

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA
HÍBRIDA POLIURETANO-ACRÍLICA**

CAMILO DELFINO

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA
HÍBRIDA POLIURETANO-ACRÍLICA**

CAMILO DELFINO

Dissertação de mestrado sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA HÍBRIDA POLIURETANO-ACRÍLICA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: _____

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, UFRGS

Doutor pela Johannes Gutenberg Universität Mainz – Mainz, Alemanha)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo do Amaral Martins, Accenture

Doutor pela Universidad del Pais Vasco, EHU – Espanha)

Prof. Dr. Marly Antonia Maldaner Jacobi, UFRGS

Doutora pela Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, ALUF – Alemanha)

Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias, UFRGS

Doutor pela Universidade de Gent – Bélgica)

Coordenadora do PGCIMAT: Prof. Dr. Prof. Naira Maria Balzaretto

Porto Alegre, setembro de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais, em especial pela dedicação e apoio dado. Com certeza eles são a base que permitiu o início e a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Cesar Liberato Petzhold, que já no segundo semestre da minha graduação me permitiu entrar no mundo da criação de polímeros.

À minha amiga e tutora Maria Tereza Peifer, que ao compartilhar e repassar seus conhecimentos no setor de pesquisa e desenvolvimento na Artecologia Indústrias Químicas permitiu que eu conhecesse o fantástico mundo das emulsões.

Ao grande arquiteto do universo por ter me dado a oportunidade da vida sempre apontando os caminhos para o crescimento espiritual.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que baseada em todos os profissionais de qualidade que a compõem, me permitiu obter o conhecimento necessário para desenvolver este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, PGCIMAT, pela oportunidade da realização de pesquisa científica na área de tecnologia de materiais.

À Artecola Indústrias Químicas pelo apoio e por possibilitar parte da execução deste trabalho em seus domínios.

RESUMO

Híbridos poliuretano-acrílicos foram sintetizados via polimerização em emulsão, utilizando uma dispersão de poliuretano base poliol poliéster como semente para a polimerização dos monômeros acrílicos, no caso, acrilato de butila e ácido metacrílico. As propriedades das dispersões híbridas resultantes foram avaliadas por espalhamento dinâmico de luz, teor de sólidos, pH e potencial Zeta. Os polímeros resultantes da secagem das dispersões aquosas foram caracterizados por cromatografia por exclusão de tamanho, calorimetria exploratória de varredura, análise dinâmico-mecânica, dureza, microscopia ótica do processo de cristalização, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão. A influência do método de síntese na morfologia dos híbridos foi avaliada.

Palavras-chaves: dispersão aquosa, híbridos, poliuretano, acrílicos e *core-shell*.

ABSTRACT

PU-acrylic hybrids were prepared via emulsion polymerization, using an aqueous polyurethane dispersion as a seed for the acrylic monomers polymerization. Different quantities of acrylic monomers (butyl acrylate and methacrylic acid) were polymerized. The properties of the resulting hybrid dispersions were evaluated through dynamic light scattering, solid content, pH and Zeta potential. The resulting polymers obtained from dried dispersions were characterized via size exclusion chromatography, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, optical microscopy of the crystallization process, atom force microscopy and transmission electron microscopy. The influence of the synthetic method on the morphology of the hybrids was evaluated.

Keywords: aqueous dispersion, hybrids, polyurethane, acrylics and *core-shell*.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 POLIMERIZAÇÃO DE POLIURETANO	15
2.1.1 Polimerização em etapas.....	15
2.1.2 Polióis	16
2.1.3 Isocianatos.....	20
2.2 DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO	24
2.2.1 Métodos de dispersão.....	25
2.3 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR EM EMULSÃO	26
2.3.1 Iniciadores	31
2.3.2 Tensoativos	31
2.3.3 Massa molecular.....	31
2.3.4 Estabilidade do látex.....	33
2.3.5 Diâmetro de partícula.....	34
2.4 MORFOLOGIA	35
2.4.1 Morfologia “Core Shell”	36
3. PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 SÍNTESE DOS POLIURETANOS EM DISPERSÃO	39
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS POLIURETANOS	40
3.4 DISPERSÃO E EXTENSÃO DE CADEIA EM MEIO AQUOSO	40
3.5 PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO POLIURETANO-ACRÍLICO	40
3.6 CARACTERIZAÇÃO	41
3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial.....	42
3.6.2 Termogravimetria.....	43
3.6.3 Dureza	43
3.6.4 Tensão-deformação.....	44
3.6.5 Grau de absorção d’água	44
3.6.6 Viscosidade	45
3.6.7 Microscopia eletrônica de transmissão	45
3.6.8 Microscopia de força atômica	45
3.6.9 Microscopia Ótica	48
3.6.10 Cromatografia de exclusão de tamanho	48
3.6.11 Espectroscopia no infravermelho.....	49
3.6.12 Espalhamento dinâmico de luz	50
3.6.13 Potencial Zeta.....	50
3.6.14 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	52
3.6.15 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN)	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 RESULTADOS PRELIMINARES	54
4.2 HÍBRIDO POLIURETANO-ACRÍLICO	62
4.2.1 Processo semi-batelada	63
4.2.2 Processo em batelada	73
5. CONCLUSÃO	89
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação de formação de poliuretanos.	15
Figura 2 - Relação do valor de hidroxila com a massa molecular e a funcionalidade.	17
Figura 3 – Reação da produção do poliálcool poliéter Poli(propileno glicol).....	17
Figura 4 – Exemplo de formação de poliálcool poliéster a partir de diácidos e diálcoois.	18
Figura 5 – Reação de formação do poliálcool de policaprolatona difuncional.	19
Figura 6 – Estrutura do ácido ricinoleico.....	19
Figura 7 – Principais reações de isocianatos com compostos nucleofílicos.	21
Figura 8 – Exemplos dos diisocianatos comerciais mais importantes.....	23
Figura 9 – Principais estratégias de alimentação dos componentes no processo de polimerização por emulsão (processo em batelada, semi-batelada, com semente, alimentação forçada, dosagem em crescimento e processo contínuo).	28
Figura 10 – Exemplos de possíveis morfologias para látex polimerizados em dois estágios. a) <i>Core-shell</i> . b) tipo framboesa. c) tipo sanduíche. d) tipo avelã. e) tipo polvo. f) <i>core-shell</i> invertido.	37
Figura 11 – Interação da ponteira da sonda (cantiléver) na aproximação da amostra.	47
Figura 12 – Interação da ponta da sonda ao se afastar da amostra.	47
Figura 13 - Análise termogravimétrica da dispersão de poliuretano (20°C/min, N ₂)..	55
Figura 14 - Espectro de FTIR-ATR da dispersão de PU seca.	56
Figura 15 - Curva Reológica da dispersão de poliuretano.	57
Figura 16 - Termograma da amostra de PU seca, resfriamento, primeiro e segundo aquecimento (20°C/min).	58
Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra de PU seca e sua derivada (20°C/min, N ₂).	59
Figura 18 - Teor de absorção d'água em função do tempo de imersão a 20°C.	59
Figura 19- Comportamento mecânico do filme de PU seco no ensaio de tensão-deformação.	60
Figura 20 – Fluxograma dos experimentos realizados de híbridos poliuretano-acrílicos.	63
Figura 21 – Distribuição de diâmetro de partícula das dispersões, relacionando a intensidade da luz espalhada com o diâmetro de partícula.	65
Figura 22 – Distribuição de potencial Zeta nas dispersões.....	66
Figura 23 – Análises de DSC dos polímeros das dispersões após retirada do solvente. As condições para aquecimento foram de -30°C a 130°C a uma taxa de 20°C/min e resfriamento de 100°C a -70°C a uma taxa de 5°C/min.	68
Figura 24 – Microscopia de força atômica com a imagem de fase do PU comercial.	69
Figura 25 – AFM do PU-Acrílico A.....	70
Figura 26 – Imagem de fase obtida por microscopia de força atômica do PU-Acrílico B.....	70
Figura 27 – Análise da topografia dos filmes poliméricos obtidos a partir das dispersões aquosas. a) PU comercial; b) PU-Acrílico A; c) PU-Acrílico B..	71
Figura 28 – Microscopia eletrônica de transmissão do PU-Acrílico A (a) e PU-Acrílico B (b).	72

Figura 29 – Espectroscopia de infravermelho das dispersões aquosas (Filme sobre KBr).....	75
Figura 30 – Comparativo de espectro de ressonância magnética dos híbridos com relação ao poliuretano puro, na região de deslocamento químico relativa ao CH ₃ terminal do acrilato de butila.	76
Figura 31 – Distribuição de massa molecular dos polímeros das dispersões, obtidos através de cromatografia por exclusão de tamanho.	78
Figura 32 – Fusão dos domínios cristalinos das amostras no primeiro aquecimento.	79
Figura 33 – Evento térmico de cristalização das amostras.	80
Figura 34 – Evento de fusão após o processo de cristalização controlada.	81
Figura 35 – Influência da quantidade de polímero acrílico no módulo elástico dependente da temperatura.	82
Figura 36 – Avaliação da temperatura de transição vítrea das amostras a partir da análise do módulo de perda com a temperatura.	83
Figura 37 – Cinética de cristalização da amostra de PU Comercial avaliada no microscópio ótico.....	85
Figura 38 - Cinética de cristalização da amostra de PU-Acrílico C avaliada no microscópio ótico.....	85
Figura 39 - Cinética de cristalização da amostra de PU-Acrílico D avaliada no microscópio ótico.....	86
Figura 40 - Cinética de cristalização da amostra de PU-Acrílico E avaliada no microscópio ótico.....	86
Figura 41 – Imagem de fase obtida por AFM do PU-Acrílico E.....	87
Figura 42 – Avaliação em três dimensões da topografia da superfície das amostras por microscopia de força atômica. a) PU Comercial; b) PU-Acrílico C; c) PU-Acrílico D; d) PU-Acrílico E.....	88
Figura 43 - Avaliação da morfologia na superfície das amostras pela imagem de fase do AFM. a) PU Comercial; b) PU-Acrílico C; c) PU-Acrílico D; d) PU-Acrílico E.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Taxa relativa de reações típicas dos isocianatos.....	22
Tabela 2 – Toxicidade (LD ₅₀) de alguns isocianatos.....	24
Tabela 3 – Grupos químicos associados às bandas do espectro de infravermelho..	56
Tabela 4 - Tensão de ruptura (T _{máx}), deformação de ruptura (% _{máx}) e módulo de Young obtidos por ensaio de tensão-deformação.....	60
Tabela 5 - Diâmetro de partícula médio e polidispersidade das dispersões poliméricas.	65
Tabela 6 – Valores de potencial Zeta, pH e teor de sólidos das dispersões poliméricas.	66
Tabela 7 – Massa molecular e distribuição dos polímeros das dispersões aquosas.	67
Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos filmes obtidos das dispersões híbridas.	72
Tabela 9 – Resultados das análises de espalhamento de luz dinâmico, potencial Zeta, pH e teor de sólidos das dispersões de PU e PU-Acrílico.	77
Tabela 10 – Resultados das análises de cromatografia por exclusão de tamanho. ...	78
Tabela 11 – Propriedades térmicas do poliuretano e os respectivos híbridos PU-acrílicos.	83

LISTA DE ABREVIATURAS

OH: grupo hidroxila

KOH: hidróxido de potássio

NCO: grupo isocianato

TGA: Análise termogravimétrica

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

HDI: Hexametileno diisocianato

TDI: Tolileno diisocianato

MDI: 4,4'-difenilmetano diisocianato

HMDI: 4,4'-díciclohexilmetano diisocianato

IPDI: diisocianato de isoforona

TMXDI: Meta-tetrametilxileno diisocianato

DBTL: dibutil dilaurato de estanho

DMPA: Ácido dimetilolpropiônico

DMBA: Ácido dimetilolbutanóico

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

AFM: Atom force microscopy; microscopia de força atômica

GPC: Gel permeation chromatography, cromatografia de permeação em gel ou exclusão de tamanho

DSC: Differential scanning calorimetry, calorimetria exploratória diferencial

pH: potencial hidrogeniônico

TMA: Thermomechanical analysis, análise termo-mecânica

RMN-¹H: Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

DMTA: Dynamic mechanical thermal analysis, Análise térmica dinâmico mecânica

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_m: Temperatura de fusão

T_c: Temperatura de cristalização

Tanδ: Ângulo de fase entre o módulo de perda e armazenamento

1. INTRODUÇÃO

Polímeros em base água constituem uma classe de materiais importantes, muito utilizados na indústria de tintas, eletrônicos, cosméticos, entre outros¹.

Dispersões aquosas de poliuretano (PU) são atóxicas, não-inflamáveis e não poluem o ar sendo amplamente utilizadas como revestimentos e adesivos em substratos flexíveis (têxteis, couro, papel e borracha), madeira e fibras de vidro². Essas dispersões são produzidas na forma de ionômeros, ou seja, o poliuretano possui uma pequena porção da molécula com sítios iônicos, seja na cadeia principal, ou como grupos laterais³.

Unidades de ácido dimetilol propiônico (DMPA) podem ser incorporadas na cadeia principal de poliuretanos e posteriormente convertidos em centros iônicos efetivos para estabilizar o polímero em meio polar e permitir a formação da dispersão aquosa³. A hidrofiliçidade dos grupos iônicos permite que o polímero se disperse sem a necessidade de emulsificantes externos, sendo importante atingir um balanço entre a estabilidade da dispersão no meio aquoso e a resistência do filme formado após a evaporação do solvente, e este não ser reemulsionado quando em contato com água⁴. Poliuretanos base poliálcool éster dispersos em água e estabilizados com grupos sulfonato de sódio tem sido amplamente utilizados na indústria de adesivos, por possuírem domínios cristalinos que ao fundir, umectam de forma adequada os substratos, e, quando resfriados, promovem boa adesão e resistência final, sendo apropriadas para diversas aplicações na indústria.

Outra classe de polímeros importantes na indústria são os acrílicos. Polímeros acrílicos são amplamente utilizados na indústria de tintas, com as mais diversas composições de monômeros, e como adesivos sensíveis a pressão, pelo fato de possuírem temperatura de transição vítrea e baixo módulo no plateau elástico⁵.

O desempenho de polímeros dispersos em água é geralmente inferior aos materiais produzidos com solventes orgânicos, devido a presença dos grupos hidrofílicos e surfactantes, necessários para garantir a estabilidade do látex no meio aquoso⁶. Uma forma de buscar a melhora dessas propriedades é a utilização de sistemas multi-fásicos com diferentes arquiteturas poliméricas das partículas do

látex⁶. Modificadores de impacto, como por exemplo, látices que apresentam morfologia do tipo *core-shell*, tem sido preparados por polimerização em emulsão em processo semi-contínuo⁷, sendo este um exemplo interessante utilizado para se atingir propriedades distintas quando comparados a simples blendas poliméricas.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desenvolvimento da morfologia em híbridos poliuretano-acrílicos em emulsão, produzidos a partir de uma dispersão aquosa de poliuretano (base poliéster, estabilizada por grupos sulfonato de sódio) e monômeros acrílicos, sintetizados através de estratégia de alimentação em batelada e semi-batelada, bem como avaliar as propriedades das dispersões aquosas obtidas e dos materiais produzidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIMERIZAÇÃO DE POLIURETANO

2.1.1 Polimerização em etapas

Diversas reações químicas podem ser aplicadas para a síntese de materiais poliméricos via polimerização em etapas. Estas incluem a esterificação, amidação, formação de uretanos, substituição aromática, entre outras. Desta forma, a polimerização geralmente procede pela reação entre dois grupos, por exemplo, hidroxilas e carboxilas, isocianatos e hidroxilas, etc.

Os monômeros suscetíveis à polimerização em etapas subdividem-se em dois diferentes grupos. O primeiro envolve dois diferentes monômeros bifuncionais ou poli funcionais, sendo que cada monômero tem apenas um tipo de grupo funcional. O segundo envolve um monômero bifuncional, o qual contém os dois grupos funcionais reativos diferentes⁸.

O termo poliuretano refere-se ao grupo de polímeros formados a partir da reação de polimerização em etapas entre compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO), com funcionalidade igual ou superior a dois⁹. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior do que dois, são obtidos polímeros ramificados ou reticulados. A figura 1 representa uma reação genérica de obtenção de poliuretano linear derivado de um composto dihidroxilado e um diisocianato.

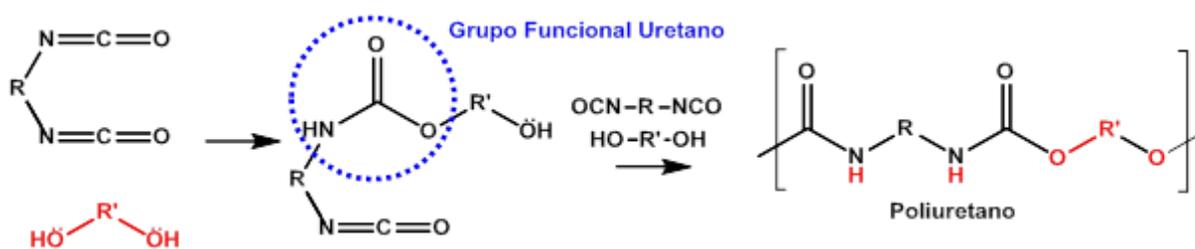


Figura 1 – Reação de formação de poliuretanos.

Poliuretanos compreendem uma vasta quantidade de polímeros com composições bastante diferentes, e conseqüentemente, diferentes propriedades. O mesmo pode ser dito com relação à variedade de formas de processamento e uso deste grupo de polímeros, permitindo atender às mais diversas aplicações⁹.

Pela reação de um poliol com um diisocianato é formado um pré-polímero constituído de cadeias de menor massa molecular, e grupos terminais reativos.

Estes grupos podem ser tanto NCO quanto OH, dependendo da razão molar entre os monômeros. O aumento da massa molecular do pré-polímero pode ser realizada através de uma molécula extensora de cadeia, que se trata de um composto di ou tri funcional, geralmente de baixa massa molecular.

A cinética de polimerização é um assunto de primordial importância. Na prática, a síntese de polímeros requer conhecimento de cinética de polimerização (obtenção de alta massa molecular, por exemplo). Isso porque o mecanismo envolve reações orgânicas clássicas, mas se comparado com moléculas simples, para a obtenção de polímeros com propriedades aplicáveis no dia-a-dia, é necessária alta conversão para se atingir propriedades que tenham alguma utilidade. Se para moléculas simples uma conversão de 90% é excelente, para polímeros, teríamos propriedades que não atendem a demanda das aplicações, devido à baixa massa molecular obtida. Desta forma, para que a síntese tenha sucesso, é necessário um equilíbrio favorável, ausência de ciclização e outras reações laterais. Outro fator é que, para se obter altas massas moleculares, a presença dos monômeros A e B precisam ser muito próximas da equivalência⁸. Como mencionado anteriormente, outra estratégia para a obtenção de massas moleculares altas é a formação de pré-polímeros e a posterior extensão de cadeia do mesmo. A cinética de reação entre dióis e diisocianatos é de segunda ordem, e depende da razão molar entre os componentes.

2.1.2 Polióis

Polióis são compostos que possuem dois ou mais grupos hidroxilas em sua composição. Em torno de 90% dos polióis utilizados na produção de poliuretanos são poliéteres com grupos funcionais hidroxilas. Poliésteres com hidroxilas terminais também são utilizados para obtenção de poliuretanos com propriedades especiais.

Geralmente são mais viscosos e, por conseguinte é de maior dificuldade de manuseio.

A estrutura do poliol tem grande influência nas propriedades finais de um poliuretano. Os principais fatores que afetam essas propriedades são a massa

molecular, funcionalidade do polioli (isto é, a quantidade de grupos OH presentes na molécula) e a estrutura química da cadeia do polioli.

O valor de hidroxila, expresso em mg KOH/g de polioli, é utilizado para medir a concentração de grupos hidroxila reativos com isocianatos por unidade de massa do polioli. Polióis vendidos comercialmente sempre são caracterizados pelo seu valor de hidroxila, para que a estequiometria da reação seja ajustada no momento do processo de polimerização. O grau de hidroxila está relacionado com a massa molecular e a funcionalidade do polioli (número médio de grupos OH por molécula).

$$\text{Valor de hidroxila, } \left(\text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \right) = 56.1 \times \frac{\text{funcionalidade}}{\text{massa molecular}} \times 1000$$

Figura 2 - Relação do valor de hidroxila com a massa molecular e a funcionalidade.

Os polióis poliéteres são sintetizados a partir de óxidos de alqueno, sendo o principal o óxido de propileno (Figura 3). A iniciação da reação é feita com álcoois ou aminas polifuncionais, podendo ser realizada via catálise ácida ou básica, sendo a última comercialmente usual. O ataque nucleofílico pode ocorrer em um dos dois carbonos ligados ao oxigênio, mas preferencialmente se liga ao menos impedido espacialmente. Desta forma, no caso do propileno glicol, a maior parte deste polioli (95%) é composto por hidroxilas secundárias, que são menos reativas que as primárias. No caso do poli(etileno glicol) as hidroxilas são primárias e a reatividade é maior. A grande vantagem frente aos polióis poliésteres é sua resistência à hidrólise.

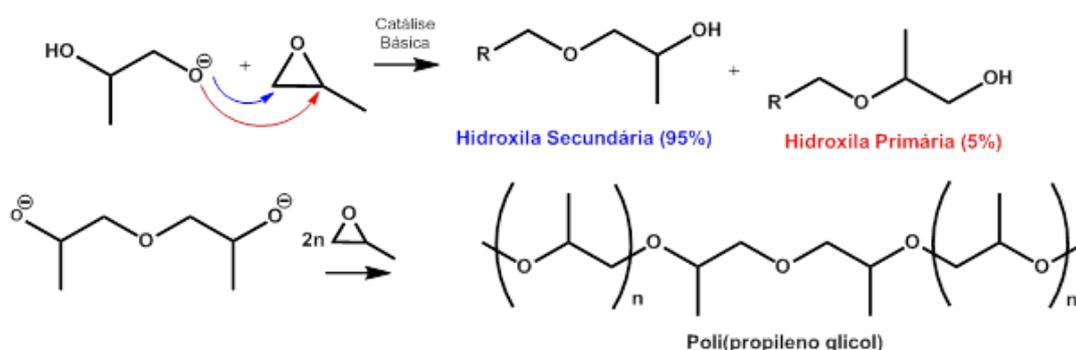


Figura 3 – Reação da produção do polioli poliéter Poli(propileno glicol).

Os polióis poliésteres podem ser obtidos de duas formas principais. Primeiro pela reação de esterificação entre diálcoois (em excesso numa razão específica para controle da massa molecular) e diácidos carboxílicos (Figura 4). Nesta reação de condensação, ocorre a eliminação de moléculas de água, que durante o processo são retiradas para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do produto. Somente desta forma é possível atingir altas conversões (>99%). No caso da reação ser incompleta, além da massa molecular ser baixa, existe excesso de grupos ácidos carboxílicos, que interferem posteriormente na reação de formação dos poliuretanos.

A presença de umidade também é um fator limitante neste processo, pois a água compete na reação do polioliol com o isocianato.

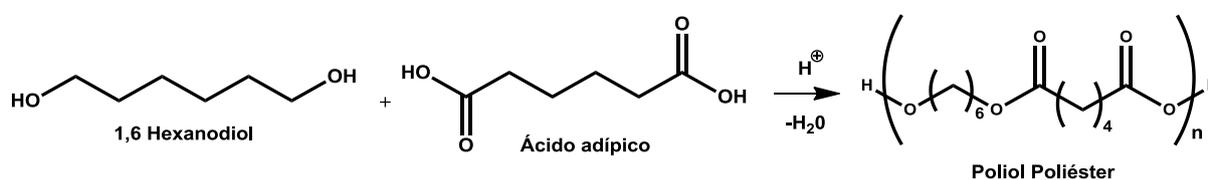


Figura 4 – Exemplo de formação de polioliol poliéster a partir de diácidos e diálcoois.

Outra forma de se obter polióis poliésteres é a partir da caprolactona. Por se tratar de um composto cíclico, o grupo de saída na reação de condensação é o próprio grupo nucleófilo que pode reagir com outra molécula de caprolactona (Figura 5). Esse processo é chamado de polimerização por abertura de anel, e produz polióis de alta qualidade por não ter a eliminação de água em sua reação de formação. É utilizado um iniciador polioliol polifuncional que reage com a caprolactona para formar o polioliol. Variando este iniciador, pode obter polióis difuncionais, trifuncionais, etc.

Estes polióis resultam em poliuretanos com excelentes propriedades mecânicas, melhor resistência à hidrólise (se comparados a poliuretanos base poliéster convencionais), adesão, flexibilidade, etc.

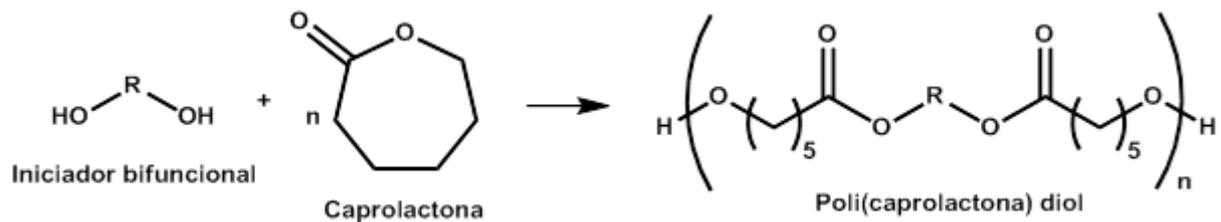


Figura 5 – Reação de formação do poliálcool de policaprolactona difuncional.

