~200nm), ou seja, a nucleação das partículas estaria ocorrendo via diferentes mecanismos de nucleação (gotas e homogênea) (Figura 4.6, Capítulo 4). Para as polymerizações conduzidas em emulsão foram obtidos látices com maiores diâmetros de partículas e uma com distribuição bi-modal de partículas, enquanto que na polymerização em miniemulsão a distribuição foi monomodal.

5.6. Distribuição do PVA-VV94 para os látices obtidos em emulsão e em miniemulsão

A figura 5.15a,b mostra os resultados da distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado e/ou adsorvido) em função da concentração do PVA-VV94 utilizada nas reações de polymerização em emulsão e em miniemulsão do VAc/VEOVA-9, conduzidas com o TBHP/SFS. Estes resultados mostram que a fração do PVA-VV enxertado/adsorvido nas partículas de polímero depende da técnica de polymerização utilizada, ou seja, para os látices obtidos em miniemulsão, a fração de PVA-VV94 enxertado/adsorvido na superfície das partículas de polímero foi maior (Figura 5.15b), quando comparado com os látices obtidos em emulsão (Figura 5.15a). Com o aumento

da concentração do estabilizante polimérico adicionado no reator, a fração de PVA-VV94 na fase aquosa aumenta para os látices obtidos em emulsão, enquanto que para os látices obtidos em miniemulsão a fração de PVA-VV94 na fase aquosa diminui. Estes resultados mostram que a menor fração de PVA-VV94 na fase aquosa para os látices obtidos em miniemulsão está relacionada com a taxa de cobertura das gotas pelo PVA-VV94, aumentando as reações de transferência de cadeia ao PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero.

Figura 5.15. Distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos via polimerização em emulsão (A) e em miniemulsão (B) para diferentes concentrações de PVA-VV94.

No início da polimerização em emulsão o PVA-VV94 está em maior quantidade na fase aquosa (dissolvido ou na forma de agregados), favorecendo a formação de radicais PVA-VV*, via abstração de hidrogênio, os quais podem propagar na fase aquosa, terminar na forma de espécies com características semelhantes aos surfatantes e gerar novas partículas a partir dos mecanismos de nucleação pseudo-micelar (Figura 4.6, Capítulo 4). Isto explica porque a quantidade de PVA-VV94 encontrada na fase aquosa foi maior para os látices obtidos em emulsão e porque ocorreu a formação de um número maior de partículas no início das reações de polimerização em emulsão (Figura 5.13b). Por outro lado, na polimerização em miniemulsão, as gotas de monômeros (após homogeneização) estão estabilizadas pelo PVA-VV94, que está adsorvido na superfície das gotas. Considerando a característica hidrofóbica do PVA-VV94 e as concentrações utilizadas neste estudo (2,5, 2,8 e 3,0%), é muito pouco provável que no início das polimerizações exista PVA-VV94 na fase aquosa. Neste caso, a formação de radicais PVA-VV via abstração de hidrogênio irá ocorrer preferencialmente na superfície das gotas/partículas de polímero, os quais podem incorporar moléculas de monômero (propagação) ou terminar com outro radical na superfície das gotas/partículas, ficando adsorvido ou enxertado. De acordo a literatura, a distribuição de um PVA com 88% de hidrólise entre a fase aquosa e a superfície das partículas (enxertado e/ou adsorvido) de um látex de VAc/VEOVA-10 é influenciada por diversos fatores, dentre os quais, a concentração e o tipo de PVA utilizado na polimerização, tipo de iniciador, tipo de monômero e o processo de polimerização empregado (BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008b; FARMER, 1992; OKAYA et al., 2002; WU et al., 2004; CARRÀ et. al., 2005 e SUZUKI et al., 2006).

A figura 5.16 mostra a distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos com diferentes concentrações de PVA-VV94 e utilizando APS como iniciador. Os resultados indicam um

aumento da concentração de PVA-VV94, na superfície das partículas de polímero com o aumento da concentração deste estabilizante na formulação do látex. É importante ressaltar que as diferenças observadas para os látices ME-10 e ME-11 foram pouco significativas.

Comparando os resultados apresentados na figura 5.15b (TBHP/SFS) com os resultados apresentados na figura 5.16 (APS) verifica-se que a fração de PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero (adsorvida/enxertada) para os látices obtidos com o TBHP/SFS foi maior quando comparados com os látices obtidos com o APS. Para iniciadores completamente solúveis em água (APS) a formação de radicais PVA-VV94*, via transferência de cadeia ocorre preferencialmente na fase aquosa, podendo estes macro-radicaís sofrerem terminação antes de enxertar ou adsorver nas partículas de polímero. Para iniciadores parcialmente solúveis em água (TBHP/SFS) as reações de transferência de cadeia podem ocorrer na fase aquosa e na interface das gotas/PVA-VV94 e/ou partículas/PVA-VV94. Neste caso, a quantidade de PVA-VV94 enxertada/adsorvida será maior para o sistema TBHP/SFS.

Figura 5.16. Distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) para os látices obtidos com diferentes concentrações de PVA-VV94.

5.7. Estabilidade coloidal e viscosidade dos látices obtidos em emulsão e em miniemulsão

A figura 5.17 mostra os resultados da estabilidade coloidal para os látices obtidos em emulsão e em miniemulsão do VAc/VEOVA-9 para diferentes concentrações de PVA-VV94. De acordo com os resultados apresentados nesta figura, verifica-se uma maior concentração de coágulos para os látices obtidos em emulsão (látices E-5, E-6 e E-7) frente aos látices obtidos em miniemulsão (látices ME-12, ME-13 e ME-14). O aumento da concentração de PVA-VV94 adicionado no reator, resultou na formação de uma menor quantidade de coágulos para os látices obtidos em emulsão. Estes resultados podem ser justificados pela menor quantidade de PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero (enxertado e adsorvido) para os látices obtidos em emulsão, resultando em látices com menor estabilidade (< concentração de coágulos) quando comparado com os látices obtidos em miniemulsão (Figura 5.17). De acordo com Kim, (2003), a estabilidade coloidal de látices obtidos em

miniemulsão na presença de PVA com 88% de hidrólise aumenta com a quantidade do PVA enxertado na superfície das partículas. Considerando que o PVA-VV94 por ser mais hidrofóbico, deverá ser encontrado na superfície das gotas no início da polimerização em miniemulsão, as reações de transferência de cadeia ao PVA-VV94 ocorrerão preferencialmente na interface gotas de monômero/PVA-VV94, aumentando desta forma a concentração de PVA-VV94 enxertado/adsorvido na superfície das partículas de polímero para os látices obtidos em miniemulsão.

Estes resultados indicam que o mecanismo de nucleação das partículas e a taxa de cobertura tem um efeito significativo na estabilidade dos látices. A baixa concentração de coágulos para os látices obtidos em miniemulsão é um indicativo de que o mecanismo de nucleação das gotas foi dominante frente aos mecanismos de nucleação pseudo-micelar e homogênea, resultando em maior quantidade de PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero (adsorvida/enxertada). Por outro lado, a maior concentração de coágulos para os látices obtidos em emulsão (E-5, E-6 e E-7) pode ser explicada pela maior quantidade de PVA-VV94 na fase aquosa (Figura 5.15a), que resulta na formação de partículas com menores diâmetros e em maior número (Figura 5.13a,b), que acabam perdendo estabilidade ao longo da reação.

Figura 5.17. Concentração de coágulos para os látices obtidos no final das polymerizações em miniemulsão e em emulsão do VAc com o VEOVA-9 na presença de diferentes concentrações de PVA-VV94.

A figura 5.18 mostra os resultados de viscosidade para os látices obtidos via polymerização em emulsão e em miniemulsão, para diferentes concentrações de PVA-VV94. De acordo com os resultados apresentados nesta figura verifica-se um aumento da viscosidade dos látices em função da concentração de PVA-VV94 adicionado no reator para as duas técnicas de polymerização estudadas (emulsão e miniemulsão). Estes resultados podem ser explicados em função da distribuição de PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxetado/adsorvido) e em função dos mecanismos de nucleação das partículas (gotas, pseudo-micelar e homogênea). Para os látices obtidos em miniemulsão, é possível considerar que o PVA-VV94 estava adsorvido nas gotas de monômero no início das reações de polymerização. Neste caso, a probabilidade de ocorrer transferência de cadeia ao PVA-VV94 na superfície das partículas é maior, resultando em menor quantidade de PVA na fase aquosa, menor quantidade de partículas de menores diâmetros formadas via nucleação pseudo-micelar/homogênea, que contribuiriam para o aumento das interações entre partículas,

via pontes de hidrogênio, nas cadeias de PVA/cabeleira), resultando em um menor valor da viscosidade.

Figura 5.18. Viscosidade dos látices obtidos no final das polymerizações em emulsão 2,5% (E-5), 2,8% (E-6) e 3,0% (E-7) e em miniemulsão 2,5% (ME-12), 2,8% (ME-13) e 3,0% (ME-14).

Comparando a viscosidade dos látices obtidos pelas duas técnicas de polymerização, verifica-se que a viscosidade dos látices obtidos em emulsão (E-5, E-6 e E-7) foi maior quando comparada com a viscosidade dos látices obtidos em miniemulsão (ME-12, ME-13 e ME-14). Contrário ao que era esperado, estes resultados mostram que os látices obtidos em emulsão, apesar de possuírem maior diâmetro médio de partícula (Figura 5.13a) e maior polidispersão (Figura 5.14), apresentaram valores de viscosidade muito maiores (>4000 mPa.s), enquanto que os látices obtidos em miniemulsão apresentaram viscosidades muito menores (< 50 mPa.s). Estes resultados poderiam ser justificados em função da maior concentração de PVA-VV94 na fase aquosa para os látices obtidos em emulsão. Neste caso, deve ter ocorrido um efeito de espessamento por parte do PVA-VV94 na fase aquosa e até mesmo na superfície

das pequenas partículas formadas via nucleação pseudo-micelar e homogênea no início das reações (látex E-7). Nestas condições, se o PVA-VV94 estiver em maior quantidade na superfície das partículas (na forma de cabeleira), poderá contribuir para aumentar as interações entre partículas (maior efeito espessante), aumentando a viscosidade dos látices. De acordo com Bohórquez e Asua (2008a) a utilização de PVA como estabilizante polimérico resulta no aumento da viscosidade do látex de VAc/VEOVA-10 devido à elevada quantidade de PVA enxertado na fase aquosa, dificultando a mobilidade das partículas de látex, aumentando a viscosidade.

Na literatura, alguns autores relatam a obtenção de látices com estreita polidispersão e alta viscosidade (WANG; SCHORK, 1994; KIM, 2003) pela técnica de polimerização em miniemulsão (WANG; SCHORK, 1994), enquanto que outros autores observaram o contrário (MASA e ASUA, 1993; AIZPURUA et al., 2001). De acordo com Warson, (2001), a viscosidade final de látices de PVAc estabilizados com PVA depende do tipo e das propriedades do estabilizante polimérico utilizado na preparação dos látices, como por exemplo, grau de hidrólise, massa molecular e distribuição dos grupos acetila na cadeia do PVA.

