



ANA GLAUCIA BOGALHOS LUCENTE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (METACRILATO DE METILA-co-
METACRILATO DE BUTILA) PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Campinas

2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

ANA GLAUCIA BOGALHOS LUCENTE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (METACRILATO DE METILA-co-
METACRILATO DE BUTILA) PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Doutora em Engenharia Química

Orientador: LEILA PERES

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PELA ALUNA ANA GLAUCIA
BOGALHOS LUCENTE, E ORIENTADA PELA PROF(A).
DR(A). LEILA PERES

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "L. Peres", written over a horizontal line.

CAMPINAS
2015

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L963s Lucente, Ana Gláucia Bogalhos, 1984-
Síntese e caracterização de poli (metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) para aplicação odontológica / Ana Gláucia Bogalhos Lucente. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Leila Peres.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Copolimerização. 2. Metil metacrilato. 3. Butil metacrilato. 4. Resinas acrílicas. 5. Arco dental. I. Peres, Leila, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate-co-butyl methacrylate) for dental application

Palavras-chave em inglês:

Copolymerization
Methyl methacrylate
Butyl methacrylate
Acrylic resins
Dental arch

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutora em Engenharia Química

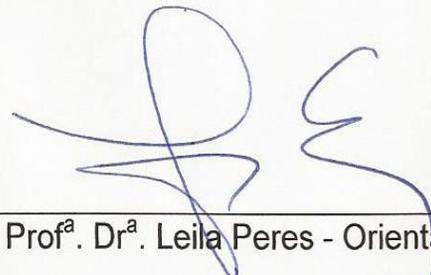
Banca examinadora:

Leila Peres [Orientador]
Rubens Nisie Tango
Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin
Lucia Helena Innocentini Mei
João Sinézio de Carvalho Campos

Data de defesa: 23-01-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Ana Glucia Bogalhos Lucente e aprovada em 23 de Janeiro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^a. Dr^a. Leila Peres - Orientador



Prof. Dr. Rubens Nisie Tango



Prof. Dr. Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin



Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

RESUMO

A falta de um material que viabilize a confecção de uma prótese dentária em um menor número de etapas, economizando tempo e facilitando a vida dos pacientes foi a maior motivação para o desenvolvimento desta tese que se baseia na patente BR n. PI 0602107-7 A: *Conjuntos de arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes ajustáveis*, obtida pelo grupo de pesquisa onde se insere este trabalho, em que se propõe o uso do arco dental flexível pré-fabricado na confecção da prótese, que poderá ser produzida em um menor tempo, com um menor custo. O material usado para o arco dental flexível pré-fabricado por energia de micro ondas, bem como para a prótese dental final deverá conter uma base polimérica que permitirá a flexibilidade inicial do arco, que após receber ajustes na posição dos dentes, adequados a cada paciente, será incorporado à prótese final, sendo o conjunto reticulado de forma simultânea. Para tanto, foi investigada a viabilidade do uso do copolímero de metacrilato de metila-n-metacrilato de butila (PMMA-co-PBMA), sintetizado via técnica de miniemulsão, como a matriz polimérica base para a confecção de arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes ajustáveis e da prótese final. Na síntese do copolímero pretendido, foram estudadas as características dos iniciadores, surfactante, estabilizador e temperatura de reação sobre a distribuição volumétrica (Dv) e populacional (DSD) de tamanhos de partícula, conversão global, temperatura de transição vítrea (T_g), massa molar média ponderal (Mw), massa molar média numérica (Mn) e polidispersividade (Mw/Mn). Verificou-se a influência da solubilidade dos iniciadores em baixas temperaturas na conversão global, Dv e DSD, fator que não interfere em altas temperaturas. Além das análises de T_g , Mw e Mw/Mn dos copolímeros e homopolímeros obtidos por mecanismo de adição. Realizaram-se também análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) indicando que o copolímero foi formado na configuração alternada ou aleatória. A resina formulada a partir do copolímero sintetizado para uso no arco dental pré-fabricado

foi caracterizado, a partir de ensaios de resistência à flexão, microdureza, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, da T_g do material e monômero residual. Os resultados mostram um material compatível com resinas comerciais em relação à microdureza e módulo de elasticidade.

Palavras chave: copolimerização, metacrilato de metila, metacrilato de butila, miniemulsão, resina acrílica, arco flexível polimerizável.

ABSTRACT

The lack of a material that enables the production of a dental prosthesis in fewer steps, saving time and making life easier for the patients was the major motivation for developing this thesis is based on the patent BR n. PI 0602107-7 A: Sets of prefabricated dental arches, flexible and adjustable teeth, obtained by the research group which includes this work, it is proposed the use of prefabricated flexible dental arch in the making of the prosthesis, which can be produced in less time, with less cost. The material used for the flexible prefabricated dental arch by microwave energy and for the final dental prosthesis should contain a polymer base which will allow the initial flexibility of the arch, after receiving adjustments to the position of the teeth, adequate to each patient will be incorporated into the final prosthesis being crosslinked together simultaneously. Therefore, it was investigated the feasibility of using n-butyl methyl methacrylate-methacrylate copolymer (PMMA-co-PBMA) synthesized via miniemulsion technique as the base polymer matrix for the manufacture of prefabricated dental arches, flexible and adjustable teeth and the final prosthesis. In the synthesis of the desired copolymer characteristics of primers were studied, surfactant, stabilizer and reaction temperature on the size distribution (Dv) and population (DSD) particle size, overall conversion, glass transition temperature (Tg), mass-average molecular weight (Mw), number-average molecular weight (Mn) and polydispersity (Mw/Mn). It has been found to influence the solubility of the initiators at low temperatures in the overall conversion, Dv and DSD factor that does not interfere at high temperatures. In addition to the analyzes Tg, Mw and Mw / Mn of the copolymers and homopolymers obtained by adding mechanism. Nuclear Magnetic Resonance analysis (NMR) spectroscopy and Fourier transform infrared (FT-IR) were also performed indicating that the copolymer was formed in alternating or random configuration. The resin made from copolymer synthesized for use in prefabricated dental arch was characterized as bending strength tests, hardness, modulus of elasticity, Poisson's ratio, the Tg of the material and residual monomer. The results

show a material similar to commercial resins with regard to hardness and modulus of elasticity.

Key words: copolymerization, methyl methacrylate, butyl methacrylate, miniemulsion, acrylic resin, flexible arch polymerizable.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	ARCO DENTAL PRÉ-FABRICADO FLEXÍVEL E POLIMERIZÁVEL.....	6
3.1.1	Resina acrílica	7
3.1.2	Polimerização por Micro-ondas.....	10
3.2	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	12
3.2.1	Polimerização em Emulsão Convencional.....	12
3.2.2	Polimerização em microemulsão	16
3.2.3	Polimerização em miniemulsão	17
3.3	DIFERENÇAS ENTRE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO CONVENCIONAL, MINI, MICROEMULSÃO E POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.	29
3.4	CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	31
3.4.1	Cinética de polimerização	31
3.5	COPOLIMERIZAÇÃO.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	MATERIAIS	37
4.1.1	Materiais para a copolimerização em miniemulsão.....	37
4.1.2	Materiais para a formulação do material do arco dentário	38
4.1.3	Equipamentos para a copolimerização em miniemulsão	39
4.1.4	Equipamentos para a confecção dos corpos de prova do material do arco e do arco dental propriamente dito	40
4.2	MÉTODOS	41
4.2.1	Métodos para obtenção e caracterização do copolímero	41
4.2.2	Métodos para obtenção e caracterização do material flexível para uso no arco dental pré-fabricado.....	51
4.2.3	Métodos usados para a caracterização do material desenvolvido	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
5.1	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	64
5.2	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS E DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA.....	68
5.3	RESULTADOS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	72
5.4	MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL (MW).....	75
5.5	RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	77

5.6	RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	79
5.7	RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	82
5.8	RESULTADOS DE MICRODUREZA.....	83
5.9	RESULTADOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE E COEFICIENTE DE POISSON.....	85
5.10	RESULTADOS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA RESINA APÓS A RETICULAÇÃO TOTAL	86
6	CONCLUSÕES	88
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

Dedico este trabalho,

À minha filha Manuela.

“Nunca se esqueça de quem você é, porque é certo que o mundo não se lembrará. Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza. Arme-se com esta lembrança, e ela nunca poderá ser usada para magoá-lo”

George R.R. Martin – As Crônicas de Gelo e Fogo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que sempre me conduziu nos momentos mais difíceis e por tudo de maravilhoso que realizou e realizará em minha vida. A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado e em especial:

À professora Leila Peres pela orientação e apoio em todos os momentos destes anos;

Ao professor Dr Rubens Nisie Tango (ICT/UNESP) e ao Dr José Luiz Lino Trochmann pelo apoio para a conclusão deste trabalho;

Aos colegas de laboratório da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP e Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP/SJC pela inestimável amizade e compreensão durante todo o trabalho;

Aos amigos e familiares Ana Elisa, Iara, Igor, Mara, Denilton, Patricia, Marcio e Leonardo que estiveram sempre presentes.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química e do Instituto de Física Gleb Watagin – UNICAMP e Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

A minha família por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis, não me deixando desistir;

Ao meu marido Marcio Wagner da Silva e a minha filha Manuela que tanto me apoiaram e foram minha segurança para a finalização deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro;

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela oportunidade para a realização deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro Eletromagnético (MEDEIROS, 2011).....	10
Figura 2. Taxa de polimerização R_p e concentração de partículas em função do tempo ($N_{partículas}/m^3_{água}$) (Adaptado de MEULDIJK et al., 2003).....	14
Figura 3. Esquema representativo do intervalo de nucleação de partículas (Intervalo I), crescimento de partículas (Intervalo II) e etapa final de polimerização (Intervalo III) (OLIVEIRA, 2010).....	15
Figura 4. Polimerização em microemulsão (adaptado de CORTINA, 2007).	16
Figura 5. Representação esquemática do mecanismo para o transporte de monômero entre uma pequena gota de monômero e uma grande gota. (CHERN,2008).	19
Figura 6. Esquema representativo da Degradação por Coalescência e da Difusão Degenerativa de Ostwald (BOWKER, 2002).	20
Figura 7. Polimerização a partir de miniemulsão formada por ultrassom (LANDFESTER, 2006).....	22
Figura 8. Curva de conversão típica de uma miniemulsão (estireno, hexadecano, KPS como iniciador) (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).	34
Figura 9. Evolução do número médio de radicais por partículas durante uma típica miniemulsão usando estireno e KPS como iniciador (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).....	34
Figura 10. Equipamento experimental para copolimerização em miniemulsão.	40
Figura 11. Mufla Odontológica para Micro-Ondas.....	41
Figura 12. Representação da matriz metálica, moldagem em silicone e mufla e contra-mufla com matriz em silicone.....	53
Figura 13. Corpo de prova da resina flexível pré-fabricada após pré reticulação tendo como base o copolímero PMMA-co-PBMA.	54
Figura 14. Corpo de prova de resistência à flexão da resina permanente.	55
Figura 15. Representação do ensaio de resistência à flexão (BEER e JOHNSTON, 1982).	58
Figura 16. Ensaio de flexão realizado no equipamento Emic.	59
Figura 17. Microdurômetro digital com diamante de Knoop.....	60
Figura 18. Ensaio não destrutivo de excitação por impulso utilizando equipamento Sonelastic.	63

Figura 19. Conversão global da reação de copolimerização por tempo de reação a 60° C.	64
Figura 20. Conversão global da reação de copolimerização por tempo de reação a 80° C.	66
Figura 21. Conversão global da reação de copolimerização por tempo de reação a 70° C.	67
Figura 22. Diâmetro de Partículas para reações realizadas a 60°C	70
Figura 23. Diâmetro de Partículas para reações realizadas a 80°C	71
Figura 24. Diâmetro de Partículas para reação realizada a 70°C	72
Figura 25. Representação estrutural dos monômeros metil metacrilato (MMA), etil metacrilato (EMA) e butil metacrilato (BMA).	75
Figura 26. Espectroscopia no infravermelho para o polímero Poli (metacrilato de metila) (PMMA) sintetizado em laboratório.	78
Figura 27. Espectroscopia no infravermelho para o polímero Poli (metacrilato de butila) (PBMA) sintetizado em laboratório.	78
Figura 28. Espectroscopia no infravermelho para copolímero Poli (metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) (PMMA-co-PBMA) sintetizado em laboratório.	79
Figura 29. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o polímero Poli (metacrilato de metila) (PMMA).	80
Figura 30. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o polímero Poli (metacrilato de butila) (PBMA)	81
Figura 31. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o copolímero Poli (metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) (PMMA-co-PBMA)	81
Figura 32. Fotografia ampliada da superfície do corpo de prova de resina, onde aparecem as marcas da endentações realizadas.	84

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1. Concentrações (m/m) dos componentes na reação de copolimerização em miniemulsão, com adição de hidrófobo.	43
Tabela 2. Formulação em massa proposta para o material do arco dental pré-fabricado flexível	51
Tabela 3. Comparação entre as resinas comerciais e a resina flexível polimerizável	56
Tabela 4. Valores de referência das propriedades das resinas comerciais, obtidos pelas técnicas de caracterização que serão utilizadas neste trabalho.	57
Tabela 5. Distribuição de tamanho de partículas, diâmetro médio de partículas	69
Tabela 6. Dados experimentais obtidos na análise de DSC.	73
Tabela 7. Dados encontrados na literatura e valores experimentais para T_g dos homopolímeros sintetizados	74
Tabela 8. Massa molar média ponderal e índice de polidispersividade	76
Tabela 9. Valores de resistência à flexão para resina flexível polimerizável e resinas comerciais	82
Tabela 10. Valores de microdureza obtidos para resina flexível polimerizável e resinas comerciais	84
Tabela 11. Valores de Módulo de Elasticidade e Coeficiente de Poisson para a resina flexível polimerizável e resinas comerciais	86
Tabela 12. Dados obtidos de T_g para a resina flexível antes e após reticulação e para as resinas comerciais.	86

Nomenclatura

%CG	Percentagem de conversão global
%MM	Percentagem de massa de monômero
%P	Percentagem de polímero
%Pi	Percentagem de polímero da amostra
%SNP	Percentagem de sólidos não polimerizáveis
%ST	Percentagem de sólidos totais
A.D.A	Associação Americana de Odontologia
APS	Peroxissulfato de Amônio
BMA	Metacrilato de Butila
C	Carga de pré-emulsão adicionada
CE	Cadinho com emulsão
CH	Cadinho com emulsão e hidroquinona
CMC	Concentração micelar crítica
CS	Cadinho seco
CV	Cadinho vazio
Dd	Diâmetro da gotícula
Dn	Diâmetro numérico de partícula
DSC	Calorimetria exploratória diferencial

DSD	Distribuição de tamanho de partícula
Dp	Diâmetro médio de partícula
Dv	Diâmetro volumétrico partícula
Dv/Dn	Polidispersividade volumétrica
E	Módulo de Elasticidade
FT-IR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
g	Aceleração da gravidade
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HQ	Hidroquinona
IR	Índice de refração
kij	Constante de reatividade
KPS	Peroxissulfato de Potássio
LALS	Laser
M	Massa molar
M1	Monômero 1
M2	Monômero 2
MEHQ	Metil hidroquinona
MM	Massa de monômero
MM0	Massa de monômero inicial

MMi	Massa de monômero da amostra
MMi-1	Massa de monômero da amostra anterior
MMA	Metacrilato de metila
MPa	Mega Pascal
MT	Massa total
MTi	Massa total da amostra
MTi-1	Massa total da amostra anterior
Mw/Mn	Índice de polidispersividade da massa molar
n	Número de radicais por partícula
Pa	Pascal
PBMA	Poli metacrilato de butila
PMMA	Poli metacrilato de metila
PYL	Pressão de Young-Laplace
r_1	Razão de reatividade do monômero 1
r_2	Razão reatividade do monômero 2
R1	Raio de curvatura 1
R2	Raio de curvatura 2
RI	Viscosidade
RMN	Ressonância magnética nuclear
SNP	Sólidos não polimerizáveis

SNP0	Sólidos não polimerizáveis iniciais
SNPi	Sólidos não polimerizáveis da amostra
SNPi-1	Sólidos não polimerizáveis da amostra anterior
T	Temperatura
T _c	Temperatura de cristalização
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea

Letras Gregas

ϵ	Deformação elástica longitudinal de corpo de prova
ϵ_x	Deformação na direção x
ϵ_y	Deformação na direção y
ϵ_z	Deformação na direção z
μ	Razão de Poisson
σ	Tensão aplicada

1 INTRODUÇÃO

A patente (SILVA, 2006) obtida pelo grupo de trabalho no qual se insere este trabalho, trata de um novo material cujo objetivo é simplificar a confecção de próteses dentárias onde, um conjunto de arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes artificiais ajustáveis são montados sobre uma base de suporte constituída de material elastomérico, que possui a mobilidade necessária para ser moldado e em seguida reticulado para a finalização da prótese dentária.

Para a obtenção deste material elastomérico, primeiramente é necessária a obtenção de um polímero base que possua as características necessárias para a aplicação – flexibilidade e posterior rigidez. O princípio desta pesquisa se deu com a dissertação de mestrado desenvolvida por LUCENTE (2008) onde, um copolímero de metacrilato de metila-n-metacrilato de etila foi sintetizado sendo este o polímero base, porém a resina obtida não apresentou as características desejadas para esta aplicação.

O material polimérico desenvolvido neste trabalho, o copolímero de metacrilato de metila-n-metacrilato de butila, confere ao arco pré-fabricado as propriedades necessárias de flexibilidade e elasticidade (antes da reticulação), pois outros materiais usados na área como o homopolímero poli (metacrilato de metila) seria muito rígido para o fim a que se destina. Já o homopolímero poli(metacrilato de butila) seria flexível demais para ser moldado.

Assim, o copolímero combina as propriedades estruturais individuais dos monômeros: linear em relação ao metacrilato de metila (MMA) e ramificada em relação ao metacrilato de butila (BMA).

O copolímero foi sintetizado por uma copolimerização em miniemulsão dos monômeros citados e as análises foram realizadas para caracterizar tanto o copolímero obtido, como a formulação usada no arco flexível antes e após a reticulação por meio de micro-ondas.

O copolímero sintetizado é utilizado como polímero base na formulação do material elastomérico que necessita apresentar determinados requisitos para aplicação de uma resina acrílica (ANDRZEJEWSKA, 2001) como:

- Resistência mecânica e durabilidade;
- Propriedades térmicas satisfatórias;
- Precisão de processamento e estabilidade dimensional;
- Estabilidade química;
- Insolubilidade e baixa sorção em fluidos orais;
- Ausência de gosto e odor;
- Biocompatibilidade;
- Aparência natural;
- Estabilidade de cor;
- Adesão a polímeros, metais e porcelanas;
- Facilidade de confecção e reparo;
- Custo moderado.

As propriedades mecânicas de interesse dos materiais formulados para uso odontológico são: resistência à tração, à flexão e à compressão, alongamento, elasticidade, resistência ao impacto, resistência à fadiga, tenacidade à fratura, resiliência, dureza e resistência à abrasão.

O material deve possuir propriedades térmicas, tais como: condutividade térmica, calor específico, coeficientes de expansão térmica e temperatura de amolecimento, adequadas.

Outras propriedades dos materiais, dependendo da aplicação, também devem ser avaliadas tais como: densidade, contração de polimerização, estabilidade dimensional, sorção de água e solubilidade, resistência a ácidos, bases e solventes orgânicos, facilidade de processamento, propriedades adesivas, estéticas, compatibilidade orgânica e vida útil. (CRAIG, 2004).

O presente trabalho teve como objetivo estudar determinadas propriedades físicas e térmicas da resina acrílica final, bem como toda a reação de copolimerização do material base, uma vez que suas características influenciam no material.

Outros trabalhos na área de materiais aplicados à Odontologia também foram desenvolvidos no DEMBIO (Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como, PAIVA (2008) com a dissertação “Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Compósitos a base de PMMA Reforçado com fibra de Vidro para uso Odontológico”, LAVEZO (2010) com a tese “Estudo do Processo de Difusão em Resinas dentárias, COSTELLA (2014) com a tese “Síntese de Materiais Fotopolimerizáveis para Utilização como Restauradores Dentários: Composição e Propriedades” e o aluno de mestrado Jeremias Reis, cujo trabalho a ser defendido dá continuidade a esta tese, estudando o processo de difusão da resina flexível polimerizável obtida em laboratório e análise de monômero residual.

2 OBJETIVOS

Objetivo principal:

Desenvolvimento de um material para confecção de um arco dental inicialmente flexível e polimerizável por micro-ondas, para uso na confecção de próteses dentárias

Objetivos secundários:

1. Síntese do copolímero base do material a partir de copolimerização em miniemulsão de metacrilato de metila/metacrilato de butila, usando razão de 1:1 de alimentação:
 - Estudo da influência da temperatura de polimerização e do tipo de iniciador na:
 - ✓ na conversão global (α) e na taxa de reação de polimerização, utilizando a técnica de gravimetria;
 - ✓ no diâmetro médio de partícula (D_p) e na distribuição de tamanho de partícula (DSD) utilizando a técnica de espectrometria de espalhamento de laser;
 - ✓ na temperatura de transição vítrea (T_g) do copolímero formado, utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).
 - Identificação da estrutura molecular do copolímero obtido, utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

- Determinação da distribuição e massa molar média do copolímero, utilizando a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).
2. Formulação e caracterização, **antes e após a reticulação**, do material a base do copolímero sintetizado de melhor desempenho, para uso na confecção do arco flexível e termopolimerizável:
- Estudo da reticulação por micro-ondas;
 - Ensaio de flexão, dureza, DSC, ensaio não destrutivo de excitação por impulso para obtenção dos valores de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARCO DENTAL PRÉ-FABRICADO FLEXÍVEL E POLIMERIZÁVEL

O processo de confecção de próteses tem sido considerado dentro da Odontologia um dos procedimentos mais complexos, em especial a etapa de montagem de dentes para atender às necessidades de cada paciente, e é caracterizada por requerer várias horas de mão de obra por parte do cirurgião-dentista e/ou técnico em prótese.

Com o intuito de simplificar a confecção de próteses dentárias, estudos há algumas décadas têm se utilizado de dentes artificiais pré-fabricados. Embora os arcos dentais pré-fabricados rígidos facilitem o processo de confecção das próteses, sua aplicação oferece como desvantagens a dificuldade de adaptação destes arcos, com contornos pré-estabelecidos, à cavidade bucal dos pacientes e a impossibilidade de movimentação dos dentes. Estas condições resultam na produção de próteses padronizadas, que podem causar prejuízos nos aspectos estético, funcionais e de conforto. Os arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes ajustáveis, objeto da patente BR n. PI 0602107-7 A: *Conjuntos de arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes ajustáveis*, (SILVA, 2006), requerida em 25 de maio de 2006 pelo grupo de pesquisa, em cuja linha de pesquisa se insere este trabalho, constitui-se em um conjunto de arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes artificiais, montados sobre uma base de prova e constituída de material elastomérico.

