

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO EM PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO POR INFRAVERMELHO EM FASE LÍQUIDA

Luiz F. B. Ribeiro^{1*}, Odinei H. Gonçalves², Evandro Bona² Ricardo A. F. Machado¹

^{1*} - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Campus de Florianópolis, Florianópolis – SC –
belchior.luizfernando@gmail.com

² – Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Alimentos, Universidade Federal Tecnológica do Paraná –
UFTPR, Campo Mourão - PR

Resumo: Partículas poliméricas com morfologia do tipo casca-núcleo (*core-shell*, em inglês) oferecem vantagens sobre partículas convencionais por modificar a superfície das partículas e melhorar suas propriedades, como resistência química e mecânica. Contudo, torna-se necessário conhecer a composição dessas partículas devido à influência sobre suas propriedades. Neste trabalho, a técnica de espectroscopia no infravermelho em fase líquida foi utilizada para determinar a composição de partículas casca-núcleo compostas por poliestireno (núcleo) e poli(metacrilato de metila) (casca). Os resultados obtidos para as partículas casca-núcleo foram comparadas com dados obtidos por Ressonância Magnética Nuclear de prótons (Gonçalves et al., 2008) apresentando boa concordância.

Palavras-chave: Poliestireno, Poli(metacrilato de metila), Casca-Núcleo, Espectroscopia de Infravermelho, Caracterização.

Core-shell particle composition by liquid phase infrared spectroscopy

Abstract: Polymeric particles with core-shell morphology can offer advantages over conventional particles improving properties like mechanical and chemical resistance. However, particle composition must be known due to its influence on the final properties. In this work liquid phase infrared spectroscopy was used to determine the overall composition of core-shell particles composed by polystyrene (core) and poly(methyl methacrylate) (shell). Results were in agreement with those obtained with H¹ Nuclear Magnetic Resonance data (Gonçalves et al, 2008).

Keywords: Polystyrene, Poly(methyl methacrylate), core-shell, infrared spectroscopy, characterization.

Introdução

O poliestireno expansível (EPS) encontra aplicação como isolamento térmico, acústico e no setor de embalagens. A crescente demanda de mercado impulsiona as pesquisas na tentativa de encontrar soluções para a melhoria de suas propriedades. No caso do EPS, qualquer modificação deve ser feita preferencialmente na etapa de síntese, já que o agente expensor é adicionado durante a polimerização e as peças são moldadas sem etapas de processamento intermediárias. A moldagem de peças com partículas que apresentem morfologia diferenciada pode ser uma estratégia de interesse para o melhoramento de propriedades para o caso do EPS, agregando características de diferentes polímeros.

Partículas com morfologia do tipo casca-núcleo (*core-shell*, em inglês) apresentam características que as tornam promissoras na obtenção de materiais com propriedades diferenciadas. Como exemplo, o perfil de composição ao longo do raio das partículas casca-núcleo influencia, por exemplo, propriedades mecânicas, superficiais e de compatibilidade. A síntese de partículas casca-

núcleo tem sido estudada nas últimas décadas, principalmente em sistemas de polimerização em emulsão [1-8], porém poucos são os trabalhos voltados para a polimerização em suspensão [9-11]. Contudo, o sistema de polimerização determina em larga escala a aplicabilidade do material produzido, característica marcante das sínteses poliméricas. Partículas em emulsão possuem tamanhos da ordem de nanômetros a poucos micrômetros, e não são apropriadas para a produção de EPS. Assim sendo, para que partículas casca-núcleo possam ser utilizadas na obtenção de espumas rígidas expandidas é interessante que estas sejam produzidas via polimerização em suspensão.

