

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DO ESTIRENO PARA A FORMAÇÃO DE NANOCÁPSULAS

Claudia A. Capeletto^{1*}, Éliton Fontana¹, Cristiane Costa², Pedro H. H. Araújo², Claudia Sayer²

1 - Universidade Federal do Paraná – UFPR – PR, claudia.capeletto@ufpr.br

2 - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – SC

Resumo – Este trabalho apresenta a ampliação de um modelo matemático para o estudo da cinética e da MWD em sistemas de polimerização em miniemulsão para formação de nanocápsulas. O modelo, desenvolvido previamente para fornecer a MWD completa de nanopartículas homogêneas, foi adaptado para simular a implicação da separação de fases sobre os efeitos difusionais na fase orgânica a partir da alteração das frações volumétricas do polímero e do coestabilizador. O modelo final foi validado com dados experimentais de cinética e MWD de polimerizações do estireno com diferentes quantidades de iniciador e coestabilizador, e foi utilizado para investigar o efeito da concentração de coestabilizador e do D_p sobre a cinética e a massa molar. Para nanocápsulas com tamanho e relação iniciador/monômero iguais, a variação da quantidade de coestabilizador não provocou mudanças drástica no regime cinético, não afetando expressivamente a massa molar. Já o aumento do D_p afetou significativamente a cinética e a massa molar devido a passagem do regime cinético de “zero-one” para “pseudo-bulk/bulk”.

Palavras-chave: Polimerização em miniemulsão. Estireno. Nanocápsulas. Cinética. Distribuição de massa molar.

Introdução

O surgimento e aperfeiçoamento de novos materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia ganhou muita notoriedade na última década. Neste contexto, estudos envolvendo a aplicação de nanocápsulas poliméricas (NCs) se destacam nas áreas de biotecnologia, biomedicina, veterinária, têxtil, entre outras. Em geral, as NCs são obtidas quando um líquido é encapsulado por uma casca polimérica e permanece no interior da mesma por determinado período, como em sistemas de liberação controlada de compostos ativos e fragrâncias ou sistemas de regulação térmica mediante mudança de fase. Várias técnicas já foram reportadas visando à formação de NCs, incluindo a polimerização em miniemulsão [1–5].

Tipicamente, as miniemulsões (diretas) são dispersões aquosas relativamente estáveis obtidas a partir de um sistema contendo água, monômeros, iniciador, surfactante e coestabilizador. Seu preparo envolve a homogeneização severa da emulsão formada a partir das fases aquosa (normalmente água e surfactante) e orgânica (monômeros e coestabilizador), resultando na dispersão da fase orgânica em gotas com diâmetro entre 50 e 500 nm. A estabilidade contra coalescência e difusão molecular (efeito Ostwald ripening) é proporcionada pelos surfactante e coestabilizador, respectivamente. Devido ao tamanho submicrométrico das gotas de monômeros e à ausência de micelas, a nucleação das partículas ocorre principalmente pelo mecanismo de nucleação das gotas de monômero. Assim, a predominância do mecanismo de nucleação das gotas oferece vantagens na encapsulação de compostos hidrofóbicos, uma vez que torna a transferência de massa entre as fases desnecessárias [6–8].

A formação de NCs via polimerização em miniemulsão depende da segregação de fases no interior da partícula como resultado da relação entre a termodinâmica e a cinética do sistema. Inicialmente, a fase orgânica (monômero – coestabilizador – polímero) que compõem as gotas/partículas é homogênea, contudo, o avanço da conversão promove o aumento da incompatibilidade entre polímero e coestabilizador, resultando na nucleação de clusters de coestabilizador na matriz polimérica. Com o progresso da reação, a tensão na interface polímero – coestabilizador aumenta (devido ao aumento na relação polímero/monômero) e a segregação de fases é intensificada para diminuir a energia livre do sistema, podendo resultar em uma casca rica em polímero e um núcleo rico em coestabilizador [9–11].

Portanto, considerando o crescente empenho no desenvolvimento das NCs e o interesse contínuo no desenvolvimento e melhora de modelos matemáticos capazes de prever a cinética de

polimerização e aspectos da arquitetura molecular de polímeros, este trabalho apresenta a ampliação do modelo matemático para a polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis, previamente desenvolvido pelos autores para representar nanopartículas homogêneas [12]. Adicionalmente, também são apresentadas a validação das novas considerações a partir de dados experimentais para polimerização em miniemulsão de estireno (STY) com o iniciador peróxido de benzoila (BPO) e com o coestabilizador n-hexadecano (HD); e a investigação do efeito da concentração de coestabilizador e do diâmetro de partícula (D_p) sobre a cinética e a massa molar na polimerização em miniemulsão para a formação de NCs.

