



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

# Síntese de nanopartículas de terpolímeros acrílicos via polimerização em emulsão

Dissertação de Mestrado

Juliete Silva Neves

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.  
Coorientador: Leonardo Fonseca Valadares, DSc.

Brasília, Dezembro de 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

# Síntese de nanopartículas de terpolímeros acrílicos via polimerização em emulsão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Orgânica.

**Juliete Silva Neves**

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.  
Coorientador: Leonardo Fonseca Valadares, DSc.

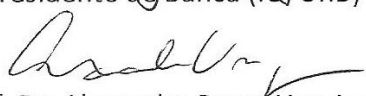
Brasília, Dezembro de 2014



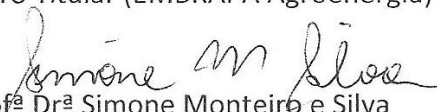
## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Juliete Silva Neves**, matrícula nº **12/0178095**, intitulada "**Síntese de Nanopartículas de Terpolímeros Acrílicos via Polimerização em Emulsão**", apresentada no (a) Auditório Verde do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 5 de dezembro de 2014.

  
Prof. Dr. Fabrício Machado Silva  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

  
Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre  
Membro Titular (IQ/UnB)

  
Dr. Róssano Gambetta  
Membro Titular (EMBRAPA Agroenergia)

  
Prof.ª Dr.ª Simone Monteiro e Silva  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 5 de dezembro de 2014.

*Ao meu pai, Edmar, e à minha mãe, Vania, dedico este trabalho, pelo amor e dedicação que possibilitaram a realização deste sonho.*

## Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Edmar e Vania, por terem me ensinado o quão precioso é o conhecimento, por terem me incentivado e apoiado a percorrer este caminho. Agradeço por me ajudarem a concluir mais uma etapa em minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Fabricio Machado, pelos ensinamentos, pelo incentivo e pela compreensão. Agradeço por ter me apresentado, o que hoje é a minha paixão, a ciência dos polímeros.

Agradeço ao meu coorientador, Leonardo Valadares, pela parceria no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pelos momentos de discursão, pela paciência, e especialmente, por ter me ensinado a enxergar através do mundo microscópico a beleza que existe na ciência.

Agradeço ao professor Alexandre Umpierre e aos meus colegas do LDPQ, Allan, Priscilla e Felipe, por estarem disponíveis em me ajudar, tanto na parte experimental, quanto nas discussões de resultados.

Agradeço ao LAQUIMET, pelo suporte técnico oferecido. Agradeço em especial aos meus colegas Gisele, Haline e Thyago por estarem sempre dispostos a me ajudar quando era preciso, agradeço pela amizade e pelos momentos de descontração.

Agradeço à Andrea e à Ana Clara por me incentivarem ao longo desta caminhada e por estarem sempre a disposição para me ajudar.

Agradeço à minha antiga chefia do IFB – *Campus* São Sebastião, Rodrigo Mendes, Fabricio Fernandes e Luciana Dourado pela compreensão e o apoio que permitiram que este trabalho fosse realizado.

## Resumo

Este trabalho propõe a síntese de terpolímeros obtidos a partir do metacrilato de metila, pivalato de vinila, e um ácido carboxílico (ácido acrílico ou ácido metacrílico e ácidos graxos acrilados, obtidos a partir da modificação de óleo de soja comercial) com possível aplicação como material de proteção do esmalte dentário para prevenção da formação de cáries dentárias. Reações de polimerizações em emulsão realizadas com diferentes concentrações das espécies monoméricas e de iniciador (na faixa entre  $0,13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $2,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  exibiram perfis de conversão típico de reações com incidência do efeito gel durante o intervalo III da polimerização em emulsão. Particularmente nas reações de copolimerização de metacrilato de metila e ácido metacrílico conduzidas com  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador, o polímero formado apresentou características iridescentes, resultante da auto-organização das partículas poliméricas, monodispersas e de morfologia esférica, em uma estrutura ordenada tridimensional, formando macrocristais, que é responsável por efeitos óticos que resultam em mudança da coloração do material. Foi observada também que as propriedades térmicas dos terpolímeros foi melhorada quando o ácido metacrílico faz parte de sua composição, exibindo temperatura de transição vítrea entre  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura de degradação na faixa entre  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando a fração de alimentação do ácido metacrílico variou entre 5% a 25%. Para os materiais poliméricos contendo a mistura de ácidos graxos acrilados com fração de 5% e 10 % foram observadas temperaturas de transição vítreas mais baixas ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente), refletindo a ação plastificante dos ácidos graxos saturados residuais não incorporados às cadeias poliméricas, que conferem uma maior mobilidade das cadeias poliméricas.

## Abstract

This work focuses on the terpolymers synthesis from methyl methacrylate, vinyl pivalate, and a carboxylic acid (acrylic acid or methacrylic acid and acrylated fatty acids, from commercial soybean oil) with possible application as a dental enamel protective material in order to prevent the formation of dental caries. Emulsion polymerizations carried out at different monomeric species and initiator concentrations ranging from  $0.13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  to and  $2.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  exhibited conversion profiles of processes typically characterized by gel effect presence during interval III of classical emulsion polymerization. In the particular case of copolymerization of methyl methacrylate and methacrylic acid performed with  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of initiator, the formed copolymer presented iridescent characteristics, as a result of the self-organization of the monodisperse polymer particles with spherical morphology in a three-dimensional ordered structures, leading to the formation of macrocrystals, which is responsible for optical effects, resulting in changes in the polymeric material coloration. It was observed that the thermal properties of the terpolymers was improved when methacrylic acid was incorporated to the polymer chains, exhibiting glass transition temperature ( $T_g$ ) ranging from  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  and degradation temperature lying in the interval from  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , to a methacrylic acid concentration ranging from 5 % to 25 %. Polymeric materials containing the acrylated fatty acids mixture with at the concentrations of 5% and 10 %, exhibited  $T_g$  values equal to  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. These reduced  $T_g$  values, in comparison to the ones observed for terpolymers based on methyl methacrylate, vinyl pivalate and methacrylic acid, probably reflect the ability of residual saturated fatty acids to act as plasticizer for terpolymer, contributing to the increase of the polymeric chains mobility.

# Sumário

1 – Introdução.....	1
1.1 – Contextualização e formulação do problema.....	1
1.2 – Objetivos.....	2
1.2.1 – Objetivos específicos .....	2
2 – Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 – Polimerização em emulsão.....	2
2.2 – Terpolímeros .....	6
2.3 – Polímeros iridescentes.....	11
2.4 – Resinas Dentárias .....	16
2.4.1 – Materiais de Restauração .....	20
3 – Material e Métodos .....	24
3.1 – Reagentes utilizados .....	24
3.2 – Método .....	25
4 – Técnicas de caracterização.....	29
5 – Resultados e discussões .....	32
5.1 – Preparação e caracterização da mistura de ácidos graxos acrilados derivados do óleo de soja.....	32
5.2 – Reações de polimerização .....	36
5.2.1 – Reação de copolimerização: MMA/AM e MMA/AA .....	36
5.2.2 – Síntese dos materiais poliméricos .....	43
6 – Conclusões e perspectivas.....	76
7 – Referências bibliográficas.....	77



## Lista de abreviações e acrônimos

AA	Ácido acrílico
AGA	Ácido graxo acrilado
AM	Ácido metacrílico
ATC	Modificador de cadeia
CFC	Cúbico de face centrada
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
Dp	Tamanho médio de partícula
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
I	Iniciador
IV	Infravermelho
KPS	Persulfato de potássio
M	Monômero
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Metacrilato de metila
P(MMA-co-AA)	Poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico)
P(MMA-co-AM)	Poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico)
P(MMA-co-PV)	Poli(metacrilato de metila-co-pivalato de vinila)
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAI	Produto de atividade iônica
PAM	Poli(ácido metacrílico)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PPV	Poli(pivalato de vinila)
PV	Pivalato de vinila
$P_1^*$	Primeiro radical polimérico
$P_m^*$	Cadeia polimérica em crescimento
$P_n^*$	Cadeia polimérica em crescimento
$P_{n+1}^*$	Cadeia polimérica em crescimento
R	Radical primário do iniciador
$Q_m$	Cadeia polimérica morta
$Q_{m+n}$	Cadeia polimérica morta
$Q_n$	Cadeia polimérica morta
RMN	Ressonância magnética nuclear

SDS	Dodecil sulfato de sódio
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TA	Terpolímero contendo 35 g de metacrilato de metila, 10 g de ácido metacrílico e 5 g de pivalato de vinila
TB	Terpolímero contendo 35 g de metacrilato de metila, 12,5 g de ácido metacrílico 2,5 g de pivalato de vinila
TC	Terpolímero contendo 35 g de metacrilato de metila, 7,5 g de ácido metacrílico 7,5 g de pivalato de vinila
TD	Terpolímero contendo 35 g de metacrilato de metila, 5 g de ácido metacrílico 10 g de pivalato de vinila
TE	Terpolímero contendo 35 g de metacrilato de metila, 2,5 g de ácido metacrílico 12,5 g de pivalato de vinila
X	Impureza

## Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da polimerização em emulsão. Adaptada de Richey <i>et al.</i> <sup>8</sup> .....	4
Figura 2 - Esquema que representa os intervalos da polimerização em emulsão.....	5
Figura 3 - Imagens das asas da borboleta da espécie <i>Blue morpho</i> , mostrando as microestruturas organizadas. Imagem adaptada de Assis <sup>51</sup> .....	11
Figura 4 - Imagem de um CD mostrando suas microestruturas ordenadas. ....	12
Figura 5 - Esquema que representa a difração da luz branca em um cristal coloidal. Adaptada de Zulian <i>et al.</i> <sup>56</sup> .....	13
Figura 6 - Esquema que mostra a fabricação de filmes iridescentes com e sem o uso de silicone. Adaptada de Fudouzi <sup>65</sup> .....	14
Figura 7 - (a) Esquema da confecção da célula de vidro.(b) Esquema da formação do filme iridescente no interior da célula de vidro. Figura adaptada de Hirai <i>et al.</i> <sup>69</sup> .....	15
Figura 8 - Estrutura dentária de humano mostrando em corte, os diferentes materiais do qual o dente é composto <sup>73</sup> .....	16
Figura 9 - Esquema do processo de desmineralização e remineralização do esmalte dentário.....	18
Figura 10 – Fluxograma das etapas de modificação (saponificação, epoxidação, acrilção) dos ácidos graxos derivados do óleo de soja comercial. ....	26
Figura 11 – Fluxograma das reações de polimerização.....	27
Figura 12 - Espectro de 1H-RMN (a) ácido graxo de soja, (b) ácido graxo epoxidado e (c) ácido graxo acrilado. ....	33
Figura 13 - Fórmula química estrutural dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja (a) ácido oléico, (b) ácido linoléico e (c) ácido linolênico.....	34
Figura 14 - Fórmula química estrutural dos ácidos graxos de soja epoxidados a partir do: (a) ácido oléico, (b) ácido linoléico e (c) ácido linolênico.....	35
Figura 15 - Fórmula química estrutural dos ácidos graxos de soja acrilado após a epoxidação do: (a) ácido oléico, (b) ácido linoléico e (c) ácido linolênico.....	35
Figura 16 - Perfil de conversão da amostra R3, copolímero obtido utilizando 35 g MMA e 15 g de AA, com 0,19 g.L <sup>-1</sup> de KPS.....	36
Figura 17 - Perfil de conversão das amostras R4, R5 e R6, copolímeros obtidos utilizando 35 g de MMA e 15 g de AM com 0,19, 0,25 e 0,5 g.L <sup>-1</sup> de KPS respectivamente. ....	37
Figura 18 - Termograma dos copolímeros R3 (35g de MMA ,15g de AA e 0,19 g.L <sup>-1</sup> de KPS) e R5 (35g de MMA ,15g de AM e 0,25 g.L <sup>-1</sup> de KPS). ....	38
Figura 19 - Filme iridescente formado no fundo do bérquer a partir do látex da amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e 0,5 g.L <sup>-1</sup> de KPS. ....	39
Figura 20 - Sedimento iridescente do látex da amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e 0,5 g.L <sup>-1</sup> de KPS. ....	39
Figura 21 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sedimento iridescente do da amostra amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e 0,5 g.L <sup>-1</sup> de KPS. ....	40
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sedimento iridescente da amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g	

de MMA, 15 g de AM e 0,5 g.L <sup>-1</sup> de KPS, mostrando a organização das partículas poliméricas. ....	41
Figura 23- Imagem de microscopia ótica da amostra R4. ....	42
Figura 24 - Histograma mostrando a distribuição de tamanho de partículas o material polimérico R4 iridescente. (a) Obtidos por MEV. Dp = 169,6 ± 20,32 nm . (b) Obtidos por microscopia ótica Dp= 4,6 ± 1,9 µm. ....	42
Figura 25 - Imagem do poli(ácido metacrílico) obtido utilizando 0,29 g/L de iniciador. ....	43
Figura 26 - Perfil de conversão dos homopolímeros de metacrilato de metila, PMMA2 e PMMA3, com concentrações de iniciador igual a 0,29 g.L <sup>-1</sup> e 0,5 g.L <sup>-1</sup> respectivamente. ....	44
Figura 27 - Perfil de conversão dos homopolímeros de pivalto de vinila, PPV2 e PPV3, com concentrações de iniciador igual a 0,29 e 0,5 g.L <sup>-1</sup> respectivamente. ....	45
Figura 28 - Perfil de conversão dos copolímeros P(MMA-co-PV)3 e P(MMA-co-AM)3utilizando 0,5 g.L <sup>-1</sup> de KPS como iniciador. ....	45
Figura 29 - Perfis de conversão da síntese dos terpolímeros contento na alimentação 35 g de MMA, 10 g de AM e 5 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,29 g.L <sup>-1</sup> para o TA2, 0,50 g.L <sup>-1</sup> para o TA3 e 0,7 g.L <sup>-1</sup> para o TA4. ....	46
Figura 30 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contento 35 g de MMA, 12,5 g de AM e 2,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,50 g.L <sup>-1</sup> para o TB3 e 1,15 g.L <sup>-1</sup> para o TB5. ....	47
Figura 31 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contento 35 g de MMA, 7,5 g de AM e 7,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,29 g.L <sup>-1</sup> para o TC2, 0,50 g.L <sup>-1</sup> para o TC3 e 1,15 g.L <sup>-1</sup> para o TC5. ....	47
Figura 32 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contento 35 g de MMA, 5 g de AM e 10 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,13 g.L <sup>-1</sup> para o TD1, 0,29 g.L <sup>-1</sup> para o TD2, 0,50 g.L <sup>-1</sup> para o TD3 e 0,70 g.L <sup>-1</sup> para o TD4. ....	48
Figura 33 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contento 35 g de MMA, 2,5 g de AM e 12,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,29 g.L <sup>-1</sup> para o TE2 e 0,70 g.L <sup>-1</sup> para o TE4. ....	48
Figura 34 - Perfis de conversão da polimerização dos materiais contento 35 g de MMA, 2,5 g de ácido graxo acrilado e 12,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,5 g.L <sup>-1</sup> para o TAG2_3, 0,70 g.L <sup>-1</sup> para o TAG2_4, 1,3 g.L <sup>-1</sup> para o TAG2_5 e 2,2 g.L <sup>-1</sup> para o TAG2_6 . ....	50
Figura 35 - Perfis de conversão da polimerização dos materiais contento 35 g de MMA, 5 g de ácido graxo acrilado e 10 g de PV com concentrações de iniciador igual a 0,5 g.L <sup>-1</sup> para o TAG5_3 e 2,2 g.L <sup>-1</sup> para o TAG5_6 . ....	50
Figura 36 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos polímeros. (a) TA3 ; (b) TB3 ; (c)TC2; (d) TD2; (e) TE3; (f) PPV2; (g) P(MMA-co-PV); (h) P(PPMA-co-AM) ....	52
Figura 37 - Histograma mostrando a distribuição de tamanho de partículas dos polímeros <b>(a)</b> TA3 (Dp = 70,05 ± 9,8 nm); <b>(b)</b> TB3 (Dp = 101,69 ± 12,50 nm); <b>(c)</b> TC2 (Dp = 64,22 ± 11,39 nm); <b>(d)</b> TD2 (Dp = 58,26 ± 9,69 nm) e <b>(e)</b> TE2 (Dp = 54,11 ± 7,96 nm). ....	53
Figura 38 - Imagem de MEV do material TAG2_6, obtido a partir de 35 g de MMA, 12,5 g PV e 2,5 g do ácido graxo acrilado. ....	54

Figura 39 - Imagem de MEV do material TAG5_6, obtido a partir de 35 g de MMA, 10,0 g PV e 5,0 g do ácido graxo acrilado.....	55
Figura 40 - Termograma dos homopolímeros poli(metacrilato de metila) e poli(pivalato de vinila). ....	57
Figura 41 – (a) Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do pol(imetacrilato de metila) – PMMA2. (b) Aumento do espectro de <sup>1</sup> H-RMN do pol(imetacrilato de metila) – PMMA2 entre 1.4 e 0.6 ppm. O sinal observado em $\delta = 2$ ppm é referente a acetona deuterada, utilizada como solvente. ....	58
Figura 42 - Difratoograma de DRX da amostra PMMA2. ....	59
Figura 43 - DTA do PMMA2 obtido com taxa de aquecimento de 1 °C/min em atmosfera de nitrogênio. ....	60
Figura 44 – Termograma dos copolímeros poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) e poli(metacrilato de metila-co-pivalato de vinila). ....	61
Figura 45 - Termogramas dos terpolímeros com diferentes frações dos monômeros metacrilato de metila, ácido metacrílico e pivalato de vinila. ....	62
Figura 46 – Termogramas dos terpolímeros com diferentes frações dos monômeros metacrilato de metila, ácido graxo acrilado e pivalato de vinila. ....	63
Figura 47 - Curvas termogravimétricas dos homopolímeros poli(metacrilato de metila), poli(pivalato de vinila) e poli(ácido acrílico). ....	64
Figura 48 - Curvas termogravimétricas dos copolímeros poli(metacrilato de metila-co-pivalato de vinila) e poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico). ....	65
Figura 49 - Curvas termogravimétricas dos terpolímeros com diferentes frações de metacrilato de metila, pivalato de vinila e ácido metacrílico. ....	66
Figura 50 - Curva termogravimétrica dos terpolímeros contendo ácido graxo acrilado e dos ácidos graxos sem modificação e epoxidados. ....	67
Figura 51 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do poli(pivalato de vinila) – PPV2. ....	67
Figura 52 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do P(MMA-co-PV)3. ....	68
Figura 53 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do P(MMA-co-AM)3. ....	69
Figura 54 - Fórmula estrutural dos terpolímeros TA3, TB3, TC2, TD2 e TE2 ...	70
Figura 55 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do TA3. ....	71
Figura 56 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do TB3. ....	71
Figura 57 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do TC2. ....	72
Figura 58 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do TD2. ....	72
Figura 59 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do TE2. ....	73
Figura 60 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do (a) P(MMA-co-PV), (b) ácido graxo acrilado e (c) TAG2_6.....	74
Figura 61 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do (a) P(MMA-co-PV), (b) ácido graxo acrilado e (c) TAG5_6.....	75

## Listas de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica em ácidos graxos do óleo de soja de acordo com Espinosa <i>et al.</i> <sup>28</sup> .....	9
Tabela 2 -Condições experimentais das reações de polimerização.....	28
Tabela 3 - Composição do óleo de soja. ....	32
Tabela 4 – Materiais selecionados para caracterização. ....	51
Tabela 5 – Tamanho médio de partícula dos terpolimeros obtida a partir das imagens de MEV. ....	54
Tabela 6 – Diâmetro médio de partícula dos materiais poliméricos obtidos por DLS.....	56
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea dos materiais poliméricos.....	63

## Listas de Esquemas

Esquema 1 – Fórmula química estrutural do dodecil sulfato de sódio. ....	3
Esquema 2 – Mecanismo de iniciação. ....	4
Esquema 3 – Mecanismo de propagação. ....	5
Esquema 4 – Mecanismos de transferência de cadeia (a) Transferência para monômero; (b) Transferência para modificador de cadeia; (c) Transferência para impurezas. ....	6
Esquema 5 – Mecanismos de terminação radicalar (a) Terminação por combinação e cadeias; (b) Terminação por desproporcionamento. ....	6
Esquema 6 – Epoxidação do ácido oléico. Adaptado de Klaas e Warwel <sup>37</sup> . ....	10
Esquema 7 – Fórmulas estruturais químicas do (a) Metacrilato de metila, (b) Ácido acrílico, (c) Ácido metacrílico e (d) Pivalato de vinila. ....	23

# 1 – Introdução

## 1.1 – Contextualização e formulação do problema

Hábitos alimentares e uma higienização bucal deficiente influenciam na saúde bucal e qualidade dos dentes. As placas bacterianas que ficam sobre a superfície dos dentes, devido a má higienização, metabolizam o açúcar ingerido, produzindo ácido lático, que aliado a ingestão de alimentos ácidos baixam o pH do ambiente oral provocando a desmineralização do esmalte dentário.

As resinas poliméricas podem ser utilizadas como materiais de proteção do esmalte dentário, pensando nisso, este trabalho propõe a síntese de terpolímeros a partir de monômeros acrílicos, com possível aplicação como material de proteção do esmalte dentário, de forma a atuar como uma barreira física ao processo de desmineralização, prevenindo o aparecimento de cáries.

Tendo em vista que a natureza química dos monômeros influencia diretamente as propriedades finais do polímero, o monômero utilizado em maior concentração foi o metacrilato de metila, pelo fato de que o poli(metacrilato de metila) apresenta boas propriedades mecânicas e térmicas, com temperatura de transição vítrea elevada, acima de 110 °C, além de ser translúcido, atendendo aos requisitos estéticos necessários para os materiais odontológicos.

O segundo monômero utilizado foi o ácido metacrílico, a presença do grupo ácido na sua estrutura química possibilita a adesão do material ao esmalte dentário, além de que o poli(ácido metacrílico) também apresenta elevada temperatura de transição vítrea, em torno de 228 °C. A temperatura de transição vítrea para os materiais odontológicos é uma propriedade importante, pois é indesejável que estes materiais ganhem mobilidade ao se ingerir alimentos quentes.

Uma importante característica dos materiais odontológicos é apresentarem boas propriedades mecânicas, como resistência ao processo de mastigação, por isso, o pivalato de vinila foi o terceiro monômero escolhido, a



fim de se avaliar a interferência do grupo *terc*-butila nas propriedades mecânicas do material.

Ainda pensando em melhorar as propriedades do material, foram obtidos polímeros substituindo o ácido metacrílico por ácidos graxos acrilados, obtidos a partir da modificação do óleo de soja comercial. A presença de ácidos graxos poli-insaturados, possibilita a formação de ligações cruzadas durante o crescimento da cadeia polimérica, melhorando as propriedades mecânicas do material.

Além da escolha dos monômeros, o processo de polimerização também interfere nas propriedades finais do produto, e por consequência a sua utilização. Por esse motivo, para a obtenção do material foi utilizado o processo de polimerização em emulsão. Esse método possibilita a obtenção de materiais com morfologia esférica e com tamanho nanométrico, além do elevado peso molecular dos polímeros resultantes, ideais para aplicação como filmes de proteção do esmalte dentário.

## 1.2 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de terpolímeros acrílicos, via polimerização em emulsão, a partir da combinação de metacrilato de metila, pivalato de vinila, ácido metacrílico e ácidos graxos acrilados, provenientes do óleo de soja comercial. Visando a obtenção de um material com possíveis aplicações odontológicas.

### 1.2.1 – Objetivos específicos

1. Sintetizar uma mistura de ácidos graxos acrilados (oléico, linoléico e linolênico) a partir do óleo de soja comercial.
2. Sintetizar e caracterizar os materiais poliméricos via processo de polimerização em emulsão: **i)** homopolímeros de metacrilato de metila, pivalato de vinila e ácido metacrílico; **ii)** copolímeros de metacrilato de metila/pivalato de vinila e metacrilato de metila/ácido metacrílico; **iii)** terpolímeros de metacrilato de metila / pivalato de vinila / ácido metacrílico em processo de polimerização em emulsão; **iv)** polímeros de metacrilato de metila / pivalato de vinila / ácidos graxos acrilados.

## 2 – Revisão Bibliográfica

Polímeros são macromoléculas obtidas a partir da formação de ligações covalentes entre moléculas pequenas, chamadas de monômeros. A aplicação final destes materiais depende das suas propriedades físicas e químicas, como distribuição de peso molecular, distribuição de tamanho de partícula, morfologia, composição entre outros. Dessa forma a natureza química dos monômeros influencia nas suas propriedades, sendo, portanto, a escolha dos monômeros é uma etapa importante na arquitetura de novos materiais.<sup>1</sup>

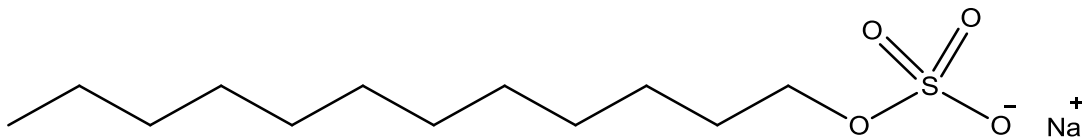
Os processos de polimerização usados na obtenção destes materiais também podem influenciar as suas propriedades finais e, por isso, a sua escolha deve ser feita levando em consideração as propriedades desejadas para o produto final.<sup>1</sup>

### 2.1 – Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo amplamente utilizado pela indústria para a síntese de tintas e vernizes, mas surgiu da necessidade da indústria automobilística produzir borracha sintética durante a Segunda Guerra Mundial.<sup>2</sup>

Em geral, o sistema de polimerização em emulsão é constituído por uma fase orgânica, formada pelos monômeros, e uma fase contínua contendo surfactantes, que confere estabilidade ao sistema, e um iniciador hidrossolúvel. Como geralmente a fase contínua utilizada é a água esse processo de polimerização apresenta algumas vantagens como elevadas taxas de troca térmica e viscosidade do meio reduzida, bem como riscos reduzidos de explosão e intoxicação, além do mais, o processo de polimerização em emulsão possibilita ainda a obtenção de material polimérico com morfologia esférica e com elevadas taxas de reação e massa molar.<sup>3-5</sup>

Os surfactantes, também chamados de emulsificantes ou tensoativos, são moléculas que apresentam uma longa cadeia de carbonos, com natureza hidrofóbica, e uma pequena terminação hidrofílica, apresentando em sua estrutura química dois grupos, que possibilitam a interação tanto com a fase orgânica, quanto com a fase aquosa. O Esquema 1 mostra a fórmula química estrutural dodecil sulfato de sódio (SDS), um surfactante comumente utilizado nas reações de polimerização em emulsão.<sup>4</sup>



Esquema 1 – Fórmula química estrutural do dodecil sulfato de sódio.

Quando a concentração de surfactante no meio atinge a concentração micelar crítica (CMC), é possível observar uma mudança brusca nas propriedades da solução como tensão superficial, pressão osmótica, viscosidade e condutividade elétrica. As moléculas, que até então estavam diluídas separadamente, formam agregados, chamados de micelas, na tentativa de minimizar a energia de interações, de forma que a parte hidrofóbica fica voltada para o interior das micelas e a parte hidrofílica voltada para fora, em contato com a fase aquosa.<sup>1,3,6</sup>

Na polimerização em emulsão é adicionada ao sistema quantidade de surfactante em excesso, acima da CMC, de modo que a formação de micelas no meio seja garantida e o excedente de surfactante estabilize a superfície das gotas micrométricas de monômero, minimizando o efeito de coalescências das mesmas. Quando um iniciador hidrossolúvel é adicionado ao sistema, se decompõem formando radicais que difundem da fase contínua para o interior das micelas inchadas de monômeros, dando início ao processo de polimerização, que é representado na Figura 1.<sup>7</sup>

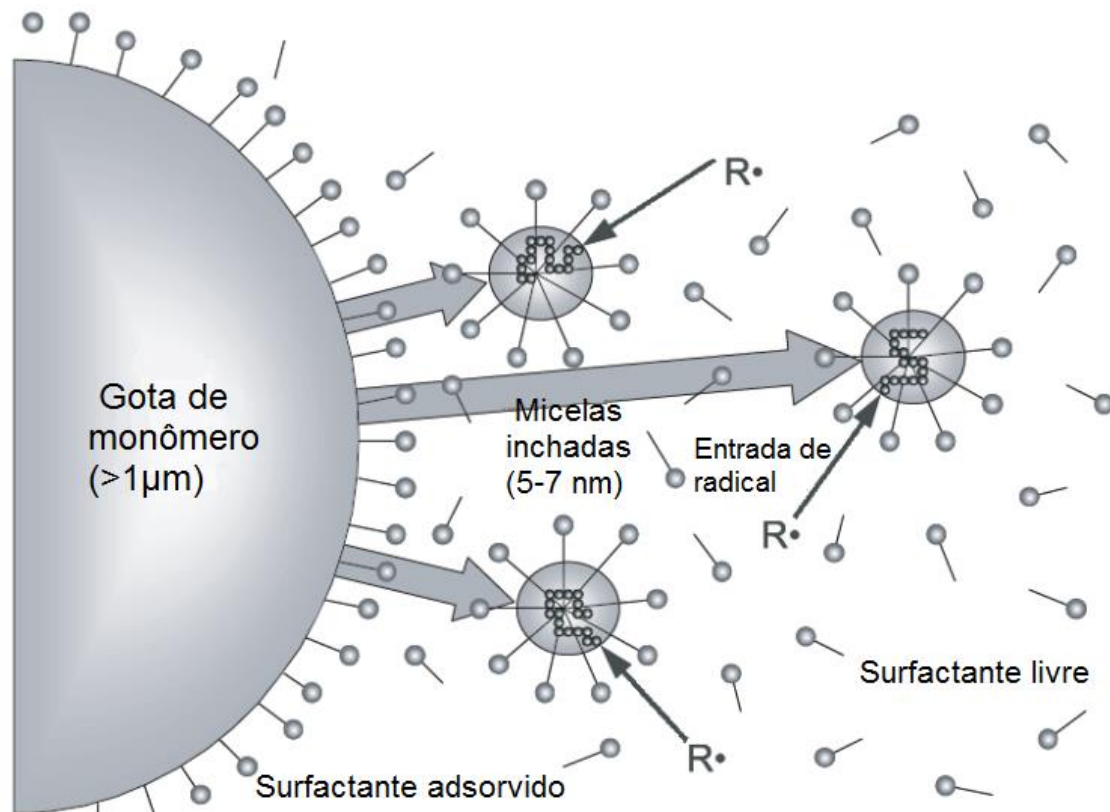
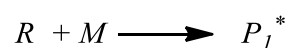
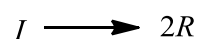


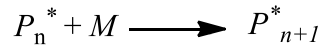
Figura 1 – Representação da polimerização em emulsão. Adaptada de Richey *et al.*<sup>8</sup>.

O processo de polimerização em emulsão pode ser dividido em três intervalos. No Intervalo I ocorre a nucleação, ou seja, a formação das partículas poliméricas. Neste estágio o iniciador hidrossolúvel sofre decomposição na fase contínua, gerando radicais. Estes radicais difundirem para o interior das micelas, que estão preenchidas de monômeros, dando início ao crescimento da cadeia polimérica. Esse tipo de nucleação é chamado de nucleação micelar.<sup>9-11</sup>

No intervalo I são pronunciados os mecanismos de iniciação, representado no Esquema 2, que leva à formação dos radicais primários do iniciador na fase aquosa e dos radicais poliméricos no interior das micelas, e o mecanismo de propagação, representado no Esquema 3, responsável pelo crescimento da cadeia polimérica.<sup>7,11</sup>



Esquema 2 – Mecanismo de iniciação.



Esquema 3 – Mecanismo de propagação.

