

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

Ciência e Tecnologia de Materiais

**Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização
em emulsão de látices de acetato de vinila – vinil
neodecanoato: Influência nas propriedades de
barreira à água**

Autor: Jorge Mayer de Oliveira

Orientador: Dra. Lucia Helena Innocentini Mei

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Julho de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

OL4s Oliveira, Jorge Mayer de
Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látices de acetato de vinila – vinyl neodecanoato: influência nas propriedades de barreira à água / Jorge Mayer de Oliveira.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização em emulsão. 2. Agentes ativos de superfícies. 3. Absorção. 4. Filmes finos. I. Mei, Lucia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Nonionic reactive surfactants in emulsion polymerization of vinyl acetate – vinyl neodecanoate latices: influence on the water barrier properties

Palavras-chave em Inglês: Emulsion polymerization, Polymerizable surfactants, Water absorption, Surfactant migration

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Liliane Maria Ferrareso Lona, Walter Ruggeri Waldman

Data da defesa: 14/07/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Jorge Mayer de Oliveira e aprovada em 14 de julho de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini-Mei - Orientadora



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman (UENF) - Titular



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (FEQ/UNICAMP) - Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dra. Lucia Helena Innocentini-Mei - Orientadora

Dedico este trabalho aos meus pais Ary e Marly
e à minha esposa Fátima pelo apoio constante.
Em especial à minha filha Isabela.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei pela orientação e incentivo na realização deste trabalho.

A todos do Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ pela oportunidade de convivência e aprimoramento profissional.

Ao Prof. Dr. Nelson Duran, Coordenador do grupo de biotecnologia da Universidade de Mogi das Cruzes e a Priscyla, pelo uso do equipamento de MFA.

Um agradecimento especial à equipe do Laboratório de Desenvolvimento de Polímeros em Emulsão da Clariant Brasil pela valiosa cooperação ao longo de todo este período.

À Clariant pelo apoio concedido para a realização do presente trabalho.

RESUMO

A indústria de tintas é uma grande consumidora de látex obtido pela técnica da polimerização em emulsão. Os surfactantes, essenciais à estabilidade do látex, exercem um papel fundamental na produção e na aplicação destes polímeros, pois agem de forma a estabilizar as gotas de monômero na forma de emulsão. Eles são necessários para a formação de micelas, onde ocorre a polimerização, e para a estabilidade coloidal das partículas, durante e após a polimerização. Contudo, podem também produzir efeitos adversos nas propriedades do produto em razão de sua adsorção física às partículas de polímero. Os surfactantes não ligados podem migrar através do filme para as interfaces, formando agregados que podem aumentar a sensibilidade à água e afetando desta forma as propriedades de barreira, que são um dos requisitos principais em aplicações para tintas e outros revestimentos protetores.

Um caminho promissor para minimizar este efeito dos surfactantes convencionais tem sido o uso de surfactantes polimerizáveis, ou reativos, que estão covalentemente ligados ao polímero e, desta forma, não podem ser desorvidos e migrarem durante a formação do filme. Neste trabalho foram preparados látices de acetato de vinila – vinil neodecanoato (Veova 10 ®), estabilizados com surfactantes não-iônicos convencionais e reativos, e avaliado o desempenho das dispersões e dos filmes poliméricos obtidos a partir destes látices.

Foi observado que os látices estabilizados com surfactantes não-iônicos polimerizáveis em combinação com surfactantes aniônicos conduzem a dispersões estáveis com melhor resistência à permeabilidade à água e ao vapor de água. Contudo, os resultados obtidos sugerem que o principal fator de sucesso no uso de surfactantes não-iônicos polimerizáveis é sua incorporação à superfície da partícula de látex através de copolimerização com os monômeros principais. Foi também observado que para sintetizar látices utilizando um surfactante polimerizável no lugar de um convencional, mantendo propriedades similares tais como o tamanho de partícula, a estabilidade mecânica e eletrolítica, bem como a sensibilidade à água do filme formado, os produtores de látex terão de ajustar a quantidade e a reatividade do surfactante reativo no processo de polimerização.

Palavras-chave: polimerização em emulsão, surfactantes polimerizáveis, absorção de água, migração de surfactante.

ABSTRACT

The paint industry is a huge consumer of latex from emulsion polymerization. The surfactants, essential to the stability of the latex, play a crucial role in the production and application of emulsion polymers. They act to stabilize the monomer droplets in the emulsion form and are required for the formation of micelles, where the polymerization will occur, they are also essential for the colloidal stability of the polymer particles, during and after the polymerization process. However, they can also have adverse effects on the product properties due to their physical adsorption on the polymer particles. The unbound surfactants can migrate through the film toward the interfaces forming aggregates which increase water sensibility of the film, affecting in this way barrier properties which is one of the main requirements in applications for paints and other protective coatings.

A promising way to reduce the negative effects of the conventional surfactants is to use polymerizable or reactive surfactants (surfmers) that are covalently linked to the polymer which avoid its desorption and migration towards the interface during the film formation. For this work, vinyl acetate – vinyl neodecanoate (VeoVa 10[®]) latexes stabilized with conventional and reactive nonionic surfactant were prepared and the performance of dispersions and films obtained was compared.

It was seen that the latexes stabilized with nonionic polymerizable surfactants in combination with anionic surfactant lead to stable dispersions with better resistance to water and water vapor permeability. However the results obtained suggested that the main factor of success for the use of nonionic polymerizable surfactants is its incorporation at the surface of the latex particle by copolymerization with the main monomers. It was also observed that to synthesize similar latexes by using a reactive surfactant instead of a conventional one, maintaining the same properties such as the particle size, the electrolyte and mechanical stability as well as the water sensibility of the formed film, latex producers will have to adjust the amount and the reactivity of the reactive surfactant in the emulsion polymerization process.

Keywords: emulsion polymerization; polymerizable surfactants; water absorption, surfactant migration.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Unidade de área
a_w :	Atividade da água
C _p	Capacidade calorífica a pressão constante
CMC	Concentração micelar crítica
DLVO	Derjarguin-Landau-Verwey-Overbeek
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
E	Módulo de elasticidade
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transformed Infra-Red</i>)
J	Fluxo
k_d	Constante de velocidade de decomposição do iniciador
k_i	Constante de velocidade de iniciação
k_p	Constante de velocidade de propagação
k_{tc}	Constante de velocidade de terminação por combinação
k_{td}	Constante de velocidade de terminação por desproporcionamento
M	Concentração molar

M	Massa
MFA	Microscopia de força atômica
N	Número de partículas
N	Concentração de micelas e partículas
n	Número médio de radicais por micela e por partícula
N_A	Número de Avogrado.
OE	Óxido de etileno
P^*	Concentração de partículas ativas
P_m	Probabilidade de absorção de radicais
R^2	Coefficiente de correlação
RPM	Rotações por minuto
t	Tempo
T_g	Temperatura de transição vítrea (<i>Glass transition temperature</i>)
TMFF	Temperatura mínima de formação de filme
V_A	Potencial resultante das forças de atração
VAc	Acetato de Vinila (<i>Vinyl Acetate</i>)

Veova 10[®] Vinyl Ester of Versatic Acid. Marca Registrada da Hexion Speciality
Chemicals

V_p Velocidade de polimerização

V_R Potencial resultante das forças de repulsão

V_T Potencial total de interação

ΔH_f Entalpia de fusão

ΔT Variação de temperatura

ρ_A Taxa total de geração de radicais

σ Desvio padrão

ÍNDICE ANALÍTICO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Os látices	1
1.2. Surfactantes reativos	2
1.3. Objetivo	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. Polimerização em emulsão.....	6
2.2. Cinética de polimerização via radicais livres.....	8
2.2.1. Iniciação	8
2.2.2. Propagação	10
2.2.3. Terminação	11
2.2.4. Estágios da polimerização em emulsão	12
2.3. Mecanismo de nucleação	15
2.3.1. Nucleação micelar	15
2.3.2. Nucleação homogênea.....	16
2.3.3. Nucleação coagulativa	16
2.4. Formação de filmes de látex	18
2.5. Estabilidade do sistema coloidal	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Equipamentos para preparação dos látices	25
3.2. Reagentes Utilizados	25
3.2.1. Água	25
3.2.2. Monômeros	26
3.2.3. Iniciadores	27
3.2.4. Surfactantes	27
3.3. Procedimento para preparação dos látices	29
3.4. Caracterização das dispersões e dos filmes.....	33
3.4.1. Teor de sólidos, viscosidade e pH.....	33
3.4.2. Determinação da Tg por DSC	34
3.4.3. Determinação da TMFF.....	35
3.4.4. Medida de Brilho	36
3.4.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37

3.4.6.	Estabilidade a eletrólitos	38
3.4.7.	Medida de absorção de água em filmes de látex	39
3.4.8.	Determinação do diâmetro médio das partículas	40
3.4.9.	Propriedades de Transporte.....	42
3.4.10.	Ensaio Mecânico – Tensão de Ruptura e Alongamento.....	45
3.4.11.	Microscopia de Força Atômica (MFA)	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1.	Caracterização das dispersões	50
4.1.1.	Teor de sólidos, tamanho de partícula, viscosidade, pH e resíduo.....	50
4.1.2.	Estabilidade frente a eletrólitos	52
4.1.3.	Tamanho de partícula e estabilidade ao cisalhamento	54
4.1.4.	Espectroscopia no infravermelho	62
4.1.5.	Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)	64
4.2.	Caracterização dos filmes	66
4.2.1.	Ensaio de calorimetria exploratória diferencial	66
4.2.2.	Medida de brilho da superfície dos filmes	74
4.2.3.	Medida de absorção de água	76
4.2.4.	Análise de Propriedades de Transporte	81
4.2.5.	Ensaio mecânicos	94
4.2.6.	Análise de superfície por MFA	98
5.	CONCLUSÕES	102
6.	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	104
7.	REFERÊNCIAS	105
8.	APÊNDICES	117
8.1.	Apêndice 1 – Espectros no infravermelho	119
8.2.	Apêndice 2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	125
8.3.	Apêndice 3 – Curvas de deconvolução do pico endotérmico (DSC)	130
8.4.	Apêndice 4 – Curvas de propriedades de transporte	137
8.5.	Apêndice 5 – Ensaio mecânicos	148

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Os látices

Quando partículas de um polímero estão dispersas em uma solução aquosa, dá-se o nome de látex a esta dispersão coloidal. Uma definição simples de látex seria então uma dispersão aquosa coloidal de partículas de polímeros, preparada através da técnica de polimerização em emulsão e estabilizada por surfactantes ^[1].

O desenvolvimento do látex está relacionado com o desenvolvimento da borracha sintética ^[2]. O esforço em se fazer a borracha sintética foi o ponto inicial do desenvolvimento da polimerização em emulsão, o que resultou certamente na palavra “látex” como a predominantemente utilizada para se referir a suspensão coloidal de polímeros sintéticos obtidos por polimerização em emulsão ou suspensão. Os primeiros látices sintéticos foram produzidos entre 1930 e 1940, como resultado das atividades de empresas americanas e alemãs neste campo de pesquisa.

O volume de pesquisa científica no campo da polimerização em emulsão e tecnologia do látex cresceu consideravelmente desde 1980 ^[3]. Um progresso significativo tem sido alcançado no entendimento das reações e seus mecanismos. Avanços também da química analítica têm permitido análise detalhada no que diz respeito à distribuição do tamanho de partículas, análise térmica e caracterização química.

Cerca de dois milhões de toneladas de polímeros são obtidos anualmente em todos mundo pela técnica da polimerização em emulsão. O produto obtido é normalmente referido como látex e é utilizado em uma ampla gama de aplicações industriais, tais como: tintas, revestimentos para papéis e tecidos, ligantes para não-tecidos e adesivos ^[4].

O Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais de tintas com cerca de 300 fabricantes espalhados por todo país, tendo um volume total produzido em 2007 de 1.045 milhões de litros. As tintas imobiliárias representam 77% deste volume total e 59 a 62% do faturamento do setor ^[5].

Visto ser o látex a parte mais representativa dos revestimentos, a pesquisa recente no campo da polimerização em emulsão tem objetivado a obtenção de barreiras mais efetivas através da redução de componentes hidrofílicos^[6] e desta forma aumentar a natureza hidrofóbica dos polímeros produzidos.

1.2 – Surfactantes reativos

Os surfactantes, ou agentes tensoativos, são substâncias que alteram fundamentalmente as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os surfactantes possuem uma característica comum, possuem uma parte da molécula polar (hidrofílica) e outra de natureza apolar (ou hidrofóbica)^[7].

Os surfactantes agem reduzindo a tensão superficial substancialmente, orientando sua parte hidrofílica para a fase aquosa e a sua parte hidrofóbica na direção contrária a esta fase, podendo ser classificados de acordo com os radicais hidrofílicos em aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros.

Nas formulações do látex, o surfactante possui a função principal de promover a estabilidade coloidal do sistema durante o processo de polimerização, bem como durante o armazenamento e transporte do produto final. Contudo, uma característica importante dos revestimentos, que determinam o seu uso, é a resistência à água na forma líquida ou de vapor. Visto que a água está presente na maioria das aplicações, a tarefa do formulador é utilizar componentes de maior caráter hidrofóbico que satisfaçam as condições de custo e de processo.

Neste caso, uma desvantagem da polimerização em emulsão é a necessidade de estabilização de partículas dispersas, contribuindo para a redução da energia livre proveniente das várias interfaces do sistema^[8], através do uso de surfactantes.

Existem duas formas de estabilização que contribuem para evitar a coagulação das partículas do látex. A primeira se refere a repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente do uso de surfactantes aniônicos, que conferem uma camada eletricamente

carregada ao redor da superfície da partícula, causando a repelência entre as partículas através de forças eletrostáticas. A segunda forma de estabilização é conhecida como estabilização estérica, proveniente de grupos hidrofílicos localizados na superfície da partícula. Estes grupos hidrofílicos são oriundos do uso de surfactantes não-iônicos ou também de colóides protetores, sendo o seu mecanismo o resultado da atração da água ao redor da partícula, criando assim uma barreira protetora que previne a coagulação.

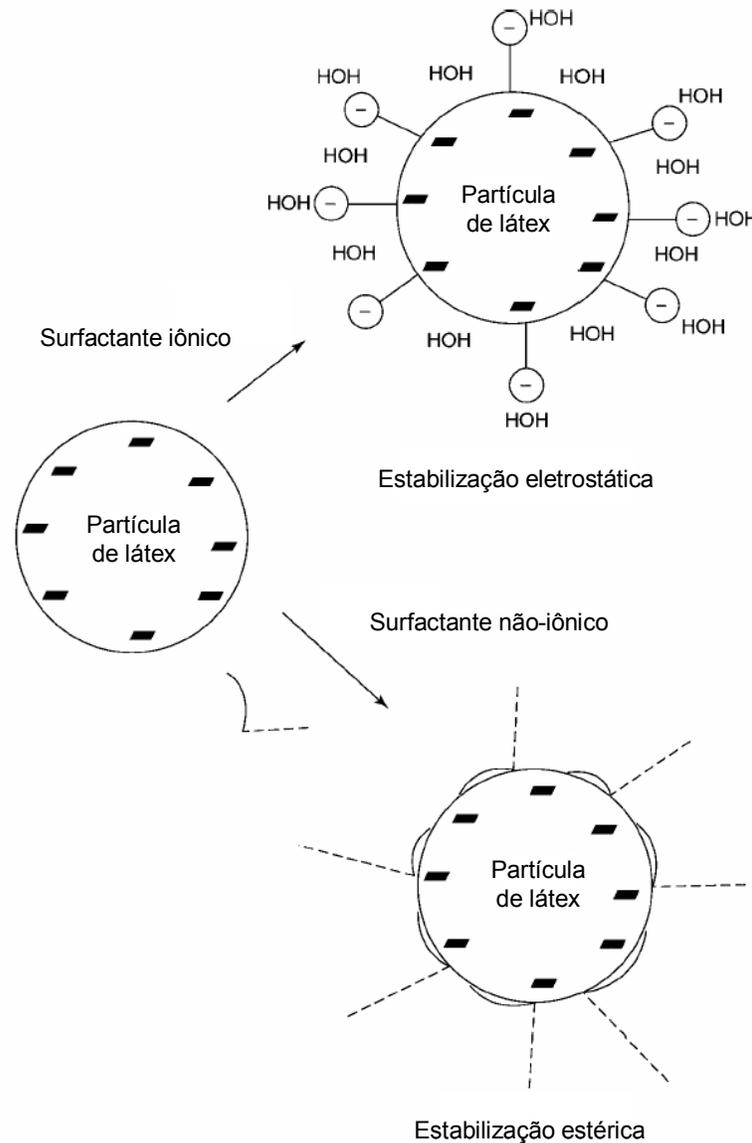


Figura 1: Mecanismo de estabilização dos surfactantes ^[9].

Os surfactantes podem ter efeitos negativos nas propriedades dos látices obtidos por polimerização em emulsão ^[10]. Estes efeitos negativos têm origem no fato de que, quando não ligados ao material polimérico, podem sofrer uma dissociação da superfície da partícula do látex e causar uma desestabilização, por exemplo, em alto cisalhamento.

Os surfactantes são, na maioria dos casos, solúveis em água e possuem mobilidade no filme. Possuem a tendência de se aglomerar ou migrar, seja para a interface filme - ar ou para a interface filme – substrato, conforme Figura 2^[11].

Foi demonstrado por Buckmann, ^[12] que as moléculas de surfactante migram preferencialmente para a interface filme – ar com sua parte hidrofóbica voltada para o ar.

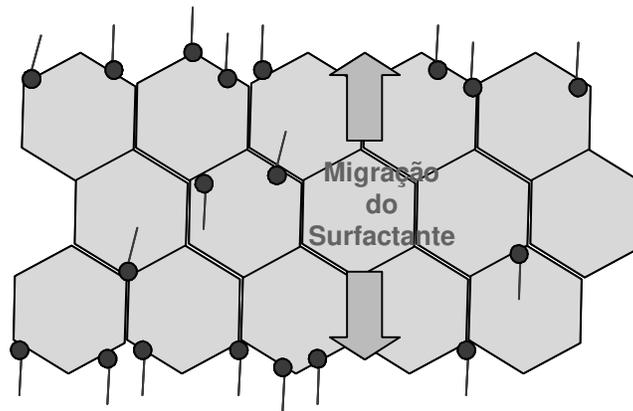


Figura 2: Representação esquemática do processo de migração do surfactante.

Surfactantes que permanecem na superfície do filme irão criar canais hidrofílicos, que poderão causar efeitos indesejáveis, tais como o transporte de água através do filme.

Existem, contudo algumas considerações que deverão ser levadas em conta, associadas ao uso de surfactantes copolimerizáveis. Os grupos reativos destes surfactantes não possuem sempre a mesma reatividade dos grupos de monômeros utilizados, que pode levar a uma incorporação deficiente ou uma homopolimerização dos surfactantes na fase aquosa.

A sensibilidade à água pode ser controlada pela seleção do tipo e quantidade do surfactante utilizado, bem como por outros componentes solúveis em água, como o

iniciador. A sensibilidade à água pode ser determinada pela quantidade de água absorvida no filme após sua imersão em água.

Uma solução para este problema pode estar no uso de surfactantes reativos ^[13]. O uso de surfactantes reativos assegura que o mesmo estará ligado covalentemente ao polímero, de forma que a dissociação da superfície da partícula de látex ou migração no filme formado possa ser impedida.

1.3 - Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência dos surfactantes reativos nas propriedades de barreira à água em filmes de látex obtidos por meio da técnica de polimerização em emulsão, desenvolvida com o uso de copolímeros de acetato de vinila e vinil neo-decanoato.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Polimerização em emulsão

A tecnologia de polimerização de monômeros, para a obtenção de polímeros com alto peso molecular, se iniciou com a técnica de polimerização em massa de monômeros líquidos, onde ao monômero é adicionado o iniciador. Neste processo, as grandes desvantagens foram a dificuldade de controle de temperatura de reação e a remoção do calor do reator, de forma eficiente, visto ser a polimerização uma reação de natureza exotérmica.

De modo a contornar os problemas de transferência de calor encontrados na polimerização em massa, foi desenvolvida uma nova técnica, conhecida como polimerização em solução, onde se faz uso de um solvente no meio reacional. Entretanto, gera-se o problema de eliminação do solvente ao término do processo.

O próximo passo foi a utilização de água como meio dispersante, dando origem a uma terceira técnica, denominada polimerização em suspensão ^[14], onde o iniciador é previamente dissolvido no monômero e esta mistura adicionada à água. Após o processo de polimerização, quando cessa a agitação, as partículas de polímero, que possuem um tamanho de 0,01 a 1 μm , precipitam rapidamente e podem ser separadas da água. Este processo é conhecido também como polimerização em pérolas, em razão da aparência do produto final.

Uma outra forma encontrada de se manter a fase orgânica (monômero) dispersa em água, foi a utilização de um surfactante, desenvolvendo-se a técnica da polimerização em emulsão.

A polimerização em emulsão se difere da polimerização em suspensão no tipo e tamanho menor das partículas onde ocorre a polimerização, na classe do iniciador, e na dependência do peso molecular com os parâmetros reacionais ^[15].

Em um sentido restrito, os polímeros obtidos através da técnica da polimerização em emulsão não são emulsões e sim dispersões de sólido com alto peso molecular em um meio líquido não solvente. Estas formulações são conhecidas como emulsões, visto serem produzidas em um meio heterogêneo na presença de iniciadores solúveis em água e surfactantes ^[16].

No processo de polimerização em emulsão, os monômeros são convertidos em um polímero disperso numa fase aquosa (látex).

O tratamento qualitativo da polimerização em emulsão foi feito por Harkins em 1947 e, posteriormente, Smith e Ewart em 1948 deram um conceito quantitativo ao tema ^[17].

Os principais componentes deste sistema são: monômeros (de baixa solubilidade no meio dispersante), meio dispersante (água), surfactante e iniciador solúvel no meio dispersante ^[18].

Os monômeros hidrófobos são emulsificados em água com auxílio de surfactantes. As moléculas de surfactantes irão formar micelas, assim que a concentração micelar crítica (CMC) é atingida, com a parte hidrofílica voltada para lado externo da estrutura e a parte hidrofóbica para o lado interno ^[19]. Ao se adicionar monômero, grandes gotas de monômeros são formadas e estabilizadas e uma parte dos monômeros irá migrar para a região das micelas ^[20].

Adicionando-se um iniciador solúvel na água, a polimerização nas gotas de monômero é evitada, mas irá ocorrer nas micelas ^[21], que são muito menores que estas e possuem uma área superficial muito maior, o que torna as mesmas o local mais provável para a ocorrência da polimerização. Com a formação de polímero nas micelas, haverá a conseqüente redução da concentração de monômero e surgirá uma pressão osmótica forçando a saída destes, das gotas em direção às micelas, dando continuidade à polimerização.

Os iniciadores solúveis em água mais comumente utilizados são os persulfatos de potássio, sódio e amônia.

A polimerização em emulsão possui algumas vantagens ^[22], tais como:

i) melhor controle da temperatura durante a polimerização, em razão da eficiência na transferência de calor em um meio de baixa viscosidade;

ii) a produção de um polímero de alto peso molecular a uma alta taxa de polimerização;

iii) alta conversão de monômeros, minimizando desta maneira a existência de monômeros residuais ao final do processo;

iv) dispersão em meio aquoso, o que contribui para um sistema não tóxico;

v) possibilidade de reações em paralelo durante a polimerização, de modo a obter diferentes morfologias de partículas.

Existem também algumas desvantagens, sendo a principal a presença do surfactante e possivelmente, de outros aditivos que inibem a obtenção de um polímero puro.

2.2 – Cinética de polimerização via radicais livres

A reação de polimerização via radicais livres é constituída de três processos cinéticos: a iniciação, a propagação e a terminação da cadeia polimérica.

2.2.1 – Iniciação

A iniciação da cadeia envolve duas etapas: a decomposição da molécula do iniciador I para a produção de um par de radicais, e a reação dos radicais resultantes com o monômero.

A reação para a formação de radicais pode ser representada por:



Equação 1

onde k_d é a constante de velocidade de decomposição do iniciador.

A formação de radicais livres poderá ocorrer de duas formas, ou seja, pela cisão homolítica da ligação ou através de mecanismo envolvendo reações de transferência de elétrons (processos redox) [23].

A utilização de calor (termólise) é o método mais comumente utilizado para a cisão da ligação dos iniciadores normalmente utilizados, sendo os mais importantes desta classe os que possuem o grupo peróxido (O – O) e azo (N = N).

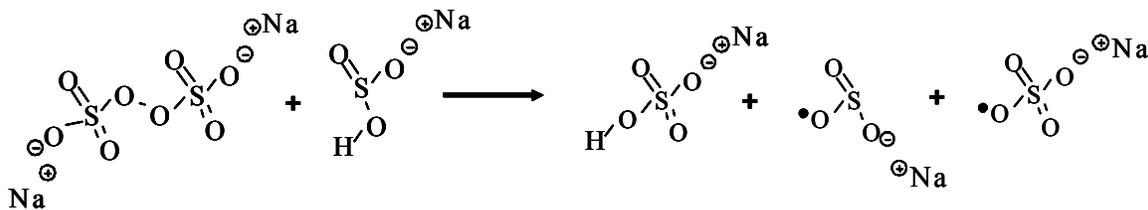
Um exemplo desta reação seria a cisão simétrica do ânion persulfato, ilustrado pela Equação 2:



Equação 2

No caso da obtenção de radicais por reações redox, esta é utilizada quando há necessidade de realizar polimerizações em baixas temperaturas [24].

Um exemplo deste tipo de reação seria aquela que utiliza o metabissulfito como agente redutor. A Equação 3 ilustra a formação de radicais livres oriundos da reação do persulfato de sódio com o bissulfito de sódio.



Equação 3

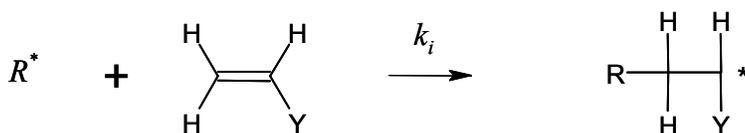
Em seguida um radical ativo R^* ataca a dupla ligação de um monômero insaturado (Equações 4 e 5), transferindo o centro ativo para o mesmo e dando início à polimerização:



onde k_i é a constante de velocidade da iniciação.



Então:



Equação 5

A velocidade da reação de iniciação depende da velocidade de decomposição do iniciador, visto que a reação formadora de radicais tem uma velocidade muito menor em comparação com a reação entre o radical e o monômero ($k_i \gg k_d$).

2.2.2 – Propagação

A etapa de propagação representa o crescimento da cadeia do polímero através de sucessivas adições de monômero. Cada adição de monômero forma um novo radical que possui a mesma identidade do radical anterior, exceto por um maior tamanho de cadeia em razão do monômero adicionado. Estas adições sucessivas podem ser representadas pela Equação 6:

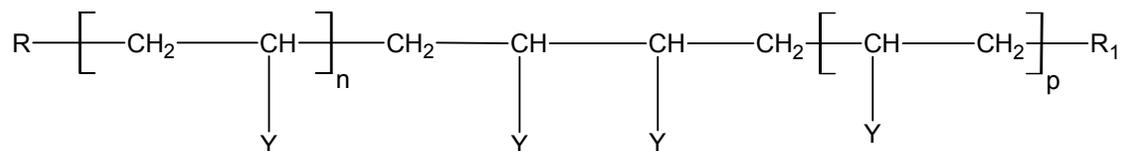
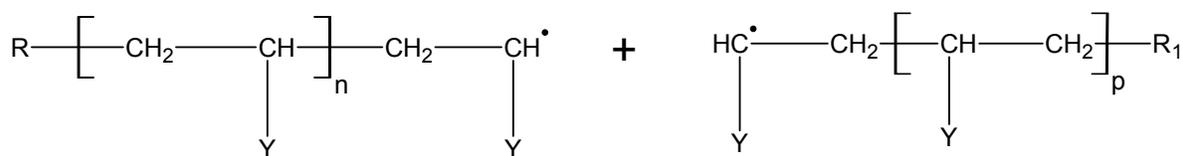


onde k_p é a constante de propagação

Assume-se que a reatividade é independente do tamanho da cadeia, utilizando-se o mesmo k_p para cada etapa de polimerização [25], o que significa que esta velocidade independe do peso molecular.

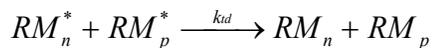
2.2.3 – Terminação

A terminação é caracterizada pelo final do crescimento da cadeia do polímero, com desaparecimento do radical. Esta terminação pode ocorrer de dois modos: por combinação de um radical com um outro radical (Equações 7 e 8) ou por desproporcionamento com outro centro radicalar (Equações 9 e 10), representadas a seguir:

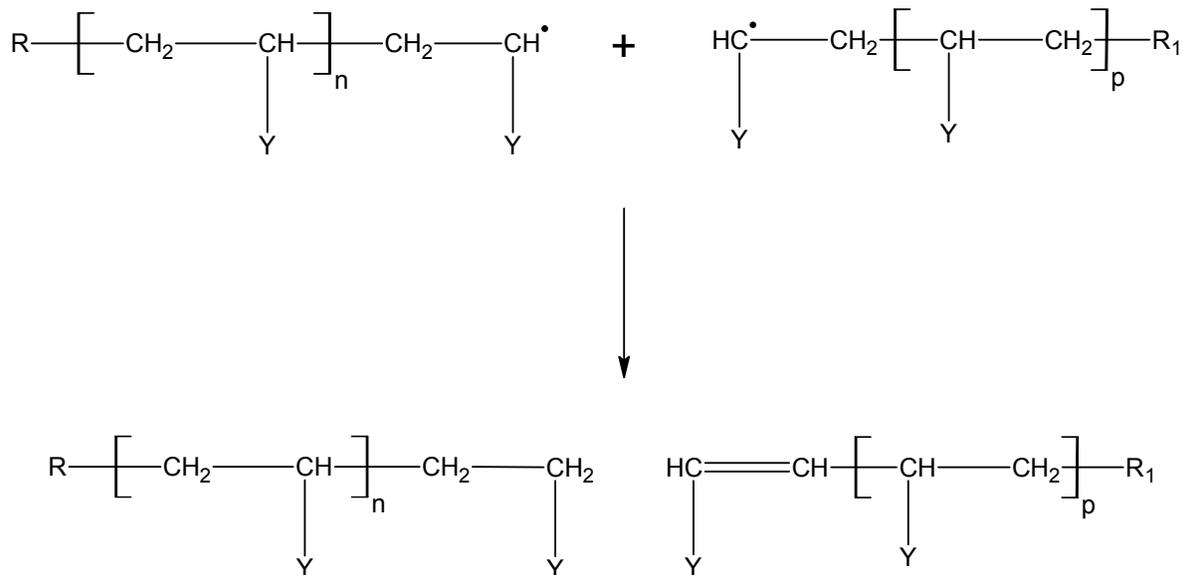


Equação 8

onde k_{tc} é a constante de velocidade de terminação por combinação.



Equação 9



Equação 10

onde k_{td} é a constante de velocidade de terminação por desproporcionamento.

Quando o desproporcionamento é a terminação escolhida pelo sistema, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de um radical para outro, tendo como resultado duas cadeias com terminações diferentes, uma saturada e outra insaturada.

2.2.4 – Estágios da polimerização em emulsão

A polimerização ocorre, quase na sua totalidade, dentro das micelas que vão se transformando em partículas poliméricas. Durante a polimerização, as micelas crescem em função da migração dos monômeros provenientes das gotas monoméricas. Contudo, três estágios podem ser observados na polimerização em emulsão.

No estágio I, o sistema sofre uma mudança muito pronunciada, é a fase de nucleação das partículas. Embora o período de nucleação seja bastante curto, possui um papel fundamental no tamanho e na distribuição do tamanho de partícula do látex formado.

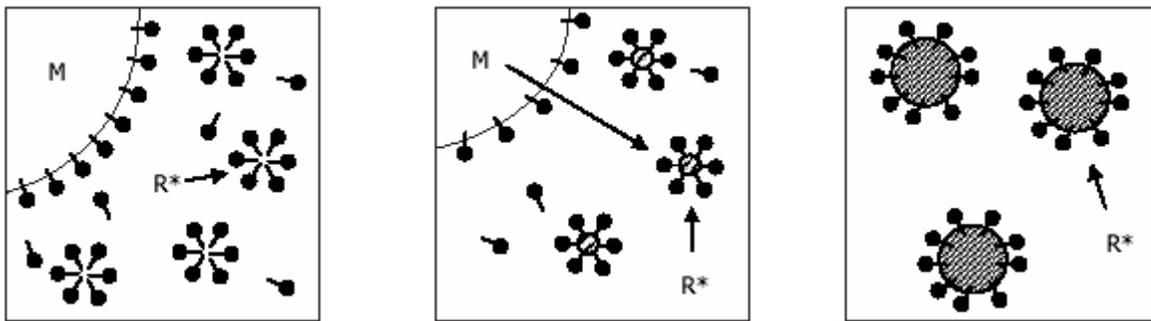
Os monômeros mais solúveis em água, tal como o acetato de vinila, tendem a completar o estágio I mais rapidamente do que os monômeros menos solúveis em água. Isto se deve, provavelmente, em consequência da ocorrência de extensão significativa de nucleação homogênea (item 2.3.2), simultaneamente com a nucleação micelar (item 2.3.1), fazendo com que o número de partículas do estado estacionário seja atingido mais rapidamente ^[26]. O estágio de nucleação cessa quando quase a totalidade de surfactante introduzido recobre a superfície das partículas formadas.

No estágio II, o monômero se difunde das gotas de monômero, através da fase aquosa para as partículas de polímero formadas durante a etapa de nucleação, havendo desta forma um regime de crescimento das partículas com a polimerização ocorrendo exclusivamente dentro delas com uma velocidade constante.

A polimerização em emulsão passa do estágio II para o III quando ocorre o desaparecimento das gotas de monômero ^[27]. Neste ponto o monômero está localizado principalmente nas partículas, sendo que apenas uma pequena fração poderia permanecer na fase aquosa em função de sua polaridade e solubilidade.

No estágio III a concentração de monômeros nas partículas é reduzida, assim, a velocidade constante de polimerização mantida no estágio II decresce neste intervalo. Por outro lado, pode haver a ocorrência de um aumento súbito da velocidade de conversão, para os casos onde a partícula possui T_g superior a temperatura de polimerização. Este efeito é atribuído à redução da reação de terminação bimolecular entre dois radicais poliméricos, como consequência do aumento de viscosidade na partícula ^[28]. Este fenômeno é conhecido como “efeito gel” ou “efeito Trommsdorff”.

Os três estágios acima comentados estão esquematicamente representados na Figura 3; bem como o perfil da velocidade de polimerização destes mesmos estágios (Figura 4).



Estágio I

Estágio II

Estágio III

Figura 3 ^[29] – Esquema clássico do processo de polimerização em emulsão em três estágios. O estágio I é caracterizado pela presença de gotas de monômero (M) e micelas contendo monômero solubilizado. Os radicais (R^*) gerados na fase aquosa migram para as micelas e iniciam a polimerização, formando então a partícula de polímero. O monômero se difunde para as partículas de polímero através da fase aquosa para substituir aquele que reagiu. No início do estágio II o processo formação de partículas está finalizado e não há mais micelas presentes. A polimerização continua nas partículas alimentada pelos monômeros provenientes das gotas de monômero emulsificada. O estágio III tem início quando não há mais gotas de monômero presente. A polimerização continua até que todo o monômero que ainda permanece nas partículas seja consumido.

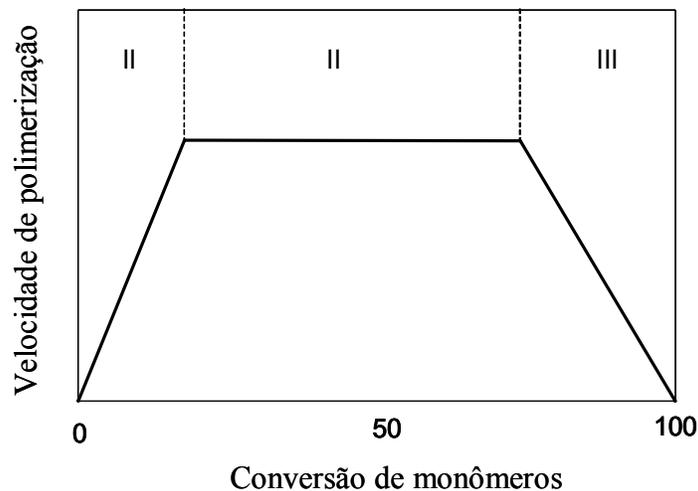


Figura 4 - Gráfico típico representando a velocidade de polimerização em função da conversão dos monômeros. Os três estágios estão representados esquematicamente pelas linhas tracejadas.

Gilbert ^[30] resumiu os três estágios da polimerização em emulsão de forma qualitativa conforme tabela a seguir:

Tabela 1 - Detalhes qualitativos dos três estágios da polimerização.

Estágio	Conversão (%)	Micela	Gotas de Monômero	Número de Partículas	Tamanho de Partícula
I	0 - 10	presente	presente	aumenta	aumenta
II	10 - 40	ausente	presente	constante	aumenta
III	40 - 100	ausente	ausente	constante	praticamente constante

2.3 – Mecanismos de nucleação

O mecanismo de polimerização em emulsão é baseado no trabalho de Harkins, que estabeleceu os principais componentes do sistema e suas propriedades ^[31].

As teorias sobre o mecanismo de nucleação de partícula, propostas até então por diversos autores, podem ser classificadas em três grupos principais dependendo do local da formação da partícula: nucleação micelar, homogênea e coagulativa ^[32,33]. Estas teorias foram desenvolvidas tendo como base a formação da mistura reacional no instante zero, ou seja, sendo constituída de micelas, micelas contendo o monômero, gotas de monômero e a fase contínua contendo o iniciador e monômero dissolvidos.