Modelagem Matemática

O modelo prévio descreve a cinética de reação e a distribuição da massa molar (*molecular weight distribution* – MWD) completa de polimerizações em miniemulsão via radicais livres com iniciadores organossolúveis para formação de nanopartículas homogêneas (sistemas com até 10,0 wt% de coestabilizador em relação à fase orgânica). Para tanto, o modelo combina as equações de balanços de matéria para monômero, iniciador e radicais em fase aquosa com três tipos de balanços populacionais, sendo eles: *i*) para partículas com diferentes números de radicais por partícula, *ii*) para os radicais com diferentes comprimentos e *iii*) para as cadeias inativas com diferentes comprimentos. O balanço populacional de partículas é baseado no modelo de fluxo de radicais proposto por Autran et al. [13] e cada população de partículas tem seu próprio balanço populacional de radicais, de modo que o efeito de compartimentalização é levado em conta no cálculo da MWD.

Para a formação de nanopartículas homogêneas, o modelo prévio considera que o coestabilizador permanece homogeneamente distribuído na nanopartícula ao longo de toda reação, não representando portanto, sistemas com altas quantidades de coestabilizador ou outros componentes que induzam à separação de fases no interior das partículas. A principal consequência da negligência da separação de fases no modelo consiste em ter grandes quantidades de coestabilizador atuando como agente plastificante do polímero, levando à estimativas equivocadas dos efeitos difusivos (efeito gel e efeito vítreo) e, por conseguinte, da cinética e da MWD.

Os efeitos difusivos representam a redução de mobilidade das moléculas na fase orgânica devido ao aumento progressivo da viscosidade causado pelo aumento da relação polímero/monômero. Assim, o efeito gel ($0 \leq g_t \leq 1$) representa a diminuição de mobilidade de moléculas maiores, como cadeias inativas e radicais em crescimento, e afeta especialmente as reações de terminação ($k_t = g_t \cdot k_t^0$). Já o efeito vítreo ($0 \leq g_p \leq 1$) representa a diminuição de mobilidade de moléculas menores, como monômeros, e diminui as reações de propagação ($k_p = g_p \cdot k_p^0$) e transferência de cadeia para o monômero ($k_{tr} = g_p \cdot k_{tr}^0$). No modelo matemático, esses efeitos são representados por correlações baseadas (explícita ou implicitamente) no volume livre da fase orgânica, definido como:

$$V_f = [0.025 + 0.00048(T - T_{g_P})]\varphi_P + [0.025 + 0.001(T - T_{g_M})]\varphi_M + [0.025 + 0.001(T - T_{m_C})]\varphi_C \quad (1)$$

Onde φ_P , φ_M e φ_C são, respectivamente, as frações volumétricas de polímero, monômero e coestabilizador. T é a temperatura do sistema, T_{m_C} é a temperatura de fusão do coestabilizador e T_{g_P} e T_{g_M} são, respectivamente, as temperaturas de transição vítrea do polímero e do monômero.

Para o estireno, utilizou-se a correlação para efeito gel de Hui e Hamielec [14] e a correlação para efeito vítreo de Marten e Hamielec [15]:

$$g_p = 1, \quad \text{se } V_f \geq 0.01 \quad (2)$$

$$g_p = \exp\left(100 - \frac{1}{V_f}\right), \quad \text{se } V_f < 0.01 \quad (3)$$

$$g_t = \exp[-2(bX_g + cX_g^2 + dX_g^3)] \quad (4)$$

Onde:

$$b = 2.57 - 5.05 \times 10^{-3}T, \quad c = 9.56 - 1.76 \times 10^{-2}T \quad \text{e} \quad d = -3.03 + 7.85 \times 10^{-3}T \quad (5)$$

$$X_g = X(1 - \varphi_c) \quad (6)$$

com X representando a conversão do monômero.