CAPÍTULO 6

6. Estudo do efeito do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo

6.1. Introdução

Conforme mencionado no Capítulo 1, iniciadores parcialmente solúveis e insolúveis em água têm sido muito utilizados em processos de polimerização em miniemulsão para minimizar o efeito de inibição no início da polimerização, auxiliar na redução da degradação das gotas (Ostwald ripening), aumentar o grau de enxertia do PVA na superfície das partículas de polímero e com isso, diminuir a probabilidade da ocorrência de nucleação secundária. Neste capítulo será apresentado o estudo do efeito do tipo de iniciador (APS e os sistemas de oxirredução, TBPB/SFS e TBHP/SFS) na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, utilizando PVA-VV94 como estabilizante polimérico. O efeito do tipo de iniciador e das variáveis do processo semi-contínuo (vazão de adição dos iniciadores e das miniemulsões) na conversão global, no diâmetro médio das partículas e no número de partículas foi estudado. A distribuição do PVA-VV94 nas diferentes fases do sistema (fase aquosa, adsorvido e enxertado na superfície das partículas de polímero) foi determinada e correlacionada com a viscosidade e a estabilidade coloidal dos látices.

6.2. Efeito do tipo de iniciador na cinética de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9

Para verificar o efeito do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 em processo semi-contínuo, foram utilizados três diferentes tipos de iniciadores (Tabela 2.2): um iniciador solúvel em água (APS), um parcialmente solúvel em água (TBHP) e um insolúvel em água (TBPB), sendo estes dois últimos em combinação com o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS) (sistema de oxi-redução). As reações de polimerização em processo semi-contínuo foram conduzidas de acordo com a seguinte metodologia: as miniemulsões obtidas após cinco ciclos de homogeneização, os iniciadores de polimerização e o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS) foram dosados por um período de 3 horas. Neste estudo foi utilizado o homogeneizador de alta pressão Aplab-10 (Art Peças), trabalhando com 1000 bar de pressão. A Tabela 6.1 apresenta as formulações e as condições experimentais empregadas neste estudo.

Tabela 6.1. Condições experimentais empregadas na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, utilizando diferentes iniciadores de polimerização (TBPB/SFS, TBHP/SFS e APS).

Reagentes (g)	ME-15 (TBPB/SFS)	ME-16 (TBHP/SFS)	ME-17 (APS)
<i>Carga do reator</i>			
H ₂ O	80,0	80,0	80,0
<i>Miniemulsão^{&}</i>			
H ₂ O	582,84	582,93	582,74
AcNa	0,70	0,70	0,70
PVA-VV94	30,00	30,00	30,00
VEOVA-9	82,30	82,30	82,30
HD	9,96	9,96	9,96
VAc	192,00	192,00	192,00
<i>Iniciadores[*]</i>			
TBPB	1,10	--	--
TBHP [*]	--	0,51	--
APS [*]	--	--	1,30
SFS	1,10	1,10	--
H ₂ O	20,00	20,50	21,00

Temperatura de reação=70°C; Tempo de reação=3,5 h; Teor de sólidos= 30,5%
[&]adição de 5,0 g min.⁻¹ durante 180 minutos
^{*}adição de 0,11 mL min.⁻¹ durante 180 minutos

De um modo geral, as diferenças observadas nas curvas de conversão global quando comparadas as reações ME-15 e ME-16 com a ME-17 já eram esperadas uma vez que o fluxo de radicais é muito maior para os sistemas de iniciação do tipo oxi-redução.

De acordo com os resultados apresentados na figura 6.1, verifica-se que as polimerizações conduzidas na presença do TBPB/SFS (ME-15) e TBHP/SFS (ME-16) apresentam exatamente o mesmo perfil até os primeiros 30 minutos de reação. Após este tempo de polimerização, a reação ME-15 fica mais lenta que a reação ME-16, porém muito mais rápida do que a reação ME-17. Após 120 minutos, as reações ME-15 e ME-16 tendem a estabilizarem, com baixos valores de conversão. Com 3,5 horas de reação, todos os látices apresentaram valores muito próximos de conversão, variando entre 83,0 - 95%. As diferenças observadas com relação à velocidade de consumo dos monômeros pode ser explicada analisando a evolução do diâmetro das gotas/partículas de polímero e do número de

gotas/partículas de polímero em função do tempo de polimerização, apresentados nas figuras 6.2a,b.

Figura 6.1. Conversão global em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo, na presença de diferentes iniciadores.

Figura 6.2: Variação do diâmetro médio das partículas (A) e do número de partículas (B) em função do tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo, na presença de diferentes iniciadores.

A menor taxa de conversão após 30 minutos de reação para a polimerização conduzida com o sistema de oxi-redução (TBPB/SFS) também pode ser justificada em função do maior diâmetro e conseqüentemente, menor número de partículas de polímero, observados nesta reação (Figura 6.2a,b). Para esta reação (ME-15), os resultados indicam a ocorrência de degradação das gotas via coalescência, resultando no aumento do diâmetro e na diminuição do número de partículas de polímero ao longo da reação. Estes resultados foram confirmados através da análise do diâmetro de partícula do látex final pela técnica de DLS (Figura 6.3, Tabela 6.3), cujo resultado confirma a obtenção de um látex com distribuição bi-modal de tamanhos de partículas. Os resultados apresentados na tabela 6.3 e na figura 6.3 mostram uma população de partículas com diâmetro semelhante ao diâmetro das gotas no início da polimerização (~382,0 nm; 51%) e uma segunda população com diâmetro muito maior (1418,0 nm; 48,3%). Estes resultados indicam que uma parte das gotas formadas na emulsificação permaneceu com o mesmo diâmetro e que parte delas coalesceram para formar uma segunda população, ou seja, a polimerização não apresentou característica de miniemulsão ideal (Figura 6.3, Tabela 6.3). Estes resultados podem ser confirmados analisando as razões D_p/D_g para esta reação (ME-15) apresentadas na figura 6.4.

Outra explicação para a diferença no perfil das curvas de conversão para as reações ME-15 e ME-16, poderia estar associada ao fluxo de radicais nestas duas polimerizações. Considerando o perfil das curvas de conversão para estas reações, tudo indica que existe uma variação no fluxo de radicais durante os primeiros 30 minutos de reação. Aparentemente, a decomposição dos dois iniciadores ocorre na mesma velocidade até 30 minutos de reação. Para a reação ME-15, a redução na velocidade de consumo dos monômeros após 30 minutos de reação poderia ser explicada por uma diminuição significativa do fluxo de radicais no interior das partículas de polímero inchadas com os comonômeros. O menor fluxo de radicais seria explicado pela redução na velocidade de decomposição do TBPB, causada pelo menor

contato entre o iniciador e o SFS. No início da reação o TBPB e o SFS estão próximos (interface gotas e ou partículas de polímero/água) e a reação é rápida. As moléculas de TBPB presentes na interface seriam rapidamente consumidas resultando, evidentemente, na diminuição da concentração do iniciador neste local. Com 30 minutos de polimerização, a concentração de polímero no interior das partículas já é muito significativa e conseqüentemente, a viscosidade no interior destas partículas deverá diminuir a difusão do TBPB do interior das gotas para a interface, onde é encontrado o SFS. Além disso, a probabilidade de ocorrer reações de terminação bi-molecular no interior das gotas/partículas e de transferência de cadeia ao estabilizante polimérico é alta devido a maior concentração de radicais na fase orgânica, no início da reação com o TBPB, em função da característica mais hidrofóbica deste iniciador (BRUYN et al., 2002, SCHORK e BACK, 2004; AUTRAN et al., 2007; BORÓRQUEZ e ASUA, 2008).

Na literatura existe um grande debate sobre a eficiência de iniciadores hidrofóbicos na nucleação de gotas em reações de polimerização em miniemulsão. De acordo com Autran et al., (2007) a possibilidade de ocorrer terminação bi-molecular entre dois radicais derivados de iniciadores hidrofóbicos existe e a contribuição deste iniciador na cinética de polimerização em miniemulsão é equivalente à utilização de um iniciador hidrossolúvel. Desta forma, o fluxo de radicais num sistema com iniciador organo-solúvel acaba sendo o mesmo de um sistema com iniciador solúvel em água, para valores semelhantes de k_d , o que poderia explicar a menor velocidade de polimerização observada para a reação conduzida na presença do sistema de oxi-redução TBPB/SFS (ME-15). Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os resultados apresentados por diversos autores, os quais mostraram que a cinética de polimerização na presença de iniciadores parcialmente solúveis em água era mais rápida quando comparada com a cinética de polimerização na presença de iniciadores

insolúveis em água (GRAILLAT e GUYOT, 2003; KIM et al., 2004b; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008b).

Figura 6.3. Distribuição de tamanhos de partículas obtida pela técnica de DLS (Coulter LS 230) para os látices no final das polymerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, em processo semi-contínuo.

Tabela 6.3. Distribuição de tamanhos de partícula (D_{p1} e D_{p2}) e porcentagem de cada população, obtidos pela técnica de DLS (Malvern 4700) para os látices de poli(VAc-co-VEOVA-9).

Ângulo de Análise	$\overline{D_{p1}}(nm)$	%	$\overline{D_{p2}}(nm)$	%	$\overline{D_p}(nm)$
<i>TBPB/SFS (ME-15)</i>					
45°	378,0	50,3	1370	49,7	847,0
90°	382,3	51,7	1418	48,3	900,0
130°	380,0	50,1	1387	49,9	883,5
<i>TBHP/SFS (ME-16)</i>					
45°	376,5	--	--	--	376,5
90°	383,0	--	--	--	393,0
130°	381,5	--	--	--	381,5
<i>APS (ME-17)</i>					
45°	88,7	26,7	394,2	73,3	241,0
90°	89,4	29,3	405,2	69,7	247,3
130°	89,0	27,4	404,0	72,6	247,0

No caso da polimerização conduzida na presença do TBHP/SFS (ME-16) a maior velocidade de polimerização pode ser atribuída ao maior fluxo de radicais que estariam divididos entre as gotas de monômero e a fase aquosa, devido a solubilidade parcial em água deste iniciador, resultando em um curto período de nucleação das gotas, quando comparada com a polimerização na presença do TBPB/SFS (ME-15). De acordo com Peck e Asua, (2008), a fração de TBHP na fase orgânica é cinco vezes maior que na fase aquosa. Por outro lado, o SFS é completamente solúvel em água. Neste caso, duas possibilidades de formação de radicais são possíveis através da reação entre TBHP e o SFS: na interface entre as gotas de monômero/água e/ou partículas de polímero/água e na fase aquosa, aumentando com isto o fluxo de radicais no sistema e conseqüentemente, maior eficiência na nucleação das gotas e na velocidade de polimerização (WANG et al., 1996; BLYTHE et al., 1999; KIM et al., 2004b; SCHORK et al., 2005, BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a,b).