2.3.1 – Nucleação micelar

O mecanismo de nucleação micelar considera que a maioria das partículas são formadas pela população de micelas contendo monômero. Radicais livres formados na fase aquosa entram nas micelas onde iniciam a polimerização do monômero solubilizado no interior destas estruturas. Os polímeros assim formados dão início à formação das partículas nucleadas, as quais podem continuar a crescer, absorvendo monômeros das gotas de monômeros que estão presentes no sistema. Este processo aumenta a área superficial da partícula que, por sua vez, irá absorver surfactante das micelas não nucleadas. Desta forma, somente uma pequena fração das micelas presentes participam do processo de

nucleação^[34]. A taxa de nucleação é diretamente proporcional à concentração micelar e a taxa de captura de radicais pelas micelas, conforme mostra a Equação 11^[35].

$$\frac{dN}{dt} = \rho_A P_m$$

Equação 11

onde N é o número de partículas, ρ_A é a taxa total de geração de radicais na fase aquosa e P_m é a probabilidade de absorção de radicais (oligômeros) nas micelas.

2.3.2 – Nucleação homogênea

A formação de partículas por nucleação homogênea foi proposta por Hansen, Ungelstad, Fitch e Tsai. O conjunto destes trabalhos conduziu a teoria HUFT, nome correspondente às iniciais de seus autores^[36]. Neste caso, as partículas são iniciadas diretamente na fase contínua, tendo como base o iniciador e o monômero dissolvidos. A primeira etapa deste mecanismo consiste na reação entre os radicais livres formados pela decomposição do iniciador com moléculas de monômero solubilizadas na fase aquosa. Estes radicais oligoméricos crescem na fase aquosa até que seu grau de polimerização atinja um valor crítico, tornando-se então insolúveis e precipitando. Isto conduz a formação de pequenas partículas, conhecidas como núcleos ou partículas primárias^[37], que aumentam de tamanho em seguida, seja por inchamento com os monômeros na polimerização ou por floculação com outros núcleos.

2.3.3 – Nucleação coagulativa

Em complemento aos desenvolvimentos teóricos anteriores que consideram apenas uma etapa no mecanismo de nucleação de partículas, ou seja, a captura de radicais pela micela na nucleação micelar ou a precipitação de um radical oligomérico na nucleação homogênea, autores como Gilbert^[38,39] propuseram um mecanismo que possui como base um mecanismo em duas etapas.

No primeiro estágio, há a formação dos núcleos ou precursores por nucleação micelar ou homogênea. Estes precursores possuem baixa estabilidade coloidal em razão de

seu tamanho, como também baixa tendência ao inchamento pelo monômero ^[40]. Em conseqüência, e como segunda etapa, o crescimento destes precursores se efetuará preferencialmente por agregação mútua para formar as partículas maduras com maior estabilidade coloidal em detrimento do processo de propagação.

A expressão para a velocidade de polimerização em emulsão pode ser obtida considerando-se primeiramente a propagação que ocorre dentro de uma única micela ou partícula ^[41], onde está o radical. Desta forma, uma vez dentro da micela ou da partícula, o radical se propaga a uma velocidade v_p , que depende da constante de velocidade k_p e da concentração de monômero $[M]$, conforme a Equação 12.

$$v_p = k_p[M] \quad \text{Equação 12}$$

A velocidade de polimerização V_p , em um dado instante, é dada pelo produto da concentração de partículas ativas $[P^*]$, resultando na Equação 13:

$$V_p = v_p[P^*] = k_p[M][P^*] \quad \text{Equação 13}$$

onde a concentração de partículas ativas $[P^*]$ pode ser expressa pela Equação 14 da seguinte forma:

$$[P^*] = \frac{10^3 Nn}{N_A} \quad \text{Equação 14}$$

Na Equação 14, N representa a concentração de micelas e partículas, n é o número médio de radicais por micela e por partícula, e N_A é o número de Avogrado.

A combinação das Equações 12, 13 e 14 resulta na Equação 15:

$$V_p = \frac{10^3 Nnk_p[M]}{N_A} \quad \text{Equação 15}$$

Estas expressões mostram que a velocidade de polimerização em emulsão é diretamente proporcional ao número de partículas, que por sua vez depende da quantidade e

do tipo de surfactante utilizado, já que este componente altera significativamente o valor de N .

2.4 – Formação de filmes de látex

A evolução dos revestimentos poliméricos, de uma base solvente para uma tecnologia de base aquosa, tem requerido investigações do mecanismo relacionado a transformação de uma dispersão estável de látex em um filme polimérico contínuo [42].

A formação de filme é um fenômeno de extrema importância dentro da tecnologia das emulsões usadas em tintas, pois é a partir deste filme que irão depender muitas das propriedades dos revestimentos [43], tais como: propriedades mecânicas, resistência a química e ao intemperismo e absorção de água [44].

Quando uma dispersão de látex é colocada em um substrato, inicia-se um processo de evaporação. Contudo, se este processo ocorrer acima de uma determinada temperatura, haverá a formação de um filme transparente, homogêneo e contínuo. Esta temperatura crítica é conhecida como temperatura mínima de formação de filme (TMFF) [45], podendo ser determinada em aparelhos comerciais conforme mostrado nas Figura 5 e 6. O conceito de TMFF foi introduzido por Protzman e Brown nos anos 60 [46] e é definido como a mínima temperatura para se formar filmes transparentes e coesos.



Figura 5: Aparelho comercial para a determinação da temperatura mínima de formação de filme.

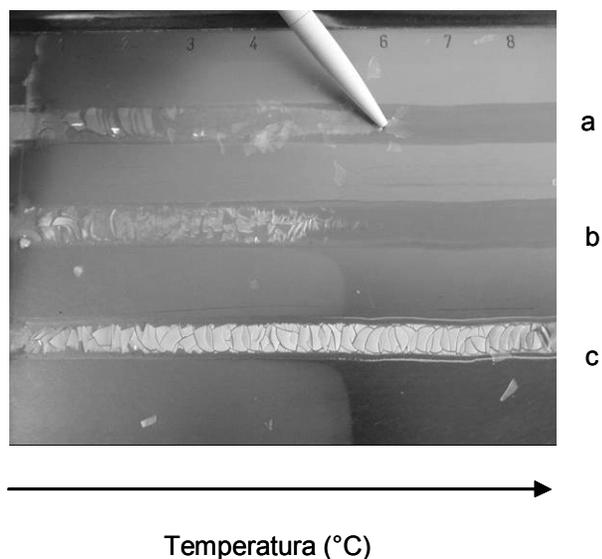


Figura 6: Filmes de latex sobre placa com gradiente de temperatura do equipamento para determinação da TMFF. Em (a) e (b), no lado esquerdo, a temperaturas inferiores, os filmes são opacos e quebradiços, enquanto no lado direito, a temperaturas mais altas, a formação de filmes é transparente e contínua. Em (c), o filme é opaco e quebradiço em toda a faixa de temperatura.

A existência de uma temperatura mínima de formação de filme indica que além do processo de evaporação de água, um outro processo está envolvido na formação de filme, ou seja, a deformação de partículas e o de desaparecimento das fronteiras entre estas partículas para a formação de um filme.

Este processo de formação de filme acontece através da coalescência que, sendo um fenômeno físico não envolve alterações de natureza química. A coalescência é então definida como a fusão de duas partículas de forma a reduzir a área superficial total ^[47].

O mecanismo de formação de filmes de látex tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Esta atenção está centralizada em três processos, ou estágios distintos, que ocorrem durante a formação de filme: (1) evaporação da água e ordenamento das partículas; (2) empacotamento e deformação das partículas e (3) interdifusão das cadeias poliméricas através de fronteiras partícula - partícula ^[48].

Existem autores que descrevem até seis estágios para uma completa formação de filme ^[49], porém existe um consenso, dentre a maioria dos pesquisadores, sobre a existência de três estágios durante a secagem de um filme de látex.

Vanderhoff e colaboradores ^[50] utilizaram medidas gravimétricas para medir a perda de água em filmes de látex com o tempo durante o processo de evaporação, descrevendo o processo de secagem em três estágios, conforme apresentados na Figura 7 abaixo:

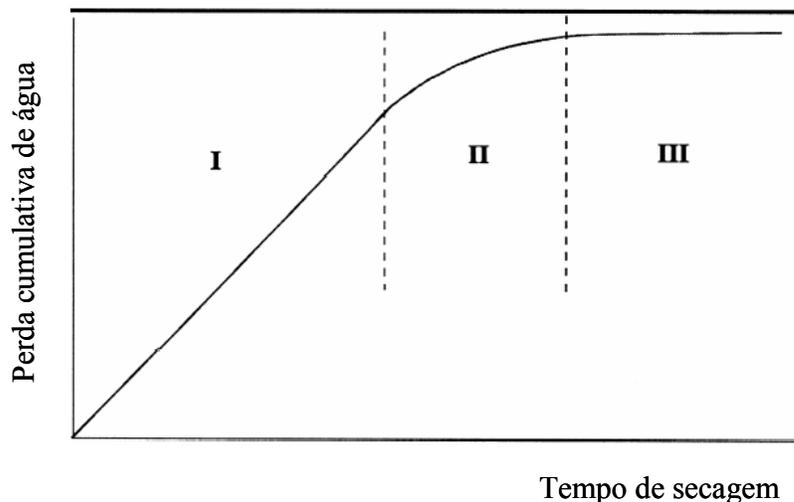


Figura 7: Gráfico esquemático da perda de água durante a secagem de um filme de látex.

Estes estágios estão correlacionados com mudanças estruturais ocorridas na formação do filme, conforme apresentados na Figura 8 (a-d) a seguir:

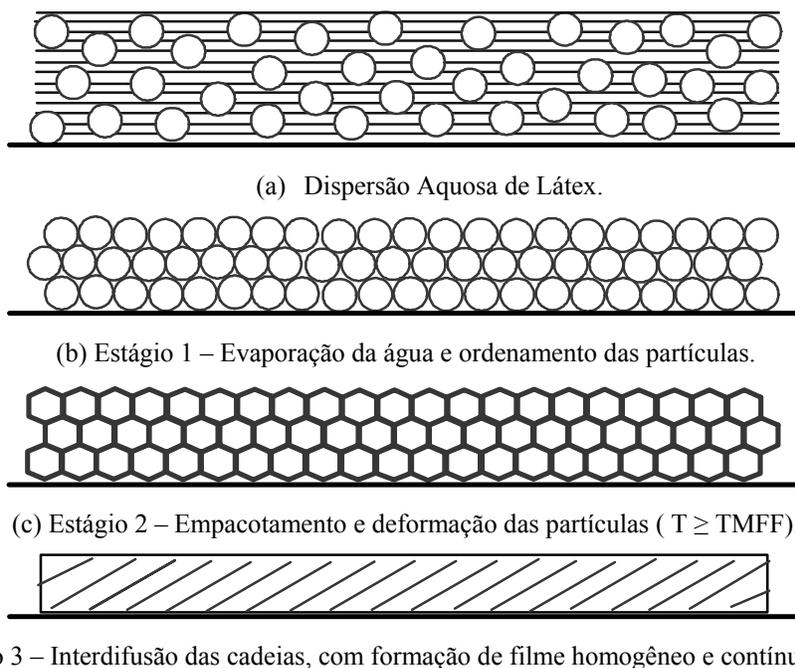


Figura 8: Esquema representando os estágios de formação de um filme de látex ^[51].

No estágio 1, a água evapora da superfície do látex (Figura 8b), concentrando os sólidos. A taxa de evaporação foi identificada por vários pesquisadores ^[52] como sendo a mesma taxa de evaporação da água, ou da água em uma solução diluída de surfactantes e eletrólitos. Este estágio é o mais longo dos três e dura até que a área superficial da interface água-ar comece a diminuir como resultado da formação de filme sólido. Este estágio termina quando a fração em volume do polímero atingir o empacotamento máximo no modelo hexagonal, mostrado na Figura 8c ^[53].

No estágio 2 (Figura 8c) ocorre um rápido decréscimo da taxa de evaporação da água como resultado do aumento de regiões de filme coalescido, que por sua vez reduz a área total da interface água / ar, ocasionando desta forma uma menor evaporação.

O estágio 3 (Figura 8d) se inicia com a formação de um filme contínuo, ocorrendo somente em temperaturas acima da T_g e é caracterizado por uma diminuição da taxa de evaporação da água. Vanderhoff sugere que neste estágio a água escapa do filme pelo processo de difusão através da superfície polímero – ar. A redução da taxa de evaporação pode ser explicada em razão da transição do transporte de água entre os canais formados pelas partículas para o transporte através do polímero ^[54].

O processo de formação de filme depende de certas características do latex, tais como a natureza do polímero, os surfactantes utilizados e as condições experimentais, sofrendo também influência do tamanho das partículas e sua distribuição ^[55].

2.5 – Estabilidade do sistema coloidal

As diferentes interações entre a fase dispersa (partícula) e a de dispersão (contínua) constituem um dos pontos críticos do comportamento do sistema coloidal. As propriedades físicas e químicas destas fases controlam estas interações.

As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície ^[56], as quais irão produzir uma repulsão eletrostática com as partículas da vizinhança. Se esta carga é alta, os colóides irão permanecer dispersos no meio, enquanto que se houver uma redução desta carga, as partículas coloidais poderão agregar-se irreversivelmente.

Vale lembrar aqui que a estabilidade de um sistema coloidal pode ser definida como aquela na qual as partículas permanecem dispersas por um longo período de tempo [57]. Para tanto, é necessário um balanço adequado das forças que atuam sobre as partículas, ou seja:

- forças de Van der Waals;
- forças entre as duplas camadas elétricas das partículas [58].

as quais são relacionadas à agregação e à dispersão das mesmas.

As forças de Van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas. A variação das forças de Van der Waals em razão da distância entre as partículas é representada por uma curva de energia potencial, como a que está representada na Figura 9.

O modelo da dupla camada é utilizado para demonstrar a distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais [59]. O efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão (vide Figura 9).

As bases quantitativas da estabilidade coloidal estão fundamentadas na teoria DLVO (dos autores Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek) [60], que descreve a estabilidade do sistema com base nas energias de atração de Van der Waals (negativas por convenção) entre duas partículas coloidais e energia de repulsão originária da sobreposição das duplas camadas elétricas das partículas (positivas por convenção), em função da distância entre partículas.

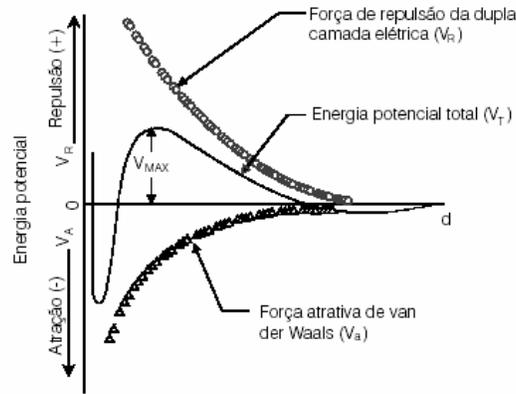


Figura 9: Energia potencial (V) de interação partícula-partícula em função da distância (d) de separação entre duas partículas coloidais.

Pode-se então quantificar a energia potencial (V_T) do sistema, como sendo a soma resultante das energias de repulsão (V_R) e de atração (V_A), expressa por:

$$V_T = V_A + V_R \quad \text{Equação 16}$$

Uma resultante positiva corresponde a uma barreira de energia e repulsão, enquanto uma resultante negativa corresponde a uma atração e conseqüente agregação.

Pela altura da barreira de energia (V_{MAX} na Figura 9), pode-se ter uma idéia da estabilidade de um sistema. Se esta barreira é reduzida, então a resultante é atrativa e ocorrerá em conseqüência, a agregação das partículas.

O mínimo apresentado pela curva V_T da Figura 9, a uma distância muito pequena entre as partículas é conhecido como mínimo primário. O sistema neste ponto é dito instável, ou seja, assim que as partículas se aproximam o suficiente ocorre a agregação, sendo normalmente um processo irreversível.

Poderá haver também a ocorrência do mínimo secundário a uma maior distância entre as partículas, onde há uma agregação mais fraca, sendo facilmente desfeita através de uma agitação moderada.

Um dos grandes sucessos da teoria DLVO na formulação do par potencial para partículas eletrostaticamente estabilizadas consiste na possibilidade de prever a coagulação das dispersões sob a adição de um eletrólito. Com isso, a contribuição do potencial repulsivo é reduzida e o ponto de máximo na curva de energia potencial é, por conseqüência, reduzido. Isso faz com que o ponto de máximo se aproxime do valor zero e, conseqüentemente, a barreira entre as partículas desaparece, favorecendo deste modo a agregação ^[61].

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Equipamentos para preparação dos látices

As sínteses dos polímeros foram realizadas pelo método de polimerização em emulsão, utilizando a técnica da pré-emulsão. Para isto foi utilizado um reator de vidro de tampa removível, com capacidade de 2 litros. Para aquecimento do reator foi utilizado um banho de água, sendo a temperatura controlada por um termostato. Uma fotografia da aparelhagem utilizada está apresentada a seguir, na Figura 10.



Figura 10: Aparelhagem de laboratório utilizada na preparação dos látices.

3.2 Reagentes Utilizados

3.2.1 – Água

A água é um componente importante na polimerização em emulsão, agindo de forma a manter baixa a viscosidade do sistema e como meio de transferência de calor. Variações na dureza da água podem causar influência no tamanho de partícula e podem

também contribuir para a instabilidade durante o processo de polimerização. Por esta razão, a dureza da água é um fator indesejável e deve ser evitada, utilizando-se água deionizada.

A água utilizada nas sínteses foi deionizada utilizando-se um aparelho Milli-Q. Após a deionização a água apresentou condutividade elétrica menor que $2 \mu\text{S} / \text{cm}$ a 25°C , verificada através de condutivímetro da Mettler Toledo com eletrodo Inlab 730.

3.2.2 – Monômeros

O vinil neodecanoato ou VeoVa 10[®] (Figura 11), contração da nomenclatura usual “*vinyl ester of versatic acid*”, fornecido pela Hexion, foi utilizado como recebido e é obtido a partir do ácido neodecanoico (CAS 26896-20-8). O monômero comercial VeoVa 10 é uma mistura de isômeros de fórmula $\text{CH}_2\text{CHOCOCCH}_3\text{RR}'$, com 10 carbonos presentes na ramificação carboxílica de sua estrutura molecular. Os grupos alquila ramificados R e R' possuem um número total de carbonos igual a 7 ($\text{R}+\text{R}' = \text{C}_7\text{H}_{16}$)^[62].

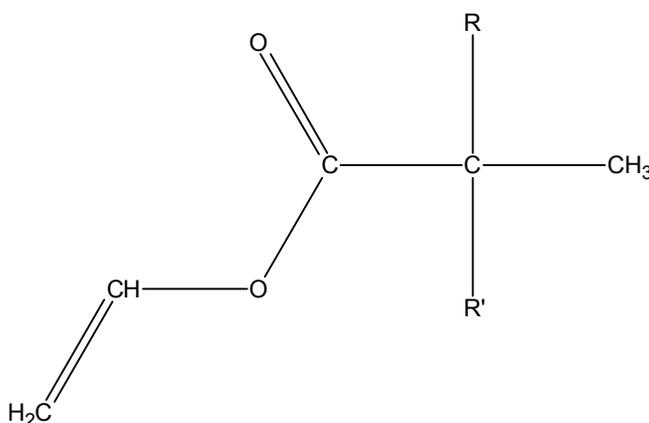


Figura 11: Estrutura molecular do monômero VeoVa 10

O monômero de VeoVa 10 é comumente utilizado como comonômero do acetato de vinila em polimerizações em emulsão, visto possuir uma reatividade similar (Tabela 2). Podem desta forma ser copolimerizados em qualquer proporção produzindo um polímero com estrutura randômica. Possui uma $T_g = -3^\circ\text{C}$ como homopolímero.

O acetato de vinila (Figura 12), foi fornecido pela Dow Chemical Company com teor mínimo de 99,9%.

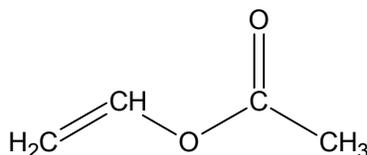


Figura 12: Estrutura molecular do acetato de vinila

Tabela 2: Reatividade dos monômeros ^[63]

Monômero 1	Monômero 2	Temperatura (°C)	r1	r2
Acetato de vinila	Veova 10	60	0,99	0,92

O ácido acrílico (Figura 13), foi fornecido pela Oswaldo Cruz Química com teor mínimo de 99,5%.

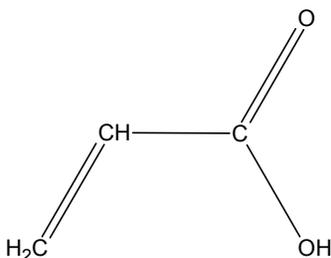


Figura 13: Estrutura molecular do ácido acrílico.

3.2.3 – Iniciadores

O persulfato de sódio, grau técnico, foi fornecido pela Rudnik Com. Produtos Químicos. O metabissulfito de sódio, grau técnico, foi fornecido pela Boraquímica Ltda.

3.2.4 – Surfactantes

Na polimerização em emulsão, os surfactantes agem de três formas distintas: estabilização das gotas de monômero, formação de micelas e estabilização das partículas de

polímero. São classificados de acordo com o seu grupo hidrofílico em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros [64].

Todos os látices foram preparados utilizando-se um conjunto de dois surfactantes; aniônico e não iônico. A utilização de surfactantes aniônicos em conjunto com não-iônicos são freqüentes em processos industriais [65]. Os aniônicos contribuem para uma estabilidade eletrostática, enquanto os não-iônicos provêm estabilidade estérica.

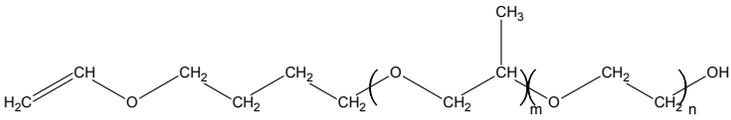
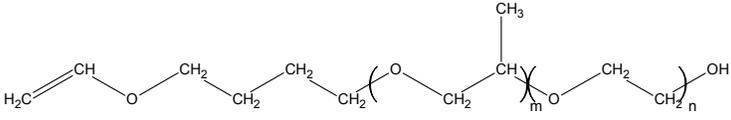
Como surfactante aniônico, utilizou-se o lauril éter sulfato de sódio (2 OE), fornecido pela Clariant (Genapol LRO). Trata-se de um surfactante amplamente utilizado em sínteses de polimerização em emulsão. Apresenta-se na forma líquida com concentração de 27 % (m/m) em água. A fórmula estrutural do Genapol LRO está apresentada na Figura 14.



Figura 14: Estrutura molecular do lauril éter sulfato de sódio

Em relação aos não-iônicos, foi utilizado um conjunto de 7 surfactantes, sendo 3 convencionais (Genapol) e 4 polimerizáveis (Emulsogen e Maxemul). A seleção dos surfactantes polimerizáveis Emulsogen e Maxemul foi baseada nos seguintes critérios: disponibilidade de obtenção, possibilidade de variação de grau de etoxilação dentro de uma determinada faixa, utilização destes surfactantes em trabalhos similares [66,67]. As fórmulas estruturais dos surfactantes não-iônicos utilizados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Surfactantes não-iônicos utilizados

Nome Comercial	Estrutura Molecular	CMC (g/l)	Fornecedor
Genapol O30	$C_{16-18}H_{33-37}(OCH_2CH_2)_nOH$ $n = 3$	0,39	Clariant
Genapol O150	$C_{16-18}H_{33-37}(OCH_2CH_2)_nOH$ $n = 15$	0,013	Clariant
Genapol O230	$C_{16-18}H_{33-37}(OCH_2CH_2)_nOH$ $n = 23$	0,0081	Clariant
Emulsogen R208	 $m = 4 \quad n = 20$	>10	Clariant
Emulsogen R307	 $m = 4 \quad n = 30$	>10	Clariant
Maxemul 5010	$C_{12}H_{23} - HC = CH - (OCH_2CH_2)_n - CH_3$ $n = 25$	0,21	Uniqema
Maxemul 5011	$C_{12}H_{23} - HC = CH - (OCH_2CH_2)_n - CH_3$ $n = 34$	0,30	Uniqema

3.3 – Procedimento para preparação dos látices

Foi preparada uma pré-emulsão utilizando-se uma proporção de monômeros de acetato de vinila e vinil neodecanoato (VeoVa 10) ^[68], conforme descrito nas Tabelas 4 e 5. Em seguida foi preparada a carga do reator composta de água, surfactantes e parte dos iniciadores, a qual foi submetida a fluxo de nitrogênio ^[69]. Como iniciador foi utilizado um par redox de persulfato de sódio e metabissulfito de sódio. Utilizou-se uma combinação de surfactantes do tipo iônico e não-iônico em todas as sínteses ^[70].

A quantidade de 5% em peso da pré-emulsão foi adicionada ao reator e aquecida até 60°C. Com o início da reação de polimerização, a temperatura chega a 70°C. Ao término desta fase não há mais refluxo do acetato de vinila.

Iniciou-se então, em paralelo, a dosagem do restante da pré-emulsão e do iniciador, em um tempo de 4 horas. Após a dosagem, o sistema permaneceu por mais 1 hora, a 70-75°C, e em seguida foi resfriado a 30°C e filtrado em malha de 80 µm, retendo-se o coágulo formado.

A determinação da quantidade dos diferentes tipos de surfactantes a ser utilizada, foi calculada com base nos ativos e na relação em massa destes ativos com a quantidade em massa de monômeros utilizada, conforme critérios adotados em diversas publicações técnicas [71, 72, 73].

A seguir encontram-se as tabelas com os grupos de ensaios realizados e com o detalhamento das quantidades utilizadas em cada experimento. A numeração dos ensaios não se encontra em ordem seqüencial em razão da realização de sínteses em duplicata. Foi mantida a numeração original de modo a facilitar a rastreabilidade dos experimentos realizados com os ensaios de caracterização.

Tabela 4: Ensaios realizados de acordo com a técnica de pré-emulsão dos monômeros acetato de vinila e VeoVa, alterando-se a relação em massa dos mesmos.

Ensaios	2	18	19
Relação VAc / VeoVa (%)	75/25	90/10	60/40
Carga Inicial do Reator (g)			
Água	425	425	425
Genapol O230	2,0	2,0	2,0
Genapol LRO (27%)	3,8	3,8	3,8
Acetato de sódio	2,0	2,0	2,0
Pré-Emulsão (g)			
Água	350	350	350
Genapol LRO (27%)	33,8	33,8	33,8
Genapol O230	18,3	18,3	18,3
Bicarbonato de sódio	1,5	1,5	1,5
Ácido Acrílico	3,0	3,0	3,0
Acetato de vinila	762	914	610
VeoVa 10	254	102	406
Iniciadores (g)			
Água	150	150	150
Persulfato de sódio	2,4	2,4	2,4
Metabissulfito de sódio	2,2	2,2	2,2

Tabela 5: Ensaios realizados de acordo com a técnica de pré-emulsão dos monômeros acetato de vinila / VeoVa (75/25) (m/m).

Ensaios	2	5	7	10	20	21	22	23
Relação VAc / VeoVa (%)	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25
Carga Inicial do Reator (g)								
Água	425	425	425	425	425	425	425	425
Genapol O30					2,0			
Genapol O230	2,0			1,4				
Genapol O150						2,0		
Emulsogen R208 (80%)		2,5						
Emulsogen R307 (70%)			2,8					
Maxemul 5010							2,0	
Maxemul 5011								2,0
Genapol LRO (27%)	3,8	3,8	3,8	3,2	3,8	3,8	3,8	3,8
Acetato de sódio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Pré-Emulsão (g)								
Água	350	350	350	350	350	350	350	350
Genapol LRO (27%)	33,8	33,8	33,8	28,8	33,8	33,8	33,8	33,8
Genapol O30					18,3			
Genapol O230	18,3			12,8				
Genapol O150						18,3		
Emulsogen R208 (80%)		22,9						
Emulsogen R307 (70%)			26,1					
Maxemul 5010							18,3	
Maxemul 5011								18,3
Bicarbonato de sódio	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido Acrílico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Acetato de vinila	762	762	762	762	763	762	762	762
VeoVa 10	254	254	254	254	254	254	254	254
Iniciadores (g)								
Água	150	150	150	150	150	150	150	150
Persulfato de sódio	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Metabissulfito de sódio	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

Foram realizados, adicionalmente, mais dois experimentos utilizando-se a técnica de adição direta de monômeros, conforme Tabela 6.

Tabela 6: Ensaio realizados de acordo com a técnica de adição direta dos monômeros acetato de vinila / VeoVa (75/25). Os experimentos 12 e 14 são variações dos experimentos 2 e 10 respectivamente, utilizando-se a técnica da adição direta de monômeros.

Ensaio	12	14
Relação VAc / VeoVa	75/25	75/25
Carga Inicial do Reator (g)		
Água	775	775
Genapol O230	20,3	14,2
Genapol LRO (27%)	37,6	32,0
Acetato de sódio	2,0	2,0
Bicarbonato de sódio	1,5	1,5
Ácido Acrílico	3,0	3,0
Mistura de Monômeros (g)		
Acetato de vinila	762	762
VeoVa 10	254	254
Ácido Acrílico	3,0	3,0
Iniciadores (g)		
Água	150	150
Persulfato de sódio	2,4	2,4
Metabissulfito de sódio	2,2	2,2

3.4 - Caracterização das dispersões e dos filmes

3.4.1– Teor de sólidos, viscosidade e pH

Os teores de sólidos foram determinados com o analisador de sólidos da CEM Microwave Instrumentation, modelo SMART system 5. A viscosidade foi determinada com um viscosímetro Brookfield, modelo DV II, na temperatura de 25°C, utilizando-se o fuso 1 a 20 rpm, enquanto que para as medições de pH utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo, modelo MP 220.

3.4.2– Determinação da Tg por DSC

A temperatura de transição vítrea (Tg) é definida como aquela faixa de temperatura onde há início do movimento de segmentos da cadeia polimérica, e está associada à região amorfa dos polímeros. As moléculas que estão com movimentos reduzidos nas suas posições a uma temperatura abaixo da Tg, começam a experimentar movimentos de rotação e translação mais intensos quando a temperatura está acima da Tg [74].

As análises térmicas foram realizadas através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), com a utilização do equipamento da TA Instruments, modelo Q100 e software Advantage for Q Series, versão 2.3.0.251. A calibração do equipamento é feita periodicamente, utilizando o índio como padrão.

Para a análise das dispersões, as mesmas foram acondicionadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas e submetidas a um resfriamento de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se uma isoterma de 2 minutos, seguida de um aquecimento a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida realizou-se um novo resfriamento a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um novo aquecimento a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As massas das amostras tiveram uma variação entre 3 e 6 mg.

Para a análise dos filmes secos, preparou-se filmes com uma espessura de $100\text{ }\mu\text{m}$ sobre placa de vidro, os quais foram secos por 1 hora a uma temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e posteriormente climatizados a uma temperatura de 23 a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, com umidade relativa variando entre 55 e 70%.

Os filmes foram então acondicionados em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas e submetidas a um resfriamento até temperatura de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo uma isoterma de 5 minutos e seguido de um aquecimento a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Realizou-se então um novo ciclo nas mesmas condições anteriores. A rampa de aquecimento utilizada foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte de nitrogênio. As massas das amostras tiveram uma variação entre 9 e 11 mg.

A obtenção da T_g é feita determinando-se o ponto situado na meia altura entre duas linhas tangentes traçadas entre as linhas de base, antes e após a transição, utilizando o recurso do próprio software da TA Instruments (Figura 15).

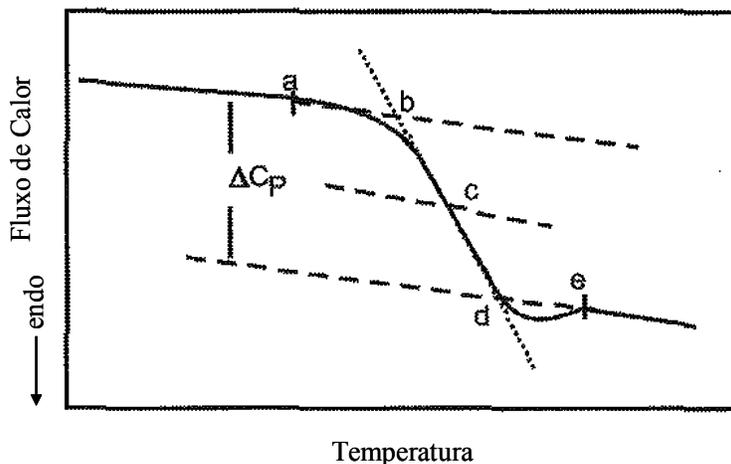


Figura 15: Determinação da temperatura de transição vítrea. Os pontos “a” e “e” correspondem ao início e fim do evento de variação de calor específico da amostra. Entretanto, a faixa de temperatura que caracteriza a transição vítrea de um polímero está contida entre os pontos “b” (início extrapolado) e “d” (final extrapolado). Quando apenas uma temperatura é citada como T_g , em geral se refere ao ponto “c” ($1/2\Delta C_p$)^[75].

3.4.3 – Determinação da TMFF

As determinações da temperatura mínima de formação de filme dos látices foram realizadas utilizando-se o equipamento da Rhopoint Instruments, modelo BAR 90 que possui uma faixa de análise de -5 °C a $+90\text{ °C}$. O equipamento consiste de uma barra metálica com um gradiente de temperatura, com sensores equidistantes abaixo da superfície da barra metálica que fornecem a indicação de temperatura ao longo da superfície.

As amostras foram homogeneizadas de forma cuidadosa para evitar a formação de espuma. Em seguida, selecionou-se no equipamento o programa de temperatura desejado e deixou-se chegar ao equilíbrio térmico.

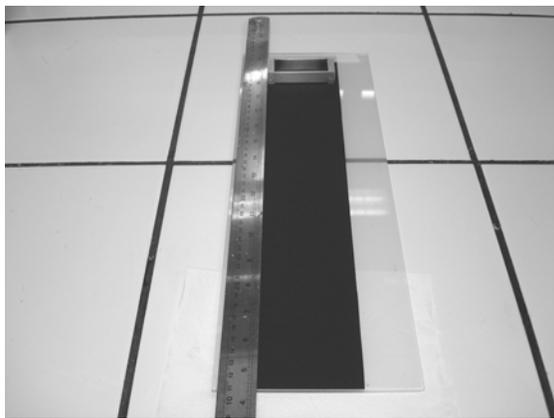
A dispersão foi então aplicada sobre a superfície da barra metálica com o uso de um extensor, para a obtenção de uma espessura $100\text{ }\mu\text{m}$. Após a secagem do filme, pode-se

fazer a determinação visual do resultado, utilizando-se um cursor de modo a facilitar a localização da temperatura.

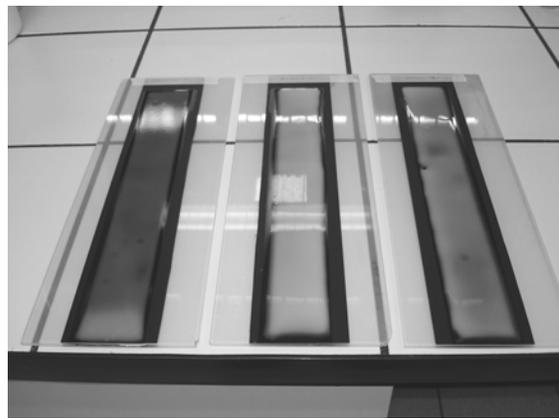
3.4.4 – Medida de brilho

Os filmes de látices foram preparados utilizando um extensor de 300 µm aplicados em uma placa de PVC preta, marca Leneta.

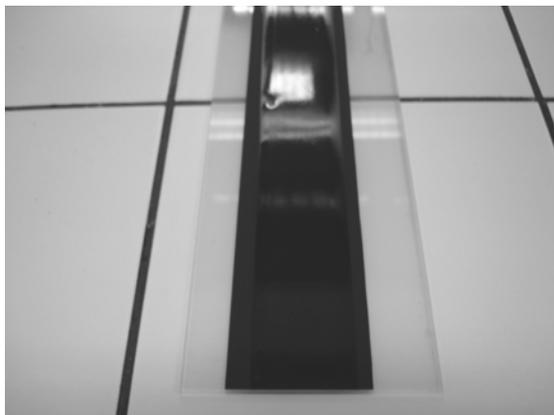
A determinação do brilho foi realizada utilizando-se o “Glossmeter” da ByK Gardner, modelo 4420, em um ângulo de 20° em relação à perpendicular do plano do corpo de prova em teste. O feixe de luz incidente na superfície do corpo de prova é refletido com o mesmo ângulo, e é recebido no fotodetector. Como exemplo, um filme, com cerca de 65 unidades de brilho, corresponde a 6,5 % do brilho de espelho perfeito ^[76]. Foram feitas 3 medidas em toda a área dos filmes formados, obtendo-se desta forma a média e desvio padrão entre as medições. Os aparelhos utilizados nestes ensaios estão exemplificados na Figura 16.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 16: Aparelhos utilizados para preparação dos filmes de látex (a) ; filmes úmidos (b); filme seco (c) e medida de brilho (d).

Na Figura 16c, a imagem foi feita aproveitando-se a reflexão da fonte luminosa para ilustrar o brilho medido na superfície do filme.

3.4.5 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A região infravermelha do espectro eletromagnético estende-se desde o extremo vermelho do visível até a região das microondas, ou seja, está situada entre 14290 e 200 cm^{-1} . A fração espectral mais utilizada para análise de compostos orgânicos, como os polímeros, corresponde a uma faixa intermediária, entre 4000 e 400 cm^{-1} . A região do

infravermelho próximo está compreendida entre 14290 e 4000 cm^{-1} , enquanto a faixa para o infravermelho compreende de 700 a 200 cm^{-1} .

A espectroscopia no infravermelho corresponde aos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos em uma molécula. Através da interação com a radiação infravermelha, uma parte desta radiação incidente é absorvida para determinados comprimentos de onda. A multiplicidade destas vibrações que ocorrem, irão fornecer um espectro de absorção que é característico dos grupos funcionais existentes na molécula ^[77].

As amostras foram preparadas espalhando-se a dispersão de látex sobre o cristal de seleneto de zinco. A seguir secou-se em temperatura ambiente até massa constante.

Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um espectrômetro FTIR Nicolet Impact, modelo 400.