Finalmente, para simular a influência da separação de fases sobre os efeitos difusionais, alterou-se as frações volumétricas do polímero e do coestabilizador de modo a representar o surgimento de uma fase rica em polímero (a casca, indicada pelo índice c) e de uma fase rica em coestabilizador (o núcleo, indicado pelo índice n) ao longo da reação. Para tanto, considera-se que em um determinado valor de conversão X_a , ocorre a nucleação da fase de coestabilizador na até então homogênea mistura coestabilizador – monômero – polímero. À medida que a conversão aumenta a partir de X_a , o coestabilizador remanescente na casca migra para o núcleo da partícula até um valor de conversão X_b , quando $\varphi_c^c = 0$. Assim, a partir da nucleação da fase de coestabilizador até o fim da reação, a polimerização é considerada apenas na casca, ou seja, as reações na fase orgânica estão sujeitas aos efeitos difusionais da casca polimérica. Essas mudanças são representadas na Figura 1 e são inseridas no modelo (a partir da conversão X_a) através da substituição de φ_p e φ_c nas Eq. (1) e Eq. (6) pelas seguintes frações:

$$\varphi_c^c = \varphi_c \frac{(X_b - X)}{(X_b - X_a)}, \quad \text{se } X_a \leq X \leq X_b \quad (7)$$

$$\varphi_c^c = 0, \quad \text{se } X > X_b \quad (8)$$

$$\varphi_p^c = 1 - \varphi_M^c - \varphi_c^c, \quad \text{se } X \geq X_a \quad (9)$$

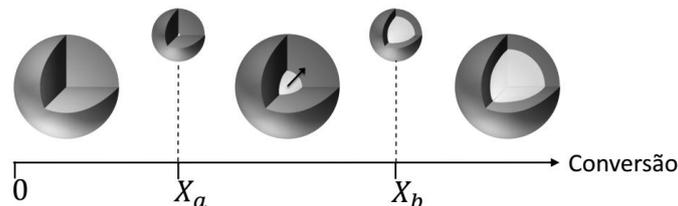


Figura 1 – Esquema da evolução da segregação de fases no interior da partícula polimérica.

Adicionalmente, considerou-se que o monômero e o iniciador ficam igualmente distribuídos ao longo da casca e do núcleo da partícula (i.e. $\varphi_M^c = \varphi_M^n = \varphi_M$), e não há polímero na fase rica em coestabilizador durante a reação (i.e. $\varphi_p^n = 0$). Vale mencionar que esta aproximação é semi-empírica, com valores de X_a e X_b estimados a partir de dados experimentais para sistemas monômero – coestabilizador – temperatura específicos.

Resultados e Discussão

Validação do Modelo Matemático para Formação de Nanocápsulas

A fim de verificar as aproximações propostas e determinar os valores de X_a e X_b para sistemas com mais de 20 wt% de coestabilizador saturado, três condições foram testadas na comparação com os dados experimentais, conforme mostra a Tabela 1. Todos os demais parâmetros e coeficientes cinéticos foram mantidos iguais aos utilizados no trabalho anterior [12]. Os dados experimentais de conversão e MWD utilizados são de duas polimerizações em miniemulsão de STY

com diferentes quantidades de HD (detalhes das reações na Tabela 2). A comparação entre os resultados experimentais e simulados é apresentada na Figura 2.

Tabela 1 – Condições testadas nas simulações para validação do modelo matemático.

Condições	Fração volumétrica “corrigida” nas Equações (1) e (6)	
	φ_C	φ_P
C1 ^{a)}	-	-
C2 ^{b)}	$\varphi_C^c = 0, \quad \text{se } X \geq X_a$	Equação (9)
C3 ^{b)}	Equações (7) e (8)	Equação (9)

^{a)} modelo matemático conforme apresentado originalmente [12]; ^{b)} $X_a = 0,7$ e $X_b = 1,0$.

Tabela 2 – Dados experimentais usados nas simulações para validação do modelo matemático.

Reação ^{a)}	Coabilizador: HD ^{b)}	Iniciador: BPO ^{c)}	D_p (nm)	Fonte
STY-01	33.3 wt%	1.0 mol%	160	[16]
STY-02	50.0 wt%	2.0 mol%	165	[17]

^{a)} realizada a 80 °C; ^{b)} em relação à fase orgânica; ^{c)} em relação ao monômero.

