



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ACETATO DE VINILA
UTILIZANDO A RADIAÇÃO IONIZANTE**

ANDREA CERCAN MESQUITA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ACETATO DE VINILA
UTILIZANDO A RADIAÇÃO IONIZANTE**

ANDREA CERCAN MESQUITA



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

SÃO PAULO

2002

*Dedico este trabalho à minha mãe
Aparecida, à minha irmã Adriana e
ao meu querido sobrinho Nicholas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, meu orientador, pelo carinho, amizade, compreensão e enorme incentivo para a concretização deste trabalho;

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pela oportunidade de realizar este trabalho;

Ao Químico Manoel Nunes Mori do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pelo apoio na execução das polimerizações;

À Eng. Elizabeth Sebastiana Ribeiro Somessari e ao Eng. Carlos Gaia da Silveira do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pela colaboração na irradiação das amostras;

À Dra. Luci Diva B. Machado e ao Químico Djalma Batista Dias do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pelo auxílio na realização das análises térmicas;

Ao M.Sc. Hiroshi Oikawa do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pelo auxílio na realização das análises espectroscópicas;

À Neugel Produtos Químicos Ltda., pelo fornecimento do monômero, infraestrutura cedida e auxílio na realização da determinação da massa molar;

Ao Eng. Salmo Cordeiro do Rosário da Simoldes Plásticos Indústria Ltda., pelo auxílio na realização dos ensaios;

À M.Sc. Icimone Braga de Oliveira, à M.Sc. Maria Djiliah Camargo Alvarenga de Souza e à M.Sc. Andréa Harumi Matsuda pelo apoio e amizade;

À CAPES pelo suporte financeiro na concessão da bolsa de mestrado;

Aos meus colegas do IPEN pelo auxílio, estímulo e amizade;

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Poli(acetato de vinila).....	3
3.1.1 Produção do monômero – acetato de vinila.....	3
3.1.2 Produção do poli(acetato de vinila) - PVAC.....	5
3.1.3 Técnicas de polimerização.....	10
3.1.4 Características do PVAC.....	12
3.1.5 Aplicações do PVAC.....	13
3.1.6 Aspectos econômicos do PVAC.....	15
3.2 Química das radiações.....	16
3.2.1 Radiação ionizante.....	16
3.2.2 Fontes de radiação.....	16
3.2.3 Radiação gama.....	17
3.2.4 Interação da radiação ionizante com a matéria.....	18
3.2.5 Eventos primários da radiação ionizante.....	22
3.3 Polimerização induzida por radiação.....	23
3.3.1 Efeito gel ou efeito Trommsdorf.....	26
3.3.2 Efeito da temperatura.....	27
3.4 Caracterização do poli(acetato de vinila).....	27
3.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	27
3.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	28
3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	30

3.4.4 Densidade.....	32
3.4.5 Dureza.....	33
3.4.6 Temperatura de amolecimento Vicat ⁽⁸¹⁾	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Reagentes.....	34
4.2 Irradiação.....	34
4.3 Polimerizações.....	35
4.3.1 Polimerização em massa.....	36
4.3.2 Polimerização em emulsão.....	36
4.3.3 Polimerização em solução.....	36
4.3.3.1 Álcool etílico (1:0,5).....	36
4.3.3.2 Álcool etílico (1:1).....	37
4.3.3.3 Metiletilcetona (1:0,5).....	37
4.3.3.4 Metiletilcetona (1:1).....	37
4.4 Preparação das amostras.....	37
4.4.1 Polímeros obtidos em massa e em solução.....	37
4.4.2 Polímero obtido em emulsão.....	38
4.5 Caracterização das amostras.....	39
4.5.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	39
4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	40
4.5.4 Densidade.....	41
4.5.5 Dureza.....	41
4.5.6 Temperatura de amolecimento Vicat.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 Porcentagem de conversão.....	44
5.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	46
5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	52

5.5 Densidade.....	60
	62
5.6 Dureza.....	
5.7 Temperatura de amolecimento Vicat.....	63
6 CONCLUSÕES.....	66
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 Principais propriedades do poli(acetato de vinila)	13
Tabela 2 Porcentagem de conversão do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1 e as respectivas doses de radiação	44
Tabela 3 Principais bandas de absorção em diferentes números de onda e suas respectivas tentativas de atribuição para o PVAC	60
Tabela 4 Resultados dos ensaios de densidade do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	61
Tabela 5 Resultados dos ensaios de dureza Shore D do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	62
Tabela 6 Resultados dos ensaios da temperatura de amolecimento Vicat do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	64

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Estrutura do poli(acetato de vinila)	12
Figura 2 Consumo de poli(acetato de vinila) nos E.U.A., onde A representa tintas; B adesivos; C papéis; D tecidos; E outros e F total	15
Figura 3 Efeito fotoelétrico	19
Figura 4 Espalhamento Compton	20
Figura 5 Produção de pares	21
Figura 6 Diagrama básico de um GPC	28
Figura 7 Curva esquemática de DSC de um polímero típico	30
Figura 8 Esquema de um espectrofotômetro de FTIR	32
Figura 9 Sistema de irradiação	35
Figura 10 Preparação da amostra do PVAC	38
a) PVAC líquido	
b) Lavagem do PVAC	
c) PVAC antes da secagem	
d) PVAC sólido	

Figura 11	Equipamento de calorimetria exploratória diferencial da Shimadzu modelo DSC-50	39
Figura 12	Espectrofotômetro da Shimadzu modelo FTIR 8201 PC	40
Figura 13	Durômetro Shore D da Zwick modelo 7203	42
Figura 14	Medidor de temperatura de amolecimento Vicat da Ceast modelo 6505	43
Figura 15	Porcentagem de conversão do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	45
Figura 16	Massa molar do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	46
Figura 17	Curva de DSC do PVAC obtido em massa	47
Figura 18	Curva de DSC do PVAC obtido em emulsão	48
Figura 19	Curva de DSC do PVAC obtido em solução de álcool 1:0,5	48
Figura 20	Curva de DSC do PVAC obtido em solução de álcool 1:1	49
Figura 21	Curva de DSC do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:0,5	49
Figura 22	Curva de DSC do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:1	50

Figura 23	Transição vítrea (Tg) do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	50
Figura 24	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em massa	52
Figura 25	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em emulsão	53
Figura 26	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de álcool 1:0,5	54
Figura 27	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de álcool 1:1	55
Figura 28	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:0,5	56
Figura 29	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:1	57
Figura 30	Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC da literatura ⁽⁸⁸⁾	58
Figura 31	Densidade do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1	61

- Figura 32** Dureza do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1 63
- Figura 33** Temperatura de amolecimento Vicat do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1 64

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ACETATO DE VINILA UTILIZANDO A RADIAÇÃO IONIZANTE

Andrea Cercan Mesquita

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e a caracterização do poli(acetato de vinila) utilizando radiação ionizante. Foram realizadas seis polimerizações do acetato de vinila utilizando três técnicas de polimerização: polimerização em massa, em emulsão e em solução. Para a técnica de polimerização em solução foram utilizados dois solventes, o álcool etílico e o metiletilcetona em duas proporções, 1:0,5 e 1:1 em relação ao monômero. As soluções foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , com taxa de dose entre 5,25 a 6,06 kGy/h. Os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). A temperatura de transição vítrea (T_g) foi investigada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A massa molar foi analisada por meio da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) e foram realizados ensaios de densidade, dureza e temperatura de amolecimento Vicat. De acordo com os resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e demais ensaios realizados pode-se afirmar que os polímeros obtidos em massa, emulsão e em diferentes soluções, utilizando radiação ionizante, realmente correspondem ao poli(acetato de vinila).

VINYL ACETATE POLYMERIZATION BY IONIZING RADIATION

Andrea Cercan Mesquita

ABSTRACT

The aim of this work is the synthesis and characterization of the poly(vinyl acetate) using the ionizing radiation. Six polymerizations of vinyl acetate were carried out using three techniques of polymerization: in bulk, emulsion and solution. In the technique of solution polymerization were used two solvents, the alcohol ethyl and the methylethylketone, in two proportions 1:0.5 and 1:1 related to the monomer. The solutions were irradiated with gamma rays from a ^{60}Co source, with dose rate between 5.25 kGy/h and 6.26 kGy/h. The polymers obtained were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The glass transition temperature (T_g) was investigated by Differential Scanning Calorimeter (DSC). The molecular weight was analyzed by the technique of Gel Permeation Chromatography (GPC). Tests of density, hardness and Vicat softening temperature were carried out. The infrared spectroscopy and others results confirmed that the polymers obtained by polymerization of vinyl acetate in bulk, emulsion and solution, using ionizing radiation, really correspond at poly(vinyl acetate).

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são de grande importância no cotidiano do homem, e diversas são suas aplicações industriais, como por exemplo: utensílios domésticos, materiais para construção, tintas, materiais médico-cirúrgicos, entre outros. Com o avanço tecnológico, novas aplicações são encontradas para estes materiais. Neste contexto, a química das radiações de sistemas poliméricos surge como uma opção para se obter materiais com propriedades específicas, diferentes das originais.

Nas últimas décadas, muitos trabalhos sobre a irradiação de diversos polímeros com radiação gama, beta, alfa, raios X e com radiações de energia mais baixa (ultravioleta e visível) têm sido publicados⁽¹⁻⁵⁾. As radiações de energia alta, devido ao seu grande poder de penetração, são empregadas para iniciar polimerizações, enxertar monômeros em cadeias poliméricas, produzir ligações cruzadas (reticulação) e provocar cisão nas cadeias. Enquanto que, as radiações de energia baixa, como a ultravioleta e a visível, por serem menos penetrantes, são geralmente usadas em tratamento de superfícies poliméricas como, por exemplo, a cura de tintas, vernizes e revestimentos.

Nas polimerizações iniciadas por radiação, a principal vantagem é a obtenção do polímero livre de impurezas, ou seja, livre de resíduos dos iniciadores químicos que são utilizados nas polimerizações convencionais⁽⁶⁾.

A radiação gama, proveniente do cobalto-60, induz facilmente a polimerização do acetato de vinila produzindo um polímero de massa molar alta. Este processo pode ser realizado em solução, massa e emulsão. A polimerização do acetato de vinila em emulsão iniciada com radiação gama tem despertado especial interesse entre os pesquisadores. Tem sido realizados estudos sobre o efeito da dose de radiação, tipo de emulsificante, concentração de monômero e também sobre o curso da polimerização^(7,8).

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar as polimerizações do acetato de vinila utilizando a radiação ionizante como iniciador, visando obter um polímero livre de impurezas, tais como os resíduos dos iniciadores químicos, que são muito difíceis de remover, para aplicações nobres na área médica e nas indústrias alimentícias onde um alto grau de pureza é requerido.

Neste estudo foram realizados ensaios de cromatografia de permeação em gel (GPC), que permite verificar a massa molar média do polímero; ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC), que indica as mudanças no grau de mobilidade da cadeia polimérica por meio da temperatura de transição vítrea (T_g); ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), para verificar as alterações dos grupos funcionais; ensaios de densidade; ensaios de dureza e ensaios de temperatura de amolecimento que visam caracterizar o polímero obtido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

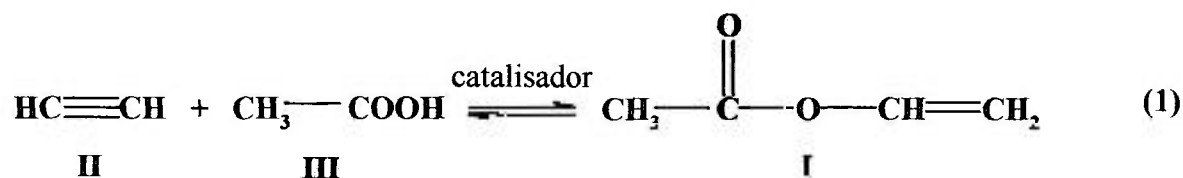
3.1 Poli(acetato de vinila)

3.1.1 Produção do monômero – acetato de vinila

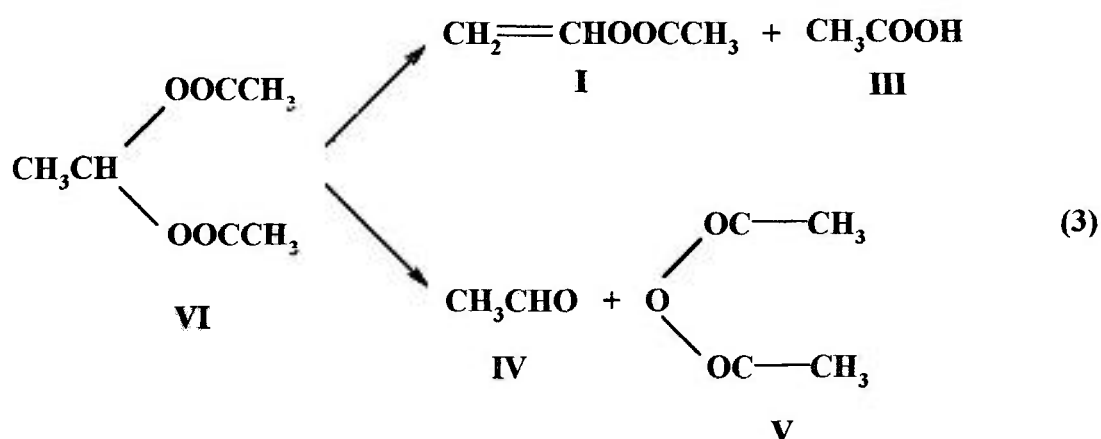
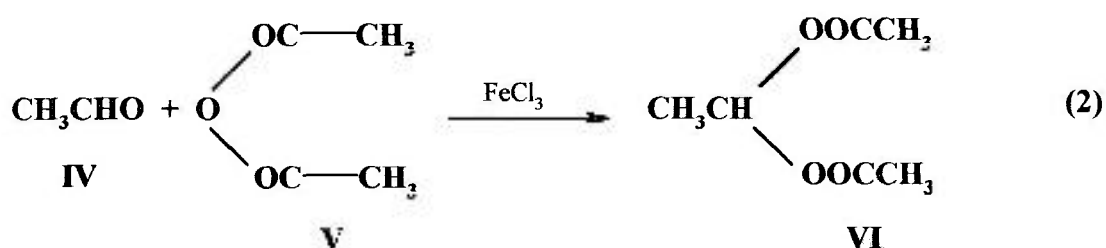
O monômero acetato de vinila (VA), é um líquido incolor e inflamável com um odor inicialmente agradável que se torna rapidamente acre e irritante. Seu principal uso é como monômero para a produção do poli(acetato de vinila) e seus copolímeros^(9,10).

Logo após a primeira preparação do monômero acetato de vinila a partir da reação de ácido acético com acetileno e sua polimerização realizada por KLATTE⁽¹¹⁾ apud NUYKEN⁽⁸⁾ em 1912, métodos para sua síntese em escala industrial foram desenvolvidos, primeiro na Alemanha, e em seguida no Canadá.

O mais antigo processo para produzir o acetato de vinila (I) é a condensação do acetileno (II) com o ácido acético (III) (Eq.1)^(8,12).

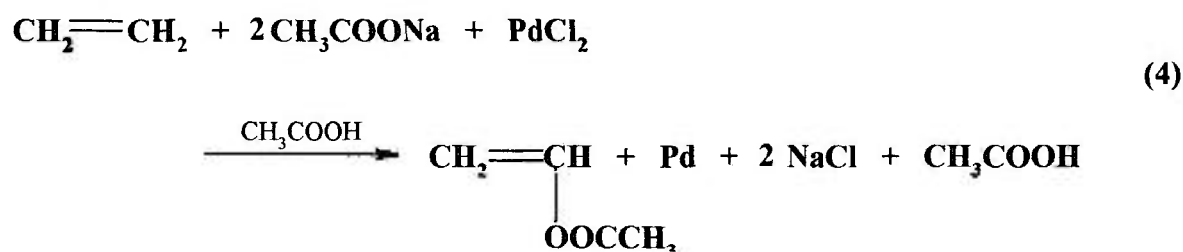


Em 1953 a “Celanese Corporation of America” introduziu um caminho para a produção do acetato de vinila a partir de gases leves de petróleo, baseado na reação de acetaldeído (IV) com anidrido acético (V) (Eq.2) e posterior decomposição do diacetato de etileno (VI) resultando em acetato de vinila (I) e ácido acético (III) (Eq.3)⁽¹³⁻¹⁵⁾.



A reação do diacetato de etileno com o ácido sulfônico aromático na presença de anidrido acético como diluente na proporção de 1:5 a 136°C produz a seguinte mistura: 40% de acetato de vinila; 28% de ácido acético; 20% de anidrido acético; 4% de diacetato de etileno e 8% de acetaldeído⁽¹⁴⁾.

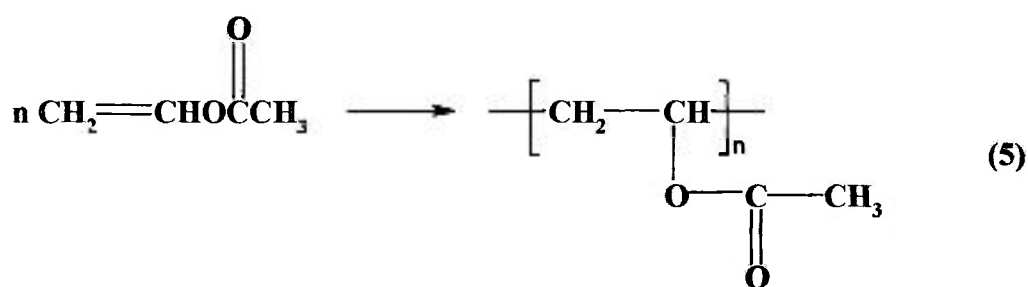
Recentemente o acetato de vinila tem sido preparado em grande quantidade a partir da reação de oxidação do etileno pelo ar na presença de sais de paládio com bom rendimento (Eq.4).



3.1.2 Produção do poli(acetato de vinila) - PVAC

A primeira produção comercial do poli(acetato de vinila) começou na Alemanha em 1920⁽¹⁶⁾.

A mais importante reação química do acetato de vinila é a polimerização por adição via radicais livres (Eq.5)^(9,17).



A polimerização por adição é também denominada polimerização em cadeia, sendo caracterizada pela adição de um monômero a uma espécie química ativada, espécie esta que pode ser um monômero ativado ou uma cadeia polimérica em crescimento; é uma polimerização que necessita de um catalisador ou iniciador já que, na maioria das vezes, não é uma reação espontânea⁽¹⁸⁾.

Há diferentes tipos de iniciação: por meio de agentes químicos ou por meio de radiações eletromagnéticas^(19,20).

A iniciação por via química tem grande aplicação industrial. Pode fornecer tanto radicais livres quanto íons, conforme o tipo de cisão (homolítica ou heterolítica) dos iniciadores. Na iniciação homolítica, uma substância capaz de formar radicais livres é adicionada ao sistema contendo o monômero havendo ataque à molécula monomérica, iniciando-se o processo. Na iniciação heterolítica, uma substância capaz de formar íons é adicionada ao sistema⁽¹⁹⁾.

Os produtos comumente empregados na iniciação homolítica normal são: peróxidos (peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla) e hidroperóxidos orgânicos (hidroperóxido de cumila), azocompostos (α, α' -azo-bis-isobutironitrila) e persais (persulfato de potássio). Alguns liberam radicais livres somente acima de determinadas temperaturas ou pela ação de catalisadores, enquanto que outros se decompõem sob a ação da luz ultravioleta⁽¹⁹⁾.

As radiações podem ser de baixa energia (calor, radiações ultravioleta) ou de alta energia (raios gama, elétrons acelerados)^(21,22). No caso da utilização da radiação como iniciador o mecanismo da iniciação é do tipo homolítico, formando-se radicais livres⁽²³⁾.