Para melhor determinar a aplicabilidade das partículas casca-núcleo é importante conhecer a estrutura final do produto, através de um estudo detalhado da sua composição e morfologia. O estudo da morfologia, ou seja, da forma como a casca e o núcleo das partículas estão dispostos na partícula pode ser realizado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) tanto para partículas obtidas por emulsão quanto por suspensão [5, 7, 10, 12-14]. Em relação à composição das partículas, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido utilizada [10, 11]. Para o caso particular de partículas compostas de PS e PMMA, o uso de espectroscopia de infravermelho seria uma excelente alternativa devido à facilidade de identificação das bandas relativas à carbonila (em cerca de 1740 cm^{-1}) do PMMA. Contudo, a imiscibilidade desses dois polímeros não permite a análise quantitativa devido à dificuldade em obter pastilhas de KBr com composição homogênea em nível microscópico. Essa dificuldade poderia ser eliminada no caso da solubilização da amostra num solvente comum e a posterior medida direta em fase líquida.

Neste trabalho a espectroscopia de infravermelho em fase líquida é apresentada como uma alternativa para análise da composição de partículas casca-núcleo. As partículas usadas no estudo foram produzidas por polimerização em suspensão semeada, utilizando partículas de poliestireno como semente e metacrilato de metila como monômero formador da casca.

Experimental

Materials

Estireno e metacrilato de metila (MMA) foram usados como monômero e peróxido de benzoíla (BPO, Sigma-Aldrich) foi usado como iniciador. Água destilada foi utilizada como fase contínua e poli(pirrolidona vinílica) (PVP K90, 360000 g/mol, Sul Polímeros LTDA) como agente estabilizante. Ácido ascórbico (Sigma-Aldrich) foi usado no preparo do meio contínuo, a fim de evitar a inibição da polimerização pelo oxigênio atmosférico. Sementes de poliestireno (PS) foram obtidas por polimerização em suspensão à 90°C , usando BPO (0,36% em relação à massa de monômero) como iniciador e PVP (1,0% em relação à massa de água) como estabilizante. As

sementes ($M_w = 180.000 \text{ g/mol}$) foram lavadas, secas e peneiradas. As partículas retidas entre peneiras com abertura nominal de $710 \mu\text{m}$ e $1180 \mu\text{m}$ foram utilizadas.

Síntese das partículas casca-núcleo

O procedimento experimental para a síntese das partículas casca-núcleo PS/PMMA foi descrito em detalhes por Gonçalves et al [10]. O sistema reacional utilizado foi um reator de 1 L do tipo batelada encamisado e um agitador mecânico tipo hélice tripla. De forma sucinta, a síntese das partículas casca-núcleo foi realizada por polimerização em suspensão semeada, utilizando partículas de PS como sementes e MMA como o monômero formador da casca. Em todos os experimentos a carga inicial do reator consistiu de água destilada, sementes de PS, PVP e ácido ascórbico. A alimentação do monômero consistiu em metacrilato de metila e BPO adicionados a $0,9 \text{ g/min}$. Três estratégias para a adição do monômero formador da casca foram avaliadas, variando o tempo de contato entre as sementes e o monômero/iniciador antes do início da reação, sendo arbitrariamente definido como o tempo de inchamento. Dessa forma, foram obtidas partículas utilizando tempos de inchamento de 0, 90 e 130 minutos. A formulação utilizada está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação utilizada na síntese das partículas casca-núcleo.

Reagente	Quantidade Utilizada (g)
Água destilada	560,000
Sementes de poliestireno	197,400
Metacrilato de metila	62,000
Ácido ascórbico	0,789
Poli(vinil pirrolidona)	1,980
Peróxido de benzoíla	0,223

Caracterização

A composição das partículas foi realizada em um equipamento de infravermelho (Shimadzu IR Affinity) utilizando um amostrador para fase líquida. Clorofórmio foi utilizado por ser um bom solvente tanto para o poliestireno quanto para o PMMA. A curva de calibração foi obtida dissolvendo PMMA puro nas concentrações de 0,00, 0,33, 0,50, 0,67, 1,00, 1,33, 1,50 e $1,67 \text{ g}_{\text{PMMA}}/\text{g}_{\text{solvente}}$. A área sob o pico na região de 1740 cm^{-1} foi utilizado como referência por ser característico da carbonila do PMMA. A equação representativa da curva de calibração foi obtida por regressão linear dos dados em um software matemático apropriado.