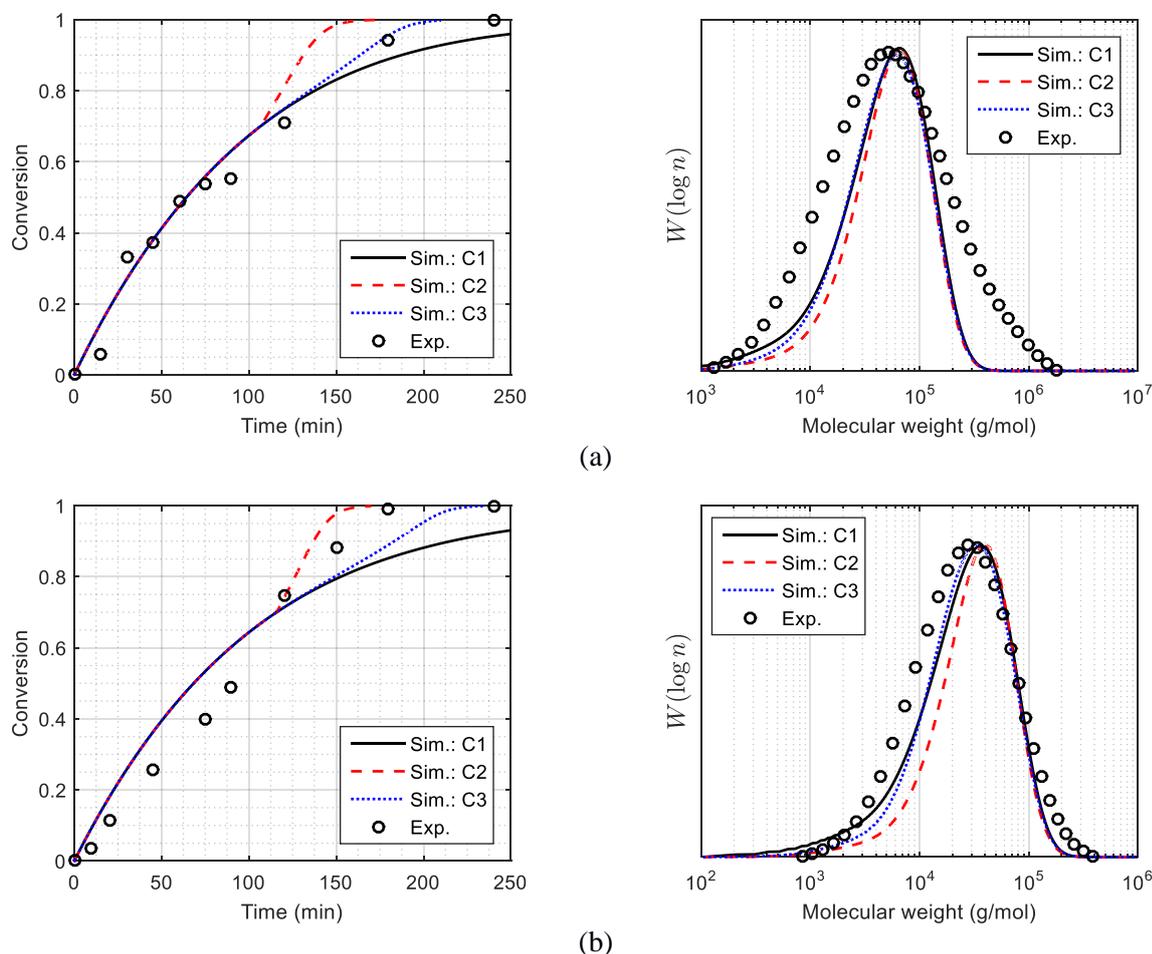


Figura 2 – Comparação entre as curvas cinéticas e as MWDs experimentais (pontos) e simuladas (linhas) para as reações STY-01 (a) e STY-02 (b).

Os resultados obtidos mostram claramente que o modelo conforme usado para nanopartículas homogêneas (C1) não representa adequadamente os dados experimentais, visto que as curvas de conversão (linha contínua) indicam a ausência de efeito gel significativo enquanto que os dados experimentais indicam a presença. Como consequência, as MWDs (especialmente a da reação STY-02, Figura 2 (b)) apresentam uma calda mais expressiva (em relação à C2 e C3) no sentido das cadeias menores.

Quando o volume livre da fase orgânica é “corrigido” pela alteração das frações φ_P^c e φ_C^c (C2 e C3), o efeito gel é melhor representado. Porém, com as condições C2, as curvas de conversão apresentam uma descontinuidade, visto que φ_C^c é bruscamente definido como zero quando a conversão atinge 70 %, e as MWDs ficam mais estreita, com a diminuição da quantidade de cadeias menores devido ao efeito gel mais intenso. De modo geral, os dados experimentais foram melhor representados pelas condições C3, onde a partir de 70 % de conversão tem-se o início da segregação de fases representada pela diminuição gradual (em forma de rampa) de φ_C^c . Portanto, as simulações na sequência foram realizadas usando as considerações C3.