Outros poliálcoois importantes, mas utilizados em menor escala são os poliálcoois de policarbonatos e poliálcoois halogenados (materiais com menor inflamabilidade).

Dos poliálcoois naturais, o de maior importância é o óleo de rícino, um triglicérido que possui em sua composição 85% de ácido ricinoleico ligado à molécula de glicerol, que por sua vez possui um grupo hidroxila (Figura 6). Em geral, o óleo de rícino possui uma funcionalidade de 2,7. Vem sendo utilizado na produção de espumas, ou como modificador de propriedades de poliuretanos.

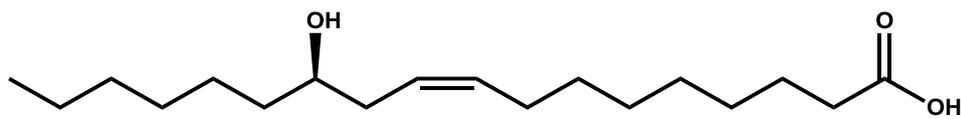


Figura 6 – Estrutura do ácido ricinoleico.

Do ponto de vista de aplicações, a massa molecular está diretamente ligada às propriedades do material. O tamanho de cadeia reflete o tipo e a extensão de forças intermoleculares que o polímero irá apresentar. Em um poliuretano, quanto maior for a massa molecular do poliálcool, maior será a sua flexibilidade. Por isso, poliuretanos têm sequências de domínios rígidos e macios. O grupo uretano tem possibilidade de realizar ligações de hidrogênio fortes, e, portanto, quanto maior sua concentração no polímero, mais rígido será o mesmo. Se o poliálcool tiver cadeia extensa, o polímero será mais flexível.

Um segundo ponto a considerar é o tipo de forças intermoleculares que o poliálcool consegue fazer com ele mesmo. Em poliálcoois poliésteres ocorrem interações de Van der Waals e dipolos. Se este tiver ramificações, estas forças serão menos intensas, aumentando o caráter amorfo do material. Se considerarmos poliálcoois poliésteres, a presença do grupo éster permite interações mais fortes, devido a maior polaridade, e desta forma, poliálcoois poliésteres lineares tem grande tendência à

cristalização. A cristalização destes materiais permite uma ampla gama de aplicações, que com polióis poliéteres são inviáveis. Uma das grandes aplicações de poliuretanos baseados em polióis poliésteres é a área de adesivos. Porém são mais sensíveis à hidrólise, e por isso são utilizados apenas em aplicações, onde suas propriedades físicas específicas são necessárias. Além da cristalização, pode-se citar a combinação de altos níveis de resistência à tensão, à flexão, abrasão e a diversos óleos. Poliésteres são menos suscetíveis à oxidação e degradação pela temperatura, se comparados aos poliéteres.

Polióis com funcionalidade maior que dois podem ser incluídos na formulação em pequenas quantidades para introduzir ramificações, aumento da massa molecular, rigidez, melhorando diversas propriedades do produto final. No entanto diminuem a termoplasticidade se forem adicionados em quantidades maiores.

2.1.3 Isocianatos

Outra forma de controlar as propriedades finais dos poliuretanos é pela variação do isocianato. Isocianatos podem ser modificados de diversas maneiras para dar origem a produtos com diferentes propriedades físicas e químicas. Isocianatos com dois ou mais grupos NCO são necessários para a produção de poliuretanos. Comercialmente são produzidos diversos isocianatos, sendo aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos. A fosgenação é hoje o principal método de obtenção de isocianatos. O isocianato de maior volume produzido hoje é o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), oferecido numa ampla variedade de produtos devido aos diversos isômeros e modificações existentes. Outro isocianato aromático de grande importância é o tolieno diisocianato (TDI). Dentre os alifáticos, os mais importantes são o hexametileno diisocianato (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) e o 4,4'-díciclohexilmetano diisocianato (HMDI).

A reação de isocianatos com álcoois, formando o grupo uretano é exotérmica e libera cerca de 24 kcal/mol. A taxa da reação é moderada, podendo ser catalisada por bases, aminas terciárias e compostos organometálicos.

As reações de aminas com isocianatos são muito rápidas, com a formação do grupo uréia. As aminas alifáticas são as que reagem mais rapidamente, sendo utilizadas

como extensores de cadeia nos mais diversos processos de produção de poliuretanos.

Um dos maiores cuidados na produção de artefatos que utilizam isocianatos é a reação com a umidade do ar. A água, ao reagir com o grupo NCO forma gás carbônico e uréia, sendo uma reação bastante exotérmica (47 kcal/mol). A taxa da reação é comparável com a de isocianatos e álcoois primários, porém muito menor se comparada com aminas. Por vezes pode-se utilizar a água no processo quando a formação de CO₂ é desejada, no caso da formação de espumas, onde é necessária expansão dos gases para a formação da espuma.

Isocianatos podem reagir com ácidos, e no caso de ácidos carboxílicos, ocorre à liberação de gás carbônico. A taxa desta reação é mais lenta, como se pode comparar na tabela 1, a qual mostra a reatividade de nucleófilos com isocianatos.

Há ainda reações entre os grupos isocianatos e grupos uréia e uretanos já formados. Estas reações são geralmente indesejadas, pois causam a reticulação do material. São reações mais lentas, e ocorrem em condições específicas, geralmente de alta temperatura gerando grupos biureto e alofanato. São mais suscetíveis a este tipo de reação isocianatos alifáticos lineares. Quanto mais espacialmente impedido for o grupo NCO, mais difícil é a ocorrência deste tipo de reação.

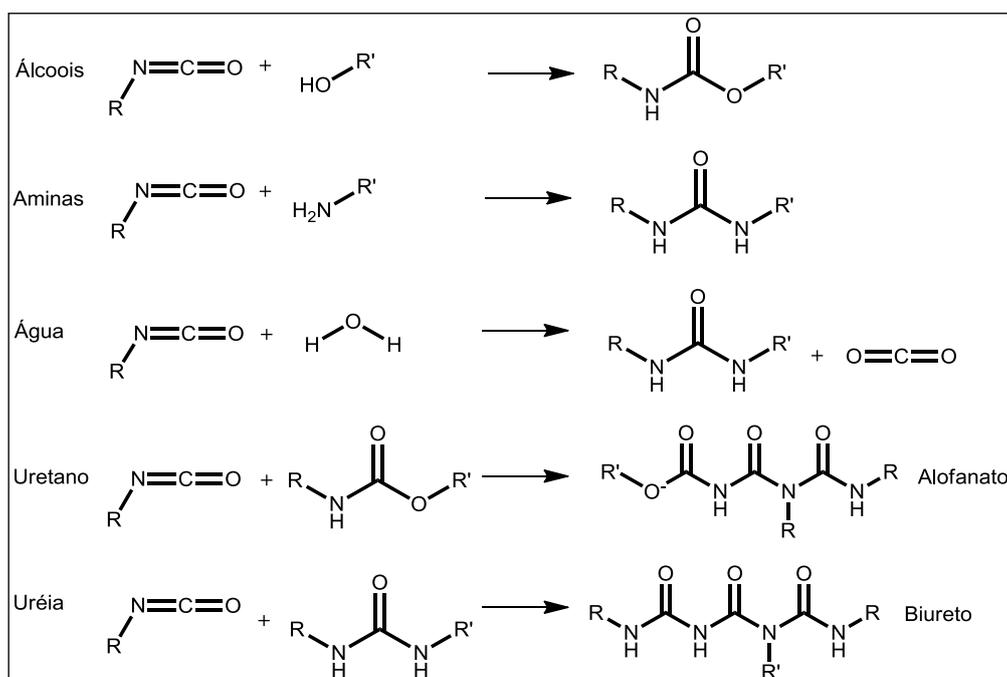


Figura 7 – Principais reações de isocianatos com compostos nucleofílicos.

Tabela 1 - Taxa relativa de reações típicas dos isocianatos.

COMPOSTO COM HIDROGÊNIO ATIVO	ESTRUTURA TÍPICA	TAXA RELATIVA (REACAO NAO CATALISADA A 25°C)
Amina alifática primária	R-NH ₂	100
Amina alifática secundária	RR'NH	20.000 – 50.000
Amina aromática primária	Ar-NH ₂	200 – 300
Hidroxila primária	RCH ₂ -OH	100
Água	HOH	100
Ácido carboxílico	RCOOH	40
Hidroxila secundária	RR'CH-OH	30
Uréia	R-NH-CO-NH-R	15
Hidroxila terciária	RR'R''C-OH	0,5
Uretano	R-NH-CO-O-R	0,3
Amida	RCO-NH ₂	0,1

As diferenças de propriedades entre os isocianatos são evidentes e cada um é empregado de acordo com as necessidades da aplicação final. Isocianatos onde o grupo NCO está diretamente ligado ao anel aromático são muito reativos, e resultam em produtos mais rígidos. Alifáticos e cicloalifáticos são menos reativos, e tem como vantagem a resistência à radiação ultravioleta, propriedade importante em revestimentos, que devem ser estáveis frente à luz. Ainda há diferenças de reatividade dentro de uma mesma classe de isocianatos. O 2,4 TDI, por exemplo, é 25 vezes mais reativo que seu isômero 2,6 TDI que possui o grupo NCO na posição *orto*. Além disso, a reatividade do segundo grupo NCO pode mudar depois que o primeiro reagiu durante a formação do poliuretano. O 4,4'-MDI puro é uma molécula simétrica possuindo grupos NCO com reatividades iguais. O isômero 2,4'-MDI é assimétrico, sendo o grupo 4'-NCO aproximadamente 4 vezes mais reativo do que o 2-NCO. O TMXDI é um diisocianato aromático, no entanto os grupos NCO não estão diretamente ligados ao anel, mas a um carbono terciário. Devido ao grande impedimento espacial dos grupos NCO, este é o isocianato menos reativo no mercado, permitindo reações até 150°C, sem que haja reações laterais. Sua

reatividade com água é também bastante baixa. Entre os alifáticos, o HDI é uma molécula flexível, linear e simétrica com dois grupos NCO alifáticos primários, de igual reatividade, e com cerca da metade da reatividade do MDI. O IPDI é uma molécula assimétrica, cicloalifática, comercializada na forma de mistura de isômeros (25/75 cis/trans). Devido a este fato possui quatro grupos NCO diferentes. Dois são grupos NCO alifáticos e secundários, com reatividade de aproximadamente metade da do NCO do HDI. Os outros dois grupos NCO são primários, porém espacialmente impedidos e com reatividade cinco vezes menor do que do MDI, sendo, portanto, o isocianato alifático de menor reatividade. O HMDI é comercializado como mistura 90/10 dos isômeros 4,4'/2,4'. O 4,4'-HMDI consiste de três isômeros conformacionais, cis-cis, cis-trans e trans-trans. Os grupos NCO são secundários e possuem reatividade similar a dos grupos NCO secundários do IPDI.

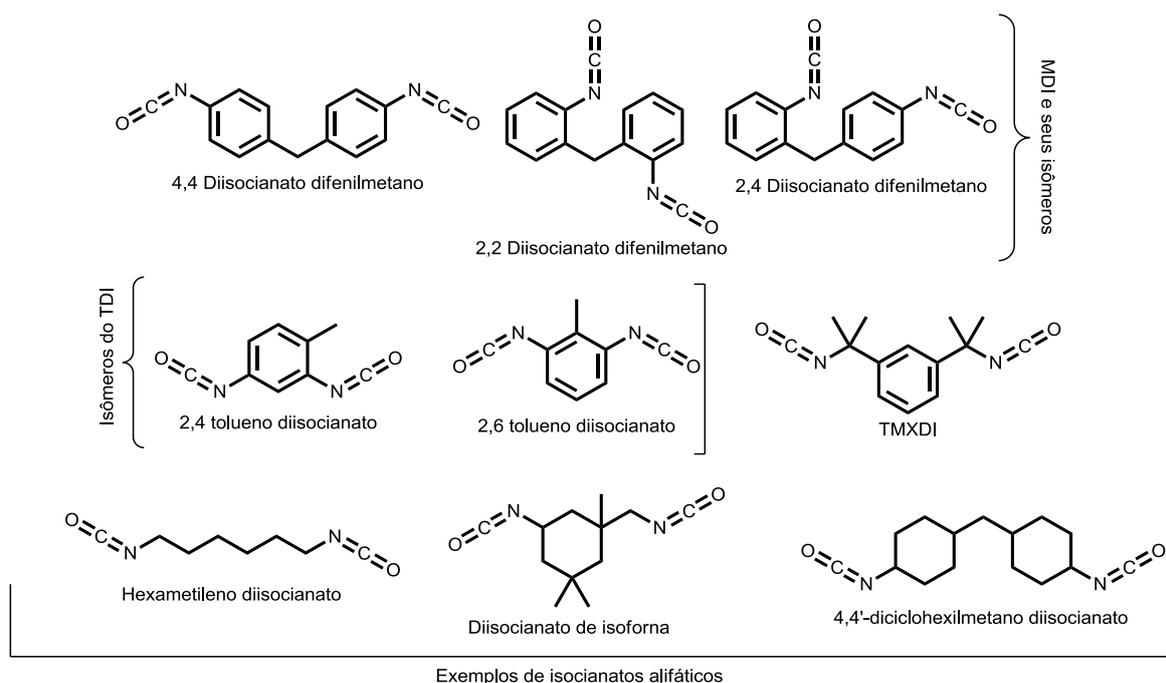


Figura 8 – Exemplos dos diisocianatos comerciais mais importantes.

Outro fator importante é a toxicidade dos isocianatos. Já existem diversas regulamentações internacionais que orientam a utilização de isocianatos pela toxicidade que os mesmos apresentam¹⁰. Na Europa há restrições de quantidades de isocianatos livres no produto final desenvolvido. Desta forma é sempre

necessário cuidado no manuseio deste tipo de produto. Na tabela 2 pode-se comparar a toxicidade de alguns isocianatos.

Tabela 2 – Toxicidade (LD₅₀) de alguns isocianatos.

	Ingestão oral aguda (g/kg)	Absorção dérmica aguda (g/kg)
2-Heptil-3,4-bis(9-isocianatonil)-1-pentilciclohexano	> 34,60	> 23,10
Hexametileno diisocianato	1,05	1,25
Tolueno diisocianato	5,50	16,00
Octadecil monoisocianato	> 30,00	12,30

2.2 DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO

Dispersões aquosas de poliuretano ganharam importância significativa como revestimentos de alto desempenho. Estas dispersões são ambientalmente muito atrativas, pois geralmente possuem quantidades de compostos orgânicos voláteis muito baixos. A viscosidade e propriedades de fluxo destas dispersões são independentes da massa molecular, pelo fato das moléculas não serem completamente solvatadas pelo solvente. Assim a massa molecular pode ser ajustada mantendo-se a facilidade de trabalho em baixas viscosidades. Os produtos mais importantes desta classe são dispersões de ionômeros, que possuem excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química, boas propriedades de formação de filme, boa adesão em diversos substratos e grande variedade de possibilidades de formulação. Podemos citar como exemplos de monômeros utilizados na preparação de ionômeros o ácido dimetilolpropiônico (DMPA), que é o de utilização mais comum na síntese de ionômeros e o ácido dimetilolbutanóico (DMBA). Após a polimerização o grupo ácido lateral é neutralizado com uma base para que então haja solvatação adequada da água e possibilitar a formação de uma dispersão aquosa. Outros exemplos envolvem matérias primas que possuem grupos sulfônicos laterais, como o 2,5 dihidróxibenzeno sulfonato de potássio, o 2,3 dihidróxinaftaleno-6-sulfonato de sódio e o 2,4-diaminobenzeno sulfonato de sódio¹¹.

A grande vantagem dos grupos sulfonato é seu caráter eletrólito forte, que garante estabilidade da dispersão numa faixa mais ampla de pH. No entanto, são matérias primas com disponibilidade limitada no mercado. Outros trabalhos relatam a preparação de ionômeros estabilizados por grupos sulfonato pela reação do grupo N-H presente na função uretano com NaH e 1,3-propano sulfonato¹². Lee et al descreveu um processo de produção de ionômeros substituindo parte do DMPA por um monômero com grupos laterais de maior comprimento, com grupo sulfonato de sódio na parte terminal do grupo lateral¹². Outra forma de produzir ionômeros é via utilização de polióis poliésteres sulfonatados, derivados de diácidos carboxílicos como o ácido sulfônico de 1,4-dihidroxibutano, ácido sulfoisoftálico, ácido sulfosucínico e o bissulfito de sódio de succinaldeído¹³.

2.2.1 Métodos de dispersão

Dos processos de produção de dispersões de poliuretanos, podemos citar como mais importantes os seguintes:

- *Processo da acetona*⁹:

Primeiramente, uma solução de ionômero de poliuretano ou de poliuréia de alta massa molecular é preparada em um solvente hidrofílico orgânico aprótico de ponto de ebulição menor que 100°C (i.e. acetona, metiletil cetona, etc). Esta solução é misturada com a determinada quantidade de água e o solvente orgânico é então destilado. Desta forma uma dispersão aquosa de poliuretano é obtida. Dependendo do tipo e da quantidade de grupos iônicos presentes na molécula, a dispersão é formada ou pela precipitação dos segmentos hidrofóbicos ou pela inversão de fase. A vantagem deste processo é a grande variedade de possibilidades com relação a preparação do polímero e controle do diâmetro de partícula, bem como a qualidade obtida do produto final e a reprodutibilidade do processo.

- *Processo de mistura do pré-polímero*^{3, 9}

Grande parte dos poliuretanos em dispersão é preparada por este processo. O método consiste da adição de polióis e poliisocianatos em uma determinada razão molar, permitindo a reação completa entre os componentes, deixando uma quantidade determinada de grupos reativos nos terminais das cadeias do poliuretano. Variando-se a razão molar é possível preparar intermediários com o

grupo terminal escolhido e uma massa molecular média com distribuição estatística.

A água é adicionada ao produto, ocorre inversão de fase, depois é realizada a extensão de cadeia (reação de um composto difuncional com os grupos NCO residuais do pré-polímero), obtendo-se uma dispersão aquosa de poliuretano. Este processo é restrito a pré-polímeros de baixa viscosidade. Para pré-polímeros de alta viscosidade, um co-solvente é necessário, tais como dimetilformamida ou n-metilpirrolidona. No entanto, co-solventes deste tipo agem como plastificantes no produto final, diminuindo a força de interação entre as cadeias do poliuretano.

- Processo da Cetimina e Cetazina⁹:

Diaminas, especialmente hidrazina reagem com cetonas resultando em cetiminas e cetazinas, respectivamente. Estes materiais podem ser adicionados a pré-polímeros de NCO que contenham grupos iônicos sem extensão de cadeia prematura. Essas misturas são dispersas em água, na maioria dos casos sem auxílio de co-solventes. A reação de cetiminas ou cetazinas com água resulta na liberação das aminas que então reagem com os grupos NCO do pré-polímero para que haja a extensão da cadeia.

Com relação à etapa de extensão de cadeia, diversos monômeros podem ser utilizados, dentro os quais podem ser citados a etilenodiamina, hidrazina, hexametilenodiamina no grupo dos extensores base diaminas. Em processos os quais a extensão é realizada no meio aquoso, as aminas são essenciais devido a sua maior reatividade com os grupos NCO, evitando então a reação dos mesmos com a água. Ainda assim, a água pode ocasionalmente reagir, e então, sugere-se que a etapa de dispersão seja realizada em temperaturas menores que 30°C.

2.3 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR EM EMULSÃO

No processo de polimerização em emulsão, os monômeros que contém ligações duplas (tais como acrílicos, metacrílicos e vinílicos) são convertidos em polímeros dispersos em água (látex). No processo em emulsão os monômeros devem possuir baixa solubilidade em água. O processo é iniciado pela adição de iniciadores formadores de radicais livres. As partículas de polímeros são estabilizadas com materiais de superfície ativa (surfactantes) para prevenir a coagulação ou aglomeração das partículas no meio aquoso⁸.

O processo de emulsão tem várias vantagens com relação à polimerização em solução ou em massa, pois procede em baixas viscosidades. Isso permite que o calor da reação gerado durante o processo seja removido adequadamente possibilitando a produção de polímeros com alta massa molecular, alta conversão e tempo de reação relativamente curto. O produto final é um sistema base água com baixa viscosidade na maioria dos casos⁸.

O processo de polimerização em emulsão é aplicado amplamente na indústria na produção de látex utilizados como base para diversas emulsões em tintas, adesivos, primers e selantes¹⁴.

A polimerização em emulsão passa por diversos estágios. No início do processo, os monômeros são dispersos em pequenas gotas, estabilizados por surfactantes. A maioria das moléculas de surfactante que sobram se alinham como micelas na fase aquosa (fase 1). Essas micelas são muito pequenas (10 nm) em comparação com as gotas de monômeros (1-10 µm). Três diferentes estágios da polimerização em emulsão podem ser distinguidos. Na fase 1 o início da formação das partículas de polímero ocorre. Na fase 2 a polimerização procede com o suprimento constante de monômero aos radicais resultando no crescimento das partículas de polímero. No final da fase 2, a fonte de monômero se esgota e, conseqüentemente, a taxa de polimerização decresce gradualmente (fase 3)⁸.

O tamanho, a estrutura, e a composição das partículas do látex dependem não apenas dos componentes utilizados na formulação da emulsão, mas também em como os componentes são combinados e polimerizados. O processo de polimerização em emulsão pode ser modificado controlando-se a estratégia de alimentação dos componentes, para que possa ser produzido um látex com características específicas¹⁵. As principais estratégias de alimentação são descritas na figura 9.

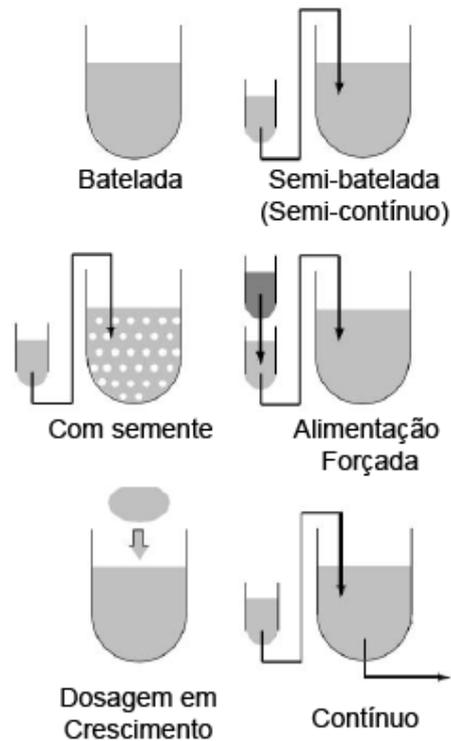


Figura 9 – Principais estratégias de alimentação dos componentes no processo de polimerização por emulsão (processo em batelada, semi-batelada, com semente, alimentação forçada, dosagem em crescimento e processo contínuo).

Na estratégia de alimentação em batelada todos os componentes da emulsão são adicionados no reator, que é então aquecido para o início da polimerização. Como a maioria das polimerizações é exotérmica, geralmente o calor de reação pode exceder a capacidade de remoção de calor do sistema, ocorrendo perda do controle da reação. Esta estratégia de alimentação não permite grande controle sobre a composição do copolímero, por depender apenas da constante de reatividade entre os monômeros utilizados e a divisão dos co-monômeros nas partículas de látex¹⁵.

No método semi-contínuo ou semi-batelada, a polimerização é realizada em duas etapas, a etapa de semente e a etapa de alimentação. Durante a etapa de semente, uma fração dos monômeros é adicionada ao reator, e o iniciador é adicionado ocorrendo o início da polimerização. O número total de partículas na semente é determinado e permanece constante durante a etapa de alimentação, ocorrendo apenas o aumento do tamanho do diâmetro das partículas.

Na etapa de alimentação, o monômero adicional é alimentado continuamente ao reator, promovendo suprimento de monômero para as partículas com cadeias poliméricas em crescimento. Controlando-se a taxa de alimentação de monômero a exotermia da reação pode geralmente ser controlada. O iniciador, também pode ser adicionado ao longo da reação, para controlar o fluxo de radicais, a taxa de polimerização e a geração de calor da reação. Algumas vezes é adicionado mais surfactante para auxiliar na estabilização das partículas, porém, deve se ter cuidado com o excesso para que não haja nucleação secundária de novas partículas¹⁵.

O processo de dosagem em crescimento é utilizado quando é necessário adicionar quantidades determinadas de material em uma única vez no reator quando uma polimerização já está em andamento. Um exemplo seria a adição de monômeros funcionais próximo do final da polimerização para obter polímeros com a superfície da partícula funcionalizada¹⁵.