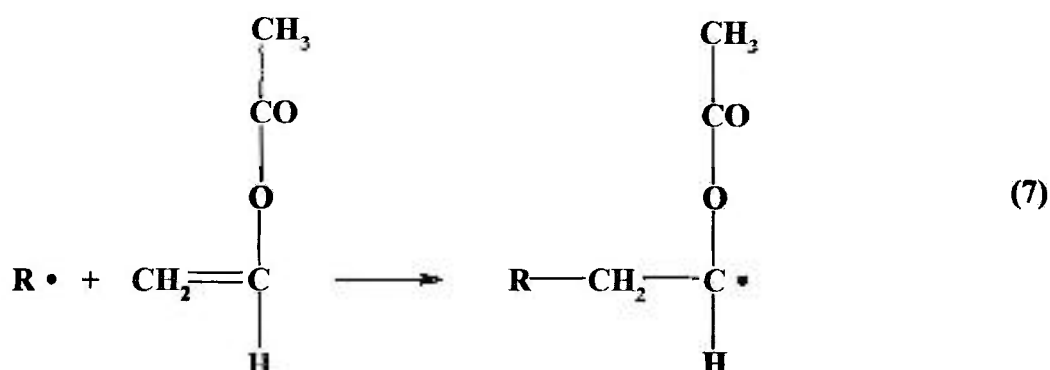
Radicais livres são átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para formar ligações químicas. São espécies muito reativas, geralmente, com um tempo de vida muito curto, em virtude da capacidade de gerar outros radicais, por reação com uma molécula neutra, sendo o novo radical capaz de repetir o processo, estabelecendo assim, reações em cadeia muito rápidas^(24,25).

A polimerização por adição de radicais livres, que é típica de muitos monômeros vinílicos, segue o mecanismo de uma reação em cadeia clássica, mesmo quando iniciada por radiação ionizante⁽²⁶⁻²⁸⁾.

A polimerização consiste em três etapas básicas: iniciação, propagação e terminação⁽²⁹⁻³¹⁾.

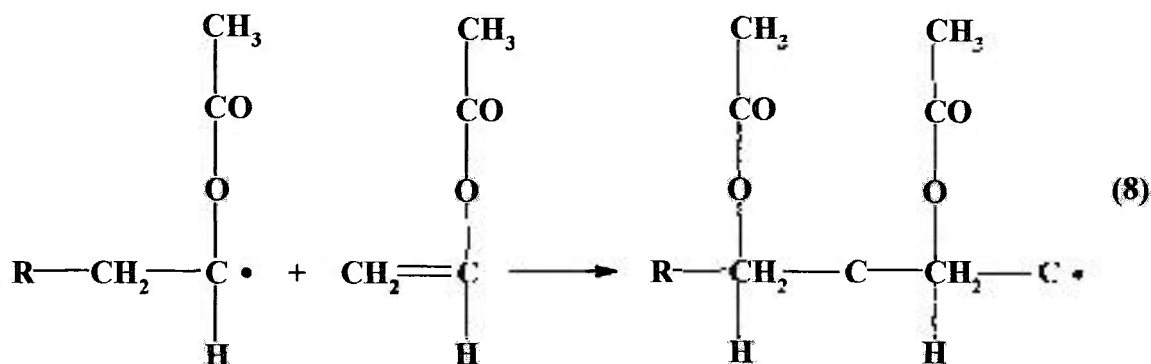
• Iniciação

Na primeira etapa da polimerização induzida por radiação ocorre a clivagem homolítica da ligação covalente formando-se os primeiros radicais, primários ou incidentes (Eq.6). Estes radicais adicionam-se à dupla ligação dos monômeros formando novos radicais e completando a primeira etapa, ou seja, a iniciação da polimerização (Eq.7)⁽²⁵⁾.



• Propagação

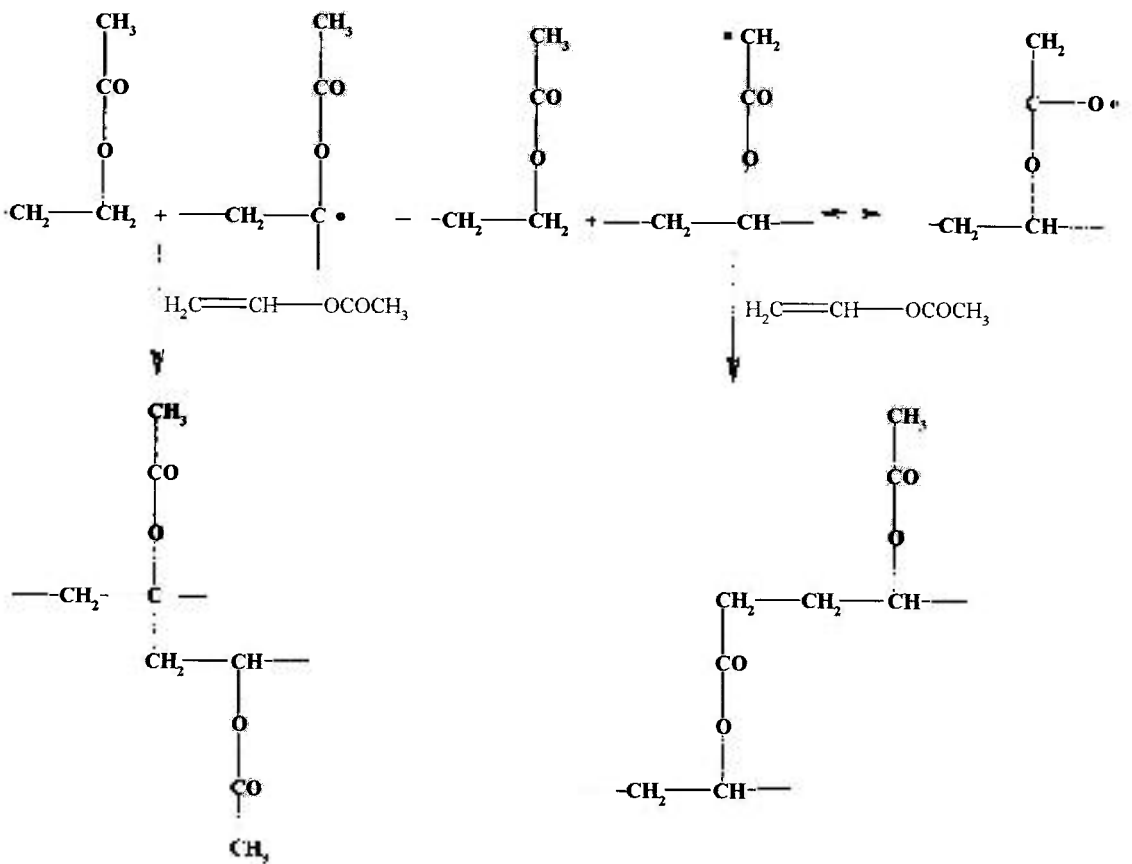
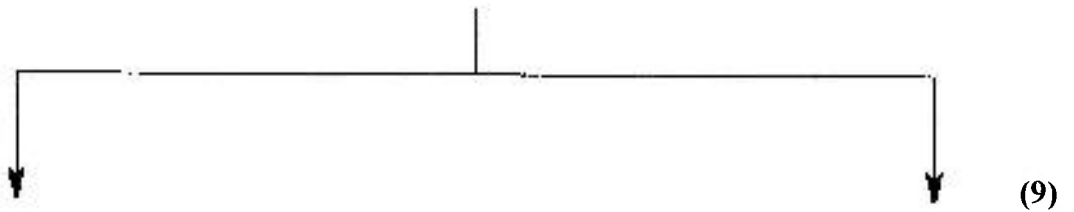
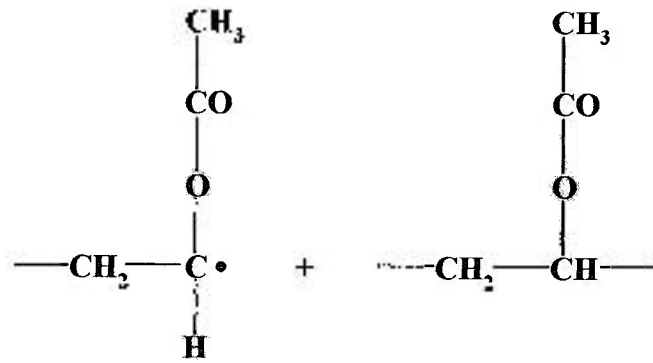
A seguir temos a segunda etapa, ou seja, a propagação ou crescimento da cadeia polimérica, onde os radicais poliméricos formados atacam as moléculas de monômero sucessivamente. O processo de propagação normalmente é muito complexo. A complexidade da propagação se deve ao envolvimento das reações de adição, onde o radical polimérico formado na iniciação ataca as duplas ligações das moléculas do monômero sucessivamente, produzindo o crescimento da cadeia polimérica e as reações de transferência de cadeia (Eq.8)⁽²⁵⁾.



Estas reações de transferência de cadeia podem ocorrer quando um radical livre reage com uma molécula de solvente, iniciador, monômero ou até mesmo com o próprio polímero. Neste último caso, ramificações são formadas podendo formar cadeias com massa molar menores^(19,32).

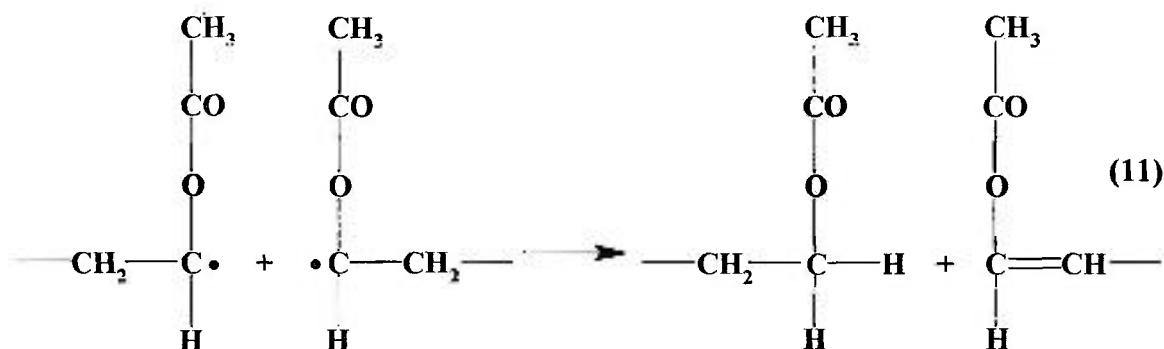
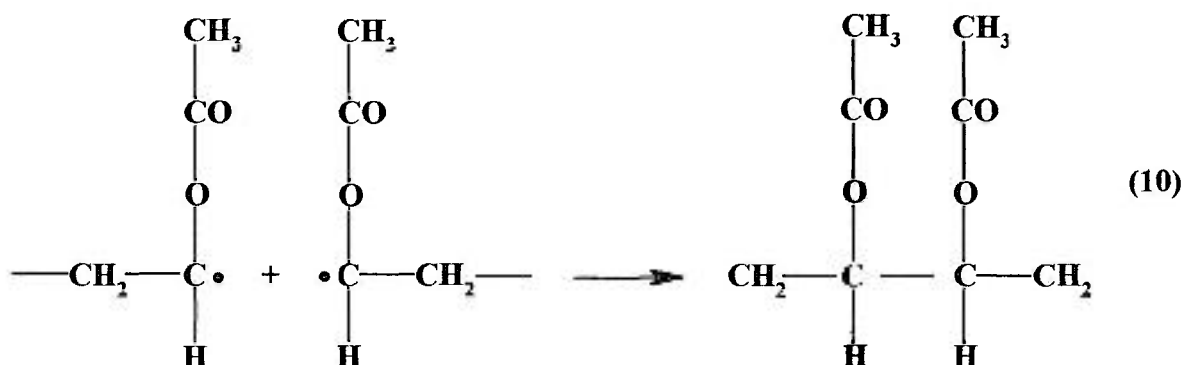
A ramificação é favorecida por certos processos de polimerização, temperatura e grau de conversão durante a polimerização⁽³³⁾.

Quando o acetato de vinila é polimerizado com grau de conversão acima de 30%, ocorrem consideráveis ramificações por causa das reações de transferência de cadeia. Durante o crescimento, um radical pode abstrair um átomo de hidrogênio da cadeia ou do grupo metil formando duas espécies de ramificações possíveis (Eq.9)^(16,34,35):



• Terminação

Nesta etapa, no entanto, se durante a propagação o radical polimérico em crescimento encontra outros radicais, podem ocorrer as reações de terminação por meio das reações de combinação (Eq.10) ou de desproporcionamento (Eq.11). A predominância de uma ou de outra é função das condições de polimerização e da natureza dos monômeros, entre outras causas. De modo geral, a propagação predomina durante a fase de crescimento de massa molar do polímero e a terminação começa a predominar a partir de massas molares elevadas em virtude da diminuição da mobilidade das cadeias para a propagação⁽²⁵⁾.



As condições de polimerização devem ser tais que favoreçam preferencialmente a terminação por combinação, já que resulta em moléculas saturadas. Ao contrário, deve ser evitada a terminação por desproporcionamento, pois a dupla ligação remanescente no final da cadeia é um ponto facilmente atacável quimicamente. Entre os meios mais simples e eficientes para diminuir o desproporcionamento está o uso de agentes de transferência de cadeia⁽¹⁸⁾. Os mais comumente empregados são os mercaptans, principalmente o dodecil-mercaptan (DDM) ou mercaptan laurílico⁽¹⁹⁾.

3.1.3 Técnicas de polimerização

Quando iniciamos a produção de um polímero, temos que considerar qual a técnica de polimerização e que tipo de reator são mais apropriados. Esta escolha é determinada por um número de fatores, os quais são específicos das técnicas de polimerização⁽³⁶⁾:

- a composição química de todas as cadeias deve ser a mesma;
- as cargas sucessivas de produtos devem possuir a mesma distribuição desejada da massa molar;
- a viscosidade do meio reacional pode aumentar muito durante a polimerização;
- a purificação do polímero não é desejável.

Os materiais iniciais devem estar livres de impurezas, as quais podem causar uma inibição descontrolada, interrupção, terminação, ramificação ou transferência do crescimento de cadeia.

Um problema que pode apresentar é o forte aumento da viscosidade do meio reacional como uma consequência do aumento da massa molar média da substância de um fator de 100 a 10.000 durante a polimerização.

A polimerização do acetato de vinila é realizada industrialmente por quatro técnicas diferentes, por ordem crescente de importância: massa, solução, suspensão e emulsão⁽¹⁹⁾.

Neste trabalho, para a polimerização do acetato de vinila induzida por radiação ionizante foram realizadas três técnicas: massa, solução e emulsão⁽⁸⁾.

• Polimerização em Massa

Dentre todas as técnicas, a polimerização em massa é a mais simples do ponto de vista de formulação e equipamento, mas é também a mais difícil de controlar^(37,38).

Esta técnica emprega como solvente o próprio monômero, um iniciador solúvel no monômero, e às vezes um agente de cadeia de transferência para controlar a massa molar⁽³⁹⁾.

A principal vantagem da polimerização em massa é a produção de polímero de massa molar alta e pureza elevada⁽⁴⁰⁾.

Entretanto, esta polimerização é de difícil controle devido às características da polimerização radicalar. Sua natureza altamente exotérmica, a energia de ativação alta

envolvida e a tendência ao efeito Trommsdorf combinam-se para dificultar a dissipação do calor^(37,41).

Entre as limitações da polimerização em massa estão as dificuldades de remover o monômero residual e o problema de dissipar o calor durante a polimerização além da polidispersão alta⁽³⁹⁾.

• Polimerização em Solução

Na polimerização em solução, além do iniciador usa-se um solvente do monômero, podendo ou não ser solvente do polímero formado⁽¹⁹⁾.

A principal vantagem da polimerização em solução é a baixa viscosidade devido a presença do solvente, que permite remover rapidamente o calor de reação e a prevenção do efeito Trommsdorf⁽³⁶⁾.

As desvantagens são retardamento da reação pelo solvente, baixa conversão do monômero, massa molar baixa e dificuldade de sua remoção do polímero, o que pode causar efeito limitante de seu emprego industrial⁽¹⁹⁾.

• Polimerização em Emulsão

O sistema de polimerização em emulsão contém água, monômero insolúvel em água, emulsificante e iniciador solúvel na fase aquosa. O sistema forma uma emulsão e a reação é iniciada pelos radicais livres, gerados pela decomposição do iniciador, que reagem com o monômero. As partículas dos polímeros geralmente têm diâmetros no intervalo de 0,05-0,2 μ m. O produto consiste numa dispersão coloidal de polímero, podendo ser chamado de látex, apresentando-se finamente dividido e disperso na fase contínua^(39,42).

O emulsificante desempenha vários papéis importantes na polimerização em emulsão, principalmente na determinação do tamanho e na distribuição das partículas do látex resultante, por meio do controle do processo de nucleação e da estabilidade das partículas^(43,44). Neste caso, devido ao crescimento da cadeia se dar na interface da micela a polidispersão do polímero formado é estreita.

A taxa de polimerização é dependente da concentração do iniciador e independente da concentração do emulsificante⁽⁴⁵⁾.

Essa técnica apresenta uma série de vantagens em relação aos outros tipos de processos de polimerização, tais como taxa de polimerização alta, capacidade de remoção

de calor alta, viscosidade baixa do meio reacional, conversões elevadas e formação de polímeros de massa molar alta cuja distribuição pode ser controlada pelo uso de agente de transferência de cadeia. Outra vantagem é a minimização de problemas ambientais, uma vez que o polímero resultante está disperso em água⁽⁴²⁾.

Mesmo com várias vantagens e sendo amplamente utilizado este processo apresenta desvantagens quando se requer um produto de pureza alta (o látex contém emulsificante e produtos de decomposição do iniciador difíceis de serem removidos) e quando é necessária a separação do polímero da fase aquosa há um aumento no custo do processo.

3.1.4 Características do PVAC

O PVAC é um polímero amorfo e termoplástico, cuja estrutura está representada na Figura 1⁽¹⁵⁾.

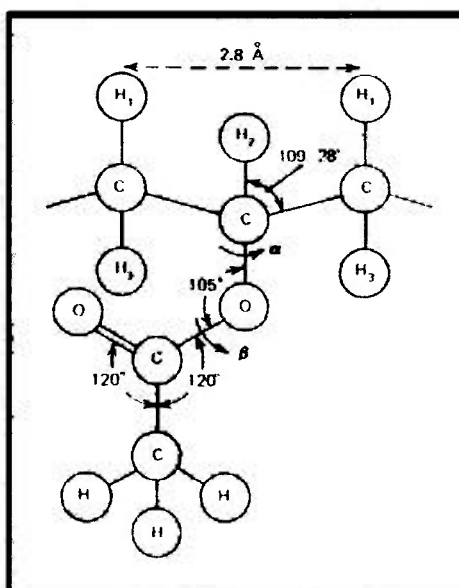


FIGURA 1 – Estrutura do poli(acetato de vinila)

O produto obtido industrialmente em geral é atático, isto é, os grupos laterais estão distribuídos aleatoriamente e ramificados, devido às reações de transferência de cadeia que ocorrem durante a polimerização.

Na Tabela 1 apresenta-se as principais propriedades do PVAC. Algumas destas propriedades são muito dependentes da massa molar⁽³³⁾.

TABELA 1 – Principais propriedades do poli(acetato de vinila)

Propriedades	Valores
Índice de refração	1,47
Densidade (g.cm ⁻³)	
20°C	1,19
60°C	1,16
100°C	1,13
Absorção de água (%)	3,0
Temperatura de transição vítrea (°C)	28-31
Ponto de amolecimento (°C)	35-50

Com o aumento da massa molar, as propriedades variam de líquidos viscosos a sólidos com temperatura de fusão baixa. O poli(acetato de vinila) é um polímero neutro, insípido, inodoro e não-tóxico. O polímero (PVAC) não tem definido claramente seu ponto de amolecimento, mas tornam-se moles com o aumento da temperatura⁽³³⁾.

O PVAC é solúvel em solventes aromáticos, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos clorados, sendo também solúvel em tetrahidrofurano, metanol, etanol 95%, propanol-2 90% e butanol 90%. É insolúvel em álcoois superiores, etanol anidro e hidrocarbonetos alifáticos⁽¹⁵⁾.

3.1.5 Aplicações do PVAC

Além da grande importância do poli(acetato de vinila) como intermediário para a produção de álcool polivinílico e outros poliacetais, o PVAC é utilizado em adesivos, tintas, papéis, materiais de construção, tecidos entre outras aplicações^(15,17).

• Adesivos

A primeira patente referente ao uso do PVAC em adesivos foi registrada em 1926. Desde então, a boa combinação de propriedades, boa adesão a superfícies celulósicas, boa tolerância a outros materiais e resistência a seco, tornou este polímero o mais importante na indústria de embalagens e de colas para madeira.

- **Tintas**

O uso de PVAC e de seus copolímeros na indústria de tintas é tão estabelecido quanto o uso na indústria de adesivos. As primeiras tintas formuladas em dispersões de PVAC foram desenvolvidas em 1935 no Canadá.