Como é possível observar na Figura 2, no intervalo I o processo de polimerização em emulsão apresenta elevadas taxas de polimerização e termina com a exaustão do monômero no interior das micelas, que agora recebem o nome de partículas poliméricas.<sup>9-11,7</sup>

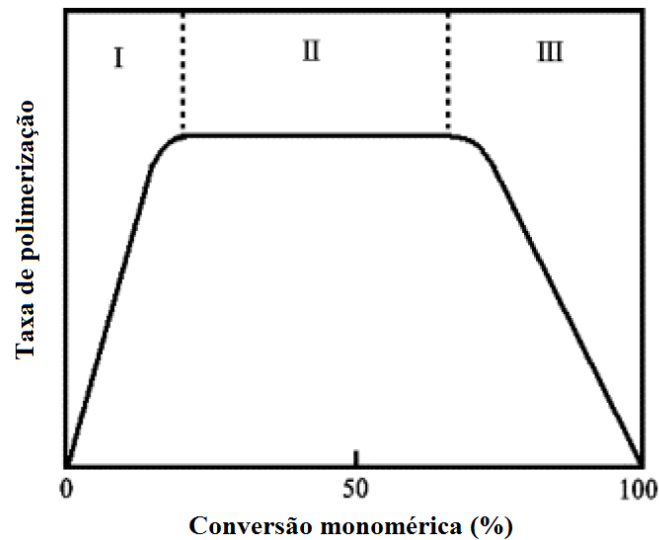
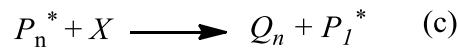
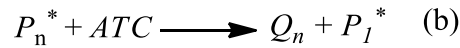


Figura 2 - Esquema que representa os intervalos da polimerização em emulsão.

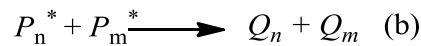
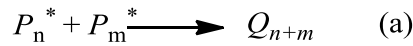
No intervalo II, a taxa de reação se mantém constante, conforme as moléculas de monômero são incorporadas à cadeia polimérica, outras moléculas difundem das gotas de monômero, através da fase contínua, dando sequência à polimerização, até que todas as gotas de monômero sejam consumidas, dando início ao intervalo seguinte.<sup>4,6,12</sup>

No intervalo III, a cadeia polimérica cresce incorporando o monômero residual dissolvido na fase aquosa e presente no interior das partículas. O decréscimo da concentração de monômero livre é responsável pela diminuição da taxa de polimerização, que pode ser observado na Figura 2.<sup>13</sup>

Quando todo o monômero é consumido, então o crescimento da cadeia polimérica cessa. Entretanto, além da exaustão do monômero livre, os mecanismos de transferência de cadeia e terminação radicalar, representados respectivamente nos Esquemas 4 e 5, também são responsáveis por interromper o crescimento da cadeia.<sup>2,7,13</sup>



Esquema 4 – Mecanismos de transferência de cadeia (a) Transferência para monômero; (b) Transferência para modificador de cadeia; (c) Transferência para impurezas.



Esquema 5 – Mecanismos de terminação radicalar (a) Terminação por combinação e cadeias; (b) Terminação por desproporcionamento.

Durante o intervalo III é observado, devido a diminuição da concentração de monômero livre no interior das partículas, que eleva a viscosidade, reduzindo a mobilidade da cadeia polimérica, resulta no que é conhecido como efeito gel.<sup>14</sup>

O efeito gel é responsável pela diminuição da taxa de terminação, favorecendo a existência de mais de um radical por partícula, elevando a taxa de conversão, consideravelmente, durante este intervalo, alterando a cinética do processo de polimerização.<sup>7</sup>

## 2.2 – Terpolímeros

A cadeia polimérica cresce pela adição sucessiva de monômeros cujas estruturas químicas influenciam as propriedades finais do material. De acordo com o número de diferentes tipos de monômeros utilizados na polimerização, o polímero pode ser classificado em homopolímero, copolímero ou terpolímero.<sup>13</sup>

Homopolímeros são aqueles cuja cadeia polimérica é formada por um único tipo de monômero. Nos copolímeros as cadeias poliméricas são formadas a partir de duas espécies monoméricas diferentes, já os terpolímeros, são formados pela incorporação de três monômeros diferentes.<sup>13</sup>

Em alguns casos, um terceiro monômero é adicionado ao sistema em pequena quantidade, geralmente com a intenção de melhorar a estabilidade da

emulsão quando são utilizados monômeros com solubilidades diferentes. Ácidos carboxílicos, como o ácido acrílico e o metacrílico, são hidrofílicos, e durante a polimerização em emulsão, tendem a ficar na superfície das micelas, o que gera certa instabilidade do sistema, dessa forma, costuma-se adicionar metacrilato de metila, um monômero com maior caráter hidrofóbico que incorpora o ácido carboxílico no interior da micela, aumentando a estabilidade.<sup>14,15</sup>

Taenghom *et al.*<sup>16</sup> utilizou o poli(acrilato de butila-co-metacrilato de metil-co-ácido metacrílico), como ligante para fixar pigmentos em tecidos, melhorando a qualidade de impressão. O metacrilato de metila foi incorporado ao sistema com a finalidade de estabilizar o meio reacional. Cengiz *et al.*<sup>17</sup> sintetizou nanofibras de poli(zonil-perfluoroetil-co-metacrilato de metila-co-acrilato de butila), com aplicação na fabricação de curativos, em sistemas de liberação controlada de fármacos e na regeneração de tecidos.

O poli(flúoreto de vinildieno) (PVDF) é um material de elevada resistência química e mecânica, que apresenta considerável estabilidade térmica, sendo muito utilizado na produção de membranas. No entanto, devido a sua característica hidrofóbica é susceptível a incrustação de proteínas e ácidos graxos. Por esse motivo tem-se produzido blendas deste polímero utilizando terpolímeros hidrofílicos, a fim de diminuir a contaminação destas membranas. Wang *et al.*<sup>18</sup> utilizaram um terpolímero obtido a partir do metacrilato de metila, acrilato de butila e poli(metacrilato de oxitileno), e observaram uma melhora na resistência à incrustação, melhorando a capacidade de filtração da membrana, possibilitando a passagem de um maior fluxo de água. Ju *et al.*<sup>19</sup> utilizaram um terpolímero obtido a partir do metacrilato de metila, metacrilato de 2-hidroxietil e ácido acrílico e observaram que a membrana modificada responde a mudança de pH, possibilitando variar o fluxo pela membrana de acordo com o pH da solução de alimentação.

Na literatura é relatado também o uso de terpolímeros como aditivos para melhorar as propriedades de derivados do petróleo. Por exemplo, o petróleo cru extraído no México contém frações pesadas que elevam a viscosidade do material, dificultando o seu transporte e processamento. Por

isto, Castro *et al.*<sup>20</sup> adicionaram ao óleo cru um terpolímero obtido a partir do estireno, n-butil acrilato e acetato de vinila, com o intuito de reduzir a viscosidade e facilitar o transporte, o processamento e o refinamento do mesmo.

O diesel, um derivado do petróleo, é composto por uma mistura de parafinas, naftalenos, alquilbenzenos, difenis, entre outros, que na temperatura ambiente se apresenta de forma homogênea, mas a diminuição da temperatura favorece a solidificação da fração de parafinas, formando uma mistura turva e com elevada viscosidade. Esse efeito não é desejável, pois pode provocar o entupimento tubos de alimentação e filtros, resultando em falhas de funcionamento de motores diesel em países que apresentam baixas temperaturas ao longo do ano. Dessa forma, Heraud *et al.*<sup>21</sup> propuseram a adição de RL 897, um terpolímero obtido a partir de  $\alpha$ -olefina, acrilato de estearila e n-alquil maleimida, e observaram a redução o ponto de fusão do diesel.

Na odontologia, o copolímero de ácido acrílico e ácido itacônico tem sido utilizado como material restaurador, devido a suas propriedades como: fácil adesão ao dente, características anticariogênicas e boas propriedades óticas e térmicas. No entanto, características como: fragilidade e baixa tenacidade reduzem as suas possibilidades de aplicações. Nesse contexto, a literatura apresenta como alternativa, para melhorar as propriedades mecânicas do material, a adição de um terceiro monômero à cadeia polimérica, o n-vinilcaprolactama.<sup>22,23</sup>

Moshaverinia *et al.*<sup>24</sup> obtiveram um terpolímero de ácido acrílico, ácido itacônico e n-vinilcaprolactama, e em seguida adicionaram Fuji IX pó, um pó de vidro comercial, ao material. Os autores puderam observar o aumento da dureza do material.

### **3.2 – Uso de óleos vegetais na síntese de polímeros**

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente leva à procura de rotas alternativas para um desenvolvimento econômico mais sustentável. Sendo assim, a substituição de matéria-prima de origem fóssil por



fontes renováveis, como os óleos vegetais, tem surgido como opção estratégica para o desenvolvimento de materiais renováveis com redução dos impactos ambientais. No entanto, o crescente uso de óleos vegetais na síntese de polímeros, não está ligado apenas a questões ambientais, mas também às propriedades que estes podem conferir aos polímeros, quando incorporados à cadeia polimérica.<sup>25,26</sup>

Os óleos vegetais são predominantemente compostos por triacilglicerídeos, que, por sua vez, são formados por ácidos graxos variados. A composição dos óleos vegetais varia de acordo com a espécie vegetal e região de cultivo, mas geralmente contem ácidos graxos com 14 a 22 carbonos e que apresentam em suas estruturas químicas grupos funcionais, como, por exemplo, duplas ligações, que possibilitam a utilização destes materiais como monômeros nas reações de polimerização.<sup>27</sup>

O óleo de soja, como pode ser observado na Tabela 1, apresenta 84,6% de ácidos graxos insaturados, sendo 23,4% de ácido oléico, 53,2% de ácido linoléico e 7,8% de ácido linolênico, que apresentam uma, duas e três insaturações respectivamente. Essa elevada funcionalidade, possibilita a formação de ligações cruzadas durante o processo de polimerização, influenciando as propriedades finais do polímero.<sup>28-31</sup>

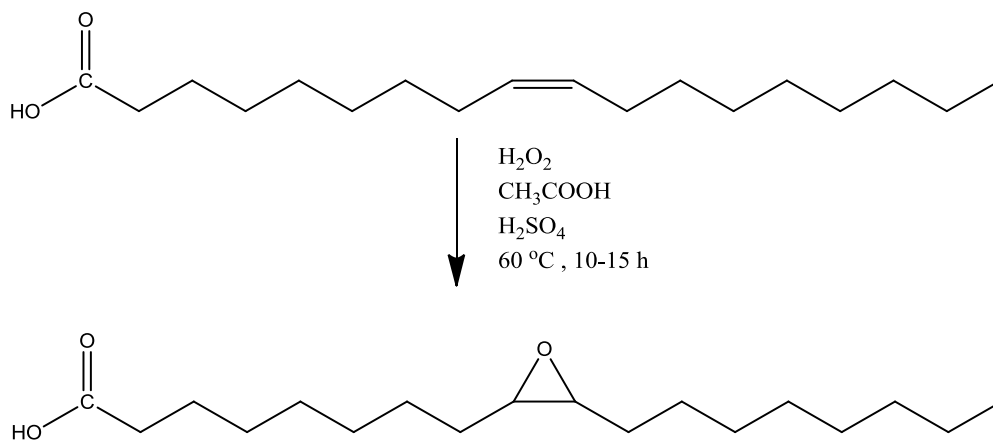
Tabela 1 - Composição típica em ácidos graxos do óleo de soja de acordo com Espinosa *et al.*<sup>28</sup>.

<b>Ácido graxo</b>		<b>% (m/m)</b>
14:0	Mirístico	0,1
16:0	Palmítico	11,0
18:0	Esteárico	4,0
20:0	Araquídico	0,3
<b>Total saturados</b>		<b>15,4</b>
16:1	Palmitoléico	0,1
18:1	Oléico	23,4
18:2	Linoléico	53,2
18:3	Linolênico	7,8
<b>Total insaturado</b>		<b>84,6</b>

No entanto, a reatividade do acilglicerol é limitada, dificultando a síntese de materiais com alta massa molar, dessa forma, a modificação das duplas

ligações, com a introdução de grupos funcionais mais reativos tem sido uma estratégia para facilitar o processo de polimerização.<sup>32,33</sup>

Uma forma de funcionalizar as duplas ligações é a reação de epoxidação, exemplificada no Esquema 6. A reação de epoxidação permite a polimerização pela abertura do anel oxirânico. A epoxidação dos ácidos graxo utilizando um perácido, obtido a partir da reação de um ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, podendo ser catalisada ou não pelo ácido sulfúrico, foi proposta inicialmente por Findley *et al.*<sup>34</sup>, e ainda é uma metodologia utilizada amplamente na literatura.<sup>33,35,36</sup>



Esquema 6 – Epoxidação do ácido oléico. Adaptado de Klaas e Warwel<sup>37</sup>.

Park *et al.*<sup>38</sup> prepararam o óleo de soja epoxidado utilizando ácido acético e peróxido de hidrogênio, com a formação *in-situ* do perácido. Como essa reação é extremamente exotérmica, o peróxido de hidrogênio é adicionado lentamente ao sistema reacional, sendo gotejado nos primeiros 60 min de reação. A reação de epoxidação foi catalisada utilizando Amberlite IR-120 e após 7 h foi alcançada 89% de conversão. Sinadinovic-Fiser *et al.*<sup>39,40</sup> e Jankovic *et al.*<sup>41</sup> utilizaram o mesmo procedimento experimental, mas reduzem o tempo de adição do peróxido de hidrogênio para 30 minutos. Campanella *et al.*<sup>42</sup> também utilizaram esta metodologia, no entanto, substituiriam o ácido acético pelo ácido fórmico e não fizeram uso de catalisador, obtendo 98,49 e 93,35% após 20 horas de reação. Saithai *et al.*<sup>43</sup> obtém o óleo epoxidado a partir da formação *in-situ* do ácido perfórmico, catalisada por ácido sulfúrico. Os óleos vegetais epoxidados, além de serem usados como monômeros, aumentando a reatividade dos grupos funcionais, podem ser utilizados na

composição de lubrificantes, como plastificantes e estabilizantes do PVC e, também, como material de partida para outras etapas de modificação dos óleos.<sup>35,44</sup>

As duplas ligações presentes nos óleos vegetais podem ser convertidas em epóxidos a partir das reações de epoxidação, e em seguida, a abertura deste grupo na presença de ácido acrílico, permite a incorporação de grupo acrílico à estrutura química do óleo. Essa novo grupo torna possível a polimerização por adição entre os monômeros provenientes do óleo vegetal com os monômeros comercialmente utilizados.<sup>27,36,45</sup>

## 2.3 – Polímeros iridescentes

As cores estruturais são resultantes da difração e interferência da luz visível, na superfície de um material de estrutura ordenada. As cores estruturais diferem das cores químicas, que são resultantes da interação da luz com corantes e pigmentos. Esse efeito é responsável, por exemplo, pela coloração das asas de borboletas da espécie *Morpho*. As asas dessa borboleta contêm escamas micrométricas que estão ordenadas de forma regular e, que por sua vez, é formada por microfibras regularmente separadas e organizadas como mostradas na Figura 3. Esta organização difrata a luz visível dando origem ao azul característico deste inseto.<sup>46-51</sup>

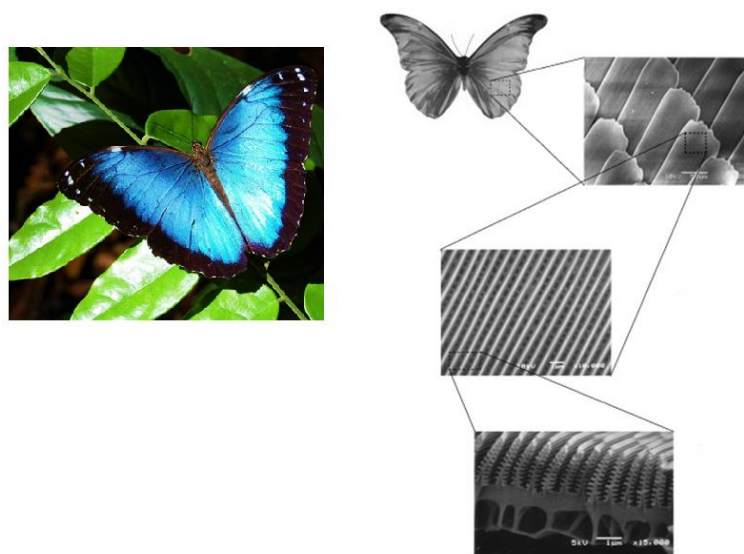


Figura 3 - Imagens das asas da borboleta da espécie *Blue morpho*, mostrando as microestruturas organizadas. Imagem adaptada de Assis<sup>51</sup>.

Quando superfícies ordenadas são iluminadas, atuam como redes de difração, ou seja, refratam a luz em diferentes comprimentos de onda de acordo com a Lei de Bragg (Eq. 1), equação matemática que relaciona a distância entre os planos regulares da estrutura ( $d$ ), com o ângulo de difração ( $\theta$ ) e o comprimento de onda da luz difratada ( $\lambda$ ).<sup>52,53</sup>

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equação 1})$$

Quando a luz incidente é policromática, como por exemplo, a luz branca, ao variar o ângulo de observação é possível visualizar os diferentes comprimentos de onda refratados. Este fenômeno pode ser observado ao inclinarmos a superfície de um CD que, devido à presença de micro ranhuras regularmente espaçadas, mostradas na Figura 4, forma uma rede de difração, responsável pelo efeito óptico observado.

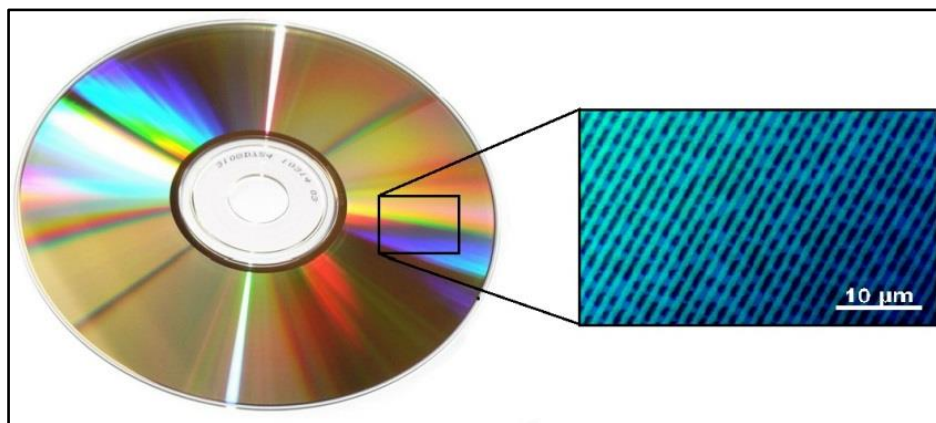


Figura 4 - Imagem de um CD mostrando suas microestruturas ordenadas.

Partículas poliméricas monodispersas, que exibem morfologia esférica podem se auto organizar numa estrutura ordenada tridimensional formando macrocristais, ou também chamados de cristais coloidais. Os planos regulares formados na estrutura cristalina compõem uma rede de difração tridimensional, como mostrado na Figura 5, que segue a Lei de Bragg, difratando a luz em diferentes ângulos e comprimentos de onda, dependendo do tamanho das partículas ordenadas, conferindo iridescência ao material.<sup>54,55</sup>

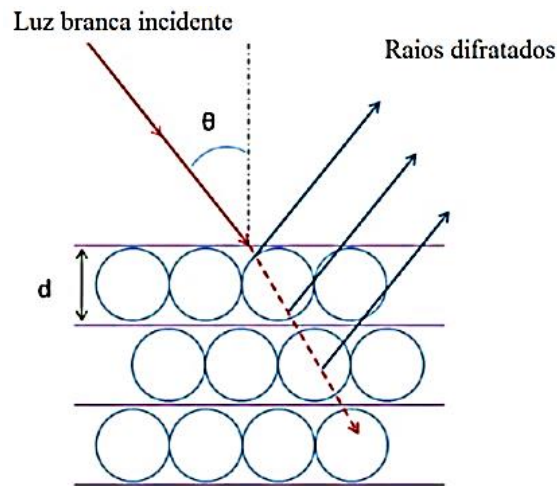


Figura 5 - Esquema que representa a difração da luz branca em um cristal coloidal. Adaptada de Zulian *et al.*<sup>56</sup>.

O efeito da estrutura do cristal coloidal na difração da luz foi observado por Zulian *et al.*<sup>56</sup>, que sintetizou nanopartículas com estrutura casca/núcleo com um núcleo rígido formado por poliestireno e uma casca flexível, formada por poli(ácido metacrílico). Variando a concentração de ácido metacrílico e o pH do meio, os autores obtiveram partículas com tamanhos diferentes e observaram a variação das propriedades óticas do material de acordo com o tamanho das partículas obtidas.

Os cristais coloidais são preparados a partir de nanopartículas poliméricas monodispersas com morfologia esférica, que podem ser sintetizadas por processos de polimerização em emulsão<sup>57</sup> ou em suspensão.<sup>58</sup> Essas partículas podem ser preparadas com uma estrutura casca/núcleo, com uma casca flexível formada por um material elastomérico, como o poli(metacrilato de etila)<sup>59</sup> e o poli(ácido metacrílico)<sup>56</sup>, e um núcleo rígido formado por um termoplástico, com o poliestireno.<sup>53</sup> Uma metodologia frequentemente utilizada é o encapsulamento da nanopartícula de poliestireno com uma camada intermediária de poli(metacrilato de metila), recoberta por poli(acrilato de etila)<sup>55,60-62</sup>. As nanopartículas podem, ainda, ser obtidas a partir de um único monômero, como o estireno<sup>63</sup> e metacrilato de metila.<sup>64</sup>

Após a síntese das nanopartículas, os macrocristais são preparados tradicionalmente pelo processo de sedimentação, cuja ação lenta da gravidade conduz a auto-organização das partículas para uma estrutura macrocristalina

de menor energia. Outro processo simples utilizado é o de evaporação de solvente. A lenta evaporação do solvente promove o confinamento das partículas em um volume reduzido de líquido, que por ação das forças capilares, se auto-organizam.<sup>65,66</sup>

A formação de filmes iridescentes sobre lâminas de vidro, a partir da evaporação do solvente, foi inicialmente proposta por Vanderhoff *et al.*<sup>67</sup> e tem sido utilizada ainda hoje, por ser um método simples e fácil. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a formação de anéis iridescentes, ao invés de filmes uniformes. A taxa de evaporação do solvente nas bordas do coloide é mais acentuada que no centro da gota, levando à formação de um fluxo de material do centro para as extremidades, por ação de forças capilares. O aumento da concentração de partículas nesta região promove a formação de agregados ordenados, resultando em anéis iridescentes. O esquema que mostra este efeito está apresentado na Figura 6.<sup>53,65,68</sup>

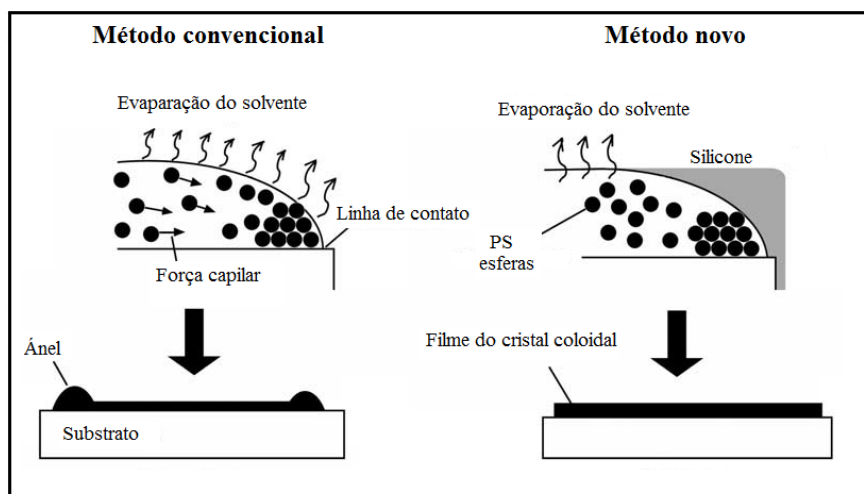


Figura 6 - Esquema que mostra a fabricação de filmes iridescentes com e sem o uso de silicone. Adaptada de Fudouzi<sup>65</sup>.

Com o intuito de minimizar a formação dos anéis e produzir filmes com melhor qualidade, Fudouzi<sup>65</sup> propõe cobrir a linha de contato do líquido coloidal e o substrato com silicone líquido, dessa forma, a taxa de evaporação nas extremidades é reduzida, e o solvente evapora uniformemente por toda extensão do coloide, formando filmes com superfícies uniformes.

Outra derivação do método de evaporação do solvente é utilizada por Hirai *et al.*<sup>69</sup> Os autores utilizam uma célula, formada por duas lâminas de vidro sobrepostas separados por um espaçador. Uma das extremidades desta célula é mergulhada em uma solução contendo as nanopartículas dispersas. Por ação da força capilar, a suspensão flui pelo interior da célula e a evaporação lenta e gradual do solvente na outra extremidade faz as partículas se organizem, formando um macrocristal ( Figura 7).

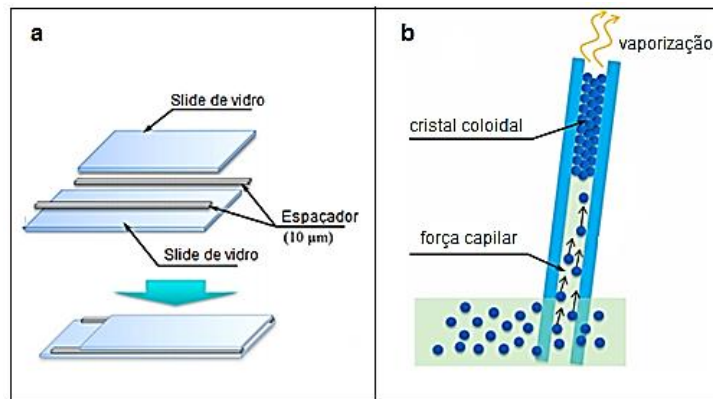


Figura 7 - (a) Esquema da confecção da célula de vidro.(b) Esquema da formação do filme iridescente no interior da célula de vidro. Figura adaptada de Hirai *et al.*<sup>69</sup>.

Os materiais iridescentes podem, também, ser preparados a partir de nanopartículas com estrutura casca/núcleo, como já descrito anteriormente, com um núcleo de poliestireno encapsulado por poli(metacrilato de metila) e recoberto com poli(acrilato de etila). O material passa por um processo de extrusão, combinando elevada pressão e temperatura, a nanopartículas são orientadas de forma a seu auto ordenar em uma estrutura macrocristalina cubica de face centrada.<sup>50,57-59</sup>

Devido às suas propriedades óticas, além da durabilidade e capacidade de transmissão de dados, os materiais iridescentes podem ser utilizados para a fabricação de cristais fotônicos. Estes cristais são capazes de confinar e controlar a passagem de fótons, assim como um semicondutor controla a passagem de elétrons, sendo utilizados na transmissão de informações por caminhos óticos e na confecção de componentes de microchips. Os materiais iridescentes podem ainda ser utilizados na produção de materiais estéticos e decorativos, como, por exemplo, a imitação de minerais opalas naturais na

fabricação de bijuterias, confecção de embalagens, além da fabricação de dispositivos de segurança de cédulas de dinheiro e cartões de crédito.<sup>61,62,70</sup>

## 2.4 – Resinas Dentárias

A saúde bucal e a qualidade dos dentes estão intimamente ligadas aos hábitos alimentares. Muitas vezes acreditamos que a dentição deficiente é um problema que atinge a população moderna e associamos isso às dietas ricas em carboidratos, que influenciam no aparecimento de cáries. Mas na verdade este é um problema que acompanha a humanidade há muito tempo, pois apesar de antigamente as dietas serem ricas em alimentos crus e integrais, estes não eram preparados com tanto cuidado e muitas vezes tinham grãos de areia, cascas e sementes, que devido ao atrito, eram responsáveis pelo desgaste da camada superficial do dente, o esmalte, responsável pela aparência e proteção dos dentes.<sup>71</sup>

O esmalte dentário é um tecido acelular composto aproximadamente de 95% de mineral e 5% de proteínas e água, sua composição e estrutura lhe confere elevada dureza e coloração ligeiramente translúcida. A Figura 8 mostra a estrutura de um dente humano.<sup>72</sup>

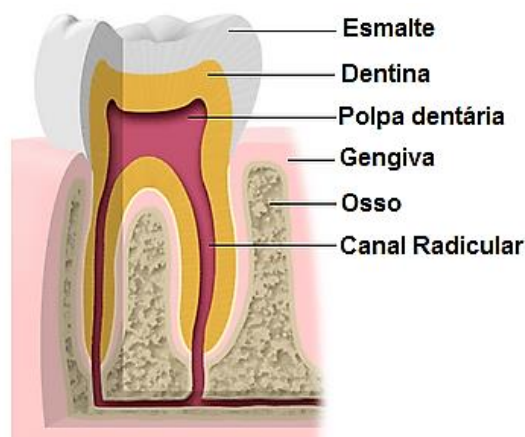


Figura 8 - Estrutura dentária de humano mostrando em corte, os diferentes materiais do qual o dente é composto.<sup>73</sup>

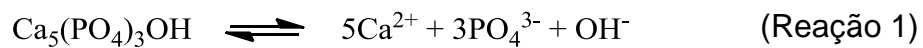
O principal mineral constituinte do esmalte é a hidroxiapatita, cuja fórmula geral é  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Eventualmente os íons de fosfato da estrutura cristalina, podem ser substituídos por íons de carbonato, formando a



carbonatoapatita. Essa substituição provoca distúrbios na estrutura, tornando os cristais mais solúveis. Pode ocorrer também a substituição da hidroxila por fluoretos, formando o mineral fluorapatita, a substituição confere à estrutura cristalina maior estabilidade, que pode ser explicada devido à maior atração eletrostática entre os íons de cálcio e fluoreto quando comparada com a interação do cálcio e a hidroxila. Esta estabilização provoca uma diminuição significativa na solubilidade do mineral.<sup>72,74</sup>

Os cristais de hidroxiapatita que compõem o esmalte dentário estão em equilíbrio químico com o meio bucal, em um constante processo de desmineralização e remineralização. Mas alguns fatores, como variações no pH e a concentração de íons de cálcio e fosfato no ambiente oral, podem alterar este equilíbrio químico, levando ao desgaste do esmalte dentário e ao processo de desmineralização, causando o surgimento de cáries e fraturas no esmalte dentário.<sup>74,75</sup>

A equação de equilíbrio de dissolução da hidroxiapatita pode ser representada pela Reação 1:



Assim, o produto da atividade iônica (PAI) pode ser calculado pela Equação 2:

$$\text{PAI} = [\text{Ca}^{2+}]^5 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^3 \cdot [\text{OH}^-] \quad (\text{Equação 2})$$

No equilíbrio, o produto da atividade iônica é igual à constante de solubilidade da hidroxiapatita. Dessa forma, variações nas concentrações dos íons cálcio e potássio variam o valor do produto da atividade iônica e por consequência deslocam o equilíbrio. Quando este valor for maior que a constante de solubilidade, a concentração de íons de cálcio e fosfato no meio bucal é maior que no esmalte dentário, por isso, a tendência é que ocorra a deposição dos cristais de hidroxiapatita, na tentativa de restabelecer o equilíbrio. No entanto, quando o produto da atividade for menor que a constante, a concentração destes íons no meio é menor que na superfície do

dente e o processo de desmineralização tende a ocorrer provocando o desgaste do esmalte. A Figura 9 apresenta um desenho esquemático dos processos de desmineralização e remineralização.<sup>74</sup>

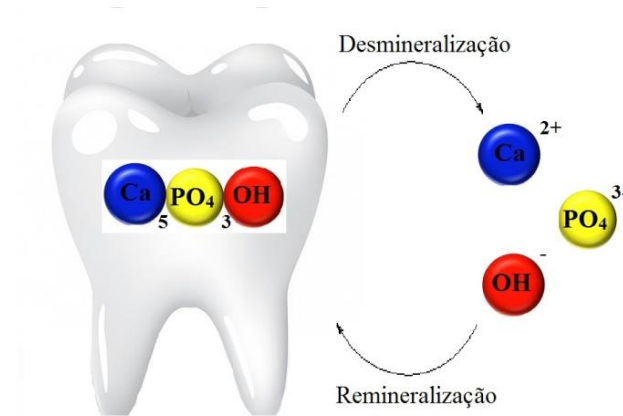


Figura 9 - Esquema do processo de desmineralização e remineralização do esmalte dentário.

Considerando a equação de dissolução da hidroxiapatita, se o pH do meio for elevado pela adição de  $\text{OH}^-$ , o equilíbrio será deslocado no sentido contrário à dissolução, com a deposição do mineral, este processo é denominado remineralização. Mas se o pH for reduzido pela adição de  $\text{H}^+$  ao meio, a tendência é que os íons  $\text{OH}^-$  reajam com os íons de  $\text{H}^+$  formando água e que o equilíbrio seja deslocado no sentido da dissolução do mineral, processo denominado desmineralização. Por esta razão, o pH do ambiente oral influencia de forma direta no processo de desmineralização e remineralização do esmalte.<sup>74,75</sup>

A queda do pH pode ser causada pela má higienização, por dietas ricas em carboidratos e pela ingestão de alimentos ácidos, como por exemplo refrigerantes, frutas cítricas, café entre outros.