No processo de formação de látex a partir de sementes (polimerização sobre látex pré-preparado), a produção de repetidas formulações de um mesmo látex com as mesmas características é facilitada. Neste tipo de processo, um látex já polimerizado é inchado no monômero e polimerizado. Surfactante pode ser adicionado para garantir a estabilização das partículas em crescimento, tomando novamente cuidado com o excesso para evitar nucleação secundária. Neste caso, o número de partículas é o mesmo que o número de partículas contido no látex utilizado como semente. Este tipo de processo é empregado para a obtenção de partículas com morfologia *core-shell*¹⁵.

No método de alimentação forçada, que também é um método semi-contínuo, a concentração de monômero adicionada varia ao longo da polimerização, para que sejam produzidos partículas com gradientes de morfologia *core-shell*¹⁵.

De uma forma geral, para iniciar uma polimerização em emulsão, o reator é carregado com água monômeros ou parte deles, e surfactantes. O reator é então aquecido até a temperatura de processo e o iniciador é adicionado. Os iniciadores formam radicais livres por decomposição térmica na fase aquosa. Esses radicais reagem com monômeros presentes na fase aquosa formando oligômeros (fase 1). Os oligômeros são absorvidos pelas micelas de surfactante, e continuam o processo

de crescimento de cadeia e formação de novas partículas de polímero. Esse processo ocorre até quando não há mais micelas de surfactante.

No caso de processo semi-contínuo, a fase 1 corresponde à geração do chamado látex semente. As partículas de polímero começam a absorver o monômero adicional que migra das gotas de monômero através da fase aquosa. A polimerização procede nas partículas de polímeros inchadas com monômeros, onde não há mais a formação de novas partículas (fase 2). As cadeias de polímero em crescimento são alimentadas por novos monômeros que continuam a migração das gotas de monômero. O esgotamento de monômeros no processo semi-contínuo é evitado pela adição gradual dos mesmos. O crescimento das partículas é estabilizado pela adsorção e/ou enxerto na superfície dos surfactantes ou dos coloides protetores. Geralmente o iniciador é adicionado continuamente em um sistema de dosagem separado. No processo semi-contínuo, a fase 2 se aplica durante a adição de monômero.

Quando todo monômero foi adicionado ao reator, a polimerização continua com a conversão gradual do monômero residual em partículas de polímero. Gradualmente então a taxa de polimerização decresce a zero quando não há mais monômero livre no meio. A fase 3 corresponde ao período de pós-cozimento aplicado no final dos processos semi-contínuos. Neste período onde não há mais adição de reagentes, o látex é mantido na temperatura de processo, ou um pouco acima dela durante determinado período para o consumo final do monômero livre.

Em certos casos pode-se utilizar sistemas de iniciação redox para auxiliar no consumo do monômero nesta etapa final.

Outro ponto que influencia nas características do látex é o tipo de agitação utilizado. Existem vários tipos de agitação, como por exemplo, hastes do tipo âncora, barras magnéticas, hastes de cisalhamento coules, entre outras. O tipo de haste determina o tipo de escoamento, grau de mistura e cisalhamento¹⁵. A agitação é importante para evitar coagulação do sistema, manter a homogeneidade da emulsão, facilitar a troca de calor e, também, permitir de forma adequada o encontro entre os reagentes.

2.3.1 Iniciadores

Os iniciadores utilizados em polimerização em emulsão são solúveis em água. Como exemplo pode-se citar persulfato de amônio ou potássio, peróxido de hidrogênio e o dihidroclorato de 2,2-azobis(2-aminopropano). Iniciadores parcialmente solúveis como o peróxido do ácido succínico e compostos azo também podem ser utilizados. Sistemas de iniciação de oxiredução de persulfatos com íons ferrosos são comumente utilizados e tem como vantagens taxas de reação adequadas para reações abaixo de 50°C.

2.3.2 Tensoativos

Tensoativos ou surfactantes aniônicos são os mais utilizados em polimerização em emulsão. Estes incluem ácidos graxos (estearatos, lauratos e palmitatos de sódio ou potássio), sulfatos e sulfonatos (laurel sulfato de sódio e dodecilbenzeno sulfonato de sódio). Sulfatos e sulfonatos são úteis para polimerização em meio ácido, onde neste caso os derivados de ácidos graxos são instáveis ou quando o produto final deve ser estável frente a meios ácidos ou íons de metais pesados. A categoria de fosfatos também garantem boa estabilidade e excelente resistência em meios ácidos.

Surfactantes não iônicos, como o poli(óxido de etileno), poli(álcool vinílico) e hidróxietil celulose são por vezes utilizados em conjunto com surfactantes aniônicos para melhorar a resistência da emulsão ao congelamento e descongelamento, estabilidade ao cisalhamento e auxiliando no controle do tamanho e distribuição de partícula.

2.3.3 Massa molecular

Existem formas distintas de se representar a massa molecular. A massa molecular numérica média (M_n) é definida como sendo a massa molar de todas as cadeias, dividido pelo número total de cadeias. Esta massa molar leva em conta mais fortemente o número de cadeias, onde:

$$\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\text{massa total do sistema polimérico}}{\text{número total de moléculas no sistema}}$$

A massa molecular ponderal média (M_w) é outra forma de se calcular a massa molar média, onde a massa das cadeias poliméricas em cada fração tem maior importância que o número de cadeias. Matematicamente, tem-se:

$$\frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{w}$$

Quando há o interesse de se avaliar as frações de maior massa molecular de uma amostra, por estas impactarem em alguma propriedade específica, que seja crítica para a aplicação em questão, utiliza-se a massa molecular Z média (M_z), dada pela equação:

$$\frac{\sum N_i (M_i)^3}{\sum N_i (M_i)^2}$$

A distribuição de massa molecular (*DPM*) ou polidispersidade é definida pela relação $\frac{M_w}{M_n}$. Quando $M_w = M_n$ tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias tem o mesmo tamanho. Quando maior o valor da polidispersidade, mais variado é o comprimento das cadeias dentro de uma amostra polimérica. Sendo que cada tamanho de cadeia é importante para uma propriedade do polímero, este dado tem grande importância para o sucesso de um polímero na sua aplicação final.

Por se tratar de uma reação em cadeia via radical livres, a polimerização em emulsão envolve diversas possibilidades pela qual a propagação de cadeia é terminada (via desproporcionamento, acoplamento e reações de transferência com o solvente e o polímero). Com diferentes possibilidades para a terminação a variação da massa molecular torna-se muito mais complicada em comparação com a reação por etapas.

Para altas conversões, a distribuição de massa molecular é larga, geralmente maior que as descritas na polimerização por etapas. Ambos os monômeros e a concentração de iniciador diminuem ao longo da reação e a massa molecular é dependente destes fatores pela seguinte relação:

$$MW = \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

A concentração do iniciador diminui mais rapidamente que a de monômero, e assim, a massa molecular tende a aumentar com o aumento da conversão. A distribuição de massa molecular média fica em torno de 2 a 5. Nos processos de polimerização comercial geralmente são adicionados múltiplas cargas de iniciador e

monômero durante o curso da reação de forma a minimizar o alargamento da massa molecular. Em casos onde ocorre a auto aceleração da polimerização o alargamento da distribuição de massa molecular é maior ficando entre 5 e 10. Nos casos onde há transferência de cadeia para o polímero, originando polímeros ramificados, o alargamento é excessivo e pode variar entre 20 e 50. Esse grande alargamento pode ser explicado pelo aumento da transferência de cadeia para o polímero na medida em que a conversão aumenta.

Especificamente para a polimerização radicalar em emulsão levada até conversão completa, a distribuição de massa molecular é mais estreita, ficando entre 5 e 7. Esse fato é devido ao tipo de terminação predominante na polimerização, que é o acoplamento bimolecular. Na polimerização em emulsão em geral, cada partícula possui um radical em crescimento ou nenhum. No momento em que outro radical entra na partícula ocorre a terminação instantânea por acoplamento bimolecular. Esse processo não é aleatório, pois cada radical está confinado em uma partícula de polímero em crescimento, e, portanto, o tamanho das cadeias é mais homogêneo.

2.3.4 Estabilidade do látex

Existem duas formas de estabilização que previnem a coagulação prematura das partículas de polímeros em um látex: repulsão eletrostática entre as partículas e a estabilização espacial.

A repulsão eletrostática pode ser providenciada pela utilização de surfactantes aniônicos. Os grupos funcionais destes materiais carregados negativamente formam uma camada entre o polímero e a interface aquosa (fronteira das micelas), que faz com que as partículas de polímero sejam repelidas.

A estabilização espacial acontece quando existem grupos hidrofílicos na superfície das partículas de polímero. Esses grupos hidrofílicos se originam de surfactantes não iônicos ou coloides protetores (polímeros polares solúveis em água). Devido ao seu grau de hidrofilicidade, essas substâncias atraem muita água, criando então uma barreira de água entre as partículas que previne a coagulação.

Esse tipo de estabilização é essencial quando são utilizados na

polimerização monômeros com maior solubilidade em água, como por exemplo, o acetato de vinila.

A estabilização espacial é complementar à estabilização eletrostática, e por vezes ambas são utilizadas para que se atinja um resultado ótimo.

Outro fator que implica diretamente na estabilidade e também no desenvolvimento da reação é a qualidade da água utilizada na polimerização. Água deionizada deve ser utilizada considerando que íons adicionais e em concentrações desconhecidas podem interferir tanto no processo de iniciação da reação quanto na ação do tensoativo. Nos casos onde a água é muito dura, ou seja, possua íons cálcio e magnésio dissolvidos, a adição de agentes sequestrantes como o ácido tetracético de etilenediamina ou seus sais metálicos alcalinos é recomendada para auxiliar na solubilização do sistema iniciador ou para desativar os traços dos íons cálcio e magnésio. Tampões como os sais de fosfato ou citrato ou bicarbonato de sódio podem ser utilizados para estabilizar o látex frente a mudanças de pH.

Também é desejável que a reação seja feita sob atmosfera de nitrogênio ou outro gás inerte, de forma a retirar ou diminuir a quantidade de oxigênio no meio, pois este é inibidor da reação de polimerização.

2.3.5 Diâmetro de partícula

Na polimerização em emulsão os processos ocorrem dentro e fora das micelas. O tamanho e o número de partículas de polímero no produto final dependem de alguns fatores, entre eles o mais importante é a concentração de surfactante. O tamanho de partícula em uma polimerização em emulsão convencional varia de 50 a 500 nm¹⁵.

A variação na distribuição do diâmetro de partícula está relacionada com a distribuição de tempo na qual as partículas de polímero são nucleadas. Nucleações mais lentas geram distribuições de diâmetro de partícula mais largas.

O diâmetro de partícula e sua distribuição é um parâmetro essencial que deve ser ajustado para que um produto tenha aplicação prática. Especificamente em tintas e revestimentos, partículas muito pequenas penetram demasiadamente no substrato e diminuem o poder de cobertura. Em adesivos, a penetração demasiada no substrato resulta em propriedades adesivas baixas, pois o outro substrato a ser

colado não terá contato suficiente com o polímero. Por outro lado, partículas muito grandes se estabilizam na superfície do material e as forças de adesão entre o polímero e o substrato são baixas. Sendo assim, deve existir um comprometimento entre tamanho e distribuição. É importante a presença de partículas pequenas, médias e grandes. Existem casos onde uma distribuição de partículas bimodal é desejada, onde partículas menores penetram no substrato e auxiliam na adesão atuando como âncora para as partículas maiores. Uma forma de se obter látex com distribuição de partícula bimodal é através da utilização de iniciadores orgânicos insolúveis em água em parte da polimerização.

2.4 MORFOLOGIA

O controle da composição e estrutura das partículas de um látex preparado com um ou mais monômeros é de grande interesse acadêmico e industrial. Dependendo da morfologia, ou seja, a estrutura e disposição dos componentes do polímero como consequência da interação entre os mesmos, os materiais apresentam diferentes propriedades. Um importante objetivo na ciência dos coloides é a previsão da morfologia. A partir de ajustes finos do processo de polimerização, é possível a obtenção de morfologias específicas. No entanto, considerando a complexidade dos processos de copolimerização, da nucleação e crescimento de partículas, o resultado final de um produto pode diferir do modelo previsto se algum detalhe do processo, que favoreça determinada morfologia não estiver correto. Esses efeitos são consequência da termodinâmica dos diversos processos envolvidos.

Aspectos a serem considerados no desenvolvimento da morfologia no processo de polimerização incluem a diferença de reatividade entre os diferentes monômeros, a distribuição dos mesmos nas diferentes fases, a compatibilidade do polímero e separação de fases. Esses parâmetros são variados pela escolha dos monômeros, a maneira com que esses monômeros são adicionados ao sistema, o tipo de sistema de iniciação, solubilidade dos monômeros em água, etc.

2.4.1 Morfologia “*Core Shell*”

A estrutura de um látex composto de dois ou mais monômeros, nos quais os polímeros resultantes se encontram dentro da mesma partícula, um ocupando o centro da partícula, e o outro na parte mais exterior da partícula, em fases separadas, pode ser chamada de *core-shell*¹⁶. Este tipo de estrutura específica exhibe características distintas se comparadas com simples misturas dos mesmos polímeros ou ainda copolímeros. Um exemplo amplamente presente na área de tintas é a modificação de impacto de revestimentos, no qual o núcleo da partícula possui um polímero com temperatura de transição vítrea menor e uma camada externa com polímero de maior T_g e maior módulo. Ainda são utilizados como opacificantes, onde o polímero do núcleo é solúvel em meio básico, e, ao se elevar o pH, o mesmo é solubilizado migrando do centro da partícula. Desta forma, o núcleo da partícula contém apenas água. Partículas ocas deste tipo conferem propriedades opacas em tintas.

Uma forma de produzir látex com morfologia do tipo *core-shell* é a polimerização subsequente dos diferentes monômeros. Desta forma, inicia-se a polimerização em emulsão com a alimentação do sistema com uma mistura de monômeros, e, posteriormente, se altera a mistura de monômero, continuando a polimerização até o final. Os produtos resultantes são chamados de látex de dois estágios.

Nos estudos iniciais desta tecnologia se assumia que a polimerização subsequente de látex levava a formação da morfologia *core-shell*. No entanto, com a utilização da microscopia de transmissão foi possível avaliar que a morfologia do látex produzidos em dois estágios pode variar bastante. Diversas morfologias além da *core-shell*, às quais foram chamadas de tipo framboesa, tipo confete, tipo boneco de neve, tipo polvo e tipo cogumelo, tipo sanduíche e tipo meia-lua foram reportadas¹⁷ (Figura 10). Lee e Ishiwaka obtiveram partículas invertidas, com o segundo monômero polimerizado no centro das partículas. Percebe-se que na maioria dos casos onde morfologias inesperadas são obtidas, o primeiro monômero é mais hidrofílico que o segundo a ser polimerizado.

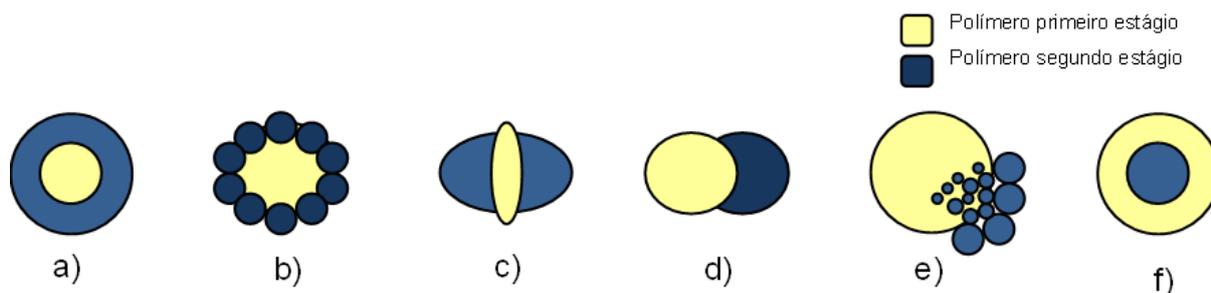


Figura 10 – Exemplos de possíveis morfologias para látex polimerizados em dois estágios. a) *Core-shell*. b) tipo framboesa. c) tipo sanduíche. d) tipo avelã. e) tipo polvo. f) *core-shell* invertido.

Em grande parte, as propriedades dos látex polimerizados em dois estágios dependem da morfologia das partículas. Sendo que uma grande variação de morfologias pode ser obtida, é necessário um entendimento de como esta morfologia é controlada, de forma a se controlar as propriedades do produto. O controle de látex de dois estágios pode ser entendido em sua maioria por dois fatores principais: a termodinâmica e a cinética do desenvolvimento morfológico.

O efeito do diâmetro de partícula nas propriedades mecânicas de polímeros *core-shell* de acrilato de butila e estireno, preparados por polimerização em emulsão ou miniemulsão, em dois estágios, foram avaliados na literatura¹⁸, indicando que o diâmetro de partícula do polímero *core-shell* e a localização dos polímeros na partícula tem importantes efeitos nas propriedades mecânicas. É possível também a preparação de polímeros com morfologia *core-shell* a partir de copolimerização aniônica¹⁹. O efeito da formação da morfologia e as propriedades mecânicas de misturas de polímeros ternários com morfologia *core-shell* foram avaliadas. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas são sensíveis à dureza do núcleo da partícula *core-shell*²⁰. Também foram preparadas partículas de polímero de morfologia *core-shell* de poli(metil metacrilato) e poli(estireno) a partir de polimerização em processo semi-contínuo, indicando que este processo é vantajoso na produção deste tipo de morfologia onde camadas de polímeros acumulam na ordem de formação, mesmo que a morfologia seja instável termodinamicamente²¹.

Emulsões híbridas de poliuretanos e acrílicos foram preparadas a partir de poliuretanos e polímero acrílico a base de estireno, acrilato de etila e diacetona acrilamida pelo método de polimerização livre de surfactantes²². Látex híbrido de

poliuretanos de óleo de soja e poli(estireno-acrilato de butila) com morfologia *core-shell* foi preparado, apresentando aumento significativo de estabilidade térmica quando comparados aos filmes de poliuretanos puros e aumento de dureza e tenacidade devido à reticulação e grafting ocorrido entre os polímeros²³.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os polióis poli(propileno glicol) de massa molecular 1000 g/mol (DOW), óleo de mamona (Azevedo), policaprolactona de massa molecular 1250 g/mol e 3000 g/mol (Perstorp), foram utilizados como recebidos. O ácido dimetilolpropiônico (Perstorp) foi seco durante 2 h a 120°C.

O diisocianato de isoforona - IPDI (Rhodia), o hexametilendiisocianato - HDI (Rhodia), o 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato – HMDI (Bayer) e o meta-tetrametilxileno diisocianato – TMXDI (Cytec), foram utilizados como recebidos.

A trimetilamina (Síntese Química) e o dibutil dilaurato de estanho (Miracema), dietilenodiamina (Synth), hexametilendiamina (Synth), acrilato de hidróxietila (BASF), acrilato de hidróxipropila (BASF), metacrilato de t-butilaminoetila (Arkema), acrilato de butila (BASF) e ácido metacrílico (BASF) foram utilizados sem tratamento prévio.

A acetona (Fmaia) foi previamente seca sendo destilada na presença de sulfato de sódio.

Para a quantificação dos grupos NCO residuais via titulação, foram utilizados os seguintes reagentes: Biftalato de potássio (Synth), fenolftaleína, NaOH (Fmais), HCl (Chemis), n-dibutilamina (Vetec), tolueno (Fmaia), metanol (Fmaia) e azul de bromofenol (Synth).

A dispersão de poliuretano comercial base poliol poliéster (Bayer), o vinil sulfonato de sódio (Clariant), nonil fenol fosfato de potássio etoxilado 9,5 mols (Oxiten), bicarbonato de sódio (Nuclear), persulfato de amônio (Nuclear), peróxido de hidrogênio (Nuclear) e ácido ascórbico (Vetec) foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 SÍNTESE DOS POLIURETANOS EM DISPERSÃO

O reator, hastes de agitação e outros recipientes foram pré-secos em estufa a 120°C durante 24 horas. Os poliuretanos foram preparados em atmosfera inerte (nitrogênio 99,99% de pureza). O reator é pré-aquecido a 90°C e purgado com nitrogênio durante 5 minutos. Os polióis são adicionados e misturados sob agitação lenta até completa homogeneização do sistema, com temperatura na faixa de 60 a

65°C e sob atmosfera de N₂. O diisocianato e o catalisador são adicionados mantidos durante 120 minutos numa temperatura de 90 a 110°C, dependendo do tipo de isocianato empregado e com maior velocidade de agitação do sistema. Ao final dos 120 minutos, o produto é resfriado a 50°C e uma amostra é retirada para determinação do índice de NCO.

Quando se tratam de pré-polímeros de alta viscosidade, a temperatura foi reduzida a 75°C e a acetona adicionada antes de terminar o período de 120 minutos. A temperatura é diminuída a 50°C quando o pré-polímero estiver totalmente dissolvido na acetona.

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS POLIURETANOS

A funcionalização dos poliuretanos com ligações duplas terminais procedeu pela adição de acrilato de hidróxietila, acrilato de hidróxipropila ou metacrilato de t-butilaminoetila, com razões molares de monômero nucleofílico/NCO livre de 0,5 a 1. Nos casos onde a razão foi menor que 1, retirou-se amostra para quantificar a porcentagem de NCO livre do pré-polímero funcionalizado. A temperatura de reação foi elevada para 70°C durante 120 minutos.

3.4 DISPERSÃO E EXTENSÃO DE CADEIA EM MEIO AQUOSO

Nesta etapa, o pré-polímero é resfriado a 30°C, e, então, a trietilamina é adicionada como agente neutralizante dos grupamentos ácidos havendo a formação de um ionômero. A velocidade de agitação foi diminuída, e a água deionizada gelada (1 a 10°C) foi adicionada gota a gota, ocorrendo a inversão de fase e posterior dispersão. Nos casos onde ainda existem grupos isocianatos livres, procede-se a extensão de cadeia com adição gota a gota de dietilenodiamina ou hexametilenodiamina.

3.5 PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO POLIURETANO-ACRÍLICO

A partir de uma dispersão de poliuretano base de polióis poliésteres e emulsificante interno com grupos sulfonato de sódio (Dispercoll U-54, Bayer) foram preparadas as dispersões híbridas. Surfactante aniônico nonilfenolfosfato de potássio etoxilado (9,5 mols de etoxilação), vinil sulfonato de sódio e ácido

metacrílico foram utilizados como emulsificantes internos, bicarbonato de sódio como agente tamponante e acrilato de butila como monômero acrílico. A concentração de massa utilizada de acrilato de butila em relação à massa seca de poliuretano foi de 3,8 a 30,1%. As polimerizações foram conduzidas através de duas estratégias distintas de alimentação. Primeiramente através da polimerização do processo por semi-batelada e posteriormente pelo processo em batelada.

O processo de semi-batelada foi conduzido utilizando a dispersão aquosa de poliuretano como semente, surfactante, agente tamponante e uma carga inicial de monômeros acrílicos de 7,5% da quantidade total de monômeros, sendo o restante dos monômeros dosados continuamente durante o período de 4 horas. O reator foi aquecido a 80°C, com a dispersão de poliuretano diluída, mais os surfactantes e agente tamponante. O iniciador foi adicionado junto com a carga inicial. A reação da carga inicial ocorreu durante 10 minutos. Após este tempo, foi iniciada a dosagem contínua de monômeros acrílicos. Com 2 horas de reação foi adicionado uma quantidade adicional de iniciador para auxiliar no consumo de monômeros. Ao final das 4 horas, a temperatura foi elevada para 85°C durante 1 hora. O meio reacional foi então resfriado a 35°C, e o par redox adicionado para consumo do monômero acrílico residual.

No processo em batelada, foi adicionada a dispersão de poliuretano aquosa como semente, surfactante, agente tamponante e monômeros acrílicos. O reator foi aquecido a 80°C e o iniciador adicionado. O período de reação foi de 4 horas. Com duas horas de reação foi adicionado uma segunda dose de iniciador para auxiliar no consumo de monômero, bem como ao final da reação das 4 horas, a temperatura foi elevada para 85°C durante 1 hora. O meio reacional foi então resfriado a 35°C, e o par redox adicionado para consumo do monômero acrílico residual.

3.6 CARACTERIZAÇÃO

As propriedades fundamentais que determinam a aplicação dos polímeros estão estritamente relacionadas com as propriedades mecânicas e térmicas apresentadas. Essas propriedades tem relação com várias propriedades dos materiais poliméricos, como massa molecular, grau de ramificação, estrutura

química, morfologia, entre outras. De forma a caracterizar os materiais obtidos, foram escolhidas as técnicas descritas abaixo.

3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial

A técnica de DSC de fluxo de calor é derivada da análise térmica diferencial (DTA), e mede a quantidade de energia recebida (endotérmica) ou liberada (exotérmica) pelo material através da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência ($\Delta T = T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$).

A amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas, sendo o fluxo de calor diferencial entre as cápsulas controlado por termopares conectados ao disco. Sendo ΔT proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calórico, é possível quantificar estas informações, que são registradas em função da temperatura ou do tempo. A cada evento térmico, seja de absorção (endotérmico) ou liberação (exotérmico) de energia, o sistema detecta e registra no termograma. Situações onde há variação da capacidade calorífica do material podem ser percebidas pela variação da inclinação da curva no termograma, mas é importante ressaltar que nesses eventos não há liberação ou absorção de calor²⁴.