Tintas látex de PVAC são escolhidas principalmente para uso interior. Sua capacidade em proteger e decorar é reforçada por várias vantagens pertencentes exclusivamente às tintas látex: não contêm solventes no intuito de que danos fisiológicos e riscos de fogo sejam eliminados, são inodoras, são facilmente aplicadas com spray, rolo ou pincel, secam rapidamente e são também muito duráveis em exteriores.

- **Papéis**

Resinas e emulsões de PVAC têm sido utilizadas como aglutinante em revestimentos de papel e papelão desde 1955. Os revestimentos podem ser transparentes, coloridos ou pigmentados e são lustrosos, inodoros, insípidos, encerados e vedáveis a quente. Emulsões aglutinantes podem ser usadas para obter um produto com maior tenacidade e flexibilidade.

- **Materiais de construção**

Emulsões de PVAC são misturadas ao cimento Portland para aumentar a resistência à tração, à compressão e ao impacto do concreto resultante. O PVAC também é utilizado na formulação de selantes para concreto e colas para o assentamento de azulejos.

- **Tecidos**

O PVAC e seus copolímeros têm grande uso na indústria têxtil. As resinas são geralmente usadas para dar “corpo” aos tecidos feitos de algodão, “rayon” e fibras sintéticas. O PVAC é usado nesta área devido ao seu preço baixo e propriedades desejáveis.

- **Outros**

O PVAC e seus copolímeros são utilizados também, como base para chiclete e os copolímeros com etileno são utilizados como substituto da borracha.

3.1.6 Aspectos econômicos do PVAC

Os preços de PVAC dependem da forma do polímero, isto é, se está na forma de resina ou emulsão, homopolímero ou copolímero, assim como um produto específico.

O crescimento do consumo de PVAC nos EUA está ilustrado na Figura 2⁽¹⁷⁾, não foi encontrado na literatura dados do seu consumo no Brasil.

As emulsões continuam a dominar os mercados de adesivos e tintas⁽¹⁷⁾.

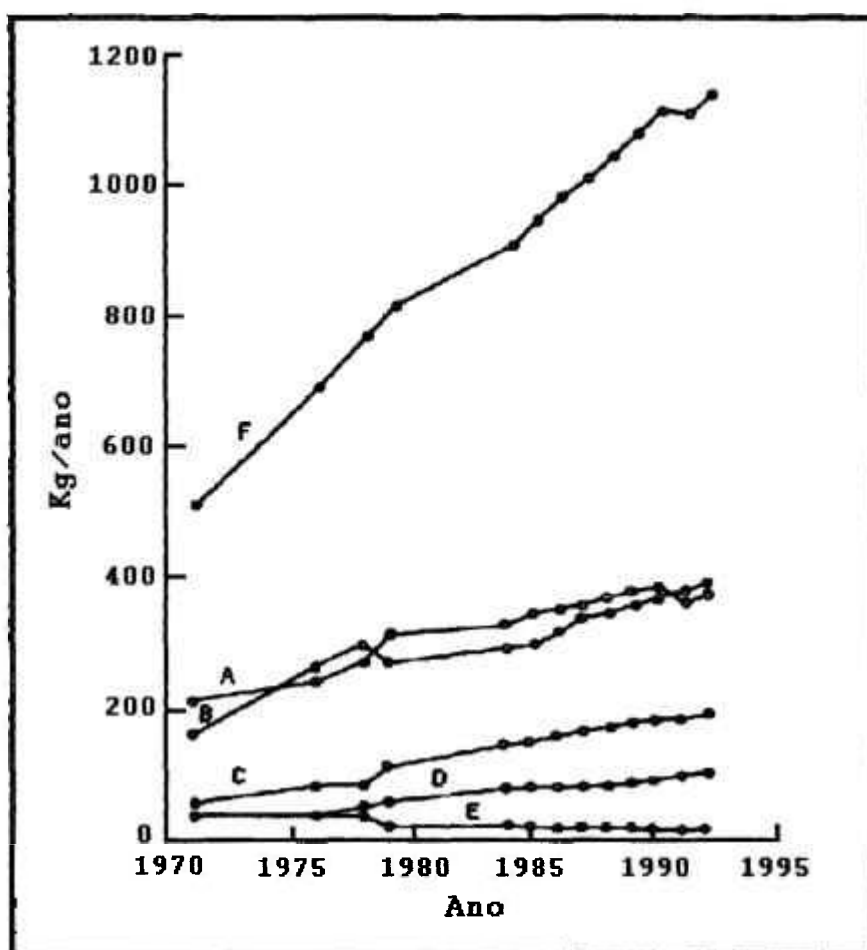


FIGURA 2 – Consumo de poli(acetato de vinila) nos E.U.A., onde A representa tintas; B adesivos; C papéis; D tecidos; E outros e F total

3.2 Química das radiações

3.2.1 Radiação ionizante

A química das radiações consiste no estudo dos efeitos químicos produzidos pela radiação ionizante sobre a matéria. Os tipos de radiação ionizante mais comuns são aqueles produzidos pelo decaimento de núcleos radioativos (α , β e raios γ), feixes de partículas carregadas (elétrons, prótons, dêuterons, entre outras) e raios X (produzidos no processo de frenamento de elétrons de energia alta pela matéria)⁽²²⁾.

Uma das características da radiação de energia alta é causar ionização no meio em que ela é absorvida, por esta razão é denominada de radiação ionizante⁽⁴⁶⁾.

Nos processos de interação da energia com a matéria, as radiações ionizantes perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais das moléculas localizadas ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as e gerando radicais livres ou íons^(26,46,47).

Uma molécula pode ser ionizada quando uma quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é maior que a energia de ligação dos elétrons na molécula, porque um elétron pode ser ejetado, levando consigo uma carga positiva, isto é, ionizando a molécula^(26,46).

Quando a quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é menor que o potencial de ionização da molécula, pode ocorrer excitação eletrônica, levando um elétron orbital de seu estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia, tornando a molécula instável e reativa quimicamente.

A quantidade de energia absorvida pela matéria em virtude da interação com a radiação ionizante pode ser medida diretamente e o rendimento da química das radiações é expresso em termos de um valor G, o qual representa o número de moléculas modificadas ou formadas por 100 eV de energia absorvida⁽⁴⁶⁾.

3.2.2 Fontes de radiação

As fontes de radiação usadas nos estudos da química das radiações e nos processos de aplicação da radiação podem ser divididas em dois grupos, aqueles que utilizam

isótopos radioativos naturais ou artificiais e os que empregam algum tipo de acelerador de partículas⁽²²⁾.

O primeiro grupo consiste de fontes de radiação naturais (radônio e rádio) e alguns radioisótopos artificiais como ^{60}Co , ^{90}Sr e o ^{137}Cs . O segundo grupo inclui os geradores de raios X, os aceleradores lineares, os aceleradores de Van de Graaff e os ciclotrons, que são usados para gerar feixes de íons positivos. Os reatores nucleares também têm sido usados como fonte de radiação, principalmente como fontes de nêutrons.

As fontes de radiação mais usadas são o ^{60}Co (radiação gama) e os aceleradores (feixe de elétrons).

A escolha de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo do material a ser irradiado.

A penetração dos diferentes tipos de radiação ionizante depende da energia da radiação eletromagnética. Raios γ e nêutrons podem penetrar cerca de 1 metro em um material sólido ou líquido, enquanto que partículas carregadas como as α , β , feixes de elétrons ou prótons penetram alguns milímetros em sólidos ou líquidos e alguns centímetros em gases⁽⁴⁶⁾.

Em algumas circunstâncias, a taxa de perda de energia, assim que atravessa o meio, deve ser considerada pois influenciará na seleção da fonte de radiação. A taxa de perda de energia é descrita pela transferência linear de energia (LET – “*linear energy transfer*”) da radiação⁽²²⁾.

3.2.3 Radiação gama

Os raios gama são ondas eletromagnéticas de energia alta emitidas pelo núcleo de isótopos radioativos naturais e artificiais^(22,48).

O emissor de raios γ mais comum é o ^{60}Co , um radioisótopo com meia-vida de 5,27 anos que emite dois raios γ com energia de 1,17 MeV e o outro de 1,33 MeV⁽⁴⁸⁾.

Outro isótopo de interesse é o ^{137}Cs , que tem uma meia-vida de 33 anos e emite raios γ com energia de 0,6 MeV.

O ^{60}Co é produzido pela irradiação do ^{59}Co em reatores nucleares, enquanto que o ^{137}Cs é um produto de fissão o qual é separado do combustível nuclear consumido no reator. Ambos são relativamente baratos. O ^{60}Co fornece maior energia, portanto maior

penetração da radiação gama, enquanto que o ^{137}Cs tem a vantagem de ter uma meia-vida maior, e conseqüentemente uma menor frequência de reposição na fonte⁽²²⁾.

A absorção de raios γ pela matéria obedece a lei fundamental de Lambert-Beer (Eq.12):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (12)$$

onde: I e I_0 são as intensidades das radiações transmitidas e incidentes, respectivamente, x é a espessura do absorvedor e μ é o coeficiente de atenuação do material⁽⁴⁹⁾.

Como os raios gama não têm um alcance definido na matéria, um outro termo é utilizado, o valor de espessura média, usado para relatar o número de fótons transmitidos sem perda de energia para a espessura do material absorvedor⁽²²⁾.

O valor da espessura média é a espessura do absorvedor que é necessária para reduzir a intensidade da radiação gama pela metade, e pode ser calculada pela equação 12, se μ for conhecido, sendo que o valor da espessura média é igual a $0,6931/\mu$.

3.2.4 Interação da radiação ionizante com a matéria

Os principais mecanismos de interação da radiação ionizante com a matéria são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares. A predominância de um ou outro, depende da energia do fóton ou da partícula incidente e do número atômico dos elementos químicos que constituem as moléculas da matéria^(22,46).

• Efeito fotoelétrico

Os fótons de baixa energia interagem predominantemente por meio do efeito fotoelétrico. Neste tipo de interação a energia total do fóton (E_0) é transferida a um único elétron, o qual é ejetado do átomo com uma energia (E_e) igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron no átomo (E_s) (Eq.13)⁽²²⁾.

$$E_e = E_0 - E_s \quad (13)$$

A probabilidade da ocorrência do efeito fotoelétrico depende do número atômico do átomo no qual o efeito é observado, ou seja, quanto maior o número atômico, maior a probabilidade. O efeito fotoelétrico é mais significativo em energias baixas e em materiais pesados, nos quais a probabilidade da ocorrência é relativamente grande, mesmo para fótons de energias altas, enquanto para os materiais leves (número atômico pequeno) a ocorrência limita-se aos fótons de energias baixas. Na Figura 3 é mostrado o efeito fotoelétrico^(50,51).

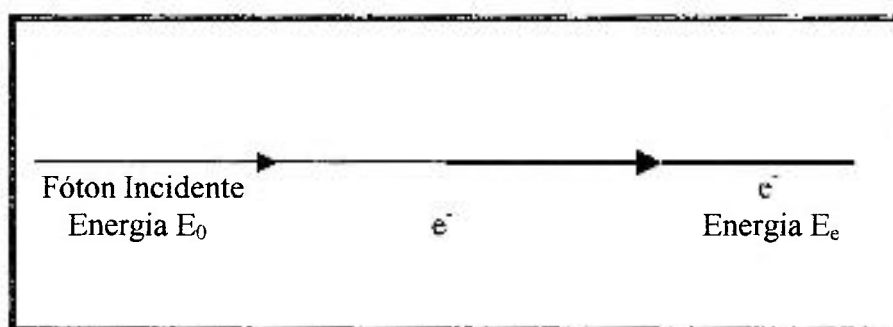


FIGURA 3 – Efeito fotoelétrico

• Efeito Compton

O espalhamento Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron, que está fracamente ligado ou livre, de tal modo que o elétron é acelerado e o fóton é espalhado numa direção diferente da inicial com uma energia reduzida. A energia e o momento do fóton incidente são divididos entre o fóton espalhado e o elétron recuado⁽²²⁾.

A energia do elétron recuado (E_e) é igual à diferença entre as energias dos fótons incidentes (E_0) e o espalhado (E_s) (Eq.14).

$$E_e = E_0 - E_y$$

(14)

A probabilidade de ocorrência do efeito Compton é proporcional ao número atômico do absorvedor e varia com o inverso da energia do fóton. Ele é o principal responsável pelas interações da radiação gama com a matéria no intervalo de energia que vai desde algumas centenas de keV até aproximadamente 6MeV e ocorre em materiais com número atômico alto. Na Figura 4 é mostrado o processo de espalhamento Compton (50,51)

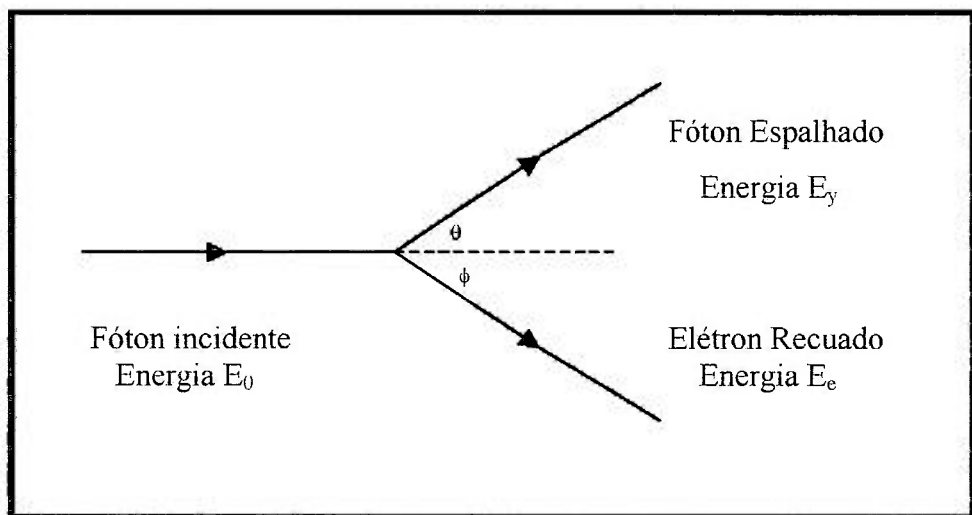


FIGURA 4 – Espalhamento Compton

• Produção de pares

A produção de pares envolve a completa absorção de um fóton na vizinhança de um núcleo atômico ou, menos frequentemente, um elétron com a formação de duas partículas, um elétron e um pósitron. A energia do fóton menos as energias restantes das duas partículas (cada uma com energia igual a $m_e c^2$) é dividida entre a energia cinética do

elétron e do pósitron (a pequena quantidade de energia transferida para o núcleo é quase sempre desprezível) (Eq.15)⁽²²⁾:

$$E_0 = E_e + E_p + 2m_e c^2 \quad (15)$$

A recombinação entre o elétron e o pósitron consiste na emissão de raios gama de 0,51MeV, em direções opostas e é chamada de radiação de aniquilação. Na Figura 5 é mostrado a produção de pares.

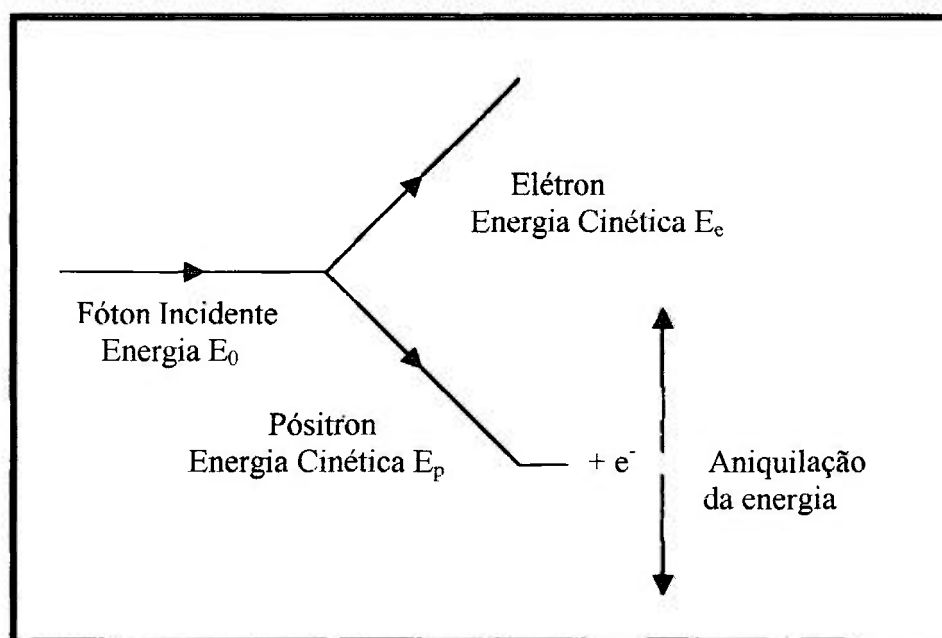
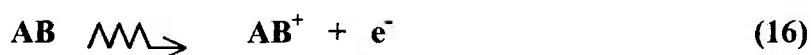


FIGURA 5 – Produção de pares

A energia da radiação incidente e a composição atômica determinam qual dos mecanismos será predominante. Em muitos casos, o espalhamento Compton é o mecanismo principal da interação da radiação ionizante em polímeros orgânicos⁽⁵²⁾.

3.2.5 Eventos primários da radiação ionizante

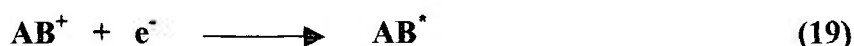
A primeira interação da radiação com a matéria leva a formação de íons positivos (AB^+) (Eq.16) e moléculas excitadas (AB^*) (Eq.17). Então, em um meio constituído de moléculas de uma substância AB, os eventos primários da química das radiações podem ser descritos pelas reações^(48,52):



Os elétrons ejetados no processo da equação 16, geralmente carregam energia cinética suficiente capaz de ionizar e excitar mais moléculas AB. Por último, os elétrons não tendo mais energia suficiente para excitar ou ionizar mais moléculas, perdem o restante de sua energia interagindo com uma molécula neutra (Eq. 18):



Ou se recombina com um íon positivo (Eq. 19):



As moléculas excitadas formadas nas equações 17 e 19 podem se dissociar para formar radicais livres (Eq.20):



Os íons e radicais livres formados nos polímeros devido à interação da radiação ionizante são os responsáveis pela maior parte das modificações químicas observadas. Se o polímero irradiado é um sólido, estes intermediários reativos podem permanecer aprisionados por um tempo considerável após a irradiação, causando futuras transformações químicas⁽⁵³⁾.

As doses de radiação são medidas em termos de energia absorvida por unidade de massa e a unidade usada é o gray (Gy)⁽⁵⁴⁾.

A literatura apresenta diferentes unidades, as quais estão relacionadas entre si, para descrever a absorção da radiação pelos materiais. As principais unidades e a maneira como elas estão relacionadas são apresentadas a seguir⁽⁵²⁾:

$$1\text{Gy} = 100\text{rad} = 1\text{J/kg} = 6,24 \times 10^{15} \text{ev/g} = 10^4 \text{erg/g}$$

3.3 Polimerização induzida por radiação

A primeira evidência experimental demonstrando que monômeros vinílicos poderiam ser polimerizados pela exposição aos raios gama ou nêutrons aconteceu antes da 2ª Guerra Mundial. Estudos sistemáticos das polimerizações induzidas por radiação apareceram depois da guerra. Raios X, raios gama e reatores nucleares foram utilizados nestes trabalhos e inúmeros dados mostraram que os monômeros mais comuns, tais como, estireno, metacrilato de metila, acrilonitrila e outros polimerizam quando expostos a radiação à temperatura ambiente⁽⁴⁸⁾.

Estudos cinéticos de polimerização induzida pela radiação ionizante têm sido realizados nas últimas cinco décadas, para uma grande variedade de monômeros polimerizados em solução ou em fase gasosa, contribuindo para a elucidação de mecanismos reacionais^(55,56). Nestes estudos foram comprovados que:

- a polimerização ocorre via radicais livres;
- o mecanismo de polimerização sempre envolve uma terminação mútua de crescimento de cadeias;
- a taxa de polimerização pode ser relacionada com a taxa de produção de radicais livres no solvente;
- a taxa de produção de radicais livres no solvente é relacionada com a química da radiação do solvente.