Além dos resultados apresentados nas figuras 6.2a,b, e 6.3 e ainda na Tabela 6.3, a maior eficiência do sistema TBHP/SFS na nucleação das gotas pode ser confirmada analisando as razões D_p/D_g para as três reações (Figura 6.4). Os resultados apresentados nesta figura confirmam que a nucleação das partículas ocorreu preferencialmente nas gotas de monômero para a reação ME-16, caracterizando uma condição ideal de cópia (1:1), o mais próximo possível, das gotas de monômero para as partículas de polímero, evidenciando ausência de coalescência e degradação difusional (KIM, et al., 2004b; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008a,b).

Figura 6.4. Variação da razão D_p/D_g em função do tempo para as copolimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

A menor velocidade de polimerização na presença do APS já era esperada e é explicada em função da diferença na cinética de decomposição do APS em comparação com os sistemas de oxi-redução (TBHP/SFS e TBPB/SFS). É importante salientar que, para reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc, o mecanismo de nucleação homogênea deve ser considerado em função da solubilidade parcial em água do monômero (Tabela 1.1; Capítulo 2). Neste caso, a utilização do APS como iniciador em reações de polimerização do VAc em emulsão e em miniemulsão, aumentaria a probabilidade da ocorrência de nucleação homogênea (Figuras 6.2a,b; 6.3 e Tabela 6.3). Além disso, os radicais formados na decomposição do APS podem transferir cadeia ao PVA-VV-94 presente na fase aquosa, formando as “pseudo-micelas” e com isso, novas partículas via nucleação “pseudo-micelar” (Figura 4.12; Capítulo 4).

Para a polimerização conduzida com o APS (ME-17) é possível observar uma diminuição no diâmetro médio das partículas e como consequência, um aumento no número de partículas até a primeira hora de polimerização (Figura 6.3a,b). Após este período, o diâmetro permaneceu constante até o final da polimerização. Esta variação no diâmetro e no

numero das gotas/partículas de polímero poderia ser uma indicação de que as partículas foram formadas por diferentes mecanismos de nucleação (gotas, pseudo-micelar e/ou homogênea). A diminuição do diâmetro das partículas no início da polimerização pode ser atribuída a quatro fatores: i) desestabilização das gotas, formando gotas menores através da difusão do VAc para a fase aquosa; ii) temperatura da reação maior que a temperatura de ebulição do VAc (67-69°C), originando novas partículas via nucleação “pseudo-micelar” e homogênea (GRAILLAT e GUYOT, 2003); iii) reação de transferência de cadeia ao PVA-VV94 (abstração de hidrogênio), resultando na enxertia do PVA-VV94 na fase aquosa formando agregados, denominados “pseudo-micelas”; iv) nucleação homogênea em função da solubilidade parcial do VAc em água.

É sabido que as reações de transferência de cadeia ao PVA-VV94 podem ocorrer tanto na fase aquosa como na fase orgânica (gotas de monômero/partículas de polímero). O efeito do tipo de iniciador na distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado e/ou adsorvido) para os látices ME-15, ME-16 e ME-17 pode ser visto na figura 6.5. Os resultados apresentados nesta figura mostram uma quantidade maior de PVA-VV94 enxertado e/ou adsorvido na superfície das partículas do látex ME-16, obtido com o sistema de oxi-redução TBHP/SFS, seguido pelos látices ME-17 e ME-15, obtidos com o APS e o sistema TBPB/SFS, respectivamente.

Estes resultados mostram que o tipo de iniciador tem um efeito significativo não apenas na nucleação das partículas, mas também na distribuição do estabilizante PVA-VV94 entre as diferentes fases do látex de poli(VAc-co-VEOVA9). Esta diferença na distribuição do PVA-VV94 pode ser explicada em função da taxa de geração de radicais e do local de formação destes radicais (SUZUKI et al., 2006; BOHÓRQUEZ e ASUA, 2008b). Os resultados apresentados na figura 6.5 confirmam a hipótese elaborada na discussão dos resultados apresentados nas figuras 6.1 e 6.2a,b, sobre o maior fluxo de radicais na presença

do sistema de oxi-redução TBHP/SFS, que aumenta a probabilidade de ocorrer as reações de transferência de cadeia na interface gotas e ou partículas de polímero/água, resultando numa maior quantidade de PVA-VV94 enxertado na superfície das partículas de polímero. Estes resultados apóiam o mecanismo proposto no capítulo 4 (Figura 4.12) que mostra a enxertia dos estabilizantes na fase aquosa e na superfície das partículas para iniciadores hidrossolúveis e organo-solúveis.

Apesar do sistema TBHP/SFS ter sido adicionado durante a reação de polimerização (semi-contínuo), a probabilidade de formar radicais livres na fase aquosa é muito alta em função da parcial solubilidade em água do TBHP (PECK e ASUA, 2008). Conforme mencionado anteriormente, para o sistema TBHP/SFS, a decomposição ocorre na fase aquosa e na interface das gotas/partículas com a fase aquosa. O SFS acelera a decomposição do TBHP na fase aquosa e na interface, resultando em maior fluxo de radicais nas duas fases e com isso, numa maior probabilidade de transferir cadeia ao PVA-VV94.

Figura 6.5. Efeito do tipo de iniciador na distribuição do PVA-VV94 entre as fases aquosa e a fase orgânica (adsorvido/enxertado nas partículas de látex).

O sistema de oxi-redução TBPB/SFS foi utilizado neste estudo com o objetivo de maximizar a nucleação nas gotas e aumentar a quantidade de PVA-VV enxertado e ou adsorvido na superfície das partículas de polímero. A baixa solubilidade em água do TBPB em comparação com a parcial solubilidade em água do TBHP diminui a possibilidade de ocorrer reações de transferência de cadeia ao PVA-VV94 na fase aquosa, porém aumenta a possibilidade de ocorrer na superfície das partículas (enxertado/adsorvido). De acordo com a figura 6.5, foi obtida uma menor quantidade de PVA-VV94 na fase aquosa em comparação com os outros látices (ME-16 e ME-17) (Figura 6.5). Estes resultados confirmam a hipótese elaborada na discussão dos resultados apresentados nas figuras 6.1 e 6.2a,b, sobre o menor fluxo de radicais após 30 minutos de reação na presença do sistema de oxi-redução TBPB/SFS, diminuindo a probabilidade de ocorrer reações de transferência de cadeia na superfície das partículas, resultando em menor quantidade de PVA-VV94 enxertado e ou adsorvido na superfície das partículas de polímero. Estes resultados suportam o mecanismo proposto no capítulo 4 (Figura 4.12) para iniciadores organo-solúveis.

No caso do APS, a quantidade de PVA-VV obtida na fase aquosa foi de 36,0% e na superfície das partículas foi de 64,0%, ou seja, inferior a quantidade obtida nestas duas fases para o látex ME-16, na presença do TBHP/SFS, suportando o mecanismo proposto no capítulo 4 (Figura 4.12), o qual mostra as etapas envolvidas para este iniciador.

A figura 6.6 mostra os resultados de estabilidade coloidal dos látices obtidos com diferentes iniciadores na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9. Os resultados apresentados nesta figura mostram uma maior concentração de coágulos para o látex ME-15 (118,0 ppm), obtido na presença do sistema de oxi-redução TBPB/SFS, quando comparada com a concentração de coágulos para os látices ME-16 (52,0 ppm) e ME-17 (64,0 ppm), obtidos respectivamente com o TBHP/SFS e com o APS.

Considerando a presença de duas populações de partículas para os látices ME-15 e ME-17 (Figura 6.3 e Tabela 6.3), a menor estabilidade coloidal para o látex da ME-15 pode ser justificada em função da menor concentração de PVA-VV94 na superfície das partículas (enxertado/adsorvido) (Figura 6.5). Isto mostra que uma maior concentração de PVA-VV94 na fase aquosa resulta em menor estabilidade dos látices durante a reação de polimerização, sugerindo que a taxa de cobertura das partículas foi baixa para permanecerem estáveis (KIM, et al., 2003; BOHÓRQUEZ; ASUA, 2008b). Para o látex ME-15, a concentração de PVA-VV94 na superfície das partículas (enxertado/adsorvido) foi menor (56,0%), resultando em maior concentração de coágulos, quando comparado com o látex ME-16 obtido com o TBHP/SFS. Estes resultados confirmam a hipótese de que uma baixa concentração de estabilizante polimérico na superfície das partículas resulta em látices com baixa estabilidade coloidal.

Figura 6.6. Efeito do tipo de iniciador na estabilidade coloidal dos látices no final das polimerizações em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9.

A figura 6.7 mostra o efeito do tipo de iniciador na viscosidade dos látices obtidos no final das reações e após 12 meses de estocagem. Os resultados mostram um maior valor de viscosidade para o látex ME-16, obtido com o sistema de iniciação TBHP/SFS, quando comparado com a viscosidade dos látices ME-15 e ME-17. A viscosidade para o látex ME-16 no final da polimerização foi de 80 mPa.s, enquanto que para os látices ME-15 (TBPB/SFS) e ME-17 (APS) foi de 50 e 60 mPa.s, respectivamente. Os menores valores de viscosidade para os látices obtidos nas reações ME-15 e ME-17 poderiam ser explicados pela presença de diferentes populações de partículas (Figura 6.3 e Tabela 6.3).

Os resultados apresentados na figura 6.6 sugerem que uma maior quantidade de PVA-VV94 na superfície das partículas (enxertado/adsorvido) resulta em maiores valores de viscosidades. É importante salientar que para o látex obtido com o TBPB/SFS (ME-15) a degradação das gotas e a perda de estabilidade (coalescência de partículas de polímero) se devem provavelmente a migração do PVA-VV94 não enxertado da superfície das partículas para a fase aquosa, causando coalescência de gotas. Já para o látex ME-17 ocorreu re-nucleação com formação de novas partículas de menor diâmetro médio. Hayashi (1988) demonstrou que, para um sistema semelhante ao apresentado neste capítulo, a viscosidade dos látices de PVAc estabilizados com um PVA comercial de 88% de hidrólise foi dependente do tipo e da concentração de iniciador utilizado e do tempo de introdução do iniciador na polimerização.

Figura 6.7. Efeito do tipo de iniciador na viscosidade dos látices para diferentes tempos de estocagem ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$).

Comparando a viscosidade do látex ME-17 (APS) obtido neste estudo com a viscosidade do látex E2-V94 (Capítulo 4), verifica-se que a viscosidade do látex ME-17 foi de 60,0 mPa.s e a viscosidade do látex E2-V94 foi de 8500 mPa.s. Estes resultados mostram que a viscosidade é dependente do mecanismo de nucleação das partículas envolvido na etapa de nucleação e das quantidades de PVA-VV94 na fase aquosa e na superfície das partículas de polímero. Conforme demonstrado nos capítulos 4 e 5, os resultados obtidos neste estudo também confirmam que através da técnica de polimerização em miniemulsão é possível obter látices mais estáveis, com melhor controle na distribuição de tamanhos de partículas e com menor viscosidade na presença de PVA-VV possuindo alto grau de hidrólise.