Esta técnica fornece informações sobre temperatura de transições de fase, fusão, sublimação, cristalização, capacidade calorífica, processos de desidratação, etc.

Os experimentos de DSC foram realizados no equipamento *Perkin-Elmer Jade DSC*, formado por um calorímetro exploratório diferencial acoplado a um microprocessador para programação dos modos de taxa de aquecimento e resfriamento (*Intracooler 6P*), um módulo de processamento de dados, uma interface, um ploter e um Kit de software com programas utilizados para cálculos. As amostras dos poliuretanos (sintetizados) foram aquecidas a uma razão de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de -70°C a 200°C. As amostras híbridas, poliuretano-acrílicas, foram aquecidas a uma taxa de 30°C/min até 110°C, resfriadas a uma taxa de

10°C/min até -40°C e o segundo aquecimento em uma taxa de 10°C/min até 110°C.

3.6.2 Termogravimetria

A análise de termogravimetria (TGA) é uma técnica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura.

Nesta técnica determina-se a perda ou ganho de massa de uma amostra a fim de se obter informações sobre a decomposição térmica, determinação quantitativa da composição de polímeros, compósitos e elastômeros, estabilidade de compostos orgânicos, inorgânicos e materiais poliméricos em atmosfera inerte, reativa ou no vácuo²⁴.

O equipamento utilizado chama-se termobalança, ou menos frequentemente, analisador termogravimétrico. Para melhorar a visualização das variações que ocorrem na curva termogravimétrica, frequentemente é traçada a derivada da curva termogravimétrica (DTG).

As análises de TGA dinâmico foram realizadas utilizando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio, na faixa de temperatura compreendida entre 30° até 800°C em um TG Analyzer, modelo TGA-50 da Shimadzu.

3.6.3 Dureza

A dureza das poliuretanas foi determinada com Durômetro digital Teclock modelo GS-709 tipo Shore A de acordo com a norma ASTM D2240-97. As medidas foram feitas a 15s em seis diferentes pontos distribuídos sobre a amostra, usando o valor médio como valor da dureza.

3.6.4 Tensão-deformação

Em um ensaio de tração, o corpo de prova é submetido a um esforço que tende a alongá-lo até à ruptura. Geralmente, o ensaio é realizado num corpo de prova de formas e dimensões padronizadas, para que os resultados obtidos possam ser comparados ou, se necessário, reproduzidos. Este é fixado numa máquina de ensaios que aplica esforços crescentes na sua direção axial, sendo medidas as deformações correspondentes. Os esforços ou cargas são mensurados na própria máquina, e, normalmente, o ensaio ocorre até a ruptura do material (ensaio destrutivo).

A resposta do material à elongação pode ser dividida em etapas (Figura 11). Em um primeiro momento, o material apresenta comportamento elástico, onde a tensão e a deformação são proporcionais, seguindo a lei de Hooke, $\sigma = E \times \varepsilon$, onde σ é a tensão, E o módulo de elasticidade, ou módulo de Young e ε a deformação.

Acima de certa tensão, os materiais começam a se deformar plasticamente, ou seja, ocorrem deformações permanentes. O ponto na qual estas deformações permanentes começam a se tornar significativas é chamado de limite de escoamento.

Os ensaios de tensão-deformação (equipamento EMIC DL2000) foram realizados com amostras dos filmes de poliuretano ou híbridos alongados a 500 mm/min com 10 mm (largura) x 1 mm (espessura) x 38 mm (comprimento), medidos com espessímetro (Karl Schröder, peso de 1750g).

3.6.5 Grau de absorção d'água

Testes de grau de absorção d'água foram realizados com 2g de amostra da dispersão de poliuretano seca (considerada 0% de absorção), imersas em água deionizada, na temperatura de 20°C, e repesadas a cada dia para avaliar a porcentagem de absorção d'água da mesma em função do tempo de imersão, no período de 15 dias.

3.6.6 Viscosidade

A viscosidade Brookfield foi utilizada para avaliar a reologia da dispersão de poliuretano sintetizada. Foi utilizado fuso número 1 e a rotação foi variada de 10 a 100 rpm. O fuso é imerso na amostra até a altura adequada e o viscosímetro aciona a rotação do mesmo, registrando a viscosidade Brookfield.

3.6.7 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica na qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD.

O MET é capaz de exibir imagens a uma resolução significativamente maior em comparação com os microscópios óticos devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons. Tal característica permite ao usuário examinar detalhes ínfimos, até mesmo uma simples coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio ótico. O MET é um dos principais métodos de análise em uma vasta gama de campos científicos, tanto em ciências físicas quanto biológicas. Na ciência dos materiais permite avaliar diferentes morfologias das partículas, tornando possível a explicação do comportamento macro a partir da estrutura das fases dos materiais²⁵.

As amostras foram avaliadas pelo equipamento JEOL JEM1200ExII, com voltagem de aceleração de 40 a 120 kV. As amostras foram preparadas com a colocação de gotas de dispersão em um grid metálico, e medidas após a evaporação total da água do meio.

3.6.8 Microscopia de força atômica

O AFM, ou microscópio de força atômica, é um microscópio que opera pela varredura de uma sonda. Este tipo de microscopia permite principalmente a avaliação das características morfológicas e topográficas. Outros estudos também

são possíveis, como a avaliação de forças de adesão, forças magnéticas e condutibilidade em substratos condutores.

O AFM opera com uma ponteira presa a um cantiléver. A deflexão do cantiléver é medida com a incidência de um laser na ponteira, que é então refletido para o detector, que verifica a mudança de posição do cantiléver. A deflexão é causada pelas forças de atração e repulsão entre a ponteira e a amostra.

As informações adquiridas na microscopia de força atômica vão depender do material e formato da ponteira da sonda e da superfície da amostra em estudo. Qualquer tipo de contaminação na superfície pode influenciar nos dados, pois o AFM é uma técnica muito sensível, que detecta alterações na superfície na escala de nanômetros.

Quando a ponteira está longe da amostra, o cantiléver dificilmente sente alguma força da superfície da amostra, e, portanto, a deflexão é praticamente zero (Figura 11-a). Ao se aproximar da amostra, o cantiléver é atraído pela superfície pelas forças de Van der Waals (Figura 11-b). A ponteira entra em contato com a amostra (quando a derivada da força com relação à deflexão excede a constante de mola do cantiléver, (Figura 11-c), a atração aumenta até que por estarem tão próximas, ocorre a repulsão proveniente da aproximação dos orbitais eletrônicos dos átomos que compõem amostra e sonda (Figura 11-d). Nesta região as propriedades elásticas do material podem ser medidas. Ao se afastar da amostra, a sonda inicialmente segue o mesmo comportamento da aproximação (Figura 12-a). Ao aumentar o afastamento, é possível avaliar a força de adesão entre a superfície e a ponteira, pois esta força evita a separação imediata da superfície da amostra (Figura 12-b). A ponteira supera então a força de adesão e se desprende da superfície (Figura 12-c). Ao estar longe da superfície, novamente a ponteira não sente atração da superfície e o cantiléver não sofre deflexão (Figura 12-d).

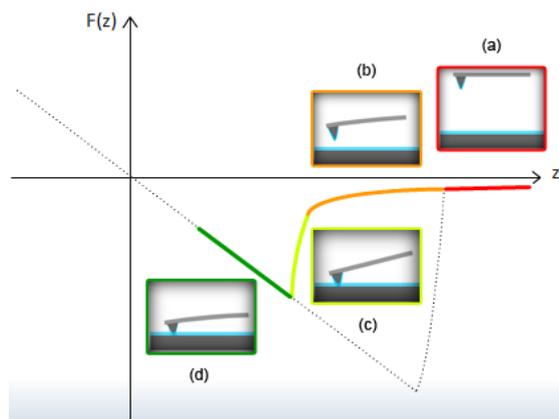


Figura 11 – Interação da ponta da sonda (cantiléver) na aproximação da amostra.

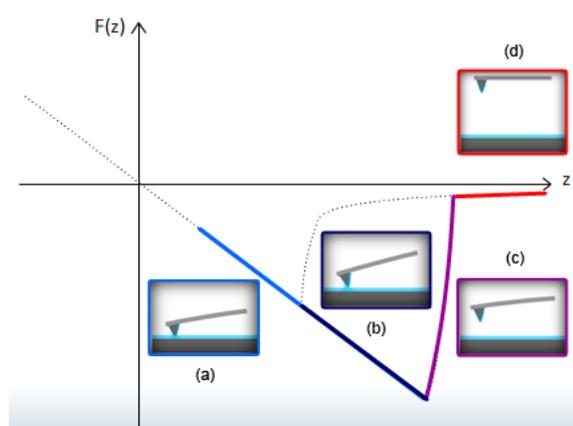


Figura 12 – Interação da ponta da sonda ao se afastar da amostra.

Outra variação na operação do equipamento é a maneira de se obter as imagens a partir de diferentes modos de varredura. Os modos referem-se fundamentalmente à distância entre a sonda e a amostra no momento da varredura e às diferentes maneiras de movimentar a ponta da sonda sobre a superfície estudada. Os três principais modos de operação são: modo de contato, modo de contato dinâmico e modo sem contato.

No modo de contato a ponteira encosta na superfície através do fluido adsorvido na superfície (ar, água) e é deslocada sobre a superfície. O detector monitora a deflexão do cantiléver, sendo a força calculada a partir da lei de Hooke:

$$F = kx$$

Onde F é a força calculada, k é a constante da mola e x a deflexão do cantiléver. Neste modo é possível obter imagens de topografia, deflexão e fricção.

No modo sem contato o cantiléver oscila próximo da superfície da amostra sem tocá-la, numa frequência determinada. É o modo mais adequado para amostras muito macias, mas deve ser utilizado em condições de ultra alto vácuo para evitar a interferência de fluidos adsorvidos na superfície do material analisado.

Nos modos de operação intermitentes, são obtidos resultados de imagem com dados da topografia, deflexão (amplitude) e fase da amostra. O modo de fase, que avalia a diferença de fase entre a oscilação aplicada e a exercida pela ponteira, permite avaliação da dureza da amostra, diferenciando as regiões duras ou macias (mais aderentes à ponteira) que podem ser relacionadas com a composição química do material, ou regiões cristalinas, amorfas ou fundidas do polímero. Analisando-se a imagem topográfica e a imagem de fase é possível relacionar o relevo e a composição de diferentes regiões da amostra em estudo.

As amostras foram avaliadas no modo de contato intermitente no equipamento SPM Agilent 5500 AFM Multimode.

3.6.9 Microscopia Ótica

A cinética de cristalização via microscopia ótica dos híbridos poliuretano-acrílicos foi realizada em um microscópio Leica DMLM, utilizando um acessório de aquecimento e resfriamento LINKAM da Scientific Instruments. As imagens foram captadas através da câmera SCC-131 e avaliadas com o software Leica Qwin.

Cada amostra foi aquecida acima da T_m , a 80°C durante 5 minutos e em seguida resfriada a uma taxa de 30°C/min até 33°C, onde foi mantida isotermicamente para avaliação da cristalização.

3.6.10 Cromatografia de exclusão de tamanho

A cromatografia de exclusão de tamanho, GPC é a técnica mais conveniente para a caracterização completa da distribuição de massas moleculares de um polímero, pois permite se obter os dados de M_n , M_w , M_z e DPM . Essa característica permite prever grande parte das propriedades dos polímeros.

Para determinar as diferentes massas molares e a polidispersão, o GPC utiliza uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que as mesmas ocupam quando solubilizadas em um

determinado solvente. O fracionamento ocorre pela eluição da solução de polímero bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel, geralmente constituído de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, possui porosidade de dimensões conhecidas, que permite às cadeias menores entrarem nos poros, enquanto que as cadeias maiores contornam as partículas do gel. Ao penetrarem nos géis, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as maiores, resultando em um maior tempo de retenção na coluna. Desta forma, são separadas as diversas frações, e com a leitura do detector (geralmente detector de índice de refração) é possível se obter uma curva da distribuição das massas moleculares.

É importante ressaltar que no GPC, a determinação de massas moleculares é sempre relativa a um padrão, sendo extrapolada para o polímero estudado, diferentemente de outras técnicas que medem a massa molecular absoluta, como no espalhamento de luz estático²⁴.

Para esta análise foi utilizado cromatógrafo Viscotek VE 2001 acoplado a um detector triplo TDA 302. Aproximadamente 7mg de cada amostra foi solubilizada em tetrahidrofurano, THF, (Merck, destilado e desgaseificado), filtradas e injetadas no cromatógrafo. A medida foi realizada tendo como eluente o THF, na vazão de 1mL/min, a 45°C de temperatura interna das colunas. Para calibração utilizaram-se amostras padrões de poliestireno.

3.6.11 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é usada para identificar substâncias orgânicas e inorgânicas e pode ser usada em sólidos, líquidos e gases. Além de identificar compostos desconhecidos, a espectroscopia no infravermelho também pode determinar a quantidade de um composto individual em uma determinada substância.

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Varian 640;IR (32 varreduras, resolução de 4cm^{-1}), na faixa de comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} no modo de transmitância.

3.6.12 Espalhamento dinâmico de luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz permite avaliar o diâmetro de partículas dispersas em um líquido, ou seja, em dispersões coloidais onde a fase contínua é um líquido. Uma dispersão coloidal é uma mistura de duas ou mais substâncias que normalmente são imiscíveis. Os colóides poliméricos são constituídos por uma fase contínua aquosa e o polímero disperso, estabilizado por agentes emulsificantes (surfactantes) internos ou externos.

Na técnica de espalhamento de luz dinâmico medem-se flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada, causada pelos movimentos das partículas em dispersão. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma partícula, essa passa a atuar como uma fonte secundária de emissão de radiação. Como as partículas movem-se em relação ao observador, a frequência da radiação emitida pelas mesmas desloca-se para valores maiores ou menores dependendo da velocidade e direção do movimento. O alargamento do espectro da luz emitida pelas partículas se relaciona com o movimento Browniano das partículas na dispersão, e então, ao seu coeficiente de difusão, que por sua vez, relaciona-se com o tamanho e a forma das mesmas.

O tratamento de dados depende de diversos tratamentos matemáticos, dos quais, para obter a polidispersão utiliza-se o método de cumulantes, desenvolvido por Koppel. Este método é inadequado para amostras polimodais, onde devem ser utilizados outros métodos, como o de Contin ou a amostragem exponencial de Stock.

As amostras foram analisadas em equipamento Brookhaven BI-200SM num ângulo de 90°, comprimento de onda do laser incidente de 632,8 nm, sendo avaliado o diâmetro efetivo, polidispersão e a distribuição de diâmetro de partícula por intensidade e número, calculados pelo método de Contin.

3.6.13 Potencial Zeta

O potencial Zeta é uma propriedade física que pode ser medida em qualquer partícula em suspensão. Pode ser utilizado para se aperfeiçoar formulações de suspensões e emulsões, auxiliando na previsão de estabilidade do sistema coloidal.

A matéria pode ser dividida em três estados fundamentais, que são o estado

sólido, líquido e gasoso. Se um destes estados estiver disperso em outro, temos então um sistema coloidal, que exibe propriedades distintas. Alguns sistemas coloidais que podem ser citados são os aerossóis, emulsões e suspensões coloidais. Em certas circunstâncias, as partículas na dispersão podem se agregar aumentando de tamanho, e com o tempo decantarem com o efeito da gravidade. Esses agregados são chamados de flocos, e a decantação é chamada de processo de floculação, que se trata de um processo reversível. Se os agregados forem bastante densos, ocorre a separação de fase, que é neste caso chamada de processo de coagulação, sendo este um processo irreversível.

A maioria das dispersões coloidais em meio aquoso possuem carga elétrica, provenientes da ionização de grupos na superfície da partícula (ácidos neutralizados formam superfície com carga negativa, enquanto que superfície básica, como aminas neutralizadas, gerando uma superfície com carga positiva). A magnitude desta carga superficial depende da força iônica destes grupos em um determinado pH. Outra forma de modificar as cargas da superfície das partículas é quando são absorvidos surfactantes na superfície. O desenvolvimento de uma carga na superfície da partícula afeta a distribuição de íons de cargas opostas ao redor da partícula, próximos da superfície. Desta forma, cada partícula possui uma camada dupla em sua volta.

A camada líquida ao redor das partículas existe em duas partes: uma região interna onde os íons estão fortemente ligados à partícula e uma camada externa onde estão mais livres (camada difusa). Quando uma partícula se move, os íons da camada externa se movimentam. O potencial nesta fronteira da camada externa por onde a partícula desliza é o potencial zeta. A magnitude do potencial zeta permite a avaliação da estabilidade de um sistema coloidal. Se as partículas de uma dispersão possuem uma carga negativa ou positiva alta, elas tendem a se repelir, não havendo tendência de se aproximarem, evitando a coagulação. Do contrário, se a carga for pequena, não haverá força suficiente para prevenir a coagulação das partículas no sistema. O valor assumido como divisor entre suspensões estáveis e não estáveis é ± 30 mV.

No meio aquoso, o pH da amostra é um dos fatores que mais afetam o potencial zeta. O potencial zeta sem um valor de pH associado tem pouco significado.

A medição do potencial zeta é realizada pela aplicação de um campo elétrico na dispersão, que faz com que as partículas migrem em direção ao eletrodo de carga oposta dos íons de sua superfície. A velocidade com a qual as partículas migram é relacionada à magnitude do potencial zeta.

A medida foi realizada num equipamento Malvern Zetasizer ZS90. As amostras foram diluídas a 10% da concentração original para serem medidas.

3.6.14 Análise térmica dinâmico-mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica é amplamente utilizada na caracterização de polímeros, detectando processos de relaxação a nível tanto macroscópico quanto molecular. Apresenta sensibilidade por volta de três vezes maior que o DSC e o TMA.

Esta técnica fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ($\tan\delta=E''/E'$) de um material sujeito ao movimento dinâmico em um intervalo de temperatura numa dada frequência.

A utilização mais comum do DMTA é a determinação da transição vítrea (T_g), com a vantagem de ser um método de medição direta, permitindo ainda determinar transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica. Também é possível determinar a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m).

Os modos de deformação para executar a medida podem ser de flexão em três pontos, flexão em dois pontos, tração ou compressão, torção e cisalhamento.

A T_g é determinada com o valor de temperatura do pico da curva de amortecimento mecânico ($\tan\delta$).

As medidas foram realizadas num DMA TA Q800, numa faixa de temperatura de 140°C a 50°C, no acessório de flexão numa frequência de oscilação 1 Hz.

3.6.15 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN)

A partir da análise de RMN é possível identificar detalhes sobre a estrutura química dos polímeros, como por exemplo, a composição da cadeia principal, ramificações ou terminações de cadeia.

As amostras foram analisadas num espectrômetro de RMN: Varian modelo Inova 300, 300 MHz. Para a análise de RMN-¹H, 20 mg de amostra foram dissolvidos em 1 mL de CDCl₃. A posição de um dado deslocamento químico (δ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico de tetrametilsilano (TMS, $\delta=0$ ppm), usado como padrão interno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Tendo como escopo inicial do projeto a obtenção de um híbrido poliuretano acrílico ligado quimicamente, as diversas etapas de síntese tiveram seus métodos determinados e experimentados.

O primeiro experimento de síntese de poliuretano teve como objetivo estabelecer e testar o método de obtenção através da mistura de pré-polímero, para gerar uma dispersão de poliuretano funcionalizada com ligações duplas nas terminações de cadeia, provenientes de um monômero acrílico hidroxilado, para posteriormente polimerizar um monômero acrílico e obter um híbrido com morfologia *core-shell*.

Foi utilizado 41,1% de poliálcool poliéter (polipropileno glicol, massa molecular 1068 g/mol, 105,5 mgKOH/g), 2,7% de óleo de mamona (946 g/mol), 4,5% de ácido dimetilolpropiônico, 41,5% de diisocianato de isoforona, 0,04% de dibutildilaurato de estanho, 8,1% de acrilato de hidróxipropila e 2,2% de trietilamina. A razão de grupos NCO/OH é de 2,47. O pré-polímero 65% neutralizado foi titulado apresentando 8,50% (teórico 7,21%) de grupos NCO livres. Desta forma nem todo o monômero hidroxilado foi reagido. Esse foi então disperso com 300 partes de água, para um teor de sólidos teórico de 24,8%, e os grupos NCO restantes reagidos com etilenodiamina diluída 1:2 em água, efetuando a extensão das cadeias do poliuretano para aumento da massa molecular.

A dispersão apresentou-se estável em prateleira durante 12 meses, com um diâmetro de partícula de 146,6 nm.

Como o IPDI é um diisocianato controlado pelo exército, optou-se pela troca deste insumo pelo HMDI para a síntese da dispersão em maior quantidade.

Neste segundo experimento foi utilizado 38,2% de polipropileno glicol, 2,5% de óleo de mamona, 4,2% de ácido dimetilolpropiônico, 45,5% de dicitclohexilmetano diisocianato, 0,04% de butildilaurato de estanho, 7,5% de acrilato de hidróxipropila e 2% de trietilamina. O pré-polímero 65% neutralizado foi titulado apresentando 6,2% (teórico 4,14%) de grupos NCO livres, indicando que 40% dos grupos hidroxila do acrilato não reagiram, pois a cinética de reação entre grupos NCO e OH é lenta a 70°C e como existem ligações duplas, a temperatura não pode ser mais elevada. O

mesmo foi disperso com 270 partes de água, para um teor de sólidos de 28%. Os grupos restantes de NCO foram então reagidos com etilenodiamina diluída 1:2 em água.

O poliuretano sintetizado como descrito anteriormente foi caracterizado, tendo como foco a avaliação das propriedades da dispersão e posteriormente as propriedades do material polimérico seco, após a evaporação do solvente, que neste caso é a água.

O pH da dispersão obtida foi de 8,92 com um teor de sólidos gravimétrico de 25,7% (teórico 28%). A perda de massa observada é proveniente da etapa de dispersão, onde é necessária a utilização de alta agitação e cisalhamento. Parte do pré-polímero adere nas paredes do reator não sendo disperso na água. Na figura 13 é apresentada a curva de TGA da dispersão de PU. A primeira perda de massa a cerca de 200°C corresponde à evaporação de água e voláteis, totalizando 74,2%. A segunda perda entre 300 e 400°C aos polímeros, correspondendo a 25,8%, confirmando o resultado obtido por gravimetria.

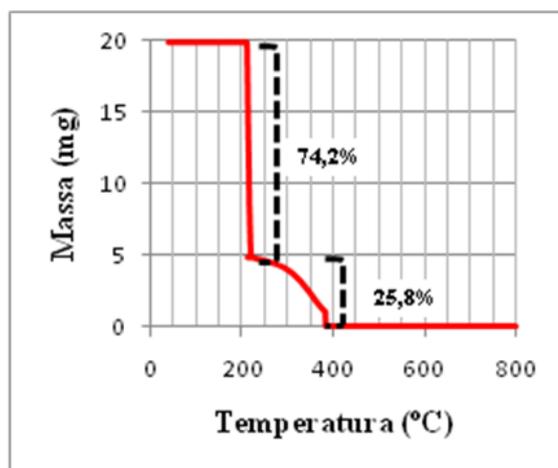


Figura 13 - Análise termogravimétrica da dispersão de poliuretano (20°C/min, N₂).

No espectro de infravermelho (Figura 14) é possível identificar as bandas características das ligações duplas do polímero funcionalizado. A tabela 3 atribui as bandas às suas deformações correspondentes.

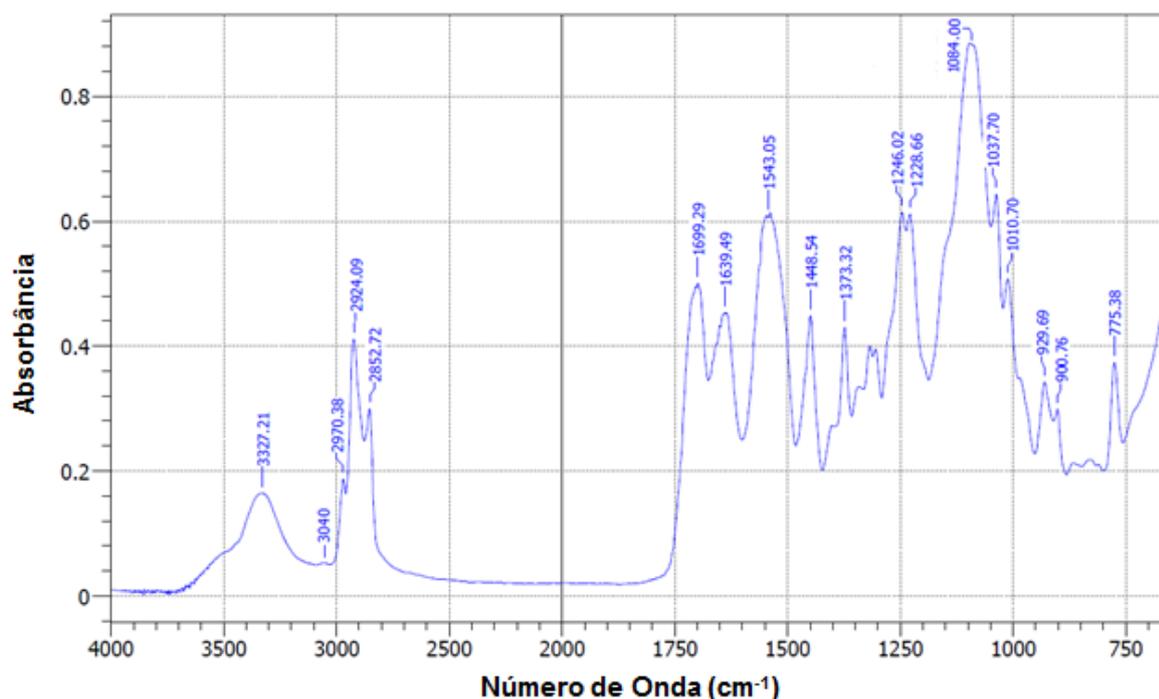


Figura 14 - Espectro de FTIR-ATR da dispersão de PU seca.