Simulações

O modelo validado foi utilizado para investigar a influência da relação HD/STY sobre a velocidade de reação e a massa molar de polimerizações em miniemulsão do estireno. Para isso, foram realizadas simulações considerando diferentes quantidades de HD em relação à fase orgânica, 1,0 mol% de BPO em relação ao STY, tamanho de partícula de 150 nm e temperatura de reação de 80 °C. Os resultados de conversão, número médio de radicais por partículas (\bar{n}) e massa molar são apresentados na Figura 3.

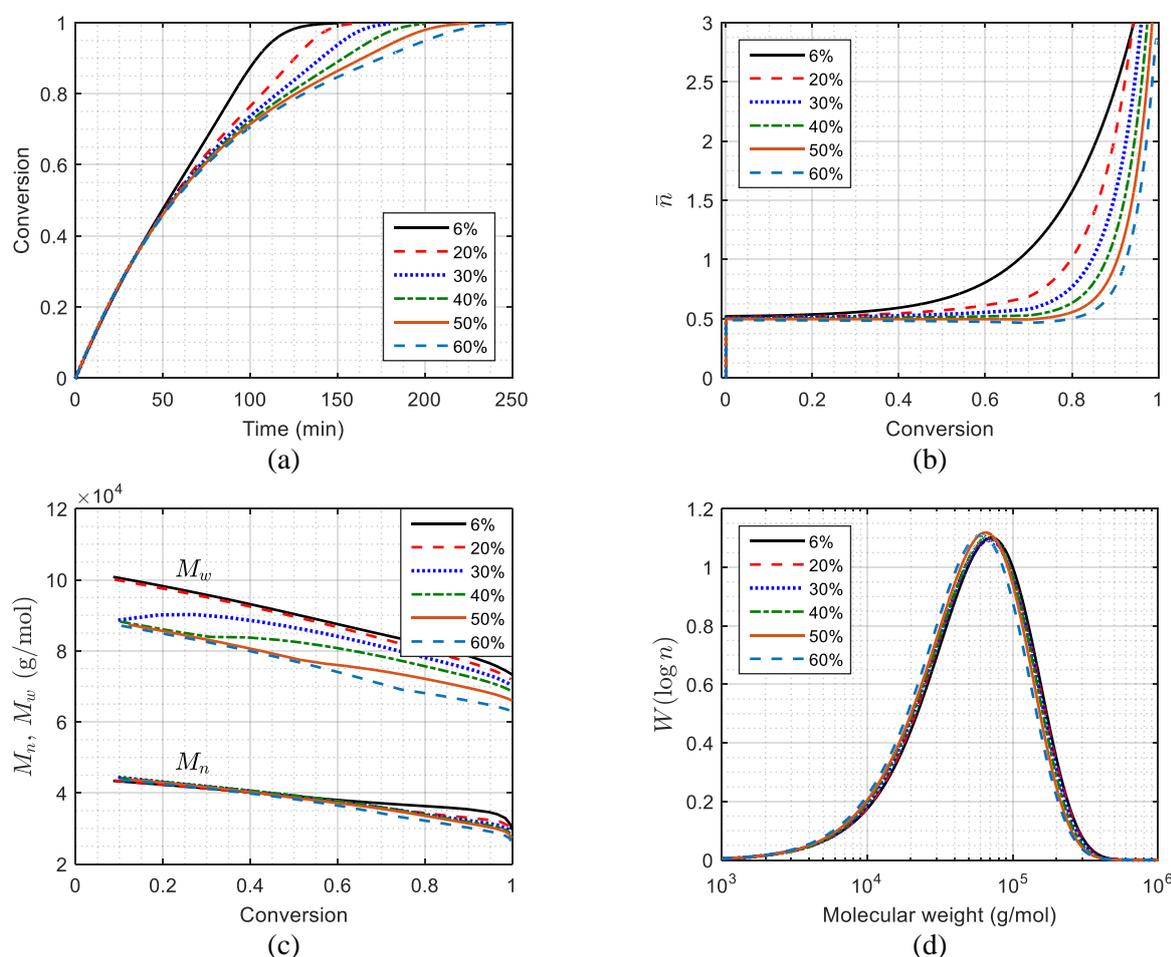


Figura 3 – Evolução da conversão (a), do \bar{n} (b) e das massas molares médias (c), e MWD final (d) para a polimerização em miniemulsão do STY com diferentes quantidades de HD (simulações com $D_p = 150$ nm, 1,0 mol% de BPO e $T = 80$ °C).