CONCLUSÕES

Capítulo 3: Síntese e caracterização dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV).

Novos estabilizantes poliméricos (PVA-VV's), com alto grau de hidrólise (94-98%) foram obtidos com sucesso via copolimerização em solução do VAc com o VEOVA-10, seguida de hidrólise alcalina. Os resultados obtidos via RMN H^1 confirmaram a composição química dos copolímeros. O grau de hidrólise dos estabilizantes, determinados via titulação, também foram confirmados pela técnica de RMN H^1 .

Verificou-se que existe uma porcentagem limite de incorporação de VEOVA-10 (~3,5%, molar) na cadeia dos copolímeros, para a utilização dos mesmos como estabilizantes poliméricos em reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão. Acima desta porcentagem limite de incorporação, a solubilidade em água dos PVA-VV's ficou comprometida. A solubilidade em água dos PVA's e dos PVA-VV's foi influenciada pelo grau de hidrólise e pelo balanço hidrofílico/hidrofóbico dos PVA's e do PVA-VV's. A principal dificuldade encontrada na síntese dos estabilizantes poliméricos foi determinar a concentração limite de VEOVA-10 que poderia ser incorporado na cadeia dos copolímeros.

Os parâmetros relacionados à metodologia utilizada na síntese e na purificação dos estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV), tais como a concentração de hidróxido de sódio, o tempo e a temperatura das reações de hidrólise alcalina, assim como a velocidade de agitação e o tipo de agitador, influenciaram na obtenção dos estabilizantes poliméricos com diferentes graus de hidrólise.

A incorporação do VEOVA-10 na cadeia do PVA-VV não teve nenhum efeito na tensão superficial das soluções aquosas dos PVA-VV's. A cristalinidade dos PVA's e dos PVA-VV's foi dependente do grau de hidrólise e da incorporação do VEOVA-10 na cadeia dos PVA-VV's.

Capítulo 4: Efeito do tipo de estabilizante polimérico (PVA e PVA-VV) na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9.

Foi verificado através dos estudos de emulsificação que a incorporação do VEOVA-10 na cadeia dos copolímeros (estabilizantes poliméricos) favoreceu a adsorção do estabilizante na superfície das gotas de monômero, diminuindo a degradação via coalescência e via difusão dos monômeros para a fase aquosa. Foi observado um decréscimo exponencial do diâmetro das gotas, de forma mais acentuada para as miniemulsões obtidas com os estabilizantes PVA88 e PVA-VV94. A maior afinidade dos estabilizantes poliméricos do tipo PVA-VV com as gotas de monômero, se comparado com o PVA de mesmo grau de hidrólise, resultou em maior número de gotas com menores diâmetros, menor polidispersão e maior estabilidade de estocagem. Dentre os estabilizantes poliméricos utilizados, o PVA88 e o PVA-VV94 apresentaram melhor desempenho na etapa de emulsificação, enquanto que o PVA98 apresentou o pior desempenho.

Nas reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9, o PVA98 não foi eficiente na estabilização das gotas e ou partículas, ocorrendo perda de estabilidade e coagulação com 2 horas de reação.

Os estabilizantes poliméricos (PVA e PVA-VV) afetaram a cinética das reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9. Foi verificado que as reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão conduzidas com o PVA88 apresentaram maiores velocidades de consumo dos monômeros, menores diâmetros de partícula, maior estabilidade coloidal e maiores valores de viscosidade dos látices.

Para os estabilizantes poliméricos com mesmo grau de hidrólise (PVA98 e PVA-VV98) é possível concluir que o PVA-VV98 foi mais eficiente na síntese de látices de poli(VAc-co-VEOVA-9) em comparação com o PVA98.

Foi observado que, independentes do tipo de estabilizante polimérico utilizado, os látices obtidos pela técnica de polimerização em miniemulsão apresentaram menores valores de viscosidade em comparação com a viscosidade dos látices obtidos em emulsão. A enxertia/adsorção dos estabilizantes poliméricos na superfície das partículas de polímero é favorecida para os estabilizantes com características mais hidrofílicas. A fração de PVA e PVA-VV na superfície das partículas (enxertada/adsorvida) foi maior para os látices obtidos em miniemulsão em comparação com os látices obtidos em emulsão.

Os resultados obtidos neste estudo, mostraram que o estabilizante polimérico PVA-VV94 teve melhor desempenho na estabilização das miniemulsões e nas reações de polimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9. Este estabilizante foi escolhido para ser utilizado nas polimerizações em emulsão e em miniemulsão nos capítulos 5 e 6.

Capítulo 5: Efeito da concentração do PVA-VV94 na copolimerização em emulsão e em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9.

No estudo do efeito da concentração do PVA-VV94 na etapa de emulsificação foi possível concluir que o diâmetro das gotas foi dependente do número de ciclos de homogeneização e da concentração do PVA-VV94. Para concentrações de 2,8 e 3,0%, foram obtidas miniemulsões com menor diâmetro de gotas e maior estabilidade. Os resultados obtidos pelas análises de turbidimetria e DLS confirmaram a estabilidade dos látices obtidos com 2,8 e 3,0% do PVA-VV94.

Para as reações de polimerização em emulsão e em miniemulsão conduzidas na presença do PVA-VV94 foi verificada que a velocidade de consumo dos monômeros foi dependente da concentração do PVA-VV94. O aumento na concentração deste estabilizante de 2,5 para 3,0 % resultou no aumento da velocidade de consumo dos monômeros, devido a

formação de partículas com menores diâmetros. Látices mais estáveis e com maiores valores de viscosidade foram obtidos com 3,0% de PVA-VV94.

O aumento na concentração do PVA-VV94 resultou na diminuição do teor de coágulos para os dois sistemas de polimerização estudados (emulsão e miniemulsão). Látices mais estáveis (menores teores de coágulo) foram obtidos via polimerização em miniemulsão.

A fração de PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero (enxertada/adsorvida) foi maior para os látices obtidos em miniemulsão em comparação com os látices obtidos em emulsão. Para os látices obtidos em miniemulsão, a fração de PVA-VV94 na superfície das partículas de polímero aumentou com o aumento da concentração do PVA-VV94 nas reações de polimerização. No caso dos látices obtidos via polimerização em emulsão, a fração de PVA-VV94 na superfície das partículas permaneceu inalterada, independente da concentração de PVA-VV94 utilizada nas reações.

Neste estudo foi possível obter látices estáveis, na condição ideal de cópia (1:1) das gotas de monômero para as partículas de polímero, utilizando PVA-VV94 como estabilizante polimérico, nas concentrações de 2,8 e 3,0%, para os dois sistemas de iniciadores utilizados (APS e TBHP/SFS).

A obtenção de miniemulsões estáveis de VAc/VEOVA-9, utilizando o PVA-VV94 como estabilizante polimérico, depende dos seguintes parâmetros: número de ciclos de homogeneização; diâmetro e estabilidade das gotas; temperatura da reação; concentração do estabilizante e tipo de iniciador. A escolha adequada destes parâmetros resultou na obtenção de látices com diâmetro de partícula, o mais próximo possível, do diâmetro inicial das gotas, caracterizando ausência de coalescência e degradação difusional.

A utilização do sistema de oxi-redução (TBHP/SFS) resultou em maior fluxo de radicais, maior velocidade de polimerização, menor degradação via difusão dos monômeros e maior taxa de incorporação do PVA-VV94 na superfície das partículas (enxertado/adsorvido).

Neste caso, o sistema parcialmente solúvel em água (TBHP/SFS) foi utilizado no capítulo 6 para efeito de comparação com o sistema hidrossolúvel (APS) e o sistema organo-solúvel (TBPB/SFS).

Capítulo 6: Efeito do tipo de iniciador na copolimerização em miniemulsão do sistema VAc/VEOVA-9, em processo semi-contínuo.

Na copolimerização em miniemulsão do VAc com o VEOVA-9 foi verificado que a velocidade de consumo dos monômeros foi maior para o sistema de oxi-redução (TBHP/SFS) e menor para o sistema térmico (APS). Para o sistema de oxi-redução (TBPB/SFS) verificou-se uma diminuição da velocidade de polimerização no decorrer da reação.

A utilização do sistema TBHP/SFS resultou num maior fluxo de radicais, maior velocidade de polimerização, menor degradação via difusão dos monômeros, maior taxa de incorporação do PVA-VV94 na superfície das partículas (enxertado/adsorvido), maior estabilidade coloidal e maior viscosidade para o látex obtido.

O mecanismo de nucleação das gotas foi predominante para o látex obtido com sistema TBHP/SFS, enquanto que para o látex obtido com o sistema TBPB/SFS ocorreu degradação das gotas via coalescência, resultando no aumento do diâmetro e uma distribuição bi-modal de tamanhos de partículas. Para o sistema térmico (APS) foi verificada uma diminuição no diâmetro das partículas no início da reação. Neste caso foi possível concluir que as partículas foram formadas por diferentes mecanismos de nucleação (gotas, pseudo-micelar e/ou homogênea).

A distribuição do PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido) foi dependente do tipo de iniciador utilizado. A fração de PVA-VV94 enxertado/adsorvido na superfície das partículas de polímero foi maior para os

látices obtidos com o sistema TBHP/SFS e menor para os látices obtidos com o sistema TBPB/SFS.

A estabilidade coloidal dos látices foi dependente da quantidade de PVA-VV94 presente na superfície das partículas de polímero (enxertado/adsorvido). O látex obtido com o sistema de oxi-redução TBHP/SFS apresentou maior estabilidade coloidal.

A viscosidade dos látices obtidos com diferentes iniciadores de polimerização foi dependente do mecanismo de nucleação das partículas e da quantidade de PVA-VV94 entre a fase aquosa e a superfície das partículas de polímero. O látex com maior viscosidade foi obtido para o sistema TBHP/SFS e com menor viscosidade para o sistema TBPB/SFS.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões que poderíamos deixar para àqueles que venham desenvolver algum trabalho utilizando como referência os resultados obtidos nesta Tese seriam:

- ✓ Realizar a síntese do PVA e do PVA-VV via RAFT para estudar o efeito da massa molecular dos estabilizantes poliméricos nos mecanismos de nucleação de partículas e no grau de enxertia dos estabilizantes via reações de transferência de cadeia, e conseqüentemente na eficiência de estabilização dos novos estabilizantes com composição e massa molecular controlados.
- ✓ Estudar o efeito da incorporação do VEOVA-10 na síntese do poli(acetato de vinila-*co*-neodecanoato), para concentrações inferiores a 3,5 % deste comonômero;
- ✓ Desenvolver uma metodologia de análise para determinar a massa molecular dos estabilizantes poliméricos via GPC em meio aquoso;
- ✓ Fazer um estudo cinético mais detalhado deste sistema. Um estudo mais detalhado dos mecanismos de nucleação envolvidos neste sistema (gotas, homogênea e pseudo-micelar), com a utilização de equipamentos mais robustos para a determinação de diâmetros de partículas (ex.: Coulter LS 13320, Malvern 4700, CDHF 2000) deverá fornecer informações fundamentais sobre o efeito dos diferentes estabilizantes poliméricos na formação e estabilização coloidal das partículas. Com estas informações seria possível elaborar modelos cinéticos robustos considerando o mecanismo de heterocoagulação das partículas formadas durante as reações.