As principais características da polimerização via radicais livres induzida por radiação são⁽⁵⁷⁾:

- A taxa de polimerização é proporcional a taxa de dose;
- A massa molar do polímero produzido é inversamente proporcional a taxa de dose;
- Os radicais “*scavengers*” (por exemplo: oxigênio, hidroquinona) podem retardar ou inibir a polimerização;
- A energia de ativação total da polimerização é positiva.

Quando uma substância pura é exposta à radiação ionizante, todos os efeitos produzidos são decorrentes dos processos de ionização e excitação das moléculas^(26,58).

A taxa de polimerização no monômero puro depende de inúmeros fatores, no qual incluem, a natureza do monômero, a taxa de dose, a dose absorvida, entre outros⁽⁵⁷⁾.

Contudo, quando a mesma substância é irradiada em solução, os efeitos produzidos podem ser devidos à ação direta da radiação, bem como à ação indireta, onde os radicais das moléculas do solvente interagem com as moléculas do soluto.

Na polimerização por radicais livres, induzida por radiação, a formação de radicais primários não depende da temperatura, depende apenas da intensidade da radiação. Isto permite que a polimerização seja iniciada em temperaturas baixas, em meio viscoso ou até mesmo em fase sólida^(26,58).

Segundo CHARLESBY⁽⁵⁹⁾, as maiores vantagens de se utilizar a polimerização induzida por radiação são:

- Ausência de qualquer resíduo, como a decomposição de um catalisador químico;
- Um imenso intervalo de intensidades e, portanto, de taxas de iniciação;
- Pequena ou nenhuma influência da temperatura, para que a escolha de uma temperatura de operação possa ser fixada por outras considerações, por exemplo, taxa de propagação;
- Não há perigo da reação fugir do controle;
- Utilizações não usuais, tais como, a possibilidade da iniciação no estado sólido e polimerização de monômeros orientados.

Alguns estudos utilizando a radiação ionizante para a polimerização de monômeros têm sido realizados, envolvendo diversos sistemas experimentais.

O primeiro trabalho publicado sobre a polimerização induzida por radiação de um monômero vinílico em emulsão foi o de BALLANTINE⁽⁶⁰⁾ apud STANNETT⁽⁷⁾. Este trabalho foi sobre a polimerização do estireno utilizando uma fonte de tantálio que emite raios gama, com uma taxa de dose de apenas 60.000 rad/h (600 Gy/h). Polímeros com massa molar alta e taxa de conversão elevada com mais de 90% foram obtidos a 25°C com uma dose de 2Mrad (20 kGy).

SHEIKH e TAROMI⁽⁶¹⁾ investigaram os efeitos da radiação gama na polimerização em massa de dois monômeros vinílicos, o acetato de vinila e o ácido acrílico, utilizando diferentes doses e taxas de doses. Estes pesquisadores observaram que a taxa de polimerização aumenta com o aumento da taxa de dose e também que a porcentagem de conversão dos monômeros aumenta consideravelmente com a dose.

HAYASHI⁽⁶²⁾ em seu estudo de polimerização em massa do éter vinílico isobutileno a 25°C com um amplo intervalo de taxas de dose, entre 8,2 a 277 rad/s (82×10^{-3} Gy/s a 2,77 Gy/s) por raios gama e $8,8 \times 10^3$ a $2,2 \times 10^5$ rad/s (88 Gy/s a 2,2 kGy/s) por feixes de elétrons, verificou que a exposição a taxas de dose baixas entre 8,2 a 277 rad/s (82×10^{-3} Gy/s a 2,77 Gy/s) ocorria somente a polimerização via radicais livres, enquanto que a exposição a taxas de dose altas excedendo a $8,8 \times 10^3$ rad/s (88 Gy/s) ocorria a polimerização catiônica.

PANARIN e colaboradores⁽⁶³⁾ estudaram a cinética da polimerização da N-vinilpirrolidona com raios gama com taxa de dose no intervalo de 0,07 a 4,44 Gy/s, por três diferentes técnicas, em massa, em emulsão e em solução. E constataram que a taxa de polimerização em solução de álcool é menor do que a polimerização em massa e muito menor do que a em emulsão.

PANAJKAR e RAO⁽⁶⁴⁾ pesquisaram a polimerização induzida por radiação do cloreto de vinilideno em solução utilizando o benzeno, o clorofórmio e o bromofórmio como solventes. Tanto as velocidades de polimerização quanto a massa molar dos polímeros resultantes nos diferentes sistemas foram determinadas. Os resultados mostraram que as velocidades de polimerização (R_p) encontradas seguiram a seguinte ordem, $R_p(\text{bromofórmio}) > R_p(\text{clorofórmio}) > R_p(\text{benzeno})$ e as massas molares (M) variaram de 3000 a 7000 e seguiu a mesma ordem, $M(\text{bromofórmio}) > M(\text{clorofórmio}) > M(\text{benzeno})$.

JIAN⁽⁶⁵⁾ e colaboradores ao estudarem a polimerização por radiação gama do butadieno em massa e em solução de etanol comprovaram que o etanol participa na iniciação e na reação de transferência de cadeia.

CHALLA⁽⁶⁶⁾ e colaboradores desenvolveram uma planta piloto de um reator para a polimerização em emulsão do acetato de vinila e concluíram que o sistema pode ser utilizado com sucesso para a obtenção de dados cinéticos precisos para a polimerização induzida por radiação do acetato de vinila.

ZHICHENG e MANWEI⁽⁶⁷⁾ desenvolveram um processo tecnológico para a industrialização da polimerização em emulsão induzida por radiação e descreveram inúmeras vantagens deste processo em comparação ao processo por iniciação química.

3.3.1 Efeito gel ou efeito Trommsdorf

Em altas taxas de conversão a reação de polimerização é acelerada e as moléculas poliméricas de massa molar de crescimento rápido são formadas^(23,25).

Isto se deve ao efeito gel ou efeito Trommsdorf que surge com o aumento brusco da viscosidade da mistura, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas em crescimento e, portanto tornando menos provável a terminação mútua de duas cadeias semelhantes⁽²⁵⁾.

Este efeito ocorre principalmente na polimerização em massa.

3.3.2 Efeito da temperatura

Na polimerização por radicais livres, induzida por radiação, o número de radicais formado depende somente da intensidade da radiação e não da temperatura^(25,58).

Apesar da etapa de iniciação da reação de polimerização induzida por radiação ser independente da temperatura, existe uma relação direta entre a temperatura e as demais etapas da reação, ou seja, a propagação e a terminação. A velocidade de ambas reações aumenta com a temperatura, o que pode significar em um aumento na massa molar do polímero e na velocidade total de polimerização^(25,26).

3.4 Caracterização do poli(acetato de vinila)

Nesta seção serão abordadas algumas noções básicas sobre as técnicas de caracterização do poli(acetato de vinila) obtido por radiação ionizante que foram utilizadas neste trabalho, sendo elas: Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Densidade, Dureza e Temperatura de Amolecimento Vicat.

3.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Também denominada de cromatografia de exclusão por tamanho, é uma técnica instrumental de grande utilidade na caracterização de polímeros, pois permite obter a curva de distribuição da massa molar e a determinação da massa molar média^(18,68).

Esta técnica foi introduzida em 1961 e se difundiu rapidamente, tornando-se a mais comum para caracterizar os polímeros, apesar dos elevados custos dos equipamentos e reagentes⁽¹⁸⁾.

O equipamento básico é um cromatógrafo líquido de alta pressão dotado de colunas especiais⁽¹⁸⁾. Na Figura 6 é mostrado um diagrama básico de um GPC.

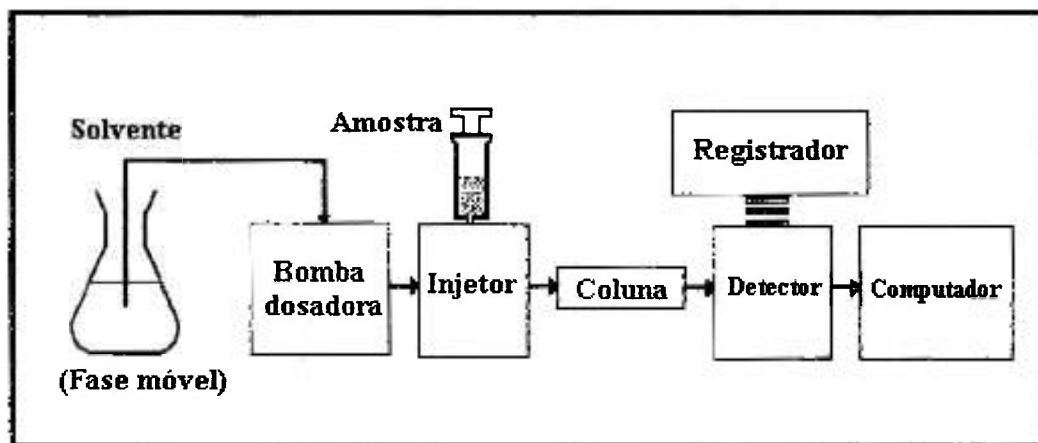


FIGURA 6 – Diagrama básico de um GPC

A fase estacionária da coluna é constituída por um material rígido, poroso e de formato granular (pérolas). O tamanho dos poros é o que determina a exclusão molecular. O poliestireno poroso altamente reticulado (denominado Sephadex) e o vidro poroso são materiais típicos de enchimento dessas colunas.

O solvente, que constitui a denominada fase móvel, é bombeado constantemente pela coluna com vazão e temperatura perfeitamente controladas.

A separação que ocorre na coluna é por tamanho das macromoléculas, os poros existentes no material de enchimento são de tamanhos diferentes e, desta forma, as macromoléculas maiores só poderão penetrar nos poros maiores enquanto que as menores poderão, em princípio, penetrar em todos os poros (pequenos, médios e grandes), as macromoléculas de tamanho intermediário penetrarão nos poros de tamanhos grandes e médios. Como consequência, há uma separação das macromoléculas de acordo com seu tamanho, de forma que as maiores sairão antes (há menos poros disponíveis) seguidas das médias e por fim das menores⁽¹⁸⁾.

3.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Um parâmetro importante de um polímero amorfo é a temperatura de transição vítrea (T_g), que está relacionada com a movimentação de segmentos na região amorfa do polímero durante sua transição do estado sólido para o líquido^(69,70).

Estes movimentos requerem um aumento no volume livre das extremidades da cadeia polimérica. Desta forma, o aumento na concentração de extremidades na cadeia leva

a um aumento do volume livre e conseqüentemente a uma diminuição da Tg. Este aumento do volume livre pode ocorrer como resultado de ramificações e/ou cisões da cadeia principal. Por outro lado, a presença de reticulações diminui o volume livre e aumenta a Tg⁽³¹⁾.

Em geral, a temperatura de transição vítrea depende de vários fatores, entre eles: do volume livre do polímero, das forças atrativas entre as moléculas, da mobilidade interna das cadeias, da inflexibilidade das cadeias, do comprimento da cadeia e do tipo de cadeia⁽⁷¹⁾.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura. A técnica de DSC mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, ambos submetidos à mesma programação controlada de temperatura, de modo que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas uma em relação à outra⁽³¹⁾.

Há dois tipos de aparelhos de DSC: por compensação de potência e por fluxo de calor⁽⁷²⁾.

No DSC por compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas separadas e a diferença de temperatura entre estas é mantida próxima a zero, enquanto que a diferença de potência elétrica necessária para manter estas temperaturas próximas é medida. Este tipo de aparelho adota a convenção termodinâmica, onde a absorção de calor pela amostra (picos endotérmicos) são apresentados na parte superior da linha base da curva de DSC e a liberação de calor (picos exotérmicos) na parte inferior.

No DSC por fluxo de calor a amostra e a referência são aquecidas na mesma fonte e a diferença de temperatura é medida. Este sinal é convertido posteriormente a diferença de potência. Este tipo de aparelho foi o utilizado neste trabalho. Este tipo de aparelho adota a convenção da DTA (Análise Térmica Diferencial) onde se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência for positiva (parte superior da linha base) significa liberação de calor pela amostra e se a diferença de temperatura for negativa (parte inferior da linha base) significa absorção de calor pela amostra.

Por esta técnica pode-se medir além da temperatura de transição vítrea, as temperaturas de fusão, cristalização, oxidação, e os valores de entalpia em cada processo (Figura 7)⁽⁷³⁾.

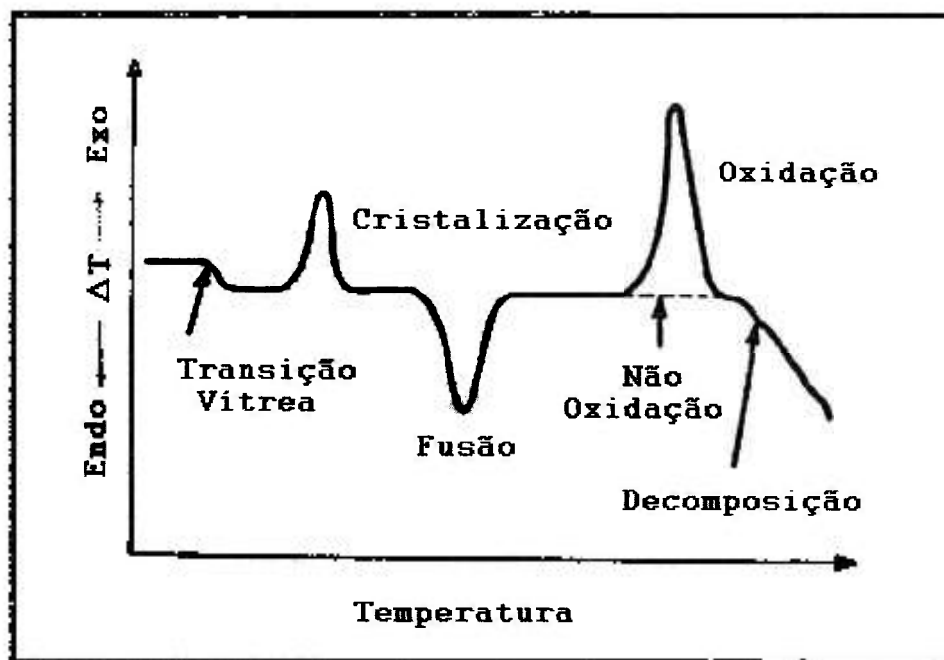


FIGURA 7 – Curva esquemática de DSC de um polímero típico

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), é uma das técnicas mais importantes para a determinação da estrutura molecular de um composto⁽⁷⁴⁾.

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético, situada entre as regiões do visível e das microondas.

A região do espectro eletromagnético no infravermelho pode ser dividida em três seções principais: a do infravermelho próximo, a do infravermelho médio e a do infravermelho distante⁽⁷⁵⁾.

A região do infravermelho próximo está compreendida entre 0,75 e 2,5 μm (13.333–4.000 cm^{-1}). Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas unicamente aos harmônicos das vibrações moleculares.

A região do infravermelho médio está compreendida entre 2,5 e 25 μm (4.000–400 cm^{-1}). Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas às vibrações fundamentais das moléculas, sendo por isso a mais importante e a mais empregada em espectroscopia no infravermelho.

A região do infravermelho distante está compreendida entre 25 e 1000 μm (400–10 cm^{-1}). Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas à rotação de moléculas leves, assim como, as dos movimentos reticulares em cristais.

Uma molécula não é uma estrutura rígida. Os átomos que a constituem oscilam ou vibram em torno de suas posições de equilíbrio, com frequência da ordem de 10^{12} a 10^{14} Hz ou 0,01 a 0,1 \AA , a mesma da radiação infravermelha. Dessa forma, haverá interação da referida radiação com as vibrações atômicas da molécula, chamadas de vibrações moleculares⁽⁷⁶⁾.

Ao iluminar um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte da molécula. O registro gráfico da percentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de ondas (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama de espectro infravermelho⁽⁷⁶⁾.

A região do espectro em que aparece uma absorção de radiação se chama banda de absorção.

Um dos aspectos mais importantes a considerar no espectro IR é que a absorção ou a ausência desta, permite estabelecer que determinados grupos funcionais estão presentes ou ausentes⁽⁷⁷⁾.

A espectroscopia por transformadas de Fourier (FTIR), apresenta uma série de vantagens sobre os instrumentos convencionais. Seu princípio de funcionamento é diferente, bem mais simples do que o do método dispersivo. A radiação contendo todos os comprimentos de onda é separada em dois feixes (Figura 8), um deles percorrendo uma distância fixa e o outro, uma distância variável (espelho móvel). A transformada de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo infravermelho⁽⁷⁴⁾.

Existem vantagens no uso de técnicas de transformadas de Fourier. Como não usam monocromadores, a totalidade do feixe de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Isto permite resoluções extremamente altas (menor do que $0,001\text{cm}^{-1}$). Além disto, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos com pouca amostra^(74,78).

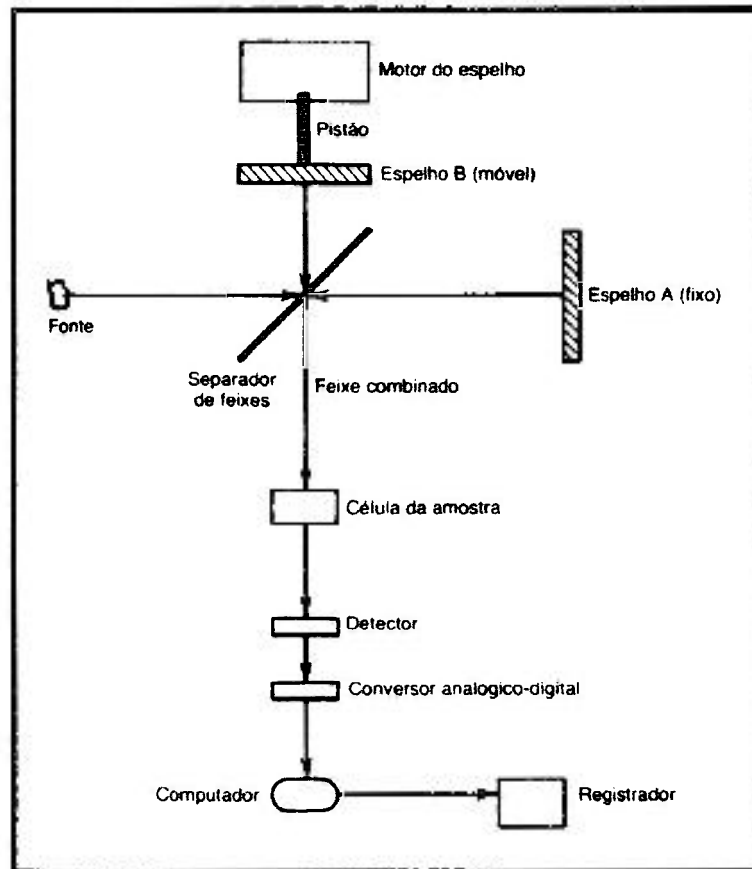


FIGURA 8 – Esquema de um espectrofotômetro de FTIR

3.4.4 Densidade

A densidade ou densidade absoluta de um material reflete a sua estrutura química e sua organização molecular. Assim, as regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas. Os materiais poliméricos são todos comparativamente leves, em comparação com outros materiais. A maior parte dos polímeros apresenta densidades na faixa de $0,9 - 1,5\text{g/cm}^3$, com maior concentração de valores em torno de 1g/cm^3 ⁽⁷⁹⁾.

3.4.5 Dureza

A dureza é definida como a resistência de um material a deformação, particularmente a deformação permanente como a penetração ou ao risco⁽⁸⁰⁾.

O teste consiste na penetração de uma agulha que é forçada num material sob condições padronizadas, a fim de determinar a resistência à deformação plástica ou mais precisamente à penetração⁽⁸¹⁾.

A dureza é um termo puramente relativo e não deve ser confundido com a resistência ao desgaste e a abrasão dos materiais plásticos⁽⁸⁰⁾.

Dois dos testes mais comuns de dureza que são utilizados para plásticos são o Rockwell e o Shore.

O teste de dureza Rockwell é utilizado para plásticos relativamente duros e o Shore para materiais mais moles, este último aparelho foi o utilizado neste trabalho.

Dois tipos de testes de dureza Shore são mais comumente utilizados, o tipo A e o tipo D. As diferenças básicas entre os dois tipos são as formas e as dimensões da agulha.

O teste de dureza Shore tipo A é usado em materiais relativamente macios ao passo que o tipo D é usado em materiais ligeiramente mais duros.