A falta de higienização bucal adequada leva à formação de placas bacterianas sobre a superfície do dente. Estes microrganismos metabolizam o carboidrato ingerido, produzindo ácido láctico, que age diretamente na diminuição do pH na cavidade oral, levando a um distúrbio no equilíbrio entre a fase mineral do dente e o ambiente bucal, com o aparecimento de lesões sobre a superfície dos dentes e, conseqüentemente, o surgimento da cárie dentária.<sup>76</sup>

Embora muitos estudos nesta área tenham sido realizados ao longo dos anos, a cárie dentária ainda é uma das doenças bucais mais comuns do mundo, sendo o aperfeiçoamento e desenvolvimentos de novas técnicas de prevenção desta patologia um desafio no avanço científico no campo da odontologia. Medidas preventivas simples, tais como orientações de higiene bucal, controle de dieta, uso de fluoretos e selantes são necessárias e de grande relevância na prevenção de lesões cariosas.<sup>77,78</sup>

A adição de fluoretos a bebidas e a produtos de higiene bucal podem prevenir o processo de desmineralização do esmalte dentário, com consequente prevenção do aparecimento das cáries. Esta ação se deve a dois motivos principais: primeiro, porque substitui o grupo hidroxila do mineral hidroxiapatita, formando a fluorapatita e, depois, porque os fluoretos inibem o metabolismo bacteriano, um dos principais responsáveis pela diminuição do pH do ambiente oral. Este mineral possui constante de solubilidade menor que a hidroxiapatita, sendo mais resistente ao processo de desmineralização.<sup>74,75</sup>

É indiscutível a eficiência do uso do flúor na prevenção de lesões cariosas na superfície do dente, no entanto a sua atuação é benéfica apenas em superfícies lisas. A morfologia irregular, formada por fóssulas e fissuras da superfície oclusal, dificulta a proteção dessa região pelo uso tópico e sistêmico de flúor, além de dificultar a limpeza, facilitando assim, o acúmulo de restos de alimentos e proliferação de bactérias, favorecendo o ataque da cárie. Portanto, como alternativa, a proteção da superfície oclusal ao ataque carioso é feita pelo uso de selantes de fóssulas e fissuras.<sup>79,80</sup>

Selantes são resinas fluidas que apresentam capacidade de escoar pelas fóssulas e fissuras, penetrando nos microporos do esmalte dentário. Após o condicionamento ácido, os selantes são fixados mecanicamente, atuando como barreira física de proteção da superfície oclusal, impedindo o acúmulo de alimentos e a fixação de microrganismos, inibindo assim a ocorrência de cáries.<sup>78,81</sup>

Para que a proteção aconteça de forma eficiente é necessária a adesão efetiva e duradoura destes materiais à estrutura do dente. O mecanismo de

união entre os materiais selantes e o esmalte dentário ocorre por ação de sistemas adesivos, que são compostos por um conjunto de materiais, usados sequencialmente, promovendo a adesão mecânica do material.<sup>82,83</sup>

Primeiramente, é utilizada uma substância condicionante, normalmente o ácido fosfórico. Nessa primeira etapa, o tratamento ácido promove a desmineralização superficial do esmalte, aumentando sua porosidade e criando assim microporosidades. Na segunda etapa, a superfície é tratada com um *primer*, uma substância hidrofílica que torna a superfície mais receptiva à adesão. Por último é aplicado o adesivo, material hidrofóbico, formado por monômeros com baixa viscosidade, que flui para o interior dos microporos, onde são fotopolimerizados, promovendo dessa forma uma adesão micromecânica.<sup>83-85</sup>

Os materiais selantes promovem a proteção do esmalte dentário, como uma barreira física ao ataque cariioso, e também possibilitam uma adesão eficiente entre materiais de restauração e tecidos dentários. Dessa forma, estes materiais são amplamente utilizados no preparo cavitário antes de técnicas de restauração.<sup>86</sup>

#### **2.4.1 – Materiais de Restauração**

Por mais de um século o amálgama de prata e mercúrio tem sido usado como material restaurador, devido às características peculiares como fácil manipulação, resistência ao desgaste, baixo custo, propriedades antibacterianas e capacidade seladora, que justificam o seu uso ao longo do tempo. Contudo, a crescente preocupação da atualidade com a estética e a toxicidade do mercúrio tem levado à procura de novos materiais restauradores.<sup>84,86-88</sup>

A preocupação estética está ligada ao fato de que além de restaurar, o material precisa também imitar os tecidos dentais, reproduzir textura e cor, conferindo à restauração aspectos naturais. Sendo assim, surgiram como alternativa ao uso de amálgamas as resinas compostas.<sup>89</sup>

As resinas compostas devem apresentar propriedades estéticas similares às propriedades dos dentes, precisam ser resistentes ao desgaste, ter boas propriedades mecânicas para suportar a pressão de mastigação e ser quimicamente duráveis e biocompatíveis.<sup>64,90</sup>

É inevitável que, quando colocados em contato com tecidos e fluidos do organismo humano, estes materiais interajam com o ambiente biológico. Neste sentido, espera-se que esta interação não seja destrutiva e assim, não traga prejuízo para o organismo, como toxicidade, reação alérgica e corrosão. Deste modo, estes materiais devem ser inodoros, insípidos, atóxicos, insolúveis na saliva ou em qualquer outro líquido que possa ser levado a boca. Deve também ser impermeável aos fluidos orais para não se tornarem anti-higiênicas.<sup>90</sup>

Com respeito às propriedades mecânicas, é importante que o material de restauração apresente resistência à força de compressão da mastigação, impacto ou desgaste. Ao mesmo tempo devem ser estáveis quanto à mudança de temperatura e carga. A temperatura de transição vítrea deve ser superior à temperatura dos alimentos ou líquidos que possam ser ingeridos.<sup>73,90</sup>

As resinas acrílicas foram os primeiros materiais restauradores poliméricos a serem aplicados e, ao longo do tempo, têm ganhado popularidade de uso como materiais odontológicos por serem de fácil processamento, translúcidas, o que influencia o quesito estético, de baixo custo, além de serem biocompatíveis.

Resinas acrílicas derivadas dos ácidos acrílicos e metacrílicos são comumente usadas como matriz polimérica na síntese de resinas dentárias. Os materiais obtidos destes ácidos apresentam como principais características a dureza e a transparência, que são fundamentais para garantir a estética. No entanto, apresentam alto coeficiente de expansão térmica e alta contração de polimerização, interferindo nas propriedades mecânicas do material.<sup>73,76,90</sup>

O grande desafio para o estudo de materiais odontológicos é o desenvolvimento de um material que seja capaz de atender à necessidade estética e ao mesmo tempo seja capaz de restaurar e proteger o esmalte

dentário. Muitos estudos têm sido realizados, no intuito de avaliar e melhorar as propriedades de resinas. Uma proposta é a adição de carga à matriz polimérica, formando compósitos. A combinação adequada destes materiais – resina e carga – pode levar a formação de um material com propriedades diferenciadas dos materiais separados.<sup>71,73,91</sup>

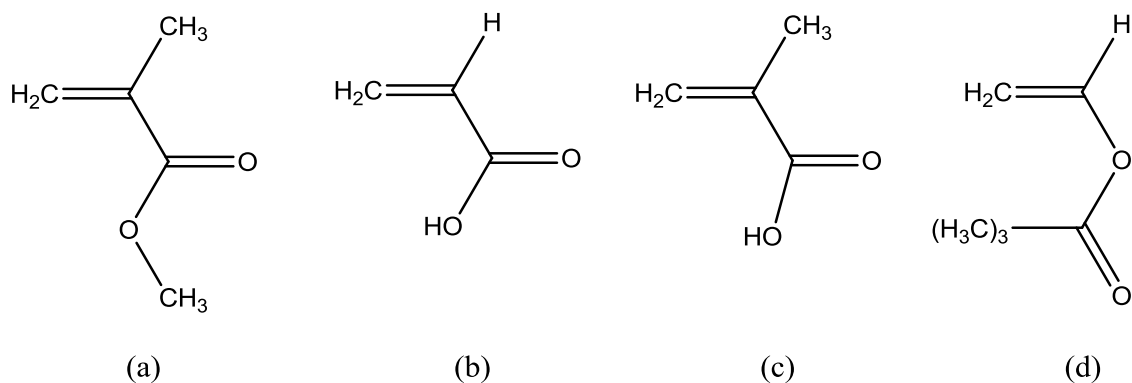
Além de influenciar as propriedades mecânicas, a adição de carga aos materiais de restauração pode também conferir propriedades antibacterianas, atuando na prevenção de cáries. Exemplos típicos de materiais para esta finalidade são as nanopartículas de prata e óxido de zinco. A incorporação de nanopartículas de hidroxiapatita, por exemplo, influencia o processo de remineralização do esmalte dentário, ajudando também no combate à cárie. Outra proposta para elaboração de resinas dentárias consiste no fato das propriedades dos materiais também podem ser modificadas de acordo com a escolha dos monômeros à compor a matriz polimérica.<sup>92</sup>

Neste contexto, os materiais polimérico com aplicação odontológica precisam atender a alguns requisitos tais como: apresentar propriedades estéticas similares ao do esmalte dentário, apresentar temperatura de transição vítrea superior ao dos alimentos e líquidos ingeridos, ser biocompatíveis, ser quimicamente duráveis e apresentar boas propriedades mecânicas.

Sabendo que a estrutura química dos monômeros e o processo de polimerização influenciam diretamente nas propriedades dos materiais poliméricos, o polímero proposto por este trabalho foi obtido via polimerização em emulsão, processo que possibilita a obtenção de partículas poliméricas com morfologia esférica e dimensões nanométricas, o que favorece a formação de filmes finos sobre a superfície do esmalte dentário.

Os monômeros utilizados na síntese do terpolímero proposto foram o metacrilato de metila, cujo polímero apresenta boas propriedades estéticas, térmicas e mecânicas, um ácido carboxílico, em que foram utilizados o ácido acrílico, o ácido metacrílico e uma mistura de ácidos graxos acrilados derivados do óleo de soja. Como terceiro monômero foi utilizado o pivalato de vinila, a fim de se avaliar a sua influencia nas propriedades mecânicas do material final. As

fórmulas estruturais químicas dos monômeros utilizados são apresentadas no Esquema 7.



Esquema 7 – Fórmulas estruturais químicas do (a) Metacrilato de metila, (b) Ácido acrílico, (c) Ácido metacrílico e (d) Pivalato de vinila.

### 3 – Material e Métodos

Nesta seção serão descritos os reagentes e métodos utilizados na parte experimental do trabalho. Em uma primeira etapa foram obtidos os ácidos graxos acrilados a partir do óleo de soja comercial. Em uma segunda etapa foram realizadas as reações de polimerização para obtenção dos homopolímeros de metacrilato de metila, pivalato de vinila e ácido metacrílico, os copolímeros de metacrilato de metila / pivalato de vinila, metacrilato de metila / ácido acrílico, metacrilato de metila / ácido metacrílico, os terpolímeros de metacrilato de metila / pivalato de vinila / ácido metacrílico e os polímeros contendo metacrilato de metila / pivalato de vinila / ácidos graxos acrilados.

#### 3.1 – Reagentes utilizados

##### **Síntese da mistura de ácidos graxos acrilados (AGA)**

Nas reações de modificação do óleo de soja foram utilizados os seguintes reagentes: óleo de soja comercial (LIZA; Brasil), hidróxido de sódio (com pureza de 99%; Vetec; Brasil), ácido clorídrico (com concentração de 38%; Vetec; Brasil), ácido acrílico (com pureza de 99%; AA; Vetec; Brasil), tolueno (com pureza 99%; ECIBRA ; Brasil), peróxido de hidrogênio (com concentração de 30%; Vetec; Brasil), ácido acético (com pureza de 99,7%; Synth; Brasil) e hidroquinona (com pureza de 99%; Vetec; Brasil). Todos os reagentes foram utilizados sem passar por purificação prévia.

##### **Polimerização**

Nas reações de polimerização foram utilizados os seguintes reagentes: Metacrilato de metila (com pureza de 99%; MMA; Sigma-Aldrich; Brasil), ácido metacrílico (com 99% de pureza; AM; Vetec; Brasil), ácido acrílico (com 99% de pureza; AA; Vetec; Brasil), pivalato de vinila (com 99% de pureza; PV; Vetec; Brasil). O dodecil sulfato de sódio (com pureza de 90%; SDS; Reagen; Brasil) foi usado como emulsificante e persulfato de potássio (com pureza de 99%; KPS; Vetec; Brasil) foi usado como iniciador. Todos os reagentes foram utilizados sem passar por purificação prévia.



## 3.2 – Método

### Saponificação

Em um béquer de 2 L de capacidade foram adicionados 400 mL de água destilada e 4,7 mol de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida a 70 °C e sob agitação mecânica, a qual se adicionou 500 g de óleo de soja. A mistura foi mantida sob agitação por 6 horas e em seguida ficou em repouso por 2 horas, a temperatura ambiente, de forma a separar as fases.

Em um béquer de 1 L de capacidade foi preparada 600 mL de solução de ácido clorídrico 2:1 de água. A mistura sob agitação mecânica foi aquecida a 70 °C e adicionado lentamente a fase sólida obtida na etapa anterior.

### Epoxidação dos ácidos graxos

Em um balão de três bocas de 250 mL de capacidade foram adicionados 100 g de ácido graxo obtido a partir da reação de saponificação, 0,42 mol de ácido acético e 0,44 mol de tolueno. O sistema foi aquecido em banho de óleo a 55 °C, sob agitação magnética e refluxo, quando o sistema atingiu a temperatura desejada foram gotejados no meio reacional 0,7 mol de peróxido de hidrogênio durante 1 hora. A reação foi conduzida por 7 horas e então o material foi lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio até pH 7, que foi medido utilizando uma fita indicadora de pH da marca Marcherey-Nagel, e em seguida o material foi seco na linha de vácuo.

### Acrilação dos ácidos graxos epoxidados

Em um balão de 100 mL de capacidade foram adicionados 10 g do ácido graxo epoxidado, 0,14 mol de ácido acrílico e 14 mg de hidroquinona. O sistema foi aquecido em banho de óleo a 100 °C e mantido sob agitação magnética e refluxo por 6 horas e então o material foi lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio até pH 7 e em seguida seco na linha de vácuo.

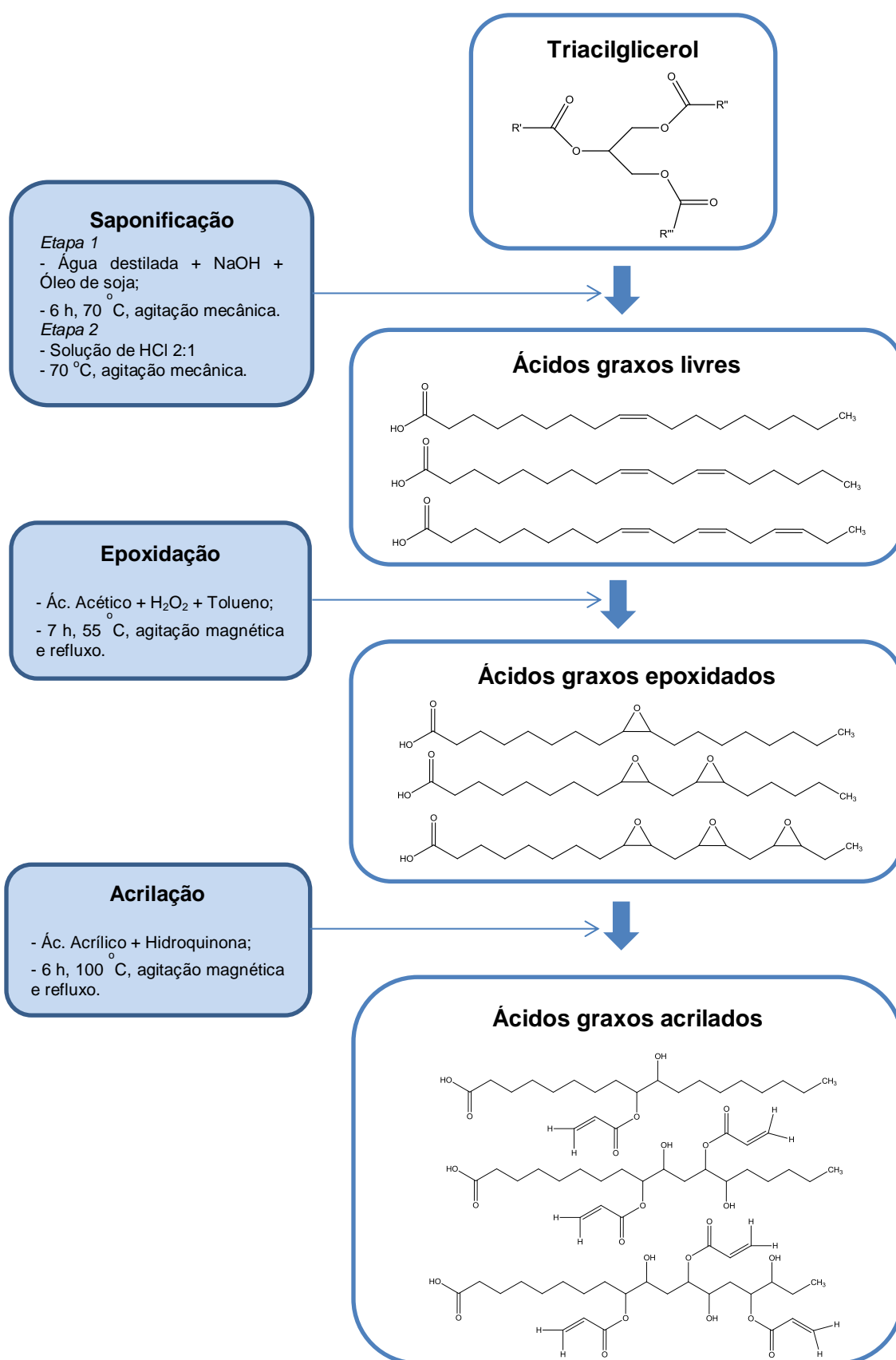


Figura 10 – Fluxograma das etapas de modificação (saponificação, epoxidação, acrilação) dos ácidos graxos derivados do óleo de soja comercial.

## Reação de polimerização

Em um balão de três bocas de 250 mL de capacidade foram adicionados 89 mL de solução de SDS (12 g/L), quantidades variáveis de solução de KPS (6 g/L) (conforme Tabela 2) completando o volume para 115 mL com água destilada. O sistema foi aquecido em banho de óleo a 80 °C, sob agitação magnética e refluxo, quando o sistema atingiu a temperatura desejada, foram adicionados os monômeros conforme indicado na Tabela 2. A mistura foi mantida sob agitação magnética, o suficiente para manter o sistema homogêneo, durante 120 min, então o látex polimérico foi armazenado em frasco de vidro.

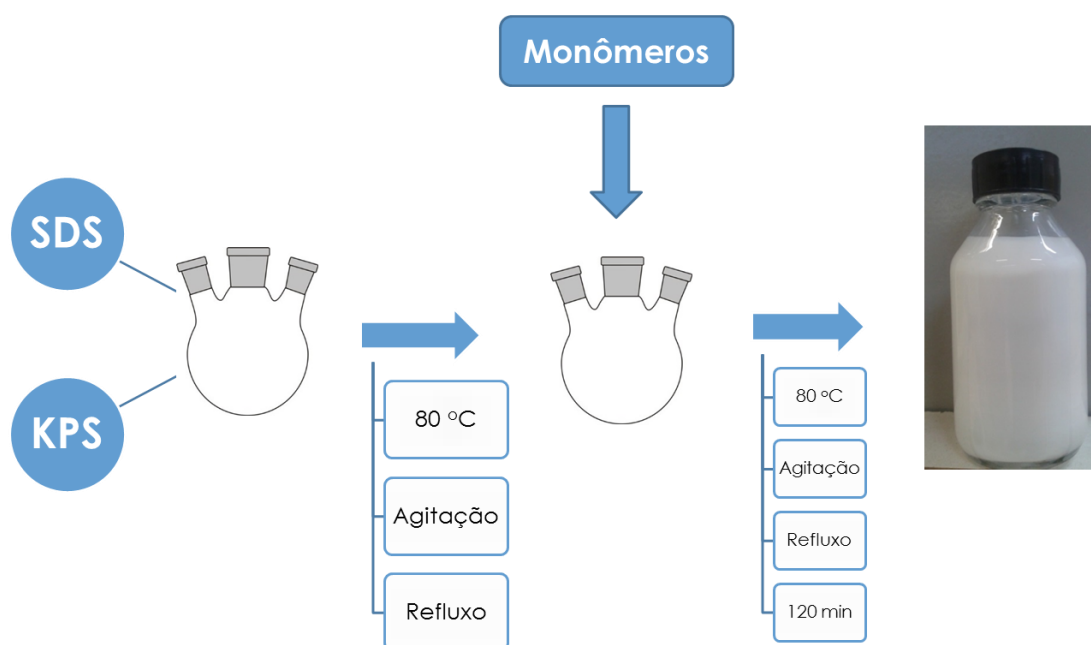


Figura 11 – Fluxograma das reações de polimerização.

Nesta etapa foram obtidos homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e polímeros contendo ácidos graxos acrilados. A fração em massa da fase orgânica se manteve constante em todos os experimentos, correspondendo a 30% da massa total do sistema. No entanto, as frações de cada monômero na alimentação do sistema variaram a fim de se avaliar a relação destas variações com as propriedades do produto formado. As concentrações de iniciador foram variadas entre os experimentos a fim de se obter as melhores condições experimentais para a obtenção do material.

Tabela 2 -Condições experimentais das reações de polimerização.

	Código	Monômeros					Concentração de KPS (g.L <sup>-1</sup> )
		Metacrilato de metila (g)	Ácido acrílico (g)	Ácido metacrílico (g)	Pivalato de vinila (g)	Ácidos graxos acrilados (g)	
Homopolímero	PMMA2	50	-	-	-	-	0,29
	PMMA3	50	-	-	-	-	0,50
	PAM2	-	-	50	-	-	0,29
	PV3	-	-	50	-	-	0,50
	PV2	-	-	-	50	-	0,29
Copolímero	R1	35	15	-	-	-	0,50
	R2	35	15	-	-	-	0,25
	R3	35	15	-	-	-	0,19
	R4	35	-	15	-	-	0,50
	R5	35	-	15	-	-	0,25
	R6	35	-	15	-	-	0,19
	P(MMA-co-AM)3	35	-	15	-	-	0,50
	P(MMA-co-PV)3	35	-	-	15	-	0,50
Terpolímeros	TA2	35	-	10	5	-	0,29
	TA3	35	-	10	5	-	0,50
	TA4	35	-	10	5	-	0,70
	TB3	35	-	12,5	2,5	-	0,50
	TB5	35	-	12,5	2,5	-	1,15
	TC2	35	-	7,5	7,5	-	0,29
	TC3	35	-	7,5	7,5	-	0,50
	TC5	35	-	7,5	7,5	-	1,15
	TD1	35	-	5	10	-	0,13
	TD2	35	-	5	10	-	0,29
	TD3	35	-	5	10	-	0,50
	TD4	35	-	5	10	-	0,70
	TE2	35	-	2,5	12,5	-	0,29
	TE4	35	-	2,5	12,5	-	0,70
Polímeros com AGA	TAG2_3	35	-	-	12,5	2,5	0,50
	TAG2_4	35	-	-	12,5	2,5	0,70
	TAG2_5	35	-	-	12,5	2,5	1,30
	TAG2_6	35	-	-	12,5	2,5	2,20
	TAG5_3	35	-	-	10	5	0,50
	TAG5_7	35	-	-	10	5	2,20

## 4 – Técnicas de caracterização

### Cromatografia em fase gasosa

A composição do óleo de soja utilizado nas etapas de modificação foi determinada por cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo a gás 7890A GC System (Agilent Technologies) com detector de ionização de chama (FID) e injetor automático CombiPAL G6500-CTC (CTC Analytics).

### Calculo de conversão por gravimétrica

Análise gravimétrica foi utilizada para calcular as conversões das reações poliméricas. Nos primeiros 60 min de reação foram retiradas alíquotas a cada 10 min, e nos 60 min restantes, a cada 20 min. As massas foram anotadas antes e depois de serem secas até peso constante em uma estufa a 70 °C e então as conversões calculadas segundo a Equação 3.

$$x = \frac{m_p}{m_a \times f_o} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$x$  = conversão

$m_p$  = massa do polímero seco

$m_a$  = massa da alíquota

$f_o$  = concentração da fase orgânica em relação à fase aquosa

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia e organização das partículas poliméricas obtidas. As amostras foram fixadas sobre os *stubs* (suportes) utilizando uma fita de carbono e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro. As análises, então, foram feitas em equipamento da JEOL, modelo JSM-7001F operando em uma voltagem de aceleração de 15 keV.

## **Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As amostras foram preparadas por diluição e deposição em tela de microscopia de níquel coberta com formvar, as amostras foram então analisadas em equipamento da Zeiss, modelo TEM-109 a 80 kV no modo de campo claro.

## **Microscopia de luz**

As amostras do látex polimérico foram colocadas sobre lâminas de microscopia e cobertas com lamínula. As análises foram realizadas em um microscópio ótico trinocular da Zeiss, modelo Axio Imager.A2 utilizando o software Axio Vision (release 4.8.2).

## **Tamanho médio de partícula**

A distribuição de tamanho de partícula foi determinada medindo o diâmetro de mais de 400 partículas (número suficiente para garantir a DTP estatisticamente representativa), a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de luz e por espalhamento de luz dinâmico (DLS) utilizando o equipamento Brookhaven ZetaPals. As medidas foram realizadas através da dispersão direta de 2 gotas de látex em aproximadamente 3 mL de água.

## **Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando um calorímetro Shimadzu DSC-60, em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL/min. As panelas de alumínio foram preparadas utilizando entre 7 e 8 mg de amostra. As análises seguiram o mesmo perfil, com taxas de aquecimento constantes (10 ° C/ min) e duas rampas de aquecimento (-50 °C a 200 °C). Os dados obtidos a partir da segunda rampa de aquecimento foram utilizados para determinar a temperatura de transição vítrea.

## Termogravimetria

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada por análise termogravimétrica, utilizando o equipamento da Shimadzu, modelo Tg-60H. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina, contendo aproximadamente 8,0 mg de amostra. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 30 mL/min, com aquecimento, de 25 °C a 800 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

## Difratometria de raios X (DRX)

O difratograma do material polimérico foi obtido em um difratômetro de pó Bruker, modelo D8 FOCUS X-ray, com radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$  a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de 0,5 °/min e os valores de  $2\theta$  foram analisados na região de 2° a 80° com um incremento de 0,05°.

## Ressonância Nuclear Magnética (RMN)

A formação dos ácidos graxos das etapas de modificação do óleo de soja foi acompanhada utilizando o equipamento de RMN (Varian Mercury Plus M300 MHz, Varian Instruments) equipado com uma sonda de 54 mm, operando a 300 MHz. Cerca de 10 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio deuterado e os espectros foram adquiridos a 25 °C, utilizando TMS ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ) como padrão interno.

Para aquisição dos espectros dos polímeros obtidos foi utilizado o equipamento de RMN (Bucker 600 Ascend) equipado com uma sonda de 5 mm, operando a 600 MHz. Cerca de 30 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de solvente deuterado e os espectros foram adquiridos a 25 °C, utilizando TMS ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ) como padrão interno.

Para o PMMA2, TA3, TB3, TC2, TD2 TE2 foi utilizado acetona deuterada como solvente, pois a solubilidade destes materiais em clorofórmio é baixa. Para o PPV2, TAG2\_6 e TAG5\_6 foi utilizado clorofórmio deuterado como solvente.

## 5 – Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no preparo e caracterização dos monômeros derivados do óleo de soja e também dos materiais poliméricos sintetizados neste trabalho.

### 5.1 – Preparação e caracterização da mistura de ácidos graxos acrilados derivados do óleo de soja

A mistura de ácidos graxos insaturados (oleico, linoleico e linolênico) acrilados foi obtida a partir do óleo de soja comercial. Inicialmente o óleo passou por um processo de saponificação utilizando hidróxido de sódio e em seguida acidificado com ácido clorídrico, a fim de obter ácidos graxos livres. Em seguida o óleo foi epoxidado utilizando ácido acético e peróxido de hidrogênio. Depois de purificado o óleo epoxidado foi acrilado utilizando ácido acrílico. Ao final de cada etapa o produto foi caracterizado por  $^1\text{H-RMN}$  a fim de avaliar se o produto estava sendo formado.

#### Determinação da composição do óleo de soja

A composição do óleo de soja obtida a partir de análise de HPLC apresentada na Tabela 3. Os resultados mostram que o óleo de soja utilizado é composto de aproximadamente 83% de ácidos graxos insaturados, o que possibilitou a incorporação de um grupo acrílico à molécula do ácido graxo, um grupo reativo que possibilitou a utilização dos ácidos graxos modificados como monômeros nas reações de polimerização.

Tabela 3 - Composição do óleo de soja.

<b>Ácido graxo</b>		<b>% (m/m)</b>
16:0	Palmítico	11,3
18:0	Esteárico	3,7
20:0	Araquídico	0,7
22:0	Behenico	0,43
24:0	Lignocérico	0,15
<b>Total saturados</b>		<b>16,28</b>
18:1	Oléico	21,80
18:2	Linoléico	54,56
18:3	Linolênico	6,15
20:1	Ecosanóico	0,2
<b>Total insaturado</b>		<b>82,71</b>



## Ressonância magnética nuclear – RMN

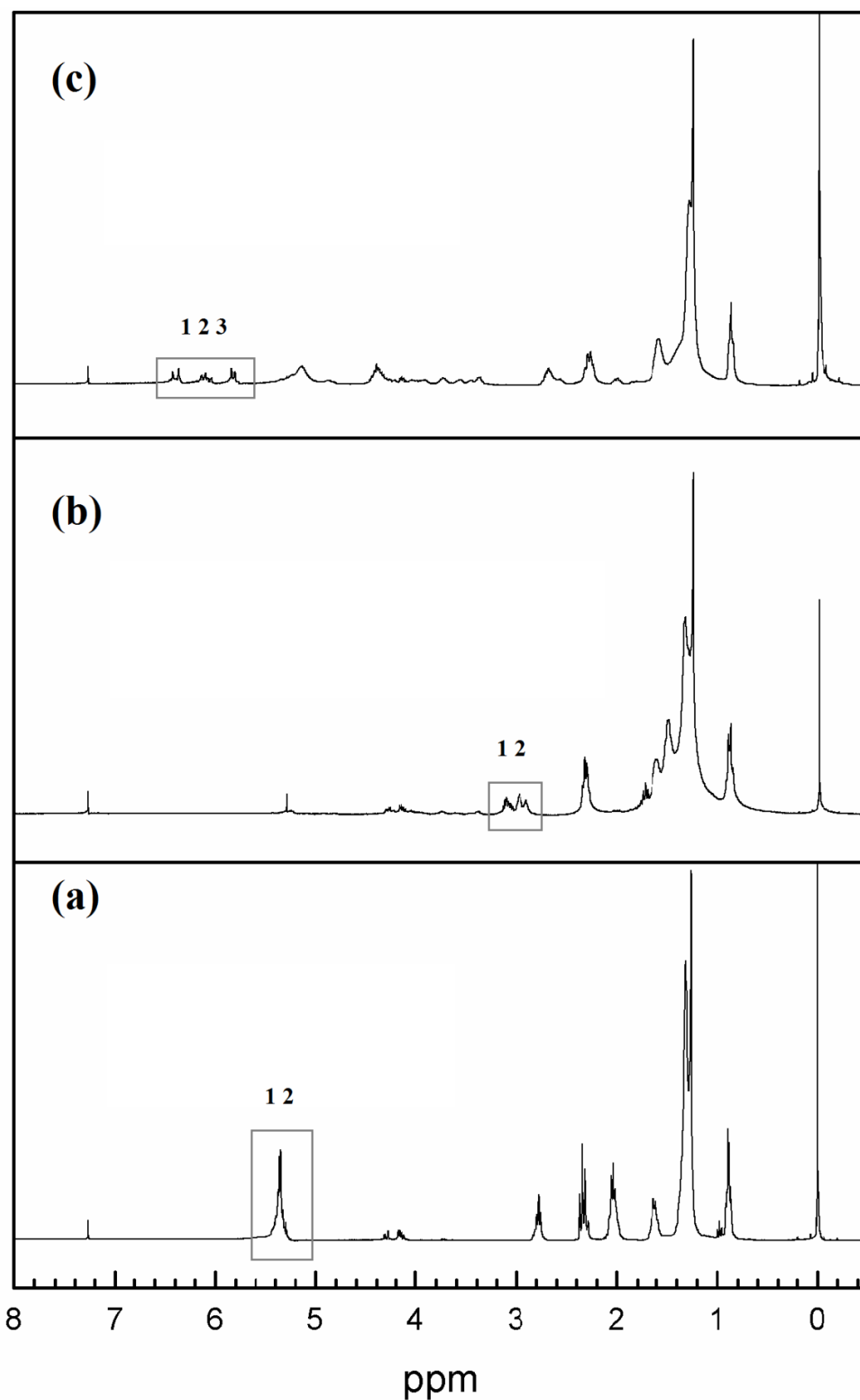


Figura 12 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN (a) ácido graxo de soja, (b) ácido graxo epoxidado e (c) ácido graxo acrilado.