- ✓ Estudar o efeito dos estabilizantes poliméricos obtidos neste trabalho em outros sistemas de polimerização de interesse industrial, tal como em reações de polimerização do metacrilato de metila com o acrilato de n-butila;
- ✓ Realizar um estudo reológico dos látices para entender o efeito da distribuição dos estabilizantes poliméricos (PVA/PVA-VV) no comportamento reológico para correlacionar com a distribuição dos estabilizantes entre a fase aquosa e a superfície das partículas;
- ✓ Utilizar os novos PVA-VV's em outras aplicações como por exemplo, na produção de hidrogéis, produção de fibras e mantas via eletrofiação, etc.,

REFERÊNCIAS

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: Drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 6, p.75-83, 1999.

AIZPURUA, I.; AMALVY, J. I.; BARANDIARAN, M. J. Influence of the polymeric hydrophobe on the kinetics of vinyl acetate miniemulsion polymerization. **Journal Colloid and Surfaces. A: Physiochemical and Engineering Aspects**, v. 166, p. 59-66, 2000.

AIZPURUA, I.; AMALVY, J. I.; DE LA CAL; J. C., BARANDIARAN; M. J. High solids content miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor. **Polymer**, v. 42, p. 1417-1427, 2001.

ALDUNCIN, J. A.; FORCADA, J.; ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization using oil-soluble initiators. **Macromolecules**, v. 27, p. 2256-2261, 1994.

ANDERSON, C. D. ; SUDOL, D. E. ; EL-AASSER, M. S. 50 nm polystyrene particles via miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 35, p. 574-576, 2002.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 689-757, 2002.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: Avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 174-181, 2001.

ASH, M.; ASH, I. **Handbook of Preservatives**. New York: Synapse Information Resources, 2004. 531p.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

AUTRAN, C.; DE LA CAL J. C.; ASUA J. M. (Mini)emulsion polymerization kinetics using oil-soluble initiators. **Macromolecules**, v. 40, p. 6233-6238, 2007.

BARRÈRE, M.; LANDFESTER, K. High molecular weight polyurethane and polymer hybrid particles in aqueous miniemulsion. **Macromolecules**, v. 36, p. 5119-5125, 2003.

BATHFIELD, M.; GRAILLAT, C.; HAMAIDE, T. Encapsulation of high biocompatible hydrophobe contents in nonionic nanoparticles by miniemulsion polymerization of vinyl acetate or styrene: Influence of the hydrophobe component on the polymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, p. 2284-2291, 2005.

BALIC, R. **Emulsion polymerisation of vinyl neo-decanoate**, f198. 2000. Ph.D. Thesis (Ph.D in Polymer Science) - Departament of Chemistry Engineering University of Sidney, Sidney, 2000.

BALIC, R.; GILBERT, R.G.; ZAMMIT, M.D.; DAVIS, T.P.; MILLER, C.M. Propagation rate coefficient of vinyl neo-decanoate by pulsed laser polymerization. **Macromolecules**, v. 30, p. 3775-3780, 1997.

BERNARDY, N. **Estudo cinético da polimerização em miniemulsão visando a nanoencapsulação da queratina**. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BHATTACHARYA, A., RAY, P. Studies on surface tension of poly(vinyl alcohol): Effect of concentration, temperature and addition of chaotropic agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v.93, p.122-130, 2004.

BLACKWELL, A. L. **High performance polymers. Their origin and development**. New York : Elsevier Applied Science, 1986. 461p.

BLYTHE, P. J.; KLEIN, A.; PHILLIPS, J. A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion polymerization of styrene using the oil-soluble initiator AMBM. **Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, p. 4449-4457, 1999.

BOHÓRQUEZ, J. S., ASUA, J. M. Particle Nucleation in high solids batch miniemulsion polymerization stabilized with a polymeric surfactant. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 6407-6415, 2008a.

BOHÓRQUEZ, J. S.; ASUA, J. M. Poly(vinyl alcohol) grafting in miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 41, p. 8597- 8602, 2008b.

BON, S. F.; COLVER, P. J. Pickering miniemulsion polymerization using Laponite clay as stabilizer. **Langmuir**, v. 23, p. 8316-8322, 2007.

BOUTTI, S.; BOURGEAT-LAMI, E.; ZYDOWICZ, N. Silica/Polyamide nanocomposite synthesis via an original double emulsification process in miniemulsion. **Macromolecular Chemistry Physics Rapid Communications**, v. 26, p. 1860-1865, 2005.

BRADLEY, M.; GRIESER, F. Emulsion polymerization synthesis of cationic polymer latex in an ultrasonic field. **Journal of colloid and interface science**, v. 251, p. 78-84, 2002.

BRANDRUB, J., IMMERGUT, E. H., McDOWELL, W. In: **Polymer Handbook**. 3rd ed. New York : Wiley Interscience, 1999. 1012p.

BRITTON, D.; HEATLY, F.; LOVELL, P. Chain transfer to polymer in free-radical bulk and emulsion polymerization of vinyl acetate studied by NMR spectroscopy. **Macromolecules**, v. 31, p. 2828-2837, 1998.

BROUWER, W. M.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. The role of water solubility of the oil phase in the formation of miniemulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 21, p. 69-86, 1986.

BRUYN, H. **The emulsion polymerization of vinyl acetate**. 121f. 1999. Ph.D. Thesis (Ph.D in Polymer Science) – Departament of Chemistry Engineering, University of Sydney, Sydney, 1999.

BUDHLALL, B. M.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; KLEIN, A.; EL-AASSER, M. S. Role of grafting in the emulsion polymerization of vinyl acetate with poly(vinyl alcohol) as an emulsifier. I. Effect of the degree of blockiness on the kinetics and mechanism of grafting **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, p. 3633-3654, 2001.

BUDHLALL, B. M.; LANDFESTER, K.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; KLEIN, A.; EL-AASSER, M. S. Characterization of partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). Effect of poly(vinyl alcohol) molecular architecture on aqueous phase conformation. **Macromolecules**, v. 36, p. 9477-9484, 2003.

BUGADA, D. C.; RUDIN, A. Characterization of poly(vinyl alcohol-acetate) by ¹³C N.M.R and thermal analyses. **Polymer**, v. 25, p. 1759-1766, 1984.

BUGADA, D. C., RUDIN, A. Characterization of poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v.30, p.4137-4147, 1985.

BUNKER, S.; STALLER, C.; WILLENBACHER, N.; WOOL, R. Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 23, p. 29-38, 2003.

CABALLERO, S.; DE LA CAL, J.; ASUA, J. M. Radical entry mechanisms in alkali-soluble-resin-stabilized latexes. **Macromolecules**, v. 42, p. 1913-1919, 2009.

CARRÀ, S.; SLIEPCEVICH, A.; CANEVAROLO, A.; CARRÀ, S. Grafting and adsorption of poly(vinyl alcohol) in vinyl acetate emulsion polymerization. **Polymer**, v. 46, p. 1379-1384, 2005.

CASSU, S.N. **Blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinil pirrolidona): Estudo do comportamento de fases**. 1995, 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 1995.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON, S. F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: Preparation of clay armored latexes. **Macromolecules**, v. 38, p. 7887-7889, 2005.

CERRADA, M. L.; PÉREZ, E.; PEREÑA, J. M.; BENAVENTE, R. Wide-angle X-ray diffraction study of the phase behavior of vinyl alcohol-ethylene copolymers. **Macromolecules**, v. 31, p. 2559-2564, 1998.

CHAI, X. S.; SCHORK, F. J.; DeCINQUE, A.; WILSON, K. Measurement of the solubilities of vinylic monomers in water. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5256-5258, 2005.

CHANG, K. H. S.; LITT, M. H.; NOMURA, M. Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. In: **Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate**; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., Eds. London: Applied Science, 1981. Cap. 6, p 89.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 443-486, 2006.

CHERN, C. S.; CHANG, H. T. Particle nucleation and growth mechanisms in miniemulsion polymerization of styrene. **Polymer International**, v. 51, p. 1428-1438, 2002.

CHERN, C. S.; CHEN, T. J. Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as reactive cosurfactants. **Colloid and Polymer Science**, v. 275, p. 546-554, 1997.

CHERN, C. S.; LIOU, Y.-C. Kinetics of styrene miniemulsion polymerization stabilized by nonionic surfactant/alkyl methacrylate. **Polymer**, v. 40, p. 3763-3772, 1999.

CHIROWODZA, H. **Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly(vinyl alcohol) microfibrils**. 2009, 107f. These of Master (Master in Science) – Departament of Polymer Science, University of Stellenbosch, Stellenbosch, 2009.

CHOI, Y. T.; EL-AASSER, M. S.; SUDAOL, E. D.; VANDERHOFF, J. W. Polymerization of styrene miniemulsion. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 23, p. 2973-2987, 1985.

CHOU, Y. J.; EL-AASSER, M. S. Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethyl-ammonium bromide-cetyl alcohol mixtures. In: FITCH, R. M: **Polymer Colloids II**. New York : Plenum Press, 1980. p.129-150.

CORTINA, F. V. **Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel**. 2007, 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

COUTINHO, F. B.; ALVEZ, G. M.; NEVES, M. A. F. S.; DIAS, M. L.; CHAGAS, B. S. Modified suspension polymerization of styrene-divinylbenzene for applications in size exclusion chromatography. **Macromolecular Symposia**, v. 151, p. 399-405, 2000.

DA CUNHA, L.; ILUNDAIN, P.; SALAZAR, R.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. VOC formation during monomer removal by post-polymerization. **Polymer**, v. 42, p. 391-395, 2001.

DAVIS, S. S.; ROUND, H. P.; PUREWAL, T. S. Ostwald ripening and the stability of emulsion systems: an explanation for the effect of an added third component. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 80, p. 508-511, 1981.

DE BRUYN, H.; MILLER, C. M.; BASSETT, D. R.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization of vinyl neo-decanoate, a “Water-insoluble” monomer. **Macromolecules**, v. 35, p. 8371-8377, 2002.

DECOCQ, F. HENDRICKX, H., VANAKEN, D., VERWEE, A., NOOTENS, C. **VEOVA based latices for high performance interior and exterior emulsion paints**. In: X CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, São Paulo, 2007. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 10., 2007, Associação Brasileira dos fabricantes de Tintas - ABRAFATI.

DELGADO, J.; EL-AASER, M. S.; SILEBI, C. A.; VANDERHOFF, J. W. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. III. Experimental evidence for the role of the cosurfactant. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 193-202, 1989.

DELGADO, J.; EL-AASER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 24, p. 861-874, 1986.

DO AMARAL, M. **Industrial Aspect of Miniemulsion Polymerization**. 2003. 333f. Ph.D. Thesis (Ph.D in Polymer Science) – Departament of Chemistry Engineering, University of the Basque Country, San Sebastian, 2003.