Este conjunto de arcos propostos se destina à confecção de próteses totais convencionais e sobre implantes. Com tais arcos se tornaria mais simples o cumprimento de requisitos relacionados à anatomia e fisiologia de cada um dos pacientes por meio de alterações no diâmetro, forma do arco, altura e inclinação. O material da base também permite o ajuste de cada dente individualmente através de alterações de posicionamento, inclinação ou alinhamento, de modo simples e seguindo

técnicas laboratoriais bem estabelecidas. Dessa forma, são produzidas peças personalizadas e melhor adaptadas à estética, fonética, oclusão e adaptação do paciente. (SILVA, 2006).

O conjunto de arcos proposto soluciona os diversos inconvenientes previstos nos modelos que aparecem descritos na literatura técnica, pois a resina da base apresenta flexibilidade e capacidade de movimentação tridimensional à temperatura ambiente, mobilidade do arco e dos dentes para melhor adaptação ao paciente, facilidade de liberação dos dentes, podendo ser usadas as várias técnicas convencionais, funcionais e simplificadas para confecção de próteses, de acordo com a preferência do profissional, personalizando-a a cada paciente e diminuindo o tempo de confecção da prótese, com potencial para reduzir o seu custo.

Para a confecção do arco dental com as propriedades de flexibilidade já citadas, é necessário a obtenção de um material polimérico que possa ser usado como uma base. Este material requer as propriedades de um polímero que proporcione a partir da estrutura química e morfológica de suas cadeias a flexibilidade e estabilidade necessárias para a aplicação.

3.1.1 Resina acrílica

A primeira notícia que se tem de uma prótese total inferior data de 1692 e foi confeccionada a partir de um pedaço de molar de um hipopótamo. Outros materiais como base de marfim, ouro e prata foram utilizados antes da borracha vulcanizada, que foi banida com o surgimento das resinas acrílicas.

Desde a década de 30, as resinas acrílicas têm sido o material de escolha para a confecção de bases de próteses removíveis, parciais ou totais. Polímeros acrílicos são empregados na confecção de aparelhos protéticos, dentes artificiais, aparelhos ortodônticos e ortopédicos maxilares, facetas e coroas (ALVIM et al. 2013). Estes materiais se sobressaem por possuírem uma série de vantagens, tais como

propriedades mecânicas adequadas (biocompatibilidade aceitável, fácil manuseio e reparação, baixo custo, dentre outras). Apesar das vantagens, muitas pesquisas para melhorar as propriedades físicas e mecânicas foram e estão sendo realizadas, pois ainda existem aspectos negativos como, a contração da polimerização, distorção e porosidade (ZORN, 2011).

Alguns pré-requisitos são preenchidos pela resina acrílica para que seja indicada como base para as próteses totais, tais como: ser insípida, inodora, não tóxica, não irritante aos tecidos bucais, insolúvel na saliva ou qualquer outro fluido corpóreo. Ainda, apresentam comportamento estável, em termos dimensionais, e mantêm a cor, quando em uso no interior da cavidade bucal, sob todas as condições a que estão sujeitas. As resinas acrílicas permitem polimento adequado e são passíveis de desinfecção sem afetar suas propriedades físico-mecânicas, bem como suas características de estéticas (FORTES, 2007).

Existem cinco tipos de resinas acrílicas segundo a norma ISO 1567: polímeros termopolimerizáveis, autopolimerizáveis, termoativados, fotoativados e ativados por energia de micro-ondas (BANTING, 2001). Devido à praticidade, neste trabalho foi utilizada resina acrílica com polímeros ativados por energia de micro-ondas.

A resina acrílica mais utilizada na odontologia é a composta por um líquido e um pó. O líquido (solvente) contendo o monômero metil metacrilato (MMA), etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), como agente de ligação cruzada ou de reticulação que permite a ligação das cadeias poliméricas através de interconexões, que aumentam a resistência do material à deformação, e uma pequena quantidade de hidroquinona, inibidor de reação, evitando polimerização espontânea durante o armazenamento.

O pó contém microesferas de poli metacrilato de metila (PMMA), previamente misturado com peróxido de benzoíla (PB), iniciador da reação. A molécula de MMA é a unidade funcional da resina, sendo que a polimerização do líquido ocorre pela união dessas moléculas, formando uma macromolécula. A proporção pó/líquido deve ser de 3:1 em volume ou 2:1 em massa (FORTES, 2007).

Para a obtenção do arco dental pré-fabricado flexível, observou-se que a utilização da resina de PMMA não atende as necessidades para a flexibilidade do material durante sua moldagem. A alta T_g do material, em torno de 120°C (LOMBARDO, 2009) não permite a flexibilidade desejada, porém outras resinas comerciais foram elaboradas com o intuito de se obter uma resina flexível. A resina ativada em banho de água aquecida Lucitone 550 (Dentsply, Ind. Com Ltda) é composta por um pó copolímero poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de butila), peróxido de benzoíla e corantes minerais e por um líquido (metil metacrilato, etileno glicol dimetacrilato, hidroquinona) possui os mesmos componentes da resina proposta, porém com uma T_g em torno de 102°C (PALEARI, 2009). A T_g do material sugere que a cadeia de butil metacrilato (BMA) foi adicionada para a obtenção flexibilidade na resina final.

Sendo assim, neste trabalho uma nova resina acrílica foi formulada a partir de um novo polímero sintetizado em laboratório, utilizando materiais já aprovados e em uso na odontologia. A nova resina possui a mesma composição em relação ao líquido, porém o pó é composto de um copolímero 1:1 Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) sintetizado em laboratório a partir de uma copolimerização em mini emulsão (assunto que será tratado no tópico 3.2.3) e também do peróxido de benzoíla, como iniciador da reação. Juntas, as diferentes estruturas das moléculas de MMA e BMA fornecem uma nova estrutura com unidades repetitivas mais lineares e mais ramificadas, respectivamente.

Desta forma, viabiliza-se a obtenção de um copolímero alternado com uma T_g intermediária, como já foi também já foi obtido por LUCENTE (2008) em trabalho prévio do grupo, para o sistema MMA e metacrilato de etila (EMA), mas que não se mostrou o mais adequado para a aplicação pretendida.

3.1.2 Polimerização por Micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas, não ionizantes, com frequência na faixa de 300 kHz a 300 GHz, comprimento de onda (λ) maior que 800nm e energia menor que 0,01eV (RUIZ, 2003).

A região das micro-ondas, no espectro eletromagnético, fica entre a região de infravermelho e ondas de rádio, como mostra a Figura 1.

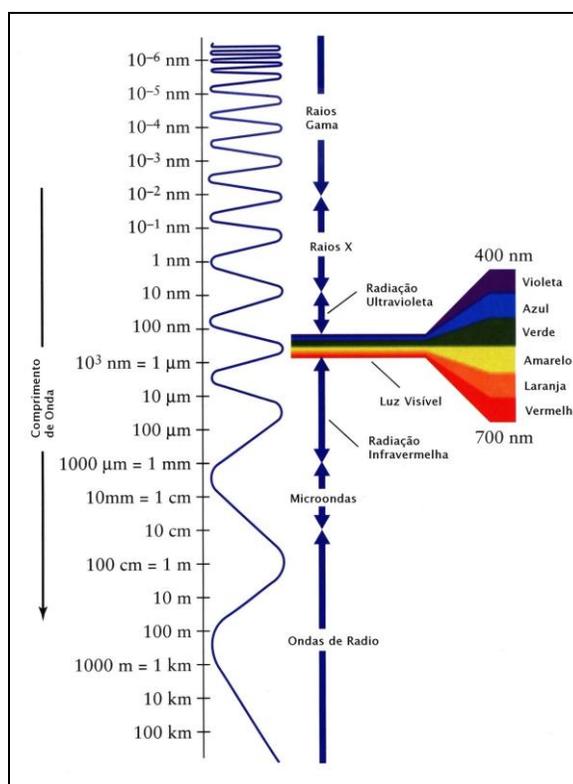


Figura 1. Espectro Eletromagnético (MEDEIROS, 2011)

Tradicionalmente, o método de polimerização das resinas acrílicas tem sido o banho de água aquecida, no qual a resina acrílica é prensada sobre o modelo de gesso, e este conjunto é incluído em muflas metálicas, equipamento utilizado para a polimerização de próteses dentárias. A utilização de energia de micro-ondas para polimerização de resinas acrílicas iniciou-se em 1968 com Nishii. Este autor avaliou a adaptação de bases de resinas acrílicas e algumas propriedades físicas, comparando

dois tipos de polimerização: o método convencional de banho de água aquecida e o método utilizando energia de micro-ondas. A diferença entre essas técnicas se dá na forma de aquecimento da resina acrílica. Em relação à técnica por banho de água aquecida, o aquecimento das superfícies interna e externa do material acontece de maneira uniforme, alcançando a temperatura necessária para o processo de polimerização em um tempo menor. Considera-se, portanto, que devido a esta uniformidade de aquecimento, a adaptação da base da prótese ao rebordo residual será superior aquela encontrada na outra técnica. Além disso, a polimerização das resinas acrílicas por energia de micro-ondas é mais rápida, limpa e fácil, se comparada às técnicas convencionais. (PADILHA, 2013).

A maioria dos fornos de micro-ondas operam com frequência de 2,45GHz, que produz um comprimento de onda aproximadamente de 12 cm. O aquecimento por micro-ondas também é chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolo permanente ou induzido) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida é dissipada em forma de calor. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e ocorre pela fricção das moléculas entre si quando elas estão alinhadas e vibrando na mesma frequência do campo elétrico aplicado (FORTES, 2007).

Este mesmo comportamento ocorre quando as moléculas de monômero (no caso MMA) são submetidas à ação de micro-ondas. Como as moléculas de MMA são polares, elas se orientam sob a ação do campo elétrico gerado pelas micro-ondas, e vibram na mesma frequência deste campo, determinando inúmeras colisões intermoleculares, causando um aquecimento no material, decompondo o iniciador PB e formando radicais livres. Na medida em que há a propagação do calor gerado pela vibração das moléculas de MMA, a reação de polimerização avança e estas moléculas se unem através de ligações covalentes formando a resina proposta.

O estudo de NISHII (1968) apontava a necessidade de aperfeiçoamento da técnica e do material usado para polimerização. Fato que gerou uma série de estudos posteriores.

Em 1968, o autor publicou o primeiro estudo sobre a viabilidade da utilização de energia de micro-ondas para polimerização de resinas acrílicas. Em sua pesquisa uma resina de ativação térmica convencional, foi polimerizada em forno de micro-ondas projetado especificamente para a pesquisa. Notou o autor que alguns aspectos eram de particular importância tais como: o controle da frequência e da potência da energia emitida no forno, além disso, outros fatores como o uso de muflas plásticas perfuradas e, a adição de água durante o ciclo de polimerização, auxiliou no controle de temperatura, o que possibilitou a diminuição da ocorrência de porosidades. Realizaram-se testes mecânicos de dureza, alteração dimensional, sorção de água e resistência à flexão sendo que este último mostrou valores similares aos obtidos no processamento convencional de banho de água aquecida. Os resultados demonstraram ainda que as propriedades mecânicas são incrementadas, na medida em que se aumentou a frequência do forno e/ou, tempo de polimerização (PAES JUNIOR, 2005).

ZORN (2005) relata diversos autores que aprimoraram as pesquisas em relação a tempo de polimerização, frequência, porosidade, aumento do peso molecular durante a polimerização, percentual de monômero residual após a polimerização por micro-ondas, propriedades mecânicas e de biocompatibilidade incluindo a detecção de monômero residual na saliva humana por análise cromatográfica a gás, permitindo e a utilização da técnica e garantindo a segurança de todo o processo.

3.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

3.2.1 Polimerização em Emulsão Convencional

Polimerização em emulsão é um processo de polimerização por radicais livres, envolvendo a emulsificação de um monômero relativamente hidrofóbico em água/óleo, seguida pela iniciação da reação em água ou em óleo (com um iniciador solúvel em

água ou em óleo). Este processo de polimerização foi primeiramente comercializado em 1930, para a produção de látex ecológico com uma grande variedade de propriedades físico-químicas e coloidais. Se desejado, essa emulsão pode ser facilmente convertida em resina em massa.

Como os polímeros produzidos possuem uma grande afinidade com a fase orgânica, uma área interfacial com a água é gerada como forma de núcleos de partículas e crescem com o progresso da polimerização. Sendo assim, é necessária a utilização de estabilizadores de emulsão, tais como surfactantes iônicos, surfactantes não iônicos e colóides de proteção, para evitar que as interações das partículas as coagulem. Eles podem ser adsorvidos fisicamente ou incorporados quimicamente sobre a superfície da partícula. A segregação de radicais livres entre o monômero e as partículas de polímero em crescimento reduz a probabilidade de terminação bimolecular de radicais livres, resultando em uma velocidade de reação rápida. (CHERN, 2008).

A polimerização em emulsão convencional tem várias vantagens tais como fácil controle da temperatura, devido à facilidade da dissipação de calor pelo meio reacional aquoso de baixa viscosidade, altas taxas de polimerização, rápida velocidade de reação, alto grau de polimerização, altos teores de sólidos e fácil remoção do monômero residual.

A desvantagem desse processo de polimerização é a boa estabilidade coloidal da emulsão, que dificulta a etapa de separação de fases. Solventes pouco solúveis em água e no surfactante têm que ser usados para que haja inversão de fases, e o polímero seja separado e siga para a purificação. Portanto, a desvantagem principal desta técnica acaba sendo a dificuldade da remoção de resíduos de surfactantes e estabilizantes do polímero final.

Na emulsão convencional o monômero estará localizado no interior das micelas estabilizadas pelo surfactante, pois sua concentração na solução está acima da CMC (concentração micelar crítica); o local de polimerização será, portanto, o interior dessas micelas inchadas por monômeros (MEULDIIK et al., 2003).

Os iniciadores dissolvidos na fase aquosa se dissociam ativados por calor e/ou radiação, se difundem pelo meio e eventualmente são adsorvidos nas camadas de surfactante das micelas, difundindo-se para seu interior para se adicionar ao monômero ou se adicionam a monômeros existentes na camada dupla, surfactante – monômero, propagando-se a cadeia em crescimento no interior das micelas.

A polimerização em emulsão convencional pode ser dividida em três estágios, como pode ser observado na Figura 2 (MEULDIJK et al., 2003) e na Figura 3 (OLIVEIRA, 2010).

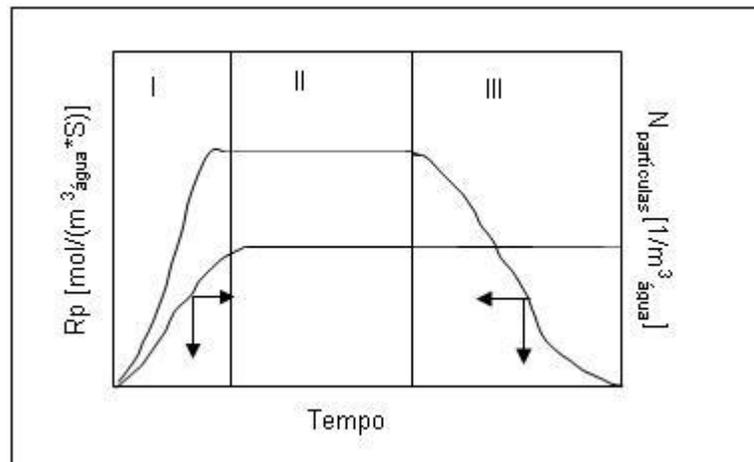


Figura 2. Taxa de polimerização R_p e concentração de partículas em função do tempo ($N_{partículas}/m^3_{água}$) (Adaptado de MEULDIJK et al., 2003).

Os estágios observados na Figura 2 são divididos em:

Estágio I - Governado pela emulsificação do monômero e pela nucleação das micelas de surfactante. A transferência de massa das gotas de monômero estabilizadas em emulsão, para as micelas nucleadas não deve ser fator limitante do processo, ou seja, a superfície específica das gotas de monômeros deve ser suficientemente grande para permitir o crescimento das partículas poliméricas (látex);

Estágio II - Nesse estágio, após a nucleação, as partículas crescem alimentadas pelos reservatórios de monômeros, as gotas de monômeros em emulsão, que no caso mais geral segue a cinética de segunda ordem de *Smith-Ewart*, onde a taxa de propagação da polimerização e a concentração de partículas na mistura reativa não variam com o tempo de reação, sendo que a concentração de partículas nucleadas também é constante.

Estágio III - Após esse estágio, devido ao crescimento do D_p a fração em volume de partículas no meio aumenta, o que faz com que a viscosidade aparente do meio também aumente. O coeficiente parcial de transferência de calor é diminuído, reduzindo a dissipação do calor de reação pelo meio, o que pode levar ao aumento taxa de decomposição do iniciador, diminuindo com isso a taxa de propagação pelo efeito *Trommsdorf-Norris* (ODIAN, 2004).

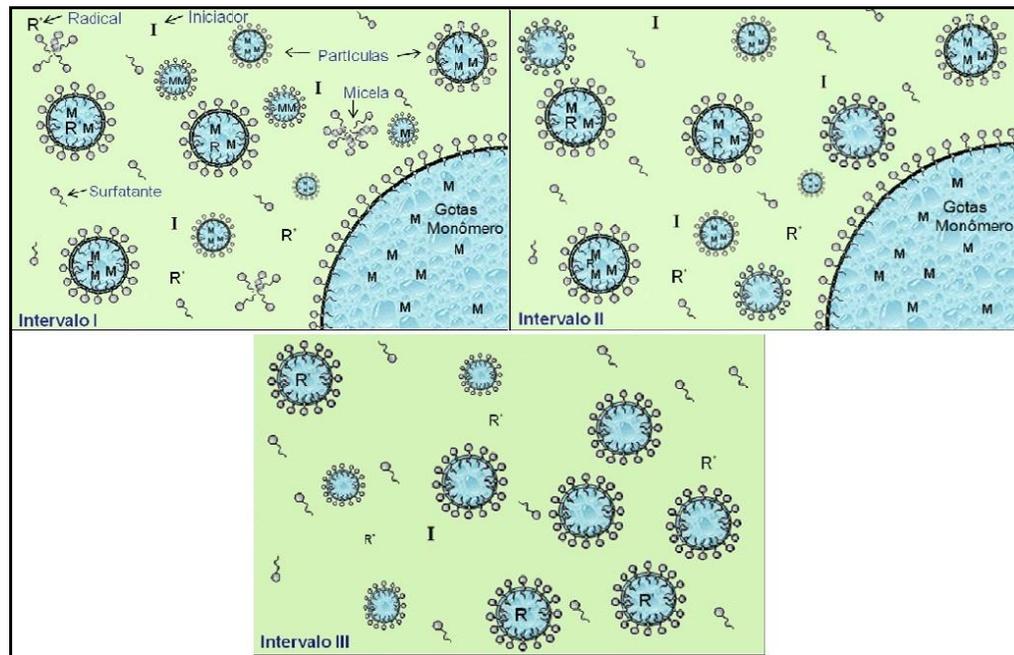


Figura 3. Esquema representativo do intervalo de nucleação de partículas (Intervalo I), crescimento de partículas (Intervalo II) e etapa final de polimerização (Intervalo III) (OLIVEIRA, 2010).

3.2.2 Polimerização em microemulsão

Microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes. É formada espontaneamente pela mistura de óleo, água, surfactantes e co-surfactantes. O sistema de polimerização é composto por micelas poliméricas inchadas por monômero e gotas de monômero. Portanto observam-se dois sítios reativos: a micela e o reservatório de monômeros, as gotículas (CAPEK, 1997).

A diferença entre emulsões convencionais e microemulsões decorre fato do trabalho mecânico necessário ser maior para a formação da microemulsão, além da maior concentração de surfactante na emulsão convencional melhorar a sua estabilidade.

Durante a polimerização em microemulsão, o tamanho da partícula aumenta e resulta em um látex com partículas de 5 a 50nm de diâmetro, conforme representado na Figura 4, que é opticamente transparente (CORTINA, 2007).

Ao término da polimerização são encontradas partículas poliméricas inchadas por monômero.

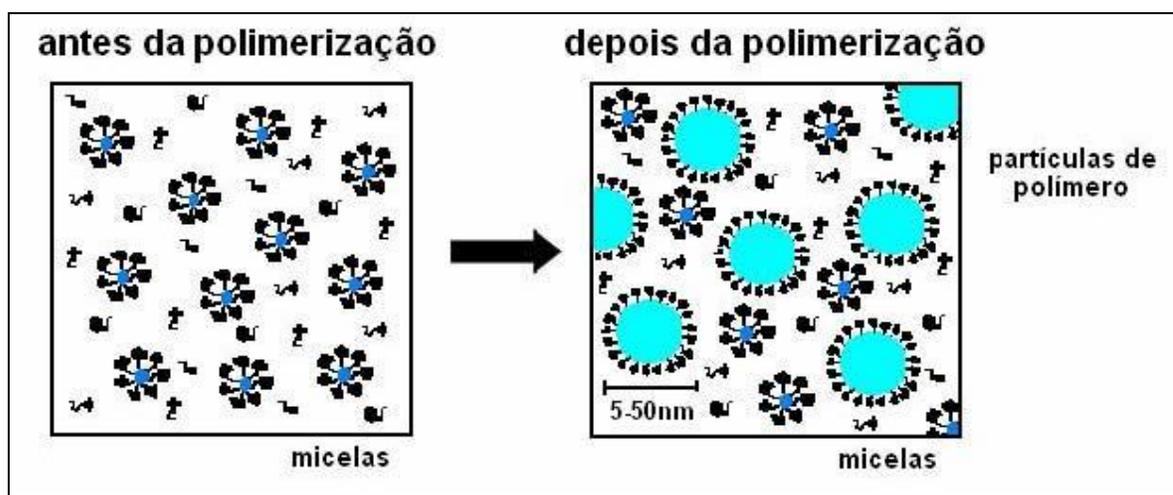


Figura 4. Polimerização em microemulsão (adaptado de CORTINA, 2007).

3.2.3 Polimerização em miniemulsão

A diferença entre a polimerização em emulsão convencional, polimerização em miniemulsão e polimerização em microemulsão repousa nos diferentes mecanismos de nucleação de partículas, crescimento e cinética. Essas diferenças são atribuídas as distintas condições iniciais (ou seja, as condições imediatamente antes do início da polimerização) o qual tem profunda influência sobre os mecanismos de nucleação e crescimento das partículas subsequentes (CHERN, 2008).

Na miniemulsão, as gotículas de monômero são estabilizadas pelo surfactante. Devido a relativa solubilidade do monômero no meio aquoso, ocorre difusão do monômero dessas gotículas para o meio aquoso. Na presença de radicais livres em solução aquosa, radicais em crescimento são formados nessa fase. À medida que crescem, a solubilidade desses radicais em crescimento na fase aquosa diminui. Por difusão esses radicais em crescimento se aproximam das gotículas de monômero onde são adsorvidos e eventualmente nucleiam essas partículas. A gotícula de monômero passa a ser, portanto o local de propagação da polimerização, o látex. Essa é a principal característica da polimerização a partir de miniemulsão. O tamanho das gotículas depende do tipo e da quantidade de surfactante usado no sistema específico e da solubilidade das gotículas na fase dispersa. Ainda depende de dois fatores termodinâmicos: da taxa de dissolução das gotículas pequenas e da taxa de crescimento das outras gotículas. Cada gotícula nucleada comporta-se como um reator independente e pode-se ser identificada como um “nano reator” com um tamanho na escala de 30 - 500 nm (LANDFESTER, 2006).