A Figura 12 apresenta o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN da mistura de ácidos graxos do óleo de soja e os produtos das etapas de modificação, epoxidação e acriliação. No espectro do ácido graxo, Figura 12a, foi observado sinais em  $\delta = 5,3$  ppm e  $\delta = 2$  ppm, característicos de hidrogênios ligados a carbonos insaturados ( $\text{H}_1$  e  $\text{H}_2$ , Figura 13), confirmando a presença de duplas ligações na estrutura química dos ácidos graxos, cujas fórmulas estruturais químicas estão representadas na Figura 13.

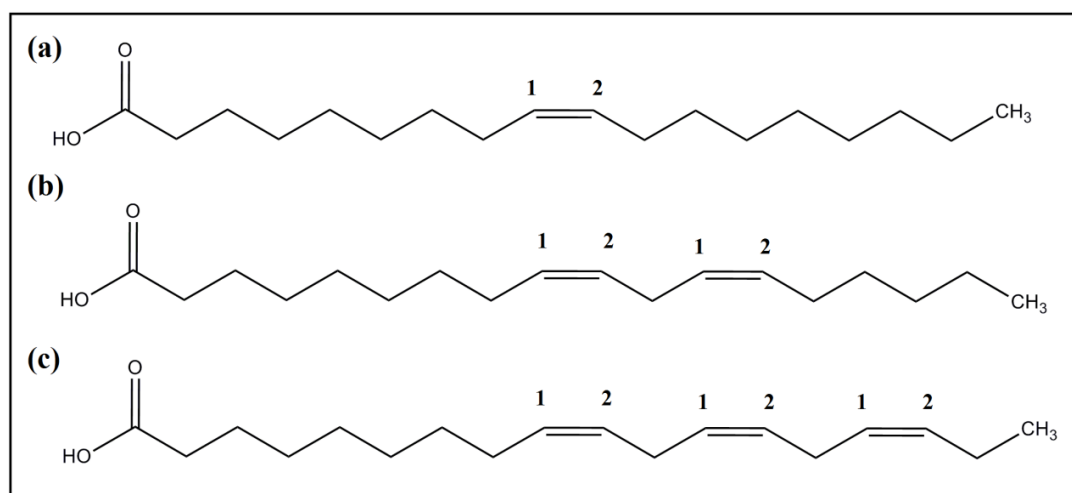


Figura 13 - Fórmula química estrutural dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja (a) ácido oléico, (b) ácido linoléico e (c) ácido linolênico.

Após a etapa de epoxidação foi observado a redução da intensidade deste sinal, com o surgimento de dois sinais em  $\delta = 3,1$  ppm e  $\delta = 2,9$  ppm, característicos de hidrogênios ligados ao carbono do anel epóxido ( $\text{H}_1$  e  $\text{H}_2$ , Figura 14). No entanto, a presença de sinais com  $\delta = 5,3$  ppm e  $\delta = 2$  ppm indica que a conversão da reação de epoxidação não foi completa, permanecendo ainda uma fração do ácido graxo não epoxidado no meio. As fórmulas estruturais químicas dos óleos epoxidados estão representadas na Figura 14.

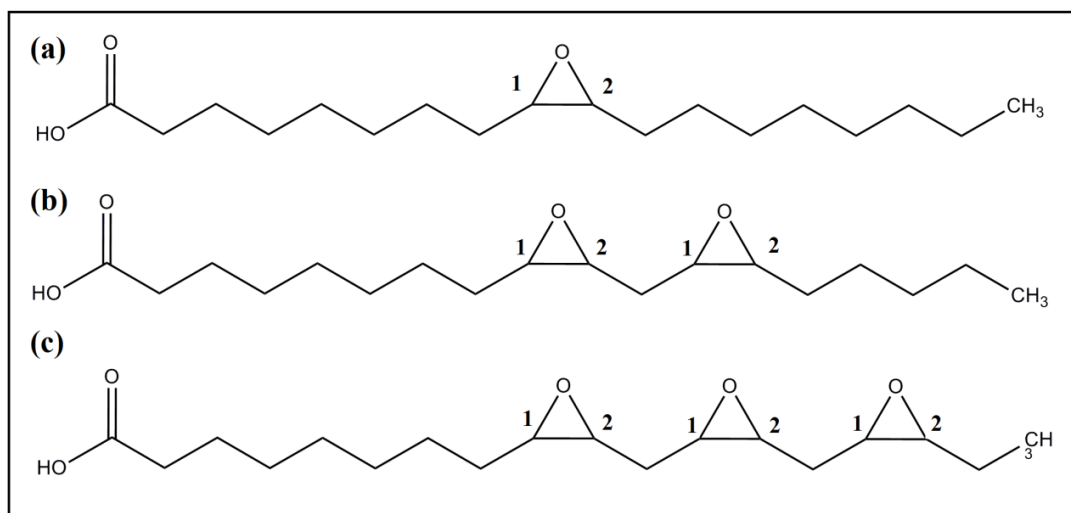


Figura 14 - Fórmula química estrutural dos ácidos graxos de soja epoxidados a partir do: (a) ácido oléico, (b) ácido linoléico e (c) ácido linolênico.

Após a etapa de acilação do óleo vegetal foi observado o desaparecimento destes sinais e o surgimento de sinais em  $\delta = 6,4$  ppm  $\delta = 6,1$  ppm e  $\delta = 5,8$  ppm ( $H_1$ ,  $H_2$  e  $H_3$ , Figura 15) confirmando a formação do ácido graxo acrilado. As fórmulas estruturais químicas dos óleos acrilados estão representadas na Figura 15.

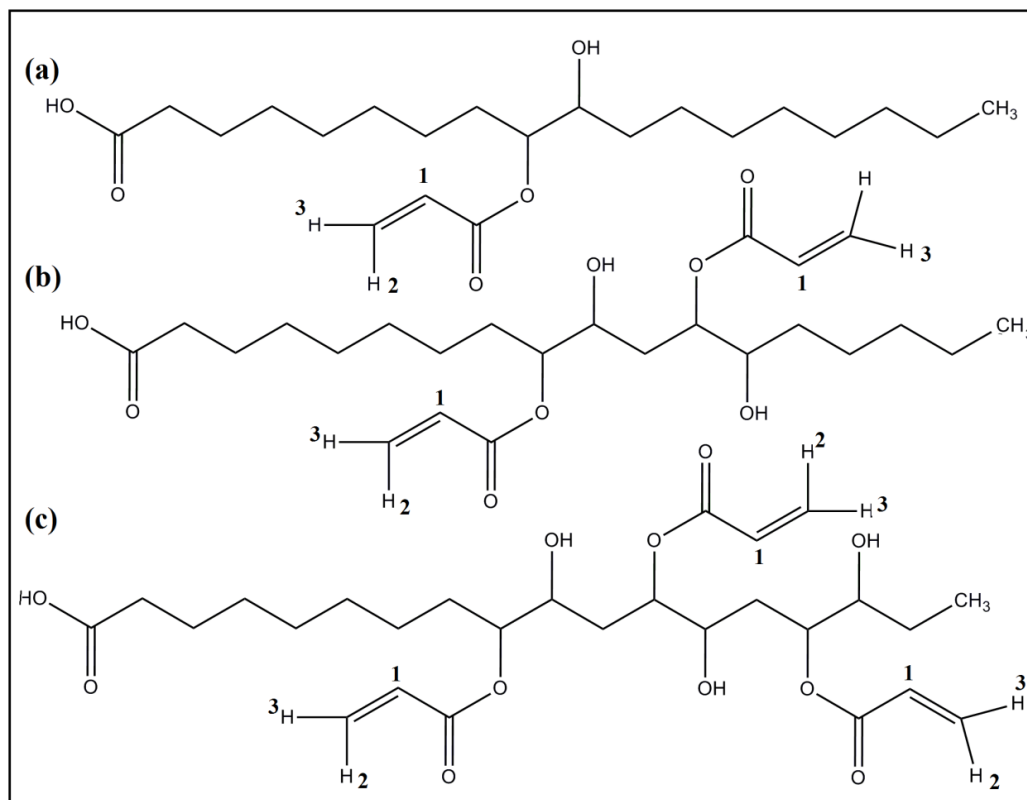


Figura 15 - Fórmula química estrutural dos ácidos graxos de soja acrilado após a epoxidação do: (a) ácido oléico, (b) ácido linoléico e (c) ácido linolênico.

## 5.2 – Reações de polimerização

### 5.2.1 – Reação de copolimerização: MMA/AM e MMA/AA

Nesta etapa do trabalho foram obtidos copolímeros de metacrilato de metila/ácido acrílico e metacrilato de metila/ácido metacrílico por meio do processo de polimerização em emulsão com diferentes concentrações de iniciador, a fim de avaliar qual dos ácidos carboxílicos, ácido metacrílico ou ácido acrílico, iria compor o terpolímero acrílico, material polimérico do objetivo principal do presente trabalho (ver códigos R1 a R6 na Tabela 2).

#### Conversão

A conversão das reações foi calculada por gravimetria conforme descrito na seção 4. A Figura 16 mostra o perfil de conversão da copolimerização do P(MMA-co-AA) conduzida com  $0,19 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador. Esta foi a melhor concentração de iniciador estudada para este material, pois concentrações superiores levavam a instabilidade do sistema e formação de bloco no balão, o que é indesejável, tendo em vista a dificuldade de retirar o material do balão de reação, quando na forma de bloco, e que para uma possível aplicação como material de proteção do esmalte dentário é necessário a obtenção do material na forma de látex.

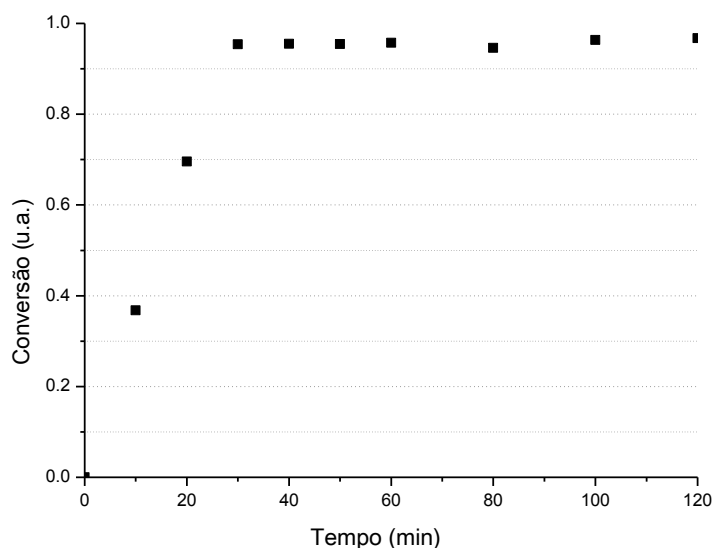


Figura 16 - Perfil de conversão da amostra R3, copolímero obtido utilizando 35 g MMA e 15 g de AA, com  $0,19 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de KPS.

Nas copolimerizações realizadas com ácido metacrílico em diferentes concentrações de iniciador a uma mesma temperatura não foi observada a formação indesejada de blocos no reator, mesmo com concentrações na faixa de  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . De modo a diminuir a velocidade de reação, mas ao mesmo tempo alcançar o máximo de conversão variou-se a concentração de iniciador utilizada na reação. Quando foi utilizada a mesma concentração que se mostrou adequada para o copolímero de MMA/AA, foi alcançada uma conversão inferior a 10% após 120 min de reação (copolímero R6). Conforme a Figura 16, utilizando a concentração de iniciador igual a  $0,25 \text{ g/L}$  (copolímero R5), foi possível aumentar o tempo de reação mantendo a conversão acima de 95%.

Na Figura 17 é possível observar um aumento brusco na conversão aos 30 minutos de reação quando foram utilizados  $0,50 \text{ g/L}$  de iniciador (copolímero R4) e aos 50 minutos na reação utilizando  $0,19 \text{ g/L}$  de iniciador (copolímero R3). Essa mudança está relacionada com o efeito gel, devido ao aumento da viscosidade no interior das partículas, combinado com a diminuição da taxa de terminação no intervalo III da polimerização em emulsão, é possível a coexistência de mais de um radical por partícula, o que resulta no aumento da taxa de polimerização, sendo observada a elevação brusca na conversão do polímero.

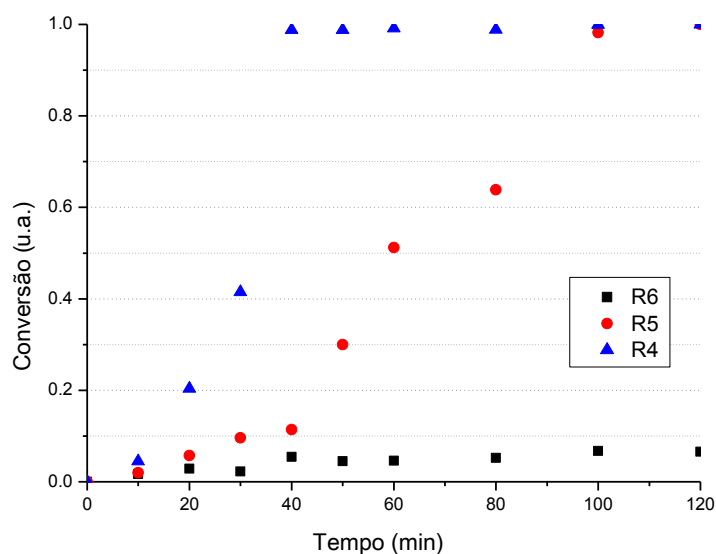


Figura 17 - Perfil de conversão das amostras R4, R5 e R6, copolímeros obtidos utilizando 35 g de MMA e 15 g de AM com  $0,19$ ,  $0,25$  e  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de KPS respectivamente.

## Determinação da temperatura de transição vítrea por DSC

A partir dos dados de conversão apresentados anteriormente é possível observar que para as reações de síntese do copolímero de metacrilato de metila / ácido acrílico a melhor concentração de iniciador estudada foi 0,19 g/L e para a síntese do copolímero de metacrilato de metila / ácido metacrílico foi 0,25 g/L, respectivamente copolímeros R3 e R5. Sendo assim, foram obtidas as temperaturas de transição vítrea destes dois materiais, cujos termogramas são apresentados na Figura 18. Foi possível observar que o material contendo ácido metacrílico apresentou maior temperatura de transição vítrea, quando comparado com o material contendo ácido acrílico.

Dessa forma, observando a conversão dos copolímeros, o comportamento dos mesmos durante o processo de polimerização, e considerando que o material contendo ácido metacrílico apresentou maior  $T_g$  em relação ao contendo ácido acrílico, optou-se por utilizar o ácido metacrílico para o desenvolvimento do material polimérico proposto por este trabalho, tendo em vista que o sistema se manteve mais estável, quando comparado ao ácido acrílico, não sendo observada a formação de blocos no balão durante a reação.

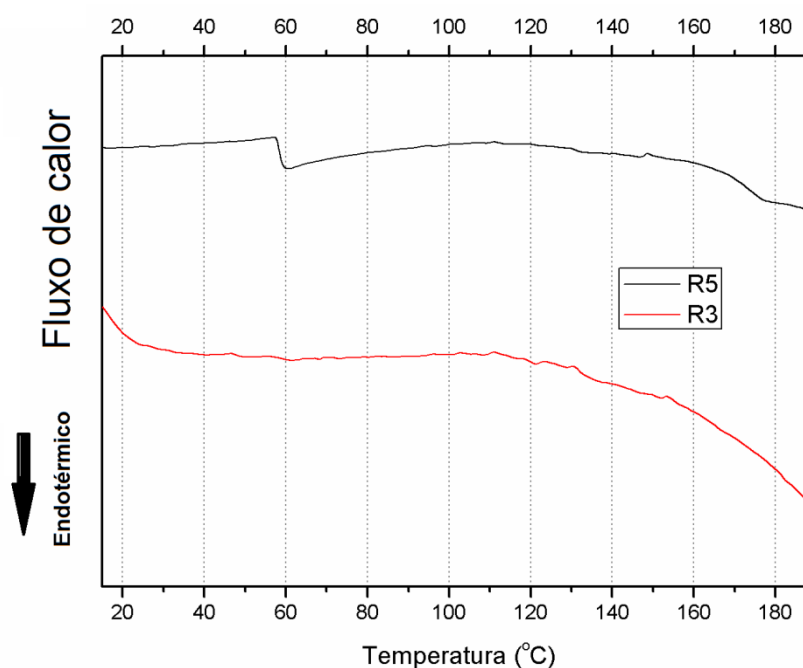


Figura 18 - Termograma dos copolímeros R3 (35g de MMA ,15g de AA e 0,19 g.L<sup>-1</sup> de KPS) e R5 (35g de MMA ,15g de AM e 0,25 g.L<sup>-1</sup> de KPS).

## Morfologia

Quando uma pequena quantidade do látex da amostra R4 foi colocada em um béquer, foi observada a formação de um filme iridescente no fundo como mostrado na Figura 19. Após alguns meses, o látex da amostra sedimentou-se, formando um precipitado iridescente no fundo do frasco, como é possível observar na Figura 20. Indicando que possivelmente as partículas poliméricas poderiam estar se auto-organizando, tendo em vista que nanopartículas monodispersas e com morfologia esférica tendem a se organizar numa estrutura tridimensional regular. A regularidade da estrutura formada difrata a luz visível em seus diferentes comprimentos de onda, dessa forma é observada uma mudança na coloração do material.



Figura 19 - Filme iridescente formado no fundo do bérquer a partir do látex da amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de KPS.

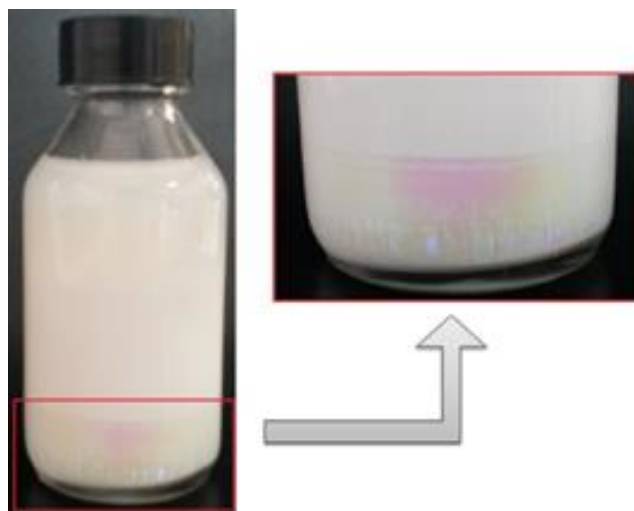


Figura 20 - Sedimento iridescente do látex da amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de KPS.

Observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do precipitado iridescente, Figura 21, mostraram partículas com morfologia esférica e distribuição bimodal de tamanho, sendo possível observar a existência de partículas maiores com cerca de 5  $\mu\text{m}$  rodeadas por partículas nanométricas, com cerca de 170 nm.

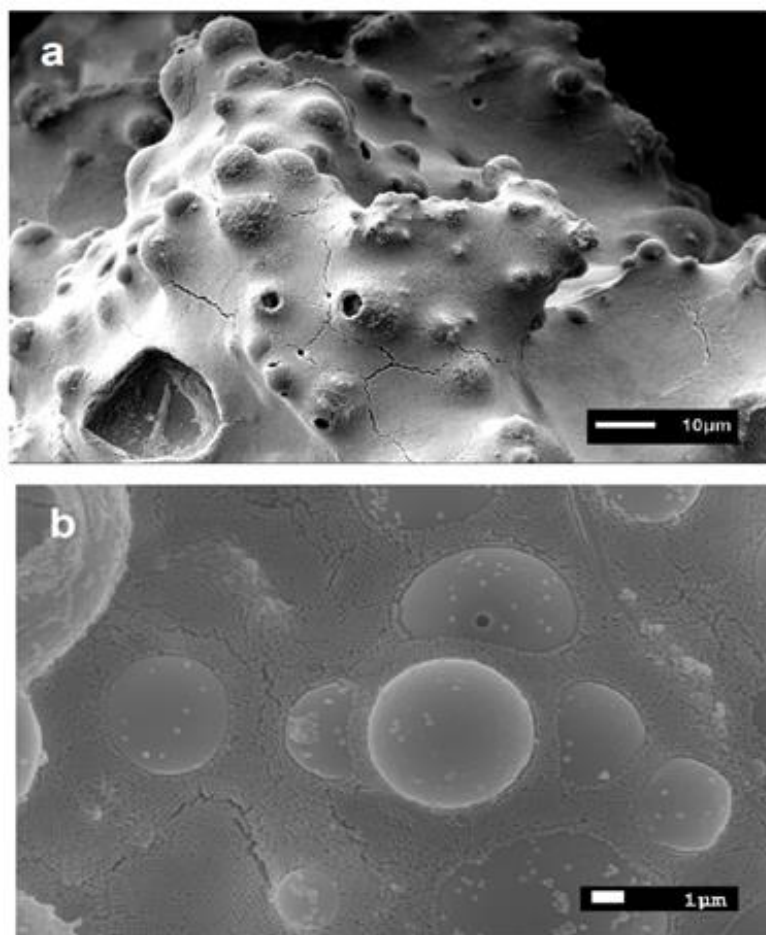


Figura 21 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sedimento iridescente do da amostra amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e 0,5 g.L<sup>-1</sup> de KPS.

Na Figura 22, foi possível observar que as partículas menores apresentam ordenamento em relação às suas vizinhas. As nanopartículas apresentam um arranjo de empacotamento denso, formado por planos regulares, dando origem a uma estrutura tridimensional regular, Figura 22 b, que atua como uma rede de difração, espalhando a luz visível em seu espectro de cores resultando no efeito iridescente observado nas Figuras 19 e 20. A Figura 22 mostra dois tipos de arranjo: (d) empacotamento hexagonal, em que uma partícula está em contato com outras seis em um mesmo plano, e (e)



empacotamento cúbico, exibindo, dessa forma, dois planos característicos de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Na Figura 22 f é possível observar, em cor mais escura, as esferas com um arranjo hexagonal compondo a célula unitária da estrutura CFC.

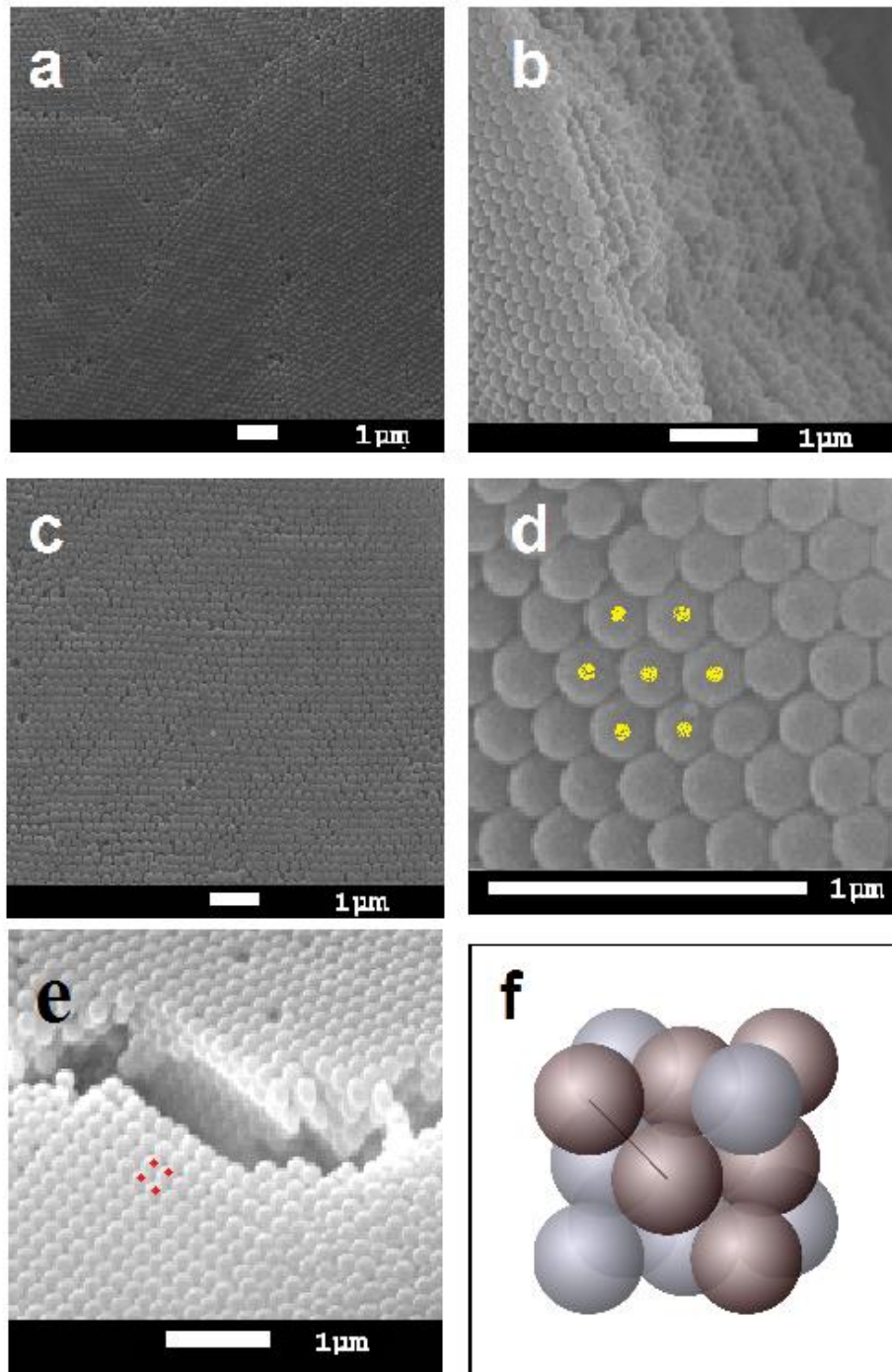


Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sedimento iridescente da amostra R4, copolímero em que foram utilizados 35 g de MMA, 15 g de AM e 0,5 g.L-1 de KPS, mostrando a organização das partículas poliméricas.

A morfologia esférica das partículas pode ser observada também na imagem de microscopia ótica mostrada na Figura 23, que apresenta partículas com diâmetros na ordem de micrômetros, mas com uma faixa larga de distribuição.

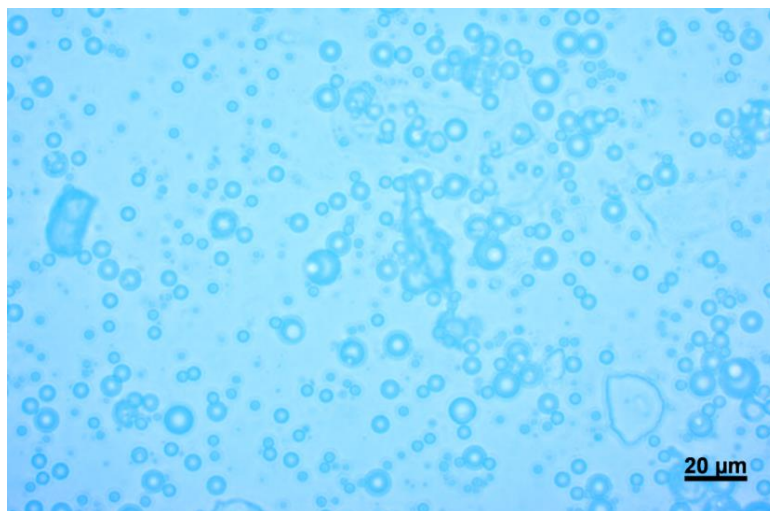


Figura 23- Imagem de microscopia ótica da amostra R4.

### Tamanho médio de partícula

A distribuição de tamanho das partículas (DTP) poliméricas do material iridescente, amostra R4, foi obtida aferindo o diâmetro de mais de 400 partículas (número suficiente para garantir a DTP estatisticamente representativa), a partir de imagens obtidas por MET e MEV. Foram observados dois intervalos distintos (Figura 24), um com valor médio de 4,6  $\mu\text{m}$  e outro com valor médio de 169,6 nm, cujas partículas são responsáveis pelo efeito iridescente observado.

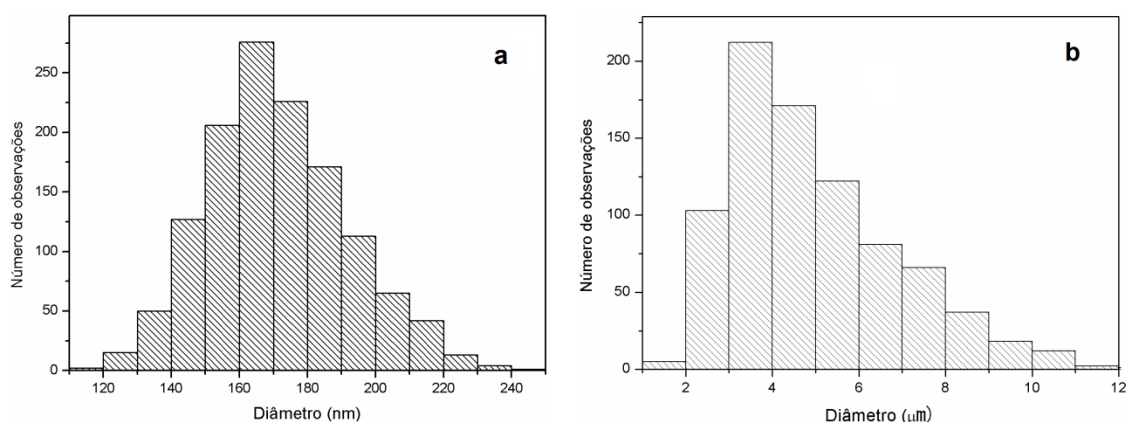


Figura 24 - Histograma mostrando a distribuição de tamanho de partículas o material polimérico R4 iridescente. (a) Obtidos por MEV.  $D_p = 169,6 \pm 20,32 \text{ nm}$ . (b) Obtidos por microscopia ótica  $D_p = 4,6 \pm 1,9 \mu\text{m}$ .

## 5.2.2 – Síntese dos materiais poliméricos

Nesta etapa do trabalho foram obtidos os homopolímeros: PMMA2, PMMA3, PAM2, PPV2 e PPV3, os copolímeros: P(MMA-co-AM)3 e P(MMA-co-PV)3, os terpolímeros: TA2, TA3, TA4, TB3, TB5, TC2, TC3, TC5, TD1, TD2, TD3, TD4, TE2, TE4 e o polímeros contendo a mistura de ácidos graxos acrilados: TAG2\_3, TAG2\_4, TAG2\_5, TAG2\_6, TAG5\_3 e TAG5\_7.

### Conversão

Os materiais poliméricos foram preparados a uma mesma temperatura (80 °C) e com concentrações de iniciador variando entre 0,13 g·L<sup>-1</sup> e 2,20 g·L<sup>-1</sup>, a fim de alcançar elevadas conversões, utilizando a menor concentração possível de iniciador. As conversões das reações foram obtidas por gravimetria, conforme descrito na Seção 4 e a partir destes dados foram selecionados, para caracterização, os materiais obtidos com a menor concentração de iniciador que possibilitou conversões acima de 90%.

### Homopolímero

Não foi possível calcular a conversão do poli(ácido metacrílico) (PAM2), pois transcorridos 20 min de reação formou-se um gel no balão, o que inviabilizou a retirada de alíquotas. Neste momento a reação foi finalizada e o material armazenado. Na Figura 26 é apresentada uma imagem do material após ser retirado do balão.



Figura 25 - Imagem do poli(ácido metacrílico) obtido utilizando 0,29 g/L de iniciador.