3.4.6 Temperatura de amolecimento Vicat⁽⁸¹⁾

A temperatura de amolecimento Vicat é um ensaio aplicável somente a termoplásticos e permite determinar a taxa uniforme de temperatura na qual eles começam a amolecer rapidamente. Caracteriza o amolecimento térmico de um polímero, sendo o melhor dado comparativo desta característica térmica.

A temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura na qual uma agulha de ponta chata, de 1mm^2 , penetra em um corpo-de-prova termoplástico até uma profundidade de 1mm sob uma carga específica elevando-se a temperatura de modo uniforme.

Este ensaio fornece informações sobre a temperatura máxima de utilização deste material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- Acetato de vinila (VA)

Monômero com massa molar 86,09g/mol e fórmula $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Monômero de qualidade industrial da Dow Química e fornecido pela Neugel, com pureza mínima de 95%, apresentando uma concentração de inibidor hidroquinona máxima de 14ppm.

- Álcool etílico absoluto

Solvente com massa molar 46,07g/mol, fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e pureza de grau técnico (fornecido pela Casa Americana).

- Metiletilcetona

Solvente com massa molar 72,11g/mol, fórmula $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ e pureza de grau técnico (fornecido pela Dinâmica).

- Lauril sulfato de sódio (LSS)

Emulsificante com massa molar 288,38g/mol, fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ e pureza de grau técnico (fornecido pela Casa Americana).

4.2 Irradiação

As irradiações foram realizadas com raios gama provenientes de um irradiador de cobalto-60, "Gammacell-220" da Atomic Energy of Canada Limited, com taxa de dose entre 5,25 a 6,06kGy/h.

As reações de polimerização foram realizadas na unidade mostrada na Figura 9. O sistema de irradiação é composto por um reator de polimerização de alumínio de 500mL, com uma entrada e uma saída para a circulação do monômero, contendo no centro um tubo

tipo poço para introdução do termopar Chromel-Alumel (cromo-alumínio) para controle da temperatura da reação de polimerização. A circulação da solução de monômero pelo reator é realizada por meio de uma bomba mecânica. Desta maneira, a constante circulação pelo sistema de irradiação garante que toda solução seja irradiada uniformemente com a agitação provocada pela própria circulação da mesma no interior do reator de polimerização. Este sistema é composto também por um recipiente auxiliar de 900mL, no qual dentro tem uma serpentina ligada a um sistema de resfriamento.



FIGURA 9 – Sistema de irradiação

4.3 Polimerizações

Foram realizadas três polimerizações (em massa, em álcool 1:1 e em metiletilcetona 1:1), que serviram como testes preliminares, para determinação das condições experimentais tais como, preparação das amostras, quantas lavagens seriam necessárias, o tempo em que deveriam ficar na estufa e a temperatura de polimerização. Portanto estas polimerizações tiveram que ser repetidas para termos a quantidade suficiente para a preparação das amostras que seriam analisadas.

A reação de polimerização é exotérmica, portanto é possível acompanhar o início e o desenvolvimento da reação mediante o registro do aumento da temperatura por meio de um termopar Chromel-Alumel (cromo-alumínio). À medida que a polimerização do monômero vai aumentando observa-se o aumento da viscosidade da solução bem como o aumento da temperatura da reação até alcançar um patamar indicando a formação do polímero.

Foram realizadas seis polimerizações do acetato de vinila utilizando três técnicas de polimerização: polimerização em massa, em emulsão e em solução.

4.3.1 Polimerização em massa

Neste procedimento foram utilizados 1500mL do monômero acetato de vinila puro, o qual foi irradiado por 1h45min correspondendo a uma dose de radiação de 9,18kGy. A reação teve que ser interrompida devido ao aumento da viscosidade da solução que poderia provocar o entupimento do sistema.

4.3.2 Polimerização em emulsão

Foram utilizados 900mL de água, 600mL de acetato de vinila e 6,3g de lauril sulfato de sódio como emulsificante. O tempo de irradiação foi de 34min correspondendo a uma dose de radiação de 3kGy. A reação teve que ser interrompida devido à formação de grumos que poderiam provocar o entupimento do sistema.

4.3.3 Polimerização em solução

4.3.3.1 Álcool etílico (1:0,5)

Foram utilizados 1000mL de acetato de vinila e 500mL de álcool etílico, o tempo de irradiação foi de 4h45min correspondendo a uma dose de radiação de 25,5kGy. O sistema de resfriamento foi utilizado devido ao aquecimento da mistura reacional.

4.3.3.2 Álcool etílico (1:1)

Foram utilizados 750mL de acetato de vinila e 750mL de álcool etílico, o tempo de irradiação foi de 6h correspondendo a uma dose de radiação de 36,36kGy. O sistema de resfriamento foi utilizado devido ao aquecimento da mistura reacional.

4.3.3.3 Metiletilcetona (1:0,5)

Foram utilizados 1000mL de acetato de vinila e 500mL de metiletilcetona, o tempo de irradiação foi de 6h correspondendo a uma dose de radiação de 32,32kGy.

4.3.3.4 Metiletilcetona (1:1)

Foram utilizados 750mL de acetato de vinila e 750mL de metiletilcetona, o tempo de irradiação foi de 12h correspondendo a uma dose de radiação de 63,72kGy.

4.4 Preparação das amostras

As amostras dos polímeros obtidos foram preparadas para posterior caracterização por dois procedimentos distintos:

4.4.1 Polímeros obtidos em massa e em solução

Foi tomada uma alíquota de 50mL de cada amostra de PVAC obtidos em massa e em solução. Cada amostra foi colocada em um béquer de 500mL (Figura 10a) e pesada em balança semi-analítica. Subseqüentemente as amostras foram lavadas duas vezes com água destilada para eliminação do solvente e do monômero residual. Em cada amostra foi adicionado 300mL de água destilada quente ($\pm 90^{\circ}\text{C}$) e a solução resultante foi aquecida, sendo mantida em fervura e agitação constante por 15 minutos (Figura 10b), a água acrescentada foi vertida. Posteriormente ao processo de lavagem as amostras foram novamente pesadas, acondicionadas em moldes de alumínio (Figura 10c) e colocadas em estufa, permanecendo por 2 horas a uma temperatura de 140°C . Após o período de secagem foi feita uma nova pesagem, obtendo assim o polímero sólido (Figura 10d).

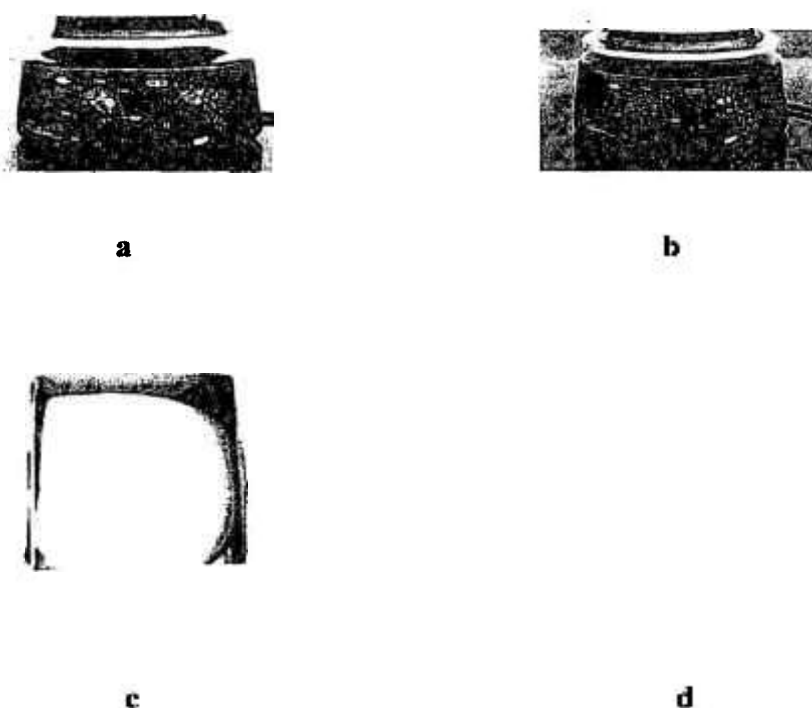


FIGURA 10 – Preparação da amostra do PVAC após a polimerização
a) Solução de PVAC (PVAC + solvente + monômero)
b) Lavagem do PVAC
c) PVAC antes da secagem
d) PVAC sólido

4.4.2 Polímero obtido em emulsão

Foi tomada uma alíquota de 50mL da amostra. A amostra foi pesada e subsequenteemente foi adicionado 100mL de álcool etílico comercial para a precipitação do polímero formado. O polímero foi separado e novamente adicionado 100mL de álcool etílico comercial, foi deixado em repouso por um dia para a completa dissolução do polímero, depois foi lavado com água fervente para a eliminação do emulsificante e do monômero residual, esse processo foi repetido por três vezes. Posteriormente ao processo de lavagem a amostra foi novamente pesada, acondicionada em molde de alumínio e colocada em estufa, permanecendo por 2 horas a uma temperatura de 140°C. Após esse período de secagem foi feita uma nova pesagem.

4.5 Caracterização das amostras

4.5.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os ensaios para a determinação da massa molar das amostras de poli(acetato de vinila) foram efetuados por cromatografia de permeação em gel de acordo com a norma ASTM D3536⁽⁸²⁾ no laboratório do Setor de Qualidade da Neugel.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo da Waters e a coluna empregada foi a Ultrastyrigel com vazão de 1mL/min. A temperatura da coluna e do detector foi mantida em 35°C e o solvente utilizado foi o tetrahidrofurano (THF).

4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados de acordo com a norma ASTM D3418⁽⁸³⁾, no Laboratório de Análise Térmica do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), utilizando o equipamento Shimadzu DSC-50 (Figura 11). Foram utilizadas aproximadamente 8,5 mg de amostra de poli(acetato de vinila), nas seguintes condições: a amostra de PVAC à temperatura ambiente (24°C) foi resfriada a -50°C e depois aquecida até 70°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio puro com um fluxo de 30mL/min.



FIGURA 11 – Equipamento de calorimetria exploratória diferencial da Shimadzu modelo DSC-50

4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Para a obtenção de filmes de espessura apropriada, foram feitas tentativas de preparação dos mesmos sobre diversos suportes como vidro, alumínio e inox, pelo método de evaporação do solvente. Entretanto encontrou-se dificuldade em destacar os filmes de PVAC polimerizados pela técnica em solução.

Por este motivo, as amostras de PVAC polimerizados pela técnica em solução foram medidas por espectroscopia na região do infravermelho do modo como foram obtidas, isto é, no estado líquido. As amostras foram aplicadas diretamente na placa de KBr.

Para as amostras de PVAC obtidas pelas técnicas em massa e em emulsão foram preparados filmes por evaporação lenta do solvente. Para a obtenção dos espectros de IR, filmes com espessura média de 0,10mm foram preparados utilizando-se suportes de alumínio, a partir de soluções a 5% em massa, de PVAC em clorofórmio.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo FTIR 8201 PC, mostrado na Figura 12.



FIGURA 12 – Espectrofotômetro da Shimadzu modelo FTIR 8201 PC

4.5.4 Densidade

Os ensaios de densidade foram realizados segundo a norma ASTM D792⁽⁸⁴⁾, método A, e objetivou a determinação da densidade das amostras por deslocamento.

A especificação dos corpos-de-prova prevê um material que pode ser de formato e tamanho variável, com massa entre 0,5 e 5,0g e que tenha no mínimo 1mm de espessura, com superfícies e bordas lisas.

As amostras foram condicionadas a uma temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ com umidade relativa de $55\pm 15\%$ por 12 horas. Foram utilizados cinco corpos-de-prova para cada amostra.

A amostra foi pesada no ar e depois quando imersa em líquido. Neste caso foi utilizada a água como meio líquido. Os dois valores (peso no ar (a) e peso no líquido (b)) foram substituídos na fórmula (Eq. 21) que utiliza como parâmetro a densidade da água a 23°C ($\rho = 0,9975\text{g/cm}^3$).

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{a \times \rho_{\text{da água}}}{a - b} \quad (21)$$

4.5.5 Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados de acordo com a norma ASTM D2240⁽⁸⁵⁾.

Os corpos-de-prova foram preparados nas dimensões de (5 x 5)mm e espessura de 6mm. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: penetrador pontiagudo; espaço mínimo entre as medidas: 15mm; tempo de penetração para proceder a leitura: 15 segundos. Foram realizadas cinco medidas em cada amostra estudada, utilizando-se o aparelho de medida de dureza Shore D, da marca Zwick modelo 7203, mostrado na Figura 13.



FIGURA 13 – Durômetro Shore D da Zwick modelo 7203

4.5.6 Temperatura de amolecimento Vicat

A temperatura de amolecimento Vicat foi determinada segundo a norma ASTM D1525⁽⁸⁶⁾. O ensaio consistiu em um banho de óleo com controles sensíveis de temperatura e um penetrador na forma de agulha fina. Foi montado de forma que permitisse o registro do grau de penetração por meio de um relógio comparador de precisão.

Neste ensaio foi utilizada uma agulha com área de 1mm^2 , submetida à ação de uma carga de massa de 1kg, comprimida sobre a amostra. O banho de óleo foi aquecido a uma taxa de 50°C/h . A temperatura na qual a agulha penetra 1mm na amostra é definida como Temperatura de amolecimento Vicat ou Ponto de amolecimento Vicat.

Os corpos-de-prova foram preparados nas dimensões de $(13 \times 13)\text{mm}$ e 3mm de espessura. Foram realizadas cinco medidas em cada tipo de amostra estudada, utilizando-se o medidor de temperatura de amolecimento Vicat da Ceast, modelo 6505, mostrado na Figura 14.



FIGURA 14 – Medidor de temperatura de amolecimento Vicat da Ceast modelo 6505

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Porcentagem de conversão

Na Tabela 2 apresenta-se os valores da porcentagem de conversão e as respectivas doses de radiação do poli(acetato de vinila) – PVAC, obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1.

TABELA 2 – Porcentagem de conversão do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1 e as respectivas doses de radiação

Polimerização	Tempo	Dose (kGy)	Conversão (%)
Massa	1h45 min	9,18	20,12
Emulsão	34min	3,00	79,17
Solução			
- álcool (1:0,5)	4h45min	25,50	50,90
- álcool (1:1)	6h	36,36	71,48
- metiletilcetona (1:0,5)	6h	32,32	49,79
- metiletilcetona (1:1)	12h	63,72	52,73

A partir da Tabela 2, foi elaborado um diagrama de barras comparativas da porcentagem de conversão entre o PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1, ilustrado na Figura 15.

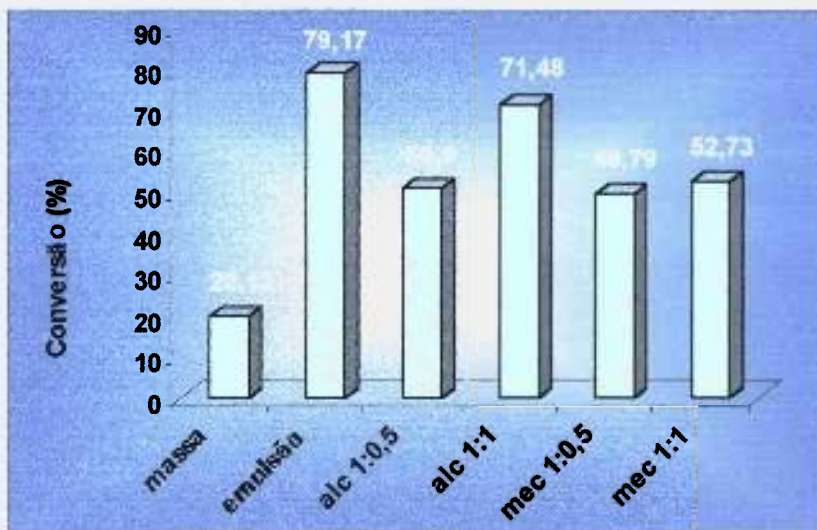


FIGURA 15 – Porcentagem de conversão do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Analisando-se os valores da Tabela 2 e o diagrama apresentado na Figura 15, observa-se que o tempo necessário para alcançar a polimerização do PVAC em emulsão foi menor do que em massa e bem menor do que em solução.

Na polimerização do PVAC em massa foi possível observar a autoaceleração da polimerização, isto é, o efeito gel. Este efeito é normalmente explicado por uma redução na constante da taxa de terminação das cadeias poliméricas aumentando a viscosidade do sistema. Devido a este motivo a polimerização teve que ser interrompida resultando numa porcentagem de conversão menor.

Observa-se também que a porcentagem de conversão do PVAC em emulsão atingiu uma ordem de magnitude muito maior que em massa.

Para as polimerizações do PVAC em solução foi observada uma porcentagem de conversão maior para a solução em álcool com maior quantidade de solvente (1:1).

Já nas polimerizações do PVAC em solução com metiletilcetona as porcentagens de conversão foram próximas nas duas proporções, sendo que com o solvente metiletilcetona 1:1 necessitou-se do dobro de tempo de radiação. Cabe ressaltar que para o solvente metiletilcetona 1:1 não foi possível observar o patamar de polimerização e optou-se por interromper a reação em 12 horas. Assim, em termos de porcentagem de conversão o

melhor resultado encontrado para o PVAC em solução foi para o polímero obtido em solução de álcool 1:1.

5.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Na Figura 16 são mostrados os valores da massa molar média numérica (\bar{M}_n) encontrados para o poli(acetato de vinila) – PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1.

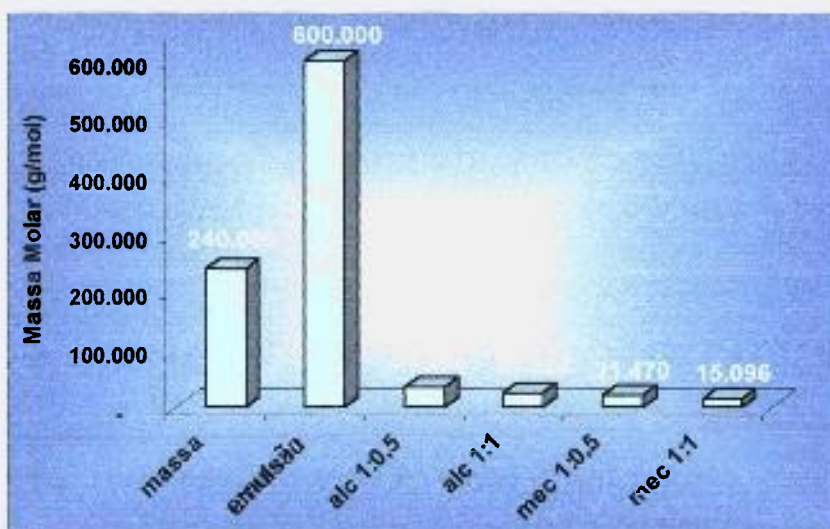


FIGURA 16 - Massa molar do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Analisando-se a Figura 16, observa-se que a massa molar do PVAC obtido em solução é muito menor comparado a massa molar do PVAC obtido em massa e muito menor do que o obtido em emulsão.

Nas polimerizações em solução os solventes agem como agentes de transferência de cadeia e afetam a massa molar do polímero formado. Na presença da radiação ionizante

o solvente se decompõe formando radicais que competem com as espécies de iniciação e terminação nas reações de polimerização afetando o curso da polimerização.

A massa molar do PVAC obtido em solução de álcool etílico é maior do que a massa molar do PVAC obtido em solução de metiletilcetona, pois a constante de transferência de cadeia do álcool etílico é menor, cujo valor é de 25×10^4 , enquanto que a do metiletilcetona é de $73,8 \times 10^4$.

Quanto maior for a constante de transferência de cadeia menor será a massa molar obtida.

Observa-se também que a massa molar do PVAC obtido em solução de álcool na proporção 1:1 é menor do que na proporção 1:0,5, isto indica que a reação de transferência de cadeia é maior nesta proporção devido a maior quantidade de solvente utilizada. O mesmo acontece com o PVAC obtido em solução de metiletilcetona.

5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nas Figuras de 17 a 22 apresentam-se as curvas de DSC das amostras do poli(acetato de vinila) - PVAC obtidas em massa (Figura 17), em emulsão (Figura 18) e em soluções de álcool 1:0,5 (Figura 19), álcool 1:1 (Figura 20), metiletilcetona 1:0,5 (Figura 21) e metiletilcetona 1:1 (Figura 22).