Os dados cinéticos indicam que até próximo de 40 % de conversão, a concentração de HD não afetou a velocidade de reação, com a polimerização apresentando comportamento semelhante ao caso II da cinética de Smith–Ewart [17,18]. Somente após a conversão de aproximadamente 40 % é que o efeito gel começa a diferenciar os casos em função da concentração de HD. Como a presença

de alcanos na polimerização do estireno resulta em um efeito plastificante, quanto menor a quantidade de HD, maior é o efeito gel, que tem como consequência a diminuição da frequência das reações de terminação no interior das partículas, levando ao aumento de \bar{n} e, conseqüentemente, da velocidade de reação. Para a reação com 60 % de HD, porém, antes do aumento de \bar{n} (próximo à 80 % de conversão), observa-se uma leve diminuição do mesmo. Isso é devido ao fato de que para manter o número de partículas aproximadamente igual em todos os casos (mesma quantidade de fase orgânica e mesmo D_p), a quantidade de monômero é diminuída à medida que a de HD é aumentada e, conseqüentemente, a quantidade de iniciador também diminui, podendo afetar a geração de radicais.

Para os resultados de massa molar, não foram observadas diferenças expressivas entre os casos avaliados. Esse comportamento já foi observado experimentalmente pelos autores [16] na polimerização em miniemulsão do STY com diferentes quantidades de HD e tamanhos de partícula semelhantes ao usado aqui ($D_p = 150$ nm), sendo atribuído ao efeito da compartimentalização de radicais apresentado por estes sistemas (descrito na discussão abaixo). A compartimentalização de radicais suprime a taxa de terminação com intensidade maior que a do efeito gel, por isso, mesmo os casos com 6 e 60 wt% de HD apresentam massa molar muito semelhante. A pequena diferença entre as massas molares médias ponderais (M_w) pode ser devido à diferença na concentração de monômero nas partículas, a qual diminui com o aumento de HD.

Para avaliar a influência do D_p sobre a cinética e a massa molar de sistemas com grandes quantidades de coestabilizador, foram realizadas simulações com 50 wt% de HD em relação a fase orgânica, 1,0 mol% de BPO em relação ao STY e temperatura de reação de 80 °C. Os resultados obtidos para diferentes D_p são apresentados na Figura 4.