3.4.6 – Estabilidade a eletrólitos

A estabilidade das dispersões poliméricas, sintetizadas com o emprego de diferentes tipos de surfactantes não-iônicos, do tipo eletrostérico, dado pela presença de cadeias de óxido de etileno, foi avaliada mediante a adição de uma quantidade conhecida de eletrólito.

O procedimento consiste em pesar aproximadamente 0,1g da dispersão em balança analítica. Em seguida dilui-se a amostra com 100g de água desmineralizada e inicia-se a titulação com uma solução de AlCl_3 até o ponto de coagulação da amostra (Figura 17).

A massa da dispersão, bem como a diluição utilizada, foram determinadas em razão da menor turbidez inicial, como mostra a Figura 17(a), o que facilitou a determinação do ponto final do ensaio.

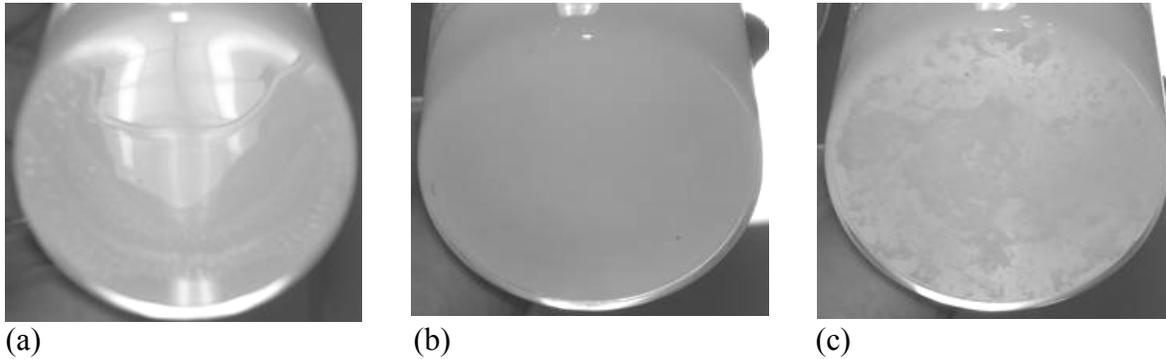


Figura 17: Determinação do ponto de coagulação: dispersão estável (a); início da coagulação (b); coagulação (c).

3.4.7 – Medida de absorção de água em filmes de látex

O filme de látex absorve certa quantidade de água quando imerso, sendo a quantidade absorvida uma medida da hidrofiliabilidade do mesmo.

Esta absorção de água é medida com base no acréscimo de peso do filme seco imerso e é expresso em percentual em relação ao peso inicial do filme seco, sendo a expressão:

$$\% \text{ Absorção de H}_2\text{O} = \frac{\text{peso do filme úmido} - \text{peso do filme seco}}{\text{peso do filme seco}} \times 100$$

Equação 17

O procedimento consiste em pesar 30g da dispersão polimérica com aproximadamente 50% de sólidos e diluir com cerca de 20g de água desmineralizada, de forma que ao final se tenha uma dispersão a 30%, a qual é homogeneizada e colocada em uma placa de polietileno com diâmetro de aproximadamente 14 cm, conforme ilustra a Figura 18.



Figura 18: Placa de polietileno utilizada para secagem de filme.

Deixa-se secar o filme por uma semana à temperatura controlada de 25 ± 2 °C e umidade relativa de 55 a 65%. Durante este tempo de secagem, e tão logo se possa remover o filme da placa, o mesmo deve ser diariamente retirado e trocado o lado de interface com o ar, de forma a facilitar o processo de secagem até peso constante. Em seguida, corta-se uma amostra de 5cm x 5 cm do filme seco. Deve-se observar para que esta amostra não contenha fissuras ou bolhas.

O filme é então pesado em balança analítica e imerso em água desmineralizada, em uma placa de Petri. Em intervalos determinados, o filme é então pesado e a diferença em relação ao peso inicial é expressa em termos percentuais.

Pode-se fazer uma segunda medição do valor de absorção de água. Para isto, inicia-se o processo de secagem do filme por uma semana a temperatura controlada de 25 ± 2 °C e umidade relativa de 55 a 65%. Durante este tempo de secagem e tão logo se possa remover o filme da placa, o mesmo deve ser diariamente retirado e trocado o lado de interface com o ar, de forma a facilitar o processo de secagem até peso constante. Este segundo valor é geralmente menor, visto que parte do surfactante foi lavado do filme durante a primeira imersão.

3.4.8 – Determinação do diâmetro médio das partículas

Estas análises foram efetuadas utilizando-se o equipamento Malvern Mastersizer 2000, cujo princípio de análise é o espalhamento de luz (Teoria Mie – Fraunhofer). O equipamento apresenta uma faixa de medição de 20 nm a 2000 μ m.

A técnica do espalhamento de luz é baseada no princípio em que partículas quando atingidas por um feixe de luz irão espalhar esta luz em um ângulo que é diretamente proporcional ao tamanho da partícula [78]. Quando o tamanho da partícula diminui, o ângulo de espalhamento observado aumenta de forma logarítmica. A intensidade do espalhamento é também dependente do tamanho de partícula e diminui em relação à área seccional da partícula. Partículas maiores espalham a luz com ângulos menores e com alta intensidade, enquanto partículas menores espalham a luz com ângulos maiores, porém com baixa intensidade.

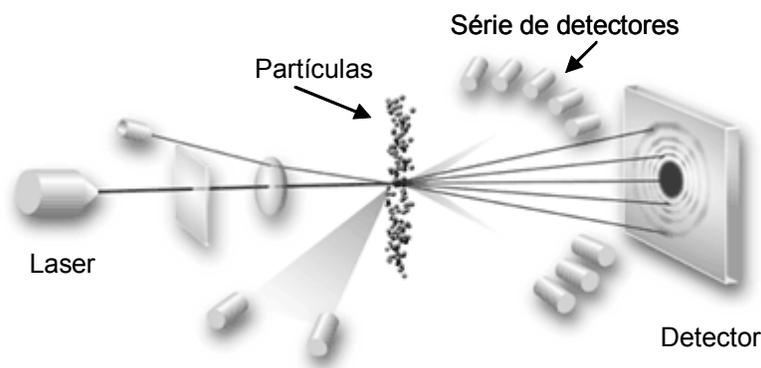


Figura 19: Esquema típico da técnica de espalhamento de luz para medição do tamanho de partícula, sendo composto de uma fonte de luz (laser) com comprimento de onda fixo, sistema de detectores e compartimento para amostra.

Para as análises com sistema aquoso, o acessório utilizado foi o Hydro 2000MU. O equipamento possui um sistema de detectores sensíveis ao espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz utilizada é o laser de hélio-neônio com comprimento de onda de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Foi considerado o valor $d(0,5)$ fornecido pelo equipamento como o tamanho de partícula obtido e que representa o tamanho em microns, no qual 50% da amostra é menor e 50% é maior que este valor. O “span”, também fornecido pelo equipamento, é a medida da polidispersão, ou seja, a amplitude da distribuição do tamanho de partícula.

Os parâmetros utilizados em todas as análises foram: índice de refração do dispersante: 1,330; obscuração (medida da quantidade de luz perdida quando a amostra

introduzida intersecta o raio de análise): < 20%. Para o cálculo pela teoria de Mie foi considerado o índice de refração da amostra como 1,450.

3.4.9 – Propriedades de Transporte

A distribuição do penetrante e suas mudanças com o tempo durante a absorção ou dessorção, em um filme polimérico, são descritas pela Lei de Fick, que estabelece que a taxa de transferência de uma substância permeante através de uma seção transversal, é proporcional ao gradiente de concentração medido a normal desta seção.

Desta forma a equação de difusão estabelecida por Fick ^[79] pode ser descrita como o fluxo (J) de matéria (M) que se difunde através de uma unidade de área (A) na unidade de tempo (t), sendo descrita como:

$$J = \frac{M}{At}$$

Equação 18

Na forma diferencial:

$$J = \frac{1}{A} \left(\frac{dM}{dt} \right)$$

Equação 19

A técnica utilizada consistiu na determinação da quantidade de vapor permeada, através de um filme polimérico, medida pela variação de massa do sistema, em função do tempo.

Os ensaios para a determinação das propriedades de transporte do filme polimérico, mais especificamente, para a determinação da taxa de permeação do vapor de água, foram realizados utilizando-se o equipamento conhecido como copo de Payne (ASTM D 1653), conforme ilustrado na

Figura 20, que consiste de um de um conjunto formado por um copo de alumínio com boca rosqueada, com variações de diâmetro interno de modo a formar uma base para a

fixação do filme, anéis de vedação de borracha e alumínio e uma tampa rosqueada vazada no centro.



Figura 20: Célula de pesagem (copo de Payne)

Os filmes foram preparados com uma espessura de 100 μm sobre placa de vidro e secos por 1 hora a uma temperatura de 60°C e posteriormente climatizados a uma temperatura de 23 a 27°C, com umidade relativa variando entre 55 e 70%. A seguir, foram deixados em um dessecador por 24 horas na mesma temperatura.

Os filmes foram então cortados em forma de disco com diâmetro igual ao interno do copo de Payne (380 mm) e deixados por mais 24 horas em um dessecador. Posteriormente, estes filmes foram pesados e mediu-se a espessura em cinco regiões diferentes do filme, conforme esquema abaixo, utilizando-se um medidor da marca Elcometer, modelo 456, tendo sido o equipamento previamente calibrado com padrões de 50,3 μm , 125 μm e 507 μm fornecidos pelo fabricante do equipamento.

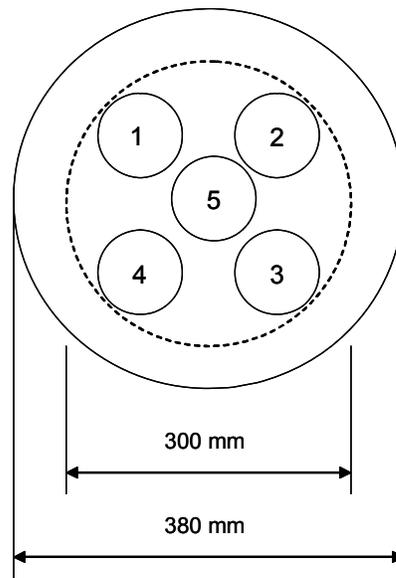


Figura 21: Esquema representativo de corte do filme polimérico descrevendo o diâmetro total (380 mm), o diâmetro interno (300 mm), que corresponde a área útil de permeação e as cinco regiões utilizadas para a medição da espessura do filme.

A seguir, montou-se o sistema, utilizando-se água destilada no interior do copo de Payne, gerando assim uma atividade igual a 1,0 ($a_w = 1,0$). Todo o conjunto foi então pesado utilizando-se uma balança Mettler Toledo, modelo XS 205, com precisão de 0,01 mg. Após pesado, o sistema foi então colocado no dessecador, contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5). O pentóxido de fósforo gera uma atmosfera anidra no interior do dessecador, fornecendo uma atividade igual a zero ($a_w = 0$).

Acompanhou-se então a variação da massa do sistema, pesando-se inicialmente o conjunto em intervalos iniciais de 15 minutos até a segunda hora e a seguir em intervalos de aproximadamente 12 horas.

De forma a avaliar a influência da orientação da interface de secagem do filme (Figura 22) sobre os resultados de permeação, em razão do contato desta face com o vapor de água durante o teste, realizou-se ensaios dos filmes poliméricos tanto com a interface de secagem “filme-ar”, como também com a interface “filme-substrato”, direcionadas ao vapor de água no copo de Payne.



Figura 22: Esquema representativo da secagem da dispersão para a formação do filme de látex, evidenciando as duas interfaces.

Desta forma, para cada látex sintetizado, foram realizados ensaios em duplicata, sendo uma duplicata para a interface filme-ar (copos 1 e 2) e outra para a interface filme-substrato (copos 3 e 4).

Os dados obtidos foram representados através de um gráfico onde se tem a quantidade de massa permeada em função da raiz quadrada do tempo.

3.4.10 – Ensaio Mecânico – Tensão de Ruptura e Alongamento

O procedimento experimental consiste na deformação de uma amostra até a sua fratura. Esta fratura é o resultado da aplicação de tração, gradativamente crescente e uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova.

Os filmes para a realização deste ensaio foram preparados conforme a metodologia utilizada para a determinação de absorção de água nos filmes de látex. Após a preparação dos filmes, os mesmos foram cortados com auxílio de uma prensa na formato de gravata com o espaço útil para testes nas dimensões de 10 x 40 mm, conforme apresentado na Figura 23.

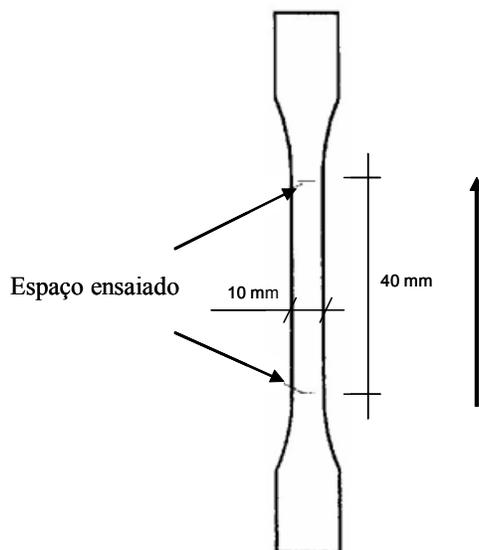


Figura 23 : Corpo de prova submetido a ensaio de tração. A seta indica o sentido de aplicação da força.

Em seguida os corpos de prova foram cortados com o auxílio de uma prensa e foram acondicionados a 23 ± 2 °C e umidade relativa de 55 – 65 % por 48 horas antes da realização do ensaio, tendo como referência a norma NBR 10456. A espessura dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um micrômetro, fazendo-se três medidas ao longo do eixo de 40 mm e considerando-se a média obtida para efeito de cálculo da área tracionada em mm^2 .

Para cada amostra de látex foram preparados cinco corpos de prova, que posteriormente foram ensaiadas a uma velocidade de estiro de 100 mm / min, obtendo-se uma curva tensão de tração – deformação semelhante à representada esquematicamente na Figura 24, onde se torna evidente a partir desta curva os limites de escoamento superior e inferior, os quais são seguidos por uma região praticamente horizontal.

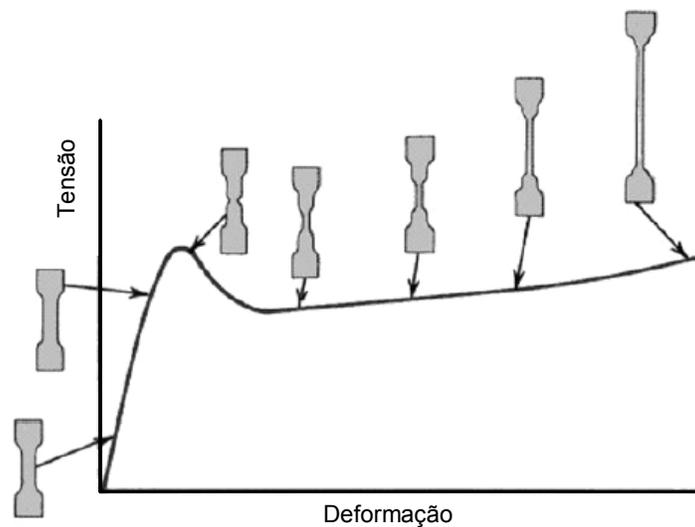


Figura 24: Curva esquemática de tensão – deformação para um polímero ^[80].

Foi utilizado para este ensaio o equipamento marca EMIC, modelo DL10000, conforme apresentado na Figura 25. Os dados obtidos durante o ensaio foram registrados pelo programa TESC versão 1.08, mostrando os resultados na forma gráfica correlacionando os valores de tensão (kgf/mm^2) em função da deformação ocorrida (mm).



Figura 25: Aparelho utilizado para a realização dos ensaios mecânicos (marca EMIC).

Através dos ensaios de tração foi possível também calcular o alongamento até a ruptura dos corpos de prova, sendo o resultado expresso na forma percentual tendo como base para esta determinação o comprimento útil inicial do corpo de prova e o comprimento útil após rompimento.

3.4.11 – Microscopia de Força Atômica (MFA)

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada com a finalidade de avaliar as possíveis interferências do emprego de diferentes tipos de surfactantes não-iônicos na morfologia de formação dos filmes.

As amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento já descrito para os testes de medida de absorção de água, tomando-se o cuidado adicional de manter o filme protegido durante a fase de secagem por uma campânula aberta face frontal de modo a facilitar o processo de evaporação da água, bem como para evitar possíveis contaminações da amostra que pudessem interferir nos resultados da análise por MFA.

As imagens obtidas com diferentes tipos de MFA são relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulombica (MFA – modo contato), força de van der Waals (MFA – modo não-contato e contato intermitente) ^[81].

No modo de contato, as forças interatômicas de curto alcance são estudadas medindo as deflexões quase estáticas do cantilever que tem uma constante de mola conhecida ^[82]. Esta forma de imagens é mais indicada para amostras rígidas, pois a varredura da agulha do cantilever não danifica a amostra.

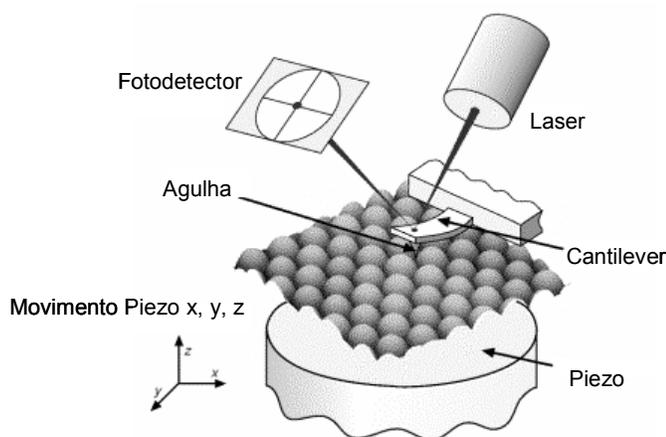


Figura 26: Esquema de um equipamento de MFA ^[83].

No modo não-contato, o cantilever oscila sobre a superfície da amostra sem tocá-la, na sua frequência natural de ressonância mecânica.

Para o caso do contato intermitente, a agulha do cantilever vibra em alta frequência, sobre a amostra, tocando-a suavemente durante a varredura.

Normalmente, as imagens de amostras de filmes finos são obtidas nos modos de contato intermitente ou não-contato, onde as interações do cantilever com a amostra são menos severas o que diminui a possibilidade de danos tanto na amostra como na agulha.

A técnica de análise utilizada consistiu em suportar o filme polimérico em um porta-amostra com o auxílio de uma fita dupla face. O equipamento AFM modelo SPM-9600 da Shimadzu foi operado no modo dinâmico (contato intermitente), usando uma ponta de Si com frequência de ressonância de 210–230 kHz.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta dissertação foi dedicada ao estudo de látices sintetizados a partir de acetato de vinila e vinil-neodecanoato utilizando surfactantes reativos com a finalidade de obtenção de filmes poliméricos com boas propriedades de barreira à água.

A caracterização destes materiais por métodos já conhecidos foi feita, e os resultados obtidos foram coletados e analisados. Nos itens que se seguem eles serão apresentados e discutidos, procurando-se comparar, sempre que possível, os resultados obtidos com outros da literatura científica.

4.1 – Caracterização das dispersões

Todas as sínteses realizadas, segundo o procedimento já apresentado no capítulo 3 (item 3.3), apresentaram bons resultados quanto à conversão de monômeros. A quantidade de coágulos retidos em filtro de 80 micra foi de no máximo 0,14% em relação a massa total do ensaio.

4.1.1 – Teor de sólidos, tamanho de partícula, viscosidade, pH e resíduo

Como já é conhecido, os parâmetros: teor de sólidos, tamanho de partícula, viscosidade, pH e resíduo são importantes na caracterização geral de uma dispersão. Um alto teor de sólidos significa menor tempo de secagem do filme polimérico; enquanto que o tamanho de partícula interfere na formação destes filmes. A viscosidade por sua vez influencia os parâmetros de uso do produto, enquanto que o resíduo é uma medida da estabilidade da dispersão. Os resultados obtidos para todas estas variáveis estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados de teor de sólidos, tamanho de partículas, viscosidade, pH e resíduo dos látices.

Látex	Teor de sólidos (% em massa)	Tamanho de partícula (nm)	Viscosidade (mPa.s) (fuso 1/20rpm/25°C)	pH final	Resíduo (% em massa)
2	51,6	161	73	4,8	0,03
5	51,2	180	86	4,9	0,14
7	51,2	172	103	4,7	0,02
10	49,9	181	77	4,9	0,04
12	52,1	144	419	4,7	0,08
14	51,8	166	209	4,7	0,13
18	51,7	181	55	4,6	0,01
19	52,2	166	215	4,6	0,03
20	50,7	179	110	4,5	0,09
21	51,3	169	91	4,5	0,04
22	51,5	180	78	4,8	0,10
23	51,8	176	118	4,2	0,09

Pela observação dos dados da Tabela 7, nota-se que as dispersões apresentaram um teor médio de sólidos de $51,4 \pm 0,6\%$, tamanho médio de partícula de 171 ± 11 nm, pH médio final de $4,7 \pm 0,2$ e um teor médio de coágulos de $0,07 \pm 0,04$, retidos em tela de 80 μ m, evidenciando uma padronização nos látices obtidos. As medidas de viscosidade foram realizadas com os látices nas concentrações obtidas ao final do processo, ou seja, não foram feitos ajustes para uma concentração padrão.

Interessante verificar o resultado da influência do tamanho de partícula em relação às medidas de viscosidade. Assim, o látex 12, que foi sintetizado pela técnica de adição direta de monômero e com o todo o surfactante na carga do reator, originou uma dispersão com o menor tamanho de partícula da série (144 nm); contudo, forneceu a maior viscosidade (419 mPa.s). Esta correlação, quantidade de surfactante inicialmente presente no reator e tamanho de partícula, e por sua vez a relação com a viscosidade da dispersão, é bastante conhecida na literatura ^[84,85]. Quando uma grande quantidade de surfactante é inicialmente presente no reator, um grande número de partículas se forma inicialmente. Isso irá gerar, como consequência, partículas menores que serão responsáveis, no todo, pelo aumento da área de contato disponível entre a partícula e o solvente. O efeito final será um

aumento na viscosidade do sistema devido à maior quantidade de água que é adsorvida na superfície das partículas, restando uma menor quantidade de água livre no sistema responsável pelo fluxo.

O látex 14, assim como o látex 12 também foi sintetizado através da mesma técnica da adição direta de monômeros, porém com uma quantidade reduzida de surfactante em relação ao látex 12, o que terminou por levar a um comportamento similar em relação à viscosidade dos demais látices.

4.1.2 – Estabilidade frente a eletrólitos

Em uma dispersão estável a colisão entre as partículas não levam a uma aglomeração em razão de haver um domínio das forças de repulsão entre as mesmas, existindo dois fatores para a estabilização das partículas na dispersão; um de natureza estérica, exercido por moléculas adsorvidas na superfície da partícula, e outro de repulsão eletrostática em razão da dupla camada elétrica ^[86, 87].

Os resultados de estabilidade eletrolítica dos látices, obtidos com a titulação em duplicata de AlCl_3 1M, estão apresentados na Tabela 8. Observa-se que os látices 5, 7 e 20 foram os que apresentaram menor resistência a eletrólitos. Todos os demais permaneceram sem a presença de turvação até o limite de 150 ml de AlCl_3 ; ponto onde foi finalizado o teste.

Tabela 8: Estabilidade eletrolítica dos látices, obtida através de titulação com solução de AlCl_3 1M até ponto de turvação.

Látex	1ª titulação			2ª titulação		
	m_1 (g)	V_1 (ml) AlCl_3 1M	Estabilidade g AlCl_3 / g polímero	m_2 (g)	V_2 (ml) AlCl_3 1M	Estabilidade g AlCl_3 / g polímero
2	0,125	> 150	> 310	0,122	> 150	> 318
5	0,112	13,2	31	0,106	13,4	33
7	0,121	12,2	26	0,118	11,2	25
10	0,123	> 150	> 326	0,116	> 150	> 346
12	0,114	> 150	337	0,117	> 150	328
14	0,112	> 150	> 345	0,108	> 150	> 358
18	0,108	> 150	> 358	0,115	> 150	> 336
19	0,111	> 150	> 345	0,113	> 150	> 339
20	0,110	1,4	3	0,116	1,8	4
21	0,102	> 150	> 382	0,107	> 150	> 364
22	0,110	> 150	> 353	0,104	> 150	> 373
23	0,104	> 150	> 371	0,108	> 150	> 358

Quando usamos os surfactantes não-iônicos, estes são absorvidos na superfície da partícula e evitam a aproximação de outras partículas devido ao impedimento espacial (repulsão estérica)^[88], e não da repulsão eletrostática, justificando o fato de os látices 5 e 7, sintetizados com o Emulsogen R208 e Emulsogen R307 não estarem exercendo este impedimento espacial. Esse comportamento sugere que não houve uma reação dos surfactantes Emulsogen R208 e Emulsogen R307 com a cadeia do polímero, mas preferencialmente uma polimerização inicial dos mesmos em fase aquosa.

No caso do látex 20, estabilizado com Genapol 030, onde há somente 3 moles de óxido de etileno na estrutura do surfactante, pode-se atribuir a baixa resistência aos eletrólitos em virtude desta baixa etoxilação, visto que uma menor cadeia etoxilada não exerceria efetivamente uma barreira estérica, evitando a aproximação entre as partículas^[89], como já mencionado anteriormente. Já no látex 21, onde se utilizou Genapol O150 com 15 moles de óxido de etileno, há uma melhora significativa na estabilidade eletrolítica.

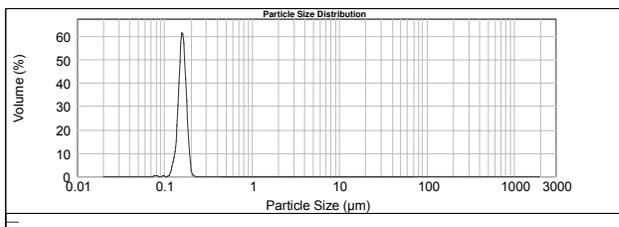
Para o caso dos látices 22 e 23, estabilizados com Maxemul 5010 e Maxemul 5011 respectivamente, observa-se uma estabilidade eletrolítica, equivalente aos látices estabilizados com surfactantes convencionais de alto grau de etoxilação. Este resultado sugere que em ambos os casos, estes surfactantes reativos estejam preferencialmente ligados à superfície da partícula e não ocluídos no interior da mesma, funcionando desta forma como um estabilizante estérico.

4.1.3 – Tamanho de partícula e estabilidade ao cisalhamento

A distribuição do tamanho de partículas em todos os látices obtidos mostrou-se monomodal. Adicionalmente, foi realizada uma avaliação da estabilidade ao cisalhamento destes látices, com o objetivo de verificar a influência dos diferentes tipos de surfactantes utilizados, em relação à estabilidade mecânica. Utilizou-se, para esta finalidade, uma alíquota de 250 ml de cada dispersão e submeteu-se esta dispersão a um cisalhamento de 15 minutos a 2500 rpm. Em seguida, verificou-se a variação do tamanho de partícula e a sua distribuição, obtendo-se os resultados discutidos a seguir.

4.1.3.1 – Látices com variação da composição monomérica

Os resultados para os látices 2, 18 e 19 sintetizados através da técnica de pré-emulsão dos monômeros e utilização de surfactante não-iônico convencional Genapol 0230, estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29, onde a composição monomérica do látex 2 possui uma relação de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m), enquanto o látex 18 apresenta uma composição de 90% de acetato de vinila e 10% de VeoVa (m/m) e o látex 19 apresenta uma relação de monomérica de 60% de acetato de vinila e 40% de Veova (m/m).



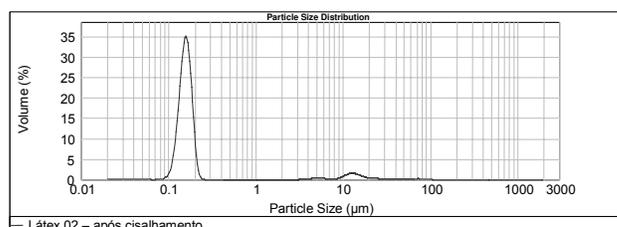
(a)

TP $d(0,1) = 143$ nm

TP $d(0,5) = 161$ nm

TP $d(0,9) = 181$ nm

Span = 0,234



(b)

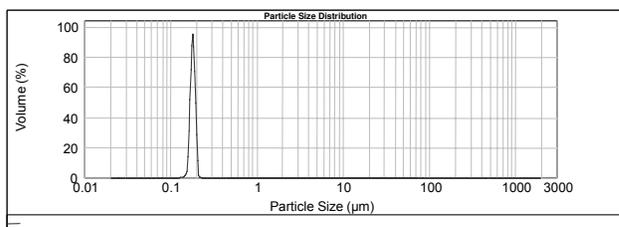
TP $d(0,1) = 133$ nm

TP $d(0,5) = 162$ nm

TP $d(0,9) = 206$ nm

Span = 0,451

Figura 27: Distribuição do tamanho de partículas do látex 2 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



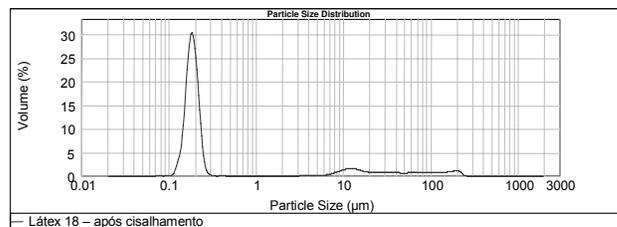
(a)

TP $d(0,1) = 171$ nm

TP $d(0,5) = 181$ nm

TP $d(0,9) = 191$ nm

Span = 0,112



(b)

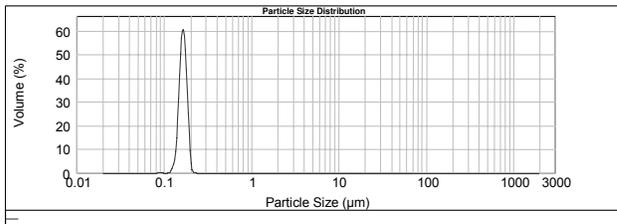
TP $d(0,1) = 155$ nm

TP $d(0,5) = 194$ nm

TP $d(0,9) = 31,05$ μm

Span = 158,85

Figura 28: Distribuição do tamanho de partículas do látex 18 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



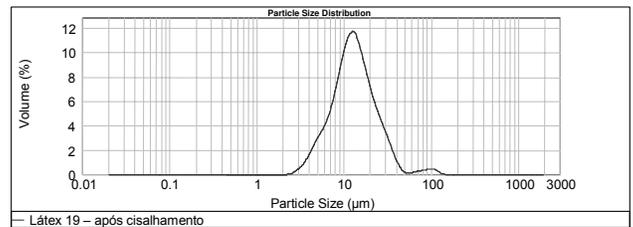
(a)

TP $d(0,1) = 148 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 166 \text{ nm}$

TP $d(0,9) = 185 \text{ nm}$

Span = 0,221



(b)

TP $d(0,1) = 6,15 \text{ micrometers}$

TP $d(0,5) = 12,86 \text{ micrometers}$

TP $d(0,9) = 26,91 \text{ micrometers}$

Span = 1,614

Figura 29: Distribuição do tamanho de partículas do látex 19 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).

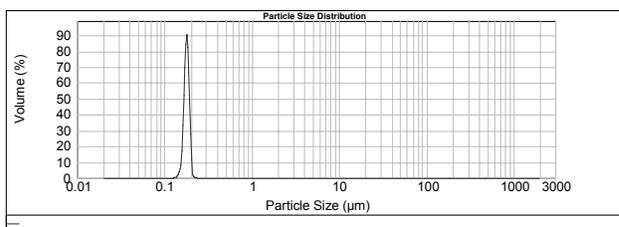
Os resultados obtidos demonstram que os látices contendo em sua composição monomérica quantidades superiores a 75% de acetato de vinila, resultaram em dispersões mais estáveis ao teste de cisalhamento.

Este fato pode ser explicado em razão da Tg do copolímero formado, ou seja, dispersões com copolímeros de menor Tg sugerem ser mais suscetíveis à coagulação por efeito mecânico.

4.1.3.2 – Látices com variação de surfactantes não-iônicos

Todos os látices desta série foram sintetizados, utilizando-se a técnica de pré-emulsão dos monômeros e com uma composição monomérica de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m).

Os resultados de tamanho de partícula antes e após o cisalhamento da dispersão estão apresentados nas Figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35.



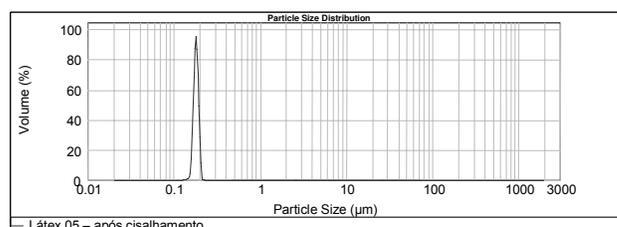
(a)

TP $d(0,1) = 169$ nm

TP $d(0,5) = 180$ nm

TP $d(0,9) = 191$ nm

Span = 0,122



(b)

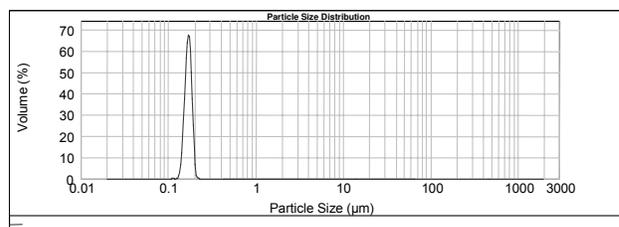
TP $d(0,1) = 171$ nm

TP $d(0,5) = 181$ nm

TP $d(0,9) = 191$ nm

Span = 0,111

Figura 30: Distribuição do tamanho de partículas do látex 5 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



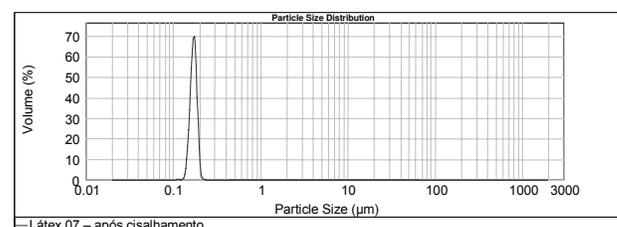
(a)

TP $d(0,1) = 154$ m

TP $d(0,5) = 172$ nm

TP $d(0,9) = 188$ nm

Span = 0,197



(b)

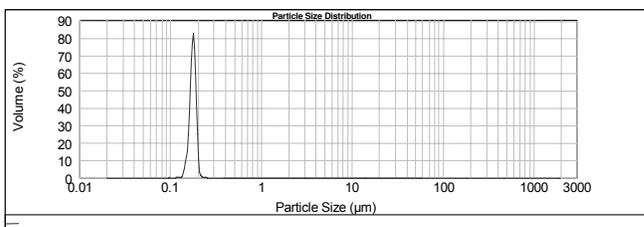
TP $d(0,1) = 156$ nm

TP $d(0,5) = 173$ nm

TP $d(0,9) = 189$ nm

Span = 0,190

Figura 31: Distribuição do tamanho de partículas do látex 7 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



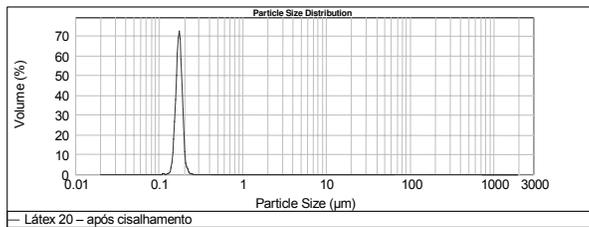
(a)

TP $d(0,1) = 162 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 179 \text{ nm}$

TP $d(0,9) = 191 \text{ nm}$

Span = 0,163



(b)

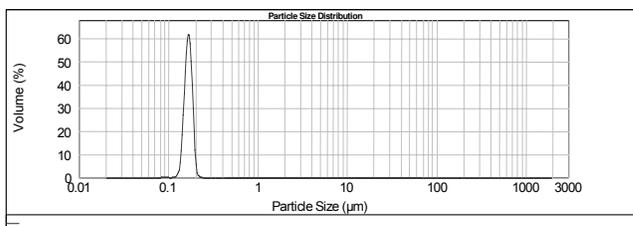
TP $d(0,1) = 159 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 176 \text{ nm}$

TP $d(0,9) = 191 \text{ nm}$

Span = 0,183

Figura 32: Distribuição do tamanho de partículas do látex 20 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



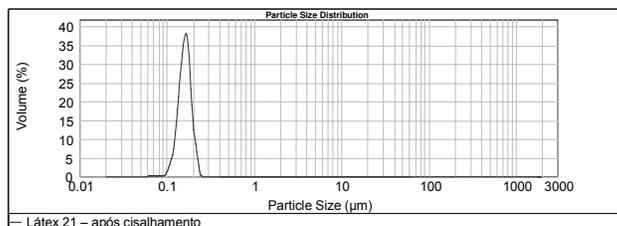
(a)

TP $d(0,1) = 151 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 169 \text{ nm}$

TP $d(0,9) = 187 \text{ nm}$

Span = 0,216



(b)

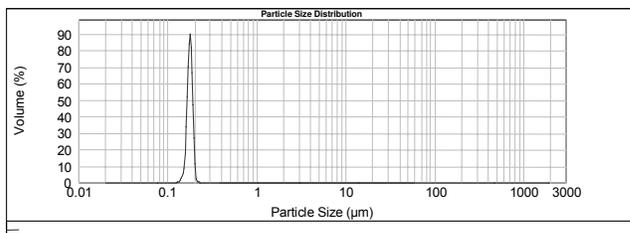
TP $d(0,1) = 132 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 163 \text{ nm}$

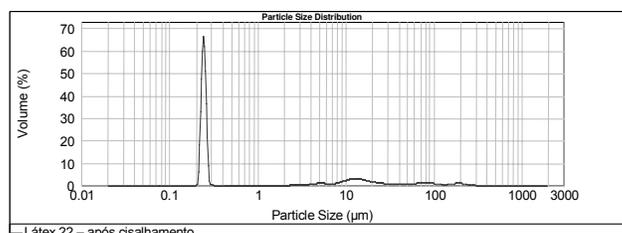
TP $d(0,9) = 197 \text{ nm}$

Span = 0,398

Figura 33: Distribuição do tamanho de partículas do látex 21 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).