A miniemulsão não é termodinamicamente estável como a microemulsão e a emulsão convencional, mas é cineticamente estabilizada com o uso de um agente hidrófobo, que aumenta a barreira para difusão do monômero para o meio aquoso e dificulta a separação de fases.

No método de cisão, trabalho cisalhante é aplicado aos fluidos heterogêneos contendo surfactantes, resultando em uma miniemulsão termodinamicamente instável,

onde a DSD (distribuição de tamanho de partícula) é controlada pela ação da pressão de Young-Laplace P_{YL} dada pela Equação 1 (TAUER, 1995):

$$P_{YL} = 2\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (1)$$

na qual: γ = tensão interfacial;

R_1, R_2 = raios de curvatura da gotícula.

Quanto menores os raios R_1 e R_2 de curvatura da gotícula, maior será P_{YL} , que será reduzida com o uso de surfactante pela diminuição em γ .

A pressão osmótica π é dada pela equação 2 :

$$\pi = (\alpha(n - 1))MRT \quad (2)$$

na qual: α = é o grau de dissociação da espécie;

n = número de moles de espécies formadas na dissociação;

M = massa molar;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta.

A diferença ΔP_{YL} entre P_{YL} e a pressão osmótica ($P_{YL} - \pi$) provoca um **fluxo líquido** por difusão das gotículas menores para as gotículas maiores, chamada de difusão degenerativa de Ostwald, ou seja, a difusão para as gotículas de monômero irá provocar um gradiente de concentração para coestabilizar entre as duas gotas de monômeros. No entanto, a próprio agente hidrofóbico na gotícula de monômero não pode ser dissolvido em água, difunde para a fase aquosa e em seguida migra para a grande gota de monômero. Assim as moléculas de monômero na grande gota são forçadas a migrar de volta para a pequena gota, a fim de relaxar o gradiente de

concentração para coestabilizar (denominado efeito de pressão osmótica) e uma miniemulsão relativamente estável é obtida. (CHERN,2008), representada na Figura 5.

Essa degradação é tanto mais rápida quanto menor o D_p das gotículas de monômero obtidas (ELISEEVA, 1980).

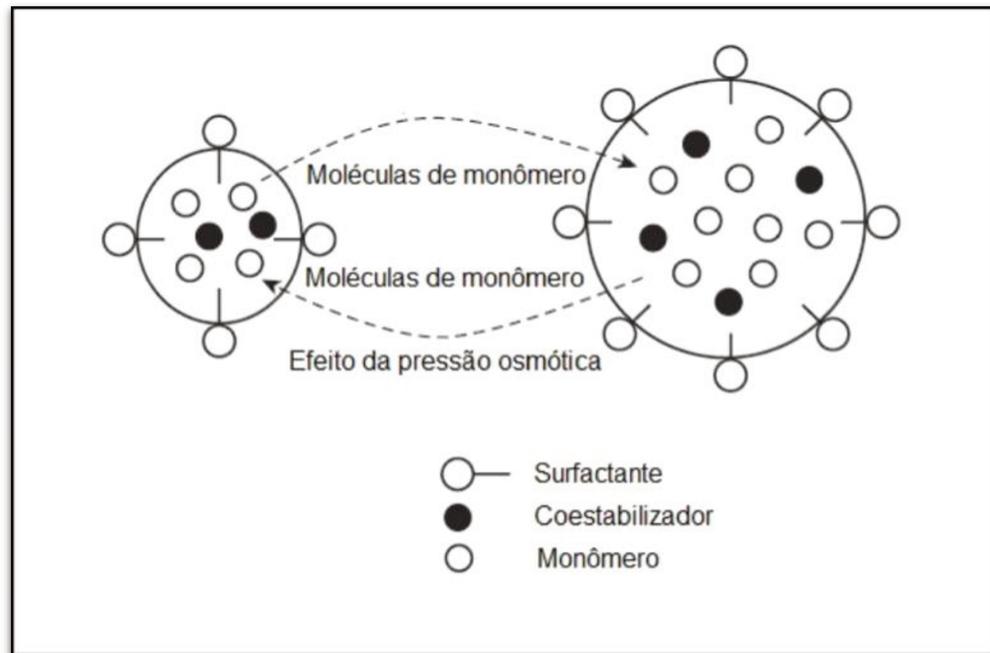


Figura 5. Representação esquemática do mecanismo para o transporte de monômero entre uma pequena gota de monômero e uma grande gota. (CHERN,2008).

A Figura 6 mostra uma interpretação didática da difusão degenerativa de Ostwald e da degradação por coalescência.

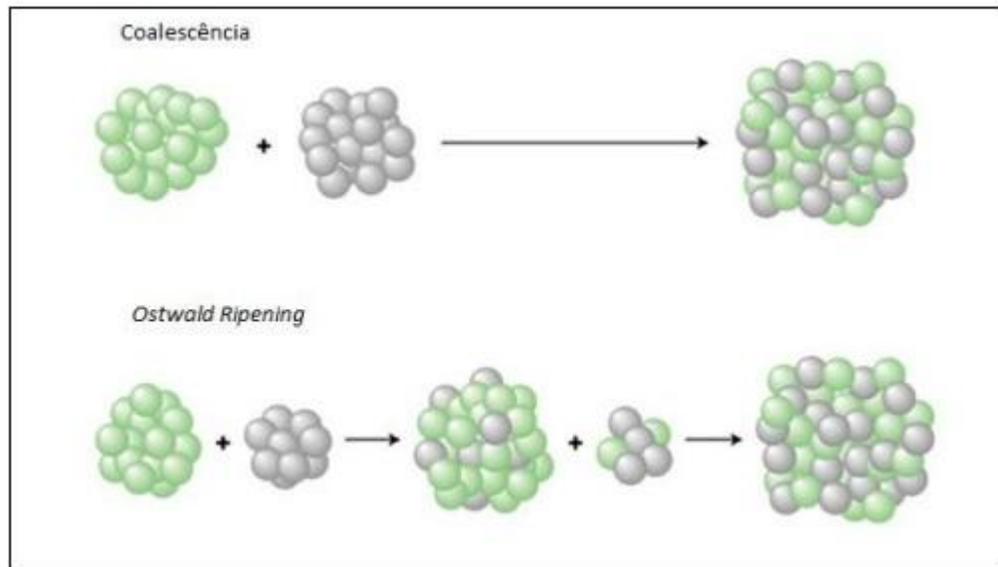


Figura 6. Esquema representativo da Degradação por Coalescência e da Difusão Degenerativa de Ostwald (BOWKER, 2002).

A taxa de degradação é diretamente proporcional à fração volumétrica das partículas e, portanto, à taxa de crescimento das gotículas maiores e à taxa de dissolução das gotículas menores (VIJAYENDRAN, 1979).

Gotículas de monômero emulsificado (1 a 10 μ m), geralmente não contribuem para nucleação de partículas de forma apreciável devido a sua área superficial ser muito pequena. No entanto, após intensa homogeneização, as gotículas de monômero contendo um agente hidrófobo de baixo peso molecular (como o hexadecano, por exemplo) pode se tornar o local predominante da nucleação da partícula, se a quantidade de monômeros na superfície da gota se tornar grande o suficiente para competir com a quantidade na fase aquosa, em que os núcleos das partículas são gerados pela captura dos radicais livres (CHERN, 2008).

O uso de um agente hidrófobo para a estabilização de nano gotículas foi primeiramente sugerido por VIJAYENDRAN (1979) quando do estudo de estabilização de aerossóis. A condição geral para o volume médio da gotícula inicial que garante sua estabilidade, mesmo quando a polidispersividade (D_v/D_n), onde D_v é a polidispersividade

volumétrica e D_n é a polidispersividade numérica, é alta, foi derivada por Zhu (1996), onde a condição de metaestabilidade é dependente da competição entre P_{YL} e π .

A adição do agente hidrófobo reduz a solubilidade do monômero na água. Devido ao aumento da fração molar do agente hidrófobo na gotícula menor, quando da perda de monômero pelas gotículas menores para as maiores por efeito da P_{YL} , e concomitantemente a diminuição da fração do agente hidrófobo nas gotículas maiores, aumenta, portanto a pressão osmótica das gotículas menores em relação às maiores, causando o efeito da pressão osmótica, levando agora à migração do monômero das partículas maiores para as menores. O processo continua até que o equilíbrio seja atingido, pois dentro dessa dinâmica não há como a degradação por difusão molecular levar ao desaparecimento das gotículas. Essa interpretação mecanicista é compatível com a interpretação termodinâmica, onde a diferença de potencial químico entre as gotículas estabilizadas pelo agente hidrófobo tende a ser minimizada. (LANDFESTER, 2006 e TAUER e KUHN, 1995).

O desaparecimento das gotículas menores poderá ocorrer, entretanto, por colisão bimolecular. O tratamento desse problema é feito pela aplicação dos princípios de estabilização coloidal, com a adição de surfactante apropriado, quer pelo mecanismo eletrostático com surfactantes iônicos quer pelo impedimento estérico.

O processo de homogeneização é uma etapa fundamental para a obtenção de um tamanho de gotículas necessário para a miniemulsão (30-500 nm). A homogeneização mecânica: em um primeiro momento consiste na deformação e no rompimento das gotas, aumentando assim a área de superfície específica da emulsão, e em seguida, consiste na estabilização das interfaces formadas através da adição do surfactante (ANTONIETI e LANDFESTER, 2002).

A aplicação de trabalho sobre os fluidos heterogêneos é feita através da agitação simples utilizando impelidor tipo turbina ou de lâminas uniformemente espaçadas, por dispositivos do tipo rotor – estator e microfluidizadores, ou ainda por aplicação de ultra-som, como mostrado no esquema da Figura 7.

A emulsão de via ultra-som é obtida por meio de um dispositivo de dispersão de alta potência, onde as gotículas são formadas na oscilação instável da interação líquido-líquido, promovidas por ondas sonoras. Durante a sonificação, as gotículas vão sendo formadas através da constante fusão e do processo de cisalhamento (fissão) até que seja atingido um estado pseudo-estacionário (OLIVEIRA, 2010).

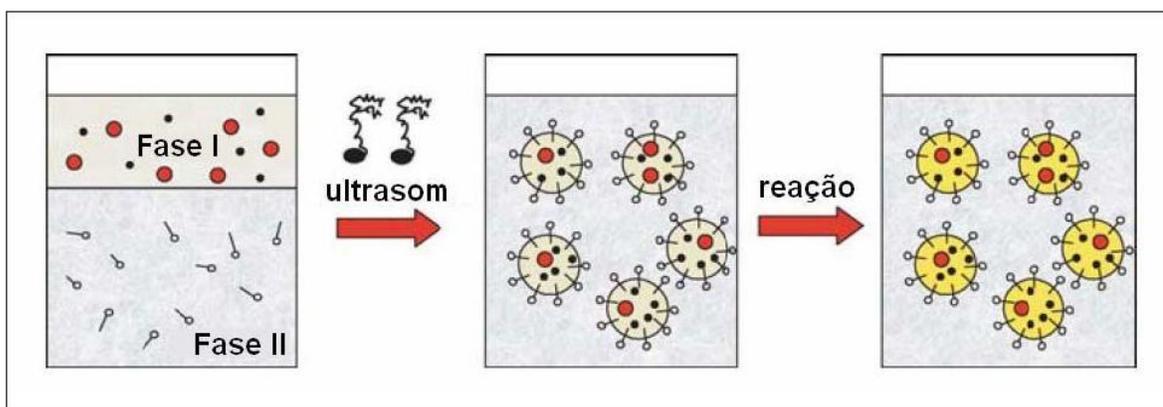


Figura 7. Polimerização a partir de miniemulsão formada por ultrassom (LANDFESTER, 2006).

A eficiência do agente hidrófobo está relacionada com a sua solubilidade em água e sua massa molar, ou seja, a estabilidade da emulsão aumenta com o aumento da hidrofobicidade da molécula e com a sua massa molar. Neste caso, diferentes agentes hidrófobos podem ser utilizados para estabilizar as miniemulsões. OLIVEIRA (2008) cita diversos autores e os agentes hidrófobos utilizados por eles: alcanos de cadeia longa como o hexadecano (DELGADO et al., 1986) e alcoóis graxos como o álcool cetílico (UGELSTAD et al., 1973). Também foram utilizados polímeros pré-formados (WANG; SCHORK, 2000) monômeros hidrofóbicos (CHERN; CHEN, 1997), agentes de transferência de cadeia (MOURAN et al, 1996) e iniciadores hidrofóbicos (ALDUNCIN et al, 1994).

Além da necessidade de minimização da degradação por difusão de Ostwald e de coalescência por colisão na obtenção de miniemulsões cineticamente estáveis, é necessário minimizar formação de dispersão e a inversão de fases.

A dispersão leva a uma fase enriquecida com os monômeros e a outra enriquecida com água. Dependendo da massa específica poderá ocorrer sedimentação ou flotação, ambos os mecanismos são macroscópicos e não conduzem à coalescência das fases dispersas (ANTONIETI e LANDFESTER, 2002).

A velocidade terminal em regime laminar (v_{PS}) na separação de fases depende da diferença das massas específicas entre a fase dispersa (ρ_d) e da fase contínua (ρ_c), do diâmetro da gotícula (D_d), da relação entre o tamanho médio de gotícula e viscosidade da fase contínua (η_c) e da aceleração da gravidade (g), conforme indicado na Equação 3:

$$V_{ps} = (\rho_d - \rho_c) \frac{D_d^2 g}{18\eta_c} \quad (3)$$

Portanto, se D_d for maior que $1\mu\text{m}$, a sedimentação e a flotação podem ocorrer se $\rho_d > \rho_c$ e $\rho_d < \rho_c$ respectivamente. Se o tamanho da partícula for menor que $1\mu\text{m}$, sendo a água a fase contínua, então o Movimento Browniano é suficiente para manter as gotículas quase uniformemente distribuídas pela emulsão (ANTONIETI e LANDFESTER, 2002).

Na inversão de fases, a fase contínua torna-se fase dispersa e vice-versa. Isto é normalmente observado no caso de tensoativos poliméricos com agrupamentos que possuem temperatura de solução crítica. O estireno e os acrilatos são exemplos desses tensoativos.

O aumento da temperatura leva a uma diminuição do balanço hidrofílico-hipofílico (HLB) promovendo a estabilização de “água em óleo” ao invés de “óleo em água”. A inversão de fases ocorre dependendo da polaridade da fase orgânica, do tipo de eletrólito e de sua concentração. A estabilidade das miniemulsões depende do tamanho de gotícula, da presença de forças eletrostáticas e/ou forças estéreas e/ou forças de repulsão eletrostáticas e da viscosidade de ambas as fases e da temperatura (ANTONIETI e LANDFESTER, 2002).

Para a obtenção de uma miniemulsão, os componentes do meio dispersivo (tais como surfactante, monômero e iniciadores) devem possuir características favoráveis para a conclusão da reação.

Surfactantes aniônicos (ANDERSON et al., 2002), não-iônicos (ROMIO, 2007) e anfóteros, assim como partículas inorgânicas e surfactantes de Pickering, podem ser surfactantes adequados para polimerização em emulsão (LANDFESTER, 2006). Em miniemulsão os surfactantes mais usuais são os aniônicos, formados por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica negativamente carregada.

A utilização de surfactantes na polimerização em miniemulsão, além de diminuir a difusão do monômero auxiliando na estabilização da miniemulsão, é responsável pela estabilidade coloidal que normalmente é controlada pelo tipo e quantidade de surfactante utilizado (OLIVEIRA, 2010).

O surfactante é responsável pela redução da tensão interfacial entre o monômero e a água, com isso reduzindo o valor da diferença de pressão de Young-Laplace, ΔP_{YL} , tornando a gotícula metaestável na miniemulsão, pela estabilização das gotículas do monômero. No estágio de crescimento das partículas poliméricas inchadas por monômero, esse látex será estabilizado pela presença do surfactante, contribuindo para a repulsão entre as gotículas estabilizadas, evitando o seu coalescimento.

O meio dispersivo aquoso, tanto pelo seu calor específico como pela viscosidade, irá auxiliar a dissipação do calor de reação, a transferência de calor e será inerte na polimerização.

A polimerização a partir de uma emulsão aquosa é um meio de baixo custo e de alta disponibilidade. Impurezas de caráter inorgânico na água podem apresentar variabilidade sazonal e efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada. Por outro lado, a presença de gases dissolvidos, principalmente o oxigênio podem reagir preferencialmente com os radicais livres, retardando a polimerização (MARINANGELO, 2004).

A reatividade do monômero e sua estrutura molecular são as principais características a serem observadas em sua seleção. A estrutura molecular irá determinar as propriedades físicas do polímero. Dependendo das propriedades desejadas do polímero pode ser necessário o uso de mais de um monômero, onde a razão de reatividade tem uma grande influência no tipo de copolímero a ser obtido.

Quando o meio dispersivo é a água, os monômeros a serem usados devem ser pouco solúveis, para permitir a formação de emulsão.

Nas polimerizações em emulsão envolvendo monômeros com alta hidrofobicidade, se faz necessária a utilização de uma maior concentração de surfactante para estabilização do sistema. Isso ocorre devido a baixa capacidade de crescimento e difusão dos radicais oligoméricos da fase aquosa para as gotículas de monômero ou partículas de polímero em crescimento. Nas reações onde se deseja incorporar monômeros extremamente hidrofóbicos à cadeia polimérica para a obtenção de propriedades diferenciais, se faz necessário o uso da técnica de polimerização em miniemulsão.

Estudos mostraram um aumento do número de partículas quando as emulsões foram preparadas via ultra-som. Este aumento do número de partículas e consequente redução do diâmetro de partícula foram justificados em função do baixo fluxo de radicais nas gotas/partículas, onde certa fração de gotas não foi nucleada servindo de reservatório de monômero. Neste caso o monômero foi transportado via difusão das gotículas que não foram nucleadas, gerando novas partículas através da nucleação micelar (OLIVEIRA, 2010).

Na polimerização em emulsão e em miniemulsão quando se trabalha com monômeros possuindo baixa solubilidade em água, porém com iniciadores muito polares, tais como o persulfato de sódio, potássio e amônio, os radicais monoméricos formados a partir da decomposição desses iniciadores, adquirem características hidrofílicas, aumentando sua solubilidade em água e reduzindo a probabilidade de

entrada nas partículas de polímero ou nas gotículas de monômero (no caso da polimerização em miniemulsão).

A entrada de um radical nas gotículas de monômero ou nas partículas de polímero vai ocorrer de fato quando o radical oligomérico atingir um tamanho crítico de polimerização, conhecido como “z” que dependerá das características de cada monômero. A velocidade de propagação dos radicais na fase aquosa é muito baixa e depende da solubilidade e da concentração do monômero nesta fase.

No processo de polimerização em miniemulsão, o diâmetro final das partículas deverá ser o mais próximo possível do diâmetro inicial das gotículas de monômeros obtidas na etapa de emulsificação, sem que ocorra degradação das gotas e nucleação secundária. A nucleação secundária poderá ser evitada quando a miniemulsão estiver bem estabilizada contra a degradação difusional, impedindo a formação de polímeros com tamanho crítico, naqueles casos em que são utilizados monômeros com maior solubilidade em água, ou ainda utilizando-se iniciadores mais apolares, que favorecem a formação de radicais na interface gotas de monômero e ou/partícula de polímero/água. Neste caso, e em certas condições de processo, os radicais primários formados por meio da decomposição do iniciador hidrofóbico possuem baixa afinidade com a fase aquosa, e tendem a migrar rapidamente para as gotículas de monômero, aumentando com isso a velocidade de polimerização e reduzindo a possibilidade de ocorrer nucleação secundária (OLIVEIRA, 2010).

Na polimerização em miniemulsão, devido ao grande número de gotas por unidade de volume, aumenta a probabilidade de ocorrer nucleação das gotas por meio da entrada de radicais primários ou oligoméricos nas gotículas de monômero. No entanto, a etapa de inibição também pode existir quando se trabalha com monômeros muito pouco solúveis em água. Neste caso, iniciadores hidrofóbicos e sistemas redox são muito utilizados para minimizar o efeito de inibição causado pelos monômeros mais hidrofóbicos, aumentando a velocidade de polimerização, reduzindo a degradação das gotas e conseqüentemente reduzindo a possibilidade de nucleação secundária (OLIVEIRA, 2010).

3.2.3.1 Termodinâmica da formação de interfaces e sua relação com a polimerização em miniemulsões.

Para que ocorra a formação de uma interface estável, a variação de energia livre de formação deve ser negativa, sendo tal comportamento dado pela equação de Gibbs – Helmholtz na forma especial apresentada na Equação 4 (TAUER, 1995).:

$$U^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s \quad (4)$$

na qual: U^s = Energia de superfície;

σ = tensão superficial;

T = temperatura absoluta.

Do ponto de vista termodinâmico, apenas as microemulsões são estáveis, pois a formação de sua interface segue outras leis. Uma interface pode ser considerada estável se sua estrutura não varia no tempo e não depende do modo de preparação. Porém, se uma interface não tem sua estrutura alterada significativamente por um longo tempo pode-se ter uma pseudo-estabilidade; nesse caso a interface é dita cineticamente estável. A preparação de emulsão convencional e miniemulsão exigem aplicação de trabalho para a formação da interface óleo – água. À composição e pressão constantes a variação de energia livre de Gibbs, ΔG , para a formação da interface é dada pela Equação 5:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

A variação de entalpia, ΔH , pode ser tomada como a energia coercitiva de cada uma das fases, ou seja, a variação de energia interna, ΔU , no processo de expansão da área interfacial correspondente ao trabalho, W , necessário para essa expansão, somado ao calor, Q , dissipado nesse processo, contanto que a variação de volume possa ser desprezada, conforme a Equação 6.

$$\Delta H \Big|_{V,P,c} = \Delta U = W + Q \quad (6)$$

O aumento da desordem na formação da miniemulsão favorece a estabilidade, ΔS aumenta. A dissipação de calor no processo de emulsificação leva ao aumento da temperatura nesse processo.

O trabalho, W , aplicado no processo se presta ao aumento da área da interface ΔA e pode ser calculado pela Equação 7:

$$W \Big|_T = \sigma \Delta A \quad (7)$$

W corresponde à variação de energia livre da interface, e é o trabalho reversível adicionado permanentemente ao sistema durante o processo de emulsificação. Isso deixa a estabilidade do sistema vulnerável ao processo de coalescência que provoca a redução da área interfacial.