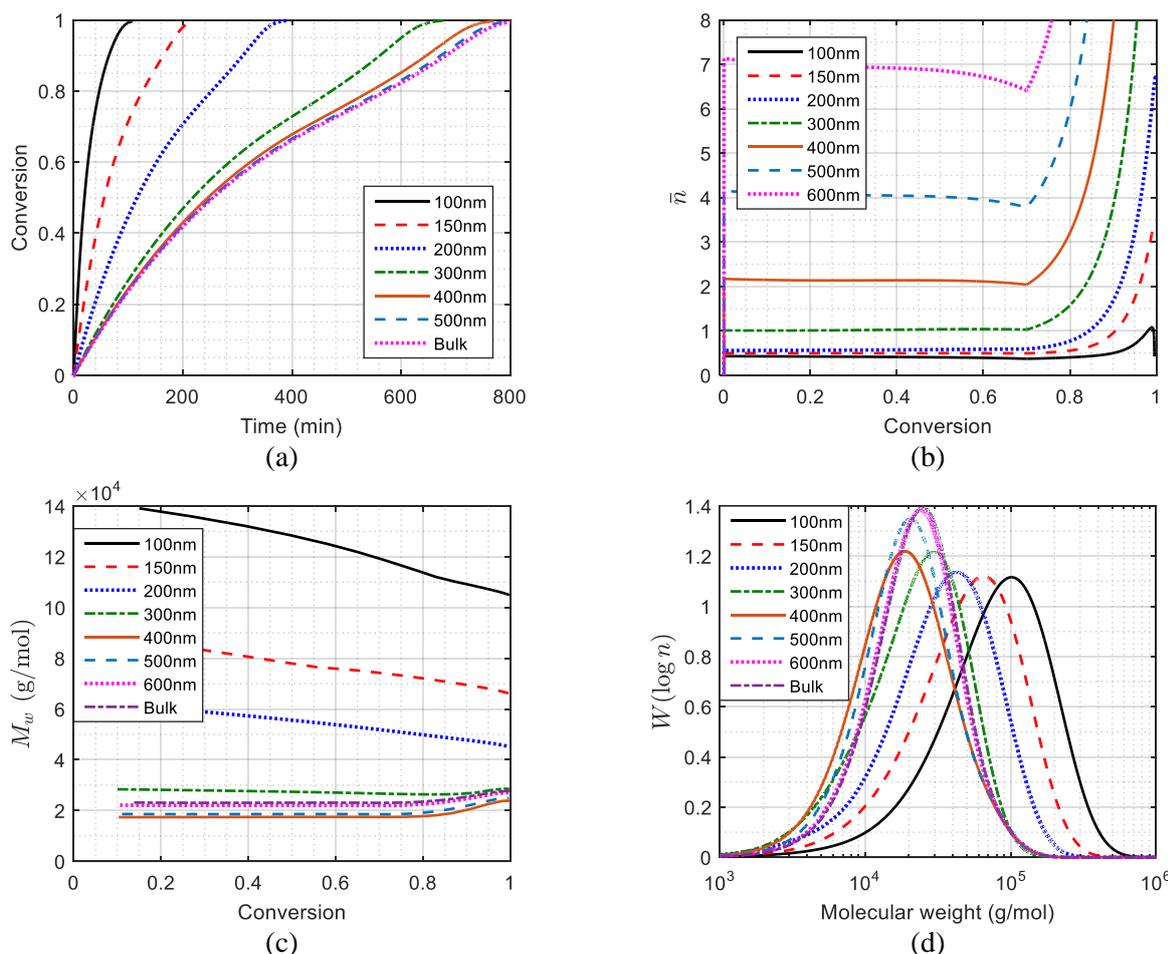


Figura 4 – Evolução da conversão (a), do \bar{n} (b) e da M_w (c), e MWD final (d) para a polimerização em miniemulsão do STY com diferentes D_p (simulações com 50 wt% de HD, 1,0 mol% de BPO e $T = 80$ °C).

A relação entre o tamanho de partículas homogêneas e a cinética em sistemas de polimerização em emulsão/miniemulsão já foi investigado em vários trabalhos [19], os quais mostram que a velocidade de reação aumenta com a diminuição do tamanho das partículas como resultado da compartimentalização de radicais. Esse fenômeno advém do fato de que, para a mesma quantidade de fase orgânica, o número de partículas no sistema é inversamente proporcional ao $(D_p)^3$, sendo que quanto menor for o D_p , mais restrito é o volume das partículas. Deste modo, apenas 1 radical pode existir simultaneamente no interior de uma partícula, ocorrendo terminação instantânea quando outro radical entra ou é gerado em uma partícula que já apresenta 1 radical. As consequências desse fenômeno são: *i*) aumento da massa molar, visto que os radicais são segregados no interior das partículas (0 ou 1 radical por partícula) suprimindo as reações de terminação e gerando cadeias poliméricas muito maiores; e *ii*) aumento da velocidade de reação, visto que o número de partículas que apresenta 1 radical é muito alto, resultando em uma grande quantidade de radicais distribuídos no sistema. Conforme o D_p aumenta, aumenta também o número de radicais que podem coexistir dentro de uma mesma partícula, sendo que o número máximo de radicais que pode coexistir em uma partícula é equivalente ao número de radicais que seria apresentado por uma polimerização em massa nas mesmas condições. O D_p no qual este número máximo de radicais por partícula é atingido é chamado de diâmetro limite.

Ambos os efeitos *i* e *ii* são observados na Figura 4 para a formação de NCs. Para as condições consideradas nas simulações, o diâmetro limite para a cinética foi de 500 nm (Figura 4-a) e para a massa molar (Figura 4-d) foi de 600 nm. Contudo, o caso de 400 nm já apresenta velocidade de reação semelhante à em massa, com $\bar{n} > 1$ desde o início da reação. Na massa molar, o efeito da compartimentalização de radicais em função do tamanho das partículas também é muito claro, resultando em massas molares maiores quanto maior a importância da compartimentalização. Não obstante, a evolução da massa molar média ponderal (Figura 4-c) mostra a relação entre o D_p e a prevalência dos fenômenos de compartimentalização de radicais ou efeito gel. Pode-se verificar que para os casos com $D_p \geq 300$ nm, a massa molar média é baixa (em relação ao caso de 100 nm) e constante até a intensificação do efeito gel, quando aumenta. Por outro lado, as massas molares médias obtidas para as simulações com D_p de 100, 150 e 200 nm não mostram aumento significativo diante do efeito gel. Este resultado indica que a compartimentalização de radicais tem uma grande importância sobre a taxa de terminação, levando a uma diminuição desta taxa ainda mais severa que a causada pelo efeito gel e, sobretudo, desde o início da reação.