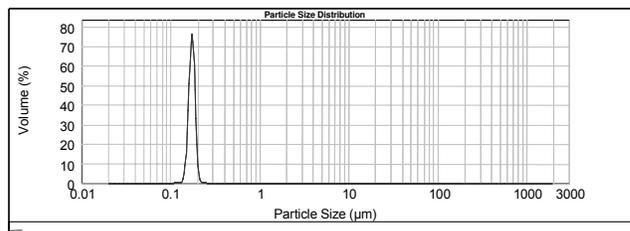


- (a)
- TP $d(0,1) = 169$ nm
- TP $d(0,5) = 180$ nm
- TP $d(0,9) = 191$ nm
- Span = 0,123

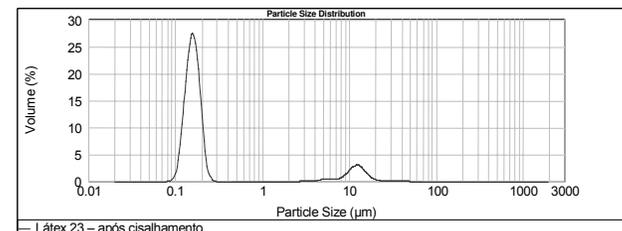


- (b)
- TP $d(0,1) = 235$ nm
- TP $d(0,5) = 253$ nm
- TP $d(0,9) = 33732$ nm
- Span = 132,54

Figura 34: Distribuição do tamanho de partículas do látex 22 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



- (a)
- TP $d(0,1) = 160$ nm
- TP $d(0,5) = 176$ nm
- TP $d(0,9) = 190$ nm
- Span = 0,168



- (b)
- TP $d(0,1) = 127$ nm
- TP $d(0,5) = 165$ nm
- TP $d(0,9) = 9791$ nm
- Span = 58,59

Figura 35: Distribuição do tamanho de partículas do látex 23 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).

Todos os látices apresentaram boa estabilidade mecânica evidenciando que os surfactantes utilizados foram suficientes para manutenção da barreira energética, evitando deste modo a coagulação, mesmo com o aumento da energia cinética média das partículas resultante do cisalhamento^[90]. Nos látices 22 e 23, sintetizados respectivamente com Maxemul 5010 e Maxemul 5011, observou-se uma maior dispersão dos resultados (span),

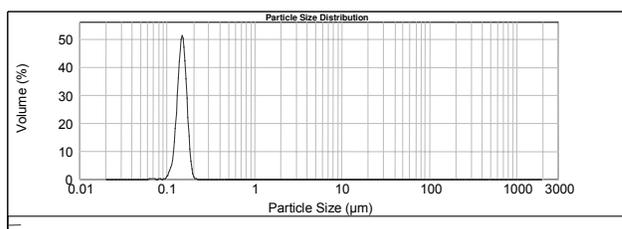
influenciado pela formação de aglomerados, porém sem caracterizar uma perda de estabilidade.

4.1.3.3 – Látices com variação da técnica de adição de monômeros e redução de surfactantes na formulação.

Os látices 2, 10, 12 e 14 foram sintetizados com a mesma relação monomérica, ou seja, 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m). Para o experimento 2 e 10 foi utilizada a técnica de pré-emulsão, sendo que para o látex 10 houve uma redução, em relação ao látex 2, de 15% na quantidade de surfactante aniônico (Genapol LRO) e 30% na quantidade de surfactante não-iônico (Genapol O230), calculados com base nos ativos e na relação em massa destes ativos com a quantidade em massa dos monômeros utilizada.

Para os experimentos 12 e 14, foi utilizada a técnica de adição direta, porém com redução da quantidade de surfactante para o látex 14, nas mesmas proporções que a utilizada para o látex 10.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 36, 37 e 38.



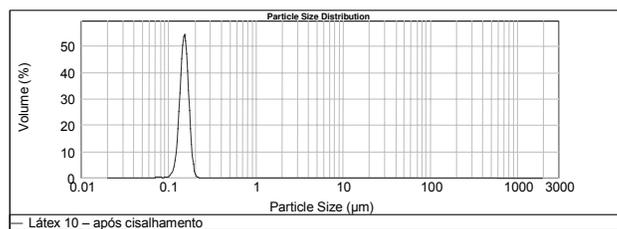
(a)

TP $d(0,1) = 170$ nm

TP $d(0,5) = 181$ nm

TP $d(0,9) = 191$ nm

Span = 0,117



(b)

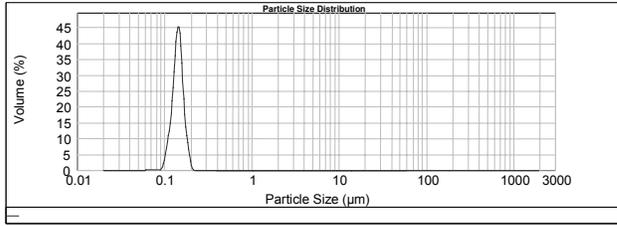
TP $d(0,1) = 173$ nm

TP $d(0,5) = 184$ nm

TP $d(0,9) = 194$ nm

Span = 0,114

Figura 36: Distribuição do tamanho de partículas do látex 10 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



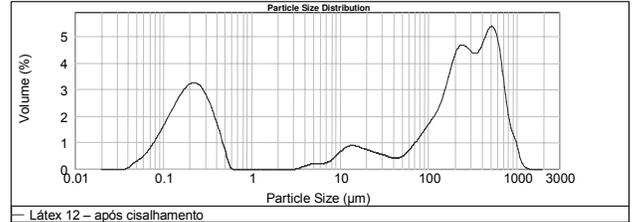
(a)

TP $d(0,1) = 177 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 144 \text{ nm}$

TP $d(0,9) = 171 \text{ nm}$

Span = 0,374



(b)

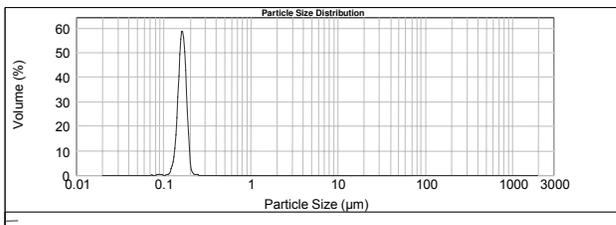
TP $d(0,1) = 152 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 153,95 \text{ µm}$

TP $d(0,9) = 592,50 \text{ µm}$

Span = 3,848

Figura 37: Distribuição do tamanho de partículas do látex 12 (a); após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).



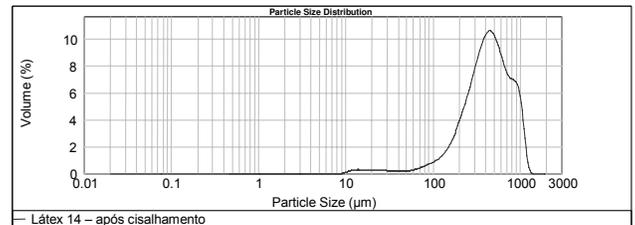
(a)

TP $d(0,1) = 147 \text{ nm}$

TP $d(0,5) = 166 \text{ nm}$

TP $d(0,9) = 185 \text{ nm}$

Span = 0,233



(b)

TP $d(0,1) = 176,28 \text{ µm}$

TP $d(0,5) = 438,60 \text{ µm}$

TP $d(0,9) = 888,33 \text{ µm}$

Span = 1,623

Figura 38: Distribuição do tamanho de partículas do látex 14 (a). À direita, após cisalhamento por 15 minutos a 2500 rpm (b).

Para os látices sintetizados com a utilização da técnica de pré-emulsão de monômeros, observa-se que mesmo com a quantidade reduzida de surfactante utilizada para o látex 10 em comparação com a utilizada para o látex 2, há ainda a manutenção da estabilidade mecânica.

No caso dos látices sintetizados com a utilização da técnica de adição direta de monômeros, ou seja, experimentos 12 e 14, houve perda da estabilidade mecânica conforme apresentado nas Figuras 37 e 38, onde se observa que após o cisalhamento há um

alargamento da distribuição e formação de uma bimodalidade, indicando um processo de coagulação.

Este fato pode ser explicado pela vantagem existente na polimerização com o uso da pré-emulsão, que favorece uma melhor dispersão de todos os monômeros na mistura reacional e resulta em uma melhor incorporação do ácido acrílico na cadeia polimérica. Sem o uso da pré-emulsão, o ácido acrílico pode polimerizar na forma de bloco como resultado de sua diferente reatividade e resultar em perda de estabilidade mecânica^[91].

4.1.4 – Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada com o objetivo de avaliar eventuais influências do uso de diferentes tipos de surfactantes não-iônicos nas bandas de absorção dos látices sintetizados, ou seja, para verificar se houve reação entre grupos de surfactantes e grupos do polímero. Os resultados apresentados não evidenciaram alterações nas bandas características do copolímero de acetato de vinila / VeoVa, sugerindo que os surfactantes utilizados não realizaram qualquer tipo de interação que ocasionasse mudanças químicas e estruturais de origem orientacional, identificadas pelo espectro de infravermelho.

Como exemplo, o espectro de infravermelho com a identificação das principais bandas na região de 4000 a 800 cm^{-1} está apresentado para o látex 2 (Figura 39).

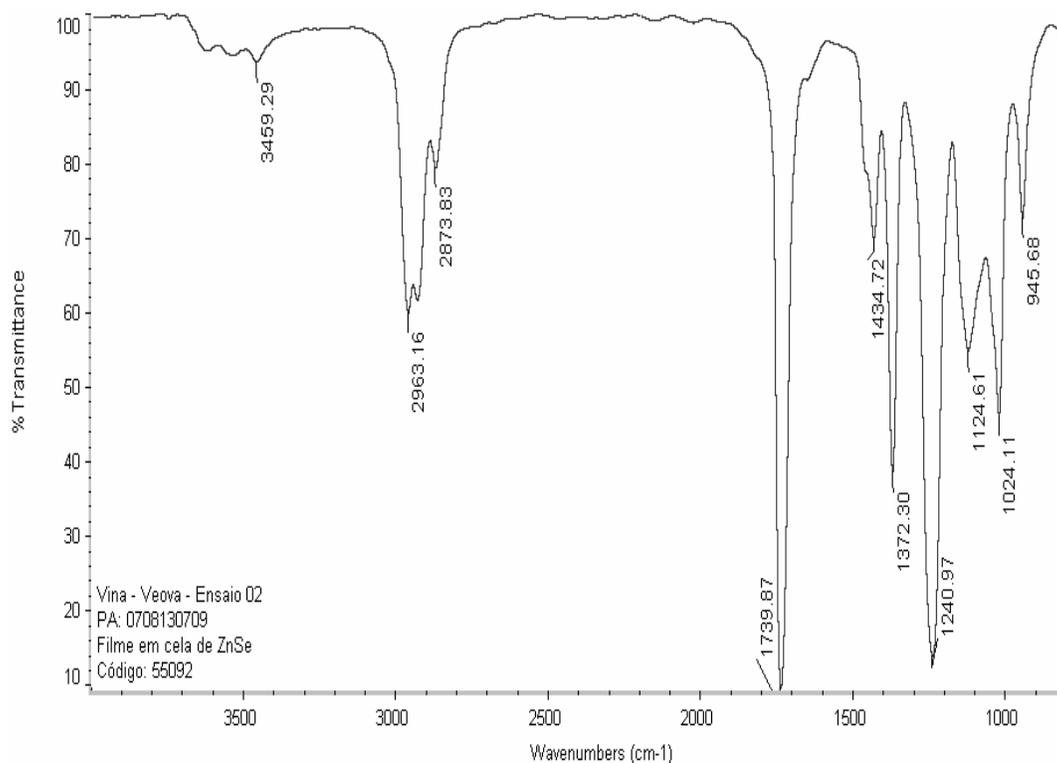


Figura 39: Espectro na região do infravermelho para o látex sintetizado com Genapol 0230 (látex 2).

As principais bandas foram determinadas e a atribuição de cada uma delas está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de número de onda das bandas dos espectros obtidos das dispersões estudadas.

Literatura ν (cm^{-1}) ^[92, 93]	Obtido ν (cm^{-1})	Atribuição
2962	2963	Deformação axial assimétrica de C – H do grupo metila.
2870	2873	Deformação axial simétrica de C – H do grupo metila.
1740	1739	Deformação axial de C = O
1434	1434	Deformação C – H.
1378	1372	Deformação angular de C – H do grupo metila.
1244	1240	Deformação C – H assimétrica no plano.
1020	1024	Deformação C – H no plano.
944	945	Deformação C – C em éster.

Os espectros para os demais látexes estão apresentados no apêndice 1.

4.1.5 – Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)

A temperatura mínima de formação de filme é conhecida como sendo a menor temperatura na qual haverá coalescência e formação de um filme contínuo, sendo que este fenômeno é um dos principais responsáveis pela efetiva obtenção das propriedades do látex.

4.1.5.1 – Ensaio com variação de composição monomérica

A variação da composição entre acetato de vinila e VeoVa no produto final influencia a T_g, bem como a TMFF, conforme resultados apresentados na Figura 40, Esta variação está representada nos látices 2, 18 e 19, sintetizados com uma relação monomérica percentual, em massa de acetato de vinila e Veova de 75/25 (m/m), 90/10 (m/m) e 60/40 (m/m), respectivamente. A proporção em massa de acetato de vinila / VeoVa (90/10) resultou em um polímero de T_g = + 33,1 °C, enquanto uma proporção em massa de acetato de vinila / VeoVa (60/40) resultou em um polímero com T_g = + 21,8 °C. A composição monomérica de acetato de vinila / VeoVa (75/25) resultou em um polímero com T_g = + 27,3 °C, conforme resultados obtidos na síntese do látex 2.

Pode ser observado, deste modo, que os látices produzidos com maiores quantidades de acetato de vinila apresentam maior valor de T_g e de temperatura mínima de formação de filme.

Este efeito pode ser explicado pela contribuição do acetato de vinila para uma maior hidrofiliabilidade do filme, ocasionando um efeito conhecido como hidroplastificação ($\Delta T_1 < \Delta T_2$, na Figura 40).

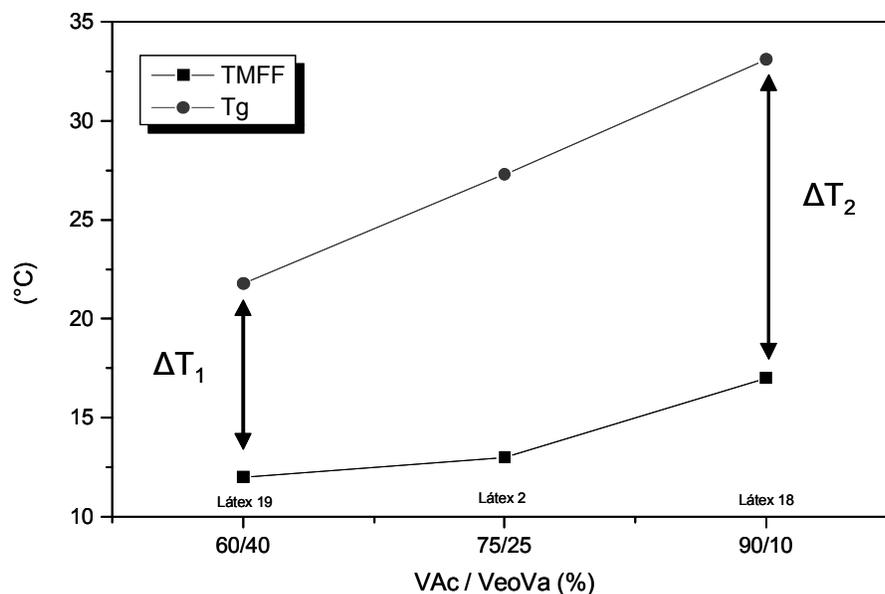


Figura 40: Relação entre Temperatura Mínima de Formação de Filme e Tg para variações de composição percentual monomérica entre VAc / VeoVa (m/m).

O detalhamento sobre as análises de temperatura de transição vítrea (Tg) será descrito na seção referente aos resultados de caracterização dos filmes poliméricos (item 4.2.1).

4.1.5.1 – Látices com variação de surfactantes não-iônicos, mantendo-se a composição monomérica acetato de vinila / VeoVa (75/25).

As temperaturas mínimas de formação de filme (TMFF) obtidas para as dispersões onde foi feita a variação dos surfactantes não iônicos e mantida a relação monomérica de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa, não apresentaram diferenças significativas, sugerindo que as modificações realizadas no sistema de estabilização não influenciaram no mecanismo de coalescência dos filmes formados, com a solubilização do surfactante no polímero e conseqüente plastificação.

Tabela 10: Temperatura Média Mínima de Formação de Filme obtida com os látexes sintetizados com uma relação monomérica de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa.

Látex	2	5	7	10	12	14	20	21	22	23
TMFF (°C)	13	13	13	14	14	14	14	14	14	14

As determinações da temperatura mínima de formação de filme foram feitas em duplicata com variações máximas obtidas de 1 °C.

4.2 – Caracterização dos filmes

4.2.1 – Ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Tg de um polímero está relacionada à sua composição química e possui influências nas propriedades finais de aplicação, como por exemplo, resistência mecânica.

4.2.1.1 – Com variação da composição monomérica.

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de observar o comportamento dos filmes, em termos de suas temperaturas de transição vítrea (Tg), quando da utilização de diferentes proporções de VAc / VeoVa e concentração constante de Genapol 0230 (2 % sobre o total de monômeros, em massa). Os resultados estão abaixo apresentados nas Figuras 41, 42 e 43.

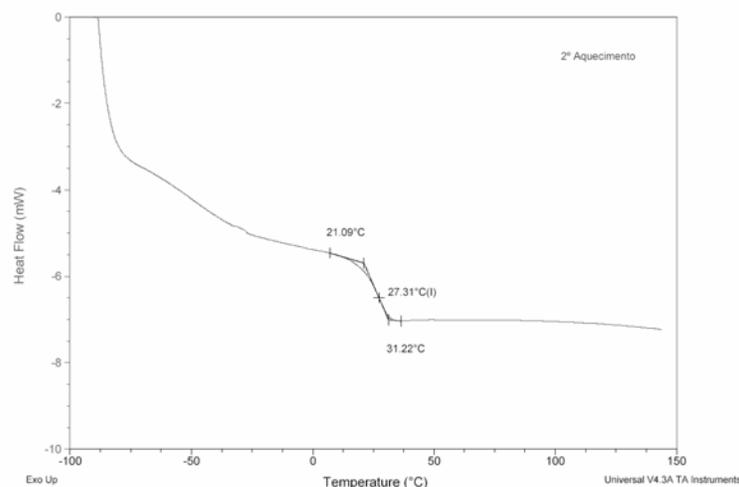


Figura 41: Curva DSC do filme de látex 2, sintetizado com Genapol O230 e com uma composição monomérica em massa de VAc / VeoVa = 75 / 25 (m/m).

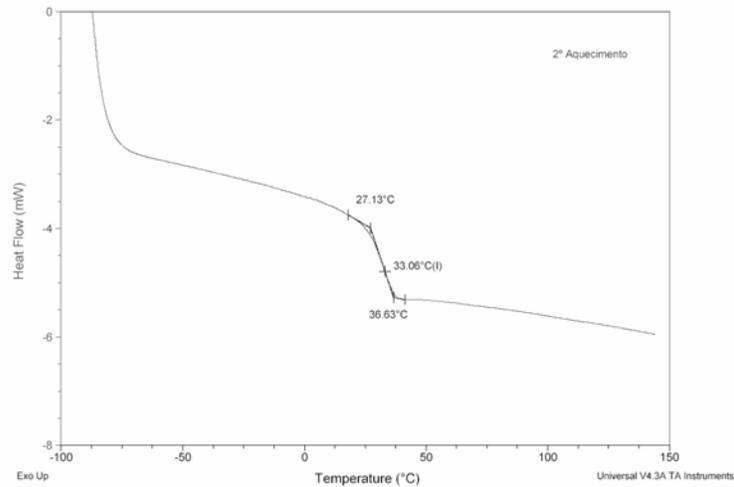


Figura 42: Curva DSC do filme de látex 18, sintetizado com Genapol O230 e com uma composição monomérica em massa de VAc / VeoVa = 90 / 10 (m/m).

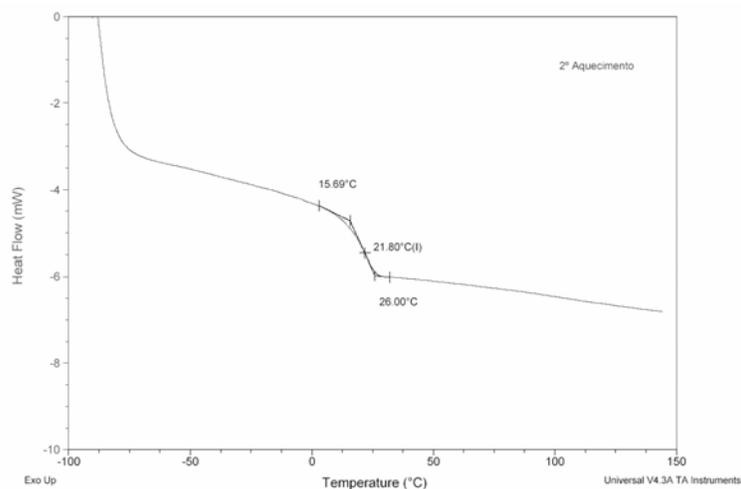


Figura 43: Curva DSC do filme de látex 19, sintetizado com Genapol O230 e com uma composição monomérica em massa de VAc / VeoVa = 60 / 40 (m/m).

Das figuras acima podemos observar que as transições detectadas são aquelas correspondentes aos valores esperados para a composição monomérica utilizada. Cabe destacar a obtenção de uma única transição vítrea em todas as três composições analisadas o que indica a formação de um copolímero de composição uniforme, com base nos valores das reatividades relativas (Tabela 2), bem como com uma única morfologia de partícula.

4.2.1.2 – Ensaios com variação de surfactantes não-iônicos

As temperaturas de transição vítrea obtidas com a análise dos filmes poliméricos dos látices sintetizados com variação dos surfactantes não-iônicos, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de síntese e valores de Tg obtidos com os diferentes tipos de látices VAc / VeoVa sintetizados a 70-75°C.

Látex	Surfactante Não-Iônico Utilizado	Sistema de Adição de Monômeros	% Surfactante Não-Iônico / Monômeros (m/m)	Tg (°C)
2	Genapol O230	Pré-Emulsão	2,0	27,3
5	Emulsogen R208	Pré-Emulsão	2,0	27,0
7	Emulsogen R307	Pré-Emulsão	2,0	27,7
10	Genapol O230	Pré-Emulsão	1,4	27,2
12	Genapol O230	Direta	2,0	26,5
14	Genapol O230	Direta	1,4	27,3
20	Genapol 030	Pré-Emulsão	2,0	25,9
21	Genapol 0150	Pré-Emulsão	2,0	27,5
22	Maxemul 5010	Pré-Emulsão	2,0	30,8
23	Maxemul 5011	Pré-Emulsão	2,0	29,9

Os resultados obtidos demonstram valores de temperatura de transição vítrea praticamente constantes e dentro do esperado para a composição monomérica utilizada, com exceção do látex 22, sintetizado com Maxemul 5010 e do látex 23, sintetizado com Maxemul 5011. Este efeito poderia ser explicado pela possível copolimerização do surfactante reativo Maxemul na cadeia polimérica, que favoreceria a redução na mobilidade destas cadeias.

As curvas de DSC obtidas para estes látices estão apresentadas no Apêndice 2.

4.2.1.3 – Ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das dispersões

A análise das dispersões de VAc / VeoVa por DSC foi realizada com a finalidade de se avaliar a influência dos diferentes tipos de surfactantes não-iônicos utilizados com o tipo de água adsorvida na superfície do látex, tendo com base trabalhos como os de Lee *et al* ^[94] em dispersões de hidrogel, onde foi determinada a existência de três tipos diferentes de água. O pico endotérmico de menor temperatura corresponde à *água congelável ligada* (água Y) que está presente nas interfaces dos blocos formados pelas cadeias moleculares; o segundo pico endotérmico em temperatura superior corresponde à *água livre* (água X) que não possui interação com a cadeia molecular. Fazendo-se a subtração da área correspondente a estes dois picos da área obtida considerando-se a água total do sistema, obtém-se a *água ligada não congelável* (água Z), que seria a água enclausurada nas cadeias moleculares. Os cálculos para a obtenção destes valores foram baseados nos trabalhos de Keslerek ^[95].

Estudos mais recentes de avaliação da água contida na superfície de látex de poliestireno^[96] também comprovaram a existência destes três diferentes tipos de água, conforme representados esquematicamente na Figura 44 e verificaram a influência que diferentes concentrações de surfactantes e iniciadores promoviam.

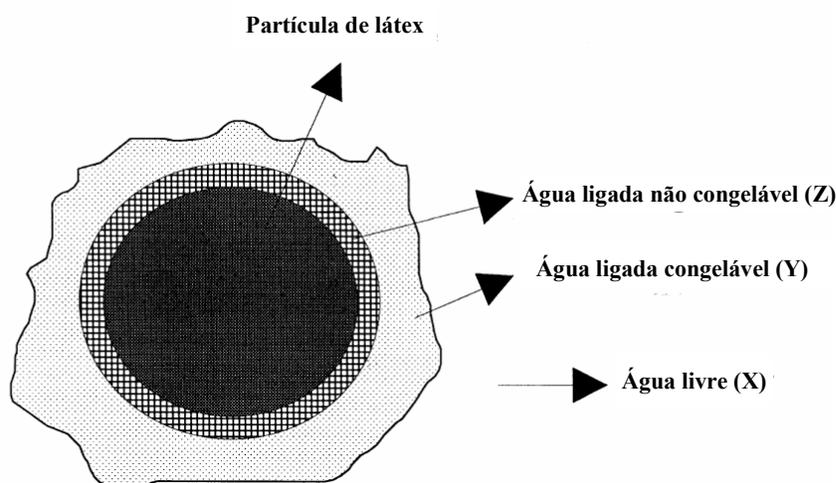


Figura 44: Representação dos três tipos de água presentes na superfície de uma partícula de látex.

As curvas de DSC das dispersões estão apresentadas nas Figuras 45, 46, 47, 48, 49, 50 e 51. Neste item, foram analisadas apenas o grupo de látices sintetizados com diferentes tipos de surfactantes não-iônicos e com composição monomérica de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m). O objetivo foi o de verificar inicialmente a possibilidade de utilização desta técnica para determinar a quantidade dos diferentes tipos de água presente na superfície da partícula de látex e a possível interferência dos surfactantes não-iônicos utilizados na variação destas quantidades e deste modo identificar correlações com as demais caracterizações.

Nestas figuras estão destacadas a entalpia de fusão (ΔH_f) e a temperatura de fusão (T_f) induzida no primeiro e segundo aquecimento. No primeiro aquecimento pode-se observar a existência de um maior número de endotermas em relação ao segundo aquecimento. De modo a melhor se visualizar esta observação, foi inserida no gráfico a derivada do fluxo de calor ($W/g \cdot ^\circ C$), para melhor localizar o início e o final de cada transformação térmica. Esta propriedade possui uma correlação com a perfeita cristalização da água, que é avaliada pelo estreitamento do pico formado. Quanto mais perfeito for este processo, menor será o número de endotermas formadas.

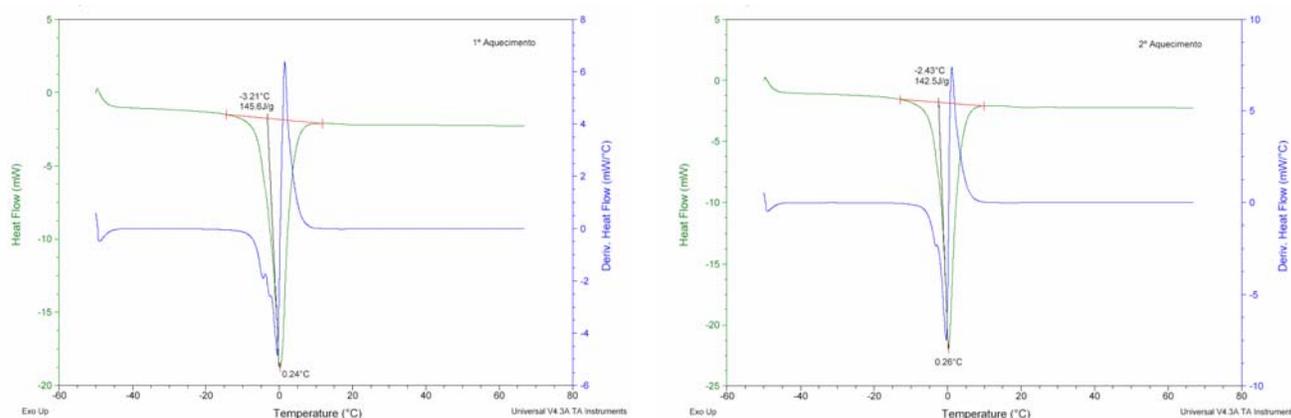


Figura 45: Curvas DSC da dispersão do látex 02. À direita curva do segundo aquecimento.

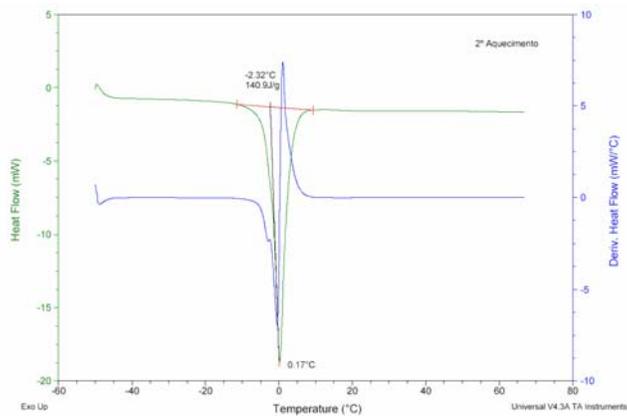
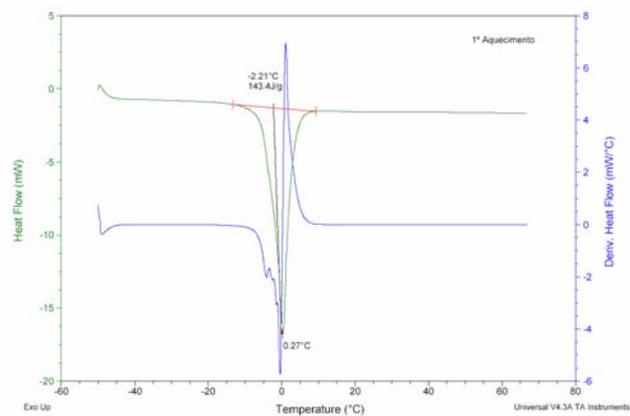


Figura 46: Curvas DSC da dispersão do látex 05. À direita curva do segundo aquecimento.

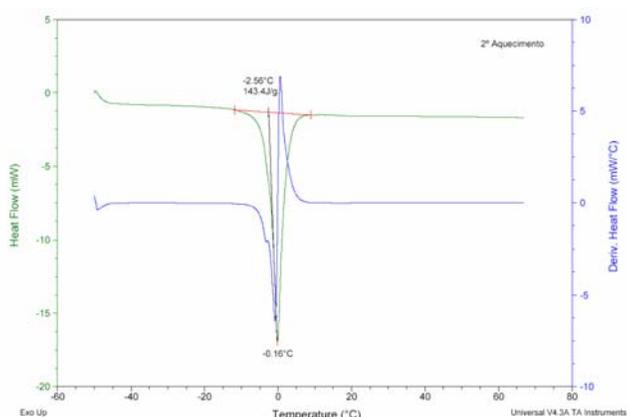
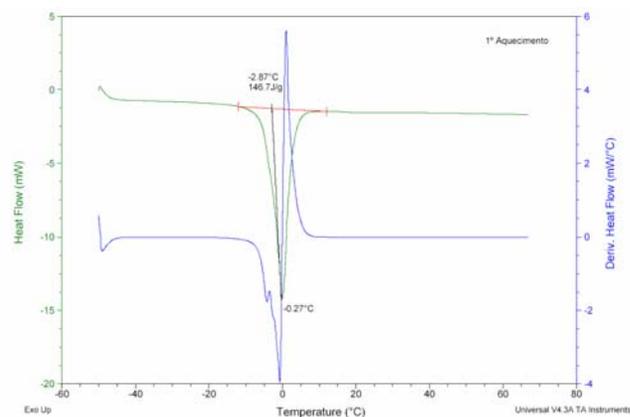


Figura 47: Curvas DSC da dispersão do látex 07. À direita curva do segundo aquecimento.

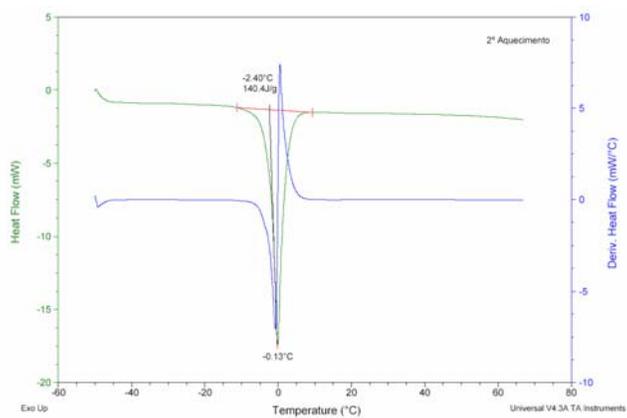
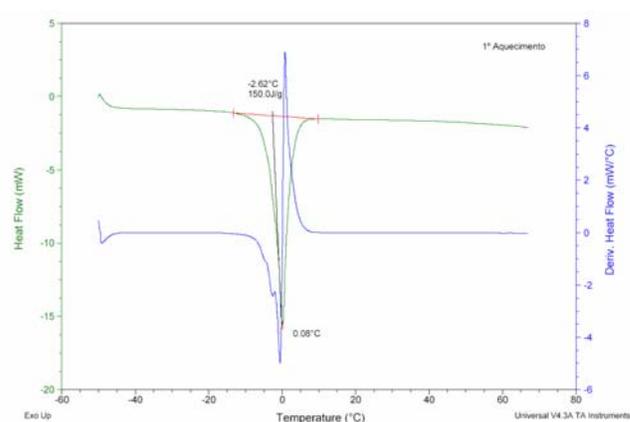


Figura 48: Curvas DSC da dispersão do látex 20. À direita curva do segundo aquecimento.

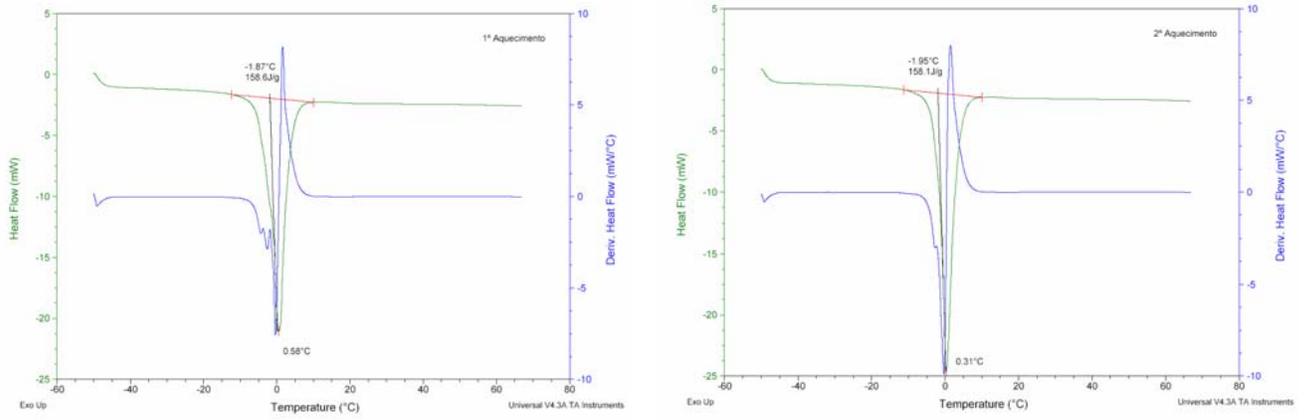


Figura 49: Curvas DSC da dispersão do látex 21. À direita curva do segundo aquecimento.

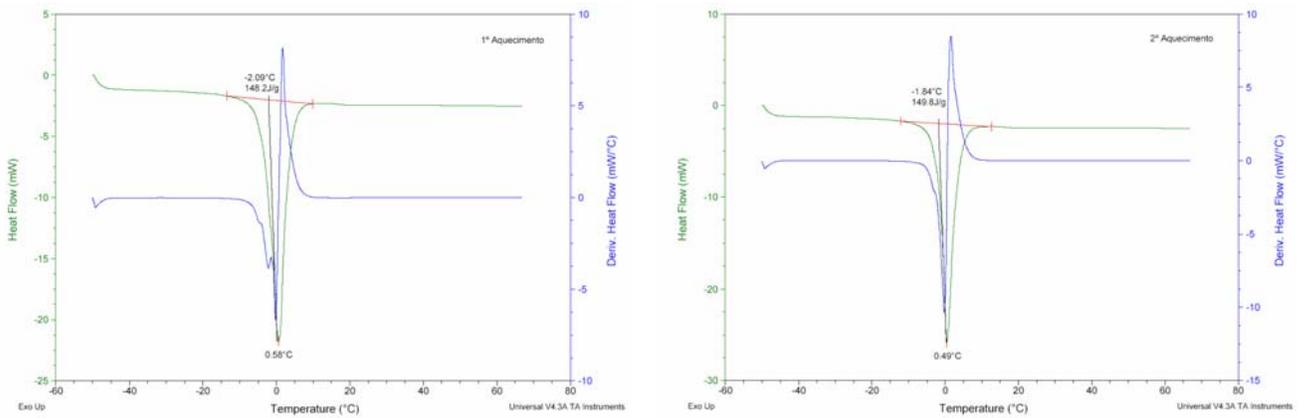


Figura 50: Curvas DSC da dispersão do látex 22. À direita curva do segundo aquecimento.