Tabela 3 – Grupos químicos associados às bandas do espectro de infravermelho.

Grupo associado		nº de onda (cm ⁻¹)
N–H (uretano)	Deformação axial	3327
O–H (ácido carboxílico)	Deformação axial	3100 – 3500
C–H	Deformação axial	2970
C=O (uretano)	Deformação axial	1699
C=C (acrílico)	Deformação axial	1639
C–N + N–H	Def. angular + Def. axial	1543
CH ₃ assimétrico	Deformação axial	1448
CH ₃ simétrico	Deformação axial	1373
C–O–C	Deformação axial	1084

O diâmetro médio de partícula medido via espalhamento de luz foi de 101,6 nm (diâmetro hidrodinâmico efetivo). Para caracterizar o tipo de escoamento da

dispersão aquosa de PU, a viscosidade foi medida em função da variação da taxa de cisalhamento aplicada pelo viscosímetro obtendo-se a curva reológica mostrada na Figura 15. Como a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento, classifica-se o fluido como dilatante.

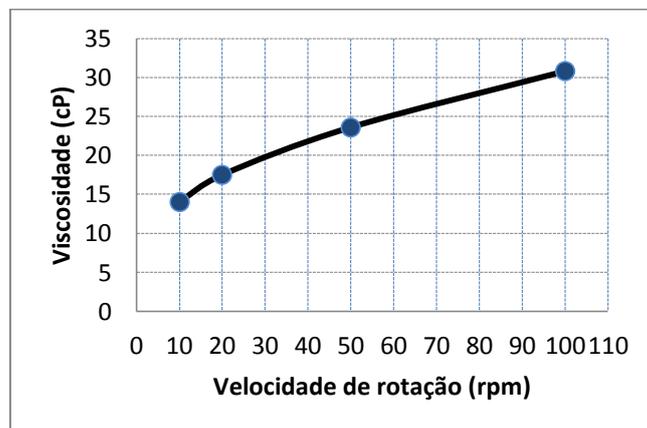


Figura 15 - Curva Reológica da dispersão de poliuretano.

As propriedades mecânicas e térmicas da amostra seca de poliuretano funcionalizado foram avaliadas preparando-se o material na forma de filmes. A dureza do material foi de 86 ± 6 Shore A.

O comportamento térmico do material avaliado por DSC (Figura 16) indica no primeiro aquecimento um pico endotérmico entre 50 e 150°C , provavelmente devido a evaporação de água residual e da trietilamina utilizada para neutralizar os grupamentos ácidos. No segundo aquecimento, é possível verificar a transição vítrea do material em 77°C .

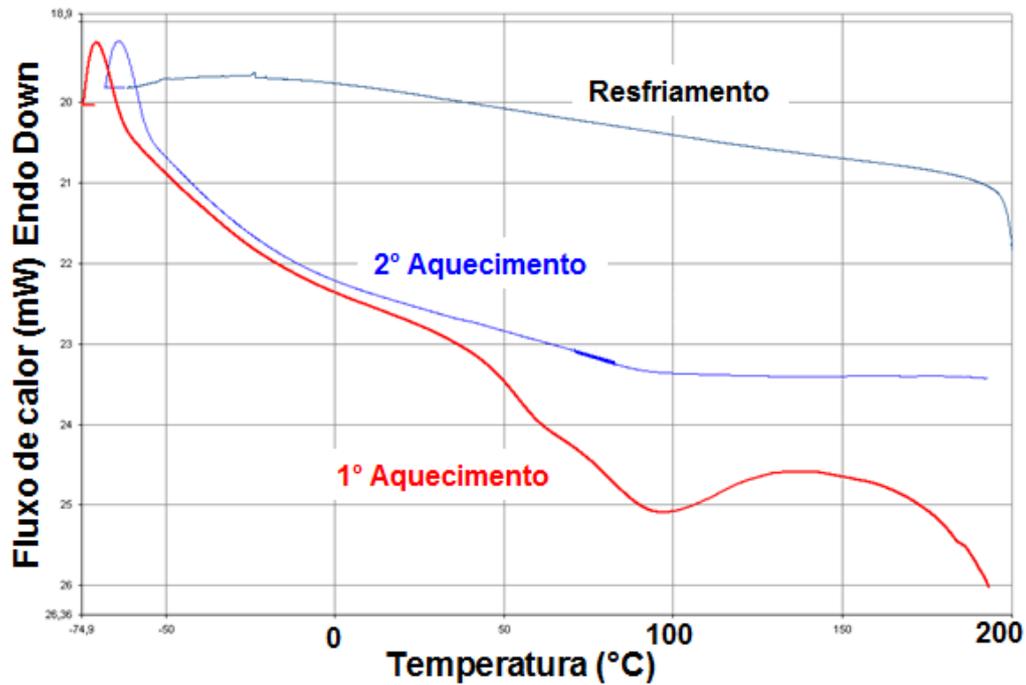


Figura 16 - Termograma da amostra de PU seca, resfriamento, primeiro e segundo aquecimento (20°C/min).

Na análise termogravimétrica (Figura 17), percebe-se o início da perda de massa em 220°C e, posteriormente, a decomposição da ligação uretano iniciando em 210°C²⁶ e das ligações ésteres da cadeia principal a partir de 275°C. Por fim a decomposição total das ligações químicas do polímero de 394°C a 409°C.

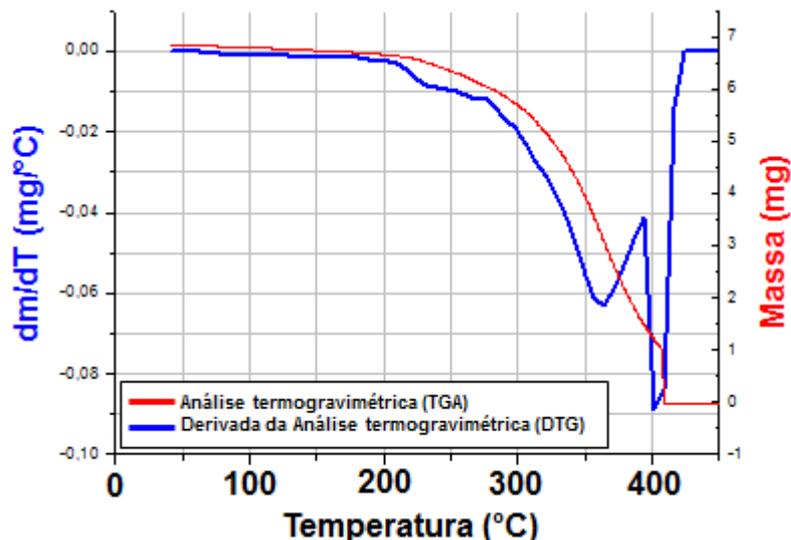


Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra de PU seca e sua derivada (20°C/min, N₂).

Foi avaliado o grau de absorção d'água do material em função do tempo e um aumento linear da absorção de água na faixa de tempo estudada foi observado (Figura 18).

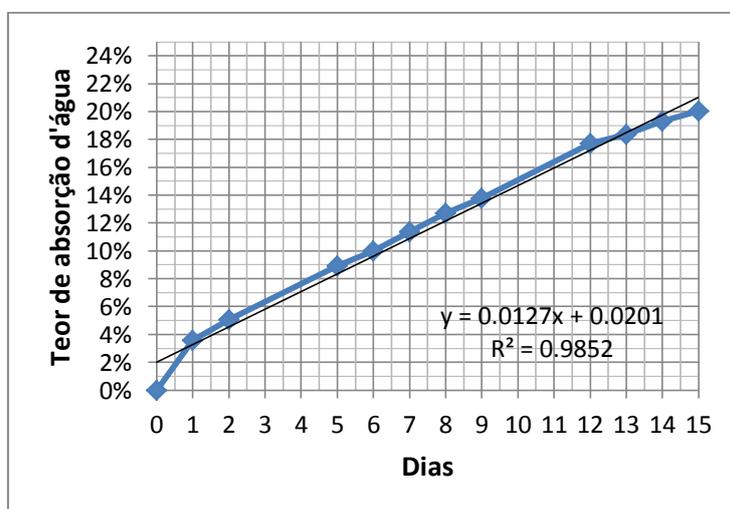


Figura 18 - Teor de absorção d'água em função do tempo de imersão a 20°C.

As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo experimento de tensão e deformação, conforme mostrado na Tabela 4 e Figura 19. O material na forma de

filme é translúcido e resistente, podendo ser aplicado como revestimento de superfícies.

Tabela 4 - Tensão de ruptura ($T_{m\acute{a}x}$), deformação de ruptura ($\%_{m\acute{a}x}$) e módulo de Young obtidos por ensaio de tensão-deformação.

$T_{m\acute{a}x}$ (MPa)	$\%_{m\acute{a}x}$	Módulo (MPa)
22 ± 3	177 ± 33	202 ± 24

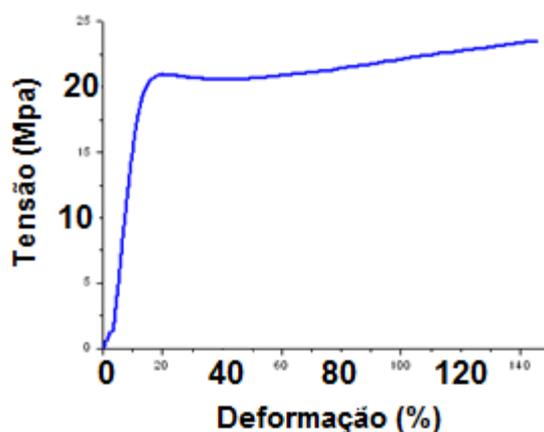


Figura 19- Comportamento mecânico do filme de PU seco no ensaio de tensão-deformação.

O polímero seco da dispersão preparada apresentou alto módulo, comportamento plástico e a funcionalização desejada com ligações duplas foi alcançada. A sequência da síntese do híbrido poliuretano acrílico a partir desta dispersão não foi possível devido à dispersão com grupos ácidos carboxílicos não ser suficientemente estável durante a polimerização em emulsão dos monômeros acrílicos. Com um pH acima de 8, a dispersão de PU é estável. No sistema de polimerização em emulsão estudado, o pH do meio reacional se estabelece na faixa entre 4 e 5, levando a coagulação da dispersão de poliuretano.

Experimentos foram realizados via método da acetona, para a preparação de dispersões que tendem a ser mais difíceis de dispersar em água, devido a alta viscosidade dos pré-polímeros resultantes. Dispersões resultantes destes pré-polímeros também são mais difíceis de serem estabilizadas.

A utilização de emulsificantes internos aniônicos com grupos eletrólitos fortes, melhoram a solvatação da água no pré-polímero e mantêm a estabilidade da dispersão em uma faixa de pH mais ampla. Este tipo de emulsificante é utilizado em dispersões aquosas de poliuretano comerciais, que possuem alto teor de sólidos e estabilidade superior a seis meses. Um exemplo deste tipo de emulsificante interno são os dióis com ácido sulfônico ou derivados, como o 2,3-dihidroxi-naftaleno-6 sulfonato de sódio e o ácido sulfônico de 2,5-dihidróxibenzeno. No entanto não foi possível realizar a importação destes materiais para a realização dos experimentos.

Como alternativa aos emulsificantes internos derivados de ácido sulfônico, foi realizado um experimento com a utilização de emulsificantes internos aniônicos mais a adição de emulsificante interno não-iônico (monometil éter de polietileno glicol com 120 mgKOH/g), para gerar estabilidade por impedimento espacial. Este tipo de estabilização também garante maior tolerância à eletrólitos na dispersão. O experimento não teve estabilidade no momento da extensão de cadeia, coagulando a dispersão.

Outro experimento foi realizado com polióis poliésteres derivados de caprolactona, que possuem ponto de fusão entre 40 e 60°C e HDI. Polímeros resultantes deste tipo de polioliol possuem excelente propriedade adesiva. Foi utilizado método de dispersão da acetona, pois o pré-polímero resultante tem alta viscosidade. Os grupos resultantes do pré-polímero foram terminados com etanolamina. A acetona foi retirada via evaporador rotatório e obteve-se a dispersão de poliuretano. No entanto, a estabilidade desta dispersão foi de 4 dias. Após este período, a mesma coagulou.

Outras alternativas foram testadas sem sucesso. Uma dispersão de poliuretano funcionalizada com ligações duplas a partir do TMXDI foi preparada. Como este diisocianato possui grupos volumosos, estes grupos dificultam a aproximação dos reagentes, diminuindo drasticamente a velocidade de reação. O impedimento espacial destes grupos tem algumas vantagens, como por exemplo, evitar reações laterais de formação de alofanato e biureto, que em diisocianatos não impedidos podem ocorrer a partir de 110°C. No entanto, como o objetivo é funcionalizar o poliuretano com ligações duplas, estas não suportam temperaturas de reação maiores que 70°C, pois há o consumo do inibidor de polimerização e a

polimerização térmica se inicia, ocorrendo a reticulação do pré-polímero e inviabilizando o uso deste diisocianato nesta aplicação.

Os experimentos que foram funcionalizados com ligações duplas utilizaram acrilatos hidroxilados. Isso dificulta a reatividade com os grupos NCO em temperaturas mais baixas, devido a diminuição da reatividade. Para resolver este impasse, foi realizado um experimento com um monômero que possui em sua estrutura um grupo amino secundário, que é pelo menos 200 vezes mais reativo que grupos OH. No entanto, no momento da extensão de cadeia deste poliuretano houve a coagulação. Este fato pode ter ocorrido pela interação do grupo amino com grupos ácido carboxílico não reagidos e portanto, havendo a coagulação da dispersão.

A literatura descreve algumas formas de preparação de poliuretanos seguidos de acrílicos^{6, 22}, no entanto no sistema estudado com pH distinto, não foi possível a obtenção destes materiais poliméricos. Desta forma, foi realizada a mudança da estratégia de síntese dos materiais híbridos, com a utilização de uma dispersão de poliuretano mais estável às variações de pH.

4.2 HÍBRIDO POLIURETANO-ACRÍLICO

Para obtenção do híbrido poliuretano-acrílico, o poliuretano sintetizado, de menor estabilidade em meio ácido, foi substituído por uma dispersão de poliuretano comercial, estabilizada por grupos sulfonato e com estabilidade em uma faixa de pH mais ampla.

Os híbridos foram preparados via duas estratégias de alimentação, conforme apresentado na Figura 20. Pela variação da proporção entre os polímeros foram avaliadas as propriedades das dispersões, polímeros e tipo de morfologia obtido.

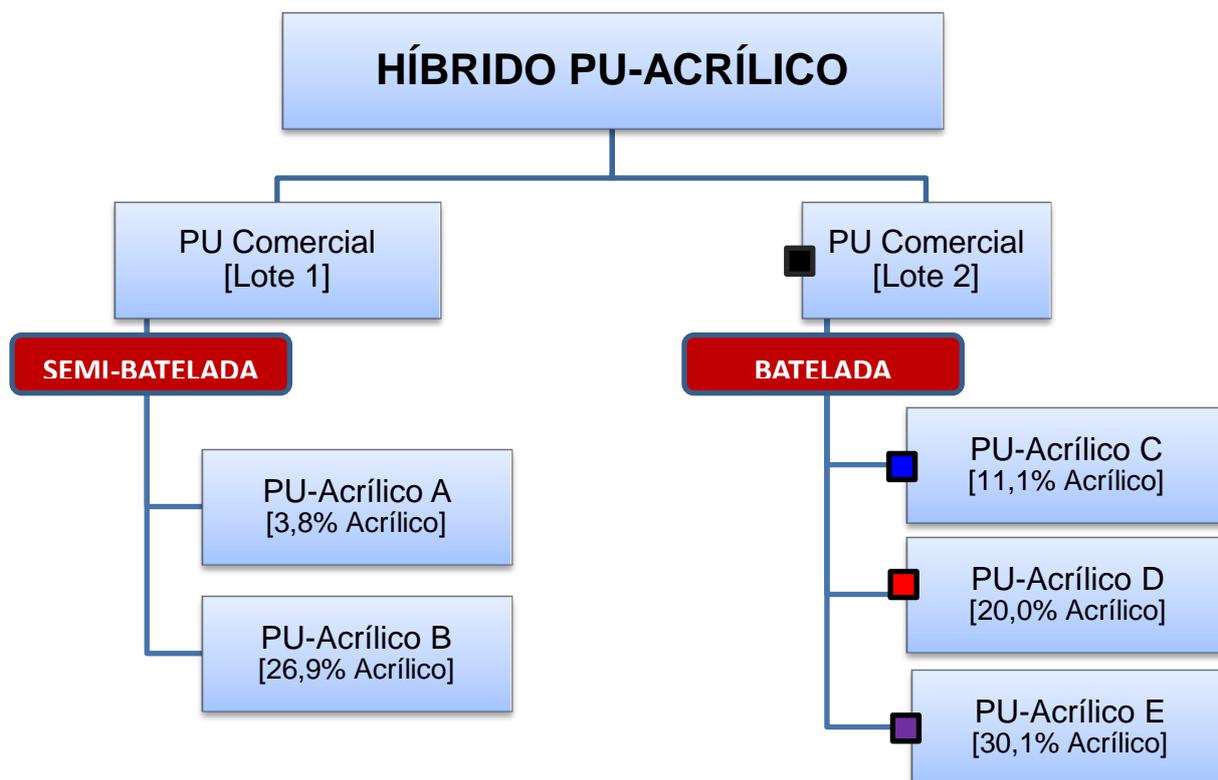


Figura 20 – Fluxograma dos experimentos realizados de híbridos poliuretano-acrílicos.

4.2.1 Processo semi-batelada

O experimento PU-Acrílico A foi preparado em um reator de 1000 mL com haste de agitação do tipo âncora, a partir de 57,8% de dispersão de poliuretano comercial (Bayer) diluído com 39,64% de água deionizada, 0,45% de nonilfenol fosfato de potássio etoxilado (9,5 mols), 0,06% de bicarbonato de sódio, 0,07% de vinil sulfonato de sódio, 1,02% de acrilato de butila, 0,11% de ácido metacrílico, 0,03% de persulfato de amônio diluído em 0,25% de água. Os monômeros acrílicos foram adicionados em uma carga inicial de 7,5%. Após 10 minutos de reação inicial, iniciou-se a dosagem do restante dos monômeros acrílicos durante o período de 4 horas. Nova quantidade de 0,02% de persulfato de amônio diluído em 0,24% de água foi adicionado após 2 horas de reação para iniciar novas cadeias poliméricas e auxiliar na redução da quantidade de monômero livre no final da reação. Após 4 horas, ao final da reação, a temperatura foi elevada a 85°C durante uma hora. Após é feito o resfriamento a 35°C e então adicionado o par de iniciador redox (0,11% de

peróxido de hidrogênio, 0,03% de ácido ascórbico e 0,34% de água) para consumir o monômero residual. Os monômeros vinil sulfonato de sódio e ácido metacrílico auxiliam na estabilização da emulsão por possuírem grupos hidrofílicos em suas moléculas. Com relação ao polímero de poliuretano, foi adicionado 3,8% de monômero acrílico.

O experimento PU-Acrílico B foi preparado em um reator de 1000 mL com haste de agitação do tipo âncora, a partir de 52,5% de dispersão de poliuretano (Bayer), 36,10% de água deionizada, 0,42% de nonilfenol fosfato de potássio etoxilado (9,5 mols), 0,05% de bicarbonato de sódio, 0,07% de vinil sulfonato de sódio, 8,75% de acrilato de butila, 0,93% de ácido metacrílico, 0,04% de persulfato de amônio diluído em 0,33% de água. Os monômeros acrílicos foram adicionados em uma carga inicial de 7,5%. Após 10 minutos de reação inicial, iniciou-se a dosagem do restante dos monômeros acrílicos durante o período de 4 horas. A quantidade de 0,02% de persulfato de amônio diluído em 0,24% de água foi adicionado após 2 horas de reação para iniciar novas cadeias poliméricas e auxiliar a redução a quantidade de monômero livre no final da reação. Após 4 horas, ao final da reação, a temperatura foi elevada a 85°C durante uma hora. Após é feito o resfriamento a 35°C e então adicionado o par de iniciador redox (0,10% de peróxido de hidrogênio, 0,03% de ácido ascórbico e 0,33% de água) para consumir o monômero residual. Com relação ao polímero de poliuretano, foi adicionado 26,9% de monômero acrílico.

As dispersões resultantes de híbridos poliuretano-acrílicos foram avaliadas em comparação com a dispersão de poliuretano comercial.

A tabela 5 mostra o diâmetro médio de partícula das dispersões e a polidispersidade. Para que as partículas com morfologia *core-shell* sejam formadas, é importante que durante a polimerização não haja a formação de novas partículas, e que o polímero acrílico polimerize a partir das partículas de poliuretano já formadas¹⁷. Para que isso seja possível, todo o surfactante é adicionado antes do início da polimerização, e assim, interaja com as partículas de poliuretano já formadas, sem que ocorra a formação de novas micelas. Os monômeros são adicionados sem surfactante, sendo obrigados, devido ao caráter apolar, a entrarem nas partículas existentes na dispersão. O resultado de espalhamento de luz dinâmico mostra que o diâmetro de partícula aumentou com o aumento da

quantidade de monômeros acrílicos utilizados, podendo desta forma avaliar o tamanho da camada externa da estrutura *core-shell*.

Tabela 5 - Diâmetro de partícula médio e polidispersidade das dispersões poliméricas.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Polidispersidade
PU Comercial	208,6	0,133
PU-Acrílico A	219,2	0,068
PU- Acrílico B	234,6	0,054

A distribuição de diâmetro de partículas é monomodal (Figura 21), confirmando que não há formação de novas micelas durante a polimerização. Avaliando a faixa total do diâmetro de partícula na dispersão, podemos verificar que estão presentes partículas de 90 a aproximadamente 600 nm.

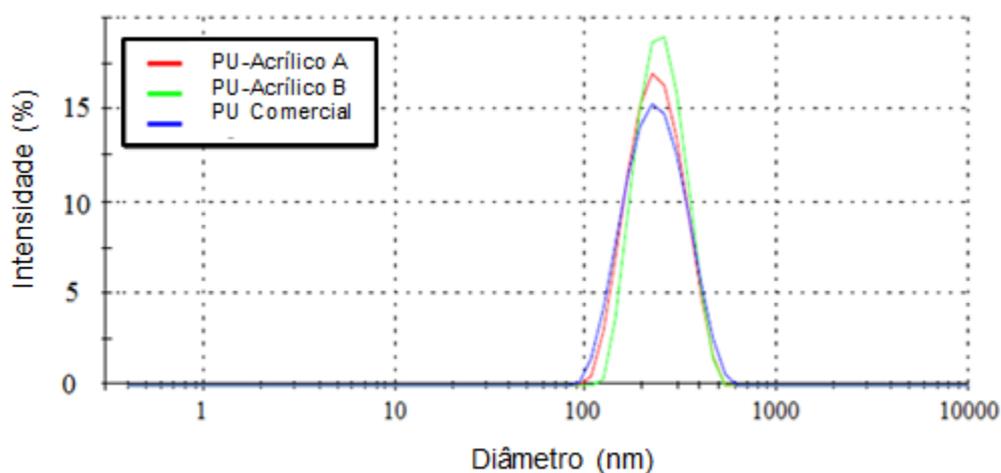


Figura 21 – Distribuição de diâmetro de partícula das dispersões, relacionando a intensidade da luz espalhada com o diâmetro de partícula.

O potencial Zeta fornece uma indicação sobre a estabilidade eletrostática do sistema coloidal. As dispersões coloidais avaliadas possuem potencial Zeta com carga negativa maior que -30mV e, portanto, são consideradas estáveis²⁷. O valor de pH está diretamente atrelado ao potencial Zeta. Neste caso, onde o sistema

possui caráter aniônico, se iniciarmos a neutralização destes ânions com íons H^+ , o valor do potencial Zeta se tornará menor que 30mV, e a dispersão começa a perder a estabilidade, pois menos grupos aniônicos estarão disponíveis para interagir com o solvente e manter o polímero disperso, ocorrendo a coagulação da dispersão. As dispersões avaliadas apresentaram potencial Zeta com cargas maiores que -30mV, permanecendo estáveis no período avaliado. O teor de sólidos obtido comparado ao teórico confirma a conversão do monômero acrílico em polímero (Teor de sólidos teórico do PU-Acrílico A é 30,64% e do PU-Acrílico B 36,5%), sendo a diferença entre o teórico e prático relacionado a perda de água por evaporação.