As Figuras 26 e 27 mostram os perfis de conversão das homopolimerizações conduzidas com diferentes concentrações de iniciador. Foi observado o máximo de conversão do PMMA3, poli(metacrilato de metila) obtido utilizando  $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador, aos 30 min e 50 min para o PMMA2, poli(metacrilato de metila) obtido utilizando  $0,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador. Para a síntese do poli(pivalato de vinila) foi observado o máximo de conversão aos 20 min utilizando  $0,29$  e  $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador. Dessa forma, para os dois materiais, a menor concentração de iniciador estudada e que apresentou elevada conversão foi  $0,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

É possível observar na Figura 26 um período inicial com baixa conversão nas reações PMMA2 e PMMA3. A esse efeito é dado o nome de tempo de indução, que está relacionado com a presença de impurezas no meio reacional, que reagem com os radicais de iniciador inibindo o início da polimerização que só tem início após o seu consumo. Na Figura 27, em que é mostrado os perfis de conversão das reações PPV2 e PPV3, não é observado esse efeito.

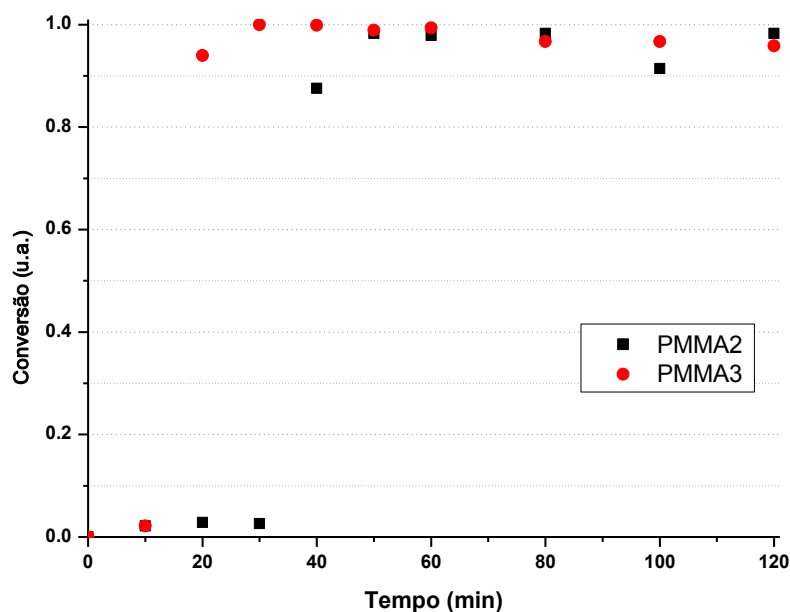


Figura 26 - Perfil de conversão dos homopolímeros de metacrilato de metila, PMMA2 e PMMA3, com concentrações de iniciador igual a  $0,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente.

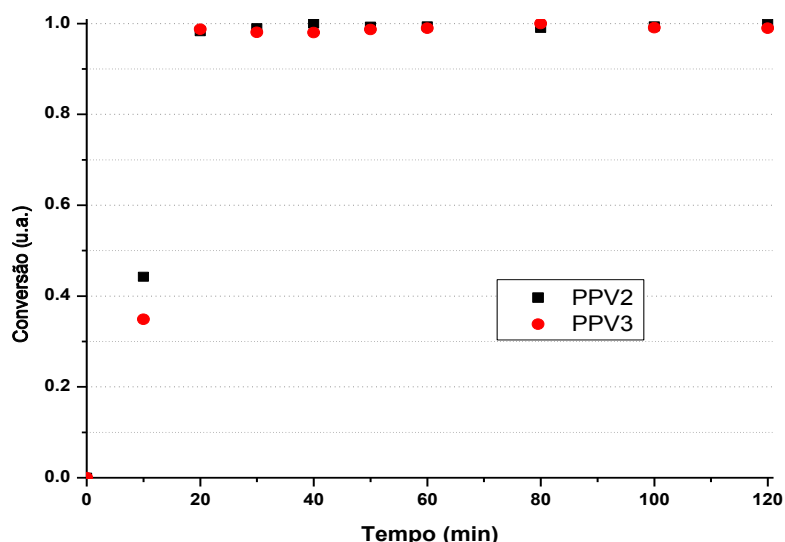


Figura 27 - Perfil de conversão dos homopolímeros de pivalto de vinila, PPV2 e PPV3, com concentrações de iniciador igual a 0,29 e 0,5 g·L<sup>-1</sup> respectivamente.

## Copolímeros

Os perfis de conversão das copolimerizações são mostrados na Figura 28, onde são observadas elevadas taxas de conversão em 30 min de reação para o P(MMA-co-PV)3 e 40 min para o P(MMA-co-AM)3 0,5 g·L<sup>-1</sup> do iniciador. Como o processo de polimerização se manteve estável, não foi observado a formação de blocos no balão, durante os 120 min de reação optou-se por não testar outras concentrações de iniciador.

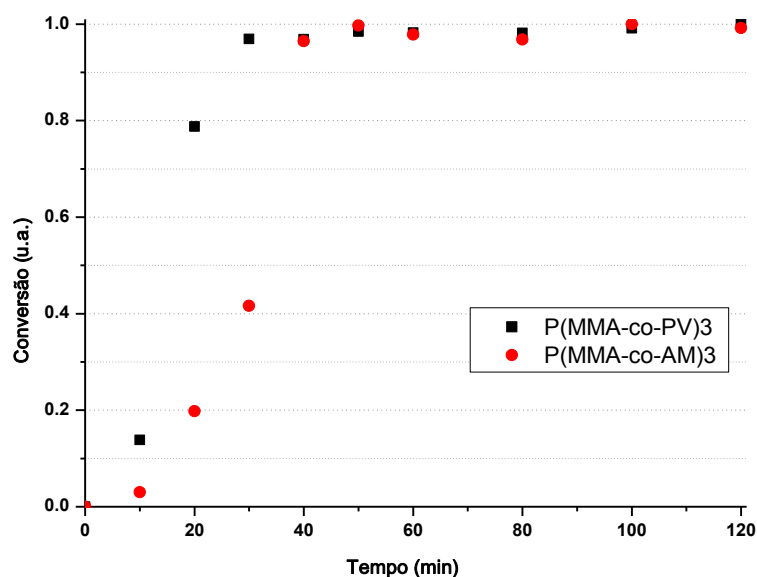


Figura 28 - Perfil de conversão dos copolímeros P(MMA-co-PV)3 e P(MMA-co-AM)3 utilizando 0,5 g·L<sup>-1</sup> de KPS como iniciador.

## Terpolímeros

Para o terpolímeros iniciou-se as reações utilizando  $1,15 \text{ g.L}^{-1}$  do iniciador e a partir dos dados obtidos, as concentrações foram reduzidas gradativamente a fim de se obter o melhor perfil de conversão. Os perfis de conversão do terpolímero contendo na alimentação 35 g de MMA, 10 g AM e 5 g de PV, Figura 29, mostra baixa taxa de conversão quando utilizado  $0,29 \text{ g.L}^{-1}$  e elevadas taxas para as demais concentrações, obtendo-se um máximo próximo aos 30 min de reação.

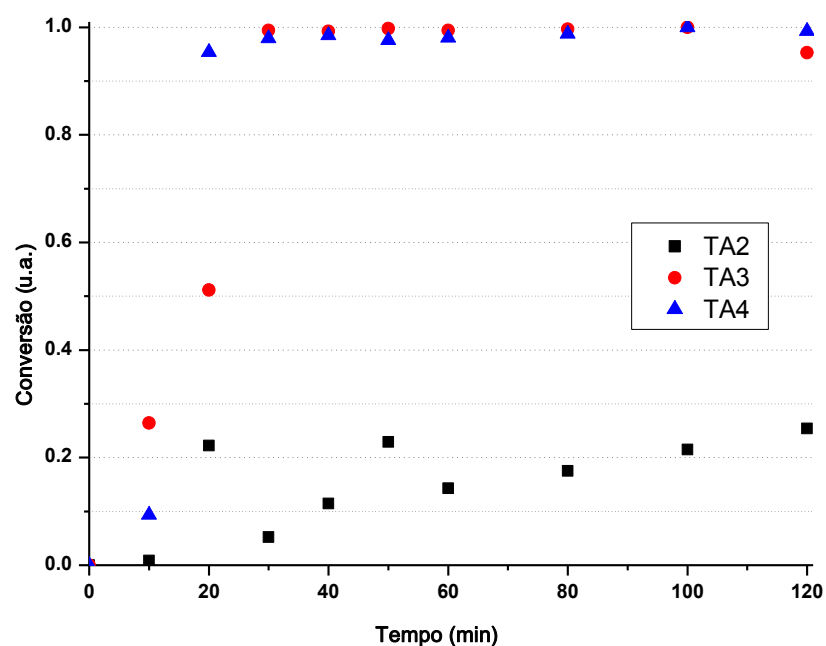


Figura 29 - Perfis de conversão da síntese dos terpolímeros contendo na alimentação 35 g de MMA, 10 g de AM e 5 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,29 \text{ g.L}^{-1}$  para o TA2,  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  para o TA3 e  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$  para o TA4.

Nas reações de síntese do terpolímero contendo na alimentação 35 g de MMA, 12,5 g de AM e 2,5 g de PV foram utilizados  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1,15 \text{ g.L}^{-1}$  de iniciador, sendo observado elevada taxa de conversão para ambas concentrações e tempos de reação bem parecidos, observados na Figura 30. O terpolímero contendo 35 g de MMA, 7,5 g de AM e 7,5 g de PV, Figura 31, apresentou perfis de conversão semelhantes, mesmo com a variação da concentração de iniciador.

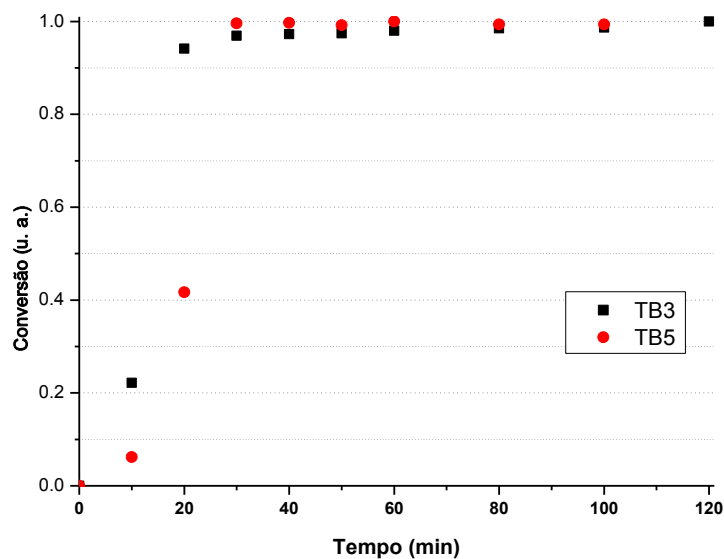


Figura 30 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contendo 35 g de MMA, 12,5 g de AM e 2,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o TB3 e  $1,15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o TB5.

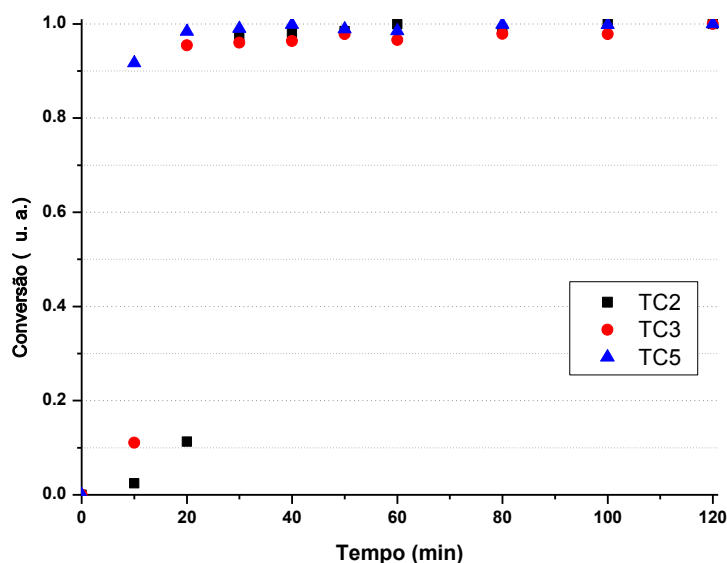


Figura 31 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contendo 35 g de MMA, 7,5 g de AM e 7,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o TC2,  $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o TC3 e  $1,15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o TC5.

A Figura 32 mostra os perfis de conversão do terpolímero contendo na alimentação 35 g de MMA, 5,0 g de AM e 10 g de PV. Foram observadas conversões próximas de 100% por volta dos 30 min quando a concentração de iniciador variou entre  $0,29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0,70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , no entanto quando utilizado  $0,13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  do iniciador não foi obtido um máximo de conversão, mesmo depois de 120 min.

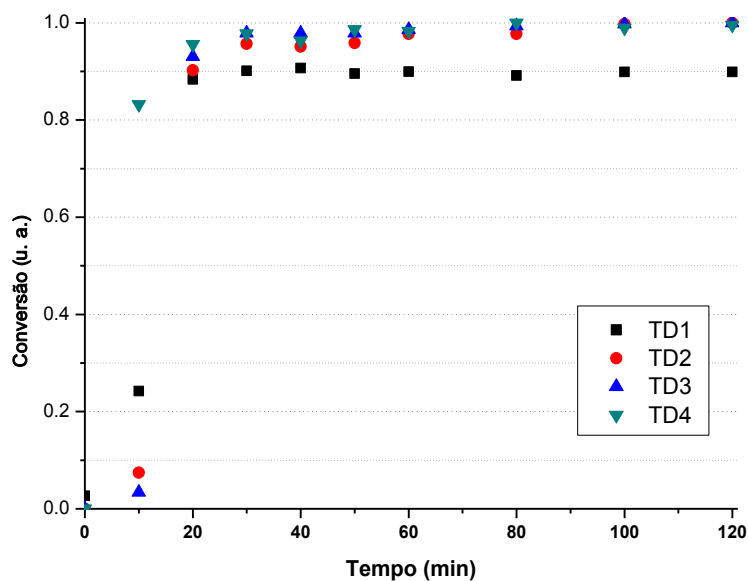


Figura 32 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contendo 35 g de MMA, 5 g de AM e 10 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,13 \text{ g.L}^{-1}$  para o TD1,  $0,29 \text{ g.L}^{-1}$  para o TD2,  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  para o TD3 e  $0,70 \text{ g.L}^{-1}$  para o TD4.

Os perfis de conversão do terpolímero contendo na alimentação 35 g de MMA, 2,5 g de AM e 12,5 g de PV são mostrados na Figura 33, foi possível observar elevadas taxas de conversão utilizando  $0,29 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ .

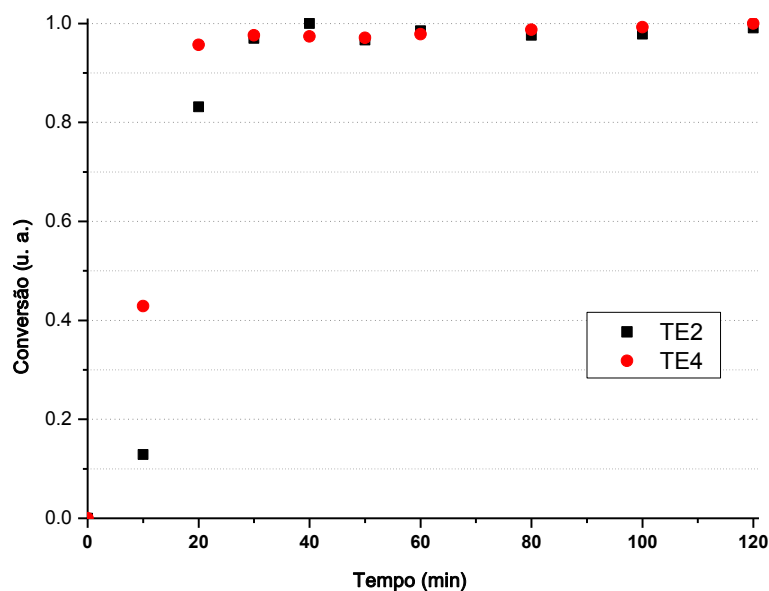


Figura 33 - Perfis de conversão da polimerização do terpolímero contendo 35 g de MMA, 2,5 g de AM e 12,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,29 \text{ g.L}^{-1}$  para o TE2 e  $0,70 \text{ g.L}^{-1}$  para o TE4.



Nos perfis de conversão apresentados (Figuras de 29 a 33) é possível observar um aumento brusco na conversão entre 10 e 20 min de reação que está relacionado ao efeito gel. Durante o intervalo III da polimerização em emulsão, a diminuição da concentração de monômero no interior das partículas contribui para o aumento da viscosidade, que combinado com a diminuição das taxas de terminação, possibilita a existência de mais de um radical por partícula. Este efeito eleva a taxa de polimerização, sendo dessa forma, observada uma inclinação acentuada, na curva de conversão, durante este intervalo.

### **Polímeros contendo ácidos graxos acrilados**

Nas reações utilizando a mistura de ácidos graxos acrilados foi realizada uma variação inversa na concentração de iniciador. Iniciou-se as reações com uma concentração menor, que foi gradativamente aumentada, a fim de se alcançar melhores taxas de conversão.

Os perfis de conversão do terpolímero contendo na alimentação 35 g de MMA, 12,5 g de PV e 2,5 g de AGA (Figura 34) quando comparados com dos terpolímeros sem o AGA, apresentam menores velocidades de reação, o que sugere que o monômero AGA é menos reativo que o ácido metacrílico. O máximo de conversão foi obtido utilizando  $2,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador, no entanto, a irregularidade dos pontos apresentados na Figura 34 a, sugere o aumento da instabilidade do sistema, com o aparecimento de aglomerados que dificultaram a retirada das alíquotas a partir dos 40 min de reação, levando a erros de amostragem. Devido a instabilidade apresentada, para o terpolímero contendo na alimentação 35 g de MMA, 10 g de PV e 5 g de AGA foram utilizadas apenas as concentrações  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $2,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de iniciador, os perfis mostrados na Figura 35 mostram que as reações se mantiveram estáveis, sem a formação de aglomerados, a pesar de não ter sido atingido o máximo de conversão.

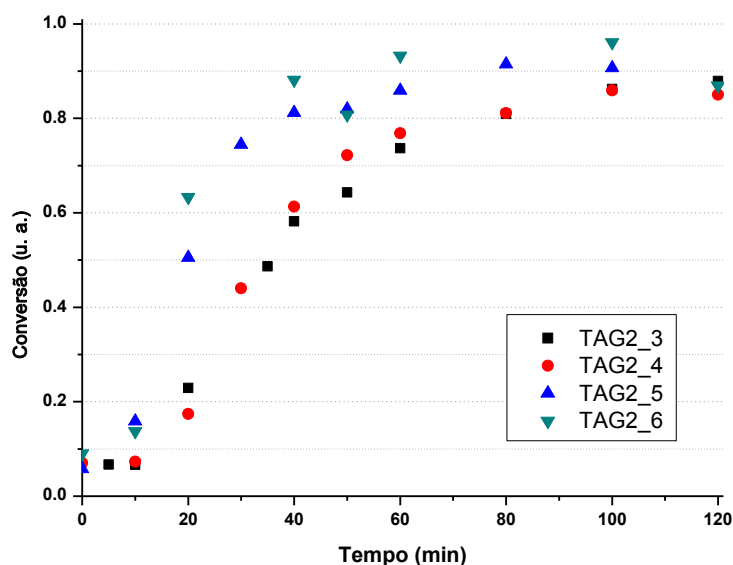


Figura 34 - Perfis de conversão da polimerização dos materiais contendo 35 g de MMA, 2,5 g de ácido graxo acrilado e 12,5 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  para o TAG2\_3,  $0,70 \text{ g.L}^{-1}$  para o TAG2\_4,  $1,3 \text{ g.L}^{-1}$  para o TAG2\_5 e  $2,2 \text{ g.L}^{-1}$  para o TAG2\_6 .

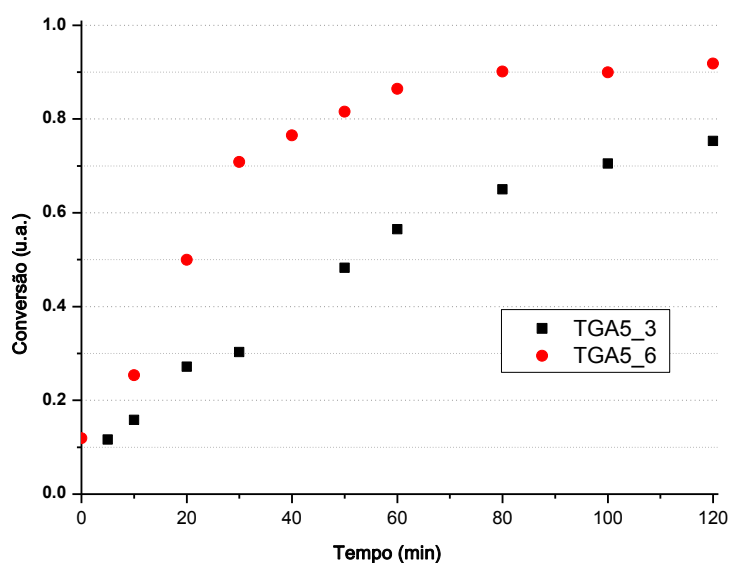


Figura 35 - Perfis de conversão da polimerização dos materiais contendo 35 g de MMA, 5 g de ácido graxo acrilado e 10 g de PV com concentrações de iniciador igual a  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  para o TAG5\_3 e  $2,2 \text{ g.L}^{-1}$  para o TAG5\_6 .

Considerando as curvas de conversões apresentadas nesta seção, os materiais selecionados para caracterização, considerando que foram obtidos com a menor concentração de iniciador que possibilitou conversões acima de 90%, são apresentados na Tabela 4 .

Tabela 4 – Materiais selecionados para caracterização.

	Código	Composição na alimentação (g)				Concentração de KPS (g.L <sup>-1</sup> )
		MMA	AM	PV	AGA	
Homopolímero	PMMA2	50	-	-	-	0,29
	PAM2	-	50	-	-	0,29
	PPV2	-	-	50	-	0,29
Copolímero	P(MMA-co-AM)3	35	15	-	-	0,50
	P(MMA-co-PV)3	35	-	15	-	0,50
Terpolímeros	TA3	35	10	5	-	0,50
	TB3	35	12,5	2,5	-	0,50
	TC2	35	7,5	7,5	-	0,29
	TD2	35	5	10	-	0,29
	TE2	35	2,5	12,5	-	0,29
Polímeros com AGA	TAG2_6	35	-	12,5	2,5	2,20
	TAG5_6	35	-	10	5	2,20

### Determinação da morfologia – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de transmissão (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais poliméricos são apresentadas na Figura 35. As imagens revelam partículas com morfologia esférica e com distribuição de tamanho estreita mesmo com a variação da composição, característico de polimerização em emulsão com nucleação micelar. Em algumas imagens é possível observar, em tonalidade mais clara, referentes a irregularidade do filme de formvar que compõe o porta-amostra (suporte de Formvar.)

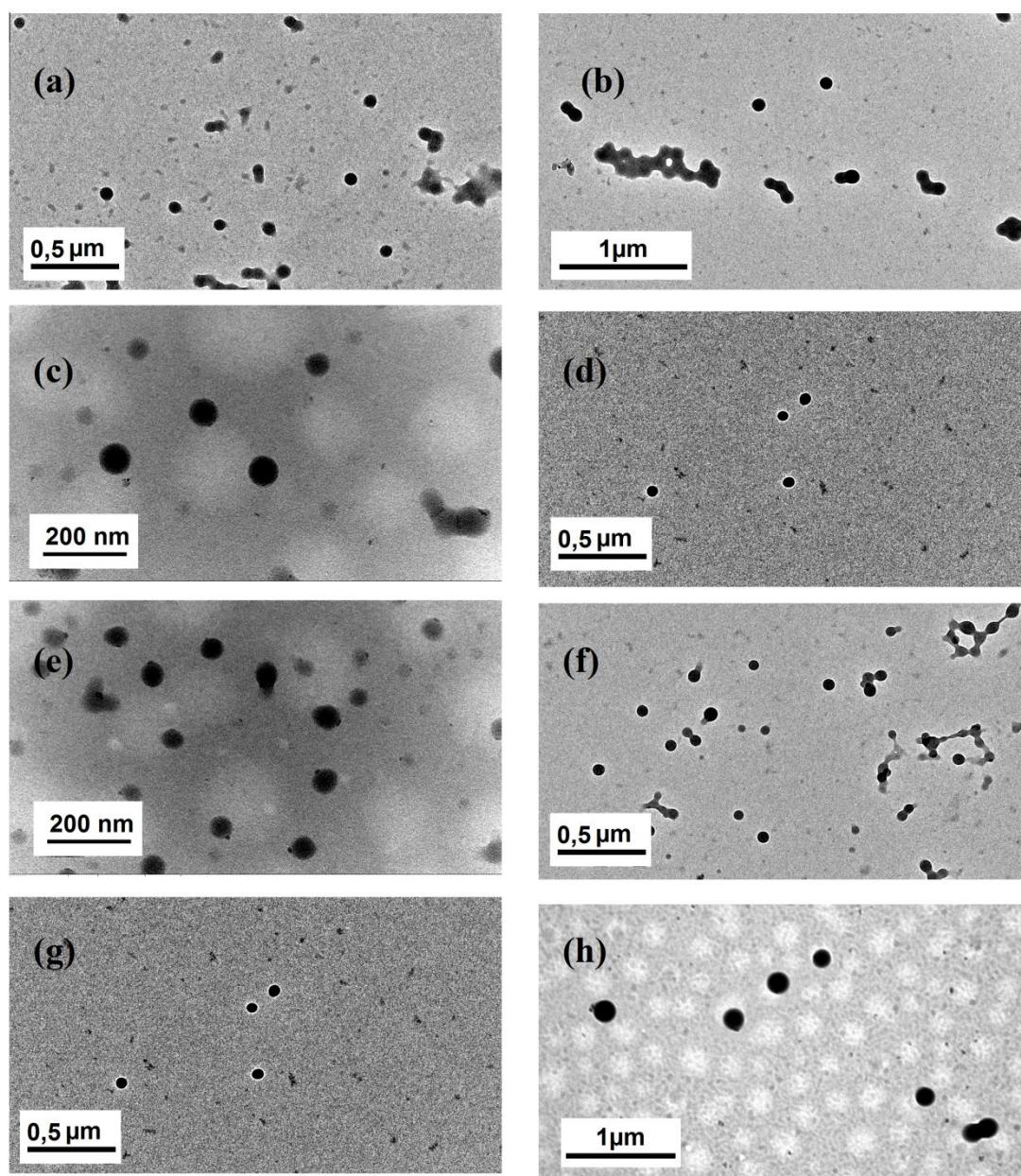
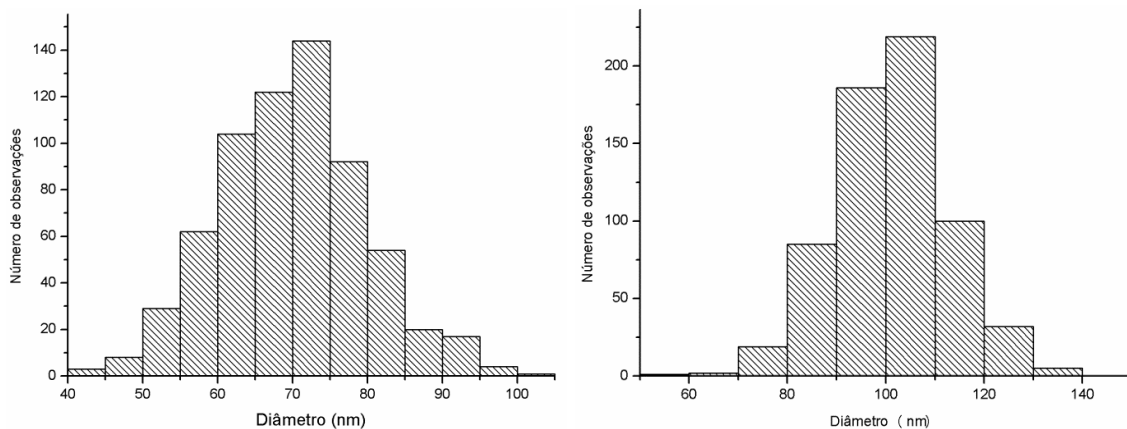


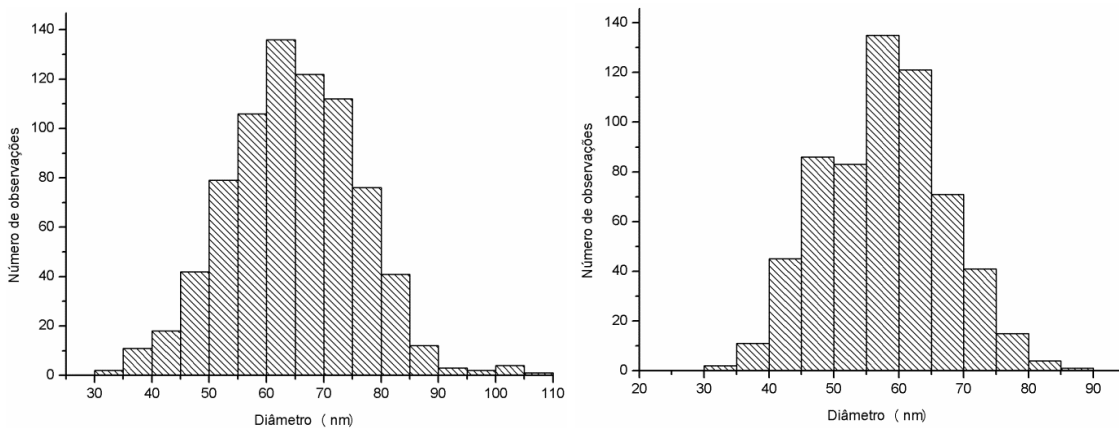
Figura 36 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos polímeros. (a) TA3 ; (b) TB3 ; (c)TC2; (d) TD2; (e) TE3; (f) PPV2; (g) P(MMA-co-PV); (h) P(PPMA-co-AM)

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas as distribuições de tamanho das partículas poliméricas aferindo o diâmetro de mais de 300 partículas. Os histogramas obtidos são mostrados na Figura 36.



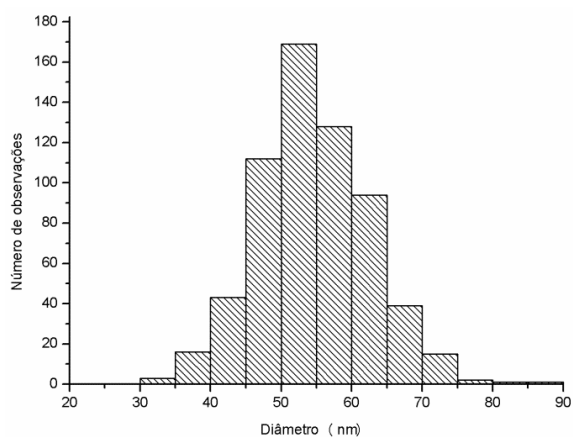
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 37 - Histograma mostrando a distribuição de tamanho de partículas dos polímeros **(a)** TA3 ( $D_p = 70,05 \pm 9,8$  nm); **(b)** TB3 ( $D_p = 101,69 \pm 12,50$  nm); **(c)** TC2 ( $D_p = 64,22 \pm 11,39$  nm); **(d)** TD2 ( $D_p = 58,26 \pm 9,69$  nm) e **(e)** TE2 ( $D_p = 54,11 \pm 7,96$  nm).

Os histogramas apresentados mostram que os polímeros apresentando distribuição de tamanho estreita unimodal são obtidos, característico da polimerização em emulsão, em que a nucleação é micelar. Na Tabela 5 são apresentados os tamanhos médio de partículas dos terpolímeros obtidos a partir das imagens de MEV, sendo observado o aumento do tamanho com o aumento da concentração de ácido metacrílico.

Tabela 5 – Tamanho médio de partícula dos terpolímeros obtida a partir das imagens de MEV.

Amostra	Monômero			Concentração de iniciador (g.L <sup>-1</sup> )	Dp (nm)
	MMA(g)	PV(g)	AM(g)		
<b>TA3</b>	35	10	5	0,50	70,05 ± 9,8
<b>TB3</b>	35	12,5	2,5	0,50	101,69 ± 12,50
<b>TC2</b>	35	7,5	7,5	0,29	64,22 ± 11,39
<b>TD2</b>	35	5	10	0,29	58,26 ± 9,69
<b>TE2</b>	35	2,5	12,5	0,29	54,11 ± 7,96

A Figura 38 mostra as imagens de MEV do material TAG2\_6 e a Figuras 39 as imagens do material TAG5\_6. É possível observar nas imagens partículas com escala micrométrica, com morfologias irregulares e de diferentes tamanhos, o que sugere instabilidade no meio reacional devido a hidrofobicidade do ácido graxo acrilado.