DO AMARAL, M.; ASUA, J. M. Synthesis of large, high-solid-content latexes by miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 4222-4227, 2004.

DO AMARAL, M.; BOGNER, A.; GAUTHIER, C.; THOLLET, G.; JOUNEAU, P. H.; CAVAILLE, J. Y.; ASUA, J. M., Novel experimental technique for the determination of monomer droplet size distribution in miniemulsion. **Macromolecular Rapid. Communication**, v. 26, p. 365-368, 2006.

DUNN, A. S.; TAYLOR, P. A. The polymerization of vinyl acetate in aqueous solution initiated by potassium persulphate at 60°C. **Makromolecules Chemistry**, v. 83, n° 1, p. 207-219, 1964.

DUNN, A. S. In: Emulsion polymerization of vinyl acetate. EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W., Ed. London : Applied Science Publishers, 1981. 304p.

DURAND, A.; MARIE, E. Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, p. 90-105, 2009.

DU, Y. Z.; HUIMA, M. A.; G. H., NAGAI M. T.; OMI, S. Synthesis of high solid latices by thermally initiated emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 2478-2483, 2002.

EL-JABY, U.; Mc-KENNA, T. F. L.; CUNNINGHAM, M. F. Miniemulsification: An analysis of the use of rotor stators as emulsification devices. **Macromolecular Symposia**, v.259, p. 1-9, 2007.

EGRET, H.; DIMONIE, V. L.; SUDOL, E. D.; KLEIN, A.; EL-AASSER, M. S. Characterization of grafting in the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as stabilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1739-1747, 2001.

ELISEEVA, V.I., IVANCHEV, S. S., KUCHANOV, S. I., LEBEDEV, A. **Emulsion polymerization and its applications in industry**. New York: Springer Consultants Bureau, 1981. 240p.

EL-AASSER, M. S., LOVELL P. A. **Emulsion polymerization and emulsion polymer**. Chilchester: Willey&Sons Ltda, 1997. 796p.

ERBIL, H. Y. **Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers**. Boca Raton: CRC Press, 2000. 324p.

ERDEM, B.; SULLY, Y.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Determination of miniemulsion droplet size via soap titration. **Langmuir**, v. 16, p. 4890-4895, 2000.

EXPORTAÇÕES, **Revista da Madeira**, v. 113, p.67, 2008.

FARMER, D. B. Poly(vinyl alcohol) in emulsion polymerization. In: FINCH, C. A. **Poly(vinyl alcohol) – Developments** . 2nd ed. New York : Wiley, 1992. p. 433-468.

FARZI, G., BOURGEAT-LAMI, E., McKENNA, T.F.L. Miniemulsions using static mixers: A feasibility study using simple in-line static mixers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3875-3881, 2009.

FAUCHEU, J.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. Y.; MELLON, V.; BOUGEAT-LAMI, E. Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances. **Polymer**, v. 51, p. 6-17, 2010.

FEENEY, P. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Coagulative nucleation and particle size distribution in emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 17, p. 2520, 1984.

FINCH, C. A. **Poly(vinyl alcohol) - Developments**, 2nd ed. New York : Wiley, 1992. 870p.

FITCH, R. M. The homogeneous nucleation of polymer colloids. **British Polymer Journal**, v. 5, p. 467-468, 1973.

FITCH, R. M.; TSAI, C. H. **Polymer Colloids**. New York : Plenum Press, 1971. 187p.

FITCH, R. M.; **Polymer Colloids: A comprehensive Introduction**. New York : Elsevier Science Technology Books. 1997. 346p.

FLOURY, J.; BELLETTRE, J.; LEGRAND, J.; DESRUMAUX, A. Analysis of a new type of high pressure homogenizer. A study of the flow pattern. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 843 - 853, 2004.

FUJIWARA, N.; SOMEMIYA, K.; KUSUDOU, T. **Vinyl alcohol polymer and its composition**. US-6472470-B1, 1995:

GAO, J.; PENLIDIS, A. Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 403-535, 2002.

GARDON, J. L. Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 6, p. 623-641, 1968a.

GARDON, J. L. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory. **Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry**, v. 6, p. 643-664, 1968b.

GARDON, J. L. Evidence for and against concentration gradients in polymerizing latex particles. **Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry**, v. 11, p. 241-251, 1968c.

GARDON, J. L., Emulsion polymerization. VI. Concentration of monomers in latex particles. **Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry**. v. 6, p. 2859-2879, 1968d.

GHIM, H. D.; KIM, J. P.; LYOO, W. S. Thermodynamics of copolymerization of vinyl acetate and vinyl pivalate. **Polymer**, v. 44, p. 895-900, 2003.

GILBERT, R. G.; FEENEY, P. J.; NAPPER, D. H. Surfactant-free emulsion polymerizations-predictions of coagulative nucleation theory. **Macromolecules**, v. 20, p. 2922-2930, 1987.

GILBERT, R. G.; NAPPER, D. H. Theoretical analysis of rates of emulsion polymerization. **Journal Chemistry Society Faraday Transactions I**. v. 70, p. 391-399, 1974.

GILBERT, R.G. **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**. London : Academic Press, 1995. 362p.

GRAILLAT, C.; GUYOT, A. High solids vinyl acetate polymers from miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 36, p. 6371-6377, 2003.

GOODALL, A. R.; WILKINSON, M. C.; HEARN, J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v .15, p. 2193, 1977.

GOICOECHEA, M.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Entry of hydrophilic radicals into latex particles. **Macromolecules**, v. 39, p. 5165-5166, 2006.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORT, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 286-293, 2006.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORT, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. Thermal and structural characterization of nanofibers of poly(vinyl alcohol) produced by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1680-1687, 2009.

GULBEKIAN, E. V.; REYNOLDS, G. E. In: Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications; FINCH, C. A., Ed.; Wiley: London, 1973; Cap. 17.

GUYOT, A.; CHU, F.; SCHNEIDER, M.; GRAILLAT, C.; McKENNA, T.F. **Progress Polymer Science**. 27, 1573 (2002)

HASSAN, C.M.; PEPPAS, N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. **Advances in Polymer Science**, v. 53, p. 37-64, 2000.

HANSEN, F. K.; UGELSTAD, J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation. **Journal Polymer Science Polymer Chemistry**, v. 16, p. 1953-1979, 1978.

HANSEN, F. K.; UGELSTAD, J. The effect of desorption in micellar particle nucleation in emulsion polymerization. **Makromolecules Chemistry**. v. 180, p. 2423, 1979.

HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerisation. **Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 1428, 1974.

HAYASHI, S. Viscosity control of poly(vinyl acetate) latex containing poly(vinyl alcohol) as protective colloid based on initiator. **Polymer - Plastics Technology**, v. 67, p. 61-91, 1988.

HERRERA-ORDONEZ J.; OLAYO, R. Methyl methacrylate emulsion polymerization at low monomer concentration: Kinetic modeling of nucleation, particle size distribution, and rate of polymerization. **Journal Polymer Science A: Polymer Chemistry**, v. 39, p. 2547-2556, 2001.

HERRERA-ORDONEZ J.; OLAYO, R. On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. I. A mathematical model. **Journal Polymer Science A: Polymer Chemistry**, v. 38, p. 2201-2218, 2000.

HERRMANN, W.O.; HAEHNEL, W.D.R. **Verfahren zur Darstellung von polymerem Vinylalkohol**, DE 450286, 19 junho 1924.

HIGUCHI, W. I.; MISRA, J. Physiscal degradation of emulsions via molecular diffusion route and possible prevention thereof. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, p. 459-466, 1962.

HU, S.; HORII, F.; ODANI, H. ¹H NRM study of the salvation and gelation in a poly(vinil alcohol)/DMSO-d₆/H₂O system. **Bulletin of the Institute for Chemical Research**, v. 67, p. 239-248, 1989.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. **JIS K 6726-1977**: Testing methods for polyvinyl alcohol. Tokyo, 1983.

JENG, J.; DAI, C. A.; CHIU, W. Y.; CHERN, C. S.; LIN, K. F.; YOUNG, P. Y. Influence of hexadecane on the formation of droplets and growth of particles for methyl methacrylate miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, p. 4603-4610, 2006.

JEONG, P.; DIMONIE, V.L.; DANIELS, E.S.; EL-AASSER, M.S. **Polymer Colloids: Science and Technology of Latex System**, Washington: American Chemical Society. 2002. 426p. (ACS Symposium. Series 801).

JIKIHARA, A, FUJIWARA, N. **Vinyl alcohol polymer**, US 7141638B2, 28 nov 2006.

JOWKAR-DERISS, M.; KARLSSON, O. J. Morphologies and droplet size of alkyd-acrylic hybrids with high solids content. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 245, p. 115-125, 2004.

JORDAN, D. E. Quantitative saponification of highly hindered esters by perchlorate anion catalysis. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 2134-2138, 1964.

KESEL, D.C.; LEFÈVRE, C.; NAGY, J. B.; DAVID, C. Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: a DSC, optical microscopy and solid state NRM study. **Polymer**, v. 40, p. 1969-1978, 1999.

KIM, N. **Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach**. 2003. 193f. Ph.D. Dissertation (Dissertation in Polymer Science and Engineering) – Departament of Polymer Science, Lehigh University, 2003.

KIM, N.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Comparison of conventional and miniemulsion copolymerizations of acrylic monomers using poly(vinyl alcohol) as the sole stabilizer. **Macromolecules**, v. 37, p. 2427-2433, 2004a.

KIM, N.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Grafting of PVA in miniemulsion copolymerizations of n-butyl acrylate and methyl methacrylate using water-soluble, partially water-soluble and oil-soluble initiators. **Macromolecules**, v. 37, p. 3180-3187, 2004b.

KIM, N.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. Poly(vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach. **Macromolecules**, v. 36, p. 5573-5579, 2003.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**; New York:Wiley-Interscience, 1978. v.15, p. 902.

KITZMILLER, E. L.; MILLER, C. M.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Radical copolymers in dispersed media. **Macromolecular Symposia**, v. 92, p. 157, 1995.

KONG, Y.; HAY, J. N. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1721-1727, 2003.

LAGARÓN, J. M.; GIMÉNEZ, E.; SAURA, J.; GAVARA, R. Phase phase morphology, crystallinity and mechanical properties of binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and a polyamide-containing ionomer. **Polymer**, v. 42, p. 7381-7394, 2001.

LAMB, D. J.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Radical entry mechanisms in redox-initiated emulsion polymerizations. **Polymer**, v. 46, p. 7874-7875, 2005.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 227, p. 75-123, 2003.

LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions. **Macromolecular Rapid Communication**, v. 22, p. 896-936, 2001.

LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. **Annual Review Materials Research**. v. 36, p. 231-279, 2006.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion polymerization with cationic and nonionic surfactants: A very efficient use of surfactants for heterophase polymerization. **Macromolecules**, v. 32, p. 2679-2683, 1999.