A única forma de estabilizar o sistema termodinamicamente é levar a tensão superficial, σ , a assumir valores infinitamente próximos de zero. Na região interfacial, onde as fases se encontram, a tensão interfacial γ deve estar relacionada com a tensão superficial σ de cada uma das fases, onde γ_0 é a tensão interfacial da fase orgânica e γ_w a tensão interfacial da fase aquosa. A expressão da Equação 8 que representa a tensão superficial, σ , leva em conta os efeitos de dispersão (índice d) e polaridade (índice p) para o meio contínuo aquoso e toma a forma da Equação 9 que só é válida se não há uma forte interação entre o monômero e a água.

$$\sigma = \gamma_0 + \gamma_w - 2(\gamma_w^d \gamma_0^d)^{1/2} - 2(\gamma_w^p \gamma_0^p)^{1/2} \quad (8)$$

$$\sigma \cong 72,8 + \gamma_o - [9,4 - 4,7 X_o^p + 14,2 X_o^{p12}] \gamma_o^{1/2} \quad (9)$$

Tanto a Equação 8 como a 9 permitem avaliar que a tensão superficial pode ser alterada com a adição de um componente orgânico como um álcool de cadeia longa, o que permite abaixar a tensão interfacial em água de 72,8 para valores próximos a 30

mN/m. A adição de alcoóis é usada na obtenção de emulsões com grande D_p e com DSD muito estreitas (monodispersas) (TAUER, 1995).

3.3 Diferenças entre polimerização em emulsão convencional, mini, microemulsão e polimerização em suspensão.

O que define a miniemulsão é o mecanismo de sua formação e não a ordem de grandeza do D_p e sua DSD.

As microemulsões são termodinamicamente estáveis e se formam espontaneamente quando grandes concentrações de surfactante(s) são usadas, de forma que a tensão interfacial seja muito baixa, o que leva a completa cobertura da superfície interfacial das gotículas pelo surfactante.

As miniemulsões são criticamente estáveis do ponto de vista coloidal e necessitam de grande quantidade de trabalho adicionado irreversivelmente por meio de força de cisalhamento, para que o estado pseudo estacionário seja obtido.

A polimerização a partir de microemulsões é iniciada num sistema termodinamicamente estável. Como a iniciação não pode ocorrer ao mesmo tempo em todas as micelas, a propagação ocorre somente em algumas micelas. Isso desloca o sistema do equilíbrio termodinâmico e leva ao aumento do D_p nas micelas nucleadas, enquanto o D_p nas não nucleadas não aumenta, levando ao aumento da polidispersividade. (LANDFESTER, 2001).

Nas emulsões convencionais inicialmente estão presentes gotas de monômero de grande D_p e micelas de surfactante, inchadas ou não, de monômero. Na fase aquosa os iniciadores solúveis formam radicais livres que se adicionam aos monômeros relativamente pouco solúveis nessa fase, formando radicais livres em crescimento, até que esses radicais oligoméricos se tornem suficientemente hidrófobos para poderem entrar nas micelas, tanto nas não nucleadas como nas já nucleadas.

No decorrer do processo os monômeros têm que difundir das gotas para as micelas, nucleadas ou não, para permitir o progresso da polimerização até que esses reservatórios externos de monômeros sejam esgotados. Com o aumento da conversão há o aumento da área interfacial e, portanto da tensão superficial. Partículas poliméricas a partir de 100 nm são obtidas.

Na polimerização a partir da emulsão convencional o D_p e a DSD são funções do processo cinético, dependendo da temperatura, concentração de iniciador e taxa de nucleação. Além disso, na emulsão convencional o D_p final da partícula depende de sua estabilidade coloidal.

Já na polimerização a partir de miniemulsão o D_p e a DSD não dependem dos fatores que afetam o processo cinético. A partícula de polímero corresponde à gotícula de monômero, sendo o D_p da partícula determinado pelo D_p das gotículas de monômero obtidas no processo de preparação da miniemulsão, ou seja, o D_p da partícula polimérica depende do D_p da gotícula metaestável e não do processo de polimerização. O depósito de monômero encontra-se no mesmo local da polimerização, ao contrário da emulsão convencional onde os depósitos de monômeros estão separados dos locais de polimerização e, portanto, o processo de polimerização depende da transferência de massa por difusão dos depósitos de monômero para o látex.

Na polimerização em suspensão parte-se de gotas de monômeros com D_p da ordem de 1 μm até 1 mm, sendo que a nucleação ocorre predominantemente nas gotas, à semelhança do que ocorre na miniemulsão. Cada gota será uma partícula de sítio da polimerização, funcionando como um reator isolado. Porém, diferentemente dos nanoreatores na miniemulsão, o número médio de radicais por partícula, \bar{n} , no decorrer da polimerização em suspensão é muito alto ($10^2 - 10^6$) (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002), e devido ao D_p , o valor de $P_{YL} - \pi$ é baixo e a taxa de degradação por difusão molecular é muito menor que no caso da miniemulsão.

3.4 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

3.4.1 Cinética de polimerização

3.4.1.1 Nucleação

A característica mais importante da polimerização em miniemulsão é a transformação das gotículas de monômeros homogeneizadas, em partículas de látex por meio da iniciação por radicais livres.

O mecanismo de nucleação mais aceito na polimerização a partir de miniemulsão é a nucleação na fase contínua, onde o monômero levemente solúvel em água é iniciado pelo radical livre do iniciador solúvel em água. O radical livre em crescimento, à medida que sua massa molar aumenta, sua solubilidade no meio diminui e alguma estabilização por surfactante ocorre. Esse se difunde para junto da gotícula de monômero metaestável, adsorvendo-se na sua camada dupla. A nucleação pode ocorrer tanto na camada dupla como na sua periferia interna. Portanto, o radical livre obtido da decomposição do iniciador solúvel na fase contínua, já em crescimento e por isso mais hidrofóbico, se difunde para a gotícula metaestável de monômero, sendo que após ser adsorvido dá início a nucleação da gotícula. (TAUER, 1995, LANDFESTER, 2006).

Dado ao caráter aleatório da taxa de nucleação das gotículas de monômero e a distribuição de diâmetro dessas gotículas, todas são nucleadas e, portanto a concentração volumétrica do número de partículas N_p permanece constante durante o curso da polimerização, assim como o número de radicais por gotículas nucleadas, \bar{n} . Considera-se que o principal mecanismo de nucleação ocorre nas gotículas, porém a importância relativa da iniciação na fase contínua ainda não é clara (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

O seguinte resumo é um esquema geral para a formação de núcleos de partículas em polimerização em miniemulsão (CHERN, 2008):

- a) Formação de radicais na fase aquosa, por meio da decomposição térmica do iniciador solúvel em água tal como o persulfato;
- b) Propagação de radicais livres oriundos do iniciador com moléculas de monômero na fase aquosa. A hidrofobicidade de radicais oligoméricos (isto é, tendência para estes radicais se difundirem para um ambiente hidrófobo) aumenta com o aumento do comprimento da cadeia de radicais livres em crescimento;
- c) Depois que uma cadeia tem seu comprimento crítico atingido, os radicais oligoméricos começam a se introduzir nas gotículas de monômero (nucleação na gota de monômero) ou monomérico – micelar inchada (nucleação micelar).

3.4.1.2 Cinética de nucleação e propagação

Dos estudos de BELCHTHOLDE e LANDFESTER (2000), sobre a influência da concentração inicial de iniciador, na evolução do D_p ao longo da polimerização em miniemulsão, é possível se concluir que quando o efeito da concentração de iniciador é baixo, o mecanismo de nucleação nas gotas de monômeros é predominante, e nesse caso a taxa global de reação só depende de N_p e do D_p de monômeros presentes antes da nucleação.

ANTONIETTI e LANDFESTER (2002), estudaram a polimerização em miniemulsão aquosa de estireno, com surfactante catiônico e iniciador solúvel em água e verificaram que a taxa de polimerização, R_p , determinada calorimetricamente em função do tempo de polimerização, não apresentou o estágio característico onde a R_p se mantém praticamente constante, o que aponta para o fato de que essa taxa não depende da transferência de massa do monômero, que também não se mostrou determinante em nenhum dos outros estágios de polimerização.

Assim que a temperatura de decomposição do iniciador é atingida num processo isotérmico, observa-se o rápido aumento de R_p , que em seguida é reduzido até atingir seu valor máximo. Esse primeiro estágio corresponde à nucleação de cada uma das gotículas de monômero formadas durante a preparação da miniemulsão.

A curva de conversão calorimétrica mostrada na Figura 8 indica que esse estágio corresponde a menos de 10% de conversão o que ocorre em cerca de 10 minutos de reação. O que é um tempo surpreendentemente logo se o radical gerado pela decomposição do peróxido sulfato de potássio fosse o responsável direto pela nucleação das gotículas. Esse iniciador é altamente hidrofílico, e com sua água de hidratação não pode penetrar diretamente a gotícula de monômero, altamente hidrofóbica.

A semelhança do que ocorre na polimerização a partir da emulsão convencional, o radical livre da decomposição do iniciador solúvel em água deve se adicionar a monômeros dissolvidos na fase contínua iniciando a propagação nessa fase até que esse radical em crescimento seja suficientemente hidrófobo para se transferir para a fase hidrófoba das gotículas de monômeros (TAUER e KUHN, 1995).

Esse processo fica mais evidente num gráfico de R_p em função do \bar{n} onde se observa que a taxa de aumento desse último é muito baixa até atingir o valor de 0,5, o que significa uma baixa taxa de nucleação nesse estágio, ou seja, que o fluxo de radicais em crescimento através da interface monômero – água é lento, mostrado na Figura 9.

Após esse estágio o número de radicais por gotícula de monômero permanece constante e a taxa de propagação passa a decrescer exponencialmente, semelhantemente ao que ocorre na polimerização a partir de emulsões convencional ou de suspensões. O fato de \bar{n} ser aproximadamente constante nesse segundo estágio está em acordo ao mecanismo de nucleação clássica para a polimerização a partir da emulsão convencional, para um D_p característico de miniemulsão.

Mais além desse estágio observa-se uma redução acelerada da taxa de propagação e a aceleração no número médio de gotículas nucleadas, devido a aumento da viscosidade aparente do meio, efeito *Trommsdorf-Norris* (LANDFESTER, 2002).

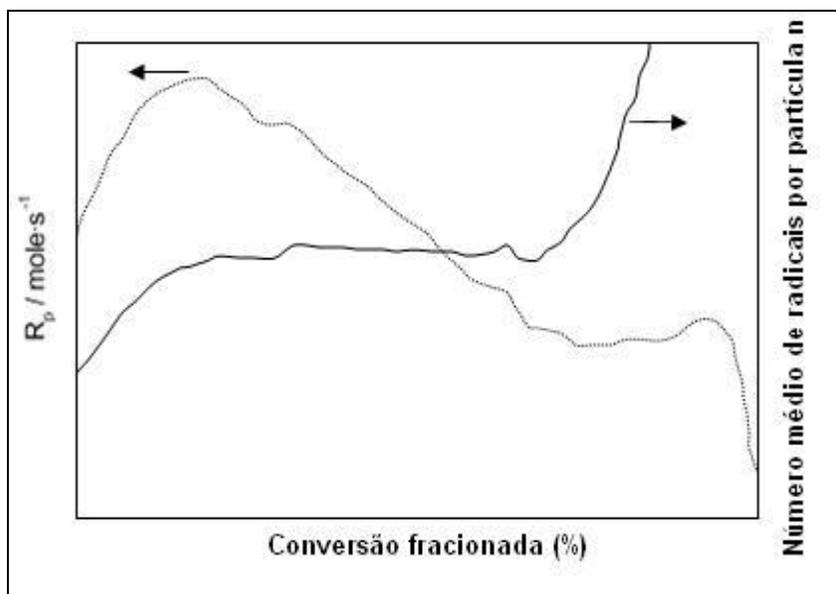


Figura 8. Curva de conversão típica de uma miniemulsão (estireno, hexadecano, KPS como iniciador) (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

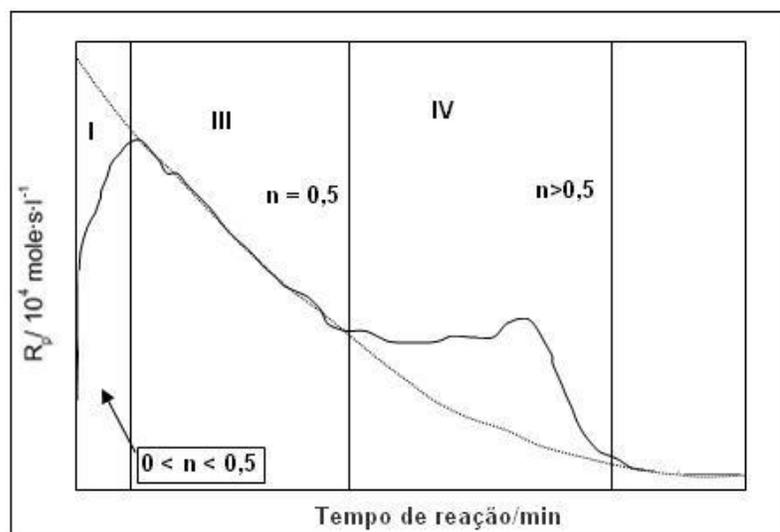


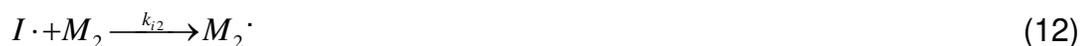
Figura 9. Evolução do número médio de radicais por partículas durante uma típica miniemulsão usando estireno e KPS como iniciador (adaptado de ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

3.5 COPOLIMERIZAÇÃO

Com primeira tentativa para atender à demanda de empresas com necessidades específicas quanto às propriedades do material a serem obtidas, assim como na facilidade na purificação do polímero obtido, simplicidade técnica do processo e uso de matérias primas nacionais, optou-se neste trabalho, pela copolimerização entre metacrilato de metila (MMA) e metacrilato de etila (EMA) a partir de miniemulsão aquosa.

A cinética de copolimerização em emulsão ocorre via radical livre, sendo a seguir apresentadas as etapas de copolimerização em emulsão dos monômeros M_1 e M_2 (ODIAN, 2004), onde as constantes de reatividade k_{ij} , ficam definidas pelas Equações 10 a 24.

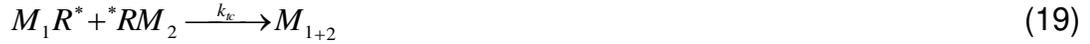
Iniciação:



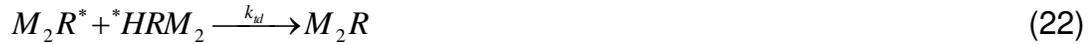
Propagação:



Término da reação por Combinação:



Término da reação por Desproporcionamento:



A incorporação dos monômeros em copolímeros é função dos valores da razão de reatividade, no caso de dois monômeros M_1 e M_2 , é definida pelas Equações 25 e 26 (ODIAN, 2004).

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (25)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (26)$$

O produto das razões de reatividade dá a reatividade relativa, r , entre os comonômeros na copolimerização, pois é a relação entre as constantes da taxa de homopolimerização e as constantes da taxa de copolimerização, de acordo com a Equação 27:

$$r = r_1 * r_2 \tag{27}$$

Se $r=1$ a tendência de formação de homopolímeros é a mesma da de formação de copolímeros, nesse caso o copolímero obtido será aleatório. No caso em que a reatividade relativa $r>1$, significa que há maior tendência na formação de homopolímeros do que copolímeros; se $r_1>r_2$ a reação irá produzir copolímeros em bloco, se r_1 ou $r_2 \gg 1$ a reação produzirá homopolímeros preferencialmente. Se r for próximo de zero ($r \approx 0$) ou $r_1 \approx r_2$ ocorrerá a formação de copolímeros alternados (ODIAN, 2004).

Os copolímeros escolhidos para a copolimerização em miniemulsão, MMA e BMA possuem razões de reatividade de 0,75 e 0,98 respectivamente (HADDLETON, 1997), e, portanto, se espera a obtenção de um copolímero com propriedades intermediárias às dos respectivos homopolímeros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Materiais para a copolimerização em miniemulsão

Foram utilizadas as seguintes substâncias para a reação de copolimerização a partir de uma miniemulsão:

- Água destilada, deionizada e degaseificada;
- Metacrilato de metila (MMA, monômero contendo 40ppm de inibidor hidroquinona), fornecido pela Aldrich;

- Metacrilato de butila (BMA, monômero contendo 50ppm de inibidor hidroquinona), fornecido pela Aldrich;
- Peroxissulfato de Potássio ($K_2S_2O_8$, termo iniciador) (KPS). Solubilidade em água: 4,7g/100ml a 25°C, fornecido pela Aldrich;
- Peroxidissulfato de Amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$, termo iniciador), (APS). Solubilidade em água: 25g/100ml a 25°C, fornecido pela Aldrich;
- Nonilfenol 9-etoxilado sulfatado (Hostapal BVQ-9, surfactante aniônico) fornecido pela Clariant;
- n-Decano, 99%, agente hidrófobo, fornecido pela Sigma;
- Hidroquinona, 99%, (HQ, agente de terminação) fornecida pela Synth;
- Acetona, 99% para inversão de fase, fornecida pela Synth.

4.1.2 Materiais para a formulação do material do arco dentário

- PMMA-co-PBMA sintetizado em laboratório e purificado;
- Metil metacrilato (MMA), solvente;
- Etileno glicol dimetacrilato (EGDMA), agente de reticulação, fornecido pela Acros Organics;
- Peróxido de benzoíla (PB), termoiniciador, fornecido pela Vetec.

4.1.3 Equipamentos para a copolimerização em miniemulsão

Os equipamentos necessários para a reação de copolimerização em miniemulsão são:

- Banho ultratermostático, -20°C a 100°C;
- Agitador mecânico com conversor de frequência;
- Reator de vidro;
- Termômetro de mercúrio de 50 a 90 °C;
- Seringas de vidro para adição e retirada de amostras;
- Condensador de vidro acoplado a banho ultratermostático com controle de temperatura de ± 1 °C.

A montagem do equipamento de reação de copolimerização está apresentada na Figura 10.

Equipamentos auxiliares:

- Balança analítica Denver Instruments APX-200, de 200 g, com precisão de $\pm 0,1$ mg;
- Estufa Nova Ética com temperatura variável de 30 a 80°C, com controle de temperatura de ± 1 °C;
- Aparelho de ultra-som Thornton T7.



Figura 10. Equipamento experimental para copolimerização em miniemulsão.

O Equipamento experimental para a reação de copolimerização foi adaptado para que a reação ocorresse com sucesso, e em quantidade suficiente para os testes necessários, bem como obtenção do copolímero sólido, cuidando para evitar perdas de energia e de massa sendo utilizada manta térmica, controle de temperatura, condensação e agitação apropriada, uma vez que estes parâmetros em um reator de maior capacidade seriam de difícil controle.

4.1.4 Equipamentos para a confecção dos corpos de prova do material do arco e do arco dental propriamente dito

- Espátula de aço inox;
- Becker de vidro (250ml);
- Moldes apropriados aos corpos de prova de cada norma utilizada;
- Micro-ondas Eletrolux (potência de 900W).

- Muflas Odontológicas (Figura 11)



Figura 11. Mufla Odontológica para Micro-Ondas.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Métodos para obtenção e caracterização do copolímero

Para a obtenção do copolímero PMMA-co-PBMA, foram realizadas reações de copolimerização em miniemulsão, em processo semicontínuo.

As reações foram realizadas a 60, 70 e 80°C, sendo utilizadas como iniciador misturas de KPS e APS com 25% KPS-75%APS, 25%APS-75%KPS e 50%APS-50%KPS em m/m, além de ensaios com 100% de KPS e 100% de APS. Todas as reações tiveram um tempo de duração de 6 horas. Ao final da reação foram verificados a cinética de reação, distribuição de tamanho de partícula (DSD) e diâmetro de partícula (D_p), bem como propriedades do copolímero formado, tais como Temperatura de transição vítrea (T_g), distribuição da massa molar e caracterização estrutural do

copolímero a partir das técnicas de espectrometria de infravermelho, (FT-IR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

4.2.1.1 Reações semicontínuas de copolimerização a partir de miniemulsão

Cada reação de copolimerização em miniemulsão ocorreu como descrito em LUCENTE (2008), utilizando o procedimento de reações semicontínuas de copolimerização em miniemulsão, com adição de hidrófobo e agitação por ultra-som.

Inicialmente a pré-miniemulsão com MMA e BMA foi preparada dissolvendo-se o surfactante em água destilada e deionizada, onde em seguida foram misturados com agitação de ultra-som os monômeros e o agente hidrófobo para homogeneização e conseqüentemente formação das gotículas. O reator foi carregado com parte da miniemulsão e aquecido até a temperatura de processo do experimento. Após atingir esta temperatura o reator foi carregado com o terminador previamente dissolvido em água. O restante da pré-miniemulsão foi adicionado ao longo da reação em tempos definidos. Todas as reações tiveram um tempo de duração de 6 horas. Ao final, houve a terminação da reação adicionando-se solução de hidroquinona.

A composição em massa dos componentes da reação está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações (m/m) dos componentes na reação de copolimerização em miniemulsão, com adição de hidrófobo.

Componentes	Percentagem em massa (%)
Água destilada	68,06
Hostapal BVQ-9	7,00
MMA	10,81
BMA	11,36
KPS/APS	0,07
n-Decano	2,70

4.2.1.2 Obtenção e purificação do copolímero

Após a preparação do copolímero, o material obtido foi separado e purificado para caracterizações.

Para a obtenção do copolímero sólido, a emulsão final foi precipitada em acetona por inversão de fases, sendo então o precipitado separado, seco à temperatura ambiente e triturado (LUCENTE, 2008).

Para purificação, o material triturado foi lavado com água destilada à temperatura de 95 °C, e filtrado a vácuo. Este procedimento foi repetido até que todo o surfactante fosse retirado do copolímero (constatado pela ausência visual de espuma). Por fim, o material foi novamente seco e triturado à baixa temperatura (5°C aproximadamente).

4.2.1.3 Análise gravimétrica

A análise gravimétrica foi realizada para a determinação da taxa de polimerização, R_p , e da % **conversão global** (%CG) da reação de copolimerização em miniemulsão.

Em uma análise gravimétrica utiliza-se uma seqüência de operações com o objetivo de determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra, por pesagem direta deste elemento puro ou de seu derivado de composição conhecida e bem definida.

As principais vantagens da análise gravimétrica são: as operações utilizadas são de fácil execução e os equipamentos utilizados são simples e de baixo custo. A maior desvantagem da análise gravimétrica é o tempo necessário para sua execução o qual, geralmente, é muito longo (BACCAN et al., 2001).

A análise gravimétrica foi realizada ao longo do experimento, onde amostras do meio reacional foram retiradas a intervalos de 10 minutos até o final da reação, sendo colocadas em cadinhos de alumínio previamente pesados, nos quais também foi adicionada solução aquosa de hidroquinona a 1% (m/m).

Todas as amostras retiradas ao longo da reação foram pesadas, ficando reservadas em um dessecador até o final da reação, sendo então levadas à estufa a 80°C por 15 horas. Após este período foram resfriadas em dessecador e novamente pesadas para o cálculo da conversão global de polimerização.