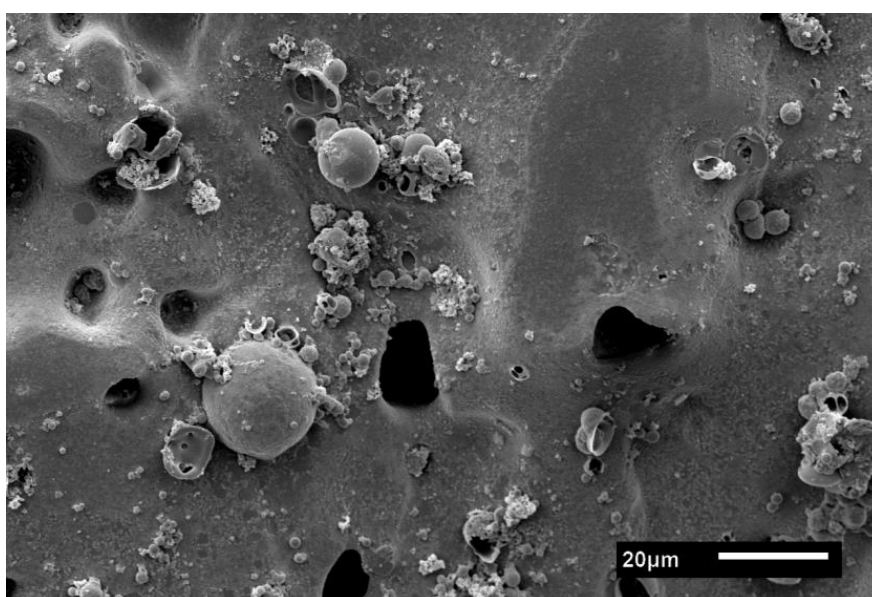


Figura 38 - Imagem de MEV do material TAG2\_6, obtido a partir de 35 g de MMA, 12,5 g PV e 2,5 g do ácido graxo acrilado.

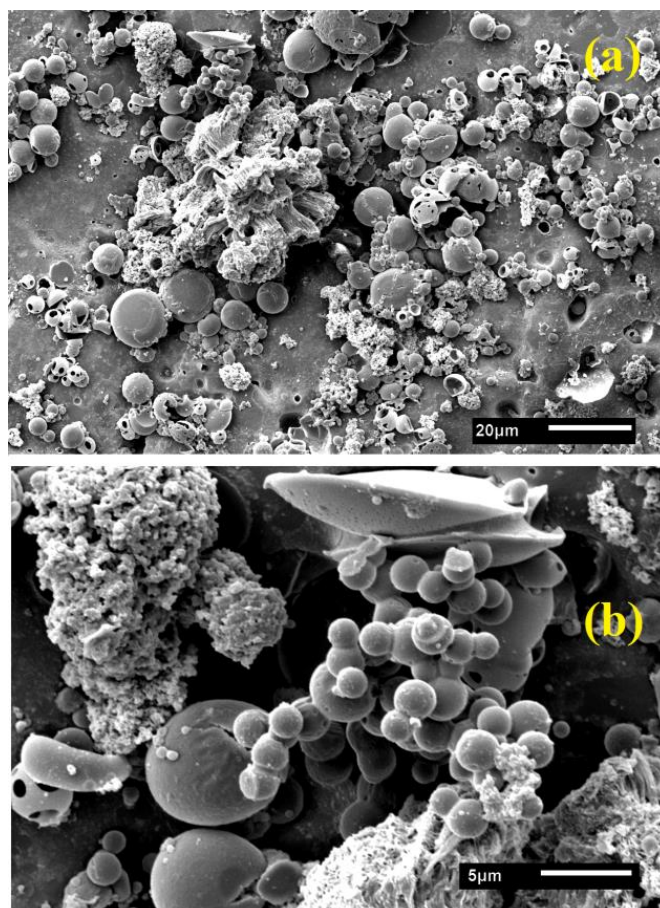


Figura 39 - Imagem de MEV do material TAG5\_6, obtido a partir de 35 g de MMA, 10,0 g PV e 5,0 g do ácido graxo acrilado.

### Tamanho de partícula – Espalhamento por luz dinâmico – (DLS)

O tamanho médio de partícula foi determinado também por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e os valores médios são apresentados na Tabela 6. Foi observado a variação do valor médio do diâmetro de partícula com a variação da composição do material. O que sugere o aumento de tamanho com o aumento da fração de ácido metacrílico na composição do material.

Os resultados obtidos a partir do DLS apresentaram valores superiores aos obtidos aferindo o diâmetro das partículas a partir das imagens de MET. Esse efeito se deve ao fato de que, nas análises de DLS as amostras estão em meio aquoso, sendo aferido então, o diâmetro hidrodinâmico das partículas, já nas imagens de MET, as partículas estão secas e sob vácuo. De acordo com a Tabela 6, os valores de diâmetro médio de partícula obtidos via DLS não corroboram aqueles determinados via MET. A comparação entre estes

resultados deve ser feita com cuidado, considerando que problemas de aglomeração (por exemplo, nas análises de DLS) e/ou segregação de classes de tamanho de partículas (por exemplo, na análise de MET) podem conduzir a pequenas diferenças nos resultados na distribuição de tamanho de partículas e, conseqüentemente, nos diâmetros médios oriundos destas distribuições, seja por DLS ou por MET.

Tabela 6 – Diâmetro médio de partícula dos materiais poliméricos obtidos por DLS.

Amostra	Monômero			Concentração de iniciador (g.L <sup>-1</sup> )	Dp (nm)
	PMMA(g)	PV(g)	AM(g)		
PMMA2	50	-	-	0,29	74,8 ± 0,6
PPV2	-	35	-	0,29	94,9 ± 0,7
P(PMMA-co-PV)3	35	15	-	0,500	75,2 ± 0,6
P(MMA-co-AM)3	35	-	15	0,50	208,1 ± 1,5
TA3	35	10	5	0,50	95,5 ± 0,7
TB3	35	12,5	2,5	0,50	126,2 ± 0,9
TC2	35	7,5	7,5	0,29	72,6 ± 0,9
TD2	35	5	10	0,29	67,9 ± 0,7
TE2	35	2,5	12,5	0,29	64,0 ± 0,5

### Determinação da temperatura de transição vítrea por DSC

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de um polímero é aquela na qual as cadeias poliméricas adquirem um certo grau de mobilidade. O aumento da temperatura permite maior mobilidade as macromoléculas e com isso, o polímero se torna flexível. Em temperaturas mais baixas que a  $T_g$ , os polímeros são rígidos e quebradiços.

A geometria em que os monômeros são incorporados à cadeia polimérica é fator importante na determinação da  $T_g$  destes materiais. A regularidade na incorporação de unidades de repetição com diferentes



conformações resulta na formação de materiais com configurações estereoquímicas diferentes, classificados de acordo com sua taticidade

A taticidade da cadeia polimérica afeta as interações intramoleculares das macromoléculas, influenciando na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material. O poli(metacrilato de metila), por exemplo, apresenta  $T_g$  igual a 40 , 105 e 140 °C respectivamente para os isômeros isotático, atático e sindiotático.<sup>93,94</sup>

O termograma do PMMA2 obtido experimentalmente, mostrado na Figura 40, sugere que o material apresenta duas transições, uma em 56 °C e outra em 120 °C. A transição observada em 120 °C sugere que o material apresenta diferentes configurações de taticidade, o que pode ser confirmado pelo espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do PMMA mostrado na Figura 41. Dependendo da taticidade da cadeia polimérica os hidrogênios do grupo metila ( $-\text{CH}_3-$ ) apresenta deslocamentos químicos diferentes, 1,2, 1,0 e 0,8 ppm respectivamente para isotático, atático e sindiotático. Dessa forma a mistura de frações de cada taticidade resulta na  $T_g$  120 °C, sendo 8% isotático, 35% atático e 57% sindiotático, resultados que estão de acordo com os obtidos por Dion *et al*<sup>94</sup> e Aguilar *et al*.<sup>93</sup>

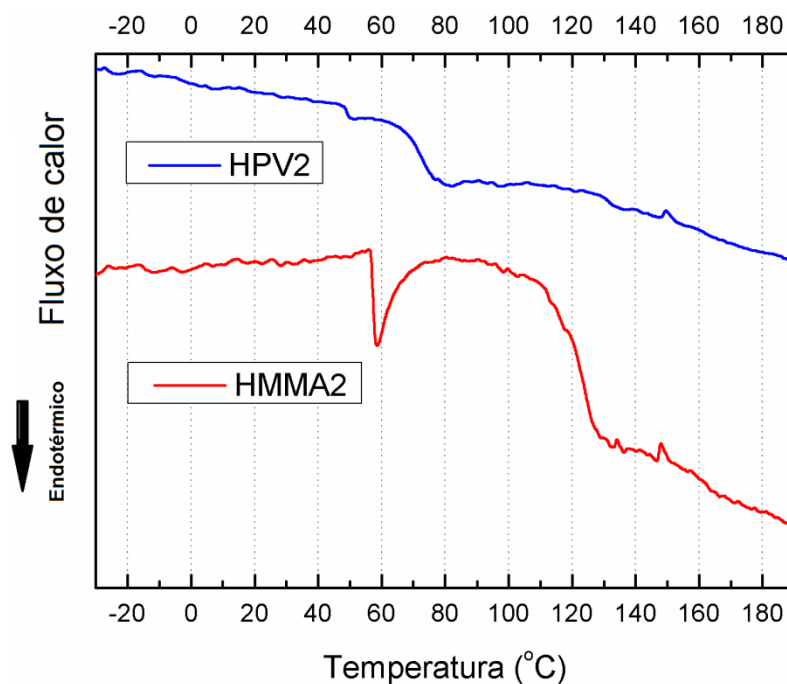


Figura 40 - Termograma dos homopolímeros poli(metacrilato de metila) e poli(pivalato de vinila).

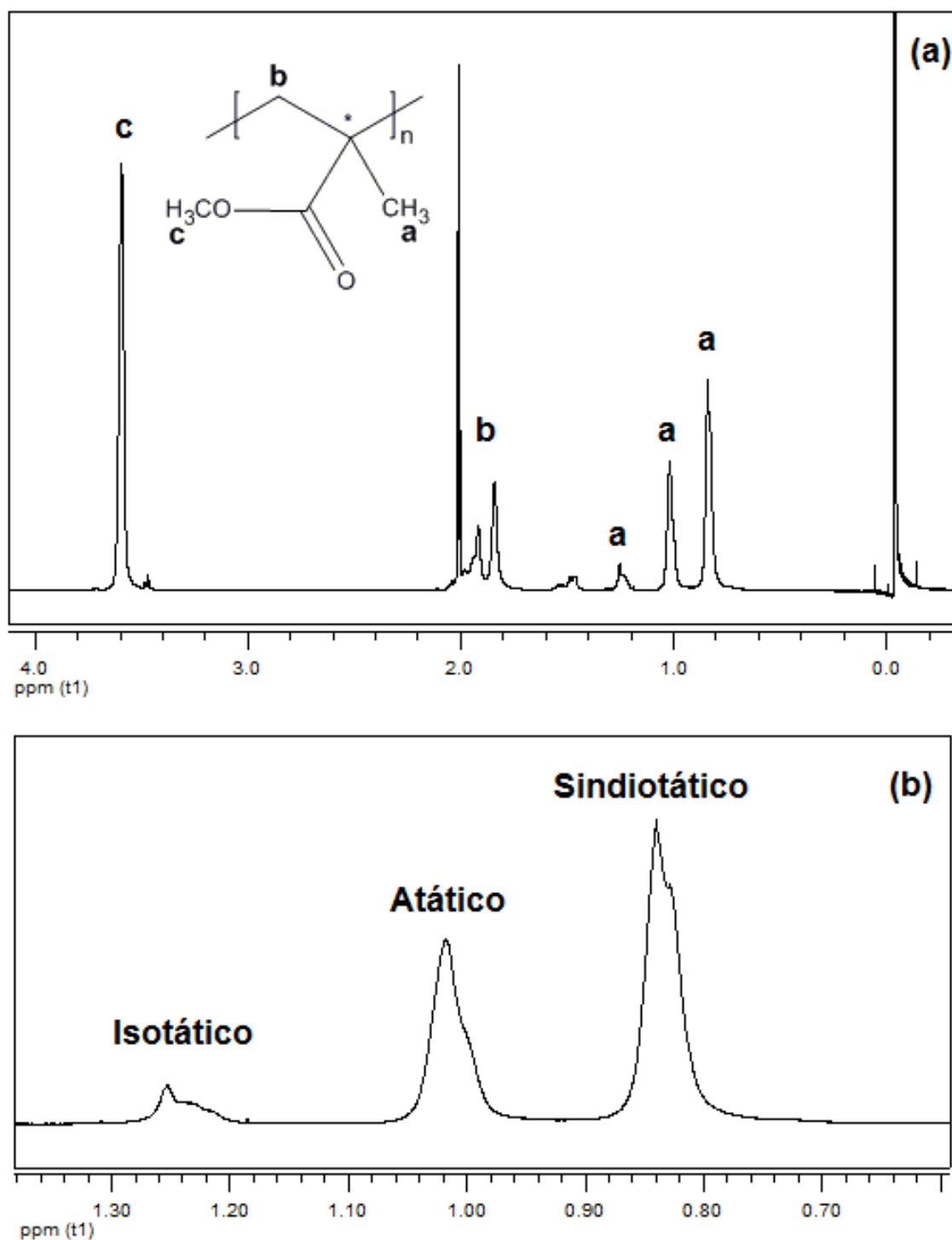


Figura 41 – (a) Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do pol(imetacrilato de metila) – PMMA2. (b) Aumento do espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do pol(imetacrilato de metila) – PMMA2 entre 1.4 e 0.6 ppm. O sinal observado em  $\delta = 2$  ppm é referente a acetona deuterada, utilizada como solvente.

O sinal observado em 56 °C, caracteriza uma transição endotérmica, que a princípio não deve ser atribuída à temperatura de fusão do material, que não é comum em poli(metacrilatos de metila) obtidos via polimerização radicalar, cujo grau de orientação molecular interna é bastante reduzido. O

ensaio de difratometria de raios X (DRX), mostrado na Figura 42, evidencia que o material obtido é amorfo, uma vez que, não apresentaram picos de difração, apenas sinais de espelhamento difuso. Sendo assim, como alertado anteriormente, não se pode atribuir o sinal observado em 56 °C à temperatura de fusão do material, uma vez que, a fusão só ocorre na fase cristalina e só pode ser atribuída a polímeros semicristalinos.

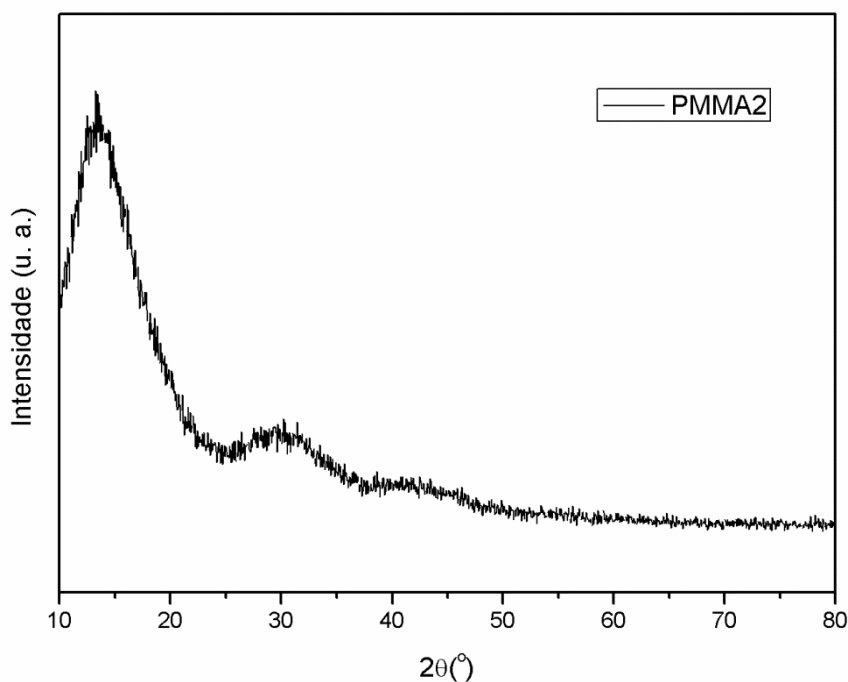


Figura 42 - Difratograma de DRX da amostra PMMA2.

Se o sinal observado em 56 °C fosse atribuída a uma segunda  $T_g$ , indicaria que o material obtido é constituído por uma mistura física de dois materiais, sendo um deles formado por uma porção considerável do material na conformação isotática, mas essa hipótese não é confirmada pelo espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (Figura 41), em que a fração isotática calculada é bem menor que as demais, cerca de 8%.

Um ensaio de DTA do PMMA2 com uma taxa de aquecimento de 1°C/min foi realizado com a finalidade de confirmar a existência desta transição, como mostra a Figura 43. No entanto, por essa técnica não foi possível observar nenhuma transição na faixa de temperatura entre 30 °C e 100 °C, já que a  $T_g$  tende a se deslocar para regiões de baixa temperatura, inferiores a 30 °C.<sup>95</sup>

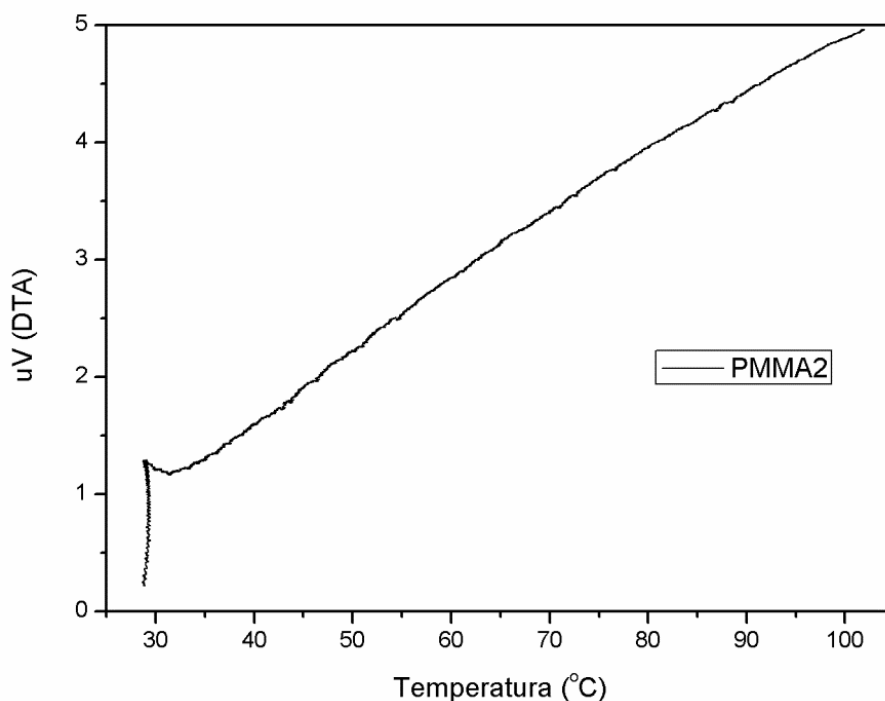


Figura 43 - DTA do PMMA2 obtido com taxa de aquecimento de 1 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 44 podemos observar a variação na temperatura de transição vítrea do copolímero devido à natureza química dos monômeros. O copolímero contendo ácido metacrílico, P(MMA-co-AM)3, apresentou  $T_g$  de 140 °C, 20 °C acima da  $T_g$  observada para o homopolímero de MMA. Esse efeito pode ser explicado pela presença de hidroxilas na estrutura química do ácido metacrílico, que permite a interação das cadeias poliméricas por ligação de hidrogênio, diminuindo a mobilidade das mesmas.

O copolímero contendo pivalato de vinila, P(MMA-co-PV)3, apresentou  $T_g$  de 110 °C, diminuição de 10 °C em relação ao homopolímero de MMA, que pode estar relacionado à presença do grupo *tert*-butila do pivalato de vinila, que provoca impedimento estérico, reduzindo a interação entre as cadeias e diminuindo a temperatura de transição vítrea do material.

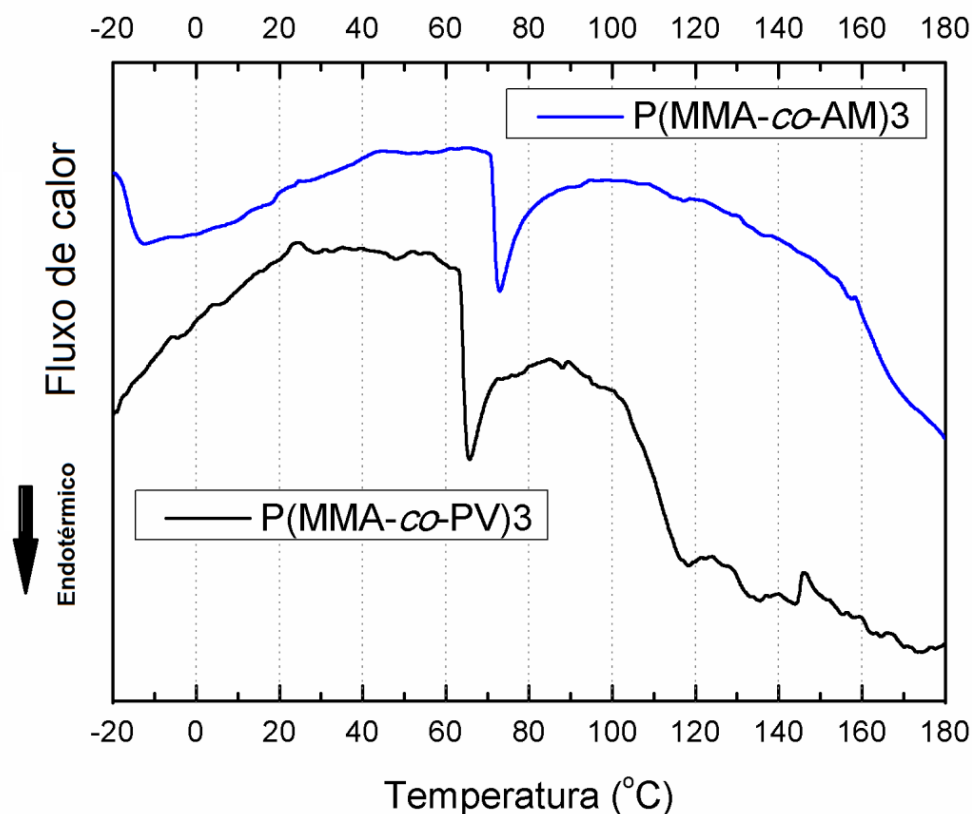


Figura 44 – Termograma dos copolímeros poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) e poli(metacrilato de metila-co-pivalato de vinila).

O efeito da estrutura química dos monômeros na  $T_g$  do material pode ser observado também nos termogramas dos terpolímeros apresentados na Figura 45. É observado que a mudança na composição do material altera a  $T_g$  dos mesmos. O material TB3, cuja composição de alimentação foi 70% de MMA, 25% de AM e 5% PV, é o terpolímero com maior porcentagem de AM, e também o com maior  $T_g$ . O material TE2, com composição de alimentação igual 70% de MMA, 5% de AM e 25% de PV, é o terpolímero com maior porcentagem de PV, e também o com menor  $T_g$ .

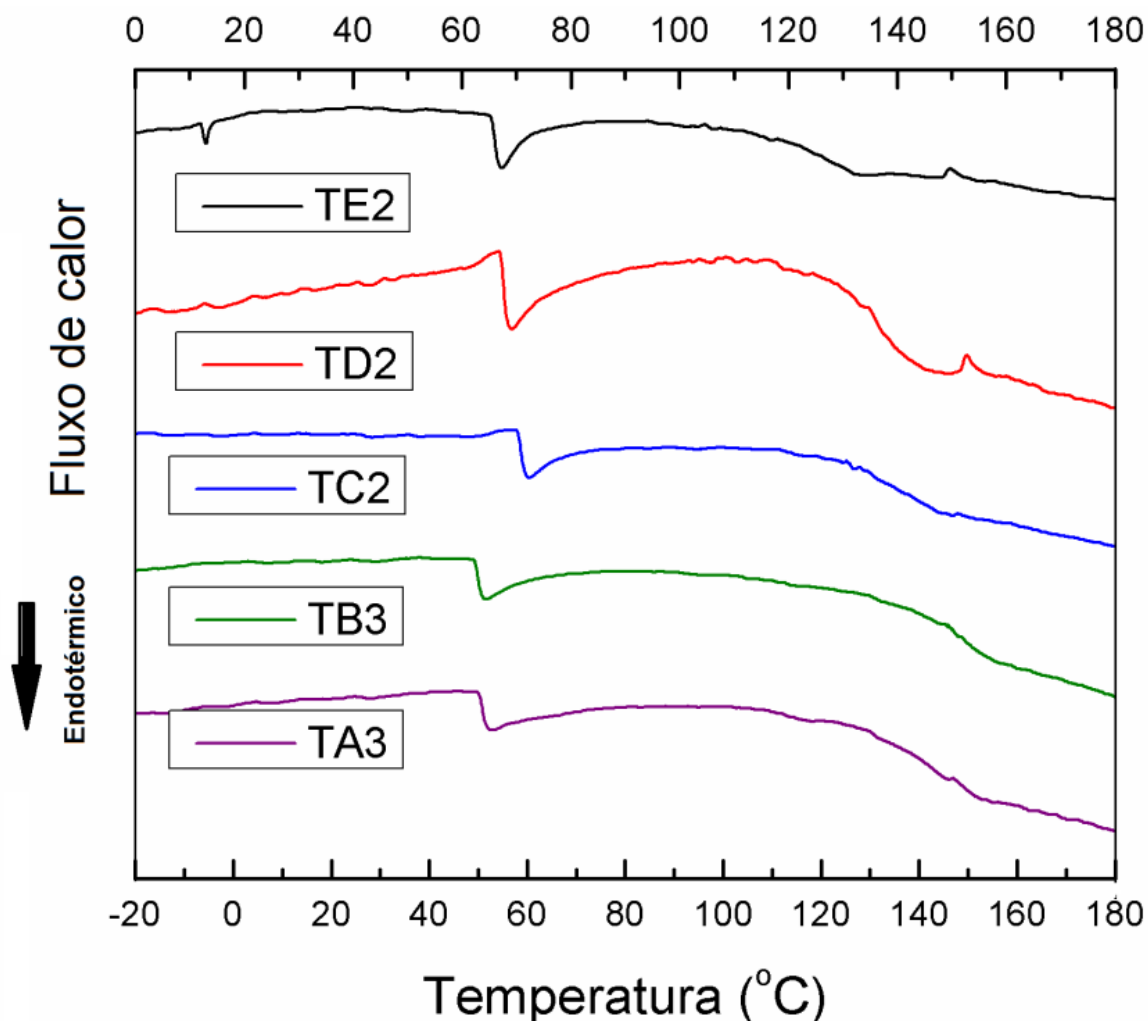


Figura 45 - Termogramas dos terpolímeros com diferentes frações dos monômeros metacrilato de metila, ácido metacrílico e pivalato de vinila.

Nos polímeros contendo ácido graxo acrilado foi observado uma diminuição da  $T_g$  do material com o aumento da fração de ácido graxo (Figura 46). A fração de ácidos graxos saturadas do óleo vegetal, cerca de 16%, junto com a fração insaturada não modificada podem atuar como plastificantes, reduzindo a interação entre as cadeias poliméricas, conferindo maior mobilidade às mesmas, resultando na diminuição da  $T_g$  do material final.

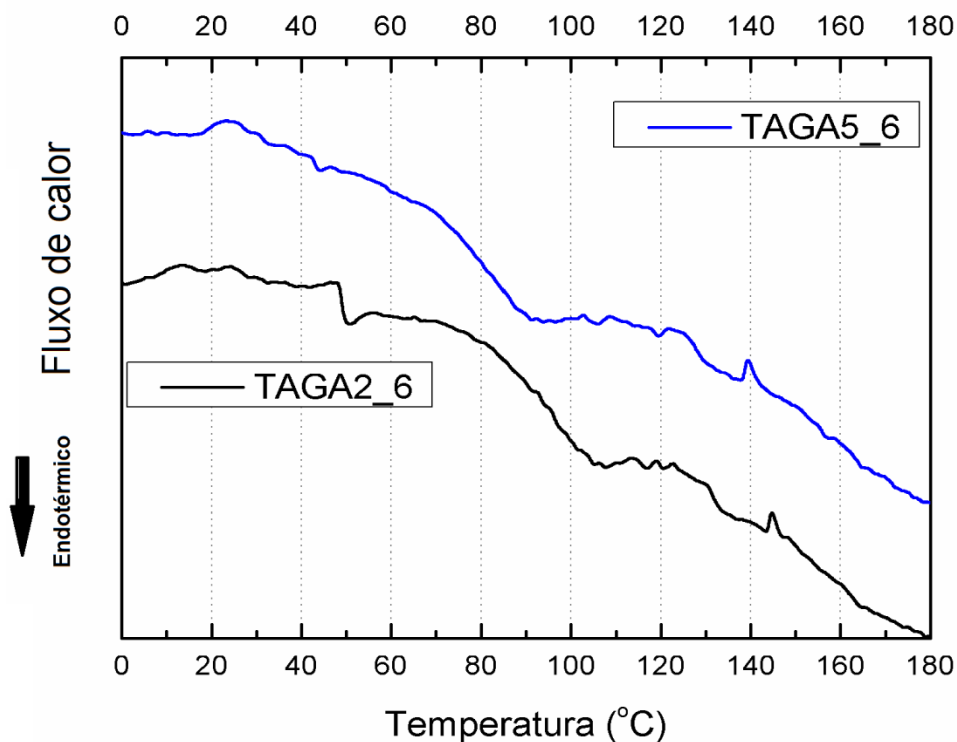


Figura 46 – Termogramas dos terpolímeros com diferentes frações dos monômeros metacrilato de metila, ácido graxo acrilado e pivalato de vinila.

Os valores de temperatura de transição vítrea dos materiais poliméricos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea dos materiais poliméricos.

Código	Composição na alimentação (%)				T <sub>g</sub> (°C)
	MMA	AM	PV	AGA	
PMMA2	100	-	-	-	120
PPV2	-	-	100	-	70
P(MMA-co-AM)3	70	30	-	-	140
P(MMA-co-PV)3	70	-	30	-	110
TA3	70	20	10	-	140
TB3	70	25	5	-	145
TC2	70	15	15	-	135
TD2	70	10	20	-	130
TE2	70	5	25	-	120
TAG2_6	70	-	25	5	70
TAG5_6	70	-	20	10	90

## Avaliação da estabilidade térmica dos materiais poliméricos

A estabilidade térmica de um polímero pode ser determinada a partir da análise termogravimétrica. Esta técnica é empregada para monitorar a perda de massa do material em função do aumento de temperatura, e dessa forma, possibilita a determinação da temperatura de decomposição do polímero, e também a presença de monômero residual, água e concentração de compostos inorgânicos na amostra.