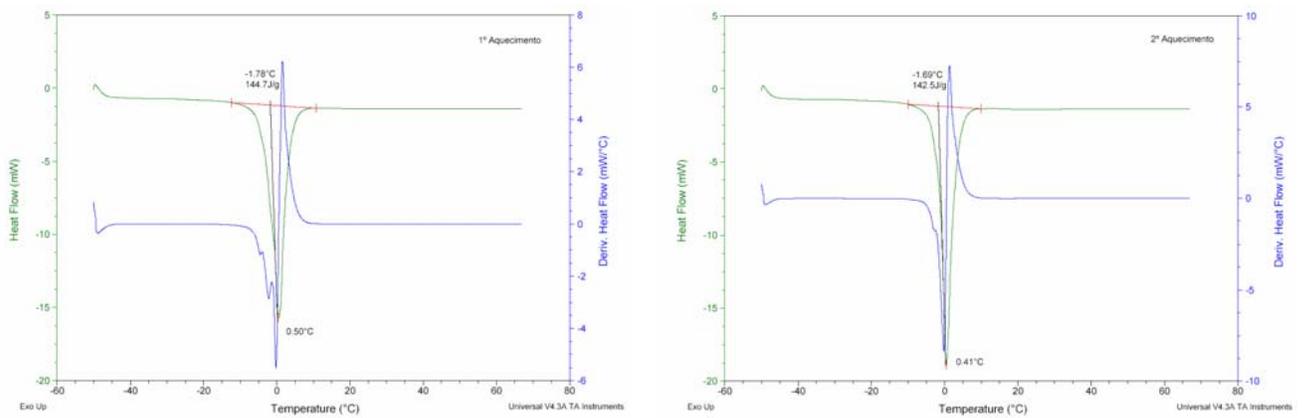


Figura 51: Curvas DSC da dispersão do látex 23. À direita curva do segundo aquecimento.

Para uma melhor avaliação das endotermas obtidas foi necessária a utilização de uma metodologia de deconvolução dos picos. Para esta finalidade, utilizou-se os programas Origin 5.0 da Microcal e o Peak Fit 4.0 da SPSS para a deconvolução, com ajuste de curvas pelo método gaussiano. As curvas obtidas por deconvolução pelo método gaussiano encontram-se no Apêndice 3.

A partir dos gráficos obtidos, verificou-se a contribuição de cada entalpia de fusão na entalpia total no processo de cristalização.

Considerando o valor do calor de fusão da água de 359,2 J/g e conhecendo-se o teor de sólidos dos látices sintetizados, foi possível calcular a quantidade de cada tipo de água, conforme apresentado na Tabela 12. As determinações foram realizadas em duplicata, não sendo encontrados desvios maiores que 4,7% para os valores de fluxo de calor. Para efeito de cálculo foram considerados os valores da primeira determinação.

Tabela 12: Resultados das curvas de DSC do primeiro aquecimento e dos valores calculados para os três tipos de água presentes na superfície dos látices.

		Ensaio						
		2	5	7	20	21	22	23
1° Aquecimento	Fluxo de calor (J/g)	145,6	143,4	146,7	150,5	158,6	148,2	144,7
	% água X	75,04	74,54	78,38	74,17	79,69	73,90	74,39
	% água Y	8,70	7,26	5,31	10,82	10,97	11,17	9,18
	% água Z	16,25	18,19	16,31	15,01	9,34	14,93	16,42

Observa-se que quase a totalidade da água está em sua forma livre (água X) para todos os látices, evidenciando uma uniformidade no intumescimento das partículas. Também se observa que variações nos surfactantes utilizados, para as condições de síntese dos ensaios, não evidenciaram diferenças significativas que pudessem ser identificadas por esta técnica. Os valores representados pelas águas Y (água livre congelável) e Z (água ligada e não congelável) apresentam variações que podem ser atribuídas aos métodos matemáticos de ajuste de curva utilizados para a determinação.

4.2.2 – Medida de brilho da superfície dos filmes

Neste capítulo serão apresentados os valores obtidos na avaliação de brilho dos filmes secos. Os filmes dos látex produzidos foram preparados sobre uma placa de PVC preta, marca Leneta.

Foram feitas três leituras, em toda a extensão do filme, utilizando o ângulo de 20°. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados das medidas de brilho realizadas com o equipamento Glossmeter, utilizando o ângulo de 20°.

Látex	Medidas (ângulo de 20°)			Média	Desvio
	1ª	2ª	3ª		
2	68,0	67,1	66,9	67,4	0,5
5	67,1	63,7	65,0	65,3	1,4
7	59,9	62,7	58,9	60,5	1,6
10	64,2	62,4	64,1	63,6	0,9
12	46,8	49,1	47,2	47,7	1,0
14	66,6	63,0	66,0	65,2	1,6
18	66,6	66,9	66,7	66,7	0,1
19	67,2	68,0	66,6	67,3	0,6
20	67,6	67,1	66,7	67,2	0,4
21	66,4	65,3	66,8	66,2	0,7
22	65,9	64,9	63,6	64,8	1,0
23	65,4	63,6	66,3	65,1	1,1

Os valores obtidos para as medidas de brilho e seus respectivos desvios estão representados de forma gráfica na Figura 52.

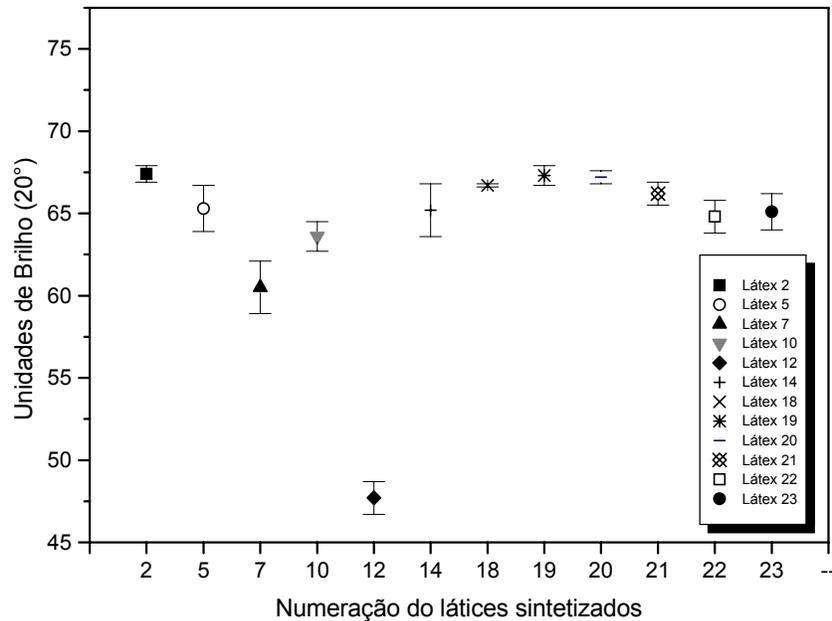


Figura 52: Resultado dos valores de brilho com os respectivos desvios.

Com os resultados obtidos, verifica-se que as alterações de surfactantes não alteraram de forma significativa o brilho dos látices, com exceção do látex 7, sintetizado com Emulsogen R307 e do látex 12, sintetizado com Genapol 0230, porém utilizando a técnica de adição direta de monômero.

Com relação ao látex 7, o valor obtido de 60,5, pode estar relacionado a formação pelo surfactante de estruturas de baixo peso molecular na superfície do filme. Este fato pode ser atribuído de um lado, a maior solubilidade deste surfactante em água, com uma CMC > 10 g/l, fazendo com que haja uma maior tendência de polimerização do surfactante em fase aquosa, reduzindo deste modo a probabilidade do surfactante reagir com a cadeia do polímero e fazendo com que durante o processo de coalescência estes oligômeros migrassem para as interfaces do filme e afetem de forma negativa o brilho. Este processo de migração foi abordado em trabalhos como de Amalvy et al ^[97], que avaliaram o processo de exsudação dos surfactantes em sistemas acrílico estirenados.

Outro ponto a ser avaliado em relação ao látex 7 sintetizado com Emulsogen R307 se refere ao alto grau de etoxilação do surfactante com 30 moles de OE, contribuindo para uma maior hidrofiliçidade do surfactante e maior mobilidade do mesmo durante o processo de coalescência. Neste caso o surfactante seria levado em conjunto com a fase aquosa e a última região a sofrer o processo de secagem do filme estaria rica em surfactante que não se ligou à cadeia polimérica, contribuindo deste modo para uma heterogeneidade do filme e conseqüente contribuição para redução do valor de brilho. Este efeito seria menos significativo no látex 5, sintetizado com Emulsogen R208 com um grau de etoxilação de 20 moles de OE.

No caso do látex 12, onde se utilizou a técnica de adição direta de monômero, mantendo-se a quantidade e o tipo de surfactante utilizado na preparação do látex 2, foi obtida a maior discrepância de valor de brilho em relação aos demais valores. Este resultado pode ser atribuído à maior viscosidade do látex, que por sua vez está relacionado ao menor tamanho de partícula da dispersão. Em razão desta maior viscosidade há a ocorrência de maiores problemas de nivelamento durante o processo de coalescência. Como os resultados de brilho estão diretamente ligados à rugosidade de filme, o valor de brilho de 47,7, estaria coerente com os demais valores da série.

4.2.3 – Medida de absorção de água

Neste item serão abordadas os resultados encontrados em relação ao grau de absorção de água ou hidrofiliçidade do filme polimérico, ou seja, quanto maior for a hidrofiliçidade do filme maior será o grau de absorção de água. Para cada látex sintetizado, foram realizados ensaios em duplicata, sendo considerado para análise a média dos resultados obtidos.

4.2.3.1 – Ensaios com variação de composição monomérica

Os filmes formados com os látices de diferentes composições monoméricas apresentaram resultados de absorção de água em conformidade com o grau de hidrofiliicidade dos monômeros, ou seja, o látex 19 sintetizado com 60% de acetato de vinila e 40% de VeoVa (m/m) foi o que apresentou o melhor comportamento como barreira de água. Observa-se que o aumento do percentual de acetato de vinila, mais hidrofílico, corresponde igualmente a um aumento na hidrofiliicidade do filme polimérico.

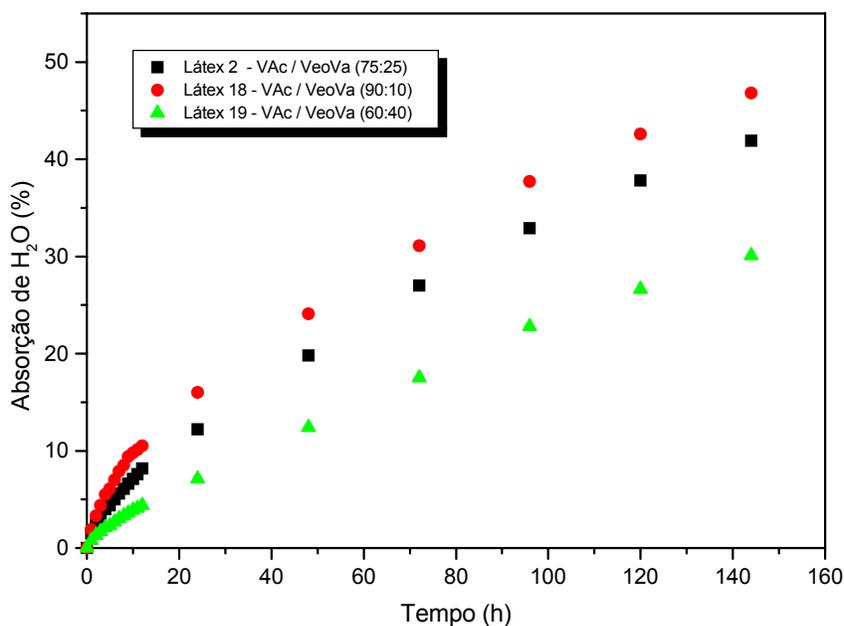


Figura 53: Absorção de água em filmes de látices com diferentes composições monoméricas

4.2.3.2 – Ensaios com variação de surfactantes não-iônicos

Estes ensaios foram realizados com os látices de uma mesma composição monomérica, ou seja, sintetizados com 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m), porém com variação do surfactante não-iônico utilizado. Os resultados de absorção de água estão apresentados na Figura 54.

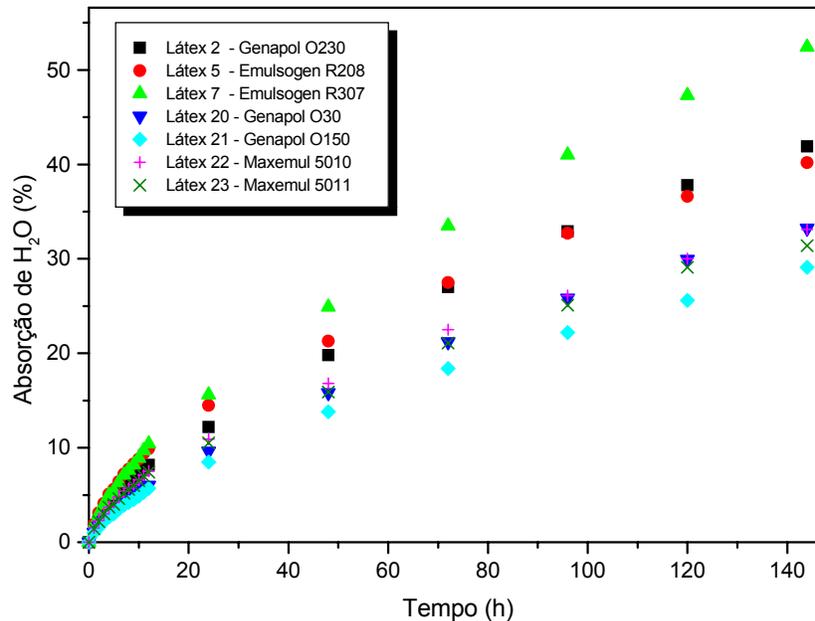


Figura 54: Absorção de água em filmes de látex com variação de surfactantes não-iônicos.

Com os resultados obtidos nos ensaios de absorção de água dos filmes poliméricos produzidos, fica evidente a superioridade dos filmes de látex como barreira de água, para aqueles sintetizados com os surfactantes Maxemul 5010 e 5011.

Observa-se ainda que a baixa etoxilação dos surfactantes convencionais Genapol 030 com 3 moles de OE e Genapol O150 com 15 moles de OE, quando comparados com os 23 moles de OE presentes na estrutura do Genapol O230, também contribui para uma menor hidroflicidade do filme.

Já no caso da menor absorção de água do látex sintetizado com Genapol O150 quando comparado com o látex obtido com Genapol O30, esta pode ser atribuída ao efeito do menor tamanho de partícula, ocasionando uma melhor compactação durante a fase inicial de formação do filme^[98].

Os resultados obtidos com o Emulsogen R208 e Emulsogen R307 corroboram com os resultados obtidos nos testes de estabilidade eletrolítica, ou seja, o alto valor da CMC atribuído a estes dois surfactantes sugere que eles tenham preferencialmente polimerizado

na fase aquosa^[99] e não estejam atrelados a cadeia polimérica. Desta forma, durante a fase de coalescência do filme pode ter havido uma migração para a superfície do filme criando assim canais hidrofílicos que possibilitam a maior absorção de água.

Foi iniciado então o procedimento de secagem dos filmes anteriormente avaliados para uma nova imersão em água. O objetivo do ensaio foi avaliar o comportamento da hidrofílicidade dos filmes em uma segunda imersão, após o processo de lavagem do filme em decorrência da primeira imersão. Os resultados estão apresentados na Figura 55:

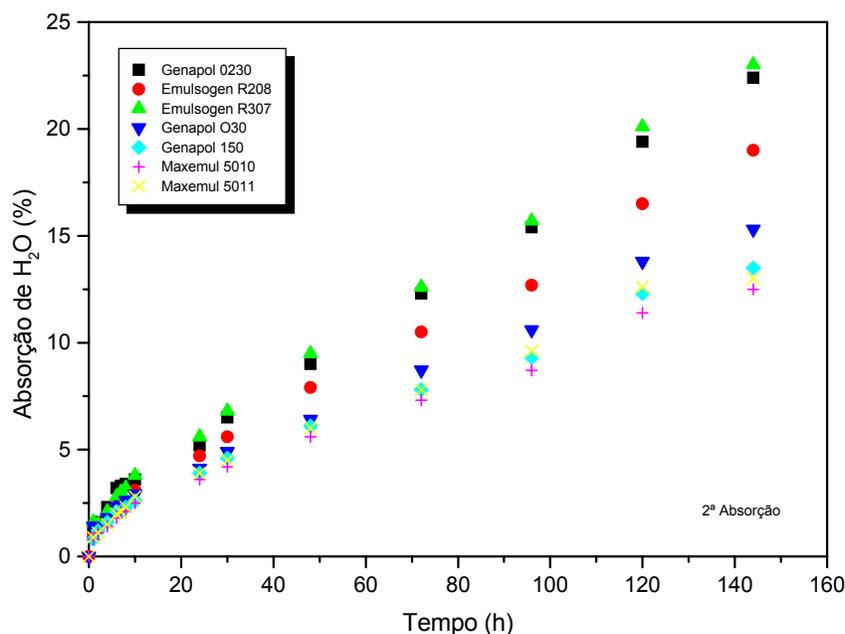


Figura 55: Absorção de água em filmes de látices com variação de surfactantes não-iônicos (segunda imersão).

Observa-se que todos os látices tiveram o seu percentual de absorção de água reduzido, tendo os resultados seguidos praticamente a mesma tendência, ou seja, menor hidrofílicidade para os surfactantes de menor etoxilação como o Genapol 030 e 0150, bem como uma ligeira vantagem para o uso do Maxemul 5010 e 5011. Estes resultados indicam que grande parte dos surfactantes estariam sendo retirados após uma primeira imersão e evidenciam as melhores propriedades de barreira do Maxemul 5010 e 5011, reforçando a hipótese de que estes estejam em grande parte ligados à cadeia polimérica.

Os resultados mais desfavoráveis continuaram sendo para os látices sintetizados com os reativos Emulsogen R307 e R208. Uma explicação para este efeito seria que, mesmo após a lavagem do filme em razão da primeira imersão, poderia haver a possibilidade do surfactante ficar retido de forma isolada em heterogeneidades do filme, formando centros hidrofílicos que poderiam ser intumescidos em um novo contato com a água.

4.2.3.3 – Ensaio com variação da técnica de adição de monômeros e redução de surfactantes na formulação.

Os látices 2, 10, 12 e 14 foram sintetizados com a relação monomérica de 75% acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m) e com o surfactante convencional Genapol O230, porém com diferenças na técnica de adição de monômeros e quantidade de surfactante. Para os experimentos 2 e 10, utilizou-se a técnica da pré-emulsão, enquanto que para os experimentos 12 e 14 foi utilizada a técnica de adição direta de monômeros. O percentual de surfactante não-iônico calculado sobre o total de monômeros (m/m), foi de 2% para os experimentos 2 e 12 e de 1,4% para os experimentos 10 e 14.

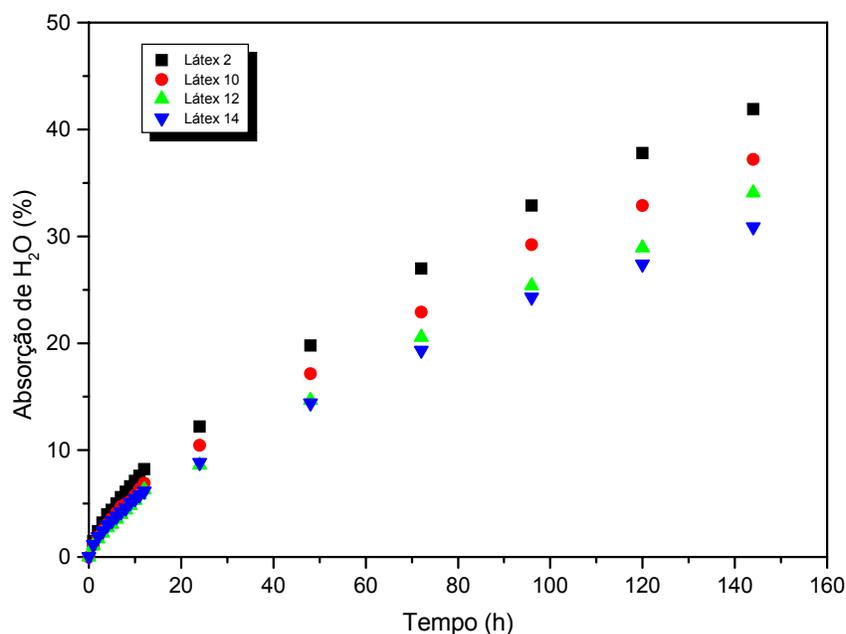


Figura 56: Absorção de água em filmes de látices com variação de técnica de adição de monômeros e redução de surfactantes na formulação.

Observa-se nesta série de experimentos a comprovação da influência da quantidade de surfactante presente na formulação na hidrofobicidade dos filmes de látex. No caso dos experimentos 2 e 10, sintetizados com a técnica de pré-emulsão dos monômeros, há uma redução de absorção de água para o filme produzido com menor quantidade de surfactante. Este efeito também é comprovado para os experimentos 12 e 14, sintetizados com a técnica de adição direta de monômeros.

A menor absorção de água dos filmes produzidos a partir de sínteses por adição direta de monômeros, pode ser atribuída ao menor tamanho de partícula obtido, o que favorece uma melhor compactação durante a fase de coalescência.

4.2.4 – Análise de propriedades de transporte

O objetivo deste ensaio foi avaliar a influência do uso de diferentes tipos de surfactantes não-iônicos, tanto convencionais como reativos, nas propriedades de transporte de um filme polimérico.

Os filmes foram preparados conforme metodologia apresentada no capítulo sobre materiais e métodos (seção 3.4.9) e tiveram sua espessura medida com o auxílio de um micrômetro. Não foram realizados estudos com variações na espessura do filme, sendo utilizado para a preparação do filme de ensaio, um extensor de 100 μm . Para cada látex sintetizado, foram realizados ensaios em duplicata, sendo uma duplicata para a interface filme-ar (copos 1 e 2) e outra para a interface filme-substrato (copos 3 e 4). Os resultados referentes às espessuras obtidas nas diferentes regiões analisadas de cada filme estão apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14: Valores encontrados para as massas e espessuras dos filmes preparados para os ensaios de permeação.

Ensaio	Interface Filme	Massa (mg)	Medidas de espessura por região (μm)					Média \bar{x}	Desvio σ
			1	2	3	4	5		
02	ar	67,27	52,7	54,1	50,8	50,6	52,3	52,1	$\pm 1,4$
	ar	67,06	49,4	51,6	51,7	52,2	50,4	51,1	$\pm 1,1$
	vidro	67,44	50,5	50,7	51,1	52,1	52,8	51,4	$\pm 1,0$
	vidro	67,87	52,0	51,8	50,4	52,7	51,4	51,7	$\pm 0,8$
05	ar	67,02	50,0	52,5	50,8	49,9	51,2	50,9	$\pm 1,1$
	ar	66,62	50,3	51,8	49,2	52,3	50,0	50,7	$\pm 1,3$
	vidro	66,86	49,8	50,0	51,8	50,5	50,4	50,5	$\pm 0,8$
	vidro	65,35	52,1	50,2	51,0	52,1	50,8	51,2	$\pm 0,8$
07	ar	73,29	57,7	60,9	60,5	60,4	56,8	59,3	$\pm 1,9$
	ar	73,61	56,7	59,0	56,8	60,1	57,6	58,0	$\pm 1,5$
	vidro	73,45	57,7	60,6	59,7	61,1	60,6	59,9	$\pm 1,4$
	vidro	74,68	58,8	61,6	59,4	60,9	60,2	60,2	$\pm 1,1$
10	ar	62,45	51,2	52,3	51,4	50,8	52,4	51,6	$\pm 0,7$
	ar	64,17	51,7	52,4	52,2	50,5	50,4	51,4	$\pm 0,9$
	vidro	63,87	51,3	53,7	50,8	53,4	52,6	52,4	$\pm 1,3$
	vidro	64,15	51,6	52,7	52,9	53,3	52,2	52,5	$\pm 0,7$
12	ar	76,24	60,6	61,5	60,9	60,6	61,2	61,0	$\pm 0,4$
	ar	76,41	60,9	62,7	59,9	61,2	60,5	61,0	$\pm 1,0$
	vidro	78,08	61,3	62,6	61,6	62,4	62,6	62,1	$\pm 0,6$
	vidro	78,20	60,3	62,5	61,9	62,4	62,7	62,0	$\pm 1,0$
14	ar	62,34	54,9	55,3	53,7	53,5	55,5	54,6	$\pm 0,9$
	ar	61,96	54,1	53,7	52,7	53,5	53,3	53,5	$\pm 0,5$
	vidro	60,49	52,6	53,1	51,8	51,4	51,6	52,1	$\pm 0,7$
	vidro	58,36	50,1	50,4	49,7	50,7	50,3	50,2	$\pm 0,4$
18	ar	73,67	57,8	58,0	57,1	60,9	60,2	58,8	$\pm 1,7$
	ar	73,93	58,4	60,1	60,5	59,4	60,2	59,7	$\pm 0,8$
	vidro	73,28	57,5	59,2	58,4	58,6	59,8	58,7	$\pm 0,9$
	vidro	73,84	60,1	58,5	59,1	58,8	60,4	59,4	$\pm 0,8$
19	ar	63,83	53,2	52,8	50,8	52,6	51,6	52,2	$\pm 1,0$
	ar	64,55	50,9	51,3	51,5	51,3	50,4	51,1	$\pm 0,4$
	vidro	65,44	49,9	50,4	50,8	51,2	51,0	50,7	$\pm 0,5$
	vidro	65,28	51,4	51,8	50,4	51,2	51,6	51,3	$\pm 0,5$

Tabela 15: Continuação da Tabela 14

Ensaio	Face	Massa (mg)	Medidas de espessura por região (μm)					Média \bar{x}	Desvio σ
			1	2	3	4	5		
20	ar	77,20	62,7	59,1	60,7	59,2	59,4	60,2	$\pm 1,5$
	ar	80,09	62,2	63,1	61,2	60,6	60,2	61,5	$\pm 1,2$
	vidro	80,73	63,9	63,2	66,6	64,4	62,1	64,0	$\pm 1,7$
	vidro	80,70	63,3	61,5	64,1	64,4	63,8	63,4	$\pm 1,1$
21	ar	69,58	53,3	55,2	52,7	55,5	54,6	54,3	$\pm 1,2$
	ar	69,11	53,7	53,6	55,5	55,1	53,4	54,3	$\pm 1,0$
	vidro	69,05	52,5	52,7	55,1	53,1	54,2	53,5	$\pm 1,1$
	vidro	68,21	54,8	55,1	53,6	54,1	54,0	54,3	$\pm 0,6$
22	ar	73,27	56,9	57,2	56,3	56,7	56,8	56,8	$\pm 0,3$
	ar	72,89	53,6	55,4	53,3	55,3	55,3	54,6	$\pm 1,0$
	vidro	72,03	55,4	54,4	56,0	56,5	55,3	55,5	$\pm 0,8$
	vidro	72,45	55,1	57,2	56,1	55,6	55,5	55,9	$\pm 0,8$
23	ar	68,52	54,1	55,1	54,5	54,5	54,6	54,6	$\pm 0,4$
	ar	69,07	54,4	53,2	53,4	56,0	55,1	54,4	$\pm 1,2$
	vidro	72,10	57,6	55,5	56,9	56,6	56,8	56,7	$\pm 0,8$
	vidro	76,23	56,4	57,0	59,1	57,1	56,7	57,3	$\pm 1,1$

O ensaio foi realizado em um intervalo de tempo de 7 dias, representando-se posteriormente de forma gráfica o resultado obtido em termos de variação de massa (mg) em função do tempo (minutos^{1/2}). O comportamento típico das curvas de fluxo através do filme polimérico está representado para o látex 2, conforme demonstrado nas Figuras 57, 58, 59 e 60.

De modo a verificar a medida de correlação entre as variáveis, utilizou-se o método de análise de regressão e cálculo do coeficiente de correlação R^2 para tratamento estatístico. Assim, foi possível obter o melhor ajuste linear e a equação da reta na forma “ $y = ax + b$ ”, onde “ a ” representa o coeficiente angular, que neste caso significa a variação de massa em função do tempo.

A partir da curva de fluxo obtida (Figura 57), foi observada então a existência de três inflexões distintas sugerindo a ocorrência de três estágios ou comportamentos de fluxo. O primeiro estágio é representado pelos primeiros 60 minutos de ensaio e corresponde a uma fase de indução, onde as moléculas do penetrante atravessam o filme através dos espaços dinâmicos livres, considerados como vazios no interior da matriz polimérica, e onde as moléculas do penetrante se alocam ^[100] (Figura 58). Inicia-se então o segundo estágio, que se prolonga até 8 horas de ensaio, caracterizado por uma fase de equilíbrio entre a taxa de sorção e dessorção (Figura 59). Passa-se então para o último estágio que possui uma característica de aumento considerável no coeficiente angular da reta ajustada. Pode-se perceber nesta fase que há uma deformação do filme polimérico, cujo inchamento do filme nesta etapa ocorre devido a uma expansão elástica do polímero. Neste caso, nota-se um aumento brusco do coeficiente angular.

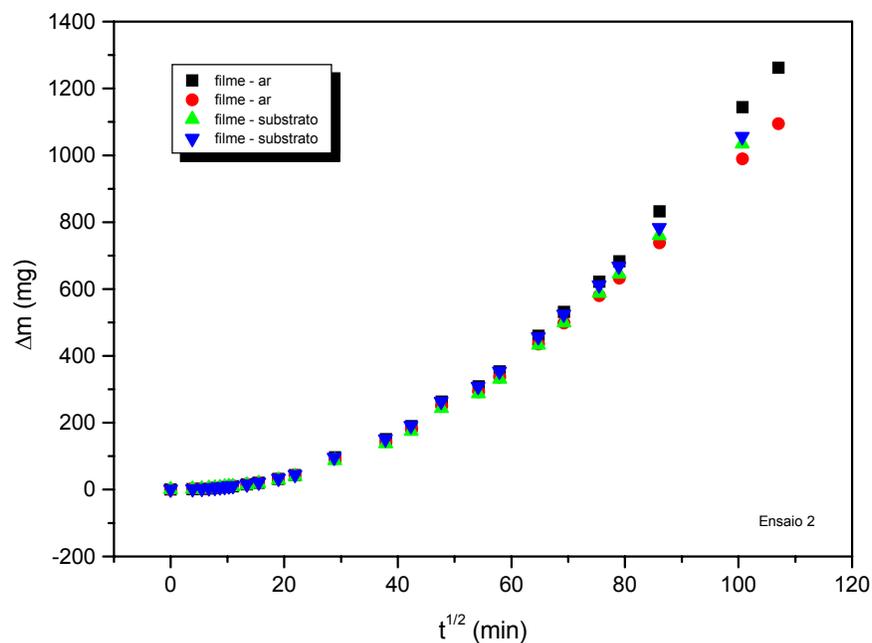


Figura 57: Comportamento Fluxo de transporte de massa de H₂O em função do tempo para o látex 2.

Nos gráficos seguintes se encontra o detalhamento dos três estágios ou comportamentos de fluxo mencionados anteriormente, ou seja: primeiro estágio de indução, estágio de equilíbrio e o terceiro e último estágio, onde ocorre uma deformação do filme polimérico.

Para efeito de demonstração da variação do coeficiente angular entre o estágio de equilíbrio e o terceiro e último estágio, foram incluídos nas Figuras 59 e 60, a equação da reta e o valor de R^2 para os valores obtidos com o ensaio (copo 1) na interface filme-ar. Os resultados para os demais copos apresentam comportamento semelhante.

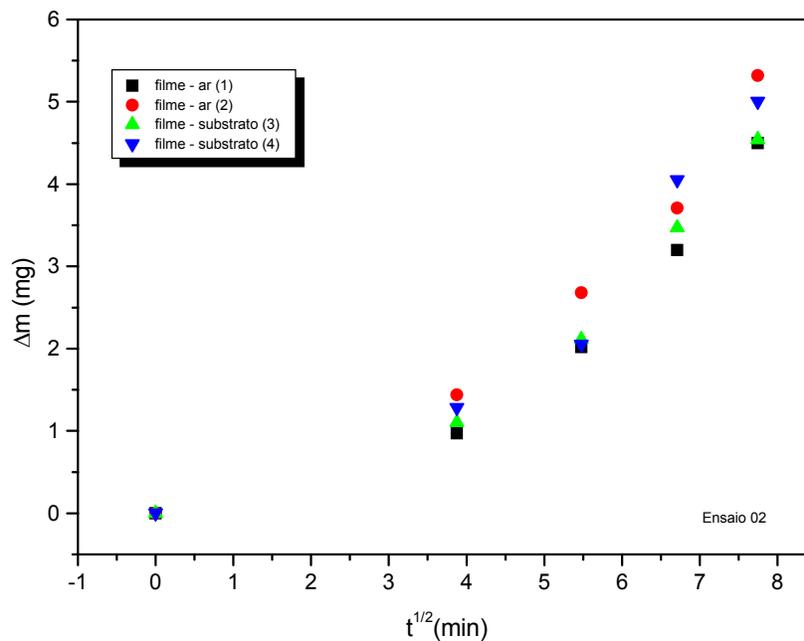


Figura 58: Fluxo de transporte de massa de H_2O em função do tempo para o látex 2, nos primeiros 60 minutos de ensaio (primeiro estágio - indução).

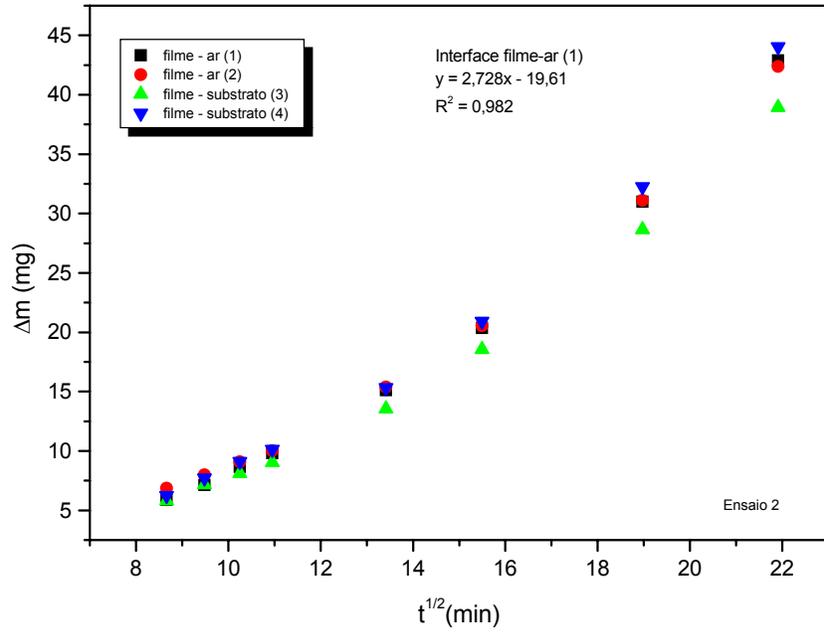


Figura 59: Fluxo de transporte de massa de H₂O em função do tempo para o látex 2, no intervalo de tempo de ensaio entre 60 e 480 minutos (segundo estágio).

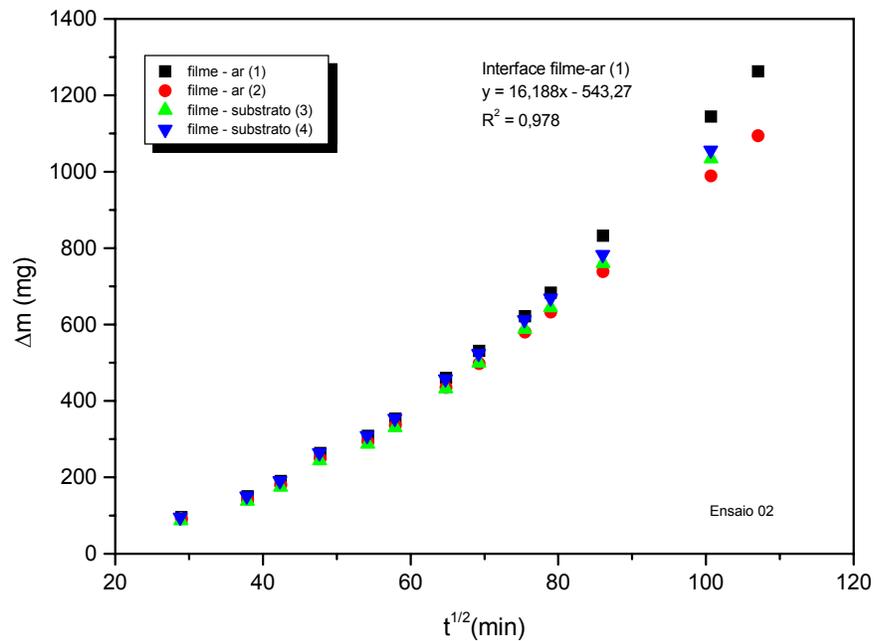


Figura 60: Fluxo de transporte de massa de H₂O em função do tempo para o látex 2, no intervalo de tempo de ensaio entre 480 minutos e término da análise (terceiro estágio).

Os gráficos para os demais látices estão apresentados no Apêndice 4, sendo então somente representados o comportamento geral e a região de equilíbrio entre a sorção e dessorção.

Para efeito de análise foi considerada a região de equilíbrio que representa, na realidade a taxa de permeação. Foram obtidas a equação da reta através da regressão linear, o respectivo valor de R^2 e o coeficiente angular de cada ensaio, para as interfaces filme-ar e filme-substrato. Como forma de padronizar estes valores dividiu-se esta taxa de permeação pela espessura média do filme. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18.