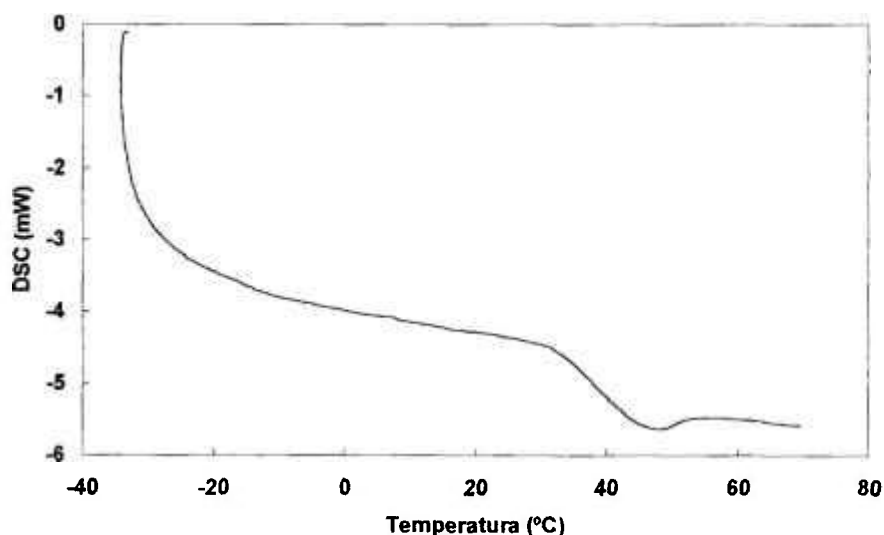


FIGURA 17 – Curva de DSC do PVAC obtido em massa

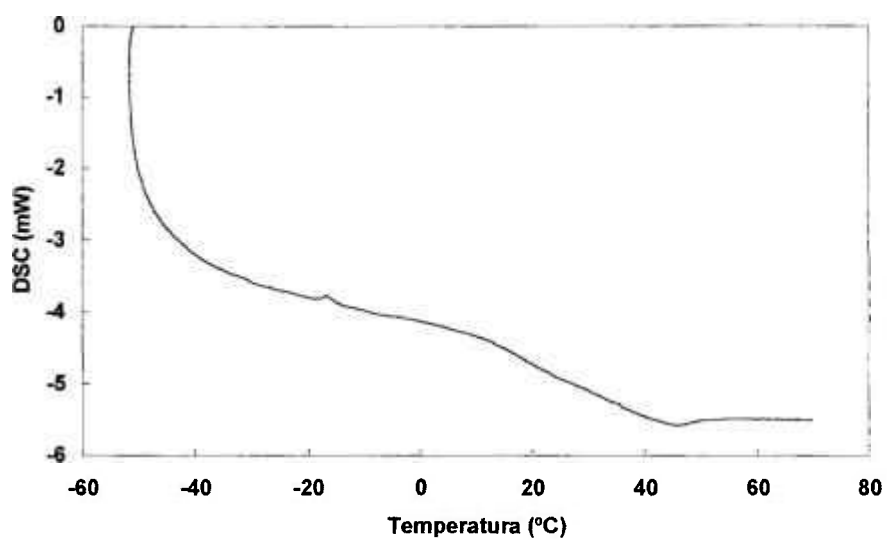


FIGURA 18 – Curva de DSC do PVAC obtido em emulsão

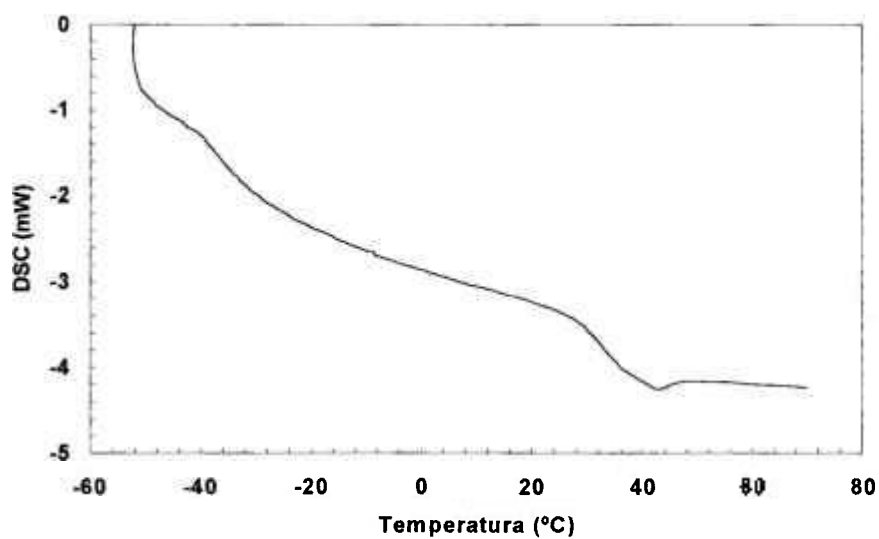


FIGURA 19 – Curva de DSC do PVAC obtido em solução de álcool 1:0,5

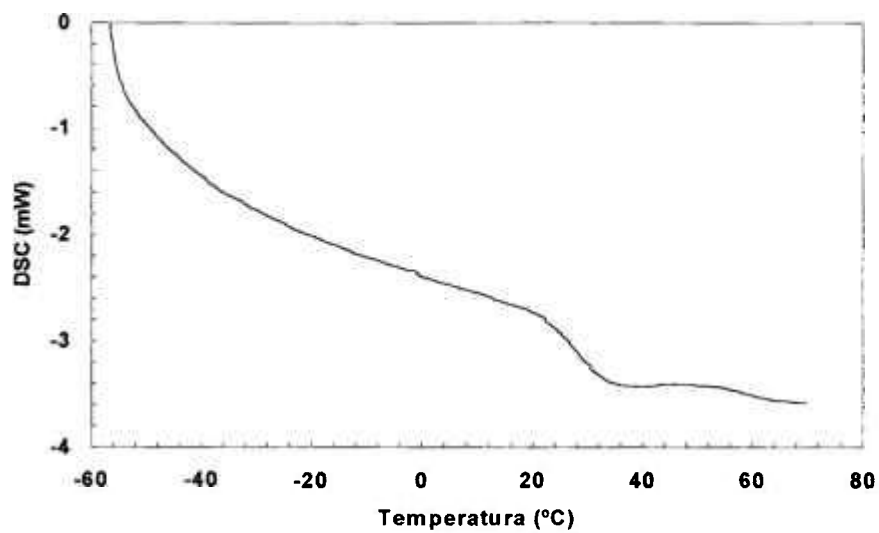


FIGURA 20 – Curva de DSC do PVAC obtido em solução de álcool 1:1

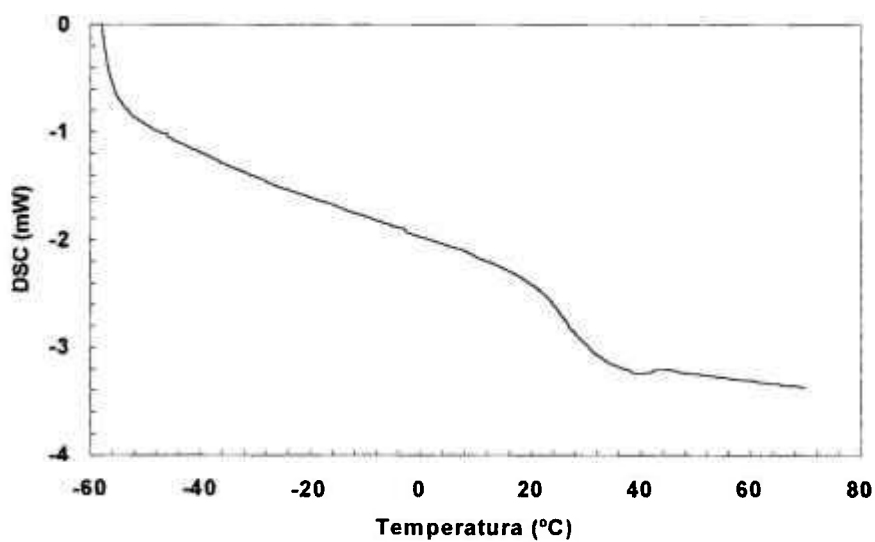


FIGURA 21 – Curva de DSC do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:0,5

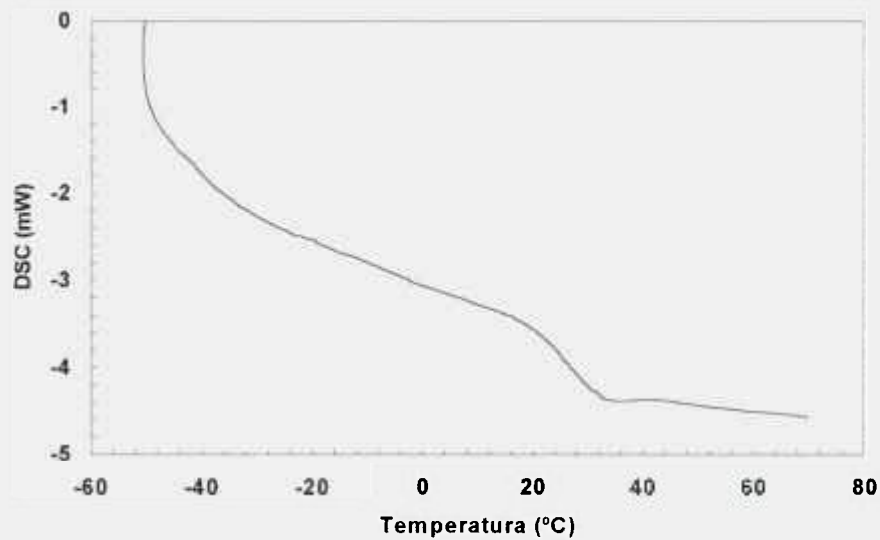


FIGURA 22 – Curva de DSC do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:1

Na Figura 23 apresenta-se os valores da transição vítrea (T_g) do poli(acetato de vinila) – PVAC, obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1.

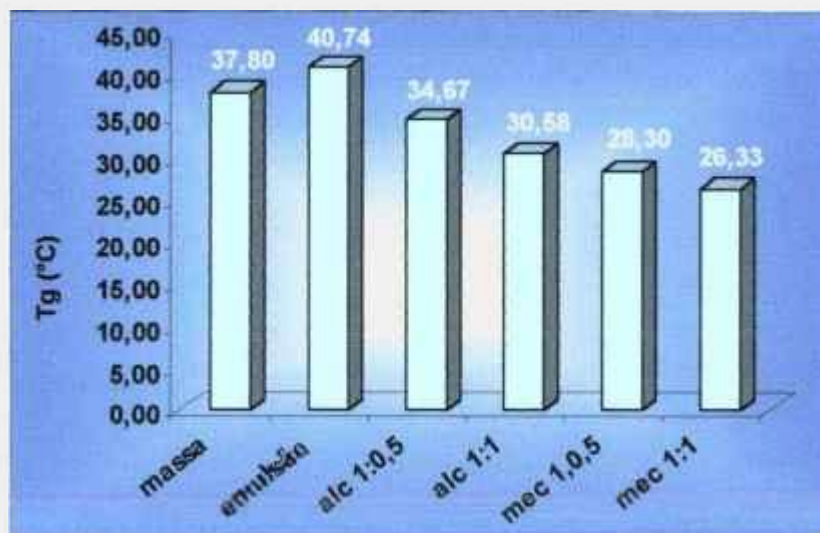


FIGURA 23 - Transição vítrea (T_g) do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma propriedade do PVAC fortemente dependente da massa molar⁽³³⁾.

Quanto maior for a massa molar, menor será o número relativo de terminais de cadeia, o volume livre entre as moléculas será menor, reduzindo-se, assim, a mobilidade de segmentos da cadeia polimérica; conseqüentemente, havendo um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g)⁽⁸⁷⁾.

Comparando as Figuras 16 e 23 observa-se que os valores da T_g do PVAC obtido em massa e em emulsão apresentam massa molar alta e conseqüentemente maiores valores para a T_g .

Para o PVAC obtido em solução, tanto em álcool como em metiletilcetona as massas molares são mais baixas e, portanto, os valores da T_g também.

A T_g apresenta uma tendência de aumentar com o aumento da massa molar, tornando-se constante a partir de um determinado valor. Na literatura⁽³³⁾ o valor apresentado para o PVAC varia de 28 a 31°C. Os valores encontrados neste trabalho podem estar diretamente relacionados com a radiação.

As duas principais reações que ocorrem durante as irradiações em sistemas poliméricos são a reticulação e a cisão. A cisão das cadeias poliméricas pode promover diminuição dos valores da T_g ; enquanto que a reticulação pode resultar em aumento nos valores da T_g ⁽⁸⁸⁾.

Os valores da T_g do PVAC obtido em massa e em emulsão estão muito acima dos valores encontrados na literatura, podendo ter ocorrido ramificações na cadeia, o que explicaria esses valores.

Já para o PVAC obtido em solução de metiletilcetona na proporção de 1:1 observa-se um valor menor do que o encontrado na literatura, podendo ter ocorrido a predominância da cisão sobre a reticulação da cadeia polimérica devido a dose de radiação na qual a polimerização foi realizada (63,72 kGy).

Cabe ressaltar que o valor encontrado na literatura se refere ao PVAC obtido por via química.

5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Nas Figuras de 24 a 29 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de PVAC obtidas em massa (Figura 24), em emulsão (Figura 25) e em soluções de álcool 1:0,5 (Figura 26), álcool 1:1 (Figura 27), metiletilcetona 1:0,5 (Figura 28) e metiletilcetona 1:1 (Figura 29).