A Figura 47 mostra as perdas de massas dos homopolímeros com o aumento de temperatura. O termograma do PMMA2 mostra duas perdas de massa, a primeira na faixa entre 200 °C e 300 °C, referente à degradação dos grupos terminais insaturados, que apresentam menor estabilidade térmica e representam 5% da massa total do material, no segundo estágio de decomposição com faixa entre 350 °C e 400 °C ocorre a degradação dos grupos saturados e representa 95% da perda de massa do material.<sup>96,97</sup>

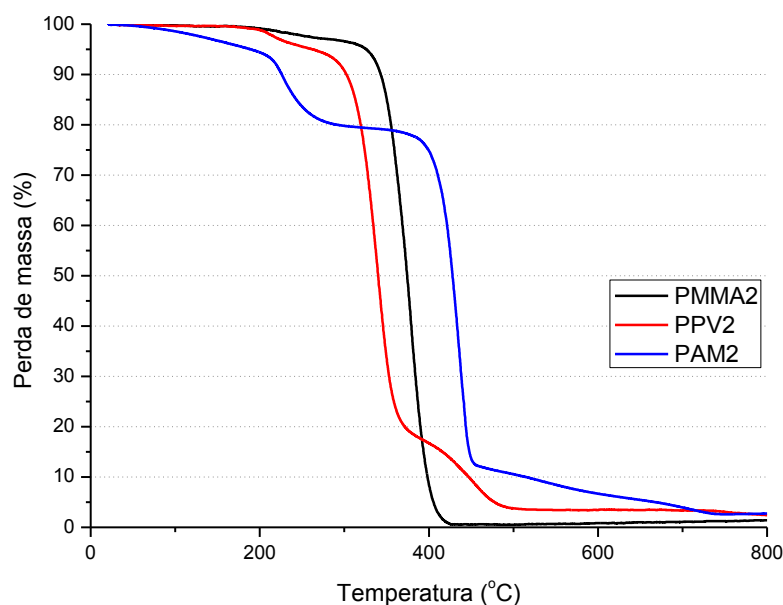


Figura 47 - Curvas termogravimétricas dos homopolímeros poli(metacrilato de metila), poli(pivalato de vinila) e poli(ácido acrílico).

O PPV2 apresentou menor estabilidade térmica que o PMMA2, com um estágio inicial de decomposição com faixa de temperatura entre 200 °C e 275°C, que corresponde à degradação dos grupos insaturados e representa pouco mais de 5% da massa total do material. Em um segundo estágio, na



faixa entre 300 °C e 400 °C ocorre a degradação com perda de 70% de massa e entre 400 °C e 500 °C de 20%.

O termograma do PAM2 mostra três estágios de perda de massa, o primeiro entre 80 °C e 210 °C, referente à perda de água livre. As hidroxilas do ácido carboxílico possibilita a formação de ligações de hidrogênio entre a cadeia polimérica e as moléculas de água, justificando a presença de 5% em massa de água. O segundo estágio a faixa de temperatura de degradação está entre 210 °C e 300 °C, que está relacionada com a perda de massa de cadeias insaturadas e também do monômero residual. Em aproximadamente 30 min da reação de polimerização do PAM2 foi observada a elevação da viscosidade do meio reacional, por esse motivo a reação teve que ser encerrada, justificando uma baixa conversão e por consequência a presença de monômero residual, que podem representar a perda de 15% em massa nessa faixa de temperatura. A terceira faixa de temperatura entre 350 °C e 430 °C representa a perda de cerca de 65% de massa, caracterizando a degradação da cadeia polimérica.

A Figura 48 apresenta os termogramas dos copolímeros e que sugerem uma diminuição da estabilidade térmica do material com a adição do comonômero PV, quando comparado ao PMMA2, e um aumento com a adição do comonômero AM, apesar de que em um estágio inicial o material apresentar perda de massa de 15% referente a perda de água e monômero residual

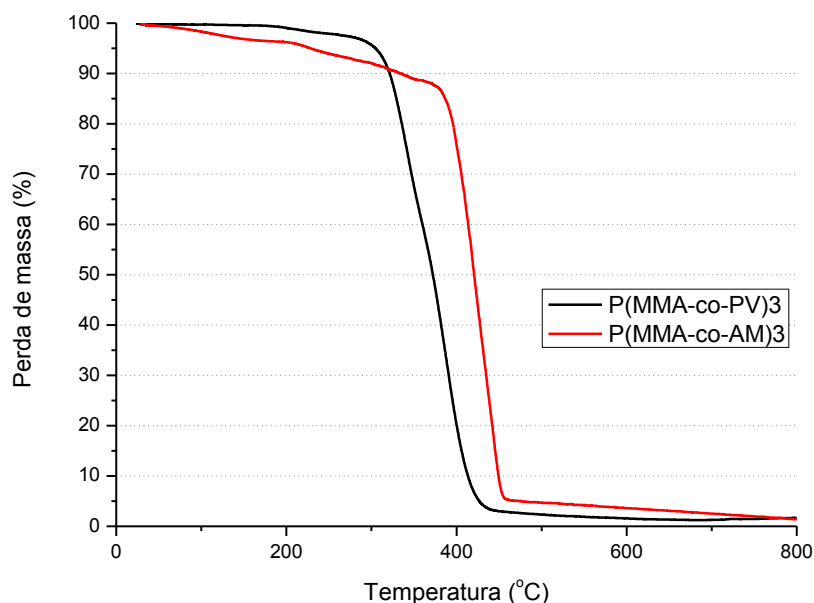


Figura 48 - Curvas termogravimétricas dos copolímeros poli(metacrilato de metila-co-pivalato de vinila) e poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico).

Não foram observadas grandes alterações na estabilidade térmica dos terpolímeros, quando comparados com os copolímeros. A Figura 49 sugere que o terpolímeros contendo maior fração de ácido metacrílico apresentam maior estabilidade térmica.

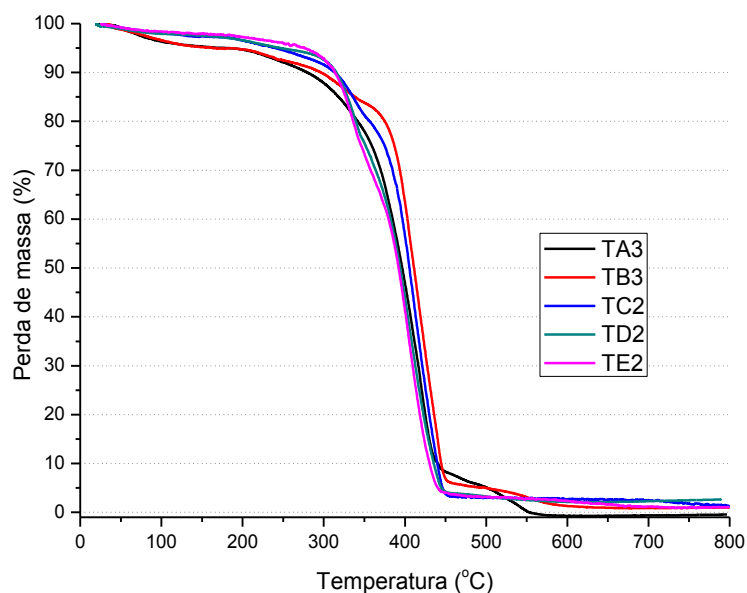


Figura 49 - Curvas termogravimétricas dos terpolímeros com diferentes frações de metacrilato de metila, pivalato de vinila e ácido metacrílico.

A Figura 50 apresenta as curvas termogravimétricas do terpolímero cujo ácido metacrílico foi substituído pelo ácido graxo acrilado. Foi observada uma perda de massa de quase 10% entre 150 °C e 225 °C referente à perda de massa dos óleos não incorporados à cadeia polimérica.

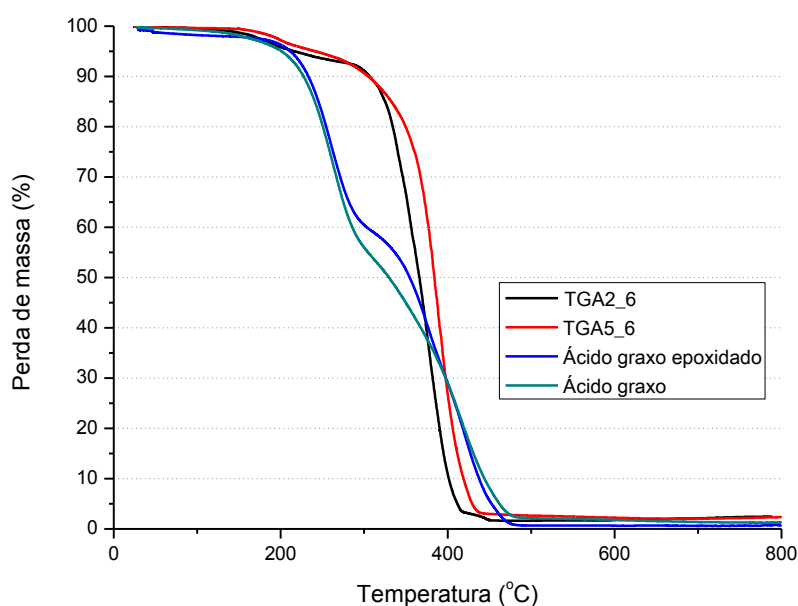


Figura 50 - Curva termogravimétrica dos terpolímeros contendo ácido graxo acrilado e dos ácidos graxos sem modificação e epoxidados.

## Ressonância nuclear magnética (RMN)

As cadeias poliméricas são formadas a partir da incorporação sucessiva de monômeros, que muitas vezes leva a formação de cadeias com tamanhos e estruturas diferentes, por isso, são chamados de materiais e não substâncias. As pequenas diferenciações entre as cadeias resultam em deslocamentos ligeiramente diferentes no espectro de  $^1\text{H}$ , que tem por consequência o alargamento dos sinais.

Na Figura 51 é mostrado o espectro RMN de  $^1\text{H}$  do poli(pivalato de vinila). O hidrogênio do grupo metino (-CH-) apresenta  $\delta = 4,9$  ppm, este hidrogênio está mais desblindado por está diretamente ligado ao oxigênio do grupo éster. São observados ainda os sinais com  $\delta = 1,8$  ppm, referente ao grupo metileno, e  $\delta = 1,2$  ppm, referente aos hidrogênios do grupo *terc*-butila.

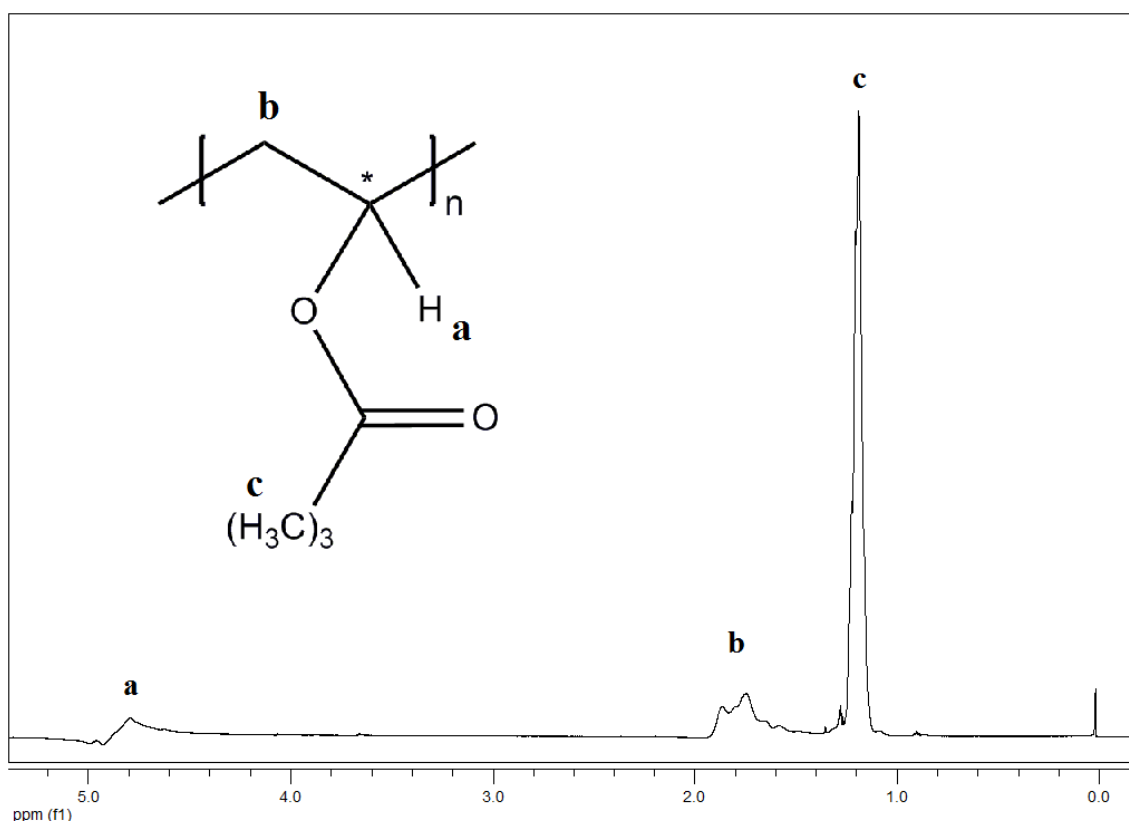


Figura 51 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do poli(pivalato de vinila) – PPV2.

Nas reações de copolimerização ao adicionar um segundo monômero ao sistema, as possibilidades de crescimento da cadeia pela combinação das diferentes unidades de repetição são enormes, aumentando a possibilidade de cadeias com estruturas químicas diferentes. O que resulta no alargamento e na sobreposição de sinais.

Na Figura 52 é apresentado o espectro RMN de  $^1\text{H}$  do copolímero P(MMA-co-PV)3 em que os sinais estão sendo atribuídos os hidrogênios da estrutura química do polímero. Com deslocamento químico entre 0,8 e 1,4 ppm é observada a sobreposição dos hidrogênios do grupo metila ( $-\text{CH}_3-$ ) das diferentes taticidades do metacrilato de metila e dos hidrogênios do grupo *terc*-butila do pivalato de vinila. O sinal com  $\delta = 1,8$  ppm é atribuído ao grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), em  $\delta = 2,0$  ppm é observado o sinal da acetona deuterada utilizada como solvente e por último com  $\delta = 3,6$  ppm os hidrogênios do grupo metila ligado diretamente ao oxigênio do éster do metacrilato de metila.

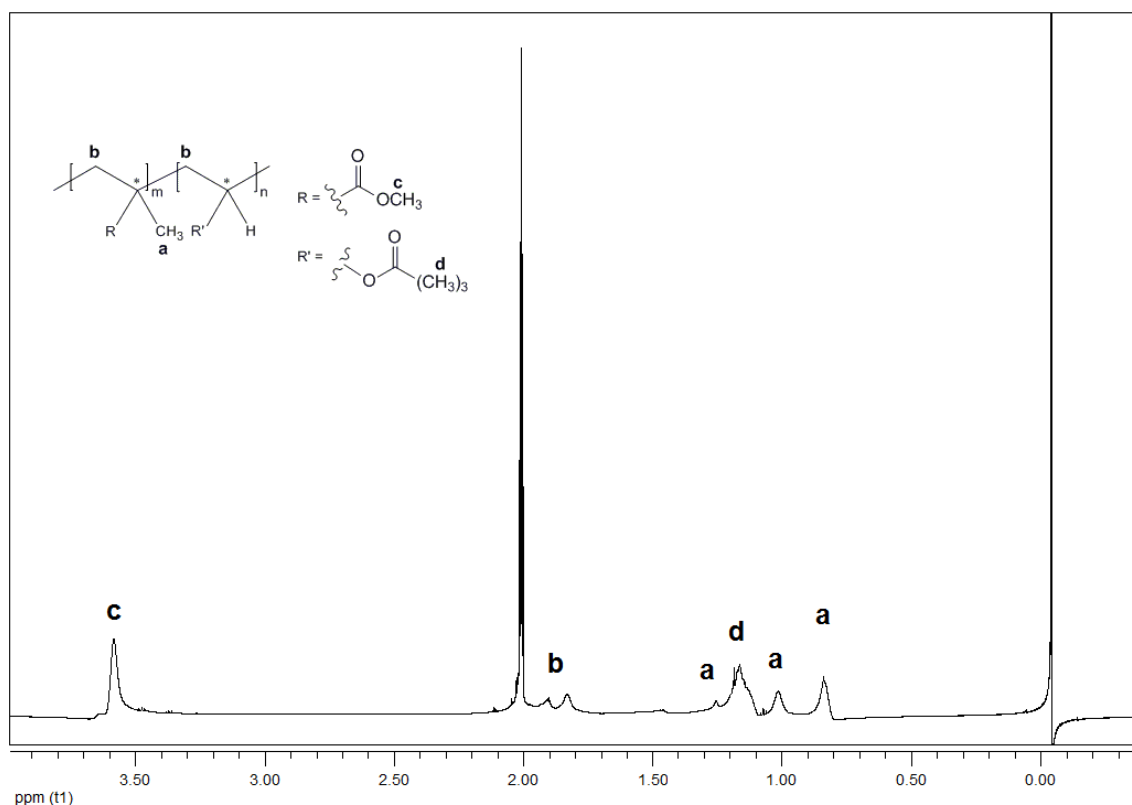


Figura 52 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do P(MMA-co-PV)3.

Na Figura 53 é apresentado o espectro RMN de  $^1\text{H}$  do copolímero P(MMA-co-AM)3 em que os sinais estão sendo atribuídos os hidrogênios da estrutura química do polímero. Com deslocamento químico entre 0,8 e 1,3 ppm é observada a sobreposição dos hidrogênios do grupo metila ( $-\text{CH}_3-$ ) das diferentes taticidades do metacrilato de metila e do ácido metacrílico. O sinal com  $\delta = 1,8$  ppm é atribuído ao grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), em  $\delta = 2,0$  ppm é observado o sinal da acetona deuterada utilizada como solvente e com  $\delta = 3,6$  ppm os hidrogênios do grupo metila ligado diretamente ao oxigênio do éster do metacrilato de metila.

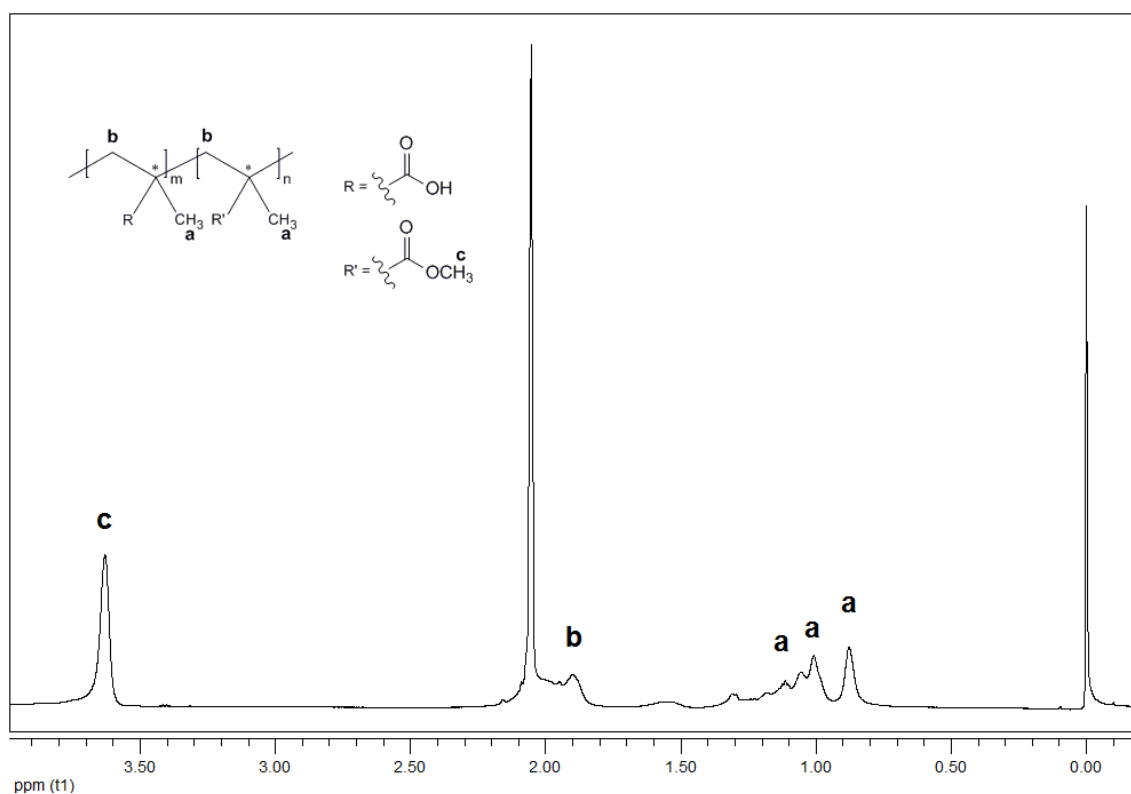


Figura 53 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do P(MMA-co-AM)3

A fórmula estrutural química dos terpolímeros TA3, TB3, TC2, TD2 e TE2 é apresentada na Figura 54 e os respectivos espectros de RMN –  $^1\text{H}$  nas Figuras de 55 a 59. De forma geral os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos terpolímeros apresentam sinais com deslocamentos químicos semelhantes, uma vez que foram utilizadas as mesmas espécies químicas para a síntese do terpolímero. No entanto, como já foi discutido, as cadeias poliméricas apresentam tamanhos

diferentes, resultando no alargamento e na sobreposição de alguns sinais do espectro.

Com deslocamento químico entre 0,8 e 1,3 ppm é observada a sobreposição dos hidrogênios do grupo metila (-CH<sub>3</sub>-) das diferentes taticidades do metacrilato de metila e do ácido metacrílico e também do grupo *terc*-butila do pivalato de vinila. O sinal com  $\delta = 1,8$  ppm é atribuído ao grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-), em  $\delta = 2,0$  ppm é observado o sinal da acetona deuterada utilizada como solvente e com  $\delta = 3,6$  ppm os hidrogênios do grupo metila ligado diretamente ao oxigênio do éster do metacrilato de metila.

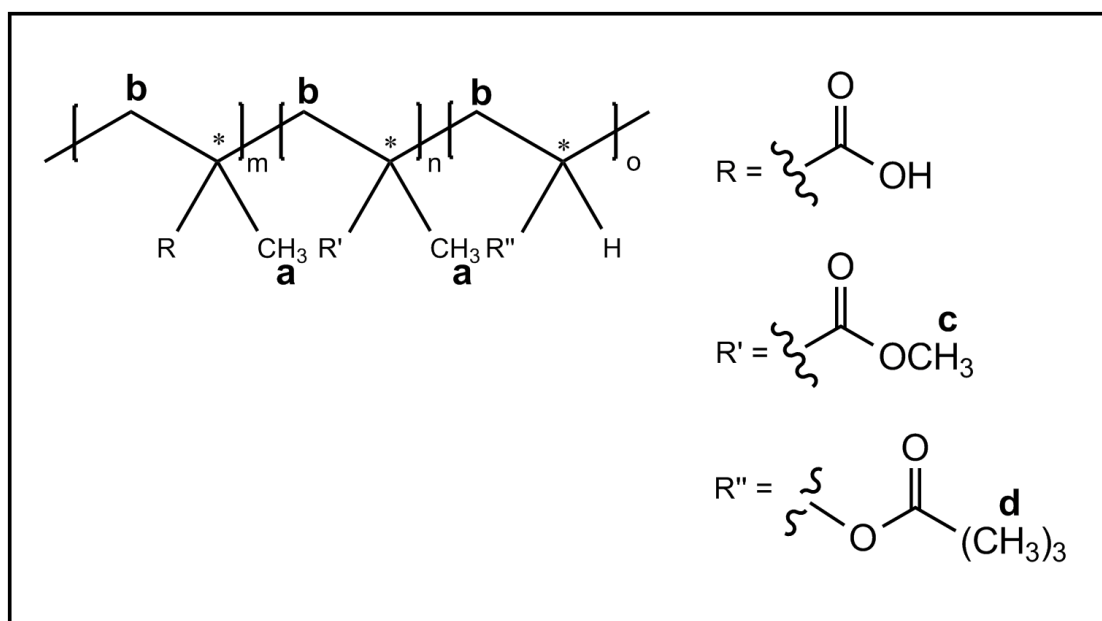


Figura 54 - Fórmula estrutural dos terpolímeros TA3, TB3, TC2, TD2 e TE2

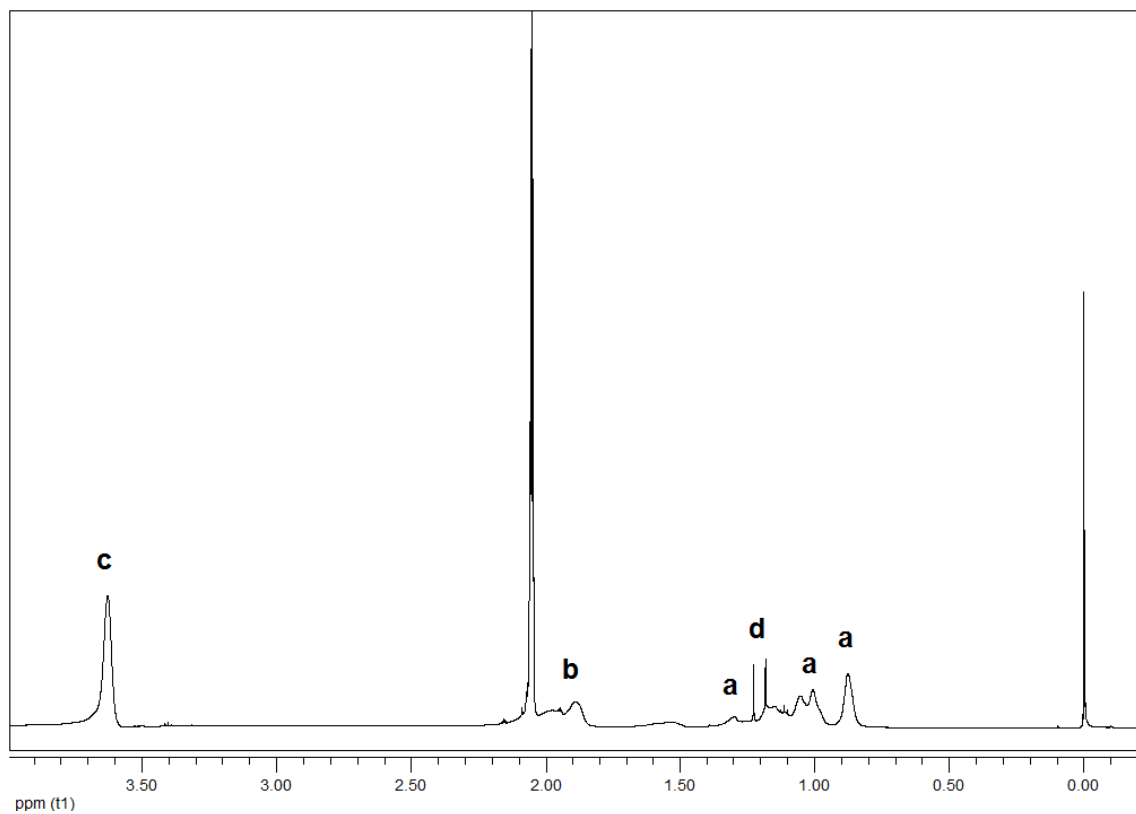


Figura 55 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do TA3.

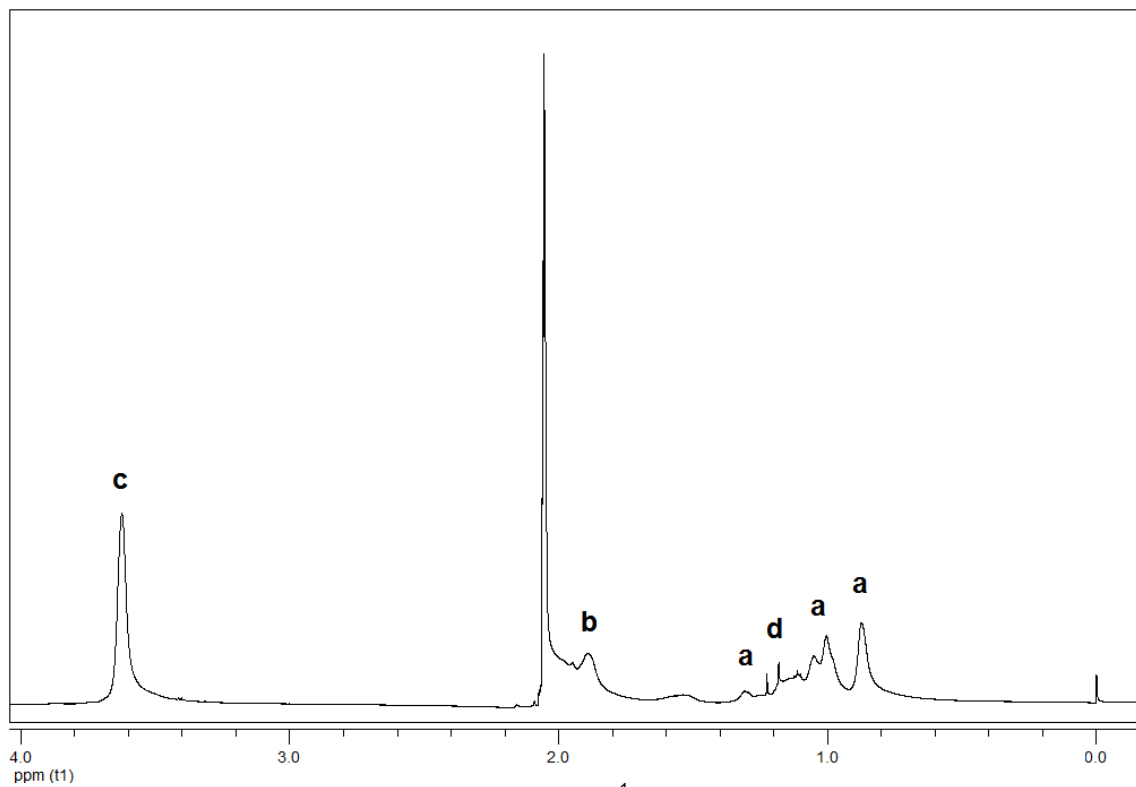


Figura 56 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do TB3.

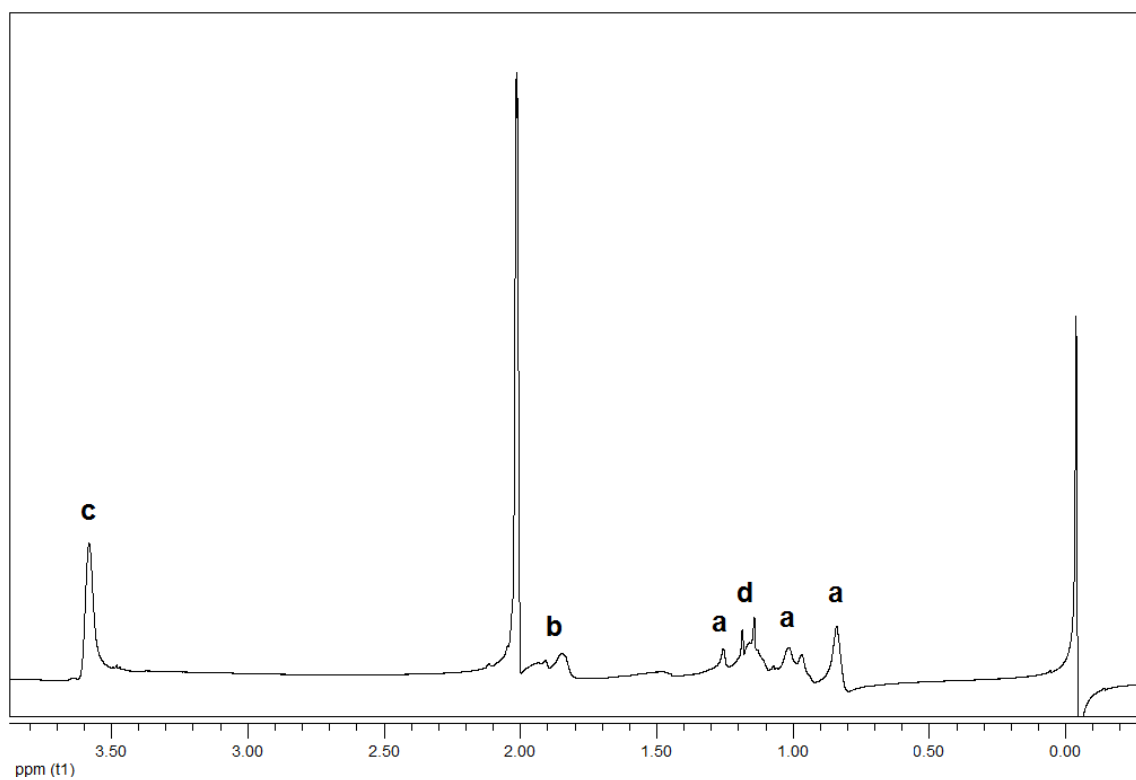


Figura 57 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do TC2.