Resultados e Discussão

Curva de calibração

A curva de calibração obtida é apresentada na Fig. 1 e a Eq. 1 mostra a relação entre as variáveis encontradas. A curva apresentou um índice de correlação (r^2) de 0,9952.

$$\text{Área} = 13,352 \times [\text{PMMA}] + 0,663 \quad (1)$$

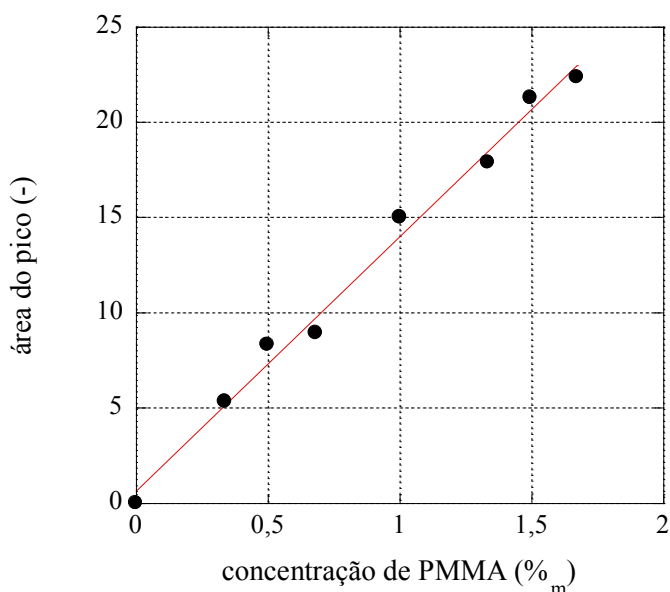


Figura 1 – Curva de calibração para identificação de PMMA em partículas casca-núcleo.

Composição das partículas

Os valores das concentrações de PMMA calculado nas partículas casca-núcleo estão apresentados na Tabela 2. A Fig. 2 mostra a região do espectro relativa à banda de absorção da carbonila presente no PMMA.

Tabela 2 – Formulação utilizada na síntese das partículas casca-núcleo.

Amostra	Tempo de inchamento (min)	Quantidade de PMMA incorporado (% _{massa})
1	0	0,6 ± 0,2
2	90	12,0 ± 1,0
3	130	15,2 ± 0,2