Conclusões

Um modelo matemático para descrever a cinética e a MWD de polimerizações em miniemulsão via radicais livres com iniciadores organossolúveis foi adaptado para representar polimerizações para a formação de NCs. O modelo adaptado foi capaz de representar adequadamente os dados experimentais de conversão e MWD de polimerizações em miniemulsão do STY sem ajuste de parâmetros nem limitação do regime cinético. As simulações realizadas mostraram que o aumento da concentração de coestabilizador não alterou o regime cinético das polimerizações, tendo afetado apenas o início e intensidade do efeito gel. Especificamente para o caso avaliado ($D_p = 150$ nm e BPO = 1,0 mol%), as variações no efeito gel não provocaram mudanças expressivas na massa molar, devido a predominância do efeito da compartimentalização de radicais (regime “zero-one”). Adicionalmente, observou-se que o aumento do D_p diminuiu a velocidade de reação e a massa molar na formação de NCs da mesma forma que ocorre na formação de nanopartículas homogêneas, afetando o regime cinético e, conseqüentemente, a prevalência dos fenômenos de compartimentalização de radicais ou efeito gel de acordo com o D_p .

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

Referências

1. F.R. Steinmacher; G. Baier; A. Musyanovych; K. Landfester; P.H.H. Araújo; C. Sayer. Design of Cross-Linked Starch Nanocapsules for Enzyme-Triggered Release of Hydrophilic Compounds. *Processes*. 2017, 5, 25.
2. C. Costa; M. Wagner; A. Musyanovych; K. Landfester; C. Sayer; P.H.H. Araújo. Decrease of methyl methacrylate miniemulsion polymerization rate with incorporation of plant oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2016, 118, 93–103.
3. P.E. Feuser; L. dos S. Bubniak; C. do N. Bodack; A. Valério; M.C. dos S. Silva; E. Ricci-Júnior; C. Sayer; P.H.H. de Araújo. In Vitro Cytotoxicity of Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles and Nanocapsules Obtained by Miniemulsion Polymerization for Drug Delivery Application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016, 16, 7669–7676.
4. M.G. De Cortazar; R. Rodríguez. Thermal storage nanocapsules by miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127, 5059–5064.
5. S. Theisinger; K. Schoeller; B. Osborn; M. Sarkar; K. Landfester. Encapsulation of a fragrance via miniemulsion polymerization for temperature-controlled release. *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210, 411–420.
6. J.M. Asua. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1283–1346.
7. M.S. El-Aasser; E.D. Sudol. Miniemulsions: Overview of Research and Applications. *JCT Res.* 2004, 1, 20–31.
8. F.J. Schork; Y. Luo; W. Smulders; J.P. Russum; A. Butté; K. Fontenot. Miniemulsion polymerization. *Adv. Polym. Sci.* 2005, 175, 129–255.
9. C. Sayer; P.H.H. Araújo, in: *Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications*, V. Mittal; Taylor & Francis Group, London, 2010, 29–59.
10. J.M. Stubbs; Y.G. Durant; D.C. Sundberg. Polymer phase separation in composite latex particles. 1. Considerations for the nucleation and growth mechanism. *Comptes Rendus Chim.* 2003, 6, 1217–1232.
11. C.K. Weiss; K. Landfester. Miniemulsion Polymerization as a Means to Encapsulate Organic and Inorganic Materials. *Adv. Polym. Sci.* 2010, 233, 185–236.
12. C.A. Capeletto; C. Costa; C. Sayer; P.H.H. Araújo. Mathematical modeling of molecular weight distribution in miniemulsion polymerization with oil-soluble initiator. *AIChE J.* 2017, 63, 2128–2140.
13. C. Autran; J.C. de la Cal; J.M. Asua. (Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators. *Macromolecules.* 2007, 40, 6233–6238.
14. A.W. Hui; A.E. Hamielec. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study. *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, 16, 749–769.
15. F.L. Marten; A.E. Hamielec. High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene. I. *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27, 489–505.
16. C.A. Capeletto; C. Sayer; P.H.H. de Araújo. Styrene Miniemulsion Polymerization: Incorporation of N-Alkanes. *Macromol. Symp.* 2012, 319, 54–63.
17. C.A. Capeletto; M.R. da Silva; C. Sayer; P.H.H. de Araújo. Synthesis of Core-Shell Particles with Low Molecular Weight Alkanes by Miniemulsion Polymerization. *Macromol. Symp.* 2014, 343, 31–38.
18. W. V. Smith; R.H. Ewart. Kinetics of Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 592–599.
19. C. Costa; S.A.S. Timmermann; J.C. Pinto; P.H.H. Araujo; C. Sayer. Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-Soluble Initiator. *Macromol. React. Eng.* 2013, 7, 221-231.