Para o cálculo da %conversão mássica global foram utilizados os parâmetros calculados respectivamente pelas Equações de 28 a 35, para cada amostra retirada ao longo da reação, apresentados nos itens de **a** a **h**:

a. percentagem de sólidos totais (%ST)

$$\%ST = \frac{(CS - CV)}{(CE - CH)} \times 100 \quad (28)$$

na qual: CS = cadinho seco;

CV = cadinho vazio;

CE = cadinho com emulsão;

CH = cadinho com emulsão e hidroquinona.

b. sólidos não polimerizáveis (gr) (SNP)

$$SNP = \frac{SNP_{i-1} + C \times SNP_0}{100} \quad (29)$$

na qual: SNP_{i-1} = sólidos não polimerizáveis da amostra anterior;

C = carga de pré-emulsão adicionada;

SNP_0 = sólidos não polimerizáveis iniciais.

c. massa total (gr) (MT)

$$MT = MT_{i-1} + C \quad (30)$$

na qual: MT_{i-1} = massa total da amostra anterior.

d. percentagem de sólidos não polimerizáveis (%SNP),

$$\%SNP = \frac{SNP_i}{MT_i} \times 100 \quad (31)$$

na qual: SNP_i = sólidos não polimerizáveis da amostra;

MT_i = massa total da amostra.

e. percentagem de polímero (%P),

$$P\% = \%ST - \%SNP \quad (32)$$

f. massa de (gr) (MM),

$$MM = MM_o - MM_{i-1} \times \frac{(1 - \%P_{i-1})}{100} + C \times \frac{MM_o}{100} \quad (33)$$

na qual: MM_o = massa de monômero inicial;

MM_{i-1} = massa de monômero da amostra anterior;

$\%P_i$ = percentagem de polímero da amostra.

g. percentagem de massa de monômero (%MM)

$$\%MM = \frac{MM_i}{MT_i} \quad (34)$$

na qual: MM_i = massa de monômero da amostra.

h. percentagem de conversão global (%CG)

$$\%CG = \frac{\%P_i}{\%MM_i} \times 100 \quad (35)$$

4.2.1.4 Distribuição do tamanho e diâmetro médio de partículas

Para a determinação da curva de distribuição de tamanho das partículas formadas na reação de copolimerização em miniemulsão (DSD) e do seu diâmetro médio (D_p), foi utilizada a técnica analítica baseada na Teoria Mie que descreve a medida de tamanho de partícula por esferas homogêneas de tamanho arbitrário. Para partículas não esféricas, a Teoria Mie considera o diâmetro esférico equivalente por volume-peso. É necessário que se saiba o índice de refração da partícula. Essa teoria não tem limitação quanto ao tamanho de partícula a ser medido. Assim sendo, atualmente, essa teoria é a mais rigorosa, gerando resultados bem próximos à realidade (WAGNER e ARANHA, 2007). Conhecendo-se o tamanho e outros detalhes sobre a estrutura das partículas, é possível prever com precisão a forma como elas irão espalhar a luz. Cada tamanho de partícula terá seu próprio espalhamento de luz padrão característico.

A curva de distribuição de tamanho das partículas é a ferramenta usada para auxiliar o ajuste dos parâmetros da reação, de modo a obter o tamanho médio de partícula desejado, que no caso de miniemulsões, se encontra na faixa de 30 a 500 nm.

As análises foram realizadas em Espectrômetro de Espalhamento de Laser (Malvern Masterziser S S-MAM 5005), pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

As análises foram realizadas ao final da reação de copolimerização em miniemulsão.

4.2.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica, onde a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. (MACHADO e MATOS, 2004).

A análise de DSC foi utilizada para a obtenção de certas propriedades do copolímero, já que algumas transições poliméricas podem ser verificadas na análise de DSC tais como, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e capacidade calorífica dos materiais.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas, no DEMBIO da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, no equipamento DSC TA Instruments, modelo 2920.

Foi realizado aquecimento inicial da amostra de 25 °C até 250 °C, resfriando-se em seguida até - 80°C, seguindo-se novo aquecimento a 250 °C com rampa de temperatura de 10°C /min. Os homopolímeros poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(metacrilato de butila) (PBMA) sintetizados à 60°C e os copolímeros PMMA-co-PBMA sintetizados também foram submetidos à análise térmica DSC.

4.2.1.6 Cromatografia por Permeação em Gel

A cromatografia de exclusão por tamanho é uma técnica aplicável particularmente a espécies de alto peso molecular, subdividida em cromatografia por filtração em gel e permeação em gel. A primeira esta baseada em solventes aquosos e fases estacionárias hidrofílicas. A segunda esta baseada em solventes orgânicos não-polares e fases estacionárias hidrofóbicas (SKOOG et al, 2002).

A separação ocorre de acordo com o tamanho das moléculas. A eluição das moléculas pequenas é mais lenta, pois passam através do gel. As moléculas grandes

apresentam uma maior velocidade de deslocamento eluindo mais rapidamente, promovendo a separação dos componentes de acordo com o peso molecular.

Para a obtenção da curva de distribuição de massa molar de uma amostra polimérica a técnica utilizada é a Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).

A Análise de GPC foi utilizada para a caracterização da massa molar média dos copolímeros obtidos a partir da copolimerização em miniemulsão.

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia da Líquida e de Permeação em Gel, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, no equipamento Viscotek TODA 302 – Triple Detector Array, com detectores de Índice de Refração (IR), Viscosidade (RI) e Laser (LALS).

A análise foi realizada a 30°C, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente de arraste, injetando-se 100µL de amostras com vazão de 1mL/min durante 40 minutos.

4.2.1.7 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4.000 e 666 cm^{-1} . Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, alguns grupos de átomos dão origem à bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta de tabelas, de informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação de estruturas por espectroscopia no infravermelho.

A técnica de FT-IR foi utilizada para caracterizar o copolímero produzido, em relação às funções orgânicas dos monômeros, observando se estas realmente se mantiveram após a copolimerização (SILVERSTEIN et al., 1974).

As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (Madison/USA).

As medidas foram realizadas no modo transmitância para as amostras PMMA e PMMA-co-PBMA, e no modo ATR para PBMA, trabalhando-se na frequência de 400 a 4000 cm^{-1} e 400 a 675 cm^{-1} respectivamente, com uma resolução de 4 cm^{-1} e SCAN 32.

4.2.1.8 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma espectrometria de absorção. Sob condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética situada na região de radiofrequência, em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um registro gráfico das frequências dos picos de absorção versus suas intensidades constitui um espectro de RMN (SILVERSTEIN et al., 1974).

As análises de RMN foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da Unicamp, utilizando um equipamento Bruker Avance 500 e 600MHz e clorofórmio (CHCl_3) como solvente.

As análises foram realizadas para as amostras do copolímero PMMA-co-PBMA de melhor desempenho e dos homopolímeros PMMA e PBMA todos previamente purificados. O objetivo é investigar a estrutura da molécula do copolímero produzido.

4.2.2 Métodos para obtenção e caracterização do material flexível para uso no arco dental pré-fabricado

4.2.2.1 Formulação do material para confecção do arco flexível

Os materiais comerciais para confecção de próteses mais comuns têm em sua formulação o pó (PMMA, peróxido de benzoíla como iniciador e pigmentos biocompatíveis) e o líquido (MMA, EDMA e pigmentos fluorescentes).

Neste trabalho, como mencionado anteriormente, para a formulação de um material adequado, com propriedades de flexibilidade e elasticidade para uso no arco dental, foi necessário a síntese de uma nova resina (PMMA-co-PBMA) e formulação do material, que tem por base esta resina.

Para a resina obtida em laboratório, obteve-se a seguinte formulação: o pó (PMMA-co-PBMA e o iniciador peróxido de benzoíla) e o líquido (MMA e EDMA). As proporções dos demais componentes e da resina PMMA-co-PBMA foram testadas até a obtenção de uma formulação considerada favorável, cuja composição em massa pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2. Formulação em massa proposta para o material do arco dental pré-fabricado flexível

	(g)	(%)
PMMA-co-PBMA	1,6	43,96
MMA	1,0	27,47
EDMA	1,0	27,47
PB	0,04	1,10

4.2.2.2 Método de preparação dos corpos de prova para realização dos ensaios mecânicos da resina pré-fabricada flexível antes e após reticulação

Primeiramente, para a produção dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos, microdureza e ensaio não destrutivo de excitação por impulso, muflas de plástico foram preparadas com matrizes moldadas em silicone, confeccionadas previamente a partir de contra matrizes metálicas, de acordo com o ensaio proposto. Para ensaios de flexão foi necessário a confecção de matrizes metálicas com dimensões 65x10x2,5 mm, em conformidade com a especificação nº12 da Associação Dental Americana (A.D.A). As matrizes poliméricas foram moldadas com silicone laboratorial (Zeta Labor).

Um conjunto de moldes para corpos de prova em silicone, ainda com suas cavidades preenchidas pelas matrizes metálicas, foi inserido em cada uma das muflas, já preenchidas com gesso pedra, na proporção de 100g/30ml de água espatulado manualmente. Após a cristalização do gesso, uma camada de isolante para resina foi espalhado sobre toda a superfície da mufla. Após secagem, a contra-mufla foi fixada e preenchida novamente com gesso pedra. A mufla foi mantida sob pressão em uma prensa hidráulica de bancada por 10 minutos e depois colocada em descanso para total cristalização do gesso.

Após esse período as muflas foram abertas e as matrizes metálicas foram retiradas, obtendo-se as cavidades em silicone, para confecção dos corpos de prova, conforme demonstrado na Figura 12, para corpos de prova para resistência à tração.



Figura 12. Representação da matriz metálica, moldagem em silicone e mufla e contra-mufla com matriz em silicone.

A mufla assim preparada foi então imersa em água para umidificação, etapa necessária para utilizar a mufla em micro-ondas.

A resina obtida em laboratório foi formulada seguindo orientações similares às instruções sugeridas para a resina comercial. Pó e líquido da formulação em laboratório foram espatulados, até a obtenção de um material elástico. Este material foi acondicionado em dissecador sob pressão para a eliminação de bolhas durante 1 hora. Após este período, o material para reticulação foi inserido na cavidade do molde na mufla. A superfície de gesso foi recoberta por uma camada de isolante para resina.

A mufla foi fechada e comprimida em prensa hidráulica de bancada sob pressão de 1,25 toneladas e então parafusada.

Em seguida, a mufla foi levada ao forno micro-ondas Eletrolux equipado com prato giratório para uma pré-reticulação dos corpos de prova por 10 minutos a 10% da potência do forno micro-ondas, etapa fundamental para a obtenção da resina para confecção do arco flexível.

A mufla é retirada do micro-ondas, e resfriada sob temperatura ambiente. O material obtido a partir desta primeira reticulação possui as características desejadas neste trabalho, sendo flexível e podendo ser moldada (Figura 13).

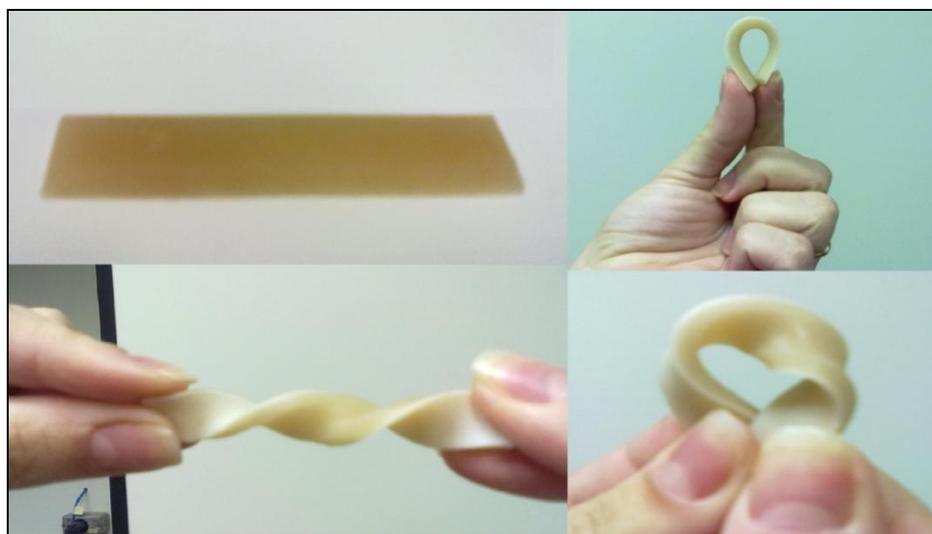


Figura 13. Corpo de prova da resina flexível pré-fabricada após pré reticulação tendo como base o copolímero PMMA-co-PBMA.

As características da resina formulada devem ser ainda aprimoradas de acordo com as necessidades que poderão surgir para aplicação. Apenas pesquisadores da área de Odontologia e/ou biomateriais poderão aferir o material e sugerir modificações, como por exemplo, a fase ideal da fase flexível.

Ainda mais, para a obtenção de corpos de prova do material flexível após a reticulação por micro-ondas, obtendo-se a partir da resina flexível moldada a resina permanente e com propriedades mecânicas características de uma prótese dentária, foi necessário realizar um estudo para finalizar a reticulação da resina.

Verificou-se que levando-se o material pré-reticulado, novamente ao forno de micro-ondas, a polimerização é finalizada após 20 minutos adicionais, a 20% da potência do forno de micro-ondas, obtendo então a resina permanente, observada na Figura 14.



Figura 14. Corpo de prova de resistência à flexão da resina permanente.

4.2.3 Métodos usados para a caracterização do material desenvolvido

O material formulado a partir do copolímero sintetizado para uso no arco dental pré-fabricado foi caracterizado a partir de ensaios de resistência a flexão, microdureza, ensaio não destrutivo de excitação por impulso para obtenção dos valores de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson e DSC para conhecimento da T_g do material.

Foi feita uma comparação entre a resina acrílica flexível polimerizável e as resinas comerciais Lucitone 550 e Vipi Wave. A Tabela 3 faz um demonstrativo entre as resinas comerciais e a resina flexível polimerizável obtida em laboratório e a Tabela 4 indica os valores ideais das propriedades a serem medidas pelas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para que a resina seja utilizada comercialmente, utilizando como referência as obtidas para as resinas comerciais.

Tabela 3. Comparação entre as resinas comerciais e a resina flexível polimerizável

Resinas Acrílicas	Marcas Comerciais	Composição
Ativação térmica em banho de água aquecida	Lucitone 550*	Pó – copolímero (metil-n-butil) metacrilato, PB, corantes minerais Líquido – MMA, EGDMA, hidroquinona
Ativação térmica por energia de micro-ondas	Vipi Wave*	Pó – PMMA, PB, pigmentos acrílicos Líquido – MMA, EGDMA, inibidores.
Ativação térmica por energia de micro-ondas	Resina flexível polimerizável	Pó – copolímero (metil-n-butil) metacrilato, PB Líquido – MMA, EGDMA

*PAES JUNIOR, 2008

Tabela 4. Valores de referência das propriedades das resinas comerciais, obtidos pelas técnicas de caracterização que serão utilizadas neste trabalho.

Técnicas de Caracterização	Valores esperados para aplicação
Resistência à flexão	>65 MPa ⁽¹⁾
Microdureza	>16 Kg/mm ²⁽²⁾
Módulo de Elasticidade	>1,91 ⁽³⁾
Coefficiente de Poisson	0,3-0,5 ⁽⁴⁾
Temperatura de Transição Vítrea (T _g)	>47,59° C ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ PAES JUNIOR, 2014

⁽²⁾ valores sugeridos em PINTO, 2007 e SOARES, 2010

⁽³⁾ valor sugerido em SOARES, 2010

⁽⁴⁾ valor sugerido em MARKARIAN, 2005

⁽⁵⁾ valor sugerido em MARINHO, 2014

4.2.3.1 Análise da Resistência à Flexão

A resistência à flexão expressa a tensão máxima aplicada na superfície de uma barra quando a mesma está sendo sujeita a um dobramento. Esta técnica é utilizada em materiais rígidos, isto é, aqueles que não vergam excessivamente sob a ação da carga (ROCHA et al, 2010).

A força F leva uma região dos corpos a se contrair, devido à compressão. Entre a região que se contrai fica uma linha que mantém sua dimensão inalterada - a chamada linha neutra. Em materiais homogêneos, costuma-se considerar que a linha neutra fica a igual distância das superfícies externas, inferior e superior do corpo ensaiado, como mostrado na Figura 15. Quando esta força provoca somente uma

deformação elástica no material, dizemos que se trata de um esforço de flexão. Sendo assim a flexão é relacionada a fase elástica do material (BEER e JOHNSTON, 1982).

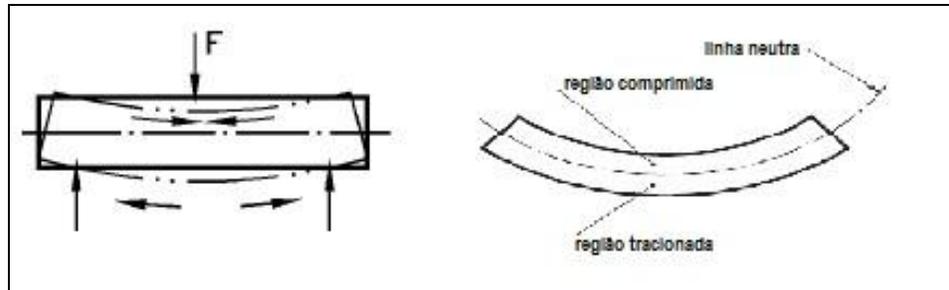


Figura 15. Representação do ensaio de resistência à flexão (BEER e JOHNSTON, 1982).

As avaliações da resistência à flexão foram realizadas apenas em uma ocasião, 48 horas após a confecção dos corpos de prova, descrito no item 4.2.2.2. Após determinadas as dimensões dos corpos de prova utilizando um paquímetro, o teste de flexão foi realizado em três pontos, em um equipamento para ensaios mecânicos EMIC (DL2000, EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brasil) no Instituto de Ciência e Tecnologia/UNESP, São José dos Campos, SP, como mostra a Figura 16. Foi utilizada uma célula de carga de 5 kgf e velocidade de aplicação de carga de 5mm/min no centro do corpo de prova e uma distância de 50 mm dos roletes, a fim de registrar o momento em que ocorre a fratura, obtendo-se os valores de flexão em megapascal (MPa).

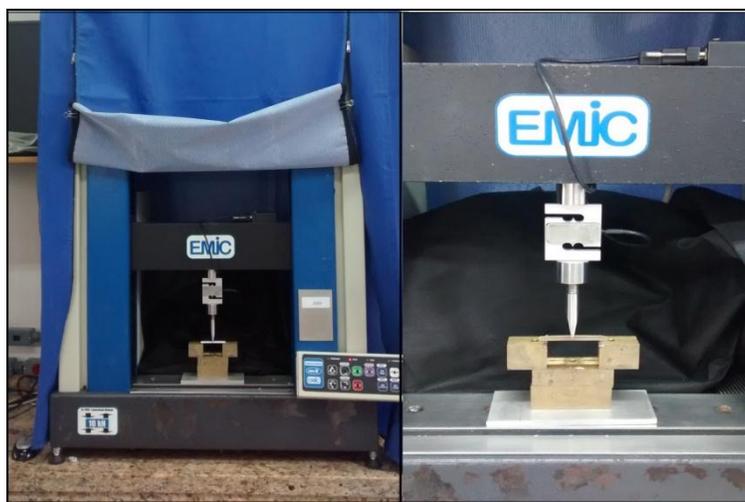


Figura 16. Ensaio de flexão realizado no equipamento Emic.

4.2.3.2 Análise de Microdureza

A microdureza é a medida da dureza de formações microscópicas. Este tipo de teste é utilizado quando se tem apenas uma seção do corpo de prova. Com ele, pode-se definir o perfil de variação de dureza em relação à distância na amostra;

O ensaio de microdureza está relacionado a cargas pequenas, abaixo de 10 kgf, aplicadas através de um penetrador no equipamento de microdureza. Podem-se utilizar penetradores do tipo Knoop e ou Vickers, ambos sendo piramidais de base quadrada. O teste Knoop é normatizado pela ASTM D1474 (Standard Test Methods for Indentation Hardness of Organic Coatings) e o teste Vickers é normatizado pela ASTM E92.

As avaliações de microdureza foram realizadas apenas em uma ocasião, 48 horas após a confecção dos corpos de prova, descrita no item 4.2.2.2. Foram realizados ensaios de dureza Knoop, com três leituras em cada espécime em um microdurômetro digital (FM ARS 900, Future Tech Corp. Tóquio, Japão) com diamante Knoop (KHN), no Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP, São José dos Campos, SP, com carga aplicada de 10 kgf durante 5 segundos com 0,1 milímetros em cada indentação, como mostra a Figura 17.



Figura 17. Microdurômetro digital com diamante de Knoop.

4.2.3.3 Determinação do Módulo Elástico e Coeficiente de Poisson

Os módulos elásticos são parâmetros fundamentais para a engenharia e aplicação de materiais, uma vez que estão ligados à descrição de várias outras propriedades mecânicas, como por exemplo, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura, a variação de temperatura crítica para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico. São propriedades intrínsecas dos materiais que descrevem a relação entre tensão e deformação no regime elástico e defeitos.

Módulo de elasticidade ou módulo de Young (uniaxial), E ou Y ; é uma grandeza que é proporcional à rigidez de um material quando este é submetido a uma tensão externa de tração ou compressão. Basicamente, é a razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo, quando o comportamento é linear, como mostra a equação 36:

(36)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

onde,

E = Módulo de elasticidade ou módulo de Young.

σ = Tensão aplicada (Pa),

ε = Deformação elástica longitudinal do corpo de prova (adimensional).

A Razão de Poisson, μ , mede a deformação transversal (em relação à direção longitudinal de aplicação da carga) de um material homogêneo e isotrópico. Em particular, no caso da razão de Poisson, a relação estabelecida não é entre tensão e deformação, mas sim entre deformações ortogonais, como a equação 37,

$$\mu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \quad (37)$$

onde,

μ = Razão de Poisson (adimensional)

ε_x = Deformação na direção x

ε_y = Deformação na direção y,

ε_z = Deformação na direção z

ε_x , ε_y e ε_z são também grandezas adimensionais

O sinal negativo na equação é adotado porque as deformações transversais e longitudinais possuem sinais contrários. Materiais convencionais contraem quando esticados longitudinalmente e se encolhem transversalmente quando comprimidos longitudinalmente. A contração transversal em resposta à extensão longitudinal devido

a uma tensão mecânica de tração corresponde a um coeficiente de Poisson positivo. Nota-se ainda que os valores do coeficiente de Poisson variam de 0 (material totalmente compressível) a 0,5 (material não compressível, que apresenta volume constante durante a deformação) (GOMES, 2010) sendo este um material mais próximo da borracha.

Os valores de Módulo Elástico e Coeficiente de Poisson foram obtidos a partir de um ensaio não destrutivo de excitação por impulso, onde o corpo de prova sofre um impacto de curta duração e responde com vibrações em suas frequências naturais de vibração de acordo com as condições de contorno impostas. Por meio de relações matemáticas, determinam-se os módulos elásticos a partir das frequências de ressonância. Neste tipo de medição, denominada ressonância de barras, a amostra fica suspensa por fios que podem ser utilizados também para excitar e detectar a vibração. O tamanho e formato da amostra e os tipos de excitação da vibração devem satisfazer as soluções matemáticas estabelecidas e para isto, a geometria mais comum é a com forma de barra de seção transversal quadrada e circular, excitadas longitudinal, em flexão e torcionalmente. O tamanho da amostra, geralmente depende do material a ser testado. As dimensões devem ficar em uma faixa de valores, de maneira que as frequências de ressonância estejam dentro dos limites que o equipamento possa medir (COSSOLINO e PEREIRA, 2010).