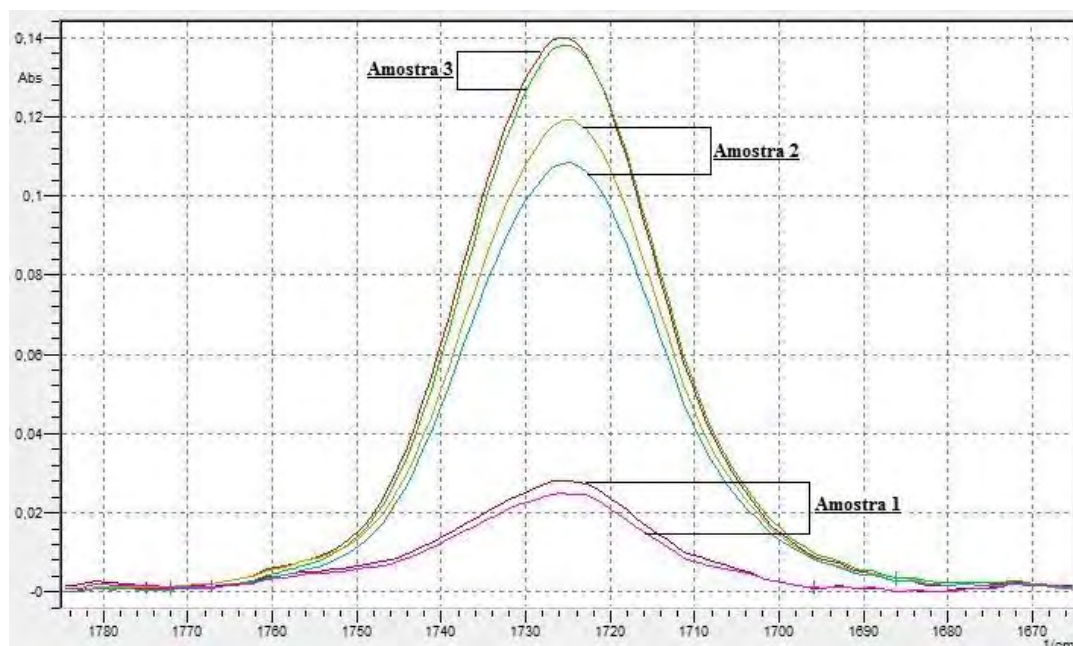


Figura 2 – Espectro de infravermelho para as amostras casca-núcleo com diferentes tempos de inchamento na região de 1740 cm^{-1} .

A análise dos dados permite afirmar que quanto maior foi o tempo de inchamento das sementes maior foi a quantidade de PMMA formando a casca devido à maior entrada do monômero/iniciador nas sementes antes da formação do polímero. Dessa forma, os valores encontrados por espectroscopia de infravermelho seguiram a tendência esperada. Utilizando a técnica de ressonância magnética de próton (H^1 RMN) Gonçalves et al. (2008) [10] sintetizaram partículas casca-núcleo com tempos de inchamento de 0, 90 e 130 minutos obtendo valores de concentração de PMMA de 3, 9 e 23%. Com exceção da amostra com tempo de inchamento de 130 minutos, os resultados mostram uma concordância satisfatória entre as técnicas.

Conclusões

Partículas com morfologia do tipo casca-núcleo produzidas por polimerização em suspensão semeada foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho em fase líquida a fim de determinar sua composição. A técnica foi capaz de detectar variações na composição das partículas causadas por mudanças nos parâmetros experimentais durante a síntese (tempo de inchamento das sementes). A comparação com resultados obtidos por H^1 RMN apresentou boa concordância entre os resultados obtidos pelas duas técnicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. P. Rajatapiti; V. L. Dimonie; M. S. El Aasser; M. S. Vratsanos *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 205–219.
2. L. J. González-Ortiz; J. M. Asua *Macromolecules* **1995**, *28*, 3135–3145.
3. L. J. González-Ortiz; J. M. Asua *Macromolecules* **1996**, *29*, 383–389.
4. L. J. González-Ortiz; J. M. Asua *Macromolecules* **1996**, *29*, 4520-4527.
5. V. Herrera; R. Pirri; J. R. Leiza; J. M. Asua *Macromolecules* **2006**, *39*, 6969–6974.
6. P. Keusch; D. J. Williams *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1973**, *11*, 143–162.
7. D. I. Lee; T. Ishikawa *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 147–154.
8. L. W. Morgan *J. Appl. Polym. Sci.* **1882**, *27*, 2033–2042.
9. M. K. Lenzi; F. M. Silva; E. L. Lima; J. C. Pinto *Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3021-3038.
10. O. H. Gonçalves; J. M. Asua; P. H. H. Araújo; R. A. F. Machado *Macromolecules* **2008**, *41*, 6960–6964.
11. M. D. Besteti, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
12. P. Li; J. Zhu; P. Sunintaboon; F. W. Harris *Langmuir* **2002**, *18*, 8641-8646.
13. J. Jang; H. A. Hyunkyoo *Langmuir* **2002**, *18*, 5613-5618.
14. G. H. Ma; M. Nagi; S. Omi *J. Coll. Int. Sci.* **1999**, *214*, 264-282.