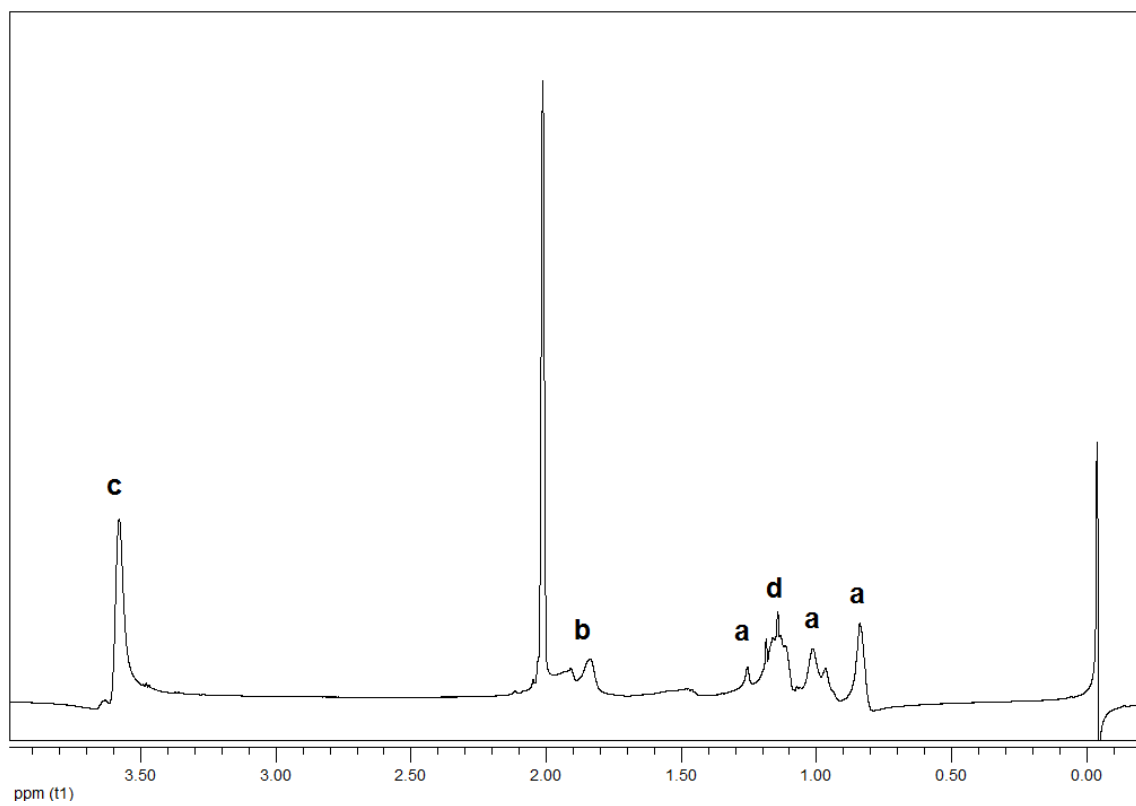


Figura 58 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do TD2.



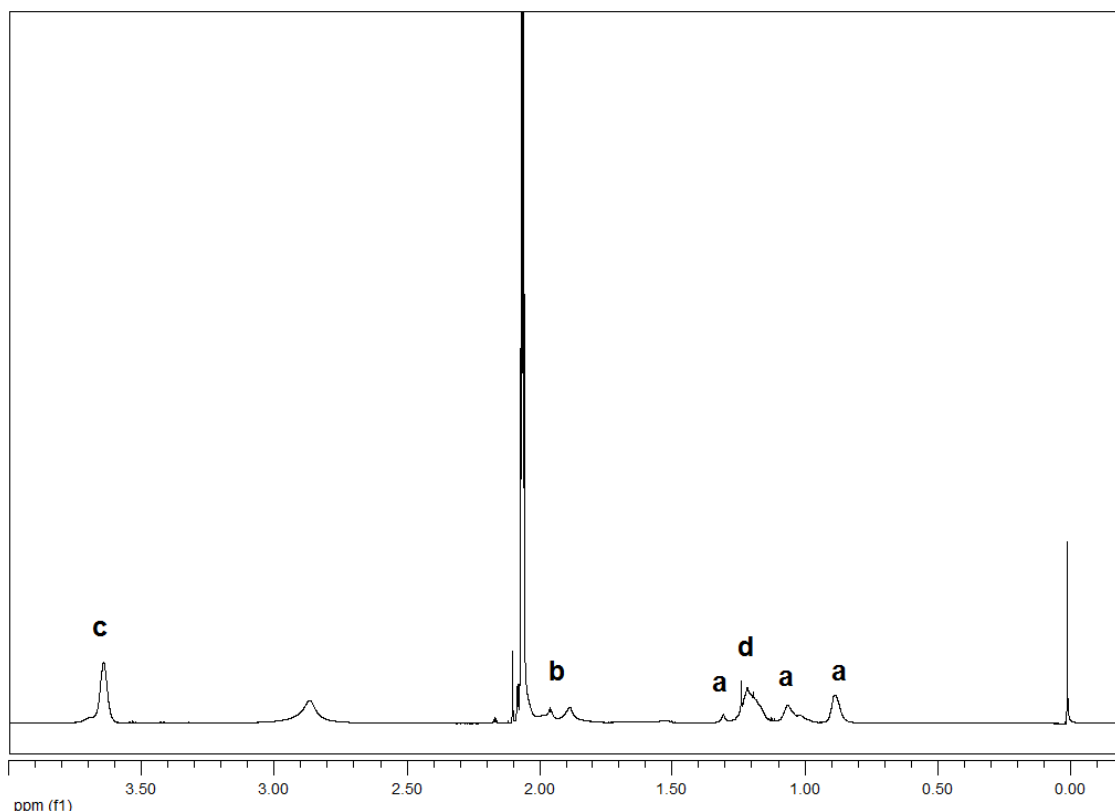


Figura 59 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do TE2.

Na Figura 60 são apresentados os espectros de <sup>1</sup>H RMN do PPV2, mistura de ácidos graxos acrilados e do polímero TAG2\_6. É possível observar no espectro do TAG2\_6 a ausência dos sinais com deslocamento químico entre 5,8 e 6,4 ppm, característicos dos hidrogênios insaturados dos grupos acrílicos dos ácidos graxos modificados. O desaparecimento destes sinais sugere que a incorporação dos ácidos graxos modificados se deu através destes grupos, permanecendo na estrutura as insaturações das moléculas não modificadas, sendo possível também observar o sinal característico com  $\delta = 5,2$  ppm. O mesmo pode ser observado no espectro do TAG5\_6, mostrado na Figura 61.

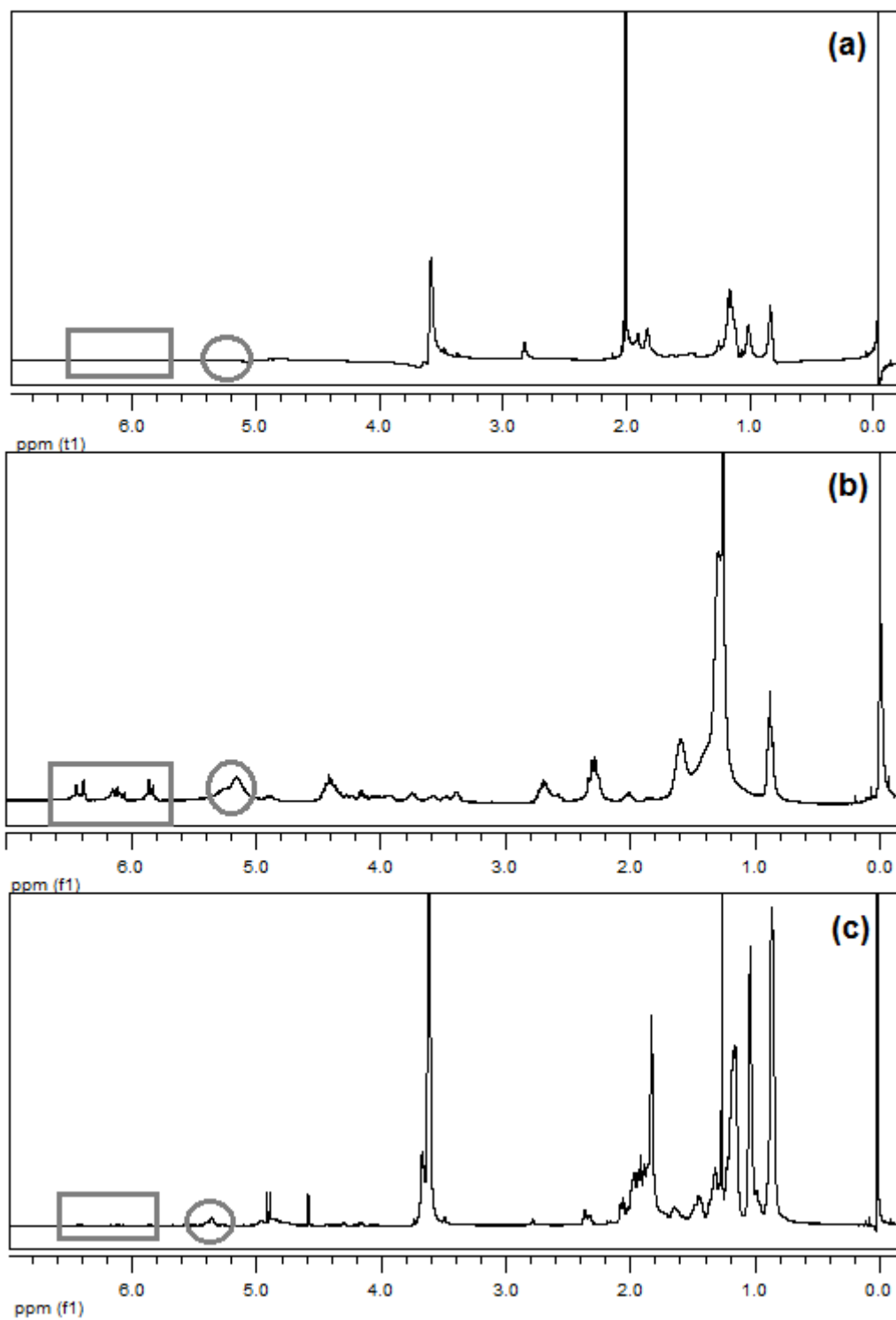


Figura 60 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do (a) P(MMA-co-PV), (b) ácido graxo acrilado e (c) TAG2\_6

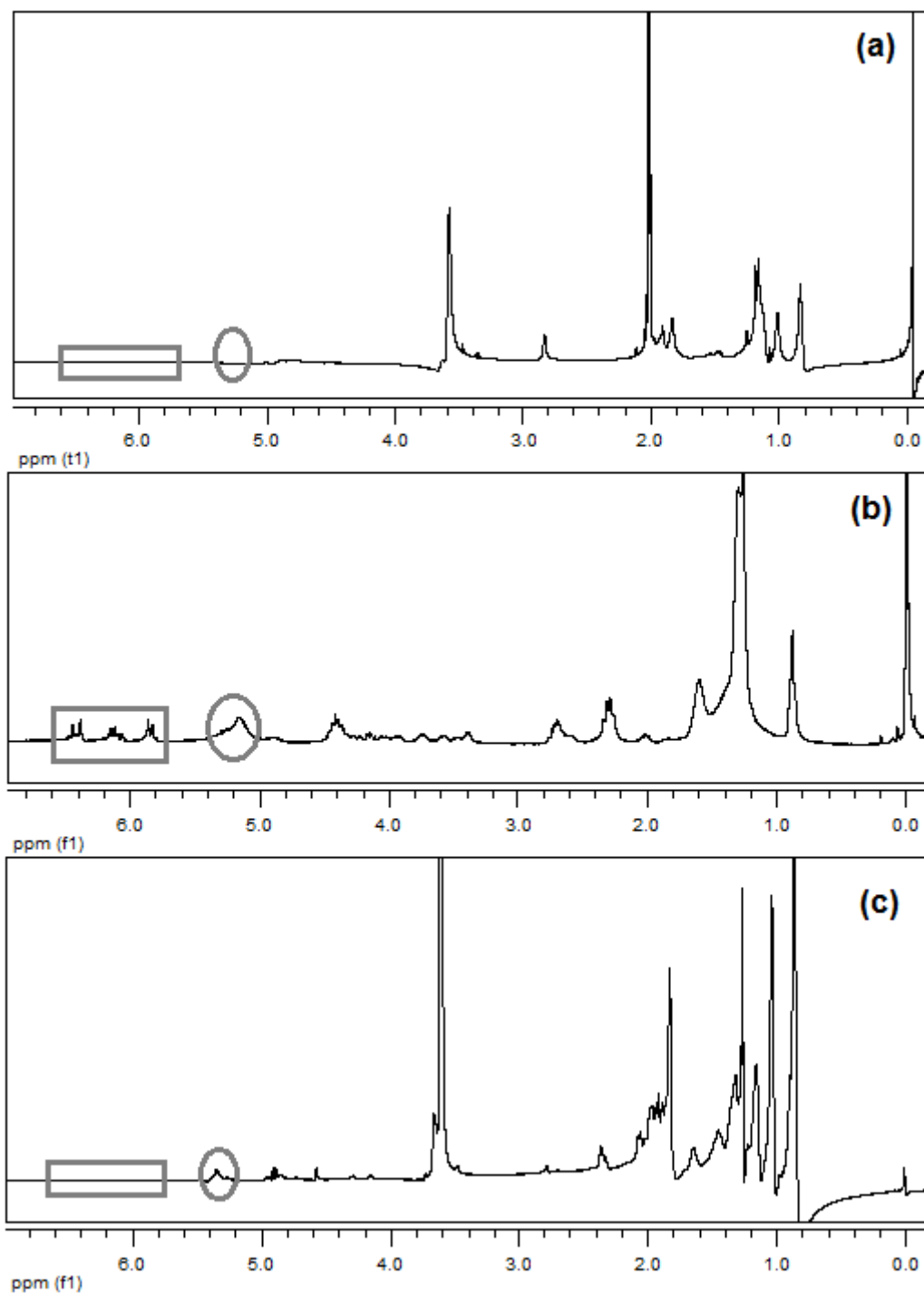


Figura 61 - Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do (a) P(MMA-co-PV), (b) ácido graxo acrilado e (c) TAG5\_6

## 6 – Conclusões e perspectivas

O presente trabalho apresenta resultados experimentais relativos a síntese de novos materiais poliméricos obtidos a partir de monômeros acrílicos via polimerização em emulsão para possível aplicação como material de proteção dos esmaltes dentários.

O processo de polimerização em emulsão possibilitou a obtenção de terpolímeros, quando utilizado o ácido metacrílico, com partículas nanométricas, com morfologia esférica e distribuição de tamanho estreita. Características que possibilitariam a formação de filmes finos sobre o esmalte dentário, o que viabilizaria a sua aplicação como material de proteção dentária. No entanto, se faz necessário avaliar a capacidade de adesão entre estes materiais e os esmaltes dentários.

A temperatura de transição vítrea destes materiais ficou entre 120 °C e 145 °C e a estabilidade térmica entre 300 °C e 375 °C, dependendo da fração de alimentação dos monômeros, características importantes para aplicação como materiais dentários, tendo em vista que não é interessante que estes materiais sofram degradação durante a sua utilização. A princípio os materiais contendo a mistura de ácidos graxos acrilados apresentaram temperatura de transição vítrea mais baixas, entre 70 °C e 90 °C e estabilidade térmica próxima de 300 °C.

No entanto, além de boas propriedades térmicas, os materiais para aplicação odontológica requerem boas propriedades mecânicas, uma vez que, estes materiais devem ser resistentes ao desgaste físico, provocado pelo atrito entre os dentes durante o processo de mastigação. Dessa forma, para melhor avaliar a potencialidade destes materiais, se tem como perspectiva para trabalhos futuros realizar os ensaios mecânicos destes materiais e aferir as suas propriedades mecânicas.

## 7 – Referências bibliográficas

- (1) Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritte, H.; Voit, B.: *Polymer Synthesis: Theory and Practice* Germany, 2005.
- (2) Jensen, A. T.: Síntese de látices poliméricos a base de oleato de metila modificado e estireno via polimerização em meios dispersos Universidade de Brasília, 2013.
- (3) Chern, C. S.: Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443-486.
- (4) Capek, I.: Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *107*, 125-155.
- (5) Odian, G.: *Principles and applications of emulsion polymerization*; John Wiley & Sons, Inc Hoboken: Canadá, 2008.
- (6) Wang, Q.; Fu, S. K.; Yu, T. Y.: Emulsion polymerization. *Progress in Polymer Science* **1994**, *19*, 703-753.
- (7) Nomura, M.; Tobita, H.; Suzuki, K.: *Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Germany, 2005.
- (8) Richey, B.; Burch, M.: Applications for Decorative and Protective Coatings. In *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003; pp 123-161.
- (9) Smith, W. V.; Ewart, R. H.: Kinetics of emulsion polymerization. *Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 592-599.
- (10) Corrin, M. L.; Harkins, W. D.: Determination of the critical concentration for micelle formation in solutions of colloidal electrolytes by the spectral change of a dye. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 679-683.
- (11) Thickett, S. C.; Gilbert, R. G.: Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* **2007**, *48*, 6965-6991.
- (12) Kiparissides, C.: Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science* **1996**, *51*, 1637-1659.
- (13) Biasotto, E. M.; Mendes, L. C.: *Introdução a polímeros*: São Paulo, 1999.
- (14) Shabnam, R.; Ali, A. M. I.; Miah, M. A. J.; Tauer, K.; Ahmad, H.: Influence of the third monomer on lauryl methacrylate-methyl methacrylate emulsion terpolymerization. *Colloid and Polymer Science* **2013**, *291*, 2111-2120.
- (15) Okubo, M.; Xu, D. H.; Kanaida, K.; Matsumoto, T.: Studies on suspension and emulsion .97. localization of carboxyl groups at surface-layer of carboxylated polymer emulsion particles by alkali treatment. *Colloid and Polymer Science* **1987**, *265*, 246-249.
- (16) Taenghom, T.; Pan, Q.; Rempel, G. L.; Kiatkamjornwong, S.: Synthesis and characterization of nano-sized poly (butyl acrylate)-co-(methyl methacrylate)-co-(methacrylic acid) latex via differential microemulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science* **2013**, *291*, 1365-1374.
- (17) Cengiz, U.; Avci, M. Z.; Erbil, H. Y.; Sarac, A. S.: Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 5815-5821.
- (18) Wang, G.; Yang, L.; Chen, Z.; Ruan, W.; Wang, J.; Zhu, B.: Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) flat sheet membrane with T-g tunable amphiphilic terpolymer as membrane additive. *Desalination* **2014**, *338*, 49-56.

- (19) Ju, J.; Wang, C.; Wang, T.; Wang, Q.: Preparation and characterization of pH-sensitive and antifouling poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes blended with poly(methyl methacrylate-2-hydroxyethyl methacrylate-acrylic acid). *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *434*, 175-180.
- (20) Castro, L. V.; Flores, E. A.; Vazquez, F.: Terpolymers as Flow Improvers for Mexican Crude Oils. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 539-544.
- (21) Heraud, A.; Pouligny, B.: How does a cloud point diesel fuel additive work. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *153*, 378-391.
- (22) Ansari, S.; Moshaverinia, M.; Roohpour, N.; Chee, W. W. L.; Schricker, S. R.; Moshaverinia, A.: Properties of a pro line-containing glass ionomer dental cement. *Journal of Prosthetic Dentistry* **2013**, *110*, 408-413.
- (23) Moshaverinia, A.; Chee, W. W.; Brantley, W. A.; Schricker, S. R.: Surface properties and bond strength measurements of n-vinylcaprolactam (nvc)-containing glass-ionomer cements. *Journal of Prosthetic Dentistry* **2011**, *105*, 185-193.
- (24) Moshaverinia, A.; Ansari, S.; Roohpour, N.; Reshad, M.; Schricker, S. R.; Chee, W. W. L.: Effects of n-vinylcaprolactam containing polyelectrolytes on hardness, fluoride release and water sorption of conventional glass ionomers. *Journal of Prosthetic Dentistry* **2011**, *105*, 323-331.
- (25) Ozturk, C.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R.; Kusefoglul, S. H.: 4-Vinylbenzenesulfonic acid adduct of epoxidized soybean oil: Synthesis, free radical and ADMET polymerizations. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 1467-1476.
- (26) Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S.: Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1788-1802.
- (27) Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglul, S. H.; Wool, R. P.: Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 703-723.
- (28) de Espinosa, L. M.; Meier, M. A. R.: Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 837-852.
- (29) Li, F.; Hanson, M. V.; Larock, R. C.: Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer* **2001**, *42*, 1567-1579.
- (30) Altuna, F. I.; Pettarin, V.; Williams, R. J. J.: Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 3360-3366.
- (31) Sacristan, M.; Ronda, J. C.; Galia, M.; Cadiz, V.: Silicon-Containing Soybean-Oil-Based Copolymers. Synthesis and Properties. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2678-2685.
- (32) Moreno, M.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galia, M.; Cadiz, V.: Polyketoesters from oleic acid. Synthesis and functionalization. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1847-1853.
- (33) Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galia, M.; Biermann, U.; Metzger, J. O.: Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 634-645.
- (34) Findley, T. W.; Swern, D.; Scanlan, J. T.: Epoxidation of unsaturated fatty materials with peracetic acid in glacial acetic acid solution. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 412-414.

- (35) Leveneuer, S.; Ledoux, A.; Estel, L.; Taouk, B.; Salmi, T.: Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation. *Chemical Engineering Research & Design* **2014**, *92*, 1495-1502.
- (36) Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Galia, M.; Cadiz, V.: A renewable approach to thermosetting resins. *Reactive & Functional Polymers* **2013**, *73*, 381-395.
- (37) Klaas, M. R.; Warwel, S.: Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products* **1999**, *9*, 125-132.
- (38) Park, S. J.; Jin, F. L.; Lee, J. R.: Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 724-727.
- (39) Sinadinovic-Fiser, S.; Jankovic, M.; Petrovic, Z. S.: Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2001**, *78*, 725-731.
- (40) Sinadinovic-Fiser, S.; Jankovic, M.; Borota, O.: Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing* **2012**, *62*, 106-113.
- (41) Jankovic, M. R.; Sinadinovic-Fiser, S. V.; Govedarica, O. M.: Kinetics of the Epoxidation of Castor Oil with Peracetic Acid Formed in Situ in the Presence of an Ion-Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 9357-9364.
- (42) Campanella, A.; Baltanas, M. A.: Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system. *Chemical Engineering and Processing* **2007**, *46*, 210-221.
- (43) Saithai, P.; Lecomte, J.; Dubreucq, E.; Tanrattanakul, V.: Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer. *Express Polymer Letters* **2013**, *7*, 910-924.
- (44) He, W.; Fang, Z.; Ji, D.; Chen, K.; Wan, Z.; Li, X.; Gan, H.; Tang, S.; Zhang, K.; Guo, K.: Epoxidation of Soybean Oil by Continuous Micro-Flow System with Continuous Separation. *Organic Process Research & Development* **2013**, *17*, 1137-1141.
- (45) Galia, M.; Montero de Espinosa, L.; Carles Ronda, J.; Lligadas, G.; Cadiz, V.: Vegetable oil-based thermosetting polymers. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, *112*, 87-96.
- (46) Xu, J.; Guo, Z.: Biomimetic photonic materials with tunable structural colors. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *406*, 1-17.
- (47) Tang, B.; Zheng, X.; Lin, T.; Zhang, S.: Hydrophobic structural color films with bright color and tunable stop-bands. *Dyes and Pigments* **2014**, *104*, 146-150.
- (48) Saito, A.: Material design and structural color inspired by biomimetic approach. *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12*.
- (49) Sato, O.; Kubo, S.; Gu, Z.-Z.: Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1-10.
- (50) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T.: Nanoparticle-tuned structural color from polymer opals. *Optics Express* **2007**, *15*, 9553-9561.
- (51) Assis, O. B. G.: A asa da borboleta e a nanotecnologia: cor estrutural. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2013**, *35*, 2302.
- (52) Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Galembeck, F.: Easy polymer latex self-assembly and colloidal crystal formation: the case of poly

styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *144*, 207-217.

(53) Fudouzi, H.: Novel coating method for artificial opal films and its process analysis. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *311*, 11-15.

(54) Zeng, F.; Wu, S. Z.; Tang, T.; Sun, Z. W.; Wang, C. Y.; Liu, X. X.; Tong, Z.: Preparation of colloidal crystals with polyhedral building blocks through post-polymerization. *Colloid and Polymer Science* **2004**, *282*, 651-655.

(55) Wong, H. S.; Mackley, M.; Butler, S.; Baumberg, J.; Snoswell, D.; Finlayson, C. E.; Zhao, Q.: The rheology and processing of "edge sheared" colloidal polymer opals. *Journal of Rheology* **2014**, *58*, 397-409.

(56) Zulian, L.; Emilietri, E.; Scavia, G.; Botta, C.; Colombo, M.; Destri, S.: Structural Iridescent Tuned Colors from Self-Assembled Polymer Opal Surfaces. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 6071-6079.

(57) Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.: Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer* **2003**, *44*, 7625-7634.

(58) Ruhl, T.; Spahn, P.; Winkler, H.; Hellmann, G. P.: Large area monodomain order in colloidal crystals. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 1385-1393.

(59) Sussman, J.; Snoswell, D.; Kontogeorgos, A.; Baumberg, J. J.; Spahn, P.: Thermochromic polymer opals. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*.

(60) Finlayson, C. E.; Spahn, P.; Snoswell, D. R. E.; Yates, G.; Kontogeorgos, A.; Haines, A. I.; Hellmann, G. P.; Baumberg, J. J.: 3D Bulk Ordering in Macroscopic Solid Opaline Films by Edge-Induced Rotational Shearing. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1540-1544.

(61) Snoswell, D. R. E.; Kontogeorgos, A.; Baumberg, J. J.; Lord, T. D.; Mackley, M. R.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.: Shear ordering in polymer photonic crystals. *Physical Review E* **2010**, *81*.

(62) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Ryan, K.; Bauer, J.; Winkler, H.; Viel, B.; Ruhl, T.: Compact strain-sensitive flexible photonic crystals for sensors. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*.

(63) Hellsing, M. S.; Rennie, A. R.; Heenan, R. K.; Rogers, S. E.: Structure of a large colloidal crystal - controlling orientation and three-dimensional order. *Rsc Advances* **2012**, *2*, 7091-7098.

(64) Kim, S.; Choi, H.-D.; Kim, I.-D.; Lee, J.-C.; Rhee, B. K.; Lim, J. A.; Hong, J.-M.: Formation of a polymer particle monolayer by continuous self-assembly from a colloidal solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *368*, 9-13.

(65) Fudouzi, H.: Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *275*, 277-283.

(66) Gu, Z. Z.; Fujishima, A.; Sato, O.: Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 760-765.

(67) Alfrey, T.; Bradford, E. B.; Vanderhoff, J. W.; Oster, G.: Optical properties of uniform particle-size latexes. *Journal of the Optical Society of America* **1954**, *44*, 603-609.

(68) Colvin, V. L.: From opals to optics: Colloidal photonic crystals. *Mrs Bulletin* **2001**, *26*, 637-641.

(69) Hirai, Y.; Nakabayashi, K.; Kojima, M.; Atobe, M.: Size-controlled spherical polymer nanoparticles: Synthesis with tandem acoustic emulsification followed by soap-free emulsion polymerization and one-step fabrication of colloidal crystal films of various colors. *Ultrasonics Sonochemistry* **2014**, *21*, 1921-1927.



- (70) Finlayson, C. E.; Baumberg, J. J.: Polymer opals as novel photonic materials. *Polymer International* **2013**, 62, 1403-1407.
- (71) Noort, R. v.: *Introdução aos materiais dentários*: Rio de Janeiro, 2010.
- (72) Kronfield, R.: *Histopatologia dos dentes*: Rio de Janeiro 1955.
- (73) Phillips, R. W.; Skinner, E. W.: *Materiais dentários de Skinner*: Rio de Janeiro, 1978.
- (74) Buzalaf, M. A. R.: *Fluoretos e saúde bucal* São Paulo, 2008.
- (75) Mehdawi, I.; Abou Neel, E. A.; Valappil, S. P.; Palmer, G.; Salih, V.; Pratten, J.; Spratt, D. A.; Young, A. M.: Development of remineralizing, antibacterial dental materials. *Acta Biomaterialia* **2009**, 5, 2525-2539.
- (76) Conceição, E. N.: *Dentística: saúde e estética*: Porto Alegre, 2007.
- (77) Ferreira, D. d. C.; Volschan, B. C. G.; Pimentel, E. L. C.; Dias, K. R. H. C.: Estudo em vitro da microinfiltração em fóssulas e fissuras seladas com selante resinoso e compômero. *Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada* **2006**, 6.
- (78) Catão, M. H. C. d. V.; Rodrigues, J. M. C.; Silva, A. D. L. d.: Importância do selamento de fóssulas e fissuras na prevenção da cárie dental: revisão de literatura. *HU Revista* **2012**, 38.
- (79) Marks, D.; Owens, B. M.; Johnson, W. W.: Effect of adhesive agent and fissure morphology on the in vitro microleakage and penetrability of pit and fissure sealants. *Quintessence International* **2009**, 40, 763-772.
- (80) Bastos, J. R. d. M.; Silva, P. d. A.; Olympio, K. P. K.; Bardal, P. A. P.: Uso de selantes em programas odontológicos públicos e privados. *Revista gaúcha de odontologia* **2003**, 51.
- (81) Yang, S.-Y.; Piao, Y.-Z.; Kim, S.-M.; Lee, Y.-K.; Kim, K.-N.; Kim, K.-M.: Acid neutralizing, mechanical and physical properties of pit and fissure sealants containing melt-derived 45S5 bioactive glass. *Dental Materials* **2013**, 29, 1228-1235.
- (82) Erdemir, U.; Sancakli, H. S.; Yaman, B. C.; Ozel, S.; Yucel, T.; Yildiz, E.: Clinical comparison of a flowable composite and fissure sealant: A 24-month split-mouth, randomized, and controlled study. *Journal of Dentistry* **2014**, 42, 149-157.
- (83) Simonsen, R. J.; Neal, R. C.: A review of the clinical application and performance of pit and fissure sealants. *Australian Dental Journal* **2011**, 56, 45-58.
- (84) Fecury, M. C. V.; Belém, F. V.; Tourinho, F. M.; Penido, C. V. d. S. R.; Cruz, R. d. A.: Sistemas adesivos atuais: características físico-químicas e aplicabilidade em odontopediatria. *Arquivo Brasileiro de Odontologia* **2007**.
- (85) Pezzini, R.: *Adesivos Resinosos*. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- (86) Silva Santana, S. V.; Bombana, A. C.; Florio, F. M.; Basting, R. T.: Effect of Surface Sealants on Marginal Microleakage in Class V Resin Composite Restorations. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* **2009**, 21, 397-404.
- (87) Chan, K. H. S.; Mai, Y.; Kim, H.; Tong, K. C. T.; Desmond, N.; Hsiao, J. C. M.: Review: Resin Composite Filling. *Materials* **2010**, 3, 1228-1243.
- (88) O'Brien, W. J.: *Dental Materials and their selection*: Canadá, 1940.
- (89) Ostervemb, N.; Jorgensen, J. N.; Horsted-Bindslev, P.: A New Approach to Compare the Esthetic Properties of Different Composite Materials. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* **2011**, 23, 238-246.
- (90) Anusavice, K.: *Phillips materiais dentários*: Rio de Janeiro, 1998.
- (91) Bindu, M. G.; Satapathy, B. K.; Jaggi, H. S.; Ray, A. R.: Size-scale effects of silica on bis-GMA/TEGDMA based nanohybrid dental restorative composites. *Composites Part B-Engineering* **2013**, 53, 92-102.

- (92) Melo, M. A. S.; Guedes, S. F. F.; Xu, H. H. K.; Rodrigues, L. K. A.: Nanotechnology-based restorative materials for dental caries management. *Trends in Biotechnology* **2013**, *31*, 459-467.
- (93) Aguilar, J.; Rabelero, M.; Nuno-Donlucas, S. M.; Mendizabal, E.; Martinez-Richa, A.; Lopez, R. G.; Arellano, M.; Puig, J. E.: Narrow Size-Distribution Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles Made by Semicontinuous Heterophase Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 1827-1834.
- (94) Dion, M.; Larson, A. B.; Vogt, B. D.: Impact of Low-Molecular Mass Components (Oligomers) on the Glass Transition in Thin Films of Poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2010**, *48*, 2366-2370.
- (95) Ferreira, G. R.; Braquehais, J. R.; Silva, W. N. d.; Machado, F.: Synthesis of Soybean Oil-Based Polymer Lattices via Emulsion Polymerization Process. *Industrial Crops and Products* **2014** (Aceito para publicação).
- (96) Manring, L. E.: Thermal-degradation of poly(methyl methacrylate) .2. vinyl-terminated polymer. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2673-2677.
- (97) Hu, Y. H.; Chen, C. Y.: The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* **2003**, *82*, 81-88.