Tabela 6 – Valores de potencial Zeta, pH e teor de sólidos das dispersões poliméricas.

Amostra	Potencial Zeta (mV)	pH	Teor de Sólidos (%)
PU Comercial	-39,2	8,27	50,53%
PU-Acrílico A	-33,5	5,08	31,74%
PU- Acrílico B	-41,3	4,82	37,89%

A distribuição de potencial Zeta nas partículas da dispersão é apresentada na figura 22, mostrando semelhança de estabilidade entre as dispersões.

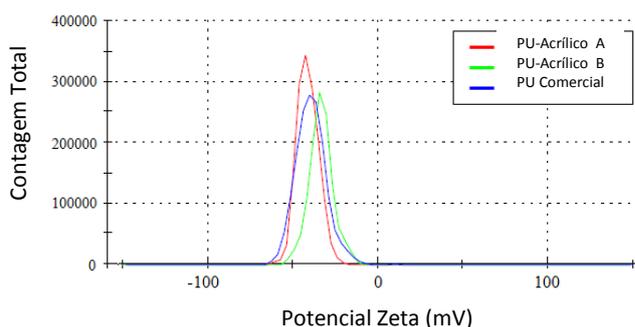


Figura 22 – Distribuição de potencial Zeta nas dispersões.

Análises de cromatografia de exclusão de tamanho da PU seca foram realizadas para avaliação da massa molecular e sua distribuição nos polímeros contidos nas dispersões (Tabela 7).

Tabela 7 – Massa molecular e distribuição dos polímeros das dispersões aquosas.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Polidispersidade
PU Comercial	35.000	73.500	2,1
PU-Acrílico A	36.000	118.800	3,3
PU- Acrílico B	29.000	92.800	3,2

As dispersões híbridas tiveram crescimento de massa molecular maior quando comparadas à dispersão de PU Comercial, constatados pelos valores de Mw obtidos. Devido à polimerização em emulsão executada na preparação dos híbridos, a polidispersidade aumentou com relação ao PU Comercial.

A avaliação do comportamento térmico dos polímeros sem a presença do solvente foi realizado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Figura 23). Comparando as análises de DSC, é possível verificar que o processo de cristalização e a segunda fusão do poliuretano são mais lentos quando há a presença do polímero acrílico, pois as cadeias de polímero acrílico interferem na aproximação das cadeias de poliuretano, retardando a cristalização e deslocando o pico de fusão no segundo aquecimento para temperaturas mais elevadas.

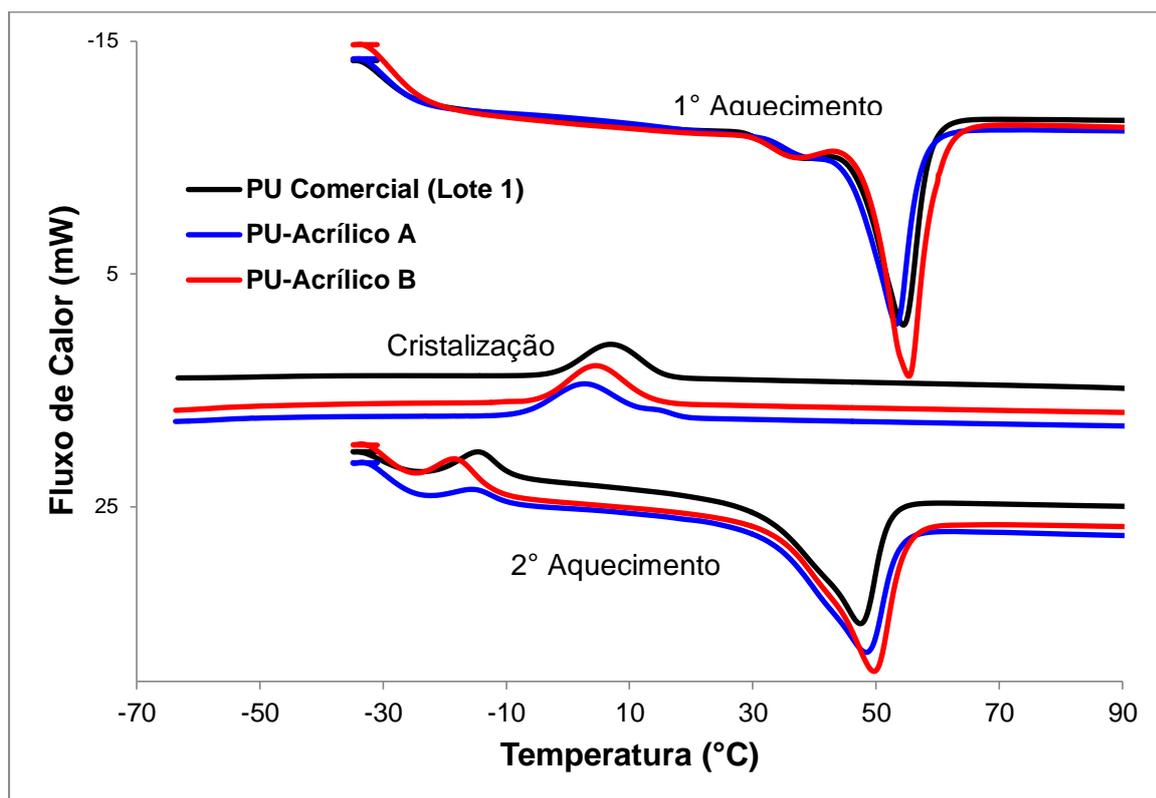


Figura 23 – Análises de DSC dos polímeros das dispersões após retirada do solvente. Taxa de aquecimento de 20°C/min e resfriamento de de 5°C/min.

A estrutura cristalina e morfologia das dispersões foram avaliados por microscopia de força atômica. O polímero da dispersão de poliuretano comercial possui caráter altamente cristalino, por ser baseado em um poliálcool poliéster linear. Os grupos permitem que as cadeias do polímero ao se aproximarem formem ligações de hidrogênio gerando uma estrutura cristalina bem definida. Os cristalitos e as lamelas formadas são evidenciadas nas imagens de AFM deste polímero (Figura 24).

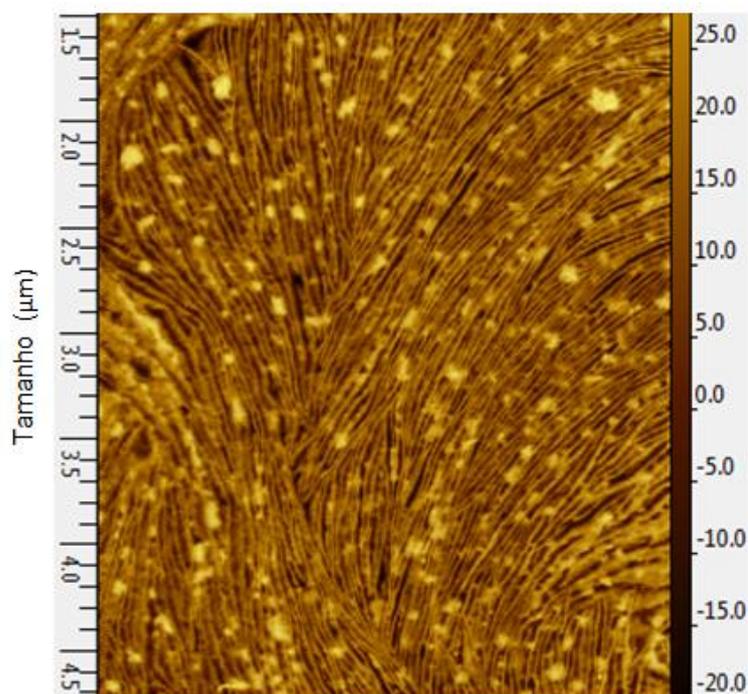


Figura 24 – Microscopia de força atômica com a imagem de fase do PU comercial. Lamelas cristalinas dos domínios cristalinos da parte poliéster do poliuretanos.

As micrografias foram preparadas a partir do filme de polímero obtido após a secagem do solvente. No caso dos híbridos, quando a dispersão coalesce, o poliuretano forma a matriz (por ser o polímero de maior quantidade no híbrido), enquanto que o polímero acrílico se apresenta disperso nesta matriz. No PU-Acrílico

A (Figura 25), que possui 3,8% de polímero acrílico com relação à massa de polímero de poliuretano, é possível perceber pequenas diferenças em meio às lamelas cristalinas deste PU. Pequenos domínios escuros (que representam porções mais macias da amostra) são os domínios de polímero acrílico dispersos na matriz de poliuretano. O tamanho dos domínios de polímero acrílico variam de 20 a 200 nm. É importante ressaltar que como o principal monômero acrílico utilizado, o acrilato de butila, é hidrofóbico, podemos prever que o arranjo termodinâmico mais favorável será de morfologia *core-shell* invertida (o segundo monômero adicionado e polimerizado migra para o núcleo das partículas, ao invés de se fixar na camada externa) e não uma estrutura *core-shell* verdadeira.

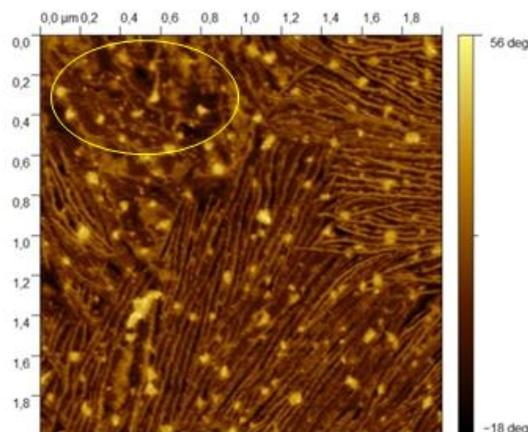


Figura 25 – AFM do PU-Acrílico A.

Nas microscopias de força atômica do PU-Acrílico B (Figura 26), que possui 26,9% de polímero acrílico, verifica-se a formação mais clara da estrutura morfológica do tipo *core-shell* invertido. Os domínios de polímero acrílico possuem tamanho que varia de 50 a 300 nm. Em certas regiões da amostra o polímero acrílico coalesceu formando domínios maiores, havendo a perda da morfologia.

Esse fenômeno poderia ser diminuído utilizando-se monômero bifuncionais para reticular parte da fase acrílica, no intuito de manter a morfologia do tipo *core-shell*¹⁷, mesmo quando o solvente é evaporado e o filme polimérico obtido, prevenindo a coalescência dos núcleos.

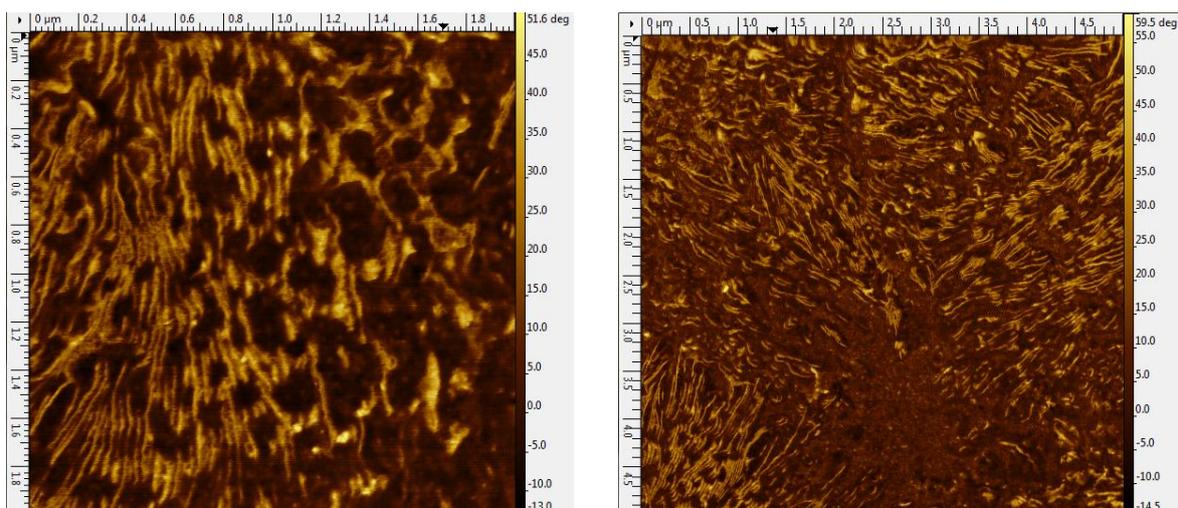


Figura 26 – Imagem de fase obtida por microscopia de força atômica do PU-Acrílico B. Domínios mais macios referentes à parte acrílica.

Outra forma de se avaliar os dados de microscopia de força atômica é através da imagem de topografia em três dimensões (Figura 27). Este tipo de imagem permite avaliar o relevo da superfície analisada. Comparativamente, a medida que a quantidade de polímero acrílico aumenta, a topografia muda de uma superfície lisa para uma superfície irregular. Na amostra com maior quantidade de acrílico, PU-Acrílico B, é possível verificar os domínios acrílicos formados em estrutura *core-shell* invertida.

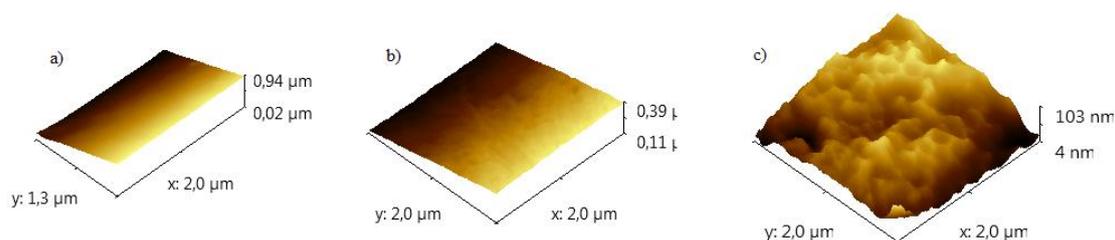


Figura 27 – Análise da topografia dos filmes poliméricos obtidos a partir das dispersões aquosas. a) PU comercial; b) PU-Acrílico A; c) PU-Acrílico B.

Também foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Na figura 28 é possível visualizar as lamelas cristalinas do PU e o diâmetro de partícula antes das mesmas coalescerem para a formação do filme. As partículas possuem tamanho de 170 a 250 nm, confirmando o resultado obtido pela técnica de espalhamento de luz dinâmico. Na microscopia eletrônica de transmissão do PU-Acrílico B é possível confirmar a presença da morfologia do tipo *core-shell* invertida, com as partículas de polímero acrílico como núcleo das partículas.

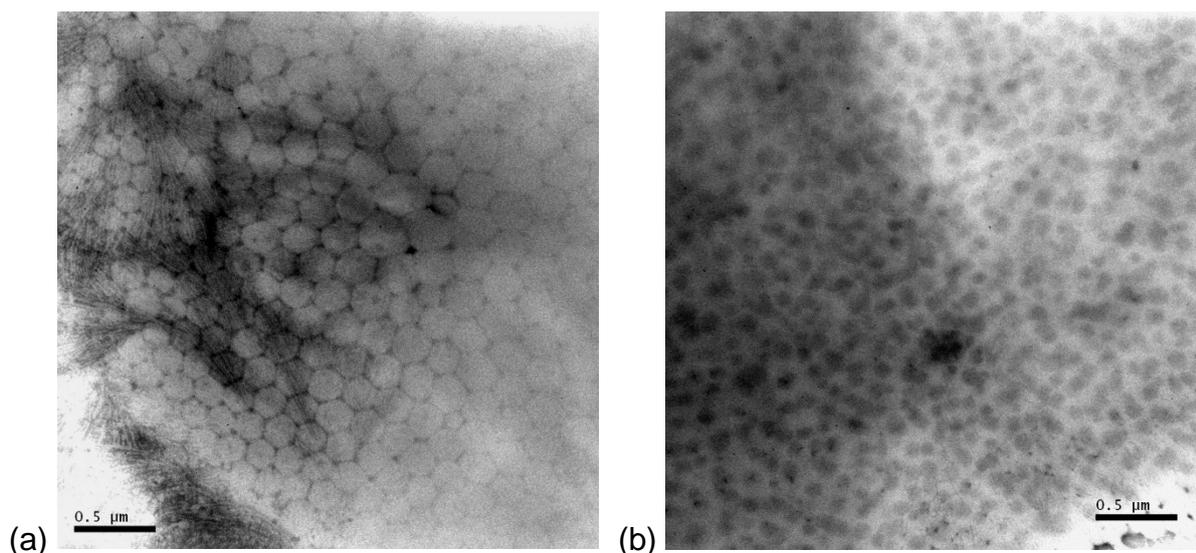


Figura 28 – Microscopia eletrônica de transmissão do PU-Acrílico A (a) e PU-Acrílico B (b), contrastados pela adição de OsO₄.

A dureza das amostras pode ser correlacionada com a quantidade de acrílico na amostra. Um homopolímero de acrilato de butila, principal monômero acrílico da composição, possui Tg de -54°C, diminuindo a dureza dos híbridos quando comparados ao PU comercial. O poliuretano comercial apresentou dureza de 88 ±3 Shore A, o PU-Acrílico A dureza de 75 ±3 Shore A e o PU-Acrílico B dureza de 53 ±5 Shore A.

As propriedades mecânicas dos filmes foram medidas por ensaios de tensão-deformação e descritas na tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos filmes obtidos das dispersões híbridas.

	Tensão máxima (MPa)	Elongação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
PU Comercial	17,2 ± 0,7	1436 ± 62	48 ± 7
PU-Acrílico A	5,0 ± 0,5	29 ± 6	37 ± 11
PU-Acrílico B	1,9 ± 1,1	50 ± 13	13 ± 13

É possível verificar uma queda do módulo e na alongação dos polímeros híbridos com o aumento da quantidade de polímero acrílico. A diminuição do módulo é um fator já esperado, considerando-se que os polímeros acrílicos possuem caráter amorfo, resultando em um menor módulo.

4.2.2 Processo em batelada

Para expandir o primeiro estudo que foi desenvolvido, novos experimentos foram preparados pelo processo de alimentação em batelada. Por questões de disponibilidade, foi utilizado um novo lote de PU comercial.

O experimento PU-Acrílico C foi preparado em um balão de 100 mL com barra de agitação magnética, a partir de 56,71% de dispersão de poliuretano comercial (Bayer) diluído com 38,03% de água deionizada, 0,28% de nonilfenol fosfato de potássio etoxilado (9,5 mols), 0,06% de bicarbonato de sódio, 0,10% de vinil sulfonato de sódio, 2,85% de acrilato de butila, 0,29% de ácido metacrílico, 0,06% de persulfato de amônio diluído em 0,43% de água. 0,05% de persulfato de amônio diluído em 0,27% de água foi adicionado após 2 horas de reação para iniciar novas cadeias poliméricas e auxiliar a redução a quantidade de monômero livre no final da reação. Após 4 horas a temperatura é elevada a 85°C. Depois é feito o resfriamento a 35°C e adicionado o par de iniciador redox (0,19% de peróxido de hidrogênio, 0,04% de ácido ascórbico e 0,65% de água) para consumir o monômero residual.

O experimento PU-Acrílico D foi preparado em um balão de 100 mL com barra de agitação magnética, a partir de 55,10% de dispersão de poliuretano (Bayer), 37,36% de água deionizada, 0,27% de nonilfenol fosfato de potássio etoxilado (9,5 mols), 0,10% de bicarbonato de sódio, 0,11% de vinil sulfonato de sódio, 4,96% de acrilato de butila, 0,56% de ácido metacrílico, 0,05% de persulfato de amônio diluído em 0,42% de água. 0,05% de persulfato de amônio diluído em 0,42% de água foi adicionado após 2 horas de reação para iniciar novas cadeias poliméricas e auxiliar a redução a quantidade de monômero livre no final da reação.

Após 4 horas a temperatura é elevada a 85°C. Depois é feito o resfriamento a 35°C e adicionado o par de iniciador redox (0,05% de peróxido de hidrogênio, 0,03% de ácido ascórbico e 0,50% de água) para consumir o monômero residual.

O experimento PU-Acrílico E foi preparado em um balão de 100 mL com barra de agitação magnética, a partir de 53,65% de dispersão de poliuretano (Bayer), 36,22% de água deionizada, 0,28% de nonilfenol fosfato de potássio etoxilado (9,5 mols), 0,05% de bicarbonato de sódio, 0,13% de vinil sulfonato de sódio, 7,25% de acrilato de butila, 0,80% de ácido metacrílico, 0,05% de persulfato de amônio diluído em 0,41% de água. 0,05% de persulfato de amônio diluído em 0,42% de água foi adicionado após 2 horas de reação para iniciar novas cadeias poliméricas e auxiliar a redução a quantidade de monômero livre no final da reação. Após 4 horas a temperatura é elevada a 85°C. Depois é feito o resfriamento a 35°C e adicionado o par de iniciador redox (0,04% de peróxido de hidrogênio, 0,03% de ácido ascórbico e 0,61% de água) para consumir o monômero residual.

As dispersões resultantes de híbridos poliuretano-acrílicos foram avaliadas em comparação com a dispersão de poliuretano comercial.

Primeiramente, foi feita a confirmação da incorporação do acrílico no poliuretano. Com a análise de FTIR não foi possível diferenciar o poliuretano do acrílico (Figura 29), pois os grupos químicos presentes possuem absorção no espectro de infravermelho próximos, sendo o poliuretano utilizado base poliéster, e o polímero acrílico possuindo grupo lateral éster.

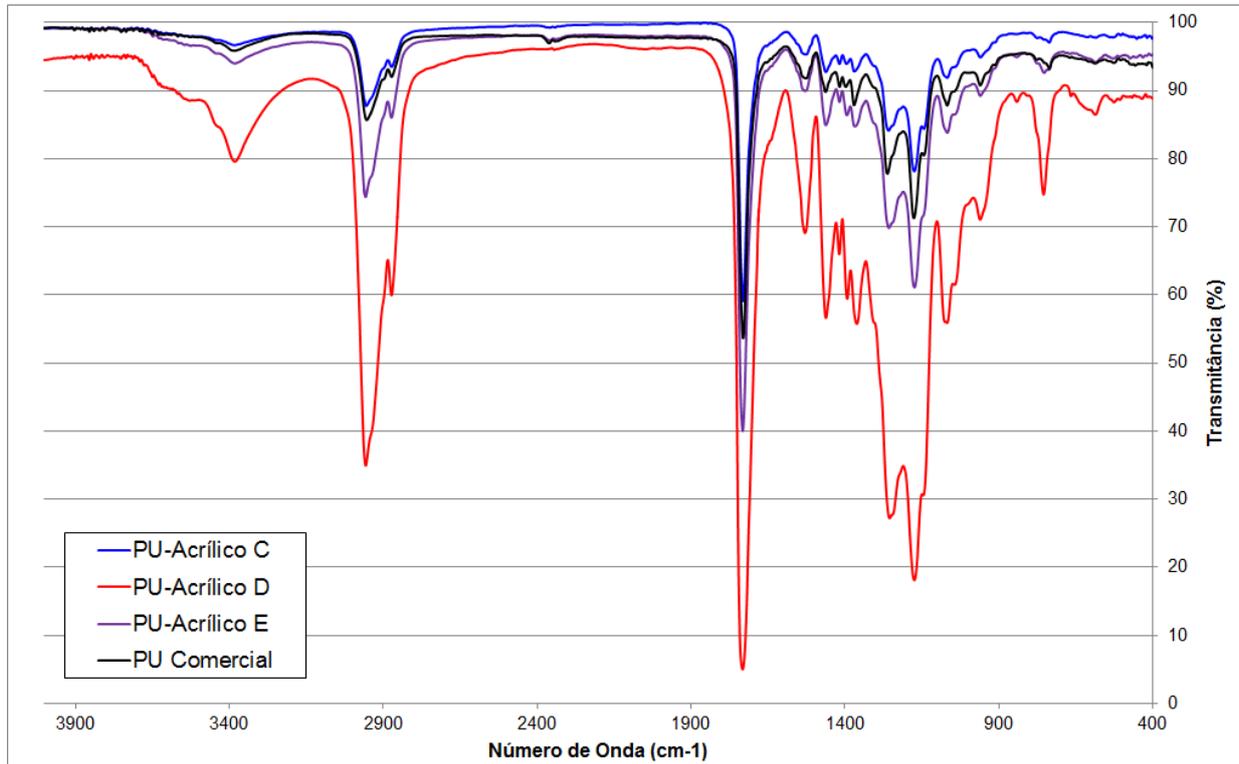


Figura 29 – Espectroscopia de infravermelho das dispersões aquosas (Filme sobre KBr).

A incorporação foi verificada pela análise de ressonância magnética nuclear. Como a técnica permite avaliar o ambiente químico dos grupos próximos aos hidrogênios das moléculas, foi possível diferenciar o poliuretano da porção de acrilato de butila da amostra a partir da metila terminal dos grupos laterais do polímero acrílico, avaliando tripleto característico na faixa de deslocamento químico entre 0,85 a 1,00 ppm (Figura 30).