4.2.3.1 – Látices com variação de composição monomérica

Os resultados para os filmes dos látices 2, 18 e 19 sintetizados através da técnica de pré-emulsão dos monômeros e utilização de surfactante não-iônico convencional Genapol O230, estão apresentados na Tabela 16. A composição monomérica do látex 2 possui uma relação de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m), enquanto o látex 18 apresenta uma composição de 90% de acetato de vinila e 10% de VeoVa (m/m) e o látex 19 por sua vez 60% de acetato de vinila e 40% de VeoVa (m/m), possuindo portanto a relação monomérica mais hidrofóbica.

Tabela 16: Valores encontrados para a regressão linear, R^2 e taxa de permeação da H_2O em função do tempo para os filmes poliméricos obtidos com variação da composição monomérica.

Látices	Copo	Interface filme	Regressão linear	R^2	$\Delta m/\Delta t$	Espessura (I)	$\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot I$
2	1	Ar	$y = 2,728x - 19,61$	0,982	2,728	52,1	0,052
	2	Ar	$y = 2,643x - 18,13$	0,980	2,643	51,1	0,052
	3	Substrato	$y = 2,455x - 17,27$	0,979	2,455	51,4	0,048
	4	Substrato	$y = 2,794x - 19,92$	0,981	2,794	51,7	0,054
18	1	Ar	$y = 3,680x - 24,94$	0,990	3,680	58,8	0,063
	2	Ar	$y = 2,952x - 19,50$	0,992	2,952	59,7	0,050
	3	Substrato	$y = 2,894x - 18,75$	0,992	2,894	58,7	0,049
	4	Substrato	$y = 3,608x - 24,57$	0,993	3,608	59,4	0,061
19	1	Ar	$y = 2,143x - 10,18$	0,994	2,143	52,2	0,041
	2	Ar	$y = 2,217x - 11,03$	0,995	2,217	51,1	0,043
	3	Substrato	$y = 1,815x - 11,79$	0,993	1,815	50,7	0,036
	4	Substrato	$y = 1,902x - 12,31$	0,996	1,902	51,3	0,037

Os valores ajustados da taxa de permeação pela espessura referentes a Tabela 16 estão apresentados de forma gráfica na Figura 61.

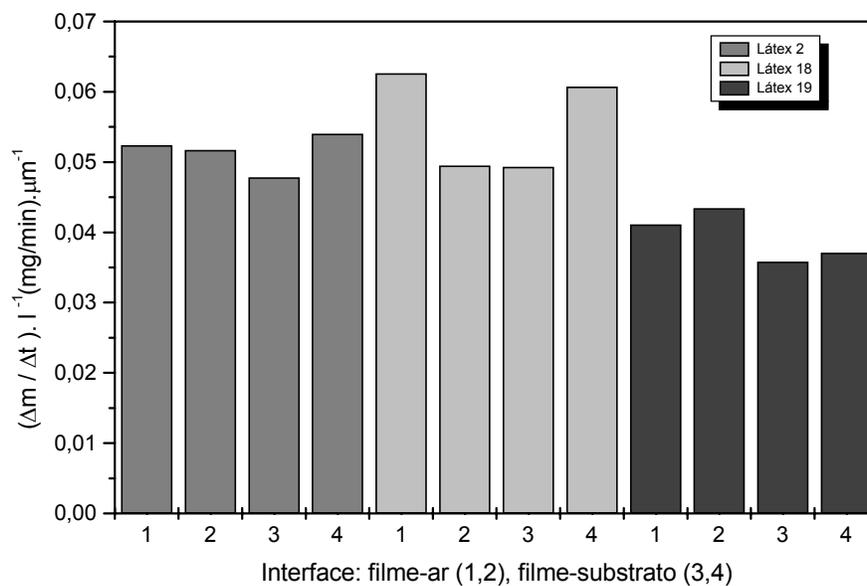


Figura 61: Taxa de permeação para os látexes com variação de composição monomérica

Observa-se uma leve tendência de aumento da taxa de permeação para o látex 18 em relação ao látex 2 e ao látex 19, que possui uma melhor propriedade de barreira. Este fato pode ser explicado através do mecanismo principal de permeação de vapor de água através do filme polimérico, que se baseia no transporte de massa através dos espaços vazios e canais existentes no filme. No caso do látex 19, onde a composição monomérica é formada de 60% de acetato de vinila e 40% de VeoVa (m/m), a maior hidrofobicidade da partícula parece contribuir para a redução desta taxa de permeação. O aumento do percentual de acetato de vinila, monômero de característica mais hidrofílica, na composição monomérica, contribui de forma contrária para o aumento desta taxa.

4.2.3.2 – Ensaios com variação de surfactantes não iônicos

Todos os látices apresentados na Tabela 17 foram sintetizados utilizando-se a técnica de pré-emulsão dos monômeros, possuindo uma composição monomérica de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m).

Tabela 17: Valores encontrados para a regressão linear, R^2 e taxa de permeação da H_2O em função do tempo para os filmes poliméricos obtidos com variação de surfactantes não-iônicos

Látices	Copo	Interface filme	Regressão linear	R^2	$\Delta m/\Delta t$	Espessura (I)	$\frac{\Delta m/\Delta t}{I}$
2	1	Ar	$y = 2,728x - 19,61$	0,982	2,728	52,1	0,052
	2	Ar	$y = 2,643x - 18,13$	0,980	2,643	51,1	0,052
	3	Substrato	$y = 2,455x - 17,27$	0,979	2,455	51,4	0,048
	4	Substrato	$y = 2,794x - 19,92$	0,981	2,794	51,7	0,054
5	1	Ar	$y = 3,160x - 21,55$	0,985	3,160	50,9	0,062
	2	Ar	$y = 3,003x - 20,72$	0,984	3,003	50,7	0,059
	3	Substrato	$y = 2,806x - 18,58$	0,988	2,806	50,5	0,056
	4	Substrato	$y = 3,249x - 21,97$	0,988	3,249	51,2	0,063
7	1	Ar	$y = 2,485x - 17,62$	0,982	2,485	59,3	0,042
	2	Ar	$y = 2,571x - 18,23$	0,981	2,571	58,0	0,044
	3	Substrato	$y = 2,666x - 18,86$	0,985	2,666	59,9	0,045
	4	Substrato	$y = 2,515x - 16,82$	0,986	2,515	60,2	0,042
20	1	Ar	$y = 2,810x - 20,09$	0,984	2,810	60,2	0,047
	2	Ar	$y = 3,178x - 22,91$	0,988	3,178	61,5	0,052
	3	Substrato	$y = 2,306x - 15,94$	0,988	2,306	64,0	0,036
	4	Substrato	$y = 2,325x - 15,83$	0,989	2,325	63,4	0,037
21	1	Ar	$y = 2,609x - 17,93$	0,987	2,609	54,3	0,048
	2	Ar	$y = 2,855x - 19,52$	0,986	2,855	54,3	0,053
	3	Substrato	$y = 2,265x - 14,72$	0,986	2,265	53,5	0,042
	4	Substrato	$y = 2,491x - 16,37$	0,989	2,491	54,3	0,046
22	1	Ar	$y = 2,767x - 19,00$	0,987	2,767	56,8	0,049
	2	Ar	$y = 2,643x - 17,79$	0,990	2,643	54,6	0,048
	3	Substrato	$y = 2,475x - 16,53$	0,982	2,475	55,5	0,045
	4	Substrato	$y = 2,381x - 14,58$	0,995	2,381	55,9	0,043
23	1	Ar	$y = 2,590x - 17,77$	0,990	2,590	54,6	0,047
	2	Ar	$y = 2,571x - 16,91$	0,990	2,571	54,4	0,047
	3	Substrato	$y = 2,405x - 15,98$	0,990	2,405	56,7	0,042
	4	Substrato	$y = 2,224x - 14,75$	0,993	2,224	57,3	0,039

Os valores ajustados da taxa de permeação pela espessura estão apresentados a seguir na Figura 62:

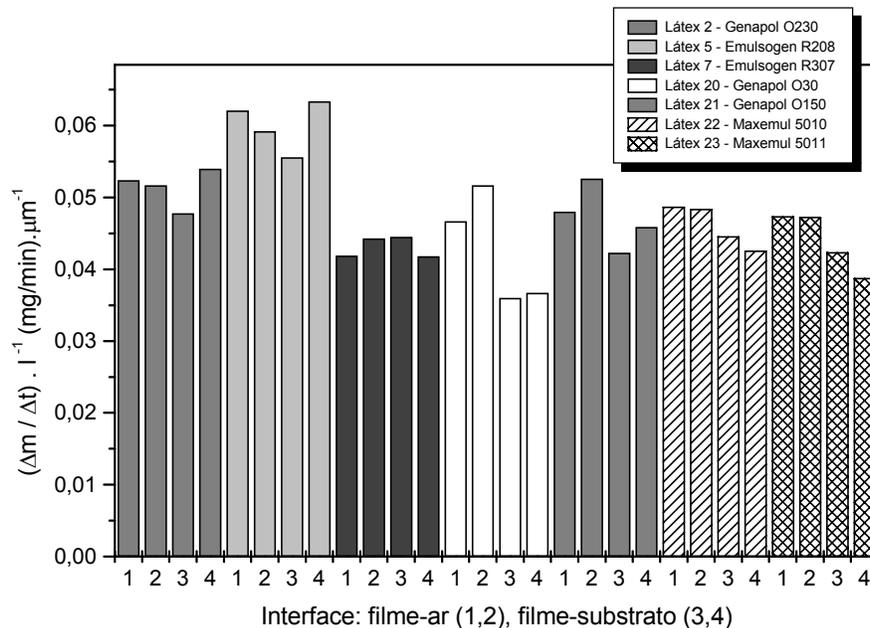


Figura 62: Taxa de permeação para os látices com variação de surfactantes não-iônicos

Os resultados obtidos sugerem que a permeabilidade sofre uma influência da orientação do filme em relação à água contida no copo de Payne e que a migração do surfactante é preferencialmente direcionada para a interface filme-ar, visto que, quando esta interface está direcionada para a água no ensaio de permeação, os valores da taxa de permeação tendem a ser maiores que os obtidos para a interface filme-substrato. Resultados semelhantes mostrando a dependência da orientação do filme em ensaios de permeação também foram obtidos por Aramedian e al ^[101], em estudos sobre a sensibilidade à água de filmes acrílicos.

O efeito de orientação do filme deveria ser mais evidente para os surfactantes convencionais, já que não estariam ligados à cadeia do polímero, porém os resultados obtidos com os experimentos realizados não evidenciaram completamente esta tendência. No caso dos látices sintetizados com os surfactantes reativos Maxemul 5010 e 5011, pôde-se observar uma tendência de redução da taxa de permeabilidade em comparação com os convencionais de alta etoxilação, como o Genapol O230.

Os resultados para os látices 2, 20 e 21, sintetizados respectivamente com Genapol 0230, Genapol 030 e Genapol 0150, sugerem também que os látices que utilizam surfactantes com baixo grau de etoxilação apresentam menor permeabilidade.

4.2.3.3 – Ensaio com variação da técnica de adição de monômeros e redução de surfactantes na formulação.

Os látices 2, 10, 12 e 14 foram sintetizados com a relação monomérica de 75% acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m) e com o surfactante convencional Genapol O230, porém com diferenças na técnica de adição de monômeros e quantidade de surfactante. Para os experimentos 2 e 10, utilizou-se a técnica da pré-emulsão, enquanto que para os experimentos 12 e 14 foi utilizada a técnica de adição direta de monômeros. O percentual de surfactante não-iônico calculado sobre o total de monômeros (m/m), foi de 2% para os experimentos 2 e 12 e de 1,4% para os experimentos 10 e 14.

Tabela 18: Valores encontrados para a regressão linear, R^2 e taxa de permeação da H_2O em função do tempo para os filmes poliméricos obtidos com variação da técnica de adição de monômeros e redução de surfactantes na formulação.

Ensaio	Copo	Interface filme	Regressão linear	R^2	$\Delta m / \Delta t$	Espessura (l)	$\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot l$
2	1	Ar	$y = 2,728x - 19,61$	0,982	2,728	52,1	0,052
	2	Ar	$y = 2,643x - 18,13$	0,980	2,643	51,1	0,052
	3	Substrato	$y = 2,455x - 17,27$	0,979	2,455	51,4	0,048
	4	Substrato	$y = 2,794x - 19,92$	0,981	2,794	51,7	0,054
10	1	Ar	$y = 2,543x - 17,68$	0,987	2,5433	51,6	0,049
	2	Ar	$y = 2,785x - 19,23$	0,991	2,7854	51,4	0,054
	3	Substrato	$y = 2,566x - 16,88$	0,991	2,5664	52,4	0,049
	4	Substrato	$y = 2,4380x - 16,05$	0,990	2,4379	52,5	0,046
12	1	Ar	$y = 2,363x - 15,80$	0,990	2,363	61,0	0,039
	2	Ar	$y = 2,470x - 16,18$	0,988	2,470	61,0	0,041
	3	Substrato	$y = 2,394x - 15,82$	0,986	2,394	62,1	0,039
	4	Substrato	$y = 2,217x - 14,43$	0,989	2,217	62,0	0,036
14	1	Ar	$y = 2,633x - 17,54$	0,989	2,633	54,6	0,048
	2	Ar	$y = 2,873x - 18,86$	0,986	2,873	53,5	0,054
	3	Substrato	$y = 2,661x - 16,93$	0,982	2,661	52,1	0,051
	4	Substrato	$y = 2,829x - 17,83$	0,991	2,829	50,2	0,056

Os valores ajustados da taxa de permeação pela espessura estão apresentados de forma gráfica a seguir na Figura 63:

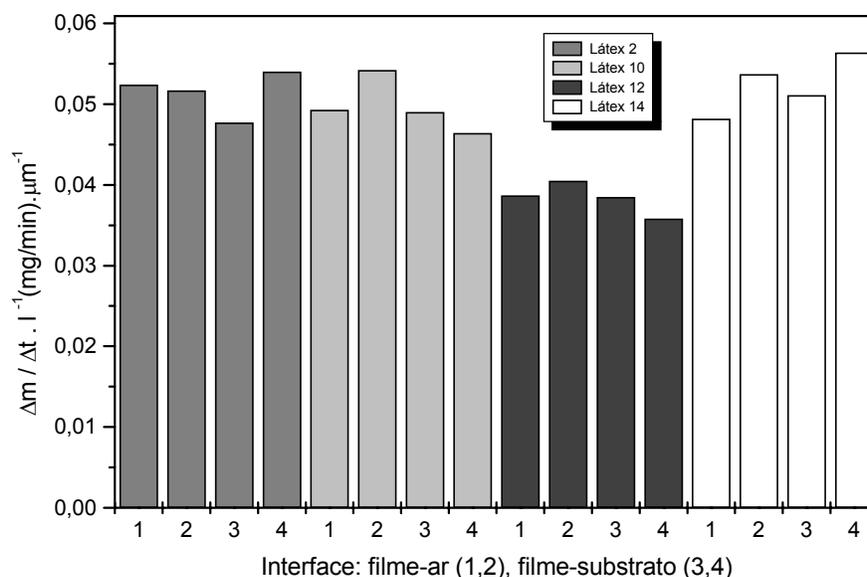


Figura 63: Taxa de permeação para os látices com variação da técnica de adição de monômeros e redução de surfactantes na formulação.

Observa-se uma taxa de permeação mais reduzida para o filme do látex 12. Este resultado pode ser explicado por uma combinação de dois fatores, sendo o primeiro a utilização da técnica de adição direta de monômeros, onde todo o surfactante foi adicionado ao reator. O segundo ponto se refere a quantidade de surfactante utilizado, onde a relação em massa surfactante / monômeros é máxima para esta série de experimentos. Esta combinação resultou em um látex de menor tamanho de partícula em relação aos demais, ou seja, 144 nm. Neste caso, a baixa permeabilidade pode ser consequência de uma melhor compactação do filme polimérico durante a fase de coalescência.

4.2.5 – Ensaio Mecânicos

O objetivo desta seção foi o de avaliar a influência dos surfactantes não-iônicos utilizados sobre o comportamento mecânico dos filmes obtidos, e assim verificar se variações nos sistema de estabilização utilizado resultaram em modificações estruturais, gerando desta forma alterações significativas nos resultados de resistência à tração.

Os gráficos obtidos foram semelhantes ao apresentado na Figura 64, que segue abaixo, onde se encontram os perfis das curvas de ensaio dos cinco corpos de prova preparados a partir látex 2, obtendo-se um comportamento típico de material plástico ^[102], ou seja, houve formação de um pequeno pescoço no limite de escoamento superior, na seção útil do corpo de prova. Na região deste pescoço, as cadeias se tornam mais orientadas devido à tração do material, isto é, elas se alinham paralelamente à direção do alongamento, o que gera um aumento de resistência neste ponto. Em seguida, há uma queda na tensão devido ao início da deformação plástica, onde ocorre a ruptura das ligações secundárias entre as cadeias dando origem ao escorregamento das mesmas entre si, com a deformação mais pronunciada do material. Ao final do ensaio, próximo ao ponto de ruptura, a tensão de escoamento aumenta devido ao aumento da resistência do polímero ocasionado pelo alinhamento das cadeias.

Os perfis das curvas dos corpos de prova preparados a partir dos demais experimentos encontram-se no Apêndice 5.

A Tabela 19 resume os resultados encontrados de tensão na força máxima (kgf/mm^2), deformação na ruptura (%), tensão na ruptura (MPa) e módulo de elasticidade (E, MPa) para cada caso estudado.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	8,10	0,92	252	629	9,02
CP 2	7,80	0,84	232	580	8,26
CP 3	7,90	0,86	220	550	8,42
CP 4	7,90	0,92	239	596	9,00
CP 5	8,10	0,98	261	652	9,62
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	7,960	0,9039	240,6	601,5	8,864
Desv. Padrão	0,1342	0,05543	15,94	39,86	0,5435
Mínimo	7,800	0,8424	220,2	550,4	8,261
Máximo	8,100	0,9812	260,6	651,5	9,622

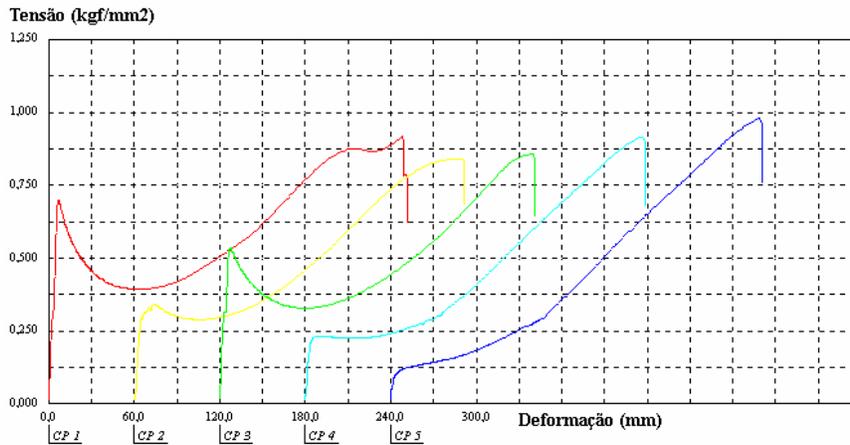


Figura 64: Curvas de tensão – deformação em tração para o filme obtido com o látex 2.

O experimento 18, sintetizado com uma composição monomérica de 90% de acetato de vinila e 10% de VeoVa (m/m), resultando em uma $T_g = + 33,1$, não foi ensaiado, em razão de formar um filme quebradiço, impedindo desta forma a preparação do corpo de prova.

O látex 19 possui um valor discrepante da série, porém foi preparado a partir de uma composição monomérica de 60% de acetato de vinila e 40% de VeoVa (m/m), resultando em um filme polimérico com uma $T_g = + 21,8$ °C, portanto de valor mais baixo que os demais látices do grupo e conseqüentemente de menor resistência à tração.

Tabela 19 : Valores médios obtidos para força máxima, deformação na ruptura, tensão na ruptura e módulo de elasticidade.

Ensaio	Força Máxima (kgf/mm ²)	Deformação na ruptura (m)	Deformação na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (E, MPa)	Surfactante
2	0,9039	0,2406	601,5	8,864	36,84	Genapol O230
5	0,8758	0,2375	593,6	8,589	36,12	Emulsogen R208
7	0,8819	0,2437	609,2	8,648	35,60	Emulsogen R307
10	1,0080	0,2549	637,3	9,888	38,92	Genapol O230
12	0,8844	0,2412	603,0	8,673	35,99	Genapol O230
14	0,9536	0,2389	593,7	9,352	39,47	Genapol O230
19	0,4964	0,3297	824,1	4,868	14,78	Genapol O230
20	0,7817	0,2866	716,6	7,666	26,75	Genapol O30
21	0,9586	0,2755	688,8	9,401	34,02	Genapol O150
22	1,0100	0,2739	684,7	9,905	36,16	Maxemul 5010
23	0,8610	0,2895	723,8	8,443	29,18	Maxemul 5011

Os valores médios e os desvios dos resultados encontrados para o módulo de elasticidade estão apresentados na Figura 65.

Os resultados de deformação na ruptura sugerem que uma redução no grau de etoxilação dos surfactantes convencionais utilizados nos látices estejam de um certo modo influenciando na formação de um filme mais elástico. Este comportamento pode ser observado quando comparamos os resultados dos látices 2, 10, 12 e 14 sintetizados com Genapol O230 (23 moles de OE), com o látex 20, sintetizado com Genapol O30 (3 moles de OE), e também como com o látex 21, onde foi utilizado Genapol O150 (15 moles de OE).

Uma interpretação para este fato seria um maior tempo de coalescência para os filmes poliméricos com o uso de surfactantes de alta etoxilação, em razão da formação de áreas mais hidrofílicas, o que poderia influenciar na formação de fases cristalinas no filme.

O mesmo mecanismo pode estar ocorrendo com o látex 5 e 7, que foram sintetizados com os surfactantes reativos Emulsogen R208 e Emulsogen R307. Neste caso porém, possivelmente em razão da alta CMC, tenham polimerizado preferencialmente na fase aquosa e assim estejam seguindo o mecanismo de exsudação durante a coalescência, tal como um surfactante convencional não ligado à cadeia polimérica.

Para os látices dos experimentos 22 e 23, sintetizados respectivamente com os surfactantes reativos Maxemul 5010 e Maxemul 5011 e considerando os resultados de caracterização anteriores, onde se sugere que os mesmos estejam preferencialmente ligados à cadeia polimérica, este efeito de inibição de coalescência e indução de formação de fases cristalinas parece ser menos preponderante. Observa-se ainda um menor valor de desvio nestes resultados, o que sugere provavelmente a formação de um filme polimérico mais homogêneo.

No caso do látex 19, este possui uma composição monomérica diferenciada dos demais experimentos, resultando em uma Tg mais baixa, portanto com uma propriedade elastomérica mais acentuada.

Quando analisamos os dados obtidos pelo módulo de elasticidade elástico (E), verificamos o mesmo comportamento descrito anteriormente, ou seja, um maior tempo de coalescência para os filmes poliméricos poderia contribuir para a formação de áreas mais hidrofílicas, o que poderia influenciar na formação de fases cristalinas no filme e conseqüentemente de maior rigidez.

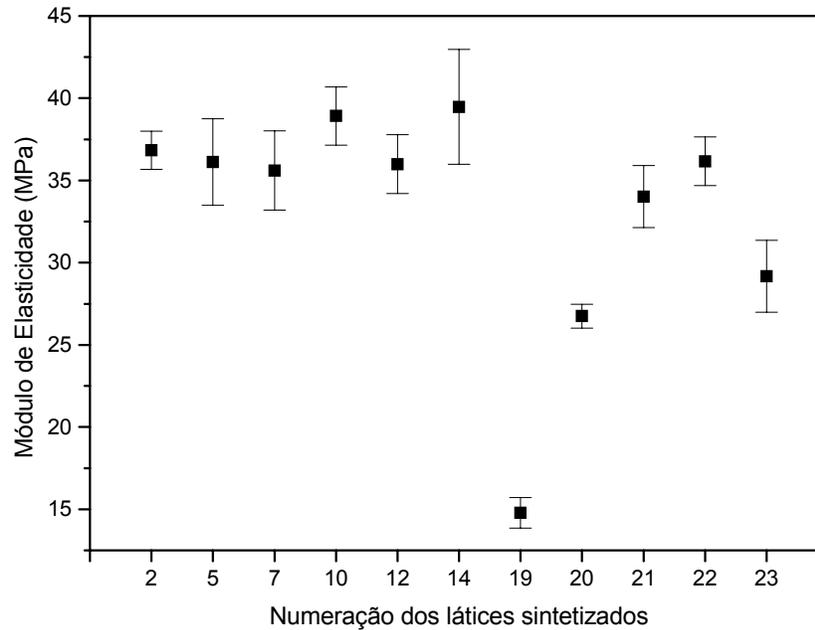


Figura 65: Resultados da média e desvio do módulo de elasticidade (MPa) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

4.2.6 – Análise de superfície por MFA

A análise do filme produzido pelo látex 2 (Figura 66), mostrou que as partículas não perderam a identidade após o tempo de secagem, apresentando ainda contornos visíveis na superfície. Estas fronteiras entre as partículas podem ser vistas em toda a extensão do filme. Pôde-se observar também um filme bastante plano, mostrando um desnível máximo de 29 nm, o que sugere que na vizinhança das partículas pode estar ocorrendo regiões de menor plasticidade ou menor presença de materiais de baixo peso molecular, facilitando desta forma uma melhor acomodação das partículas durante o processo de formação do filme, quando comparamos com as imagens obtidas a partir do látex 5 (Figura 67).

Como o processo de formação de filme ocorre com a redução do volume intersticial, que na realidade são os canais por onde a água é transferida para a superfície do

filme para evaporação ^[103], pode-se sugerir, que estas regiões de plasticidade ao redor das partículas são, na realidade, regiões de hidrofilicidade.

Como a água continua em seu processo de evaporação durante a formação do filme, as forças resultantes capilares resultantes e as tensões na superfície da partícula agem de forma a minimizar a área superficial e, assim, eliminar este espaço intersticial inicialmente ocupado pela água e melhor nivelar a superfície do filme ^[104].

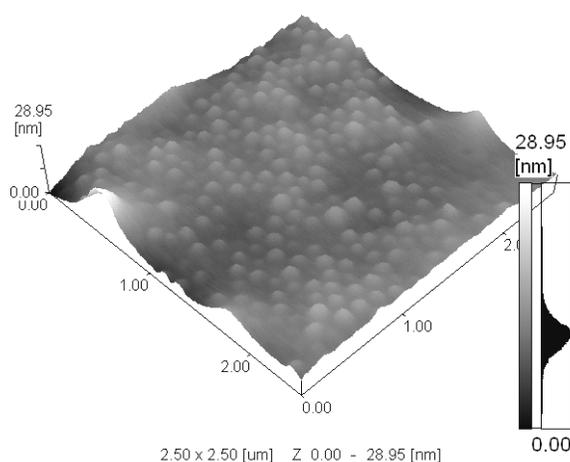


Figura 66: Micrografia de MFA obtida por varredura no modo de contato intermitente na superfície do filme do látex 2 com 50% de umidade na câmara.

No caso da análise do filme obtido com o látex 5, foi observada uma menor nitidez no contorno das partículas e também uma topografia formada por elevações e vales, com desníveis de até 147 nm. Estes resultados sugerem que na vizinhança das partículas pode estar ocorrendo regiões de maior plasticidade devido, possivelmente à presença de oligômeros de baixa Tg, dificultando deste modo o processo de compactação das partículas e colaborando para a formação de um filme menos uniforme. Efeito semelhante também foi descrito por Cannon et al ^[105], em estudos sobre a comparação do efeito de estabilizantes reativos e não reativos no mecanismo de formação de filme em copolímeros de metacrilato de metila e acrilato de butila.

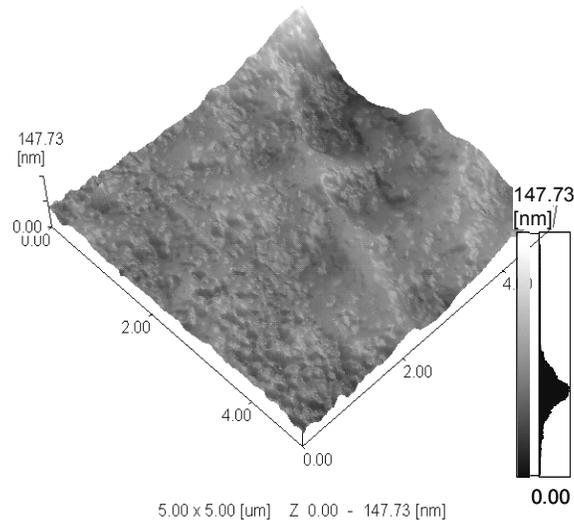


Figura 67: Micrografia de MFA obtida por varredura no modo de contato intermitente na superfície do filme do látex 5 com 50% de umidade na câmara.

Em relação a micrografia realizada com o filme do látex 22 (Figura 68), sintetizado com Maxemul 5010, observa-se um comportamento similar ao obtido com a análise do filme 2, sintetizado com Genapol O230, ou seja, um filme onde as partículas não perderam a identidade após o tempo de secagem, podendo-se ainda observar os contornos das partículas em toda a extensão do filme. Observa-se também um filme plano com um desnível máximo de 12,65 nm, sugerindo, também neste caso, a ausência de materiais de baixo peso molecular e, portanto, uma melhor acomodação das partículas durante o processo de formação do filme.

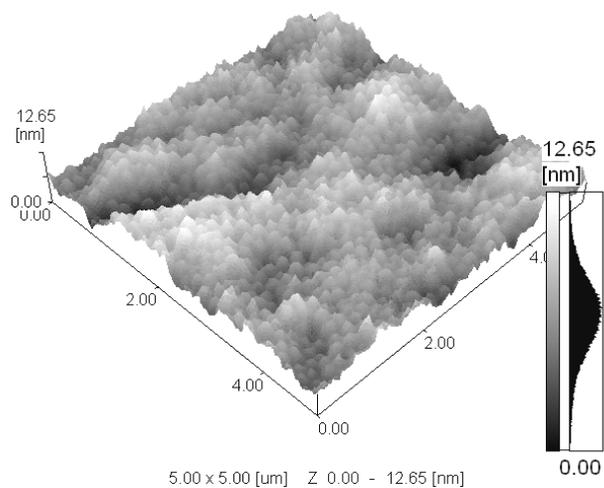


Figura 68: Micrografia de MFA obtida por varredura no modo de contato intermitente na superfície do filme do látex 22 com umidade na câmara a 50%.

Estes resultados reforçam o conceito que a CMC do surfactante reativo deve ser baixa, de modo a evitar a polimerização em fase aquosa, reduzindo deste modo a probabilidade de formação de oligômeros que, não estando ligados a cadeia polimérica, migrariam para a superfície da partícula formando regiões de maior plasticidade.

5 – CONCLUSÕES

5.1 – Os látices sintetizados com diferentes tipos de surfactantes não-iônicos apresentaram boa conversão de monômeros, porém com diferenças em relação às propriedades de transporte de água, brilho da superfície de filme, estabilidade eletrolítica da dispersão, bem como na morfologia de superfície de filme, em testes realizados com microscopia de força atômica.

5.2 – Com base nos testes de resistência à adição de eletrólitos, observa-se que uma melhor estabilidade eletrolítica seria obtida com uso de surfactantes reativos quando durante o processo de polimerização o surfactante estiver quimicamente ligado à superfície da partícula, tais como o Maxemul 5010 e Maxemul 5011. Já para os não-iônicos convencionais, os melhores resultados são obtidos com surfactantes de maior grau de etoxilação.

5.3 – Os resultados com a técnica de infra-vermelho não evidenciaram alterações nas bandas características do copolímero de acetato de vinila / VeoVa, sugerindo que os surfactantes utilizados não realizaram qualquer tipo de interação que ocasionasse mudanças estruturais de origem orientacional.

5.4 – Os testes de calorimetria exploratória diferencial (DSC) não mostraram valores fora do esperado para a composição monomérica utilizada de 75% de acetato de vinila e 25% de VeoVa (m/m), ou seja, em torno de 26°C, com exceção do látex 22, sintetizado com Maxemul 5010 e do látex 23, sintetizado com Maxemul 5011, onde estes valores oscilaram entre 30 e 31°C, sugerindo uma possível copolimerização do surfactante reativo na cadeia polimérica, que favoreceria a redução na mobilidade destas cadeias.

5.5 – Com relação à medida de brilho da superfície dos filmes poliméricos analisados, foram identificadas diferenças em menor proporção para o látex 7 sintetizado com Emulsogen R307 e maior escala para o látex 12. No caso do látex 7, o valor obtido de 60,5, pode estar relacionado a formação de oligômeros na superfície do filme. Este fato pode ser atribuído de um lado a maior solubilidade deste surfactante em água, com uma CMC > 10 g/l, fazendo com que haja uma maior tendência de polimerização do surfactante em fase aquosa e fazendo com que durante o processo de coalescência estes oligômeros migrassem para as interfaces do filme e afetem de forma negativa o brilho

No caso do látex 12, este resultado pode ser atribuído a maior viscosidade do látex, gerando maiores problemas de nivelamento durante o processo de coalescência.

5.6 – Observa-se que os melhores resultados em relação às propriedades de barreira à água foram obtidos com surfactantes reativos de baixa CMC, tais como o Maxemul 5010 e Maxemul 5011. A explicação para este fato pode estar ligada a uma menor probabilidade de formação de oligômeros na fase aquosa e conseqüente migração para a superfície do filme durante a fase de coalescência. Efeito semelhante em relação às propriedades de barreira não foi observado com surfactantes reativos Emulsogen R208 e Emulsogen R307, possivelmente em razão da alta CMC e probabilidade de copolimerização em fase aquosa.

5.7 – Os resultados obtidos com as análises realizadas por microscopia de força atômica (MFA) do filme obtido do látex 5, sintetizado com Emulsogen R208 revelaram uma menor nitidez no contorno das partículas e também uma topografia com desníveis de até 147 nm, diferente dos valores obtidos com Genapol O230 (29 nm) e Maxemul 5010 (12,65 nm). Estes resultados sugerem que na vizinhança das partículas do látex sintetizado com Emulsogen R208, pode estar ocorrendo regiões de maior plasticidade devido, possivelmente à presença de oligômeros de baixa Tg, dificultando deste modo o processo de compactação das partículas e colaborando para a formação de um filme menos uniforme.

6 – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

6.1 – Estudo da influência de surfactantes reativos com a utilização de diferentes bases monoméricas, tais como: acrílicas estirenadas, acrílicas puras e vinil acrílicas, mantendo-se a mesma Tg.

6.2 – Influência do envelhecimento dos filmes de látex em relação às suas propriedades físico-químicas.

6.3 – Estudo da variação das dimensões do filme de látex durante o processo de absorção de água, de modo a avaliar se o sistema existe na forma isotrópica ou anisotrópica.

6,4 – Estudo da variação da espessura do filme de látex nos ensaios de propriedades de transporte.

6.5 – Estudo sobre a extensão da incorporação dos surfactantes reativos na cadeia polimérica.

7 – REFERÊNCIAS

- ¹ KILL, S., Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms. *Progress in Organic Coatings*, 57, p. 236 – 250, 2006.
- ² ANTONIETTI, M., TAUER, K., 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever, *Macromolecules*, v. 204, p. 207-219, 2003.
- ³ WARSON, H., Emulsion Polymerization: developments since 1980, *Polymers Paint Colour Journal*, v. 188, n.4405, 1998.
- ⁴ LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 2, 1997.
- ⁵ http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao.asp?opr=94 (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas), “Números do Setor de Tintas no Brasil”, 2008.
- ⁶ BASSETT D. R., Hydrophobic coatings from emulsion polymers, *Journal of Coatings Technology*, v. 73, n. 912, 2001.
- ⁷ BORSATO, D., MOREIRA, I., GALÃO, O. F., *Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico*, 2º edição revisada, Editora da Universidade Estadual de Londrina, p. 12, 2004.
- ⁸ GILBERT, R. G. *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1996.
- ⁹ GRADY, M. C. , *Latex Technology, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, v. 10, p. 323, 1988.
- ¹⁰ JÖNSSON, B., LINDMAN, B., HOLMBERG, K., KRONBERG, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, 2001

-
- ¹¹ BUCKMANN A. J. P., NABUURS T., OVERBEEK G. C., Self crosslinking polymeric dispersants used in emulsion polymerization, *Paint and Coatings Industry*, v. 18, p. 96, 2002.
- ¹² BUCKMANN A. J. P., NABUURS T., OVERBEEK G. C., Self crosslinking surfactant free acrylic dispersions, *European Coatings Journal*, v. 6, p. 53 – 60, 2001.
- ¹³ GUYOT A., Advances in reactive surfactants, *Advances in Colloid and Interface Science* 108-109, p. 3-22, 2004.
- ¹⁴ CANEVAROLO Jr., S. V., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber, 2002.
- ¹⁵ COUTINHO, F. M. B, OLIVEIRA, C. M. F., *Reações de Polimerização em Cadeia – Mecanismo e Cinética*, Rio de Janeiro, Interciência, p. 61, 2006.
- ¹⁶ LISSANT, K. J., *Emulsions and Emulsion Technology: Part II (Surfactant Science)*, Merceel Dekker Inc., 1974.
- ¹⁷ ROSEN, M. J. , *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York , 1989.
- ¹⁸ LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 6, 1997.
- ¹⁹ JÖNSSON, B., LINDMAN, B., HOLMBERG, K., KRONBERG, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, 2001
- ²⁰ ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience Publication, 4. ed., 2004.

-
- ²¹ STEVENS, M. P., *Polymer Chemistry – An Introduction*, Oxford University Press, 3. ed. , 1999.
- ²² ERBIL, H. Y., *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization with Acrylic Monomers*, CRC Press, 2000
- ²³ LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 1, 1997.
- ²⁴ SARAC, A.S., Redox polymerization, *Progress in Polymer Science*, v. 24, p.1149 - 1204, 1999.
- ²⁵ ROSEN S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Wiley Interscience Publication, 1982.
- ²⁶ COUTINHO, F. M. B, OLIVEIRA, C. M. F., *Reações de Polimerização em Cadeia – Mecanismo e Cinética*, Rio de Janeiro, Editora Interciência, p. 61, 2006.
- ²⁷ SAJJADI, S., Particle formation in interval III of the emulsion polymerization of Styrene with Aerosol-MA as an emulsifier, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 40, p.1652 – 1663, 2002.
- ²⁸ CHERN, C.S., Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 443 – 486, 2006.
- ²⁹ BUSSELS, R., *(Multi)block copolymer synthesis via radical polymerization in aqueous dispersions*, Technische Universiteit Eindhoven, 2004, Tese (Doutorado).
- ³⁰ GILBERT, R. G. *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1996.
- ³¹ HARKINS, W. D. , A general theory of the mechanism of emulsion polymerization, *Journal of American Chemical Society*, v. 69, p. 1428, 1947.