Foram utilizadas 10 amostras confeccionadas como descrito no item 4.2.2.2, pesadas em balança analítica e dimensionadas com o auxílio de um paquímetro digital. Ainda, utilizou-se um equipamento Sonelastic (ATCP Engenharia Física, São Carlos, SP), no Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP, São José dos Campos, SP como mostra a Figura 18.



Figura 18. Ensaio não destrutivo de excitação por impulso utilizando equipamento Sonelastic.

4.2.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para resina flexível e permanente.

A técnica de DSC descrita no item 4.2.1.5, foi novamente utilizada para determinar a T_g da resina flexível (parcialmente polimerizada) e da resina permanente.

As amostras foram aquecidas de -20°C a 180°C , depois resfriadas e aquecidas novamente de -20°C a 180°C , com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte em um equipamento TA Instruments – DSC 2910.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

O presente trabalho estudou e avaliou a conversão das reações de miniemulsão com diferentes concentrações de iniciadores e diferentes temperaturas.

A Figura 19 representa as reações realizadas a 60° C. Pode-se observar que o gráfico mostra a influência da escolha do iniciador na % conversão global, durante a reação de miniemulsão.

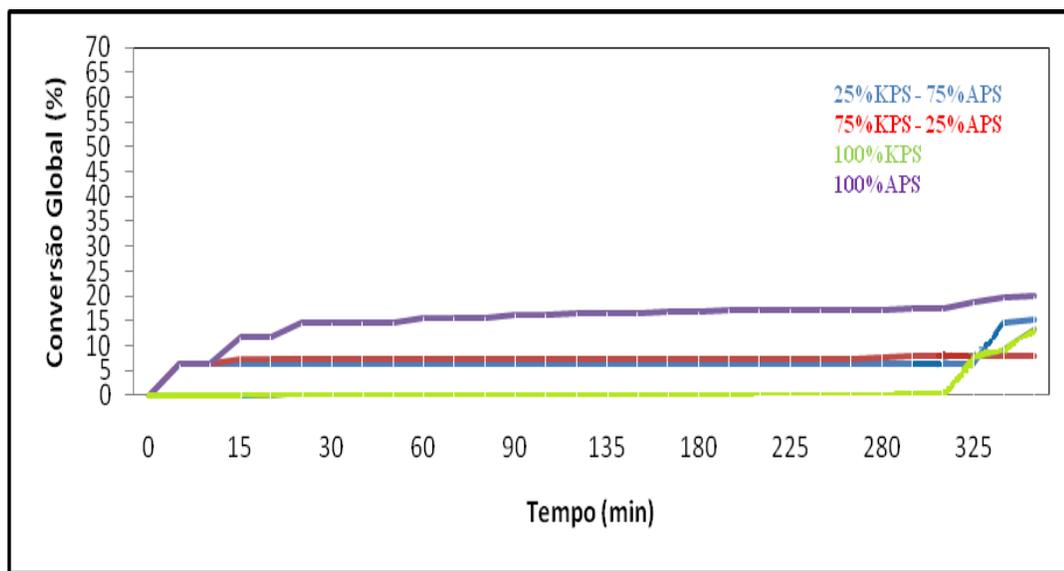


Figura 19. Conversão global da reação de copolimerização por tempo de reação a 60° C.

Como já estudado para o tipo de reação escolhido (CHERN, 2008), quanto mais solúvel for o iniciador, maior será a solubilidade dos radicais oligoméricos formados, reduzindo assim a probabilidade de entrada nas gotículas de monômero. Os radicais oligoméricos irão entrar nas gotículas apenas quando atingirem um determinado tamanho, onde sua hidrofobicidade é reduzida.

A teoria (CHERN, 2008) é comprovada quando utilizamos apenas APS durante a polimerização em miniemulsão, uma vez que este iniciador é mais solúvel em KPS. A reação ocorre, porém com uma baixa conversão, característica que será discutida a seguir.

Entretanto, o fato da reação ocorrer no limite inferior da faixa de temperatura de reação recomendada pelo fabricante do iniciador estudado (60 a 95°C) (United Initiators, 2008), indica que a solubilidade do iniciador reduz a solubilidade dos radicais oligoméricos formados, permitindo assim uma maior conversão com 100% e 75% APS.

A baixa percentagem de conversão quando utilizados 100% KPS, sugere que uma menor hidrofobicidade do iniciador permite que radicais oligoméricos entrem “antes do previsto” nas gotículas de monômero, havendo a terminação antecipada da reação. Com a diminuição da concentração de iniciadores no meio reacional, apenas após 5 horas de reação houve um aumento da conversão global.

Nas curvas onde há 25% de APS e 75% de KPS, há uma baixa conversão desde o início da reação, originária provavelmente do iniciador APS, e como observado, após 5 horas de reação, também houve um acréscimo da conversão global, proveniente da diminuição dos radicais livres assim como na reação com 100% KPS.

Assim como as características do iniciador, a temperatura também influencia na reação de polimerização em miniemulsão.

Nas reações realizadas a 80° C representadas na Figura 20, as percentagens de conversão em todas as reações foram superiores a 65% e a conversão foi crescente ao longo da reação. A energia fornecida para as reações desse grupo foi suficiente para a dissociação dos radicais livres, tanto para altas concentrações de KPS como de APS, sugerindo que a hidrofobicidade do iniciador não interfere na conversão global.

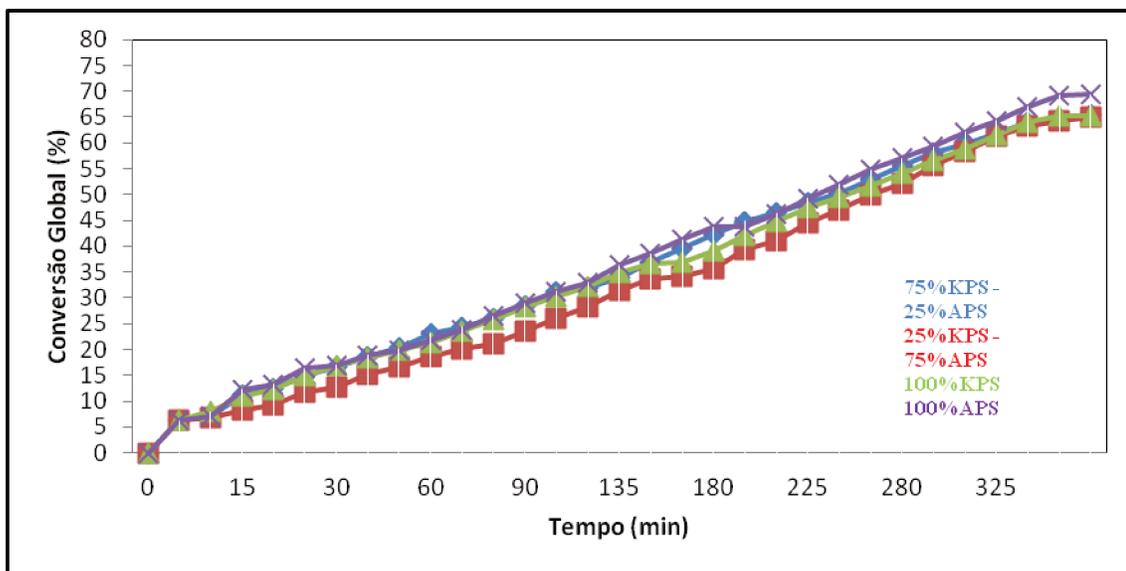


Figura 20. Conversão global da reação de copolimerização por tempo de reação a 80° C.

Para uma dada concentração de termo iniciador, quanto maior a temperatura do sistema reativo, maior será a concentração de radicais livres presentes nesse meio e maior será velocidade de propagação do radical numa gotícula ainda não nucleada de monômero, o que leva a uma maior taxa de conversão inicial.

Com o progresso da reação devido à maior disponibilidade de radicais livres na fase contínua, em relação às gotículas de monômero, a taxa de entrada de radicais numa partícula nucleada aumenta, reduzindo a concentração de gotículas de monômero presente na reação. Após atingir esse estado, se a concentração de radicais livres na fase contínua, for suficientemente alta e tenha decorrido tempo suficiente para que tenha havido a difusão desses radicais até as partículas nucleadas, a entrada de um novo radical livre pode causar a terminação da partícula nucleada; assim o processo passa a ser controlado pela difusão e concentração de radicais livres em solução.

Uma reação a 50% de cada iniciador foi realizada a 70° C, podendo ser observados os resultados na Figura 20, que se assemelha às reações realizadas a 80° C.

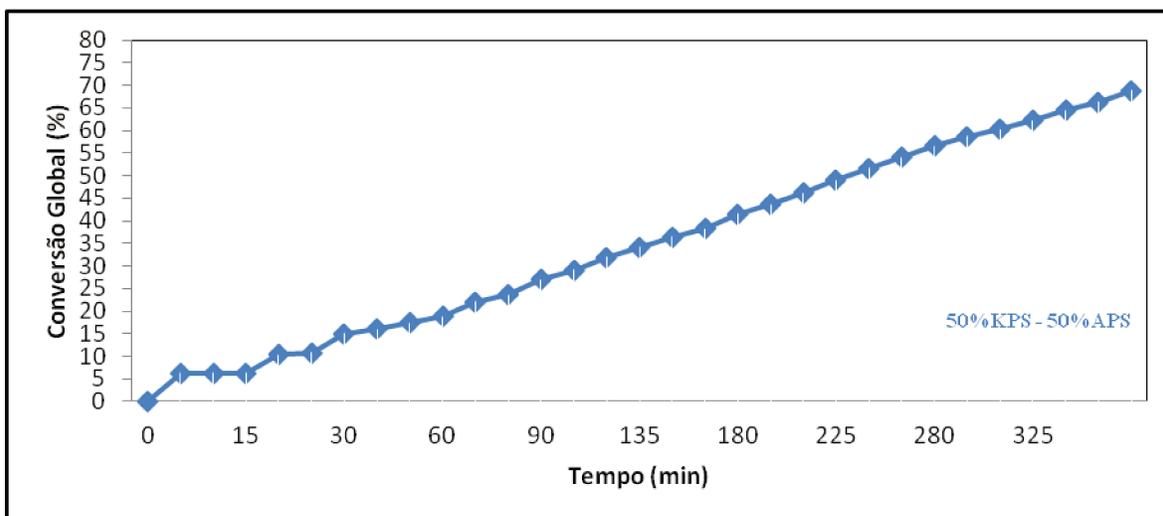


Figura 21. Conversão global da reação de copolimerização por tempo de reação a 70° C.

Com a mistura de iniciadores, com diferentes solubilidades como observado na Figura 21, em uma mesma proporção e com energia suficiente para a dissociação dos radicais livres, observa-se uma crescente conversão da reação de copolimerização. Foi observado que não há uma influência direta da hidrofobicidade dos iniciadores a 70°C. Ainda, nesta temperatura verificou-se uma conversão global similar a 80°C, sugerindo uma economia energética a escolha desta temperatura.

Todas as reações foram realizadas em processo semi-contínuo.

Estudos indicam que, diferentemente de processos em batelada, quando há a disponibilidade contínua de monômeros principalmente durante o início da reação, maior será a conversão global, pois há a frequente reposição de partículas em crescimento no sistema (CHERN, 2008), característica mostrada também em LUCENTE (2008) quando o estudo de reações de copolimerização em miniemulsão em processos semi-contínuo e em batelada indicaram uma maior conversão global em processos semicontínuos. Como a polimerização em miniemulsão é um processo bastante exotérmico, as reações semi-contínuas auxiliam no controle da temperatura, porém os estudos nessa área ainda são incipientes e esforços estão sendo realizados para um avanço nas pesquisas.

5.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS E DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA

Em processos de polimerização em miniemulsão é desejável que os tamanhos de partículas se enquadram na faixa de tamanho de partículas típica de reações de miniemulsão, que é da ordem de 30 a 500 nm, também desejados neste trabalho.

Para analisarmos os resultados de distribuição de tamanho médio de partícula, é necessário observar quais reações obtiveram um melhor desempenho, tanto devido ao iniciador, quanto à temperatura do sistema. Reações mais regulares obtiveram uma distribuição de partículas mais desejável: na temperatura de 80 °C com mistura de iniciadores 25%-75% de KPS e APS, a 70 °C com mistura de iniciadores 50%APS-50%KPS e a 80 °C com iniciador APS puro e KPS puro, como observado na Tabela 5.

Ainda, a Tabela 5 mostra que as reações com 25%-75% de KPS e 100% APS a 70°C, com mistura de iniciadores 50%APS- 50%KPS e a 80 °C com iniciadores KPS e APS puros obtiveram diâmetros médios de partículas próximos, o que caracteriza partículas regulares, com resultados de Dv volumétrico (vol) e Dv superior (sup).

Tabela 5. Distribuição de tamanho de partículas, diâmetro médio de partículas

Emulsão PMMA-co-PBMA (m/m)	Distribuição de Partículas (nm)	Dv (vol) (nm)	Dn (sup) (nm)
25% KPS - 75%APS 60°C	90 a 9000	370	250
75%KPS - 25%APS 80°C	90 a 700	290	250
75%KPS - 25%APS 60°C	900 a 100.000	38.730,00	11.760,00
25%KPS - 75%APS 80°C	90 a 10.000	430	240
50%KPS - 50%APS 70°C	80 a 800	280	230
100%KPS 80°C	70 a 800	260	220
100%KPS 60°C	1000 a 110000	38.920,00	11.320,00
100%APS 80°C	80 a 900	320	250
100%APS 60°C	90 a 10.000	570	250

A influência das características dos iniciadores é positiva quando é necessário se trabalhar com temperaturas mais baixas, como analisado anteriormente e confirmado na Figura 22 onde, quando utilizados 100% APS e 75% APS a 60°C, a distribuição do tamanho de partícula se enquadra em sua maioria na faixa desejada para miniemulsão, porém com uma larga distribuição do tamanho de partículas.

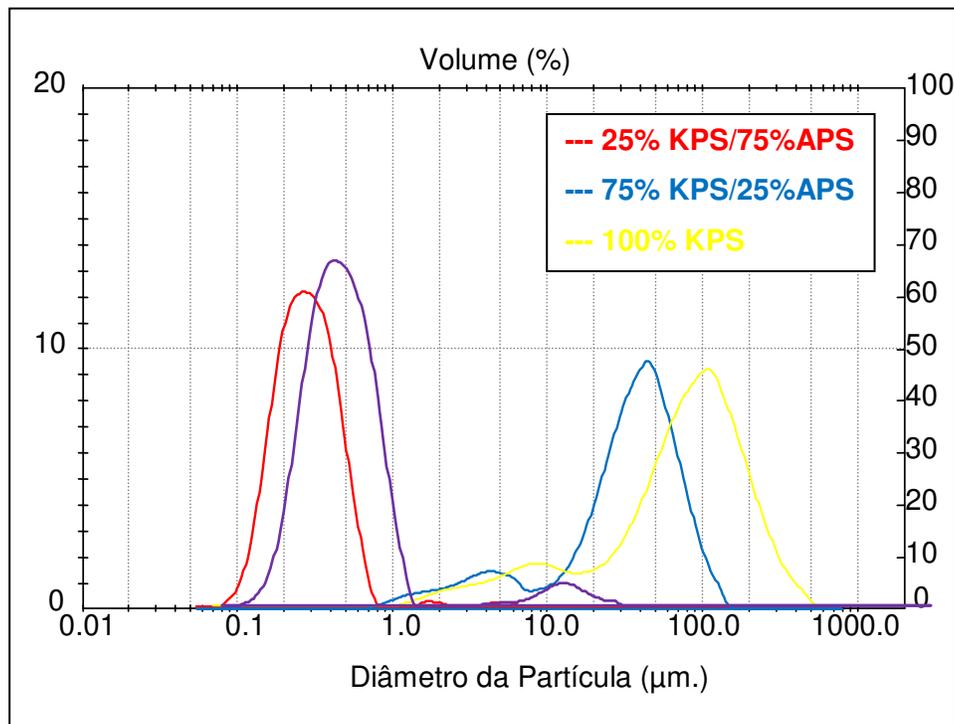


Figura 22. Diâmetro de Partículas para reações realizadas a 60°C

A baixa temperatura que dificulta a propagação dos radicais, a alta solubilidade do iniciador e o início tardio das reações fizeram com que fosse praticamente inevitável a ocorrência de degradação por coalescência e difusão degenerativa de Ostwald. Este fator é possível ser observado quando utilizado 75% e 100% de KPS, onde a entrada tardia dos radicais oligoméricos ocasiona em um aumento da distribuição de partículas e irregular tamanho de partículas, sendo que estes não estão na faixa que caracteriza uma miniemulsão (30-500nm).

Como observado na Figura 22, os resultados confirmam a positiva influência da temperatura, do processo de sonificação e da utilização de surfactantes e estabilizadores no processo de polimerização em miniemulsão como um conjunto. As reações tiveram um início em torno de 15 minutos, onde pode-se supor que foi o tempo necessário para o crescimento dos radicais oligoméricos. Com uma temperatura mais alta, a maior velocidade de propagação dos iniciadores foi fundamental para que se mantivesse um tamanho de distribuição de partículas desejável. A utilização de

surfactantes e estabilizadores adequados manteve, as gotículas formadas na sonificação da emulsão estáveis durante a reação.

Reações realizadas a 70°C, como se observa na Figura 24, seguem o mesmo padrão das reações realizadas a 80°C, obtendo uma distribuição de partículas e diâmetro médio de partículas desejáveis, confirmando novamente uma economia energética.

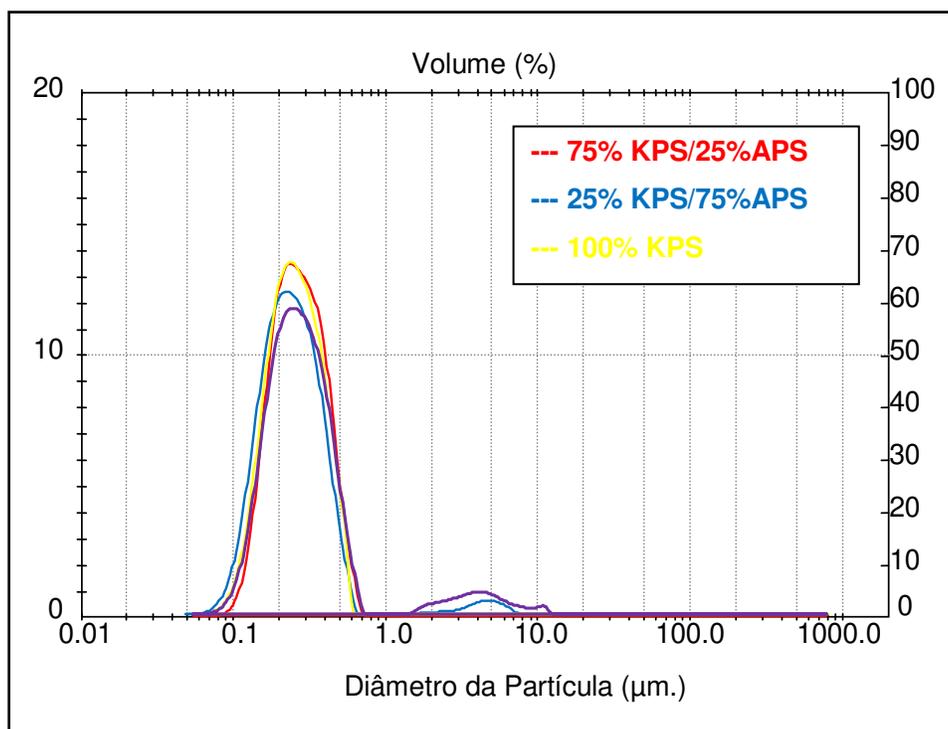


Figura 23. Diâmetro de Partículas para reações realizadas a 80°C

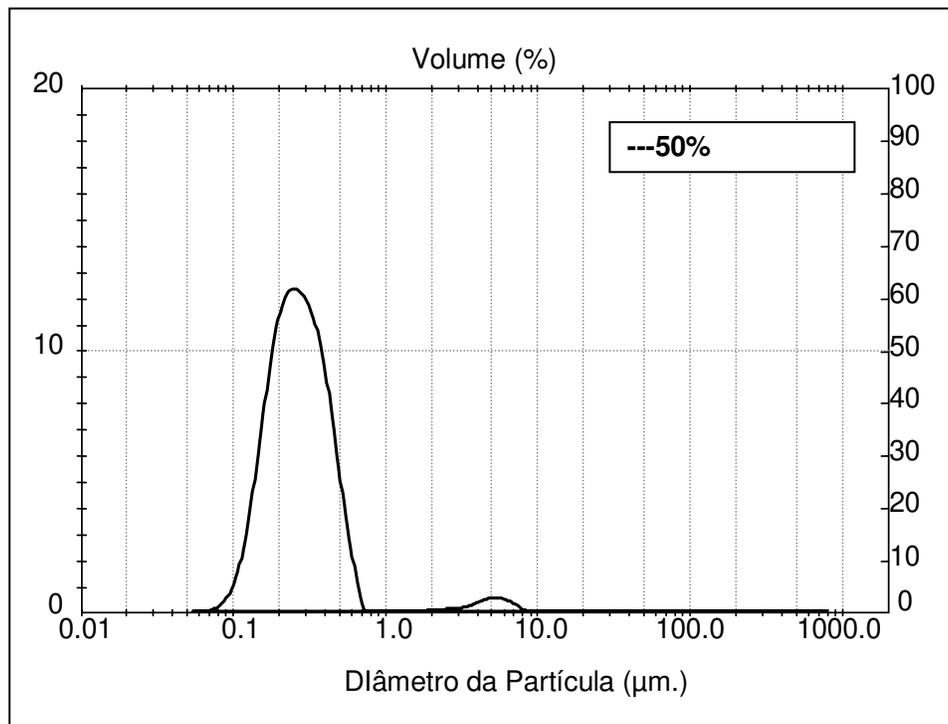


Figura 24. Diâmetro de Partículas para reação realizada a 70°C

5.3 RESULTADOS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Aos valores obtidos a partir das curvas de DSC para T_g dos copolímeros PMMA-co-PBMA sintetizados 60, 70 e 80°C e purificados, bem como para os homopolímeros PMMA e PBMA e também devidamente purificados, podem ser visualizadas na Tabela 6.

Os valores de T_g obtidos para os homopolímeros PMMA e PBMA podem ser comparados aos valores encontrados na literatura (HSU, 1999; LEE, 1975), que estão mostrados na Tabela 6. O valor encontrado para a T_g do PMMA sintetizado foi de 117,16°C, ficando bastante próximo ao valor da literatura para o PMMA sindiotático que está na faixa de 120 -140°C.

A T_g do PBMA sintetizado foi de 29,05°C, ficando também bastante próxima ao valor da literatura para o PBMA sindiotático que é de 18-35°C.