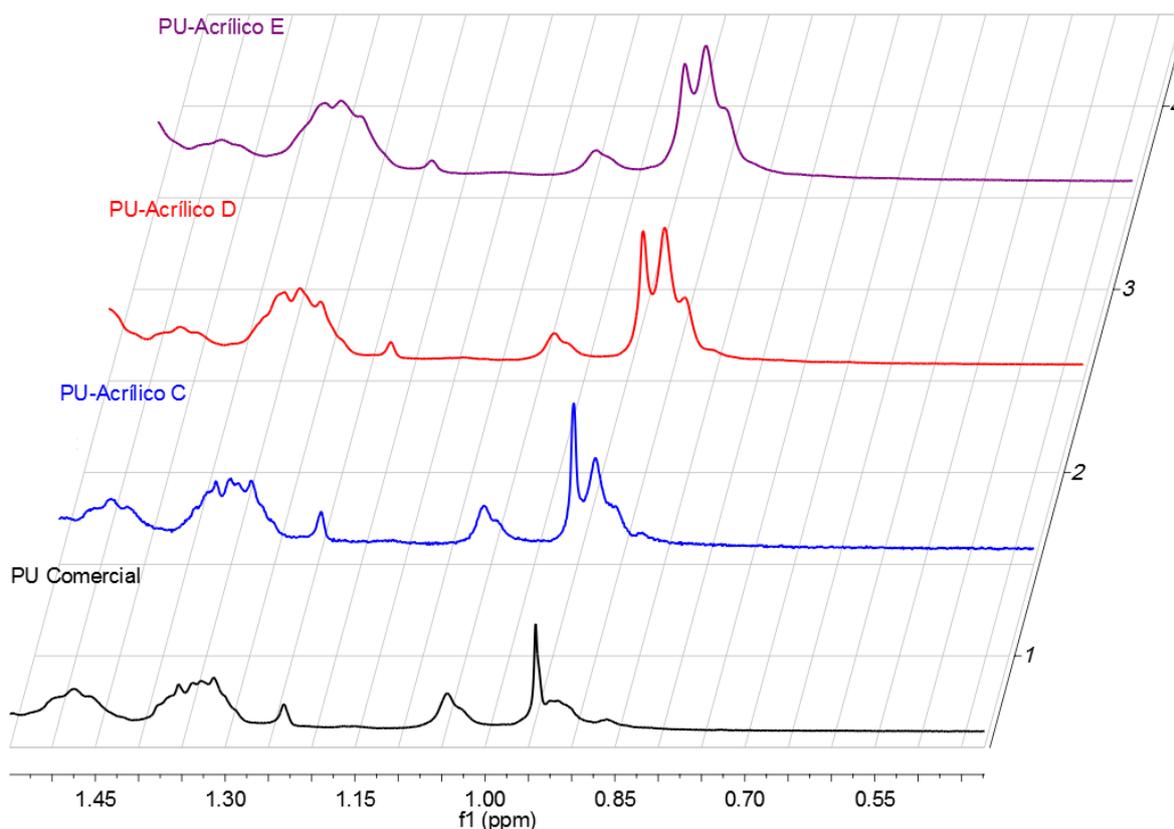


Figura 30 – Comparativo de espectro de ressonância magnética dos híbridos com relação ao poliuretano puro, na região de deslocamento químico relativa ao CH₃ terminal do acrilato de butila.

Confirmada a conversão do monômero em polímero acrílico, foi realizada a avaliação das propriedades das dispersões aquosas de poliuretano e híbridos poliuretano-acrílicos (Tabela 9). O diâmetro de partícula medido via espalhamento de luz mostrou aumento com a adição da parte acrílica, confirmando que a polimerização do monômero acrílico ocorreu dentro das partículas de poliuretano em dispersão. No entanto, este aumento não foi linear com o aumento da concentração de monômero acrílico, o que indica que diferentes morfologias, diferentes da morfologia *core-shell* podem ter sido formadas. Entre as dispersões com 11,1% e 20,0% de monômeros acrílicos não houve diferença significativa de diâmetro de partícula. Já para a amostra com 30% o diâmetro de partícula apresentado foi de 217,9 nm, representando um aumento do diâmetro de partícula médio em torno de 25 a 31 nm. O potencial Zeta apresentou valores maiores que -30mV, demonstrando que as quatro dispersões são aniônicas e estáveis²⁷. O teor de sólidos obtido

comparado ao teórico confirma a conversão do monômero acrílico em polímero (teor de sólidos teórico do PU-Acrílico C é 34,0%, do PU-Acrílico D 35,5% e PU-Acrílico E de 37,3%).

Tabela 9 – Resultados das análises de espalhamento de luz dinâmico, potencial Zeta, pH e teor de sólidos das dispersões de PU e PU-Acrílico.

	Quantidade de Acrílico em massa	Diâmetro de partícula (nm)	pH	Potencial Zeta (mV)	Teor de Sólidos
PU Comercial (Lote 2)	0%	106,0	8,12	-33,43	53,5%
PU-Acrílico C	11,1%	192,5	5,10	-32,87	33,9%
PU-Acrílico D	20,0%	186,2	4,72	-41,68	35,2%
PU-Acrílico E	30,1%	217,9	4,84	-43,53	37,3%

A massa molecular e sua distribuição foram avaliadas por cromatografia de exclusão de tamanho. As curvas de GPC (Figura 31) evidenciam que com a polimerização do acrílico é formada uma fração pequena de cadeias de maior massa molecular (tempo de eluição em torno de 20 minutos). O segundo sinal principal é formado, principalmente, pelas cadeias do poliuretano. Nesta análise é possível verificar que não houve enxertia entre os polímeros, pois os mesmos são separados na cromatografia. O tempo de eluição é maior para os híbridos pois ocorre alteração do volume hidrodinâmico das moléculas com a adição do acrílico. Como o acrílico é menos polar que o poliuretano, o volume hidrodinâmico tende a diminuir e, portanto, as curvas dos híbridos são deslocadas com relação à curva do PU Comercial.

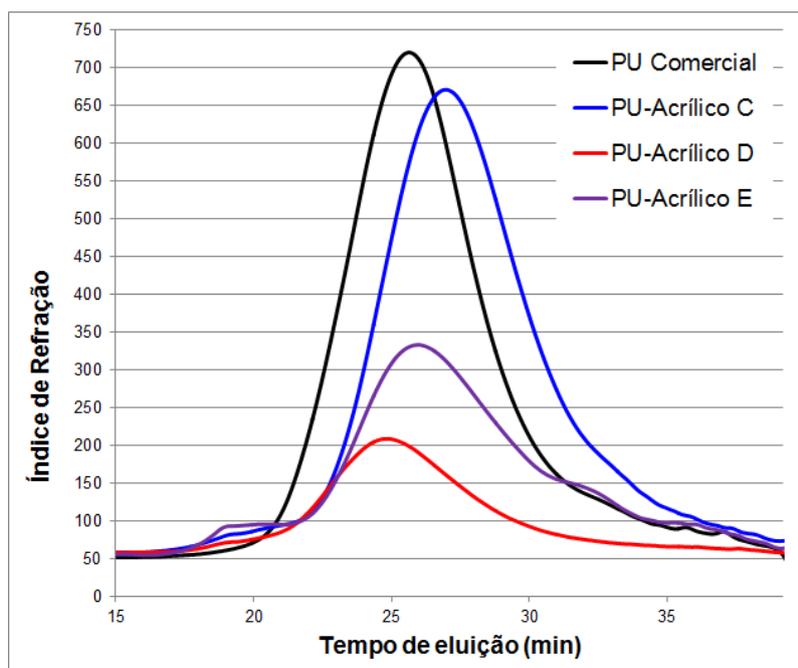


Figura 31 – Distribuição de massa molecular dos polímeros das dispersões, obtidos através de cromatografia por exclusão de tamanho.

A tabela 10 apresenta os resultados de Mn, Mw e polidispersidade. Na amostra de PU-Acrílico C a fração de moléculas de maior massa molecular é maior que nas outras amostras, e desta forma foi a única amostra que apresentou alargamento da polidispersão, se comparado ao PU Comercial. Esse fato confirma que no processo em batelada podem ocorrer significantes variações entre produções distintas, tornando mais difícil a produção de um produto consistente¹⁵.

Tabela 10 – Resultados das análises de cromatografia por exclusão de tamanho.

	Mn	Mw	Mw/Mn
PU Comercial (Lote 2)	12 041	39 974	3.3
PU-Acrílico C	21 884	114 801	3.8
PU-Acrílico D	14 111	45 611	3.2
PU-Acrílico E	10 917	24 112	2.2

A partir da secagem das dispersões, é possível obter-se os polímeros na forma de filmes. Os filmes obtidos foram caracterizados através do DSC e DMA.

Ao avaliarmos a fusão das amostras no primeiro aquecimento (Figura 32), foi possível evidenciar que houve um deslocamento deste evento para temperaturas menores com o aumento da quantidade de polímero acrílico no híbrido, comportamento contrário ao obtido nos experimentos via alimentação semi-contínua.

O PU Comercial teve sua T_m onset em 62,2°C. A amostra com 11,1% (PU-Acrílico C) de monômeros acrílicos teve sua T_m em 57,1°C, o PU-Acrílico D (20,0% de acrílico) a T_m em 57,3°C e o PU-Acrílico E (30,1%) a T_m em 55,9°C. As cadeias do polímero acrílico, que possui caráter amorfo, ganham mobilidade e influenciam (atuam como impurezas) no processo de fusão da região cristalina do poliuretano.

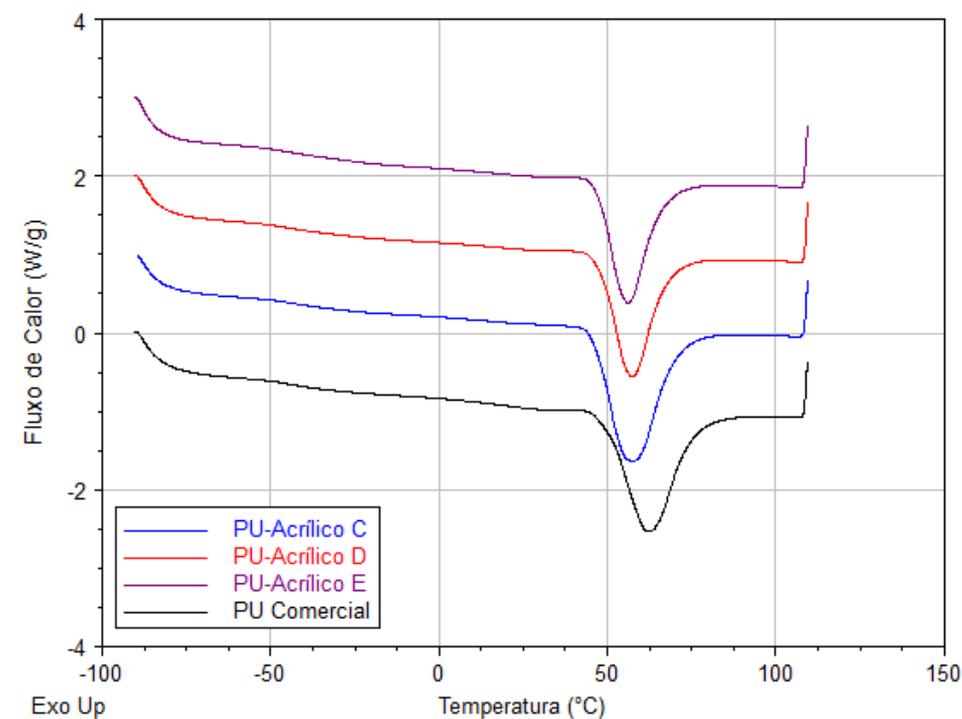


Figura 32 – Fusão dos domínios cristalinos das amostras no primeiro aquecimento.

Os resultados obtidos no evento de cristalização (Figura 33), que ocorre no resfriamento da amostra foram semelhantes, exceto para a amostra PU-Acrílico D, onde a temperatura de cristalização foi levemente inferior. Os demais polímeros tiveram T_c próximas a 5°C.

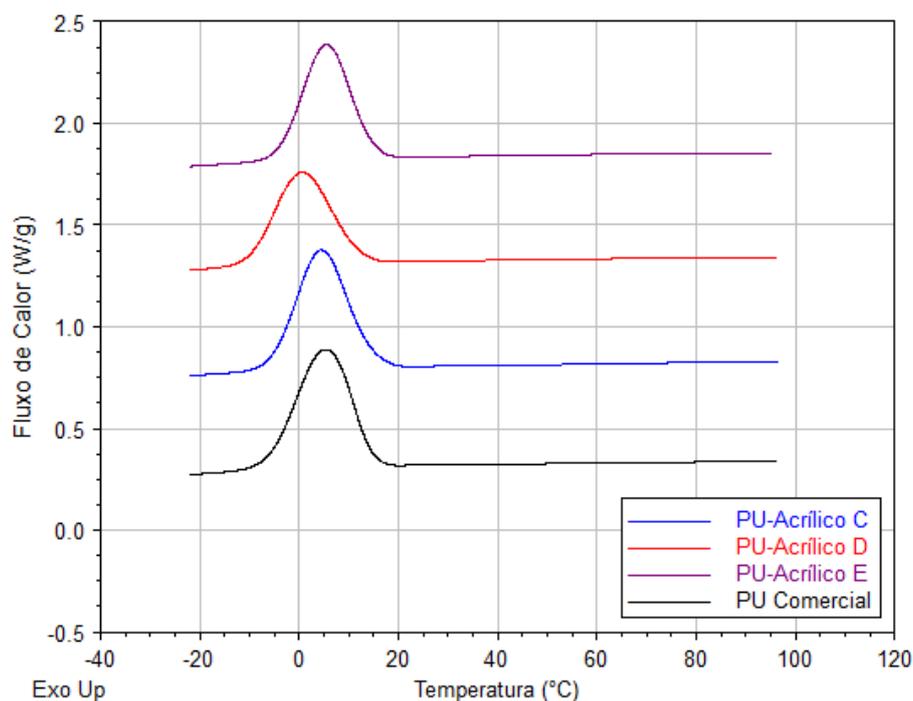


Figura 33 – Evento térmico de cristalização das amostras.

Como os polímeros acrílicos e poliuretanos são imiscíveis, as fases poliméricas são heterogêneas. Havendo aquecimento da amostra e fusão da parte cristalina do poliuretano, pode haver uma melhor miscibilidade entre os diferentes polímeros. Desta forma, a cristalização fica semelhante, e por conseguinte, no segundo aquecimento (Figura 34), os eventos de fusão também não apresentam diferença significativa entre si. Entretanto, comparando com o primeiro aquecimento, observa-se dois picos de fusão dos domínios cristalinos. Esse comportamento indica a presença de dois tipos de domínios cristalinos formados a partir da cristalização do estado fundido.

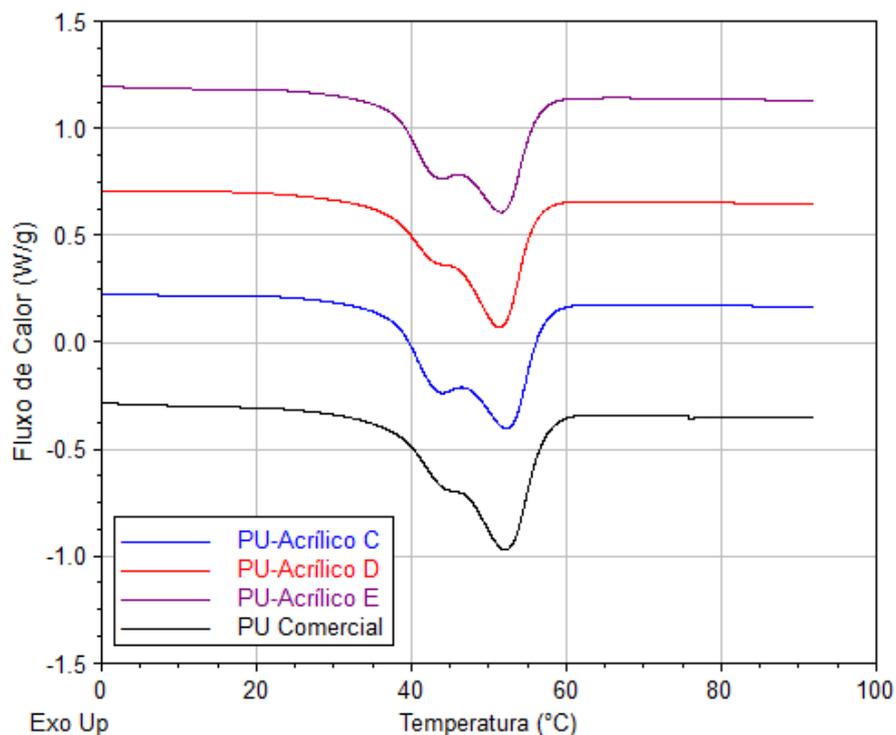


Figura 34 – Evento de fusão após o processo de cristalização controlada.

Através da análise dinâmico-mecânica, podemos avaliar o efeito do polímero acrílico no módulo elástico dos materiais. Comparando o PU Comercial com os híbridos obtidos evidencia-se que o módulo elástico (Figura 35) diminui drasticamente, sendo de duas a três vezes menor. No entanto esse efeito não é linear para a quantidade de acrílico. A amostra com 11,1%, PU-Acrílico C, apresentou comportamento distinto, com o menor módulo de armazenamento. Os resultados de módulo estão de acordo com a medida de dureza, que para o PU Comercial foi de 60 ± 3 Shore A, PU-Acrílico C de 40 ± 5 Shore A, PU-Acrílico D de 57 ± 4 Shore A e o PU-Acrílico E de 48 ± 3 Shore A.

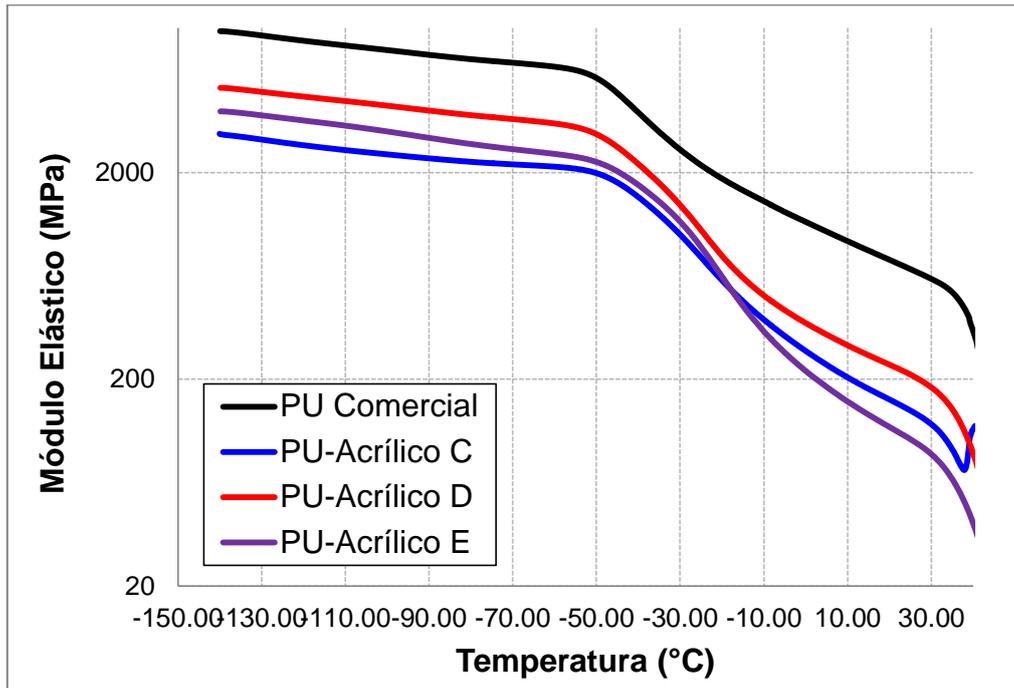


Figura 35 – Influência da quantidade de polímero acrílico no módulo elástico dependente da temperatura.

Avaliando o módulo de perda das amostras (Figura 36) foi possível verificar que o PU Comercial apresenta uma temperatura de transição vítrea em torno de -42°C . e uma relaxação secundária em -94°C . As dispersões de PU híbridas apresentam também o mesmo comportamento, porém a transição vítrea apresenta dois picos em regiões próximas, um do poliuretano e outro do poli(acrilato de butila). O alargamento corresponde a um ganho de mobilidade mais lento da fase amorfa dos híbridos de maior teor de polímero acrílico. O efeito é mais pronunciado na amostra com 30,1% de polímero acrílico, onde a transição vítrea se estende de $-39,0^{\circ}\text{C}$ até $-27,9^{\circ}\text{C}$. Como o material é termoplástico, as amostras fundem antes de apresentarem plateau viscoso.

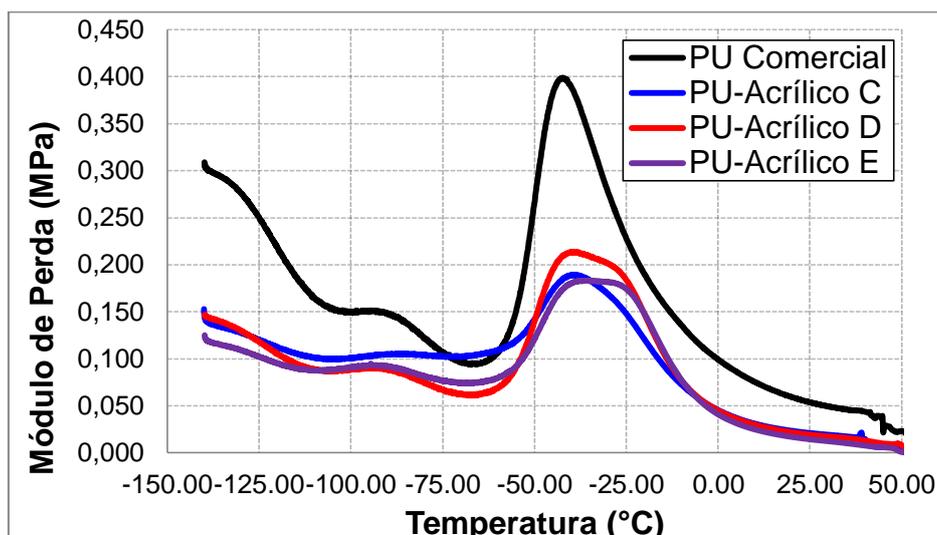


Figura 36 – Avaliação da temperatura de transição vítrea das amostras a partir da análise do módulo de perda com a temperatura.

O resumo das propriedades térmicas dos polímeros analisados é apresentado na tabela 11 com os dados de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão no primeiro aquecimento (T_{m1}), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão no segundo aquecimento (T_{m2}).

Tabela 11 – Propriedades térmicas do poliuretano e os respectivos híbridos PU-acrílicos.

	Relaxação secundária (°C)	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)
PU Comercial (Lote 2)	-94.0	-42.4	62.2	5.2	52.1
PU-Acrílico C	-87.2	-40.2	57.1	4.4	52.2
PU-Acrílico D	-93.7	-40.9	57.3	0.5	51.3
PU-Acrílico E	-93.1	-39.0	55.9	5.4	51.6

Análises de microscopia ótica durante o resfriamento dos materiais foram realizadas de forma a avaliar a influência no processo de cristalização do poliuretano com a variação da quantidade de polímero acrílico presente no polímero híbrido. As

amostras foram aquecidas a 80°C durante 5 minutos, e então resfriadas até 33°C numa taxa de 33°C por minuto.

O comportamento dos híbridos poliuretano-acrílicos com relação ao poliuretano comercial foram bastante distintos. O poliuretano comercial (Figura 37) iniciou o processo de nucleação (aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de moléculas²⁸) depois de 10 minutos. Os cristalitos vão se formando e são bastante pequenos, não tendo crescimento expressivo com o passar do tempo. Com 20 minutos de isoterma a 33°C a densidade de cristalitos é alta, e o processo de cristalização está praticamente completo.

A amostra PU-Acrílico C (Figura 38) teve um comportamento completamente diferente se comparado ao PU Comercial. O processo de nucleação se iniciou com 4 minutos de isoterma a 33°C, sendo que os poucos núcleos formados tiveram crescimento significativo. Ao final de 20 minutos de isoterma, o perfil cristalino do material se apresentou com a formação de grandes esferulitos. Esse comportamento diferenciado pode ser explicado pela diferença de massa molecular deste híbrido com relação aos outros materiais (A massa molecular ponderal deste material é de 2 a 5 vezes maior que as obtidas no material de origem e nos híbridos com maior teor de polímero acrílico).

O PU-Acrílico D (Figura 39) teve comportamento de cristalização semelhante ao PU Comercial, com nucleação após 10 minutos. No entanto, a taxa de cristalização foi menor. Em 16 minutos, é possível verificar que a densidade de cristalitos é menor que a da PU Comercial e os cristalitos são um pouco maiores. O PU-Acrílico E (Figura 40) se comportou semelhante ao PU-Acrílico D, mas com esferulitos ainda maiores.

O comportamento de cristalização das amostras depende do tipo de polímero envolvido, quantidade de ramificações e massa molecular. Neste caso, temos o poliuretano como polímero semi-cristalino e o polímero acrílico amorfo. Sendo assim, o polímero acrílico influencia na cristalização das amostras, acelerando a nucleação quando estão presentes cadeias de maior tamanho, resultando em grandes esferulitos. Em cadeias menores, o polímero acrílico diminui o número de núcleos formados, tornando mais lento a cristalização total da amostra, mas também aumentando sutilmente o tamanho dos esferulitos formados.