-
- ³² SHASTRY, V., GARCIA-RUBIO, L. H. , Identification of nucleation loci in emulsion polymerization process. I. New information from spectroscopy studies, *Journal of Applied Polymer Science*, v.100, p. 2847 – 2857, 2006.
- ³³ FANG, S., WANG, K., PAN, Z., Behavior of free radical transfer between aqueous phase and latex particles in emulsion polymerization, *Polymer*. v. 44, p.1385 – 1390, 2003.
- ³⁴ CANDAU, F., OTTEWILL, R.H., *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications*, Springer, cap. 5, 1990.
- ³⁵ PIIRMA, I., *Emulsion Polymerization*, Academic Press, 1982.
- ³⁶ GILBERT, R. G. *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1996.
- ³⁷ DANIEL, J. C., PICHOT, C., *Les latex synthétiques*, Tec & Doc Lavoisier, cap.8, 2006.
- ³⁸ FEENEY, P.J., NAPPER, D. H., GILBERT, R. G., Coagulative nucleation and particle size distribution in emulsion polymerization, *Macromolecules*, v. 17, p. 2520 – 2529, 1984.
- ³⁹ LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 5, 1997.
- ⁴⁰ DANIEL, J. C., PICHOT, C., *Les latex synthétiques*, Tec & Doc Lavoisier, cap.8, 2006.
- ⁴¹ STEVENS, M. P., *Polymer Chemistry – An Introduction*, Oxford University Press, 3. ed. , 1999.
- ⁴² BOCZAR, E.M., DIONNE, B.C., Spectroscopic studies of polymer interdiffusion during Film Formation, *Macromolecules*, v. 26, p. 5772 – 5781, 1993.

-
- 43 PETERS, A.C.I.A., OVERBEEK, G.C., BUCKMANN, A.J.P., PADGET, J.C., ANNABLE, T., Bimodal dispersions in coatings applications, *Progress in Organic Coatings*, v. 29, p. 183 – 194, 1996.
- 44 GHOSH, S. K. , *Functional Coatings*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 45 VISSCHERS, M., LAVEN, J., GERMAN A. L., Current understanding of the deformation of latex particles during film formation, *Progress in Organic Coatings*, v. 30, p. 39 – 49, 1997.
- 46 PASHLEY, R. M., KARAMAN, M.E., NINHAM, M. E. , A new approach to the measurement of minimum film formation temperature of latex dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 211, p. 285 – 293, 2002.
- 47 EVERETT, D. H. ,*Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1988.
- 48 VISSCHERS, M., LAVEN, J., Forces operative during film formation from latex dispersions, *Progress in Organic Coatings*, v. 31. p. 311 – 323, 1997.
- 49 TENT, A., NIJENHUIS, K., The film formation of polymer particles in drying thin films of aqueous acrylic latices, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 232, p. 350 – 363, 2000.
- 50 VANDERHOFF, J.W., BRADFORD, E. B., CARRINGTON, W. K., The transport of water through latex films, *Journal of Polymer Science*, v. 41, p.155, 1973.
- 51 LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 14, 1997.
- 52 STEWARD, P.A., HEARN, J., WILKINSON, M.C., An overview of polymer latex film formation and properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 86, p. 195 – 267, 2000.

-
- 53 KILL, S. – Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms, *Progress in Organic Coatings*, v. 57, p.236 – 250 , 2006.
- 54 KEDDIE, J. L., Film formation of latex, *Materials Science and Engineering*, v.21, p. 101 – 107, 1997.
- 55 SONG, M., HOURSTON, D. J., PANG, Y., Surface dynamics during latex film formation, *Progress in Organic Coatings*, v. 40, p. 167 – 173, 2000.
- 56 DENTON, A. R., Nonlinear screening and effective interactions in charged colloids, Department of Physics, North Dakota State University, 2008.
- 57 LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 3, 1997.
- 58 LINS, F. F., ADAMIAN R., *Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais*, Série Tecnologia Mineral, n. 78, CETEM/MCT, 2000.
- 59 ETTELAIE R., BUSCALL R., Electrical double layer interactions for spherical charge regulating colloidal particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, v.61, p. 131 – 160, 1995.
- 60 VINCENT, B., *Colloidal Aspects of Emulsion Polimerization – Chemistry and Technology of Emulsion Polimerization*, Herk, A. Blackwell Publishing, cap. 6 2005.
- 61 GOODWIN, J. W., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An Introduction*, John Wiley & Sons, cap. 5, 2004.
- 62 AZNAR, A.C.; AMALVY, J. I. – Manufacture and testing of water-borne paints by using vinyl latex containing VeoVa 10 monomer, *Latin America Applied Research*, v. 36, p.149 -154, 2006.

-
- ⁶³ YOUNG, *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, cap. 2, 1975.
- ⁶⁴ JÖNSSON, B., LINDMAN, B., HOLMBERG, K., KRONBERG, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, 2001
- ⁶⁵ COLOMBIÉ, D.; SUDOL, E. D. ; EL-AASSER M. , Role of mixed anionic nonionic systems of surfactants in emulsion polymerization. Effect on particle nucleation, *Macromolecules*, v. 33, n. 20, p. 7283 – 7291, 2000.
- ⁶⁶ ARAMENDIA, E., BARANDIARAN, M. J., GRADE, J., BLEASE, T., ASUA, J. M., Improving water sensitivity in acrylic films using surfmers, *Langmuir*, v. 21, p.1428 – 1435, 2005.
- ⁶⁷ ARZ, C., The use of nonionic polymerizable surfactants in latexes and paints, *Macromolecule Symposium*, v. 187, p. 199 – 206, 2002.
- ⁶⁸ BRUYN, H.; MILLER, M. C.; BASSET, D. R. ; GILBERT, R. G., Emulsion polymerization of vinyl neo-decanoate, a “water-insoluble” monomer – *Macromolecules*, 35, p.8371 – 8377, 2002.
- ⁶⁹ ARBINA, L. L.; GUGLIOTTA, L. M.; BARANDIARAN, M. J. ; ASUA, J. M. – Effect of oxygen on emulsion polymerization kinetics: A study by reaction calorimetry – *Polymer*, v. 39, p.4047 – 4055, 1998.
- ⁷⁰ COLOMBIÉ, D.; SUDOL, E. D. ; EL-AASSER M. , Role of mixed anionic nonionic systems of surfactants in emulsion polymerization. Effect on particle nucleation, *Macromolecules*, v. 33, n. 20, p. 7283 – 7291, 2000.
- ⁷¹ ARZ, C., The use of nonionic polymerizable surfactants in latexes and paints, *Macromolecular Symposium*, v. 187, p.199 – 206, 2002.

-
- 72 BUTLER, L. N., FELLOWS, C. M., GILBERT, R. G., Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints, *Progress in Organic Coatings*, v. 53, p.112 – 118, 2005.
- 73 CHU, H. H., PIIRMA, I., The stabilization effect of mixed surfactants in the emulsion polymerization of styrene, *Polymer Bulletin*, v. 21, p.301 – 308, 1989.
- 74 CALLISTER Jr., W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5. ed., cap. 16, LTC, 2002.
- 75 CANEVAROLO JR., S. V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, p. 229 – 261, 2004.
- 76 FAZENDA, J. M. R., *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*, 2. ed, v. 2, São Paulo, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, 1995.
- 77 WILLARD, H., MERRITT, L., DEAN, J., *Análise Instrumental*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2. ed., p.173, 1979.
- 78 http://www.malvern.co.uk/LabEng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm
- 79 PADILHA, A. F., *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*, Hemus, 1997.
- 80 CALLISTER Jr., W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5. ed., cap. 16, LTC, 2002.
- 81 CANEVAROLO JR., S. V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, p. 201 – 207, 2004.
- 82 <http://www.nanos.cbpf.br>
- 83 <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/afm.shtml>

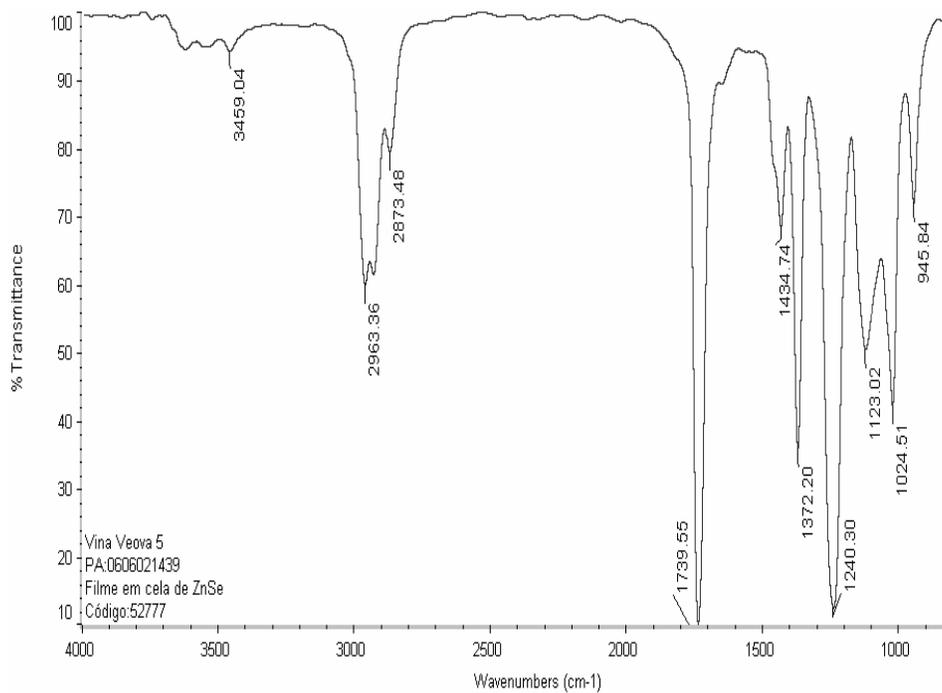
-
- 84 LOVELL, P. A., AASSER, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, cap. 7, 1997.
- 85 ERBIL, H. Y., *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization with Acrylic Monomers*, CRC Press, p.276 , 2000.
- 86 ITO, F., MAKINO, K., OSHIMA, H., TERADA, H., Omi S., Salt effects on controlled coagulation in emulsion polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 233, p. 171 – 179, 2004.
- 87 TADROS, T. , *Colloid Stability: The Role of Surface Forces, Part I, Colloids and Interface Science Series*, v. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2007
- 88 LAZARIDIS, N., ALEXOPOULOS, A. H., CHATZI, E. G., KIPARISSIDES, C., Steric Stabilization in emulsion polymerization using oligomeric surfactants, *Chemical Science Engineering*, v. 54, p. 3251-3261, 1999.
- 89 ROSEN, M. J. , *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York , 1989.
- 90 KEMMERE, M. F. , MEUDIJK, J. , DRINKENBURG, A. A. H. , GERMAN, A. L., Aspects of coagulation during emulsion polymerization of styrene and vinyl acetate, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, p. 2409 – 2421, 1998.
- 91 Design and Manufacture of Colloid Free Vinyl Acetate / VeoVa Latices, Product Bulletin, Resolution Performance Products, vv 2.2.1, 2001.
- 92 SIVERSTEIN, R. M. , WEBSTER, F. X. , *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC, 6. ed., cap. 3, 2000.
- 93 ALLINGER, N. L., *Química Orgânica*, LTC, 2. ed., cap. 9, 1976.
- 94 LEE, H. B., JHON, M.S., ANDRADE, J.D., Nature of Water in Synthetic Hydrogel, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 51, n. 2, 1975.

-
- ⁹⁵ KESLAREK, A. J., GALEMBECK, F., Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látices, Universidade Estadual de Campinas, 2002, Tese (Doutorado).
- ⁹⁶ KURITA, O., FUJITA, R., ISAKAWA, O., TSURUOKA, K., Evaluation of water on latex surface by using differential scanning calorimetry, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 153, p.471-476, 1999.
- ⁹⁷ AMALVY, J. I., UNZUE, M. J., SCHOONBROOD, H. A. S., ASUA, J. M., Reactive surfactants in heterophase polymerization: colloidal properties, film-water absorption and surfactant exudation, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 40, p. 2994 – 3000, 2002.
- ⁹⁸ VISSCHERS, M. , LAVEN, J., VAN DER LINDE, R., Forces operative during film formation from latex dispersions, *Progress in Organic Coatings*, v. 31, p. 311 – 323, 1997.
- ⁹⁹ DE LA CAL, J. C., ASUA, J. M., Modeling emulsion polymerization by polymerizable Surfactants, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, p. 585 – 595, 2001.
- ¹⁰⁰ MURAKAMI, M. M., *Correlação entre morfologia, história de processamento, propriedades físico-químicas e de transporte em filmes de policarbonato*, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, 1995, Dissertação (Mestrado).
- ¹⁰¹ ARAMENDIA, E., BARANDIARAN, M. J., GRADE, J., BLEASE, T., ASUA, J. M., Improving water sensitivity in acrylic films using surfmers, *Langmuir*, v. 21, p.1428 – 1435. 2005.
- ¹⁰² YOUNG, R. J., LOVELL, P. A., *Introduction to Polymers*, CRC, 2. ed., p.391 – 392, 2002.

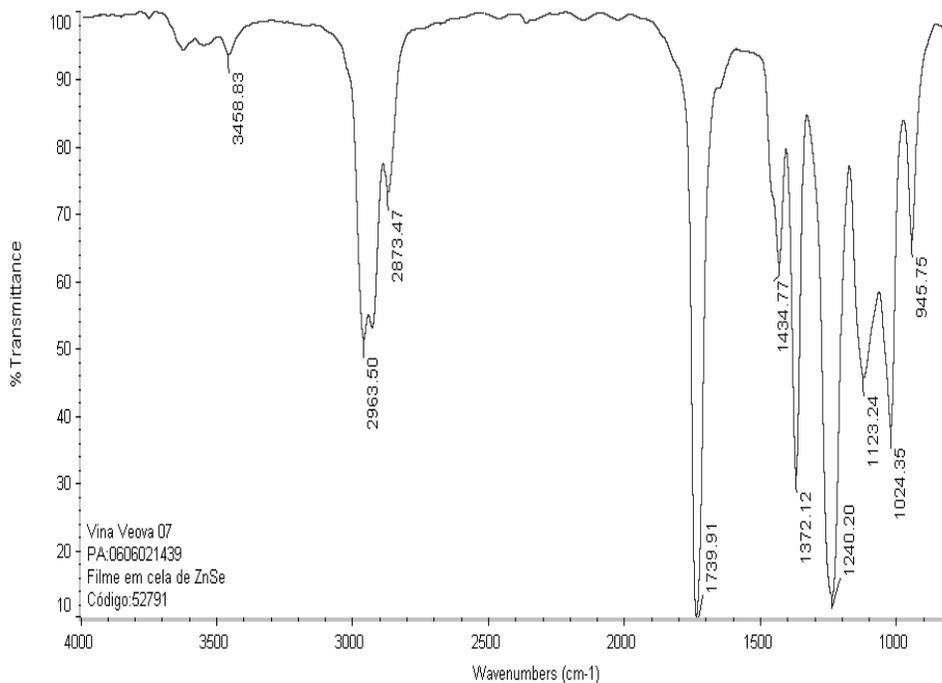
-
- ¹⁰³ LIN, F. ; MEIER, D. J. , A study of latex film formation by atomic force microscopy. 1. A Comparison of Wet and Dry Conditions, *Langmuir*, v. 11, p. 2726 – 2733, 1995.
- ¹⁰⁴ LIN, F. , MEIER, D. J. , A study of latex film formation by atomic force microscopy. 2. Film Formation vs Rheological Properties: Theory and Experiment, *Langmuir*, v. 12, p.2274 – 2780, 1996.
- ¹⁰⁵ CANNON, L. A., PETHRICK, R.A., Comparison of the effect of reactive and non-reactive steric stabilizers on the mechanism of film formation in methylmethacrylate / butyl acrylate copolymers latexes. Part 1. Differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis and atomic force microscopy, *Polymer*, v. 43, p. 6421 – 6428, 2002.

APÊNDICES

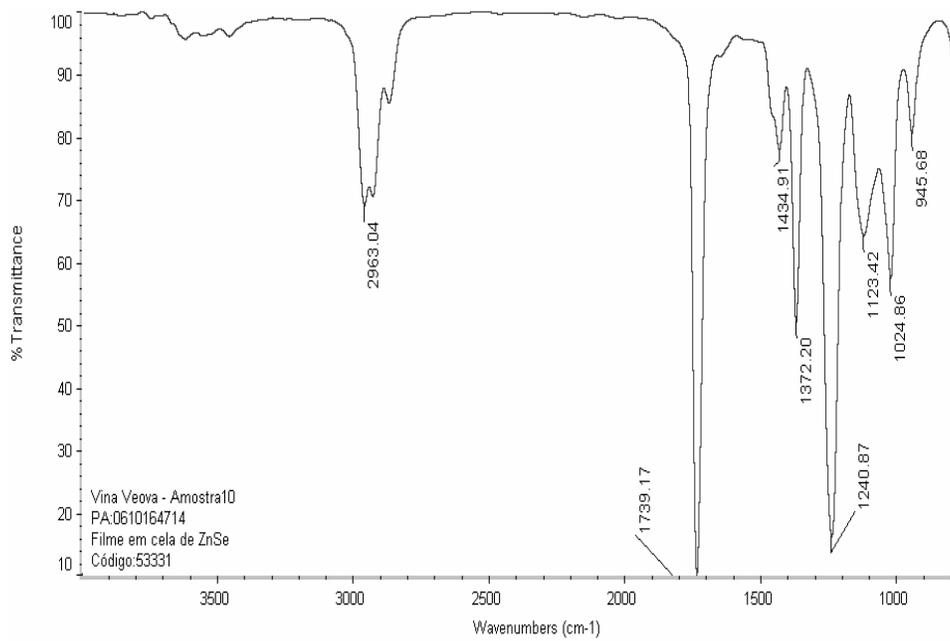
1 – Espectros no infravermelho



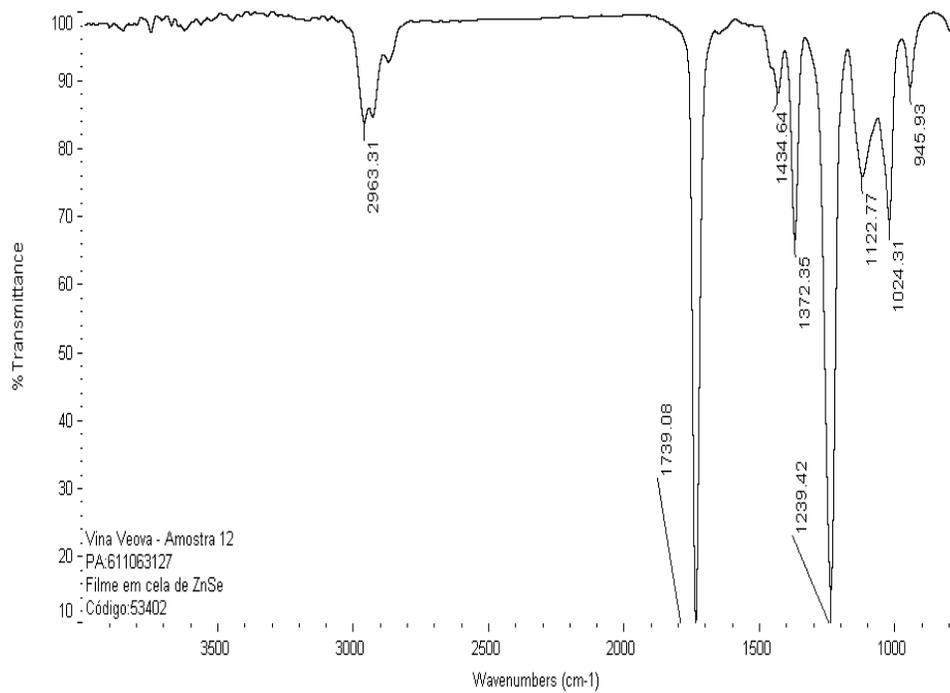
Apêndice 1.1: Espectro na região do infravermelho para o látex 05.



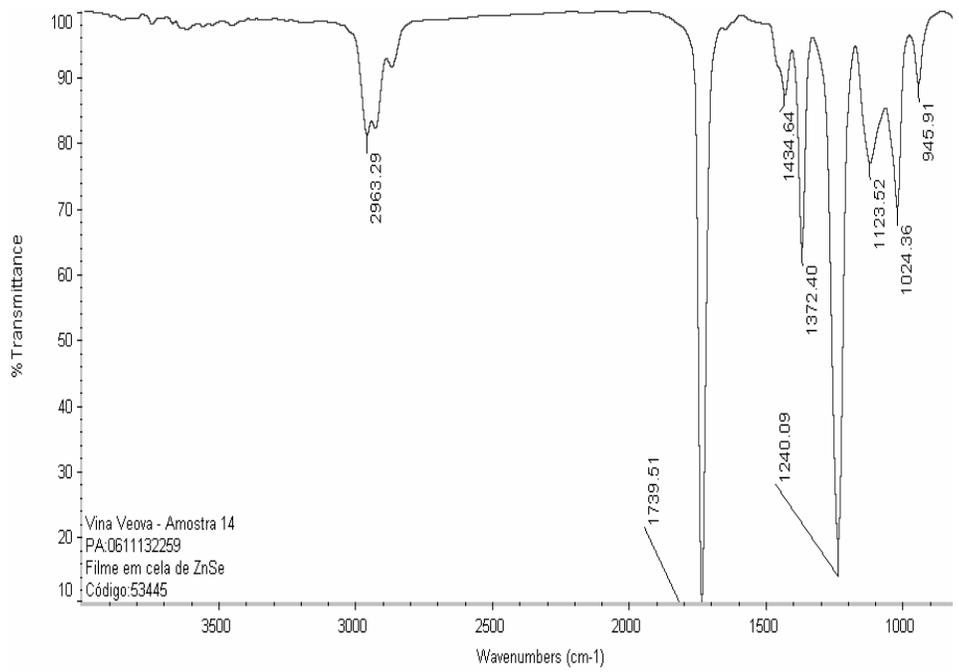
Apêndice 1.2: Espectro na região do infravermelho para o látex 07



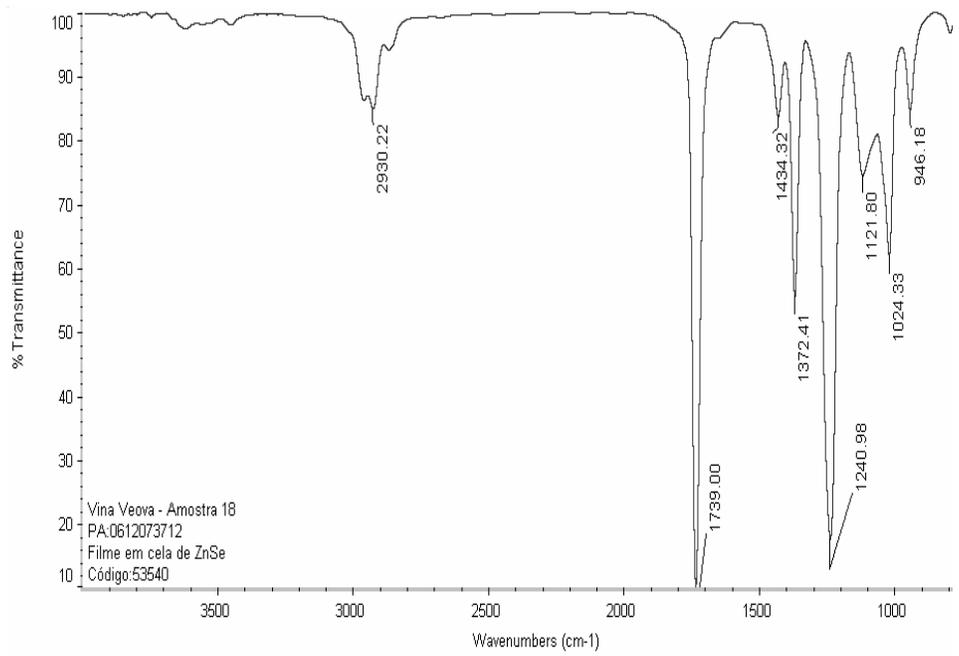
Apêndice 1.3: Espectro na região do infravermelho para o látex 10



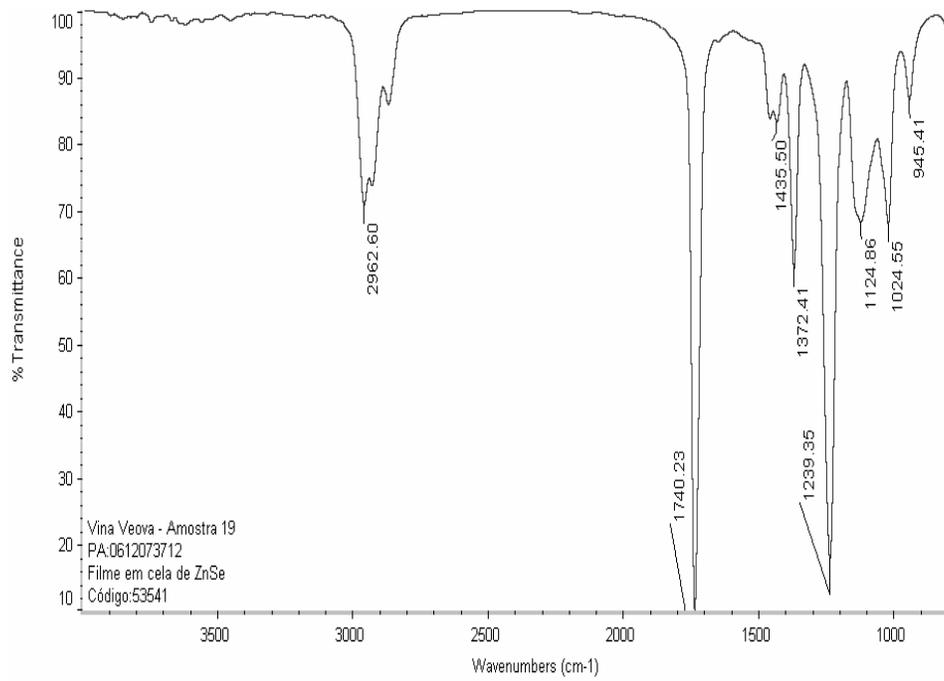
Apêndice 1.4: Espectro na região do infravermelho para o látex 12



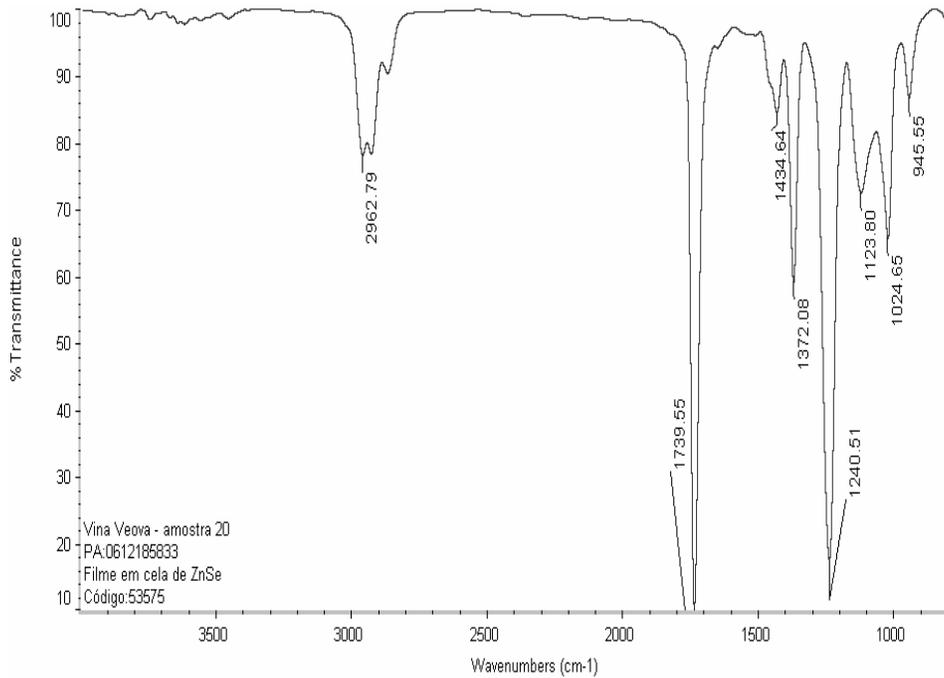
Apêndice 1.5: Espectro na região do infravermelho para o látex 14.



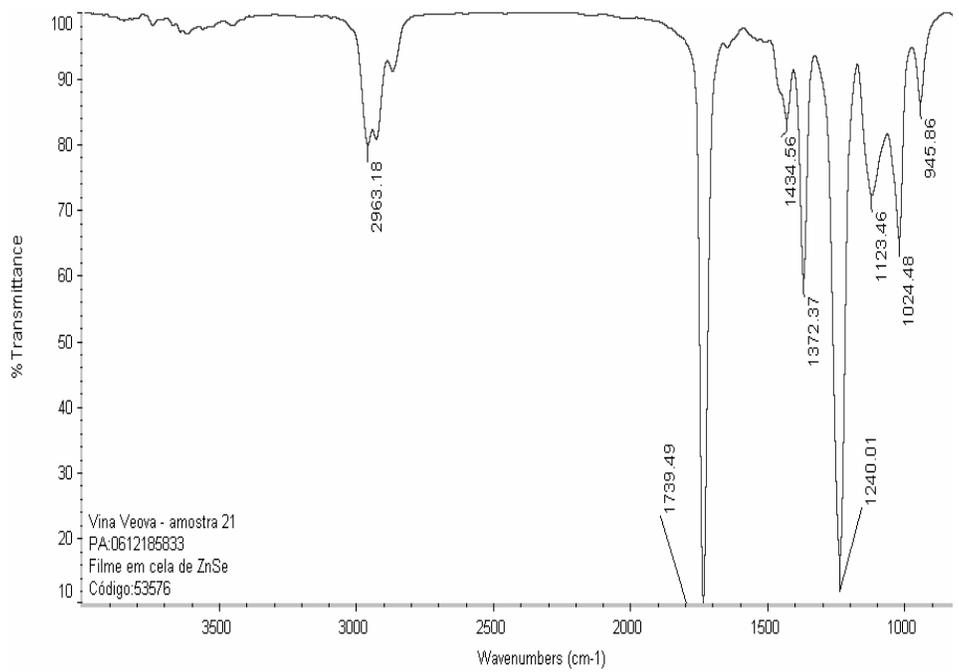
Apêndice 1.6: Espectro na região do infravermelho para o látex 18.



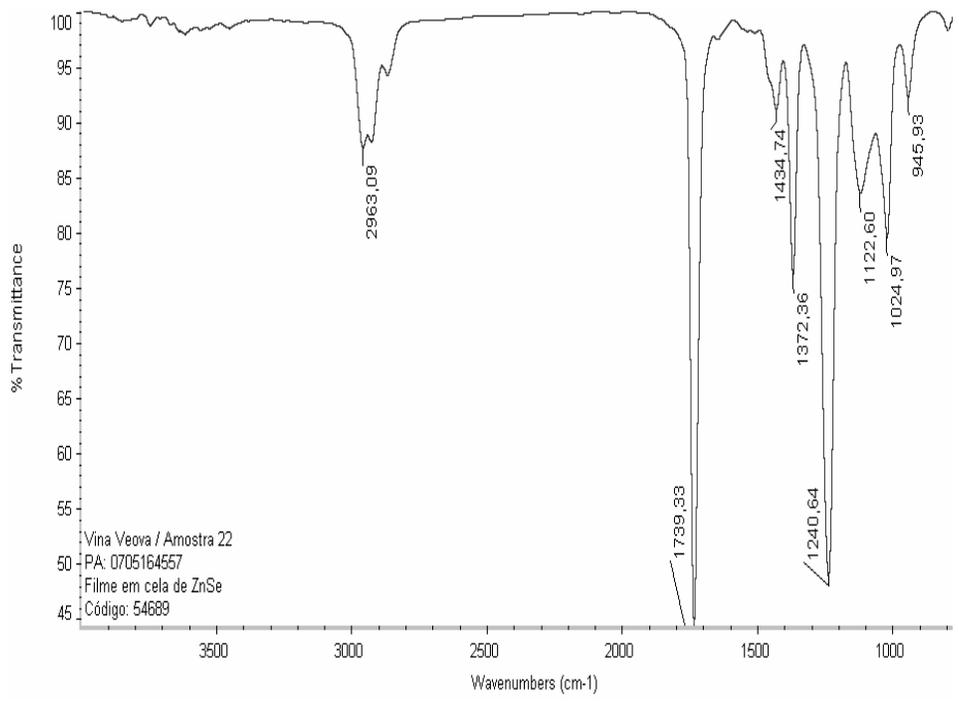
Apêndice 1.7: Espectro na região do infravermelho para o látex 19.



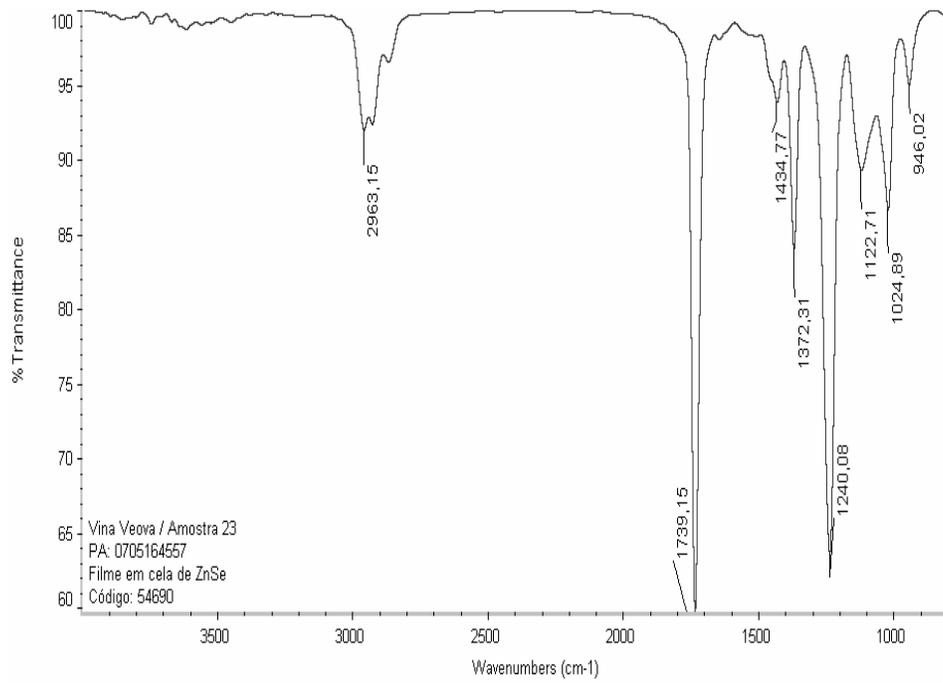
Apêndice 1.8: Espectro na região do infravermelho para o látex 20.



Apêndice 1.9: Espectro na região do infravermelho para o látex 21.

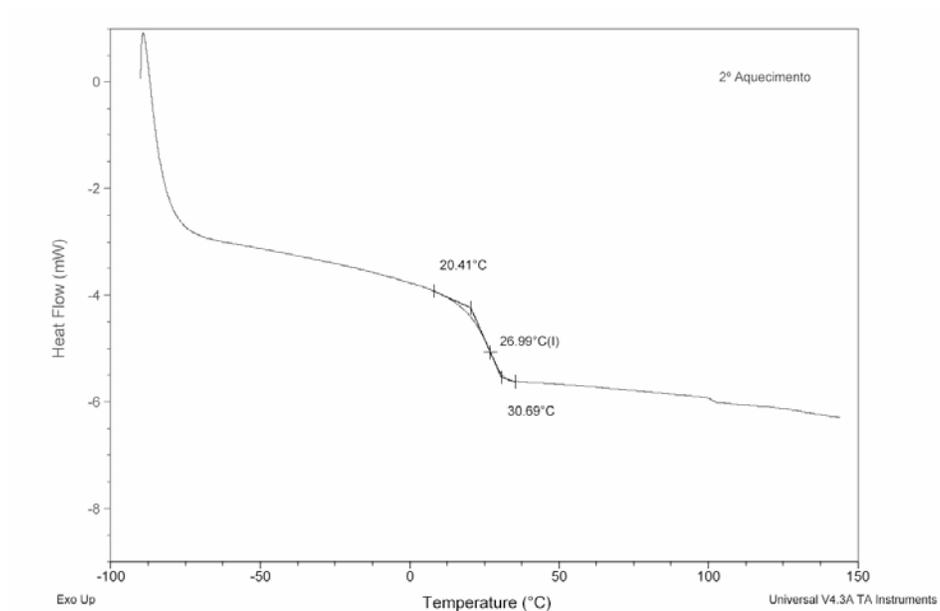


Apêndice 1.10: Espectro na região do infravermelho para o látex 22.