LEPIZZERA, S. M.; HAMIELEC, A. E. Nucleation of particles in seeded emulsion polymerization of vinyl acetate with poly(vinyl alcohol) as emulsifier. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v.195, p. 3103-3115, 1994.

LI, J. K.; WANG, N.; Wu, X. S. Poly(vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 56, p. 117-126, 1998.

LIM, M. S.; CHEN, H. Miniemulsion polymerization of styrene with a block copolymer surfactant. **Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, p. 1818-1827, 2000.

LINDE, D. R. In : Handbook of Cheminsry and Physics. 84Th ed. Bocaraton: CRC Press, 2004. p. 2656.

LISSANT, K. J. **Emulsions and Emulsion Technology : Part II**. New York : Marcel Dekker Inc., 1974. v. 6, p. 544.

LÓPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON, J. M.; MANEA, M.; PAULIS, M.; BARANDIARAM, M. J.; THEISINGER, S.; LANDFESTER, K.; HERGETH, W. D.; UDAGAMA, R.; McKENNA, T.; SIMAL, F.; ASUA, J. M. Miniemulsification of monomer-resin hybrid systems. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 47, p. 6289-6297, 2008.

LÓPEZ de ARBINA, L.; ASUA, J. M. High-solids-content batch miniemulsion polymerization. **Polymer**, v. 33, p. 4832-4837, 1992.

LOVEL, P. A.; EL-AASSER, M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**. New York : John Wiley, 1997. P. 826.

LUO, Y.; SCHORK, F. J. Emulsion and Miniemulsion polymerization with oil soluble initiator in the presence/absence of an aqueous-phase radical scavenger. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 3200-3211, 2002.

LYOO, W. S.; HAN, S. S.; CHOI, J. H.; GHIM, H. D.; YOO, S.W.; LEE, J.; HONG, S. I.; HA, W. S. Preparation of high molecular weight poly(vinyl alcohol) with high yield using low-temperature solution polymerization of vinyl acetate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 1003-1012, 2001.

LYOO, W. S.; HA, W. S., Preparation of high molecular weight atactic poly(vinyl alcohol) by photo-induced bulk polymerization of vinyl acetate. **Fibers and Polymers**, v. 2, p. 108-115, 2001.

MANDELKERN, L. **Crystallization of polymers**. 2nd ed. New York : Cambridge University Press, 2002. p. 424.

MANEA, M.; CHEMTOB, A.; PAULIS, M.; DE LA CAL, J. C.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Miniemulsification in high-pressure Homogenizers. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 54, p. 289-297, 2008.

MANSUR, H. S.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. N.; MANSUR, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 539-548, 2007

MARTEN, F.L.; Vinyl alcohol polymer, In: MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G., MENGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York : John Willey, 1988. p. 435-540.

MASA, J. A.; ARBIBA, L. L.; ASUA, J. M. A comparison between miniemulsion and conventional emulsion polymerization terpolymerization of styrene, 2-ethylhexyl acrylate and methacrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48, p. 205-213, 1993.

MAXWELL, I.A.; MORRISON, B.R.; NAPPER, D.H.; GILBERT, R.G. Entry of free-radicals into latex-particles in emulsion polymnerization. **Macromolecules**, v. 24, p. 1629, 1991.

MENGUAL, O.; MEUNIER, G.; CAYRÉ, I.; PUECH, K.; SNABRE, P. Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for emulsion and suspension instability analysis. **Talanta**, v.50, p.445-456, 1999.

MONTEIRO, M. J.; SUBRAMANIAM, N.; TAYLOR, J. R.; PHAM, B. T. T.; TONGE, M. P.; GILBERT, R. G. Retardative chain transfer in free radical free-radical polymerisations of vinyl neo-decanoate in low molecular weight polyisoprene and toluene. **Polymer**, v. 42, p. 2403-2411, 2001.

MORAES, R. P. **Nanocompósitos do tipo Polímero/Silicatos Lamelares (PLSN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão**. 2007, 208 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena- USP, Lorena, 2007.

MORAES, R. P.; SANTOS, A. M.; OLIVEIRA, P. C.; SOUZA, F. C. T.; DO AMARAL, M.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian montmorillonite nanocomposites, synthesis of hybrid latexes via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 245, p. 106-115, 2006.

MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; OLIVEIRA, P. C.; DA SILVA, M. L. C. P.; SANTOS, A. M. Influence of granulometry and organic treatment of a Brazilian montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1949-1958, 2009.

MORITANI, T.; KAJITANI, K. Functional modification of poly(vinylalcohol) by copolymerization: I. Modification with carboxylic monomers. **Polymer**, v. 38, p. 2933-2945, 1997.

MORITANI, T.; OKAYA, T. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: IV. Self-crosslinkable poly(vinyl alcohol)s. **Polymer**, v. 39, p. 923-931, 1997.

MORITANI, T., YAMAUCHI, J. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: III. Modification with cationic monomers. **Polymer**, v.39, p.559-572, 1998a.

MORITANI, T., YAMAUCHI, J. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: II. Modification with sulfonate monomer. **Polymer**, v.39, p.553-557, 1998b.

MOURAN, D.; REIMERS, J.; SCHORK, F. J. Miniemulsion polymerization of methyl methacrylate with dodecyl mercaptan as cosurfactant. **Journal Polymer Science: Polymer Chemistry**, v. 34, p. 1073-1081, 1996.

NAGARA, Y.; NAKANO, T.; OKAMOTO, Y.; GOTOH, Y.; NAGURA, M. Properties of highly syndiotactic poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 42, p. 9679-9686, 2001.

NAKAMAE, M.; FUJIWARA, N.; MIYAKE, D.; TERADA, K.; YUKI, K.; SATO T.; MARUYAMA, H. **Aqueous emulsion**. US 5599870, 04 feb 1997.

NAKAMAE, M.; YUKI, K.; SATO, T.; MARUYAMA, H. Preparation of polymer emulsions using a poly(vinyl alcohol) as protective colloid. **Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects**, v. 153, p. 367-372, 1999.

NARSIMHAN, G.; GOEL, P. Drop coalescence during emulsion formation in a high-pressure homogenizer for tetradecane-in-water emulsion stabilized by sodium dodecyl sulfate. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 238, p. 420, 2001.

O'DONNELL, J. T.; MERSOBIAN, R. B.; WOODWARD, A. E. Vinyl acetate emulsion polymerization. **Journal Polymer Science**, v. 28, p. 171-177, 1958.

O'TOOLE, J. T. Kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, p. 291-1297, 1965.

OKAYA, T.; KOHNO, H.; TERADA, K.; SATO, T.; MARUYAMA, H.; YAMAUCHI, J. Specific interaction of starch and polyvinyl alcohols having long alkyl groups. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 1127-1134, 1992.

OKAYA, T., IMAI, K. Behavior of dilute aqueous solution viscosities of poly(vinyl alcohols having alkyl end groups. **Kobunshi Ronbunshu**, v .36, p 329-335, 1979.

OKAYA, T.; SUZUKI, A.; KIKUCHI, K. Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a protective colloid. Effect of initiators. **Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects**. v. 153, p. 123-125, 1999.

OKAYA, T.; SUZUKI, A.; KIKUCHI, K. Effect of initiators on grafting in the initial stage of the emulsion polymerization of methyl methacrilate using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid. **Colloid Polymer Science**, n. 280, p. 188-192, 2002.

OUZINEB, K.; LORDA, C.; LESAUZEC, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MACKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 2994-3000, 2006.

OUZINEB, K.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. High-solid-content emulsions. V. Applications of miniemulsions to high solids and viscosity control. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 745-752, 2005.

PARK, J. S.; PARK, J. W.; RUCKENSTEIN, E. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. **Polymer**, v. 42, p. 4271-4280, 2001.

PARK, S. J.; KIM, K. S. Influence of hydrophobe on the release behavior of vinyl acetate miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 46, p. 52-56, 2005.

PECK, A. N. F.; ASUA, J. M. Kinetics of electrosterically stabilized miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v.41, p.7928-7932, 2008.

PORRAS, M.; SOLANS, C.; GONZÁLEZ, C.; GUTIÉ, J. M. Properties of water-in-oil (W/O) nano-emulsions prepared by a low-energy emulsification method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 324, p. 181-188, 2008.

QIAO, L.; COVENY, P. K.; EASTEAL, A. J. Modifications of poly(vinyl alcohol) for use in poly(vinyl acetate) emulsion wood adhesives. **Pigment & Resin Technology**, v. 31, p. 88-95, 2002.

RAGAHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. **Polymer Plastics Technology Engineering**, v. 34, p. 41-63, 1995.

RAGUSKIENÉ, D.; MAKUSKA, R. Consolidation and ageing features of vinylneodecanoate containing in adhesive films used as a support for museum textiles. **Chemija**, v. 17, p. 52-59, 2006.

RAMIREZ, J. C.; HERRERA-ORDONEZ, J.; GONZALEZ, V. A. Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA-SDS as stabilizer. **Polymer**, v. 47, p. 3336-3343, 2006.

Indústria moveleira, A revista do setor industrial madeireiro. **Referência**. v.78, p.26, 2008.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Lauroyl peroxide as a cosurfactant in miniemulsion polymerization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1085-1087, 1997.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Miniemulsion copolymerization using water-insoluble comonomers as cosurfactants. **Polymer Reaction Engineering**, v. 4, p. 135-152, 1996.

RODRIGUES, J.; SCHORK, F. J. Relative shear stability of mini-emulsion and macroemulsion latex. **Journal Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1317-1324, 1997.

RODRIGUEZ, R. **Silicone-modified acrylic nanoparticles by miniemulsion polymerization**, 199f. 2007. Ph.D. Dissertation (Phd in Polymer Science) – Departament of Chemistry Engineering. University of the Basque Country, Spain, 2007.

RODRIGUEZ, R.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Particle nucleation in high solids miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 40, p. 5735-5742, 2007.

ROMIO, A. P.; BERNARDY, N.; SENNA, E. L.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Polymeric nanocapsules via miniemulsion polymerization using redox initiation. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 514-518, 2009.

ROMIO, A. P. **Obtenção de nanocápsulas via polimerização em miniemulsão**. 2007. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RUSSUM, J. P.; JAMES, P.; CHRISTOPHER, W.; SCHORK, F. J. Continuous living polymerization in miniemulsion using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) in a tubular reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 2484-2493, 2005.

SAKURADA, I. **Poly(vinyl alcohol) fibers**. New York : Marcel Dekker, 1985. 472p.

SALVIDAR, E.P.; DAFNIOTIS, P.; RAY, W. H. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. I. Model formulation and application to reactors operating with micellar nucleation. **Journal of Macromolecules Science - Review in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 38, p. 207-325, 1998.

SAMER, C. J.; SCHORK, F. J. Miniemulsion copolymerization in batch and continuous reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 1792-1800, 1999.

SANTOS, A.M. **Etude de la copolymerisation en emulsion du styrene avec l'acrylate de n-butyle en presence des acides acrylique et methacrylique : Effet du pH sur le mecanisme de polymerisation et sur les proprietes des copolymeres. 150p.** 1996. Thèse de Doctorat (Doctorat en Génie Chimique) - Département de génie chimique, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, 1996.