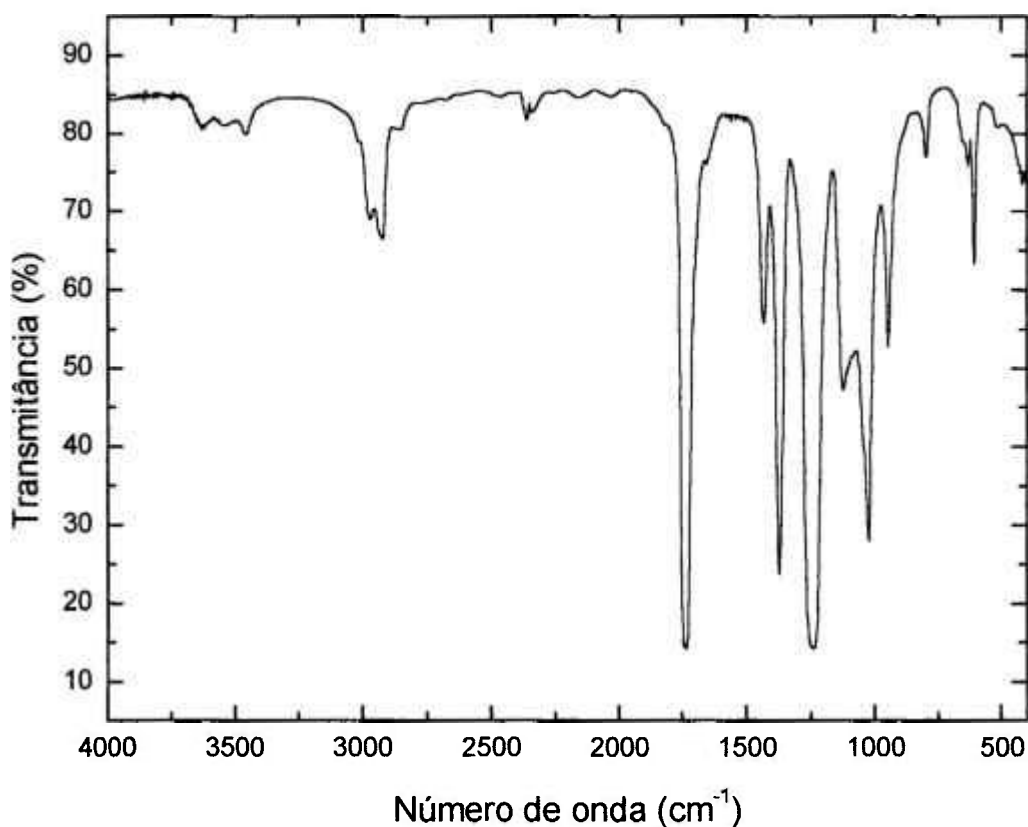


FIGURA 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em massa

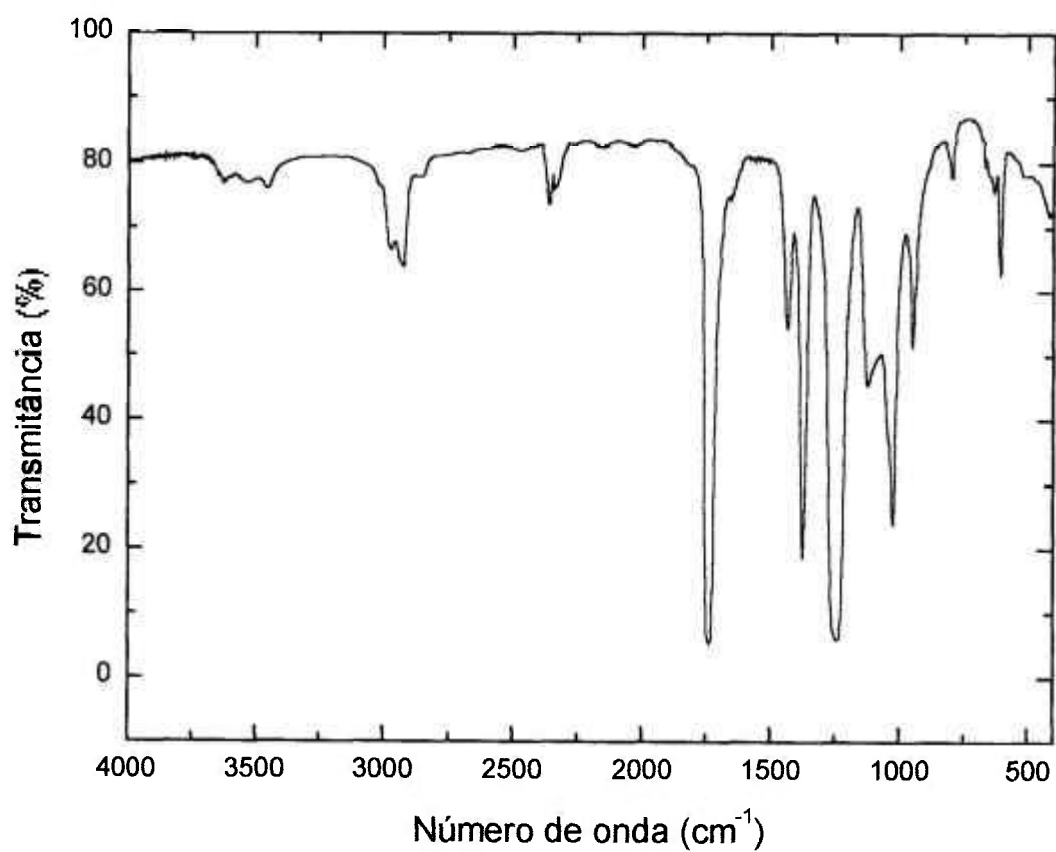


FIGURA 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em emulsão

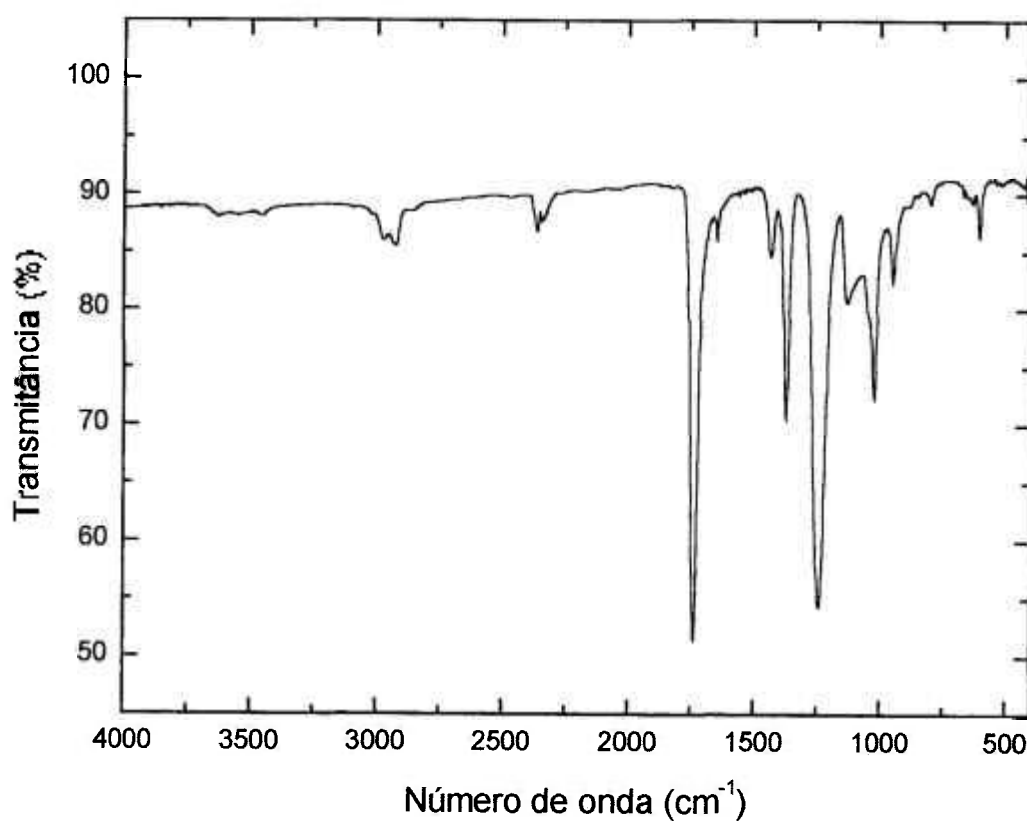


FIGURA 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de álcool 1:0,5

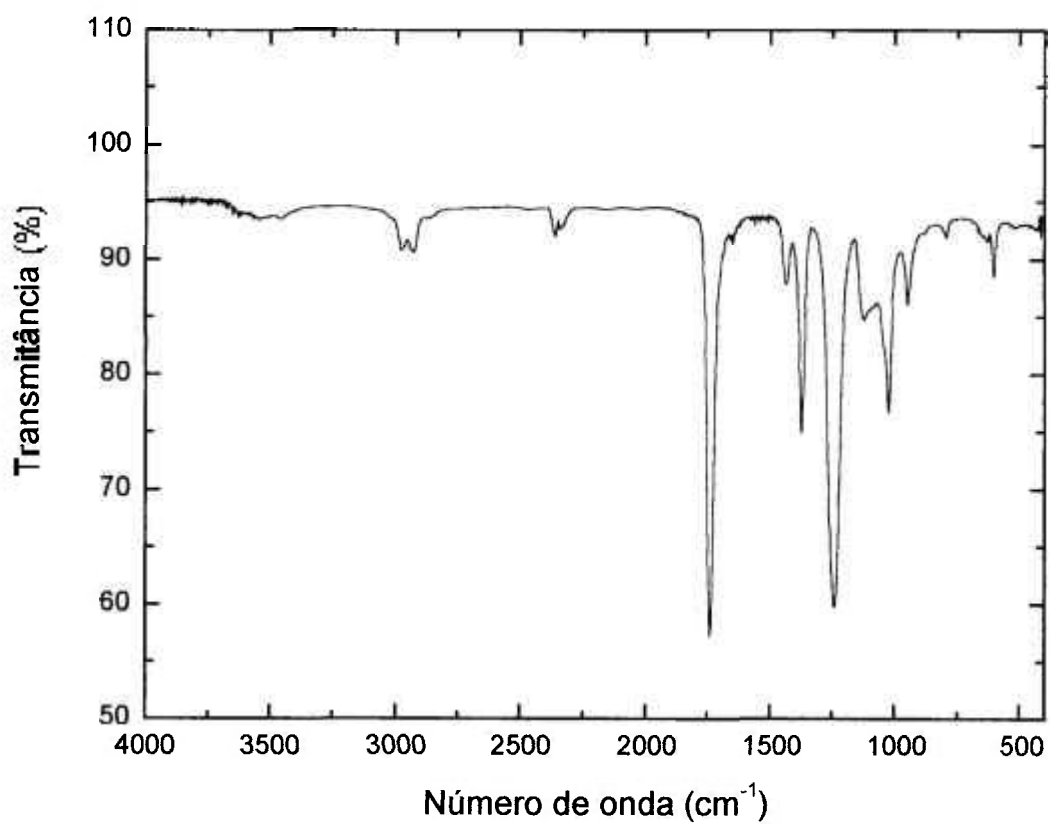


FIGURA 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de álcool 1:1

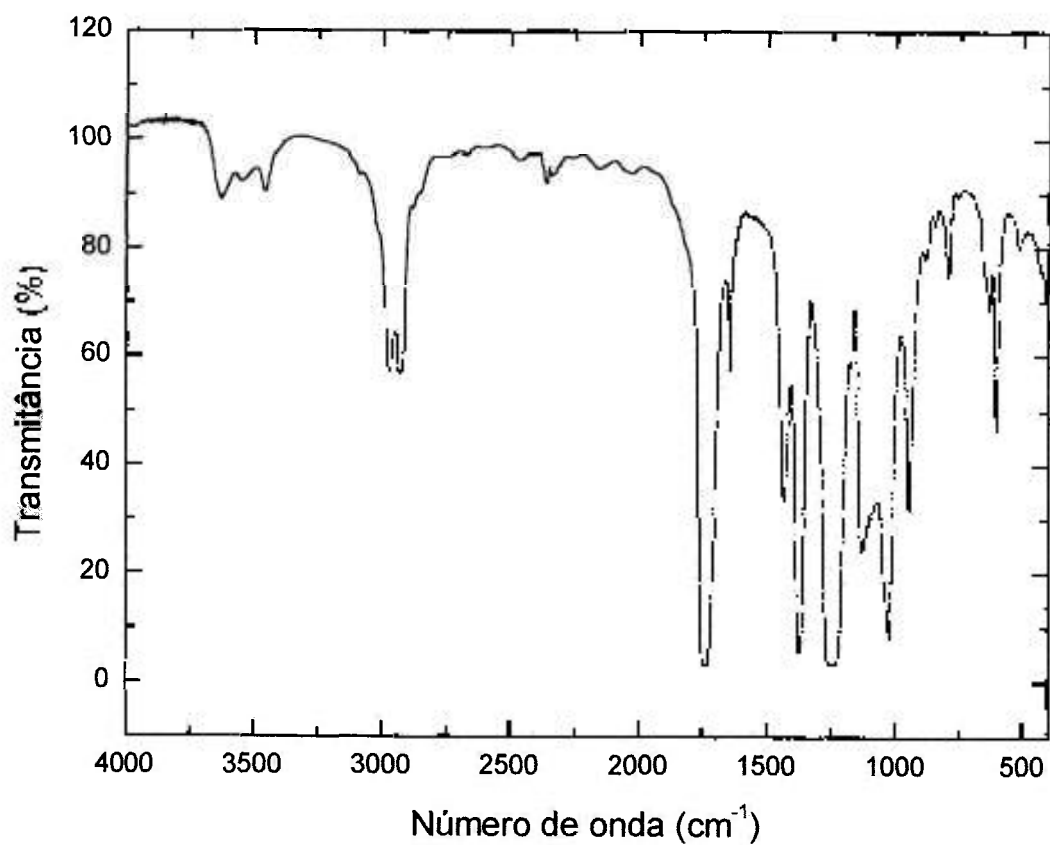


FIGURA 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:0,5

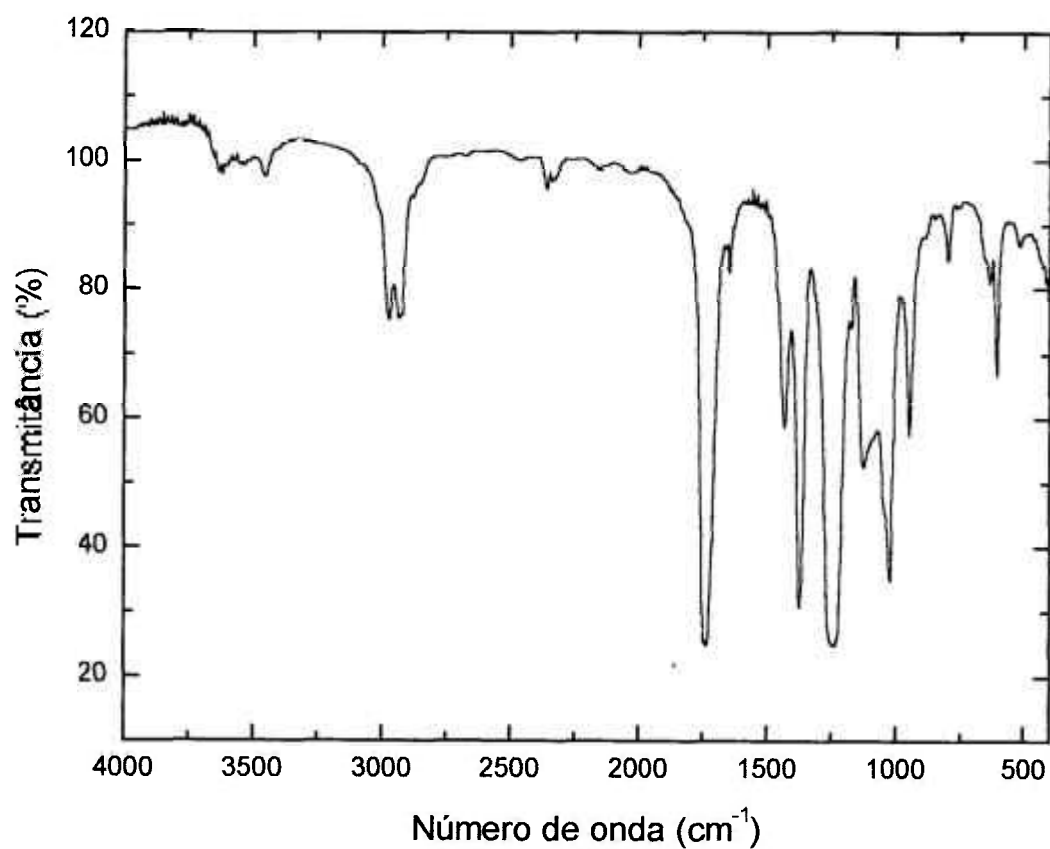


FIGURA 29 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC obtido em solução de metiletilcetona 1:1

Na Figura 30 é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC da literatura⁽⁸⁹⁾.

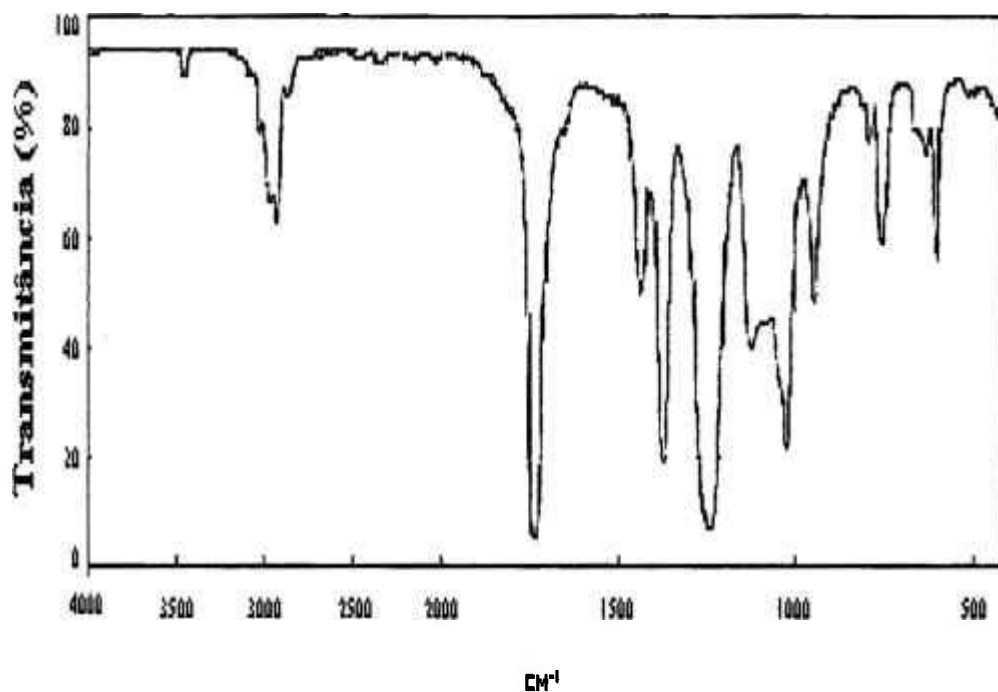


FIGURA 30 – Espectro de absorção na região do infravermelho do PVAC da literatura⁽⁸⁹⁾

Comparando-se os espectros das amostras do PVAC (Figuras 24 a 29) verifica-se que são coincidentes ao espectro D-7594K do PVAC de massa molar média apresentado na Figura 30⁽⁸⁹⁾.

A análise dos espectros IR do PVAC (Figuras 24 a 29), permitiu que se fizesse a atribuição das bandas características do polímero.

Os ésteres possuem duas bandas de absorção características que são bastante intensas e têm origem nas deformações axiais de $C = O$ que ocorre em 1740cm^{-1} e $C - O$ que ocorre em 1240cm^{-1} .

A vibração de deformação axial de $C = O$ ocorre em frequências mais altas (menores comprimentos de onda) do que a das cetonas normais.

As chamadas vibrações de deformação axial de C – O dos ésteres são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C – C (= O) – O e O – C – C, sendo a primeira mais importante. Estas bandas ocorrem entre 1300 e 1000cm⁻¹.

A banda C – C (= O) – O dos ésteres é muito intensa e é observada em 1240cm⁻¹. Esta banda é mais larga e mais forte do que a absorção de deformação axial de C = O.

A banda de O – C – C dos ésteres ocorre entre 1164 e 1031cm⁻¹.

A banda de absorção observada em 1375cm⁻¹ origina-se na deformação angular simétrica das ligações C – H do grupamento metila.

O grupamento vinila absorve próximo de 1416cm⁻¹ devido à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno terminal.

Os modos vibracionais mais característicos dos alquenos são as vibrações de deformação angular fora do plano de C – H que ocorrem entre 1000 e 650cm⁻¹.

A absorção correspondente à deformação axial de C – H de alcanos ocorre, geralmente, na região de 3000 a 2840cm⁻¹.

Observando-se estes espectros IR observa-se a formação de uma banda na região entre 3300 e 3600cm⁻¹, que pode ser atribuído à formação de grupos hidroxílicos, produtos decorrentes da oxidação do PVAC.

Na Tabela 3 apresenta-se os valores das principais bandas de absorção em diferentes números de onda e suas respectivas tentativas de atribuição para o PVAC.

TABELA 3 – Principais bandas de absorção em diferentes números de onda e suas respectivas tentativas de atribuição para o PVAC

Número de onda (cm ⁻¹)	Tentativa de atribuição
605	deformação angular fora do plano C – H
947	deformação angular fora do plano C – H
1022	deformação axial O – C – C
1126	deformação axial O – C – C
1239	deformação axial C – C (= O) – O
1373	deformação angular simétrica C – H
1433	deformação angular simétrica C – H
1736	deformação axial C = O
2927	deformação axial C – H

De acordo com esta análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho pode-se afirmar que os compostos obtidos resultantes das polimerizações do acetato de vinila em massa, emulsão, solução de álcool 1:0,5, solução de álcool 1:1, solução de metiletilcetona 1:0,5 e solução de metiletilcetona 1:1 realmente correspondem ao poli(acetato de vinila). Fato este já comprovado e publicado anteriormente para a polimerização do acetato de vinila em solução de álcool etílico e metiletilcetona utilizando a radiação⁽⁹⁰⁾.

5.5 Densidade

Na Tabela 4 apresenta-se os valores dos ensaios da densidade obtidos para o poli(acetato de vinila) - PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1.

TABELA 4 – Resultados dos ensaios de densidade do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Ensaio	massa (g/cm ³)	emulsão (g/cm ³)	álcool 1,05 (g/cm ³)	álcool 1:1 (g/cm ³)	mec 1:0,5 (g/cm ³)	mec 1:1 (g/cm ³)
1	1,12	0,86	1,08	1,08	1,11	1,20
2	1,09	0,92	1,10	1,06	1,13	1,18
3	1,10	0,87	1,07	1,05	1,14	1,23
4	1,08	0,89	1,06	1,06	1,14	1,22
5	1,11	0,91	1,09	1,10	1,13	1,22
Valor médio	1,10±0,01	0,89±0,02	1,08±0,01	1,07±0,02	1,13±0,01	1,21±0,02

A partir da Tabela 4, foi elaborado um diagrama de barras comparativas de densidade entre o PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1, ilustrado na Figura 31.

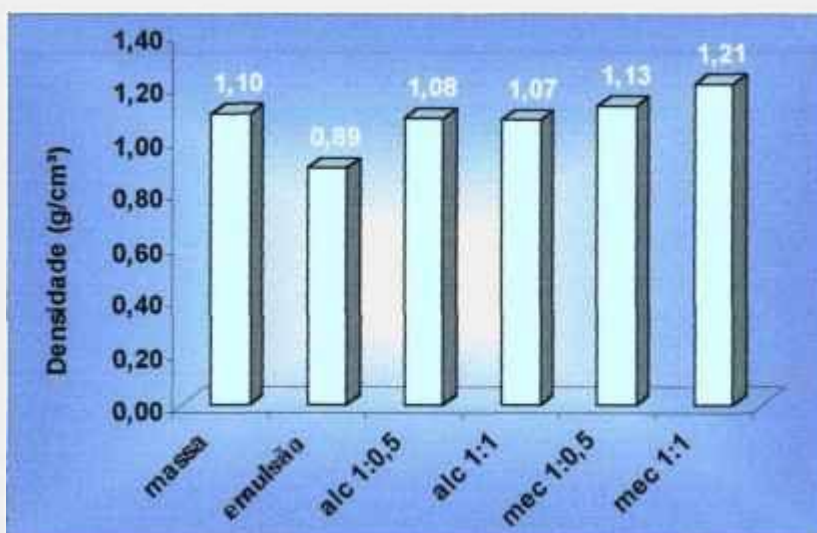


FIGURA 31 – Densidade do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Analisando-se os valores da Tabela 4 e o diagrama apresentado na Figura 31, observa-se que os valores obtidos para o PVAC obtido em massa, em álcool 1:0,5, em álcool 1:1, em metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1 apresentaram valores muito próximos ao encontrado na literatura⁽³³⁾, cujo valor é de $1,19\text{g/cm}^3$. Apenas o PVAC obtido em emulsão apresentou um valor mais baixo, devido provavelmente a formação de ramificações na cadeia.

5.6 Dureza

Na Tabela 5 apresenta-se os valores dos ensaios de dureza Shore D obtidos para o poli(acetato de vinila) - PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1.

TABELA 5 – Resultados dos ensaios de dureza Shore D do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Ensaio	massa	emulsão	álcool 1,05	álcool 1:1	mec 1:0,5	mec 1:1
1	63,0	63,0	75,0	76,0	76,0	64,0
2	64,0	63,0	78,0	75,0	78,0	64,0
3	65,0	65,0	77,0	75,0	75,0	65,0
4	65,0	64,0	78,0	74,0	78,0	64,0
5	63,0	65,0	77,0	75,0	78,0	63,0
Valor médio	64,0±1,0	64,0±1,0	77,0±1,2	75,0±0,7	77,0±1,4	65,0±0,7

A partir da Tabela 5, foi elaborado um diagrama de barras comparativas da dureza Shore D entre o PVAC obtido em massa, em emulsão, e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1, ilustrado na Figura 32.

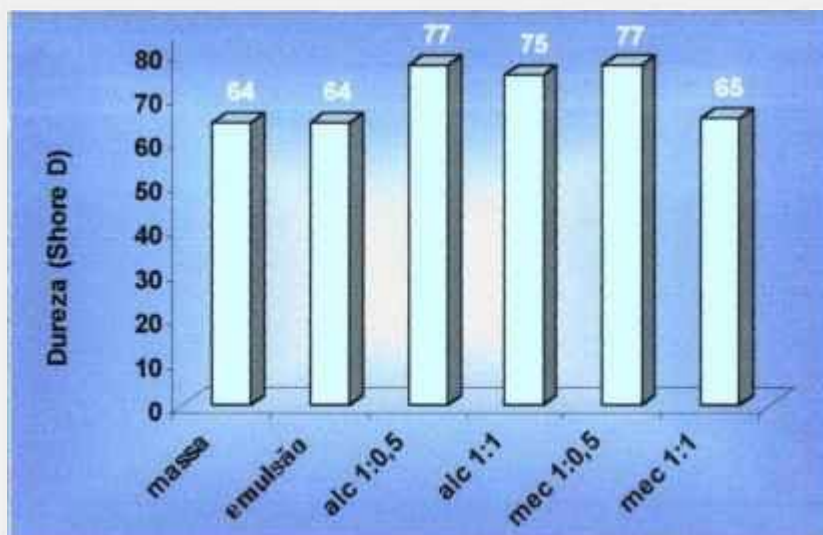


FIGURA 32 – Dureza do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Analisando-se os valores da Tabela 5 e o diagrama apresentado na Figura 32, observa-se que os valores encontrados para essa medida demonstraram que apesar de apresentarem valores próximos de dureza, foram menores do que os apresentados na literatura⁽¹³⁾, cujo valor varia de 80 a 85. Pode-se afirmar que o polímero obtido por radiação é menos resistente à penetração e ao risco.