Os valores de T_g dos copolímeros sintetizados (Tabela 6) nas reações de copolimerização em miniemulsão não foram afetados pela composição da mistura de iniciadores, uma vez que um mecanismo de reação distinto poderia interferir na síntese do copolímero (gerando preferencialmente mais um polímero que outro), o que causaria diferenças na T_g final do material.

Tabela 6. Dados experimentais obtidos na análise de DSC.

<i>PMMA-co-PBMA</i>	<i>T_g (°C)</i>
25%KPS – 75%APS 60°C	52,68
75%KPS - 25%APS 80°C	60,06
75%KPS - 25%APS 60°C	----
25%KPS - 75%APS 80°C	65,91
50%KPS - 50%APS 70°C	64,55
100%KPS 80°C	63,52
100%KPS 60°C	----
100%APS 80°C	63,42
100%APS 60°C	63,66

A copolimerização foi realizada com a intenção de obter um copolímero com propriedades combinadas dos homopolímeros PMMA e PBMA, esperando-se, portanto encontrar uma T_g intermediária para o copolímero. Esse fato pôde ser comprovado ao se comparar os valores de T_g dos copolímeros PMMA-co-PBMA sintetizados, com os obtidos para os homopolímeros, apresentados na Tabela 6: as T_g (s) dos copolímeros sintetizados, que variaram de 52,68°C e 65,91°C foram sempre intermediárias às T_g dos homopolímeros PMMA e PBMA, como observado na Tabela 7.

Tabela 7. Dados encontrados na literatura e valores experimentais para T_g dos homopolímeros sintetizados

	T_g °C (Literatura)	T_g °C (Experimental)
PMMA (sindiotático)¹	120-140	117,16
PBMA²	18-35	29,05

¹ (Hsu, 1999; ² Lee, 1975)

Os valores de T_g não foram determinados para as reações 100%KPS e 75%KPS/25%APS a 60°C, pois não foi possível extrair e purificar amostras significativas para a análise de DSC.

Durante os estudos, verificou-se a necessidade de se obter um material que se encaixasse nas características desejadas para a confecção do arco dental. Durante o trabalho de LUCENTE (2008) um copolímero de PMMA-co-PEMA foi sintetizado, onde se obteve uma T_g de 95°C também intermediária aos homopolímeros PMMA e PEMA, 126,65°C e 66,52°C respectivamente.

Testes foram realizados para verificar tanto a utilização do copolímero PMMA-co-PEMA como o homopolímero PEMA para a formulação do arco dental, uma vez que a T_g deste último e do copolímero sintetizado neste trabalho são semelhantes. Ainda assim, a resina obtida ainda era semelhante à resina comercial, não possibilitando uma pré reticulação, como observado no item 4.2.2.1.

O copolímero PMMA-co-PBMA foi escolhido devido as suas características estruturais (Figura 25), uma vez que o PBMA possui mais ramificações, provendo uma menor compactação imediata das cadeias poliméricas, possibilitando a pré reticulação desejada.

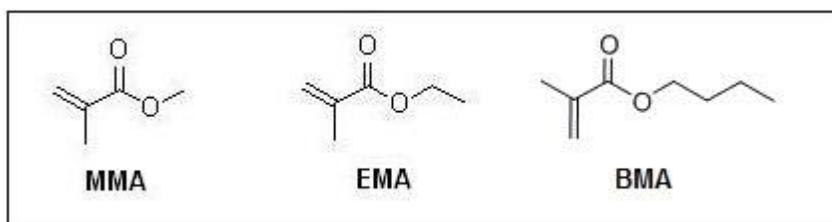


Figura 25. Representação estrutural dos monômeros metil metacrilato (MMA), etil metacrilato (EMA) e butil metacrilato (BMA)

5.4 MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL (MW)

Para a elaboração da análise cromatográfica, primeiramente foi feita a obtenção dos valores de dn/dc , variação do índice de refração com a concentração do soluto (espalhamento de luz em partículas), para o PMMA-co-PBMA. Esta constante do material é usada para ajustar o índice de refração, e obter a constante de Mark-Houwink, que, juntamente com os valores das constantes do padrão (CANEVAROLLO, 2004) permite obter a distribuição da massa molar do copolímero.

Foram feitas soluções com diferentes concentrações utilizando tetrahydrofurano (THF) como solvente, para a obtenção do valor de dn/dc . A curva de calibração foi feita com soluções 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 mg/mL. O valor encontrado para dn/dc foi de 0,0474.

A massa molar média ponderal e o índice de polidispersividade podem ser observados na Tabela 8.

Uma maneira de se conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares é através da polidispersividade, definida pela relação M_w/M_n . Este valor é sempre maior ou igual a um. Quando $M_w = M_n$, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento. Quando a diferença entre M_w e M_n é pequena, a dispersão de massa molar é dita estreita, e quando não, é considerada

larga. Polímeros vivos possuem uma polidispersão bem estreita enquanto polímeros ramificados apresentam-na bem larga (CANEVAROLLO, 2004).

Tabela 8. Massa molar média ponderal e índice de polidispersividade

PMMA-co-PBMA	Mw (g/gmol)	Mn/Mn
25%KPS – 75%APS 60°C	$1,51 \times 10^6$	2,59
75%KPS - 25%APS 80°C	$2,57 \times 10^7$	5,51
75%KPS - 25%APS 60°C	550,042	2,7
25%KPS - 75%APS 80°C	$3,62 \times 10^6$	2,07
50%KPS - 50%APS 70°C	$1,64 \times 10^7$	4,1
100%KPS 80°C	$1,91 \times 10^6$	1,75
100%KPS 60°C	395,647	2,93
100%APS 80°C	$2,62 \times 10^6$	1,98
100%APS 60°C	$1,8 \times 10^7$	3,06

Da análise de Cromatografia de Permeação em Gel observou-se, como mostrado também na Tabela 7, que para os casos de conversão acima de 65%, as massas molares médias ponderais encontradas, da ordem de 10^6 a 10^7 g/gmol, estão de acordo com o esperado para os copolímeros. A Mw baixíssima encontrada a 60°C, para 100% KPS e 75% de KPS pode estar associada à diferença de características de solubilidade dos iniciadores, onde o APS parece oferecer mais radicais livres no início da reação. A baixa percentagem de conversão também sugere que houve uma precoce terminação das cadeias dos copolímeros por desproporcionamento, devida à baixa quantidade de radicais livres no meio reacional.

Pode-se observar que, para as copolimerizações realizadas a 70 e 80°C se obteve uma Mw elevada, bem como a polidispersividade. O índice de polidispersividade entre 2 e 5, indica um polímero por adição, confirmando o tipo de reação realizada, porém um polímero com alta ramificação, este índice deve ser entre 10 e 50. Para que

isto aconteça, reações devem ser estudadas com uma quantidade menor de iniciador. Numa alta concentração de radicais livres, eles disputam pela mesma concentração de monômeros, dificultando a propagação da cadeia polimérica.

Nas reações realizadas a 60°C e com 75 ou 100% de APS também se obteve uma alta Mw e polidispersividade, confirmando novamente a influência da solubilidade do iniciador no meio reacional. Nas reações a 60° com 75 e 100% de KPS se observa uma baixa Mw, característica de oligômeros, resultado do tardio início da reação já observados anteriormente.

5.5 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A estrutura do copolímero PMMA-co-PBMA e dos homopolímeros PMMA e PBMA foram analisadas por espectroscopia de infravermelho. As Figura 26, 27 e 28 apresentam os espectros de infravermelho do homopolímero PMMA, do homopolímero PBMA realizado por ATR devido a opacidade do material e do e copolímero PMMA-co-PBMA respectivamente.

Com base na literatura, as bandas de absorção no infravermelho localizada em 2.962 e 2.872 cm^{-1} referem-se ao grupamento $-\text{CH}_2-$, enquanto as bandas localizadas em 1730,80 cm^{-1} são atribuídas ao grupamento éster. As ligações C-C ocorrem em freqüências baixas, ocorrendo em 484,15 cm^{-1} . (SILVERSTEIN et al, 1974).

Os resultados obtidos confirmam os resultados de DSC, onde as reações de homopolimerização e de copolimerização obtiveram resultados satisfatórios. Porém a espectroscopia de infravermelho nesse caso não permite diferenciar os homopolímeros dos copolímeros, pois todos contêm as mesmas funções orgânicas, embora seja possível verificar que todas as estruturas desejadas foram mantidas para os PMMA, os PBMA e os PMMA-co-PBMA sintetizados.

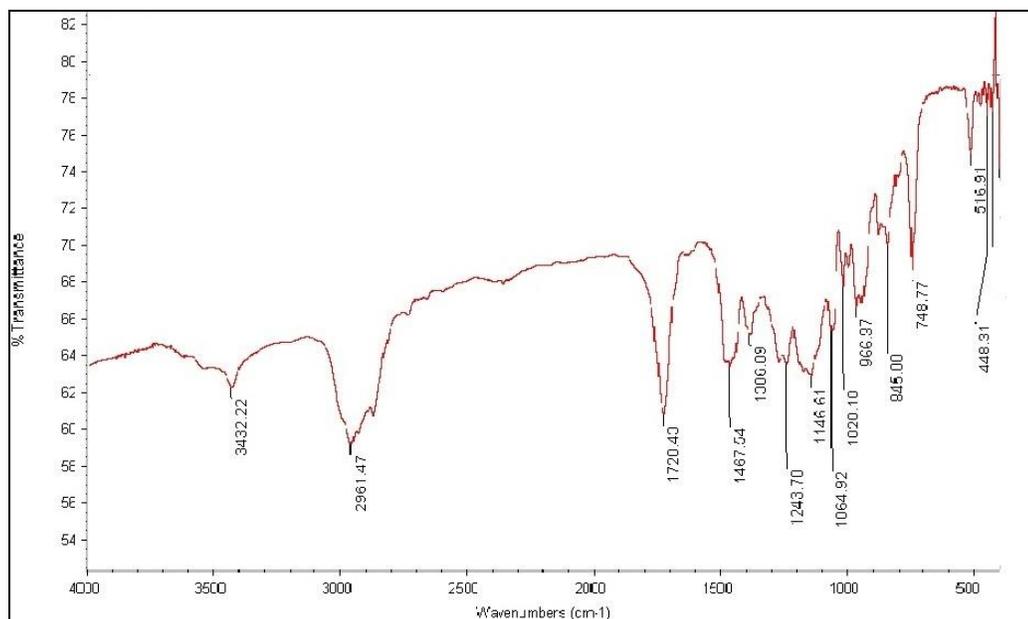


Figura 26. Espectroscopia no infravermelho para o polímero Poli (metacrilato de metila) (PMMA) sintetizado em laboratório.

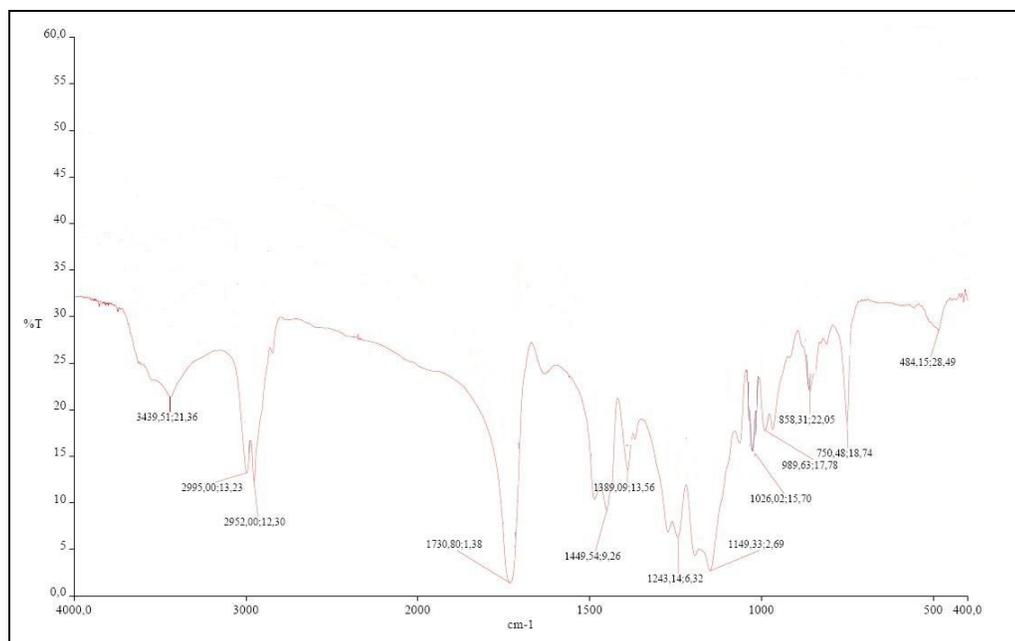


Figura 27. Espectroscopia no infravermelho para o polímero Poli (metacrilato de butila) (PBMA) sintetizado em laboratório.

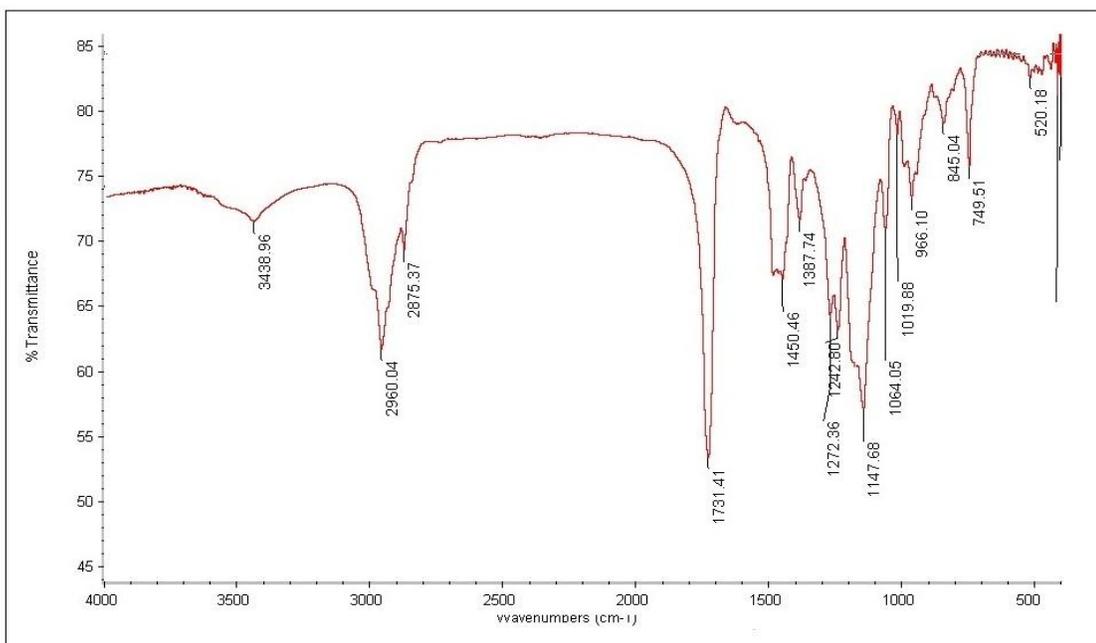


Figura 28. Espectroscopia no infravermelho para copolímero Poli (metacrilato de metil-co-metacrilato de butila) (PMMA-co-PBMA) sintetizado em laboratório.

5.6 RESULTADOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As Figuras 29, 30 e 31 mostram os espectros de RMN ^{13}C dos homopolímeros PBMA e PMMA e do copolímero PMMA-co-PEMA respectivamente.

Os sinais encontrados no ^{13}C para o homopolímero PMMA estão de acordo com os valores relatados pela literatura. A Figura 29 que traz o espectro de RMN ^{13}C , mostra os seguintes deslocamentos: 177,88 (C=O), 51,81 e 21,04 (CH_3). Para o homopolímero PMMA, o espectro de RMN ^{13}C , na Figura 30, mostra os seguintes deslocamentos: 176,98 (C=O), 51,91 (CH_3) e 13,79, 19,29, 30,18 e 45,74 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Este último grupamento encontrado para acrilatos com $-(\text{CH})_n-$ onde $n > 2$, sendo que o valor na literatura de ressonância é de 14,15 (BRAR e KAPUR, 1988).

Para o copolímero PMMA-co-PBMA a Figura 31 mostra os seguintes deslocamentos: 177,82 (C=O); 51,71 (CH₃) e 13,69; 19,29; 30,24 e 45,04 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃). O sinal a 76,75 ppm é referente ao solvente.

Assim, pode-se observar que o copolímero foi obtido com sucesso, uma vez que o copolímero contém sinais semelhantes aos encontrados nos homopolímeros, uma vez que a diferença entre eles são apenas os radicais metil e butil.

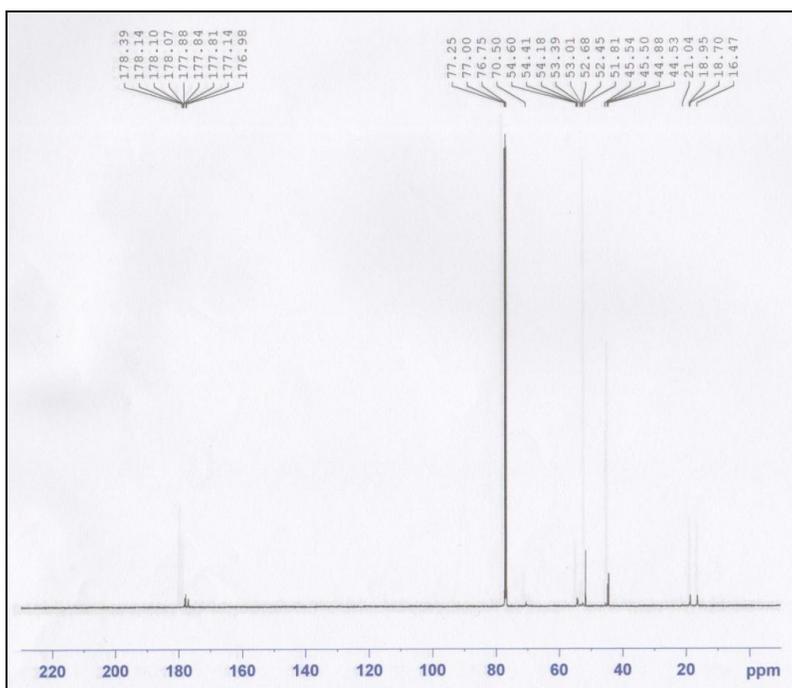


Figura 29. Ressonância magnética nuclear de ¹³C para o polímero Poli (metacrilato de metila) (PMMA).

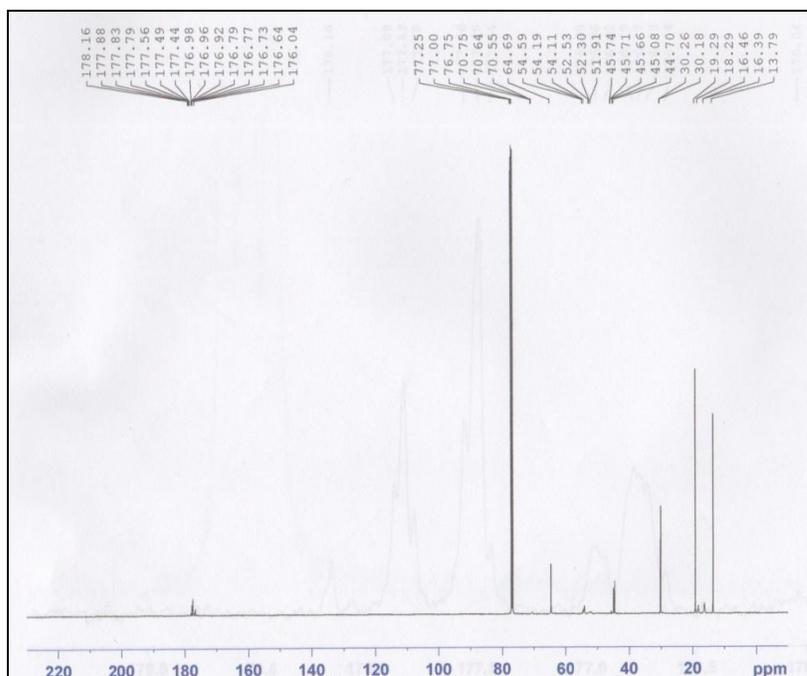


Figura 30. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o polímero Poli (metacrilato de butila) (PBMA)

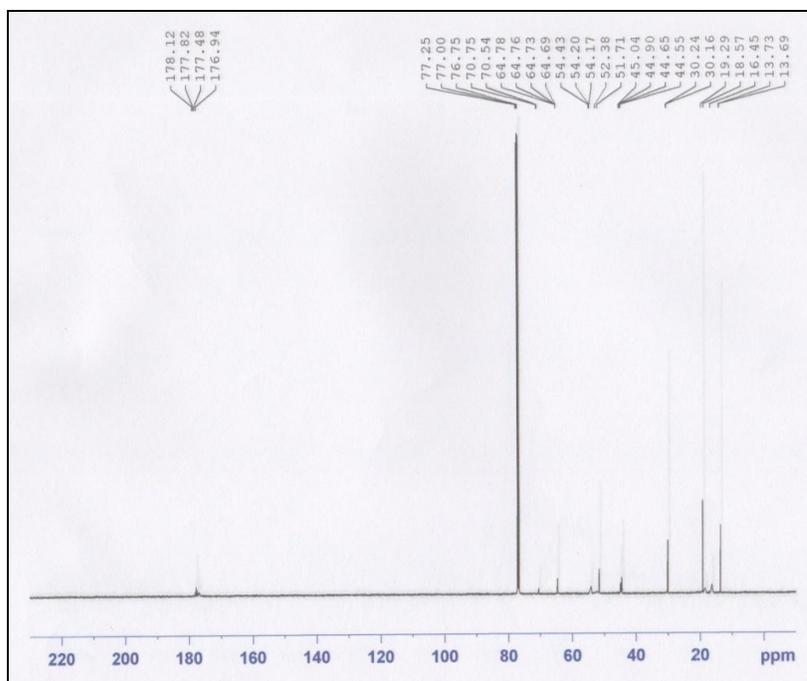


Figura 31. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o copolímero Poli (metacrilato de metila-co-metacrilato de butila) (PMMA-co-PBMA)

5.7 RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Como descrito anteriormente, as resinas acrílicas devem apresentar a uma série de pré-requisitos para serem utilizadas, dentre elas a resistência à tração e compressão, propriedades térmicas satisfatórias, estabilidade dimensional e durabilidade (CRAIG, 2004).

Um dos aspectos mais importantes diz respeito ao risco de fraturas que acomete as próteses totais. Alguns tipos de fraturas estão associados à fadiga em flexão e estas podem decorrer de deficiências de processamento. Segundo van Noort (2004) a falta de resistência e dureza de uma prótese total são as causas de cerca de 10% das fraturas após três anos de uso. Fatores como resistência à flexão e dureza, por conseguinte, são diretamente influenciados pelo modo de processamento do material, que abrange relação polímero/monômero, método e ciclo de polimerização e composição da resina. Segundo a norma ISO 1567, a resistência à flexão para resinas acrílicas de ativação térmica convencional, ou por energia de micro-ondas, não deve ser inferior a 65 MPa (PAES JUNIOR, 2014).