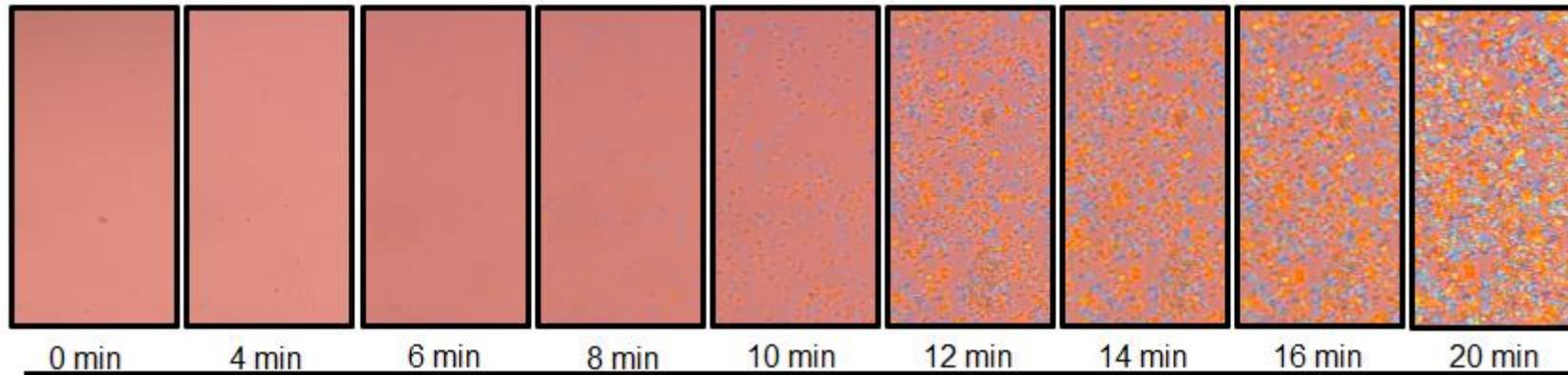


Figura 37 – Cinética de cristalização da amostra de PU Comercial avaliada no microscópio ótico.

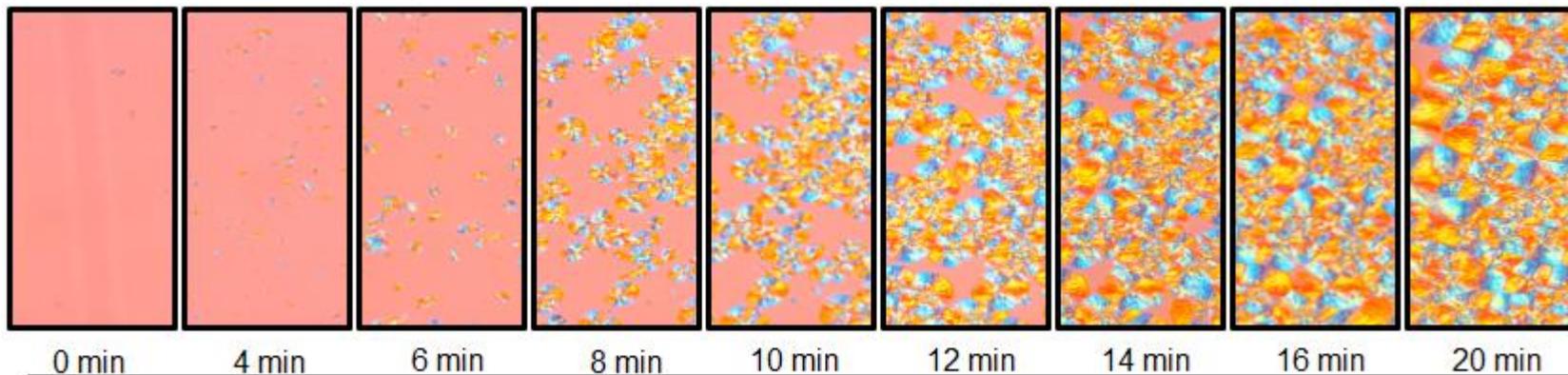


Figura 38 - Cinética de cristalização da amostra de PU-Acrílico C avaliada no microscópio ótico.

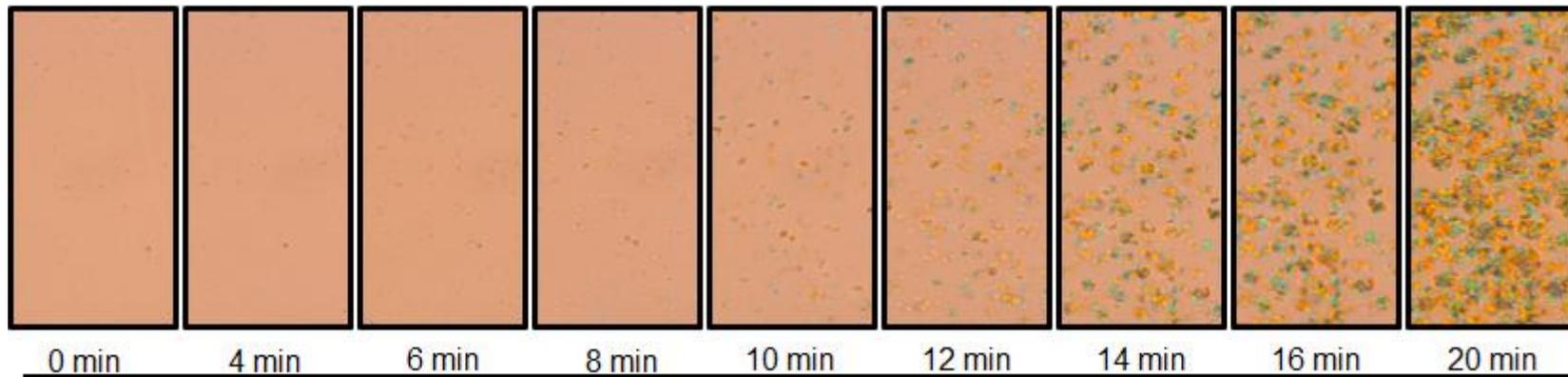


Figura 39 - Cinética de cristalização da amostra de PU-Acrílico D avaliada no microscópio ótico.

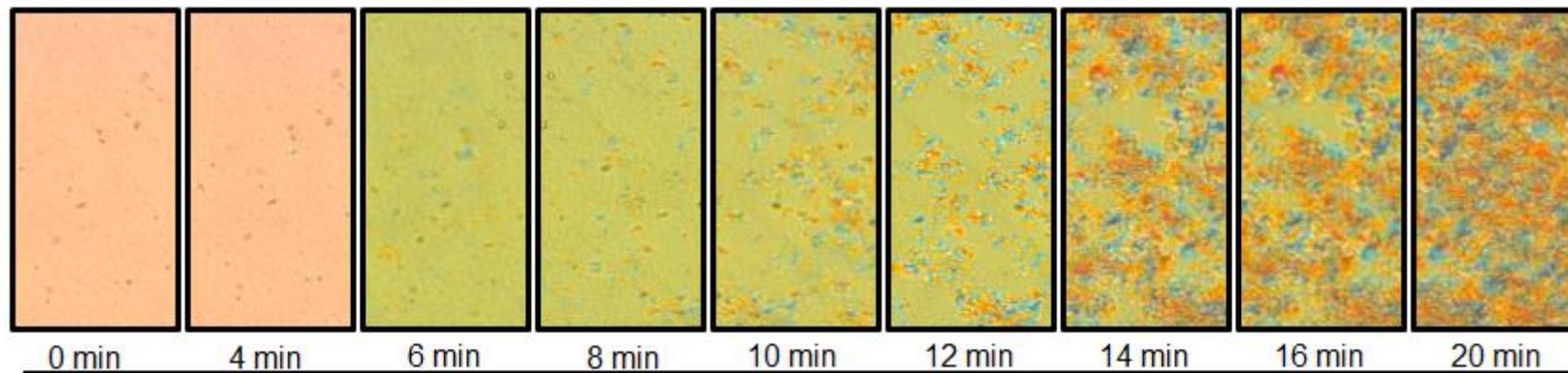


Figura 40 - Cinética de cristalização da amostra de PU-Acrílico E avaliada no microscópio ótico.

A partir da microscopia de força atômica é possível estudar a superfície de polímeros com resolução superior à obtida com microscopia de varredura eletrônica, além de possibilitar a obtenção de outros dados adicionais, dentre eles, a rugosidade a partir da topografia²⁴. No estudo de topografia (Figura 41) é possível verificar o aumento da rugosidade da superfície com o aumento da quantidade mássica de polímero acrílico.

Na imagem de fase obtida por AFM do PU-Acrílico E é possível verificar alguns domínios de núcleos acrílicos, mas é predominante uma distribuição de fases co-contínua na amostra (Figura 41).

Nas imagens de amplitude da microscopia de força atômica é possível verificar a alteração da morfologia dos híbridos com relação ao PU Comercial (Figura 43). No PU comercial as lamelas dos domínios cristalinos são evidentes.

No entanto, a morfologia *core-shell* não pode ser evidenciada. Desta forma, o processo em batelada se mostra como efetivo na produção de híbridos, mas não é adequado para a produção de partículas com morfologia *core-shell* nem para a produção de látex com repetitividade de propriedades.

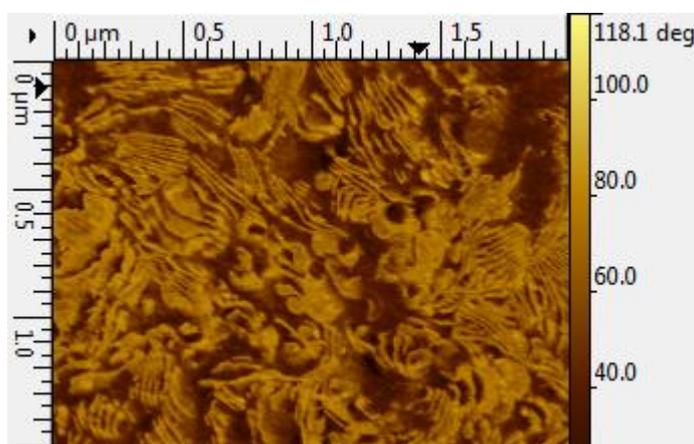


Figura 41 – Imagem de fase obtida por AFM do PU-Acrílico E.

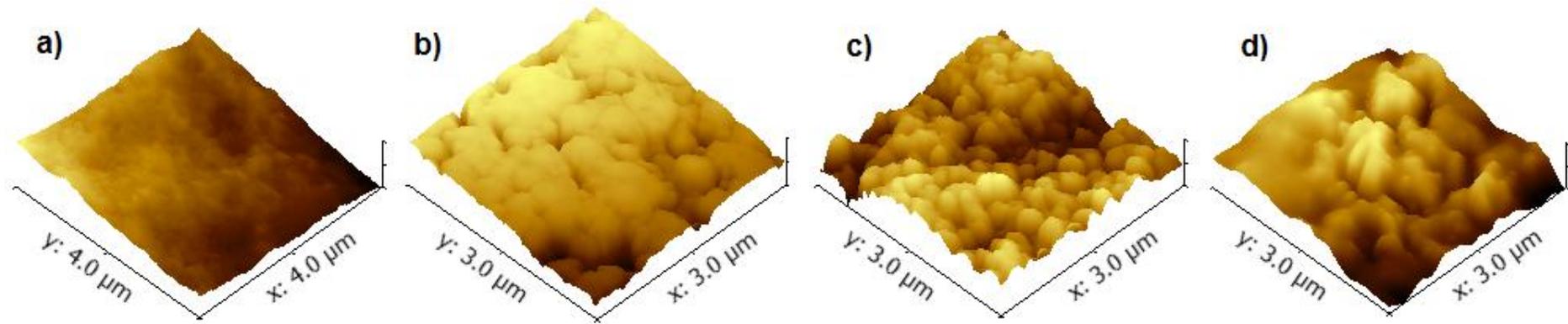


Figura 42 – Avaliação em três dimensões da topografia da superfície das amostras por microscopia de força atômica. a) PU Comercial; b) PU-Acrílico C; c) PU-Acrílico D; d) PU-Acrílico E.

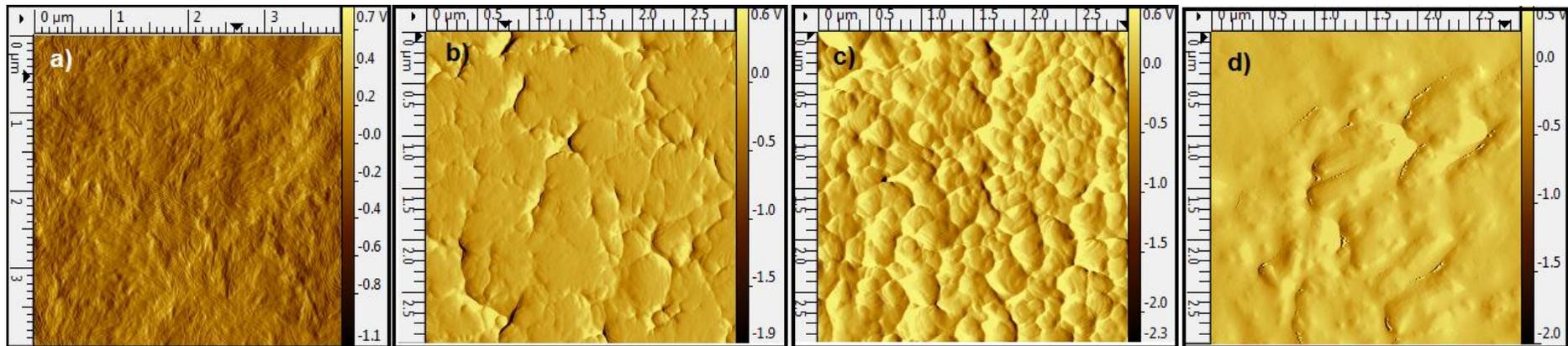


Figura 43 - Avaliação da morfologia na superfície das amostras pela imagem de fase do AFM. a) PU Comercial; b) PU-Acrílico C; c) PU-Acrílico D; d) PU-Acrílico E.

5. CONCLUSÃO

Híbridos poliuretano-acrílicos foram obtidos a partir de uma dispersão de poliuretano aquoso comercial com diferentes concentrações de monômeros acrílicos (3,8%; 26,9%; 11,1%; 20,0% e 30,1%) através de duas estratégias distintas de alimentação. Os materiais, comparados com a dispersão de poliuretano pura, apresentaram morfologia e tamanho de partículas diferentes.

Nas amostras preparadas em processo semi-batelada (3,8 e 26,9%), o diâmetro de partícula aumentou com o aumento da concentração de monômero acrílico, e distribuição monomodal, indicando que não houve nucleação de novas partículas fora das partículas da semente de poliuretano.

As dispersões híbridas e a de poliuretano pura apresentaram potencial Zeta com carga negativa maior que -30mV, sendo consideradas estáveis. Na curva de calorimetria exploratória diferencial foi possível verificar que maiores quantidades de polímero acrílico interferem no domínio cristalino do poliuretano, tornando a fusão e a cristalização mais lentas.

As imagens de AFM e MET evidenciam a formação da morfologia *core-shell* nos híbridos preparados em processo semi-contínuo. Também é possível verificar aumento de rugosidade da superfície com o aumento da concentração de polímero acrílico. O aumento da rugosidade promovido pelos domínios acrílicos refletem a diminuição da dureza e do módulo do material com o aumento de acrílico.

Nas amostras preparadas pelo processo em batelada (11,1; 20,0 e 30,1%) a incorporação foi confirmada pela análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

O diâmetro de partícula aumentou com a polimerização do acrílico, mas não teve crescimento linear com o aumento do teor de polímero acrílico nas amostras PU-Acrílico C e D, sugerindo que outras morfologias que não a *core-shell* podem ter se formado, no caso de ter ocorrido nucleação e crescimento de partículas de acrílico fora das partículas de poliuretano da dispersão de poliuretano utilizada como semente. O potencial Zeta das dispersões demonstrou que as mesmas são estáveis.

Nos experimentos em batelada houve um deslocamento da fusão para temperaturas mais baixas com o acréscimo do acrílico, comportamento este, contrário ao dos experimentos realizados em processo de semi-batelada. A

influência nas transições térmicas é menos acentuada, fato que ocorre pela diferença de morfologia dos materiais, que implica em comportamento térmico distinto no caso onde há maior separação de fase. Duas T_g foram observadas no PU Comercial, provenientes da diferença de mobilidade dos segmentos rígidos e flexíveis do mesmo. Com o aumento da quantidade de acrílico no híbrido, observou-se alargamento do pico da segunda T_g do poliuretano, correspondente a um ganho de mobilidade mais lento na presença de maiores quantidades de polímero acrílico.

No processo em batelada, o controle das propriedades é menos efetivo. Diferentes massas moleculares foram obtidas para as amostras de híbridos. Os polímeros acrílicos apresentaram massas moleculares maiores que o poliuretano, verificando-se que não houve enxertia entre o poliuretano e o acrílico, pois os mesmos foram separados por cromatografia.

Na análise de microscopia ótica é possível avaliar algumas diferenças de comportamento cinético de cristalização. A amostra com 10,1% de acrílico, que possui massa molecular maior que os demais experimentos, apresentaram comportamento distinto do PU Comercial, tendo seu processo de cristalização acelerado, menor quantidade de sítios de nucleação, mas que com o crescimento resultaram em esferulitos maiores que os das demais amostras. Sendo assim, o polímero acrílico influencia na cristalização das amostras, acelerando a nucleação quando estão presentes cadeias de maior tamanho, resultando em grandes esferulitos. Em cadeias menores, o polímero acrílico diminui o número de núcleos formados, tornando mais lento a cristalização total da amostra, mas também aumentando sutilmente o tamanho dos esferulitos formados.

O módulo diminui nos híbridos, acompanhado também pela diminuição da dureza do material. No entanto, pela presença de diferentes morfologias, a diminuição da dureza não é gradual com o aumento de polímero acrílico. A morfologia do material foi avaliada via AFM. Com o aumento de polímero acrílico, a rugosidade da superfície do material também aumenta. É possível verificar que não houve a formação de morfologia *core-shell* nos experimentos realizados em batelada, e sim uma distribuição de fases co-contínua.

No estudo da viabilidade do projeto, foram obtidos alguns resultados preliminares. Foi sintetizado um poliuretano através do método de pré-polímero,

funcionalizado com ligações duplas no final das cadeias poliméricas (reação de um monômero acrílico contendo grupo nucleófilo com grupos NCO). Especificamente o monômero utilizado foi o acrilato de hidróxipropila e o isocianato o IPDI. A dispersão obtida apresentou-se estável e com diâmetro de partícula de 146,6 nm.

Um segundo experimento utilizou-se o HMDI como isocianato, resultando em uma dispersão de poliuretano aquosa estável, com 25,7% de sólidos, pH de 8,92 e diâmetro de partícula de 101,6 nm. O comportamento reológico da dispersão é dilatante, aumentando a viscosidade com o aumento do cisalhamento. O polímero na forma de filme apresentou dureza de 86 Shore A e Tg de 76,64°C. A decomposição térmica do material inicia em 220°C e é totalmente decomposto quando a temperatura de 409°C é atingida. O material possui leve caráter hidrofílico, absorvendo água gradualmente quando imerso. As propriedades mecânicas foram avaliadas por tensão-deformação, sendo a tensão máxima atingida de 21,65 MPa, alongação de 176,5% e o módulo de 202,3 MPa. Foi confirmada a presença das ligações duplas provenientes do monômero acrílico por FTIR.

Outras alternativas de síntese de poliuretanos em dispersão aquosa foram testadas e apresentaram problemas de estabilidade de processo.

A partir do objetivo do trabalho, de avaliar o desenvolvimento da morfologia nos híbridos poliuretano-acrílicos em emulsão, produzidos a partir de uma dispersão de aquosa de poliuretano e monômeros acrílicos, variando a estratégia de alimentação, conclui-se que a estratégia de alimentação semi-batelada é favorável à obtenção de polímeros com morfologia *core-shell*. Em processos de batelada, o controle da polimerização e da morfologia é menor e uma distribuição de fases co-contínua é favorecida.

Como trabalho futuro, sugere-se a avaliação dos sistemas de polimerização propostos utilizando outras estratégias de alimentação, além de análise comparativa de propriedades e características de misturas simples da dispersão de poliuretano aquosa com a emulsão de polímero acrílico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dieterich, D., Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. *Progress in Organic Coatings* **1981**, 9 (3), 281-340.
2. Kim, B. K.; Lee, J. S.; Lee, S. Y., Preparation and properties of water-borne polyurethanes. *Polymer International* 1997, pp 42 (1997) 67-76.
3. Kim, B. K.; Jeong, H. M., Aqueous Dispersion of Polyurethane Anionomers from H12MDI/ IPDI, PCL, BD, and DMPA. *Journal of Applied Polymer Science* 1994, pp 53 (1994) 371-378.
4. Lee, J. C.; Kim, B. K., Basic structure–property behavior of polyurethane cationomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32 (10), 1983-1989.
5. Lakrout, H.; Creton, C.; Ahn, D.; Shull, K. R., Influence of Molecular Features on the Tackiness of Acrylic Polymer Melts. *Macromolecules* **2001**, 34 (21), 7448-7458.
6. Hirose, M.; Zhou, J.; Nagai, K., The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions. *Progress in Organic Coatings* **2000**, 38 (1), 27-34.
7. Dimonie, V.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; Vanderhoff, J. W., Core-shell emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile on polystyrene seed particles. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1984**, 22 (9), 2197-2215.
8. Odian, G., *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons: New Jersey, 2004.
9. Oertel, G., *Polyurethane Handbook*. Hanser/Gardner Publications: Munique, 1994.
10. EPA, International Activities Related to Isocyanates in SPF Products. In *United States Environmental Protection Agency*.
11. Shimizu, H.; Shiraki, H. Polyurethane resin water dispersion and aqueous polyurethane adhesive. US 6,881,788 B2, 2005.
12. Lee, H.-T.; Wu, S.-Y.; Jeng, R.-J., Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and surfaces A* 2006, pp 276 (2006) 176-185.
13. Duan, Y.; Dochniak, M. J.; Stammer, S. Aqueous anionic polyurethane dispersions. EP19940919399, 1998.
14. Lutz, H.; Weitzel, H. P.; Huster, W., 10.27 - Aqueous Emulsion Polymers. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Editors-in-Chief: Krzysztof, M.; Martin, M., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 479-518.
15. Anderson, C. D.; Daniels, E. S.; ebrary Inc, Emulsion polymerisation and latex applications. In *Rapra review reports. Report 160 v. 14, no. 4* [Online] Rapra Technology: Shawbury, U.K, 2003.
<http://site.ebrary.com/lib/academiccompletetitles/home.action>
<http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10236833>.
16. Vilar, W., *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2004.
17. Lee, S.; Rudin, A., Control of Core-Shell Latex Morphology. In *Polymer Latexes*, American Chemical Society: 1992; Vol. 492, pp 234-254.

18. Pérez-Carrillo, L. A.; Puca, M.; Rabelero, M.; Meza, K. E.; Puig, J. E.; Mendizábal, E.; López-Serrano, F.; López, R. G., Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers. *Polymer* **2007**, *48* (5), 1212-1218.
19. Ishizu, K.; Naruse, F.; Saito, R., Preparation of core-shell type polymer microspheres from anionic block copolymers. *Polymer* **1993**, *34* (18), 3929-3933.
20. Luzinov, I.; Pagnouille, C.; Jérôme, R., Ternary polymer blend with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties. *Polymer* **2000**, *41* (19), 7099-7109.
21. Okubo, M.; Izumi, J., Synthesis of micron-sized monodispersed, core-shell composite polymer particles by seeded dispersion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *153* (1-3), 297-304.
22. Hirose, M.; Kadowaki, F.; Zhou, J., The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions. *Progress in Organic Coatings* **1997**, *31* (1-2), 157-169.
23. Lu, Y.; Xia, Y.; Larock, R. C., Surfactant-free core-shell hybrid latexes from soybean oil-based waterborne polyurethanes and poly(styrene-butyl acrylate). *Progress in Organic Coatings* **2011**, *71* (4), 336-342.
24. Canevarolo Júnior, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artiber: São Paulo, 2004.
25. Slayter, H. S.; Slayter, E. M., *Light and Electron Microscopy*. Cambridge University Press: 1992.
26. Monteavaro, L. L.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; Samios, D., Thermal stability of soy-based polyurethanes. *Polímeros* **2005**, *15*, 151-155.
27. Lyklema, H., 3 Electric double layers. In *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, J. J. Lyklema, A. d. K. B. H. B. G. J. F.; Stuart, M. A. C., Eds. Academic Press: 1995; Vol. Volume 2, pp 1-232.
28. Point, J. J.; Janimak, J. J., An evaluation of the theories of regimes of nucleation controlled crystal growth as applied to polymers. *Journal of Crystal Growth* **1993**, *131* (3-4), 501-517.