5.7 Temperatura de amolecimento Vicat

Na Tabela 6 apresenta-se os valores dos ensaios da temperatura de amolecimento Vicat obtidos para o poli(acetato de vinila) - PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1.

TABELA 6 – Resultados dos ensaios da temperatura de amolecimento Vicat do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Ensaio	Massa (°C)	Emulsão (°C)	álcool 1,05 (°C)	álcool 1:1 (°C)	mec 1:0,5 (°C)	mec 1:1 (°C)
1	71,4	42,0	35,1	35,4	36,8	29,2
2	71,9	41,7	35,6	35,5	36,8	28,9
3	71,5	41,8	35,4	35,3	36,6	29,2
4	71,8	41,7	35,4	35,3	36,5	29,3
5	71,9	41,8	35,0	35,5	36,8	28,9
Valor médio	71,7±0,2	41,8±0,1	35,3±0,2	35,4±0,1	36,7±0,1	29,1±0,1

A partir da Tabela 6, foi elaborado um diagrama de barras comparativas da temperatura de amolecimento Vicat entre o PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1, ilustrado na Figura 33.

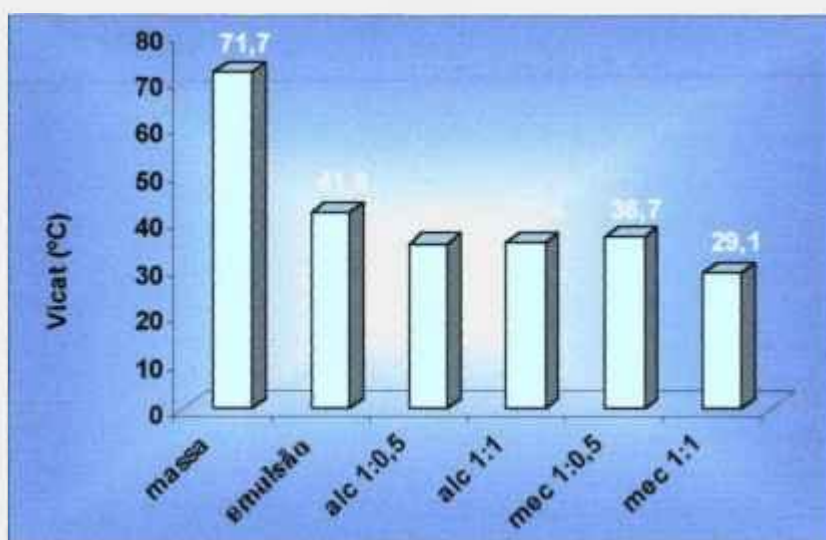


FIGURA 33 – Temperatura de amolecimento Vicat do PVAC obtido em massa, em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1

Analisando-se os valores da Tabela 6 e o diagrama apresentado na Figura 33, observa-se que todos os valores obtidos para o PVAC obtido em emulsão e em soluções de álcool 1:0,5, álcool 1:1, metiletilcetona 1:0,5 e metiletilcetona 1:1 praticamente se equivalem e estão de acordo com a literatura⁽¹³⁾, cujo valor varia de 35 a 50°C, com exceção do PVAC obtido em massa que apresentou um valor bem mais elevado. Seu alto valor se deve ao fato do polímero ser obtido sem nenhum solvente, o que afetaria o seu ponto de amolecimento.

6 CONCLUSÕES

- Verificou-se que o tempo necessário para alcançar a polimerização do PVAC em emulsão foi menor do que em massa e bem menor do que em solução.
- Os ensaios de GPC mostraram que nas polimerizações em solução os solventes agem como agentes de transferência de cadeia afetando a massa molar do polímero formado.
- Constatou-se que a Tg apresenta tendência em aumentar com o aumento da massa molar.
- Com relação à porcentagem de conversão, a polimerização por radiação não demonstrou ser tão eficiente quanto à polimerização por via química. Em contrapartida, mostrou ser mais eficiente quanto à obtenção de um polímero mais puro, o qual pode ser utilizado para aplicações nobres, tais como na área médica e indústrias alimentícias.
- De acordo com os resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e demais ensaios realizados pode-se afirmar que os polímeros obtidos em massa, emulsão e diferentes soluções, utilizando radiação ionizante, realmente correspondem ao poli(acetato de vinila).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novas polimerizações fixando-se a dose para avaliar os efeitos da radiação ionizante no polímero obtido;
- Utilizar outros solventes na polimerização em solução;
- Na polimerização em emulsão avaliar outros emulsificantes e proporções;
- Estudar a cinética da polimerização do acetato de vinila via radiação ionizante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHARLESBY, A. Radiation mechanics in polymers. In: GOULD, R.F. (Ed.). **Irradiation of polymers**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1967, Advances in Chemistry Series, n. 66, p. 1-21.
- 2 SCHNABEL, W. **Polymer degradation: principles and practical applications**. Wien: Hanser International, 1981.
- 3 IVANOV, V.S. Radiation-chemical transformations of polymers. In: IVANOV, V.S. **Radiation chemistry of polymers**. The Netherlands: VSP Utrecht, 1992. p. 123-139.
- 4 MILOSAVLJEVIC, B.H.; THOMAS, J.K. Effects of the degree of hydrolysis on radiation induced reactions in the poly(vinyl alcohol)-poly(vinyl acetate) system. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 62, n. 1, p. 3-10, 2001.
- 5 SANDLER, S.R.; KARO, W. **Polymer syntheses**. 2.ed. Boston: Academic, 1996, v. 3.
- 6 CHARLESBY, A. Past and future trends in polymer irradiation. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 37, n. 1, p. 5-10, 1991.
- 7 STANNETT, V.T. Radiation-induced emulsion polymerization. In: PIIRMA, I. (Ed.). **Emulsion polymerization**. New York, N.Y.: Academic, 1982. p. 415-450.
- 8 NUYKEN, O.; CRIVELLO, J. Polyvinyl ethers, esters and halogenides. In: KRICHELDORF, H.R. (Ed.). **Handbook of polymers syntheses – Part A**. New York, N.Y.: M. Dekker, 1992. p. 164-172.
- 9 DANIELS, W.E. Vinyl ester polymers. In: MARK, H.F. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2.ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1989. v. 17, p. 393-425.
- 10 LEONARD, E.C. Vinyl acetate. In: LEONARD, E.C. (Ed.). **Vinyl and diene monomers**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1970. v. 1, p. 263-328.

- 11 KLATTE, F. Polymerization of vinyl acetate. Germany – Patent, 1912 apud NUYKEN, O.; CRIVELLO, J. Polyvinyl ethers, esters and halogenides. In: KRICHELDORF, H.R. (Ed.). **Handbook of polymers syntheses – Part A**. New York, N.Y.: M. Dekker, 1992. p. 164-172.
- 12 RAVVE, A. **Principles of polymer chemistry**. New York, N.Y.: Plenum, 1995. cap. 5, common chain-growth polymers. p. 223-277.
- 13 GOWARIKER, V.R.; VISWANATHAN, N.V.; SREEDHAR, J. **Polymer science**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1986.
- 14 BRYDSON, J.A. **Plastics materials**. 6. ed. Oxford: Butterworth heinemann, 1995. cap. 14, poly(vinyl acetate) and its derivatives. p. 371-382.
- 15 LINDEMANN, M.K. Vinyl acetate polymers. In: MARK, H.F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1971. v. 15, p. 577-677.
- 16 SAUNDERS, K.J. **Organic polymer chemistry: an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1988. cap. 5, poly(vinyl acetate) and related polymers. P. 113-124.
- 17 CORDEIRO, C.F. Vinyl acetate polymers. In: KIRK-OTHMER (Ed.). **Encyclopedia of chemical technology**. 4. Ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1997, v. 24, p. 943-979.
- 18 FAZENDA, J.M.R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 2.ed. São Paulo, SP.: Abrafati, 1995, v. 1.
- 19 MANO, E.B. **Introdução a polímeros**. São Paulo, S.P.: E. Blücher, 1985.
- 20 EBDON, J.R.; EASTMOND, G.C. **New methods of polymer synthesis**. London: Blackie Academic, 1995, v. 2.
- 21 CHATTERJEE, A. Interaction of ionizing radiation with matter. In: FARHATAZIZ; RODGERS, M.A.J. (Ed.). **Radiation chemistry: principles and applications**. New York, N.Y.: VCH, 1987, p. 1-28.

- 22 SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. **An introduction to radiation chemistry**. 3.ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1990.
- 23 REMPP, P.; MERRIL, E.W. **Polymer synthesis**. 2.ed. Heidelberg e New York, N.Y.: Hüthig & Wepf, 1991. cap. 3, free radical chain polymerization. p. 65-91.
- 24 TABATA, Y. Fundamentals in radiation chemistry. **JETRO – Japan External Trade Organization**, 1981, p. 1-17.
- 25 CHARLESBY, A. **Atomic radiation and polymers**. Oxford: Pergamon, 1960.
- 26 CHAPIRO, A. Radiation induced polymerization. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 14, p. 101-116, 1979.
- 27 RINNO, H. Poly(vinyl esters). In: ELVERS, B. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5.ed. New York, N.Y.: VCH, v. A22, p. 471-481, 1993.
- 28 HANS-GEORG, E. **Macromolecules 2: synthesis, materials and technology**. 2.ed. New York, N.Y.: Plenum, 1984.
- 29 SZWARC, M. Living polymers: A tool in studies of ions and ion-pairs. **Science**, v. 170, n. 3953, p. 23-31, 1970.
- 30 HAYASHI, K. Polymerization. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 18, n. 1/2, p. 183-213, 1981.
- 31 BILLMEYER JUNIOR, F.W. **Textbook of polymer science**. 3.ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1984. cap. 3, radical chain (addition) polymerization. p. 49-81.
- 32 MUNK, P. **Introduction to macromolecular science**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1989.
- 33 DANIELS, W.E. Poly(vinyl acetate). In: BEVER, M.B. (Ed.). **Encyclopedia of materials science and engineering**. Oxford: Pergamon, v. 5, p. 3807-3809, 1986.
- 34 DOTSON, N.A.; GALVÁN, R.; LAURENCE, R.L.; TIRRELL, M. **Polymerization process modeling**. New York, N.Y.: VCH, 1996.

- 35 GRAESSLEY, W.W. Polyvinyl acetate. In: DOLE, M. (Ed.). **The radiation chemistry of macromolecules**. New York, N.Y.: Academic, 1973. v. 2. p. 47-55.
- 36 CHALLA, G. **Polymer chemistry: an introduction**. New York, N.Y.: E. Horwood, 1993. cap. 8, polymerization techniques. p. 96-105.
- 37 ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 3.ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1991. cap. 3, radical chain polymerization. p. 198-310.
- 38 CAMPBELL, I.M. **Introduction to synthetic polymers**. Oxford: Oxford University, 1994. cap. 6, addition polymerization via free radicals. p. 105-127.
- 39 FRIED, J.R. **Polymer science and technology**. New Jersey: Prentice Hall, 1995.
- 40 YOUNG, R.J.; LOVELL, P.A. **Introduction to polymers**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1991.
- 41 NICHOLSON, J.W. **The chemistry of polymers**. Cambridge, Engl.: The Royal Society of Chemistry, 1991.
- 42 GILBERT, R.G. **Emulsion polymerization: a mechanistic approach**. London: Academic, 1995.
- 43 URQUIOLA, M.B.; DIMONE, V.L.; SUDOL, E.D.; EL-AASSER, M.S. Emulsion polymerization of vinyl acetate using a polymerizable surfactant. I – Kinetic studies. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 30, p. 2619-2629, 1992.
- 44 AYOUB, M.M.H.; NASR, H.E.; ROZIK, N.N. Effect of polyoxyethylene emulsifier composition on the course of emulsion polymerization of vinyl acetate. **Polym. Internat.**, v. 44, p. 413-420, 1997.
- 45 BATAILLE, P.; DALPÉ, J.F.; DUBUC, F.; LAMOUREUX, L. The effect of agitation on the conversion of vinyl acetate emulsion polymerization. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 39, p. 1815-1820, 1990.
- 46 O'DONNELL, J.H.; SANGSTER, D.F. **Principles of radiation chemistry**. London: E. Arnold, 1970.

- 47 REICHMANIS, E.; FRANK, C.W.; O'DONNELL, J.H.; HILL, D.J.T. Radiation effects on polymeric materials: a brief overview. In: REICHMANIS, E. (Ed.). **Irradiation of polymeric materials: processes, mechanisms and applications**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1993, Symposium Series n. 527, p. 1-8.
- 48 CHAPIRO, A. Radiation-induced reactions. In: MARK, H.F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York, N.Y.: J. Wiley, v. 11, p. 702-760, 1971.
- 49 HUGHES, G. **Radiation chemistry**. In: ATKINS, P.W.; HOLKER, J.S.E.; HOLLIDAY, A.K. (Ed.). Oxford chemistry series. Oxford: Clarendon, 1973.
- 50 EVANS, R.D. **The atomic nucleus**. Malabar, Flórida: R. E. Krieger, 1985.
- 51 MEREDITH, W.J. X and gamma rays – their interaction with matter and measurement. In: ETTER, L.E. (Ed.). **The science of ionizing radiation**. Springfield, IL.: C. C. Thomas, 1965. p. 103-132.
- 52 CLOUGH, R. Radiation-resistant polymers. In: MARK, H.F. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York, N.Y.: J. Wiley, v.13, p. 667-708, 1988.
- 53 CHAPIRO, A. Chemical nature of the reactive species produced in polymers by ionizing radiations. In: GOULD, R.F. (Ed.). **Irradiation of polymers**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1967, Advances in Chemistry Series, n. 66, p. 22-30.
- 54 CHARLESBY, A. Radiation effects on polymers. In: CORISH, P.J. (Ed.). **Concise encyclopedia of polymer processing & applications**. Oxford: Pergamon, 1992, p. 581-588.
- 55 HENLEY, E.J.; CHONG, G. Gamma radiation induced solution polymerization of ethylene. **J. Polym. Sci.**, v. 57, p. 867-879, 1962.
- 56 YIGIT, F.; GÜVEN, O. A kinetic investigation of radiation induced bulk polymerization of acrylic acid. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 33, n. 2, p. 97-101, 1989.
- 57 WOODS, R.J.; PIKAEV, A.K. **Applied radiation chemistry: radiation processing**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1994. cap. 8, polymerization. p. 272-332.

- 58 BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 25, p. 371-401, 2000.
- 59 CHARLESBY, A. Radiation chemistry of polymers. In: FARHATAZIZ; RODGERS, M.A.J. (Ed.). **Radiation chemistry: principles and applications**. New York, N.Y.: VCH, 1987, p. 451-475.
- 60 BALLANTINE, D.S. Gamma-ray-initiated polymerization of styrene. Brookhaven National Laboratory, BNL-294, New York, 1954 apud STANNETT, V.T. Radiation-induced emulsion polymerization. In: PIIRMA, I. (Ed.). **Emulsion polymerization**. New York, N.Y.: Academic, 1982. p. 415-450.
- 61 SHEIKH, N.; TAROMI, F.A. A study on the characteristics of PVAc & PAA prepared by radiation polymerization. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 46, n. 4/6, p. 879-883, 1995.
- 62 HAYASHI, K. Radiation-induced polymerization at high dose rate. I – Isobutyl vinyl ether in bulk. **J. Polym. Sci., Polym. Chem.**, v. 18, p. 179-189, 1980.
- 63 PANARIN, E.F.; USHAKOVA, V.N.; LELIUKH, A.I.; KIRUKHIN, D.P.; MUNIKHES, V.M. Radiation-induced polymerization of n-vinylpyrrolidone in bulk, in aqueous and alcohol solutions. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 43, n. 5, p. 509-513, 1994.
- 64 PANAJKAR, M.S.; RAO, K.N. Effect of solvents in radiation induced polymerization of vinylidene chloride. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 21, n. 5, p. 419-424, 1983.
- 65 JIAN, Z.; ZHI-PING, Z.; SHANG-KANG, Y. Study of gamma-ray radiation induced polymerization of butadiene in ethanol. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 36, n. 3, p. 393-397, 1990.
- 66 CHALLA, R.R.; DREW, J.H.; STANNETT, V.T.; STAHEL, E.P. Radiation-induced emulsion polymerization of vinyl acetate in a pilot plant reactor. I – Recycle flow reactor. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 30, p. 4261-4271, 1985.
- 67 ZHICHENG, Z.; MANWEI, Z. Industrialization of radiation-induced emulsion polymerization: technological process and its advantages. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 42, n. 1/3, p. 175-178, 1993.

- 68 LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, R.J.: e-papers, 2001.
- 69 STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction**. 2.ed. New York, N.Y.: Oxford University, 1990. cap. 6, free radical vinyl polymerization. p. 189-231.
- 70 CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. **The structure and properties of polymeric materials**. London: Institute of Materials, 1993. cap. 1, the nature of polymeric materials. p. 1-28.
- 71 ROSEN, S.L. **Fundamental principles of polymeric materials**. 2.ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1993.
- 72 HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis principles, applications and problems**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
- 73 BROWN, M.E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. London: Chapman & Hall, 1988. cap. 4, differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). p. 23-49.
- 74 SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro, R.J.: T.C., 2000.
- 75 MURADIAN, J. **Espectroscopia no infravermelho**. São Paulo, S.P.: Universidade de São Paulo, 1993.
- 76 LOPES, J.C.D. **Espectroscopia no infravermelho**. São Paulo, S.P.: Universidade de São Paulo, 1993.
- 77 WILLARD, H.H.; MERRIT, L.L.; DEAN, J.A. **Análise instrumental**. 2.ed. Lisboa: Fundação C. Gulbenkian, 1979.
- 78 SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. New York, N.Y.: CRC, 1996.
- 79 ROSSI, A.R. O desempenho de espécies minerais em promover características de reforço termoplástico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1., 05-07 novembro, 1991, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABPol, 1991, p. 454-459.

- 80 SHAH, V. **Handbook of plastics testing technology**. New York, N.Y.: J. Wiley, 1984.
- 81 MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo, S.P.: E. Blücher, 1991. cap. 2, propriedades que caracterizam os materiais. p. 7-45.
- 82 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method of test for molecular weight averages and molecular weight distribution by liquid exclusion chromatography (gel permeation chromatography – GPC)**. United States: ASTM, 1991. (D 3536).
- 83 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method of test for transition temperatures of polymers by thermal analysis**. United States: ASTM, 2000. (D 3418).
- 84 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method of test for specific gravity (relative density) and density of plastics by displacement**. United States: ASTM, 2000. (D 792).
- 85 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method of test for rubber property – durometer hardness**. United States: ASTM, 2000. (D 2240).
- 86 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method of test for vicat softening temperature of plastics**. United States: ASTM, 2000. (D 1525).
- 87 KEATING, M.Y. High glass transitions of high-performance thermoplastics. **Thermochim. Acta**, v. 319, p. 201-211, 1998.
- 88 CAMPA, J.G. Aplicaciones de la calorimetria diferencial de barrido a polimeros amorfos. In: SEMINÁRIO DE POLÍMEROS Y NUEVOS MATERIALES, 22-23 de janeiro, 1992, Madrid. **Anais...** Madrid, 1992, p. 114-119.
- 89 SADTLER STANDARD SPECTRA – PHILADELPHIA: **Sadtler Research Laboratories**, Poly(vinyl acetate) D-7594 K, 1981.
- 90 MESQUITA, A.C.; MORI, M.N.; VIEIRA, J.M.; ANDRADE E SILVA, L.G. Vinyl acetate polymerization by ionizing radiation. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63, p. 465-468, 2002.