Na Tabela 9, pode-se observar a comparação da resina formulada em laboratório com as resinas Vipi Wave e Lucitone 550.

Tabela 9. Valores de resistência à flexão para resina flexível polimerizável e resinas comerciais

Resina Acrílica	Resistência à Flexão (MPa)
Resina Flexível Polimerizável	40,31 ± 1,63
Lucitone 550	76,76*
Vipi Wave	79,77*

*valores obtidos em PAES JUNIOR, 2005

Pode-se observar um valor abaixo do indicado pela norma para a resina formulada em laboratório.

Em se tratando de uma resina formulada em laboratório e em fase de estudos, alguns fatores a serem solucionados podem interferir na resistência à flexão da resina como a alta concentração do agente reticulante e iniciador utilizado, uma vez que compostos com altas concentrações de DMA (componente do agente reticulante) acelera o processo de polimerização do material (MAZALI, 2003), fazendo com que haja uma diminuição das cadeias e conseqüente diminuição da resistência, tornando o material muito frágil.

Estudos posteriores devem incluir variação dos componentes da resina, tanto do pó quanto do líquido, bem como a utilização do líquido comercial juntamente com o pó formulado em laboratório.

5.8 RESULTADOS DE MICRODUREZA

Neste estudo, foi avaliada a microdureza da resina acrílica formulada em laboratório após a total polimerização a seco, e feita a comparação com as resinas comerciais Vipi Wave e Lucitone 550.

As propriedades mecânicas das resinas compostas estão relacionadas com a sua composição, ou seja, a matriz polimérica, agente reticulante, iniciadores, dentre outros componentes que podem ser adicionados.

A microdureza pode ser utilizada para prever o desgaste que os materiais odontológicos podem sofrer quando submetidos a tensões (CRAIG, 2004)

O método de dureza mede a diagonal após a remoção da carga e o valor de dureza é relatado pelo grau de deformação permanente produzido na superfície do material ensaiado pela força transmitida pelo endentador. As formas piramidais dos endentadores Vickers e Knoop provocam, ao entrar em contato com a superfície, uma tensão muito alta. A tensão pode ser definida como a reação das forças internas entre os átomos mediante a uma força externa e a deformação, a conseqüência dessa alteração na distância entre os átomos. A Figura 32 mostra a deformação produzida na superfície da resina por um endentador piramidal (SOPRANO, 2007).

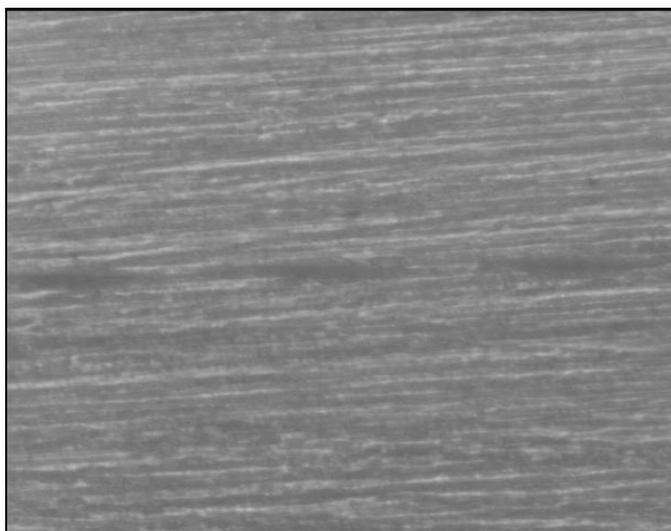


Figura 32. Fotografia ampliada da superfície do corpo de prova de resina, onde aparecem as marcas da endentações realizadas.

Em comparação com as resinas comerciais na Tabela 10, observa-se leve aumento na microdureza da resina formulada em laboratório sugerindo uma maior resistência a tensão. Ainda, alguns estudos indicam que o tipo e o grau de polimerização não interferem na microdureza e sim o tipo de cadeia formada após a polimerização (ANFE, 2008), fato que pode confirmar a alta concentração de EDMA na composição da resina, diminuindo as cadeias poliméricas, deixando-a mais frágil, porém mais resistente à tensão.

Tabela 10. Valores de microdureza obtidos para resina flexível polimerizável e resinas comerciais

Resina Acrílica	Microdureza (Kg/mm²)
Resina Flexível Polimerizável	21,31 ± 0,18
Lucitone 550	18,49 (± 0,69)*
Vipi Wave	16,60 (± 0,87)**

*valores obtidos em PINTO, 2007

**valores obtidos em SOARES, 2010

5.9 RESULTADOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE E COEFICIENTE DE POISSON

O valor do módulo de elasticidade pode variar dentro de um mesmo material em função de sua estrutura, como nos materiais anisotrópicos em que as propriedades são diferentes em todas as direções, em qualquer ponto. Este artifício é bastante conveniente, pois permite matematicamente uma diminuição no número de constantes independentes em simulações mecânicas por elementos finitos, uma vez que a maioria das estruturas biológicas tem um comportamento ortotrópico ou isotrópico transversal. Na zona elástica, a energia é absorvida pelo material durante o carregamento é chamada resiliência. Desta forma, para materiais submetidos à mesma deformação, quanto maior seu módulo de elasticidade, maior será a energia absorvida pelo material. A relação entre Módulo de Elasticidade e energia absorvida pelo material é importante, pois influencia a transmissão dos esforços. Para resinas odontológicas, aquela constituída por um material de maior módulo de elasticidade será mais resiliente e assim irá restringir a magnitude das tensões transmitidas (GOMES, 2010).

Observa-se na Tabela 11, na comparação da resina formulada em laboratório com as resinas comerciais, aumento no módulo elástico e no coeficiente de Poisson do material que se deve às cadeias mais ramificadas do copolímero utilizado, deixando-o com um comportamento mais borrachoso, dissipando melhor a energia aplicada. A diferença entre os valores do coeficiente de Poisson está de acordo com o teste de microdureza onde, uma maior dissipação da energia aplicada sugere um material com menor tendência a concentração de tensões, um dos principais mecanismos de falhas dos materiais. A resistência à flexão por outro lado será menor.

Tabela 11. Valores de Módulo de Elasticidade e Coeficiente de Poisson para a resina flexível polimerizável e resinas comerciais

Resina Acrílica	Módulo de Elasticidade	Coeficiente de Poisson
Resina flexível polimerizável	3,2 (\pm 0,17)	0,48 (\pm 0,16)
Lucitone 550	1,91 (\pm 0,15)*	0,35**
Vipi Wave	2,51 (\pm 0,31)*	0,35**

*valores obtidos em SOARES, 2010

**valores obtidos para resinas acrílicas em MARKARIAN, 2005

5.10 RESULTADOS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA RESINA APÓS A RETICULAÇÃO TOTAL

Na Tabela 12 apresenta os valores de T_g para a resina parcialmente reticulada formulada em laboratório, para a mesma resina após total reticulação e para as resinas comerciais Lucitone 550 e Vipi Wave.

Tabela 12. Dados obtidos de T_g para a resina flexível antes e após reticulação e para as resinas comerciais.

Resina Acrílica	T_g (°C)
Resina Flexível	59,08
Resina Flexível após reticulação	66,44
Lucitone 550	102,48*
Vipi Wave	118,4**

*valores obtidos em PALEARI, 2009

**valores obtidos em LOMBARDO, 2009

Observa-se um valor menor para a resina parcialmente reticulada, ainda flexível, em relação à resina reticulada que era já esperado, devido a mobilidade requerida nesta fase, deixando o material com características termoplásticas.

O valor de T_g da resina reticulada em comparação as resinas comerciais é bastante reduzido, porém com o mesmo valor obtido para o copolímero PMMA-co-PBMA, utilizado como base da resina. Comparando ainda com a resina Lucitone 550, de mesma composição, os valores são bastante distintos. Neste caso podemos concluir que a síntese do copolímero da resina comercial sugere uma concentração maior do monômero MMA, uma vez que a resina formulada em laboratório se utilizou de uma proporção 50-50% (Tabela 5) de cada monômero para a copolimerização.

MARINHO (2015) desenvolveu uma análise exploratória da variação térmica que ocorre em ambiente bucal utilizando sensores térmicos em arcadas dentárias moldadas dos voluntários. Foram colhidos 266.800 dados. A temperatura máxima encontrada foi de 47,59° C e a mínima de 13,11° C.

Sendo assim, a resina reticulada seria viável para aplicação, uma vez que a T_g encontrada foi de 59,08° C.

6 CONCLUSÕES

Miniemulsões aquosas dos monômeros de baixa solubilidade MMA e BMA, cineticamente estabilizadas por um agente hidrófobo, utilizando agitação por ultra-som, foram preparadas e utilizadas para polimerização em cadeia, via radical livre, com iniciadores solúveis na fase contínua, para a obtenção de partículas do copolímero (PMMA-co-PBMA), por processo semicontínuo com alimentação da miniemulsão ao reator ao longo do processo, a várias temperaturas. Foram estudadas as influências das características dos iniciadores, surfactante, estabilizadores e da temperatura sobre a distribuição volumétrica e populacional de tamanhos de partícula e sobre a conversão global de monômeros.

Para as temperaturas de processo de 70°C e 80°C foram obtidos tamanhos de partículas nanométricas com distribuição de partículas relativamente altas, altas conversões globais e baixos tempos de processo. O copolímero sintetizado foi caracterizado quanto as suas temperaturas de transição vítrea (DSC), a sua massa molar média ponderal e sua polidispersividade (GPC) e a estrutura química (FT-IR e RMN).

O copolímero sintetizado foi utilizado como base em uma nova resina polimérica, correspondendo às exigências para a confecção de um arco dental flexível e polimerizável.

A análise dos resultados obtidos permite as seguintes conclusões:

- As reações realizadas a 60°C mostram a influência da solubilidade dos iniciadores nas reações em miniemulsão onde se obteve maior percentagem de conversão, melhor distribuição de partículas e tamanho médio de partículas, T_g , M_w e M_n/M_w quando as reações foram realizadas com iniciador mais solúvel em água, no caso APS;

- Concluiu-se que, com a elevação da temperatura, a solubilidade deixa de ser um fator determinante para um bom desempenho da reação. As reações a 70 e 80°C obtiveram resultados satisfatórios. Uma vez esse fato observado, sugere-se que as reações aconteçam a 70°C para uma economia de energia;

- Os resultados obtidos por meio das análises de RMN, FT-IR e DSC indicam que um copolímero (PMMA-co-PBMA) foi formado, na configuração alternada ou aleatória;

- O fenômeno da degradação difusional de Ostwald (*Ostwald ripening*), o coalescimento por colisão, a formação da dispersão óleo-água e sua inversão de fases puderam ser observadas nos experimentos;

- Foi desenvolvida uma resina flexível em um primeiro momento, e posteriormente polimerizável como proposto no início do trabalho utilizando o copolímero PMMA-co-PBMA sintetizado em laboratório;

- A resina formulada em laboratório apresentou baixa resistência à flexão, porém microdureza, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson favoráveis à aplicação;

- Os resultados obtidos pela análise de DSC e em comparação com a resina comercial Lucitone 550, indica uma diferença na síntese do copolímero base utilizado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do sequenciamento do copolímero por RMN para determinar a configuração do material (aleatório, alternado ou em bloco).
- Estudo da influência do tipo de polimerização na formação do copolímero final.
- Variação na formulação da resina flexível e polimerizável para aprimoramento das propriedades mecânicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALVIM, H.C.N.; SANTOS, S.S.F.; Leão, M.V.P. Hipersensibilidade à Resina Acrílica em Reabilitação Bucal. *Ver. Odontol. Univ. Cid. São Paulo*. 25, 233-240, 2013.

AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Specification nº 12 for denture base polymers. *Councils on Dental Materials and Devices, Reports of Councils and Bureaus. J Am Dent Assoc* 1975; 90:39-49.

ANDERSON, C.D.; SUDOL, D.E.; EL-AASSER, M.S. 50nm Polystyrene Particles via Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules*, v.35, p. 574-576, 2002.

ANDRZEJEWSKA E., Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Progressing in Polymer Science* v.26, 605-665, 2001.

ANFE, T.E.A.; CANEPPELE, T.M.F.; AGRA, C.M.; VIEIRA, G.F. Microhardness assessment of different commercial brands of resin composites with different degrees of translucence. *Braz. Oral Res.*, v.22, n.4, p.358-63, 2008.

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

ASTM, American Society for Testing and Materials – ASTM E92 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. ASTM, 2003.

BANTING, D.W.; HILL, S.A. Microwave disinfection of dentures for the treatment of oral candidiasis. *Spec. Care Dentist*. 21, 4-8, 2001.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2001

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization as Revealed by Calorimetry. *Macromolecular*. 33 (13), 4682-4689, 2000.

BEER, F.P.; JOHNSTON, E.R.; *Resistência dos Materiais* - Ed McGraw-Hill, São Paulo, SP, 1982.

BRAR, A.S.; KAPUR, G.S., Sequence determination in Methyl Methacrylate-n-Butyl Methacrylate Copolymers by ^{13}C NMR Spectroscopy, *Polymer Journal*, vol 20, 811-817, 1988

Bowker M., "Surface Science: The going rate for catalysts", *Nature Materials* (2002) 1, 205- 206.

CALLISTER, W.D.J.; *Materials science and engineering An Introduction* - John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.

CANEVAROLO, S. *Técnicas De Caracterização de Polímeros São Carlos-SP*, Artliber, 2004.

CAPEK, I.; JURANICOVÁ, V.; BARTON, J.; ASUA, M.; ITO, K. Microemulsion Radical Polymerization of Alkyl Acrylates. *Polymer International*. 43, 1-7, 1997.

CHERN, C.; *Principles and Applications of Emulsion Polymerization* - John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, NY, 2008.

CHERN, C. S.; CHEN, T.J. Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as reactive cosurfactants. *Colloid and Polymer Science*. 275, 546-544, 1997.

CORTINA, F. V.; *Modelagem Matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel*. Florianópolis: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. Dissertação (Mestrado).

COSSOLINO, L.C.; PEREIRA, A.H.A.; Módulos Elásticos: Visão Geral e Métodos de Caracterização. Informativo Técnico/Científico ITC-ME/ATCP Física - 2010. Disponível em www.atcp.com.br Acesso em 02/01/2015.

COSTELLA, A.M.S.; Síntese de Materiais Fotopolimerizáveis para Utilização como Restauradores Dentários: Composição e Propriedades. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2014. Tese de Doutorado.

CRAIG, R.G.; POWERS, J.M. – Materiais Dentários Restauradores. São Paulo: Santos, 2004. 704p.

CRANK, J. “The Mathematics of Diffusions”, 2nd Ed., Oxford University Press, 1975.

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

DENTISTRY – DENTURE BASE POLYMERS. International Standard - ISO 15673³ed 1999 -02; 27p.

ELISEEVA, V. L, POLYMERIC DISPERSIONS (IN RUSSIAN), CHIMIJA, MOSCOW, 1980.

FORTES, C.B.B.; Caracterização e Propriedades de Resinas Acrílicas de Uso Odontológico – Um Enfoque Voltado para Biossegurança. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. Tese (Doutorado).

GOMES, L.S.M; Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição. In: Editor: Luiz Sérgio Marcelino Gomes. (Org.). O Quadril. 1a.ed. São Paulo: Atheneu, 2010, v. 1, p. 121-143.

HADDLETON, D.M.; CROSSMAN, M.C.; HUNT, K.H.; TOPPING, C.; WATERSON, C.; SUDDABY, K.G. Identifying the nature of the active species in the polymerization of

methacrylates: inhibition of methyl methacrylate homopolymerizations and reactivity ratios for copolymerization of methyl methacrylate/n-butyl methacrylate in classical anionic, alkyllithium/trialkylaluminum-initiated group transfer polymerization, atom transfer radical polymerization, catalytic chain transfer and classical free radical polymerization. *Macromolecules* 30 (1997) pp. 3992-2998

LANDFESTER, K; Polyreaction in miniemulsion Macromolecular, *Rapid Communication* 22 (2001) pp. 896-936.

LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. *Annual Review Materials Reserch.* 36, 231-279, 2006.

LAVEZO, A.E.; Estudo do Processo de Difusão em Resinas Dentárias. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese de Doutorado.

LEE, W. A. The glass transition temperatures of polymers. In: BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*, 2 ed, New York, EUA, John Wiley & Sons, p. III 139-III192, 1975

LOMBARDO, C.E.L.; Efeito da irradiação por micro-ondas sobre as propriedades viscoelásticas de resinas para base de prótese e reembasamento. Araraquara: Faculdade de Odontologia de Araraquara, 2009. Dissertação (mestrado).

LUCENTE, A.G.B.; Estudo da copolimerização em mini emulsão de metacrilato de metila/metacrilato de etila. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação (mestrado).

MACHADO, B; MATOS, J.R.; Análise térmica diferencial e calorimétrica exploratória diferencial. In: CANEVAROLLO, S. V. J.; *Ciência dos Polímeros*, São Paulo, SP, Artliber Editora, 2002.

MARINANGELO, G; Estudo da copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos em reator semicontínuo. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005. Dissertação (Mestrado).

MARINHO, C.C.; Desenvolvimento e Validação de um Novo Protocolo para Ciclagem Térmica de Materiais Dentários. São José dos Campos: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Instituto de Ciência e Tecnologia, 2014. Exame geral de qualificação: Doutorado.

MARKARIAN, R.A.; Biomecânica da Transmissão de Cargas a Implantes Unitários em Função dos Materiais Protéticos – Análise Fotoelástica e Dinâmica. São Paulo: Universidade de São Paulo – Faculdade de Odontologia, 2005. Dissertação (mestrado).

MAZALI, C.A.I.; Compósitos de Resina Éster Vinílica e Aditivos a Base de Silicona. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2003. Tese de Doutorado.

MEDEIROS, A. Radiação Solar e o Clima na Terra. Física e Astronomia, Brasil, 2011. Disponível em:< <http://alexandremedeirosfisicaastronomia.blogspot.com.br>>. Acesso em 06/01/2015.

MEULDIJK, J.; KEMMERE, M.F.; LIMA, S.V.W.; REYNHOUT, X.E.E.; DRINKENBURG, A.A.H.; GERMAN, A.L. Some key factors in emulsion polymerization process development. *Polymer Reaction Engineering*, 11(3), 259-276, 2003.

MORONI, P.A.; SIMIÃO, B.R.H.; NEISSER, M.P.; RODE, S.M. Avaliação do Monômero Residual de Resinas Acrílicas para Prótese Ocular Polimerizadas Convencionalmente por Energia de Microondas. *Revista Odonto Ciencia – Fac Odonto/PUCRS*. v. 20, n. 50, 2005

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

NISHI, M. Studies on the curing of denture base resins with microwave irradiation: with particular reference to het-curing resins. Hiroshima: *Journal of Osaka University Dental Society*, 1968. v. 2, n. 1, p. 23-40.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*, 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

OLIVEIRA, M.P.; Síntese de novos estabilizadores poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetado de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9). Lorena: Universidade de São Paulo, 2010. Tese (Doutorado).

PADILHA, A.P.B. Efeito do Reembasamento na Desadaptação de Bases de Próteses de Resina Acrílica Polimerizada por Energia de Micro-ondas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Trabalho de Conclusão de Curso.

PAES JUNIOR, T. A.; Estudo das Resinas Acrílicas para Base de Próteses Totais com Relação à Resistência Flexural e à Quantidade de Monômero Residual Superficial. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005. Tese de Doutorado.

PAES JUNIOR, T.A.; Estudo de Propriedades da Resina Acrílica Termoativa por Energia de Micro Ondas Frente as Variações nos Procedimentos de Inclusão. São José dos Campos: Universidade Estadual Paulista, 2014. Título de Livre Docente.

PAIVA, V.G.; Desenvolvimento e Caracterização de Material Compósito à base de PMMA Reforçado com Fibra de Vidro para uso Odontológico. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008. Dissertação (Mestrado).

PALEARI, A.G.; Incorporação de um metacrilato com ação antimicrobiana em uma resina acrílica para base protética: caracterização química e efeito sobre resistência flexural e temperatura de transição vítrea. Araraquara: Faculdade de Odontologia de Araraquara, 2009. Dissertação (mestrado).

PINTO, L. R.; Efeito da Desinfecção Química sobre a Microdureza e Rugosidade Superficial de Resinas para Base de Dentaduras e Resinas Rígidas para Reembasamento – Estudo Longitudinal. Bauru: Universidade de São Paulo, 2007. Dissertação (mestrado).

ROCHA, B; VELHOS, J.V; WIDMAR, R; PORTINHO, R. Polímeros. Porto Alegre: Pontífice Universidade Católica, 2010. Trabalho Acadêmico.

ROMIO, A.P. Obtenção de Nanocápsulas via Polimerização em Miniemulsão. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. Dissertação (Mestrado).

RUIZ, C.S.B.; Avaliação da formação e degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2003. Tese.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, New York: Wiley, 1974.

SOARES, R. G.; Efeito da Adição de Fibras de Vidro Particuladas nas Propriedades Mecânicas de Resinas Acrílicas Utilizadas para a Confecção de Placas Oclusais. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2010. Dissertação (mestrado).

SOPRANO, V.; Estudo de Parâmetros para Ensaio de Microdureza em Amálgama de Prata, Resina Composta, Dentina e Esmalte Bovinos. São Paulo: Universidade de São Paulo: 2007. Dissertação (mestrado).

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Princípios de Análise Instrumental, Porto Alegre, RS, Bookman, 2002.

TAUER, K.; KUHN, I.; *Macromolecules*; v. 28, p. 2236-2239, 1995.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M.S.; VANDEERHOFF, J.W. Emulsion Polymerization – Initiation of Polymerization in monomer droplets. *Journal of Polymer Science Part C – Polymer Letters*. 11, 503-513, 1976.

UNICAMP. Universidade Estadual de Campinas (Campinas, SP). Almenara de Souza Fonseca Silva, José Luiz Lino Trochmann, Leila Peres, Lucia Helena Innocentini Mei, Simonides Consani. *Conjuntos de arcos dentais pré-fabricados, flexíveis e com dentes ajustáveis*. BR n. PI 0602107-7 A, 25 de maio de 2006, 15 de janeiro de 2008.

VAN NOORT, R. Introdução aos materiais dentários. 2ªed. Porto Alegre: Artmed; 2004 p. 245-56

VIJAYENDRAN, B. R., Polymer polarity and surfactant adsorption, J. Appl Polym. ScL, 23, 733-742 (1979).

WAGNER, D.T.; ARANHA, I.B.; Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2007.

WANG, S.; SCHORK, F.J. Miniemulsion polymerization of vinyl acetate whith nonionic surfactant. Journal okApplied Polumer Science. 54, 2157-2164, 1994.

ZHU, D. W., Perfluorocarbon fluids: Universal suspension polymerization media, Macromolecules, 29, 2813-2817 (1996).

ZORN, L.H.C.; Técnicas de Processamento de Base Protética: Convencional/Microondas. Porto – Portugal. Universidade Fernando Pessoa, 2011. Dissertação (Mestrado).