SARAC, A. ; ERBIL, H. Y. ; YILDIRIM, H., Semicontinuous emulsion polymerization of vinyl acetate: Effect of ethoxylation degree of nonionic emulsifiers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 844-851, 2002.

SCHMID, A.; TONNAR, J.; ARMES, S. P. A new highly efficient route to polymer-silica colloidal nanocomposite particles. **Advanced Materials**, v. 20, p. 3331-3336, 2008.

SCHNEIDER, H. A. Polymer class specificity of the glass temperature. **Polymer**, v. 46, p. 2230-2237, 2005.

SCHORK, F. J.; BACK, A. Inhibition effects in emulsion and miniemulsion polymerization of monomers with extremely low water solubility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 2555-2557, 2004.

SCHORK, F. J.; GUO, J. Continuous miniemulsion polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, p. 287-303, 2008.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. **Advances in Polymer Science**, v. 175, p. 129-255, 2005.

SCHORK, F. J.; POEHLEIN, G. W.; WANG, S.; REIMERS, J.; RODRIGUES, J.; SAMER, C. Miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects**, v. 153, p. 39-45, 1999.

SHANG, Y., PENG, Y. Research of a PVA composite ultrafiltration membrane used in oil-in-water. **Desalination**, v. 204, p. 322-327, 2007.

SHAIKH, S.; ASROF ALI, S. K.; HAMAD, E. Z.; AL-NAFAA, M.; AL-JARALLAH, A.; ABU-SHARKH, B. Synthesis, Characterization, and Solution Properties of Hydrophobically Modified Poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 2499-2506, 1998.

SMITH, O. W.; COLLINS, M. J.; MARTIN, P. S.; BASSETT, D. R. New vinyl ester monomers for emulsion polymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 22, p. 19-25, 1993.

SMITH, W. V. The kinetics of styrene emulsion polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, p. 3695-3702, 1948.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Chemistry and Physics**, v. 16, p. 592, 1948.

SOOD, A. Coagulative stability of miniemulsion droplets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 149, p. 1262-1270, 2008.

STOCKMAYER, W. H. Note on the kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science**, v. 24, p. 314-317, 1957.

SUDOL, E. D., EL-AASSER, M. S. Miniemulsion polymerization. In: LOVELL, P. A., EL-AASSER, M. S. **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. Chichester: Wiley, 1997. p. 699-722.

SUN, Q.; DENG, Y.; WANG, Z. L. Synthesis and characterization of polystyrene-encapsulated laponite composites via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 288-295, 2004.

SUZUKI A. ; Y. MAKOTO; KIKUCHI K.; OKAYA T. Influence of additives on model emulsion polymerization of vinyl acetate (VAc) using poly(vinyl alcohol) (PVA) as a protective colloid. **Colloid Polymer Science**, v. 285, p. 185-192, 2006.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 17, p. 5775, 2001.

TROMMSDORFF, E.; KOHLE, E.; LAGALLY, P. Zur polymerisation des methacrylsauremethylesters. **Macromolecules Chemistry**, v. 1, p. 169-198.

TUBBS, R.K. Sequence distribution of partially hydrolyzed poly(vinyl acetate). **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 3, p. 623-629, 1966.

TSAVALAS, J. G.; LUO, Y.; SCHORK, F. J. Grafting mechanisms in hybrid miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1825-1836, 2003.

TORRES, E. G. **Desarrollo y caracterización de sistemas de alta barrera basados en un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) para su aplicación em estructuras multicapa termoconformadas en la industria del envasado**. 324f. 2001. Doctoral Thesis (Doctorado en Ingeniero Industrial) – Departamento de Tecnología, Universitat Jaume I. Castellón. 2001.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDEERHOFF, J. W. Emulsion Polymerization - Initiation of Polymerization in Monomer Droplets. **Journal of Polymer Science Part C - Polymer Letters**, v. 11, p. 503-513, 1973.

UGELSTAD, J.; HANSEN, F. K. Particle nucleation in emulsion polymerization II. Nucleation in emulsifier-free systems investigated by seeded polymerization. **Journal Polymer Science : Polymer Chemistry**, v. 17, p. 3033-3045, 1979.

UGELSTAD, J.; HANSEN, F. K.; LANGE, S. Emulsion polymerization of styrene with sodium hexadecyl sulphate/hexadecanol mixtures as emulsifiers. Initiation in monomer droplets. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 175, p. 507-521, 1974.

VAN KREVELEN, D. W. Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, In: Calorimetric Properties, Netherlands : Elsevier, 1990. p.109.

WANG, C. C.; YU, N. S.; CHEN, C. Y.; KUO, J. F. Kinetic study of the mini-emulsion polymerization of styrene. **Polymer**, v. 37, p. 2509-2516, 1996.

WANG, S.; POEHLEIN, G. W.; SCHORK, F. J. Miniemulsion polymerization of styrene with chain transfer agent as cosurfactant. **Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 35, p. 595-603, 1997.

WANG, S.; SCHORK, F. J. Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic surfactant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54, p. 2157-2164, 1994.

WARSON, H. Emulsion polymerization of vinyl acetate. In: EL-AASSER, M. S., VANDERHOFF, J. W. **Emulsion polymerization of vinyl acetate**. London: Applied Polymer Science, 1981 .304p.

WARSON, H. Poly(vinyl alcohol) from copolymers. In: FITCH, A. **Properties and Applications of Poly(vinyl alcohol)**, London: Staples Printers Limited, 1968. p. 46-76.

WARSON, H.; FINCH, C. A. **Applications of synthetic resin latices, Fundamental chemistry of latices & applications in adhesives**. Chichester : John Wiley, 2001. 1667p.

WEN, J. Poly(vinyl acetate), In: MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**, Oxford:Oxford University Press, 1999. p.882-889.

WU, J.; LI, H.; WINNIK, M. A.; FARWAHA, R.; RADEMACHER, J. Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) latex films in the presence of grafted and post-added poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. v. 42, p. 5005-5020, 2004.

WU, X. Q.; SCHORK, F. J. Batch and semibatch mini/macroemulsion copolymerization of vinyl acetate and comonomers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 2855-2865, 2000.

WU, X. Q.; SCHORK, F. J. Kinetics of miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic and anionic surfactants. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 81, p. 1691-1699, 2001.

YALKOWSKY, S. H., BANERJEE, S. **Aqueous solubility methods of estimation for organic compounds**; New York:Marcel Dekker Publishers,1992. 304 p.

YUKI, K.; NAKAMAE, M.; SATO, T.; MARUYAMA, H.; OKAYA, T. The role of poly(vinyl alcohol) in emulsion polymerization. **Polymer International**, v. 30, p. 513-517, 1991.

YUKI, K.; SATO, T.; MARUYAMA, H.; YAMAUCHI, J.; OKAYA, T. Physical properties of acrylic copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as protective colloid in comparison with those using surfactants. **Polymer International**, v. 49, p. 1629-1635, 2000.

ZANETTI-RAMOS, B. G.; LEMOS-SENNA, E.; SOLDI, V.; BORSALI, R.; CLOUTET, E.; CRAMAIL, H. Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique. **Polymer**, v. 47, p. 8080-8087, 2006.

ZANETTI-RAMOS, B. G.; LEMOS-SENNA, E.; CRAMAIL, H.; CLOUTET, E.; BORSALI, R.; SOLDI, V. The role of surfactant in the miniemulsion polymerization of biodegradable polyurethane nanoparticles. **Materials Science and Engineering C, Polymer**, v. 28, p. 526-531, 2008.

ZENG, J.; AIGNER, A.; CZUBAYKO, F.; KISSEL, T.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning as a protein delivery system and the retardation of enzyme release by additional polymer coatings. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1484-1488, 2005.

ZHANG, C.; YUAN, X.; WU, L.; HAN, Y.; SHENG, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 423-432, 2005.

Anexo A

Produção Bibliográfica

Esta Tese de Doutorado gerou as seguintes produções bibliográficas:

Congressos:

ALMEIDA, G.F., OLIVEIRA, M. P., SANTOS, A. M. Estudo do efeito do poli(álcool vinílico) como estabilizante na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila com o neo-decanoato de vinila. In: VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - COBEQ/IC, São Carlos-SP, 2007, **Anais do VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ/IC**, 2007.

OLIVEIRA, M. P., ALMEIDA, G. F., SANTOS, A. M. Using miniemulsion, a new polymerization process in the synthesis of poly(vinyl acetate-co-vinyl versatate): Use of a blend of poly(vinyl alcohol) and sodium lauryl sulfate to control particle diameter and latexes stability. In: VI SBPMat - 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal-RN, **Anais do VI SBPMat - 6th Brazilian MRS Meeting**, 2007.

OLIVEIRA, M. P., ALMEIDA, G. F., SANTOS, A. M. Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with vinyl versatate using water-soluble and partially water-soluble initiators. In: French-Brazilian Meeting on Polymers - FBPOL, Florianópolis-SC, **Anais do 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers - FBPOL**, 2008.

SERAPHIM, L. F., OLIVEIRA, M. P., ALVES, G.M., SANTOS, A. M. Influência do N-butoxi metil acrilamida na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila com o neo-decanoato de vinila na presença do poli(álcool vinílico) como estabilizante. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia-MG, **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica-COBEQ/IC**, 2009.

SERAPHIM, L. F., OLIVEIRA, M. P., ALVES, G.M., SANTOS, A. M. Influência da concentração de poli(álcool vinílico) na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila com o neo-nonanoato de vinila. In: **17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP**, 2009.

Patente:

OLIVEIRA, M. P., SANTOS, A. M. **“Processo de polimerização em miniemulsão e para preparar adesivo vinílico, composição de adesivo vinílico mono-componente e uso da composição”** INPI p.1-28, 2010.

Artigos submetidos à publicação:

OLIVEIRA, M. P., SERAPHIM, L. F., ALVES, G.M., SANTOS, A. M. **Influência do tipo de poli(álcool vinílico) na copolimerização miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9).** Submetido ao periódico *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010.

OLIVEIRA, M. P., SERAPHIM, L. F., ALVES, G.M., SANTOS, A. M. **Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate with vinyl versatate using water-soluble and partially water-soluble initiators stabilized with a new poly(vinyl alcohol).**

Artigos em elaboração:

OLIVEIRA, M. P., SERAPHIM, L. F., ALVES, G.M., LANSALOT, M., SANTOS, A. M. **“Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate with vinyl versatate using poly(vinyl alcohol-co-vinyl versatate) as stabilizer”.**

OLIVEIRA, M. P., ALVES, G.M., SANTOS, A. M. **“Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate with vinyl versatate using different poly(vinyl alcohol): Influence of sodium lauril sulfate to control particle diameter and latexes stability”**

OLIVEIRA, M. P., ALVES, G.M., SANTOS, A. M. **“Miniemulsion and macroemulsion copolymerization of vinyl acetate with vinyl versatate using a new poly(vinyl alcohol-co-vinyl versatate) as protective colloid”**