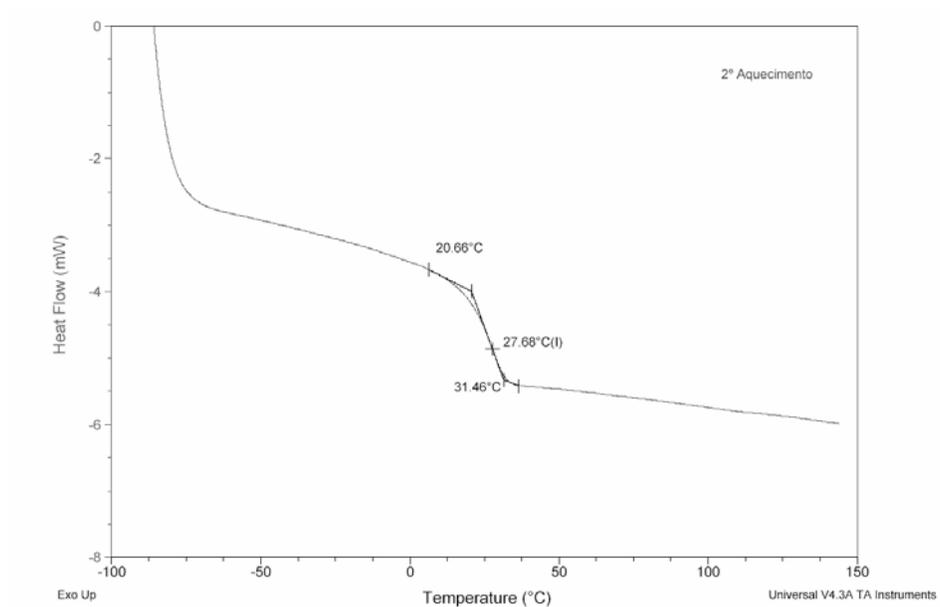


Apêndice 1.11: Espectro na região do infravermelho para o látex 23.

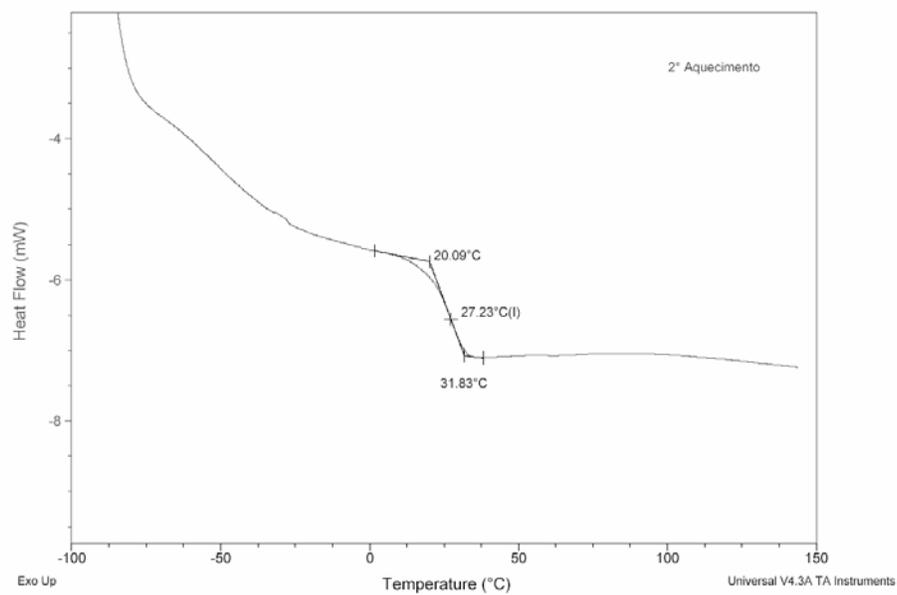
2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)



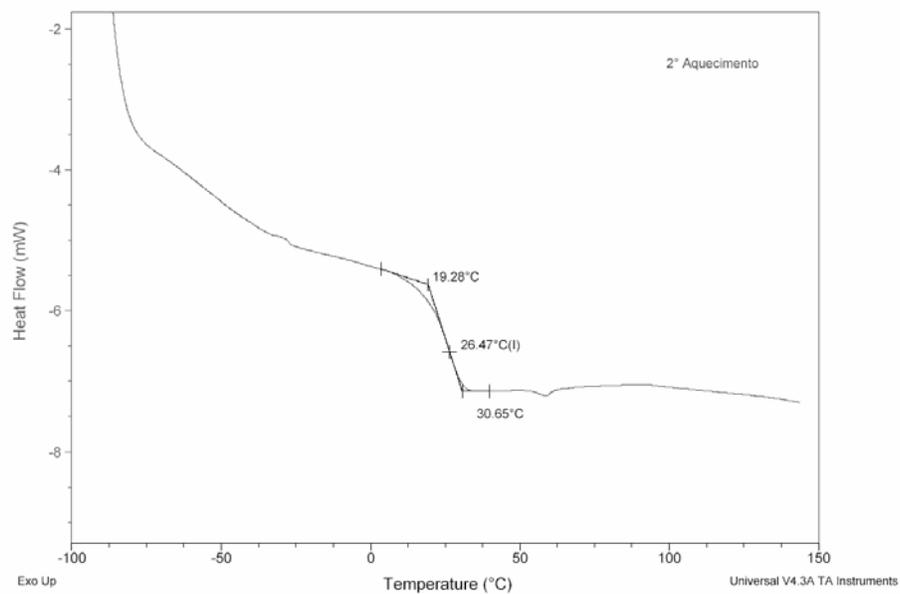
Apêndice 2.1: Curva DSC do filme de látex 5 – Emulsogen R208 – surfactante reativo



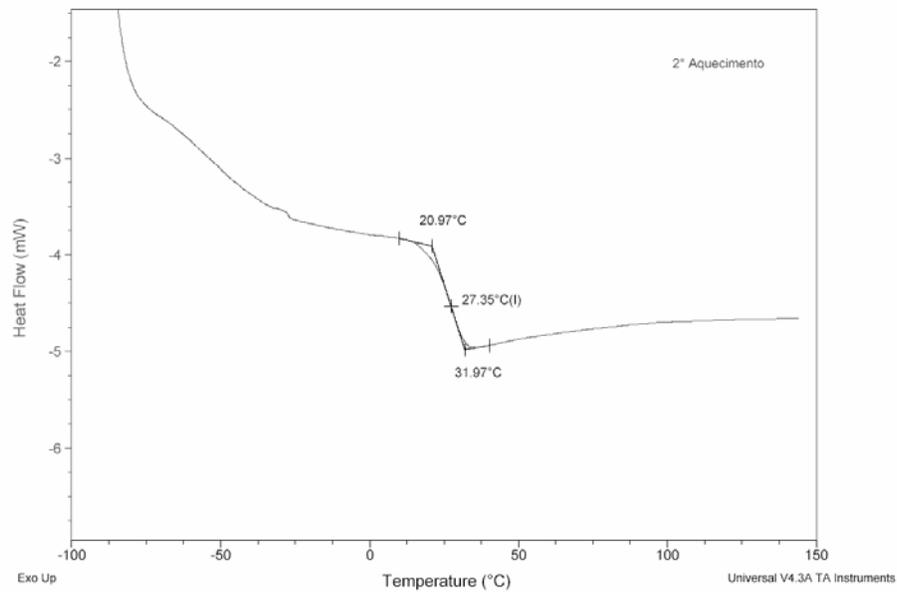
Apêndice 2.2: Curva DSC do filme de látex 7 – Emulsogen R307 – surfactante reativo



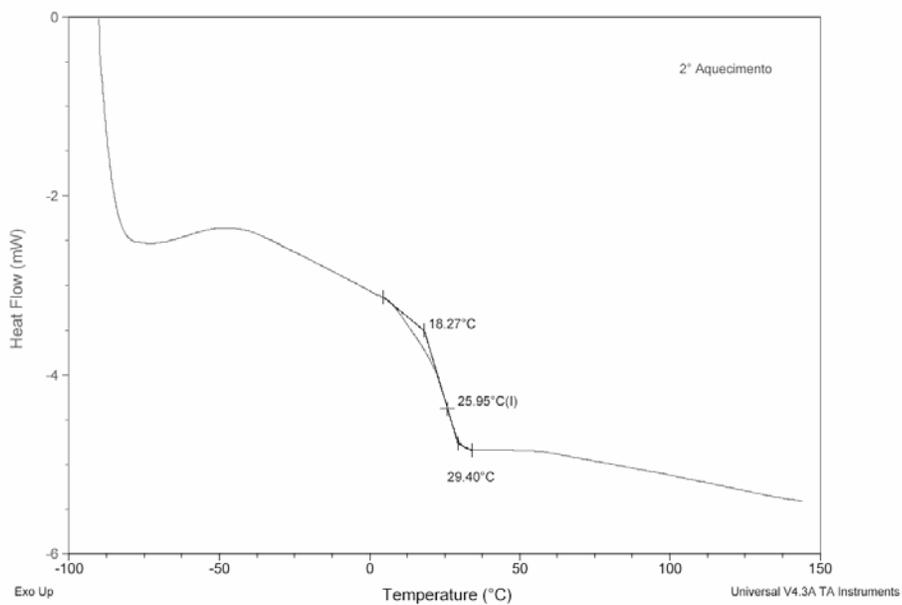
Apêndice 2.3: Curva DSC do filme de látex 10, sintetizado com Genapol 0230 (surfactante convencional).



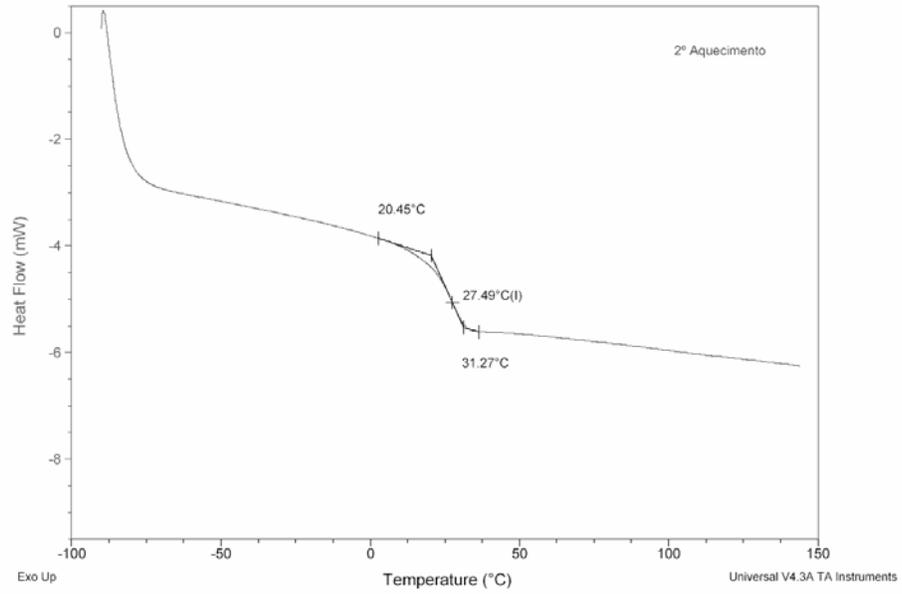
Apêndice 2.4: Curva DSC do filme de látex 12, sintetizado com Genapol 0230 (surfactante convencional).



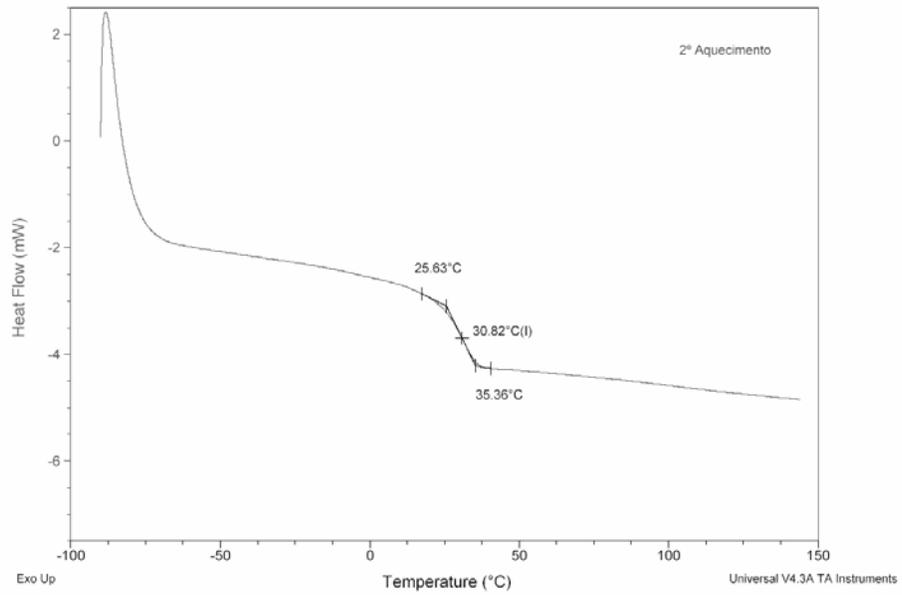
Apêndice 2.5: Curva DSC do filme de látex 14, sintetizado com Genapol 0230 (surfactante convencional).



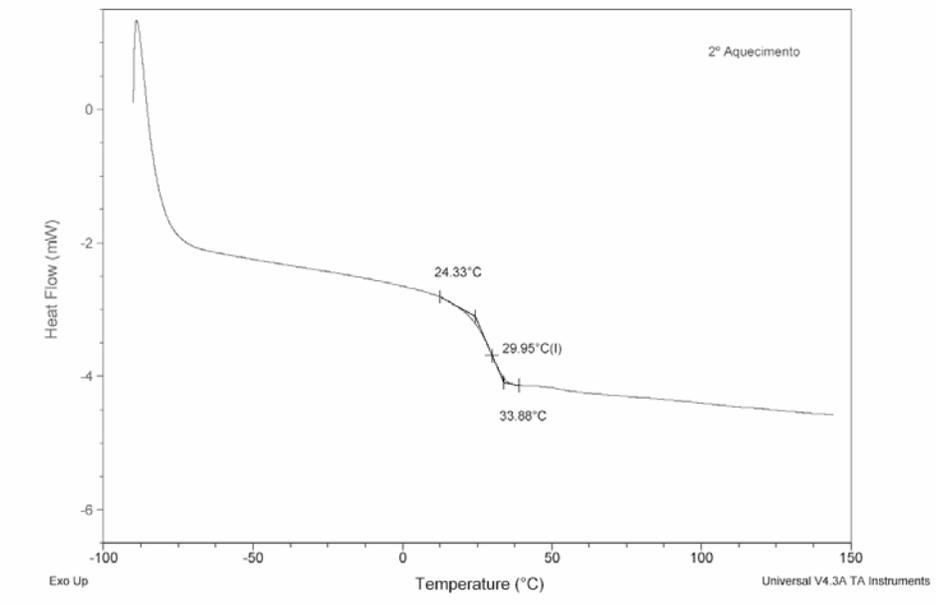
Apêndice 2.6: Curva DSC do filme de látex 20, sintetizado com Genapol O30 (surfactante convencional).



Apêndice 2.7: Curva DSC do filme de látex 21, sintetizado com Genapol O150 (surfactante convencional).

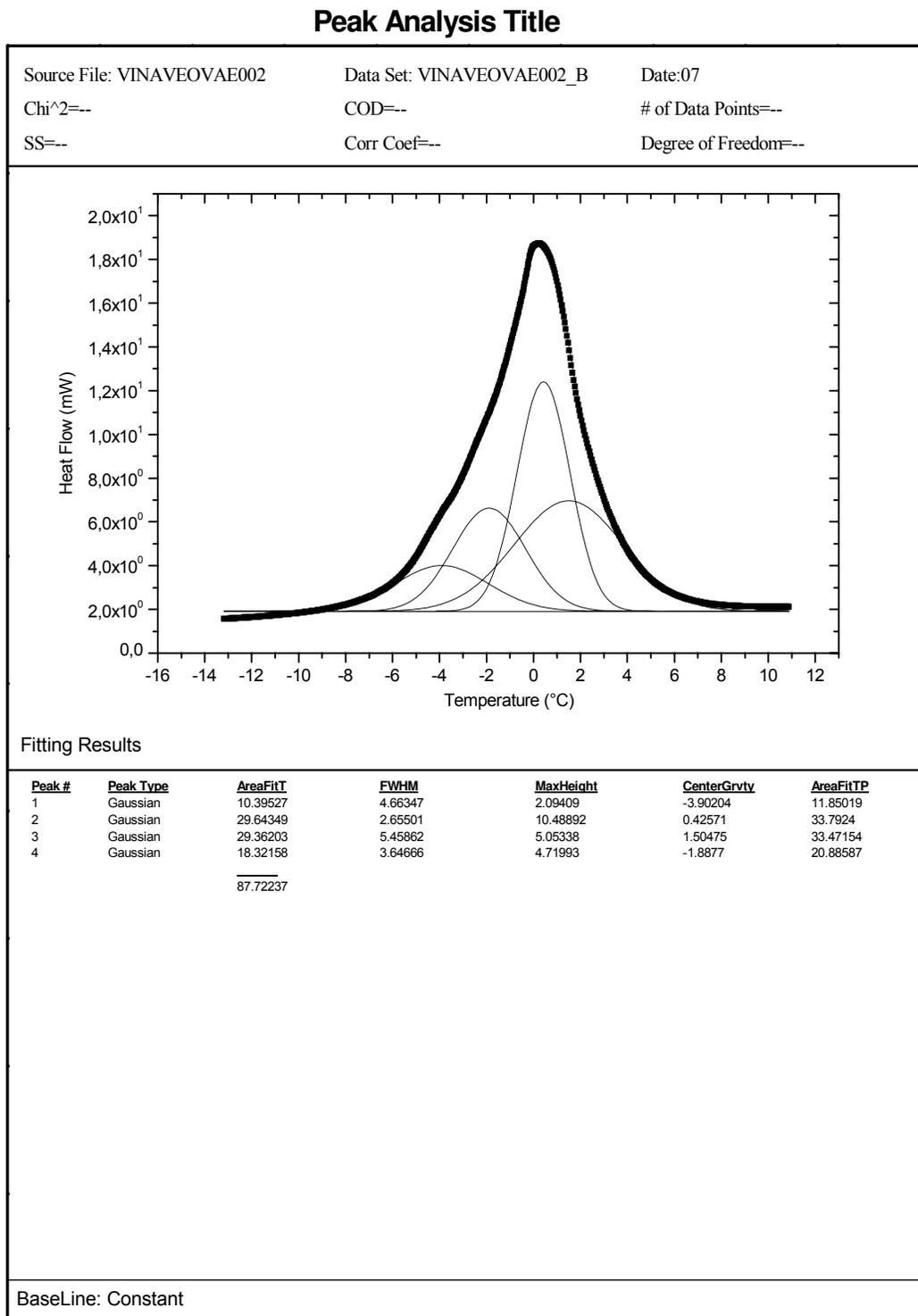


Apêndice 2.8: Curva DSC do filme de látex 22, sintetizado com Maxemul 5010 (surfactante reativo).



Apêndice 2.9: Curva DSC do filme de látex 23, sintetizado com Maxemul 5011 (surfactante reativo).

3 – Curvas de deconvolução do pico endotérmico (DSC).



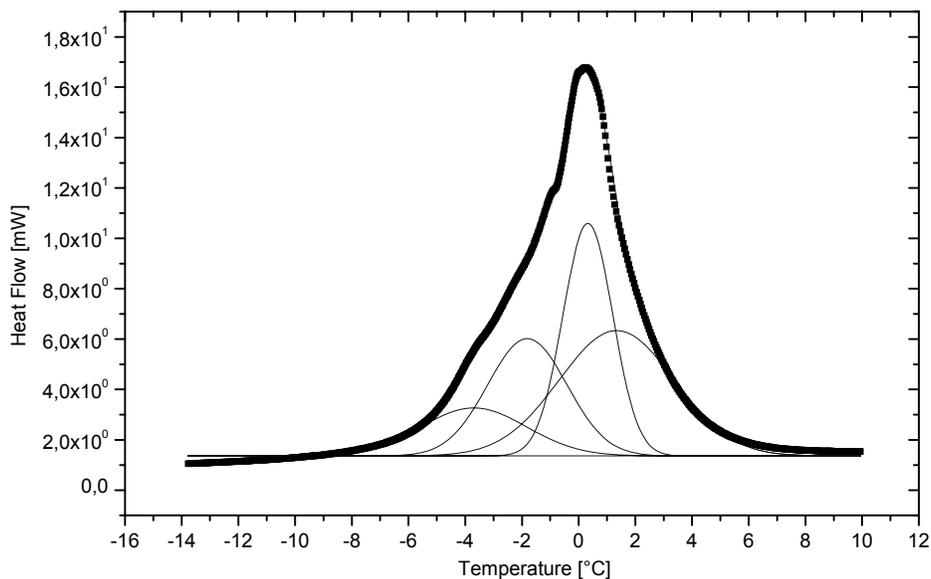
Apêndice 3.1: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 02.

Peak Analysis Title

Source File: VINAVEOVAE005
 Chi²=0,03732556195
 SS=26,16521893

Data Set: VINAVEOVAE005_B
 COD=0,99807
 Corr Coef=0,99903

Date:07
 # of Data Points=714
 Degree of Freedom=701



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	8.88168	4.3763	1.90658	-3.69707	12.53801
2	Gaussian	16.34114	3.29824	4.65445	-1.80967	23.0683
3	Gaussian	20.35087	2.07059	9.2333	0.32654	28.7287
4	Gaussian	25.2644	4.76858	4.97728	1.34206	35.665
		70.83809				

BaseLine: Constant

Apêndice 3.2: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 05.

Peak Analysis Title

Source File: VINAVEOVAE007

Data Set: VINAVEOVAE007_B

Date:07

Chi²=0,01517172310

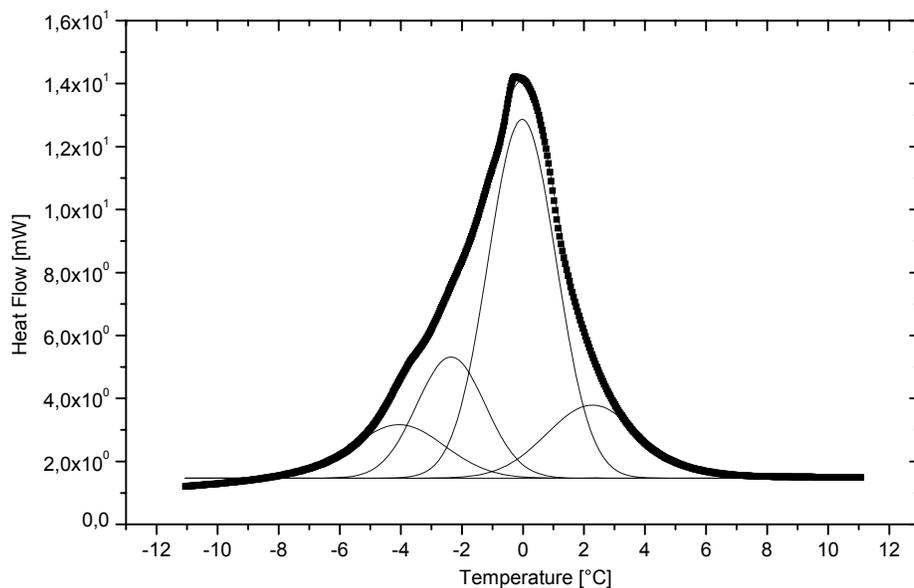
COD=0,99895

of Data Points=666

SS=9,907135185

Corr Coef=0,99947

Degree of Freedom=653



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	6.35621	3.50424	1.70401	-4.05656	10.98992
2	Gaussian	31.89748	2.62866	11.39961	-0.02457	55.15093
3	Gaussian	8.74768	3.53809	2.3227	2.27629	15.12479
4	Gaussian	10.83533	2.64308	3.85123	-2.35466	18.73436
		57.8367				

BaseLine: Constant

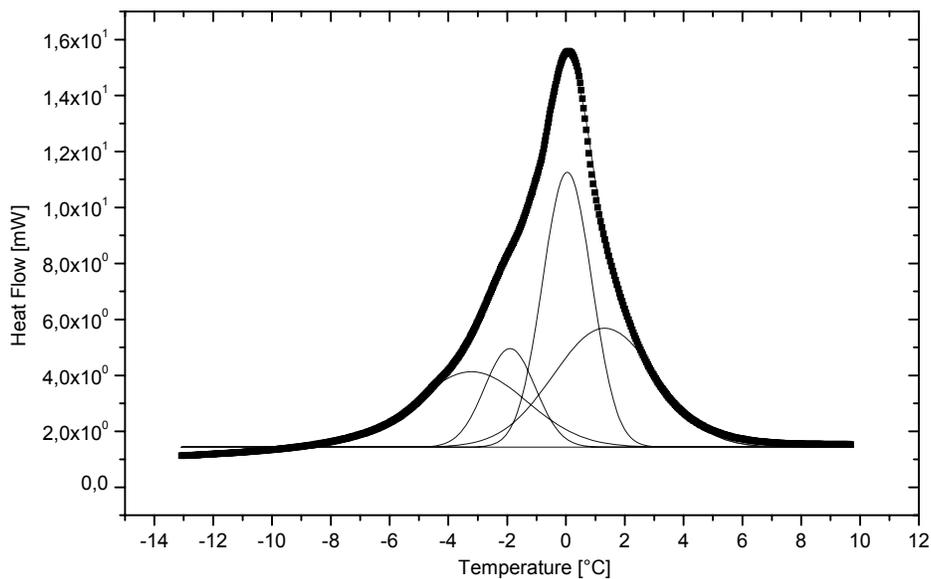
Apêndice 3.3: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 07.

Peak Analysis Title

Source File: VINAVEOVAE020
 Chi²=0,02301663460
 SS=15,46717845

Data Set: VINAVEOVAE020_B
 COD=0,99852
 Corr Coef=0,99926

Date:07
 # of Data Points=685
 Degree of Freedom=672



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	12.73422	4.43527	2.69725	-3.2168	21.38618
2	Gaussian	20.56846	1.96737	9.82164	0.04145	34.54321
3	Gaussian	18.62229	4.11618	4.25018	1.31561	31.27477
4	Gaussian	7.61917	2.03182	3.52282	-1.90594	12.79584
		59.54414				

BaseLine: Constant

Apêndice 3.4: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 20.

Peak Analysis Title

Source File: VINAVEOVAE021

Data Set: VINAVEOVAE021_B

Date:08

Chi^2=---

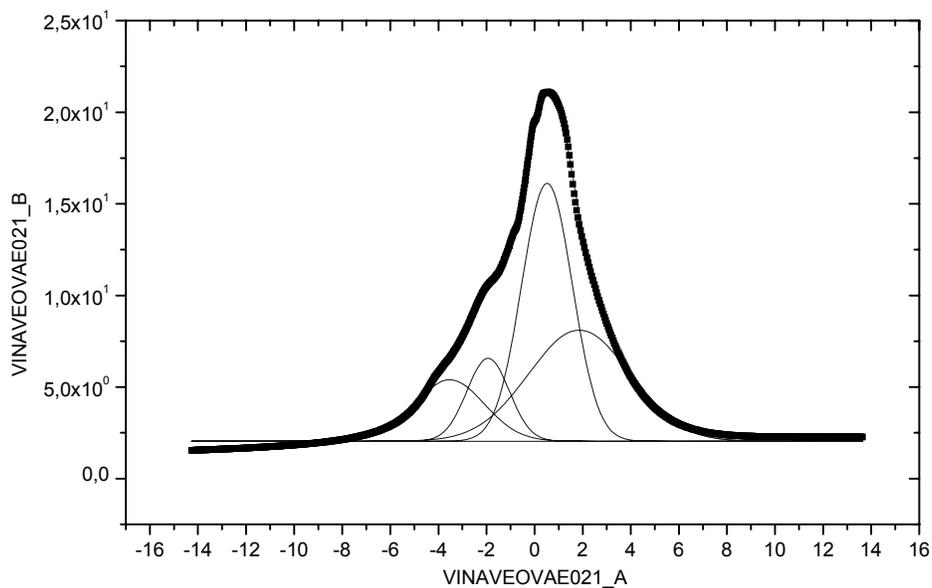
COD=---

of Data Points=---

SS=---

Corr Coef=---

Degree of Freedom=---



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	12.09916	3.38811	3.3548	-3.52921	13.24768
2	Gaussian	37.24203	2.48564	14.07547	0.5175	40.77723
3	Gaussian	32.00969	4.95751	6.06578	1.85551	35.04822
4	Gaussian	9.97957	2.07141	4.52599	-1.93481	10.92688
		91.33045				

BaseLine: Constant

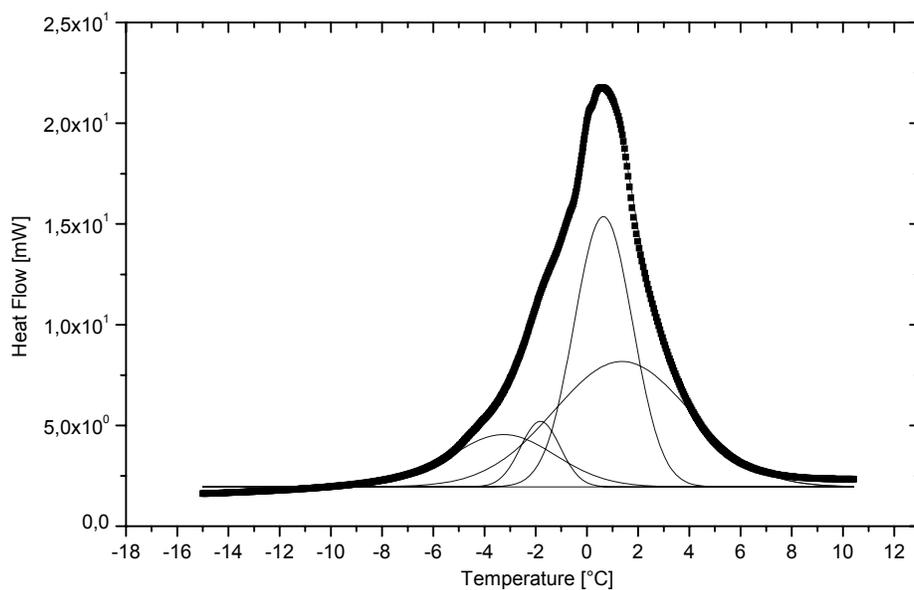
Apêndice 3.5: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 21.

Peak Analysis Title

Source File: VINAVEOVAE022
 Chi²=0,04634893466
 SS=34,90074780

Data Set: VINAVEOVAE022_B
 COD=0,99863
 Corr Coef=0,99931

Date:07
 # of Data Points=766
 Degree of Freedom=753



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	13.13321	4.75847	2.59282	-3.25361	13.24131
2	Gaussian	6.31134	1.82352	3.25147	-1.81676	6.36329
3	Gaussian	38.32927	2.68393	13.41613	0.64301	38.64477
4	Gaussian	41.40978	6.2563	6.22007	1.36774	41.75063
		99.1836				

BaseLine: Constant

Apêndice 3.6: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 22.

Peak Analysis Title

Source File: VINAVEOVAE023

Data Set: VINAVEOVAE023_B

Date:07

Chi²=0,02557984753

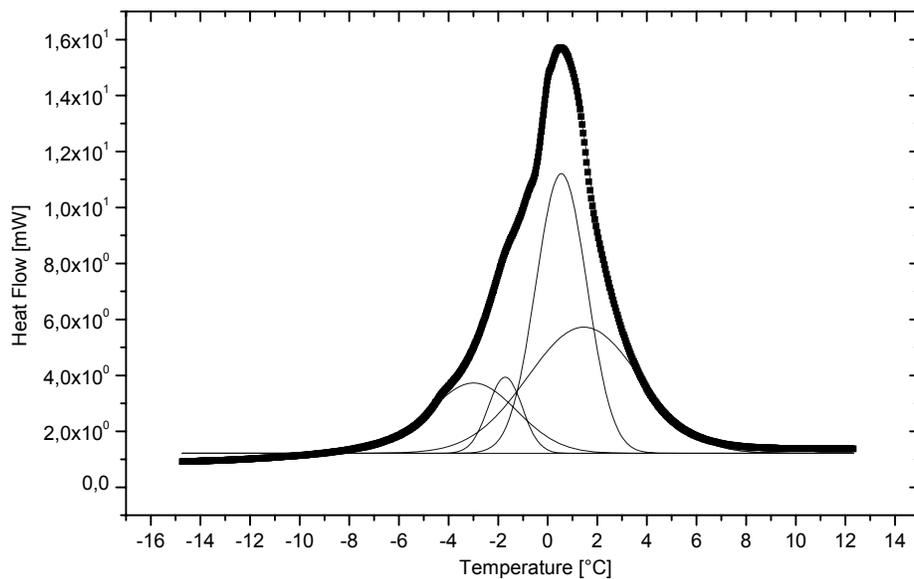
COD=0,99844

of Data Points=814

SS=20,48945787

Corr Coef=0,99922

Degree of Freedom=801



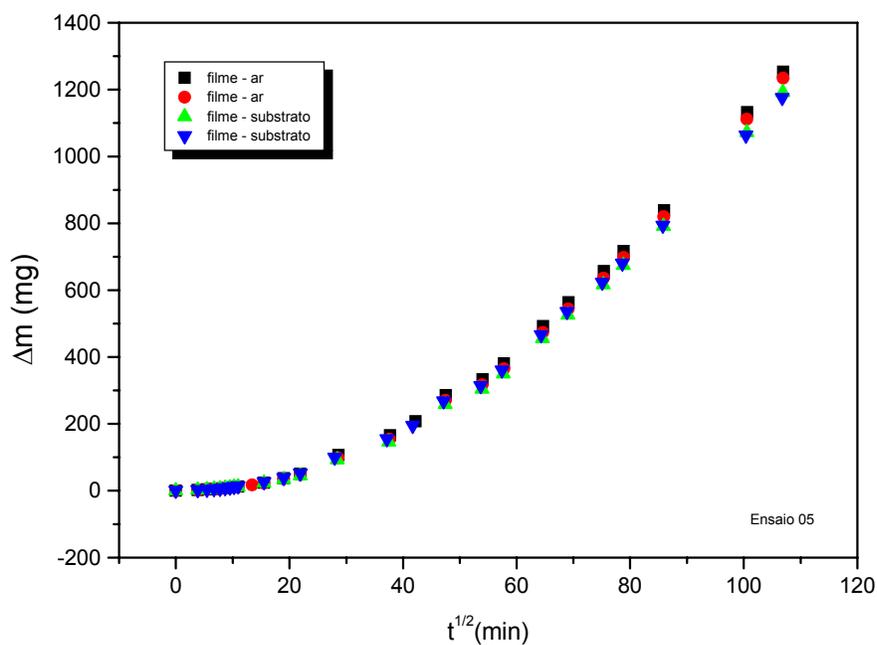
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	10.99199	4.11707	2.50817	-2.99659	16.43676
2	Gaussian	4.67423	1.61403	2.72061	-1.71529	6.98956
3	Gaussian	25.6808	2.41487	9.99042	0.55051	38.40151
4	Gaussian	25.52743	5.31934	4.50835	1.45346	38.17217
		66.87446				

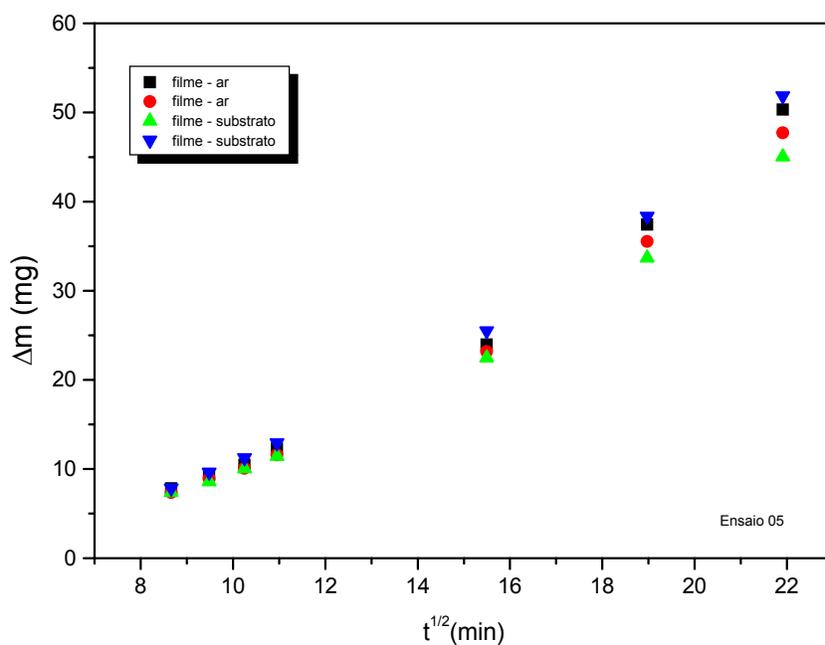
BaseLine: Constant

Apêndice 3.7: Deconvolução do pico endotérmico da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do látex 23.

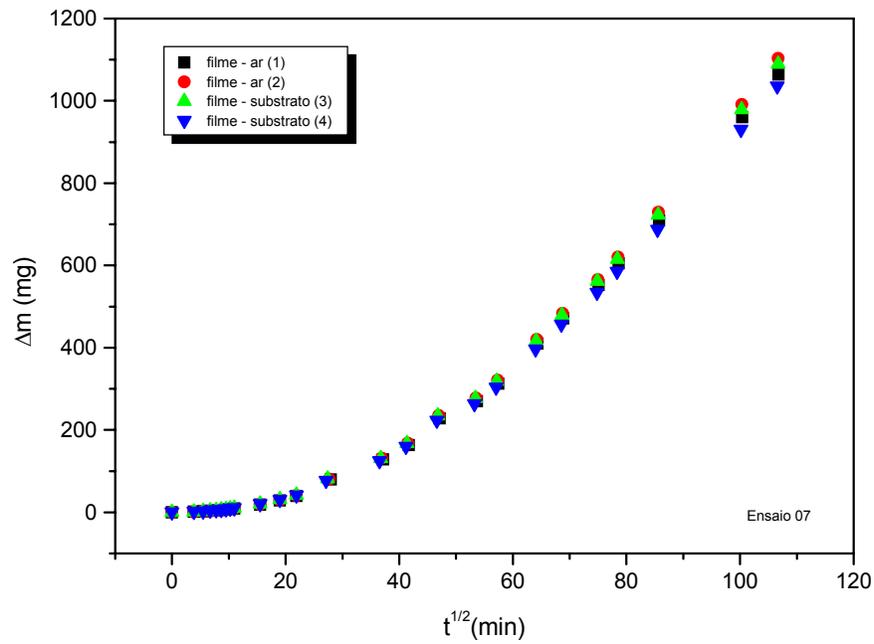
4 – Curvas de propriedades de transporte



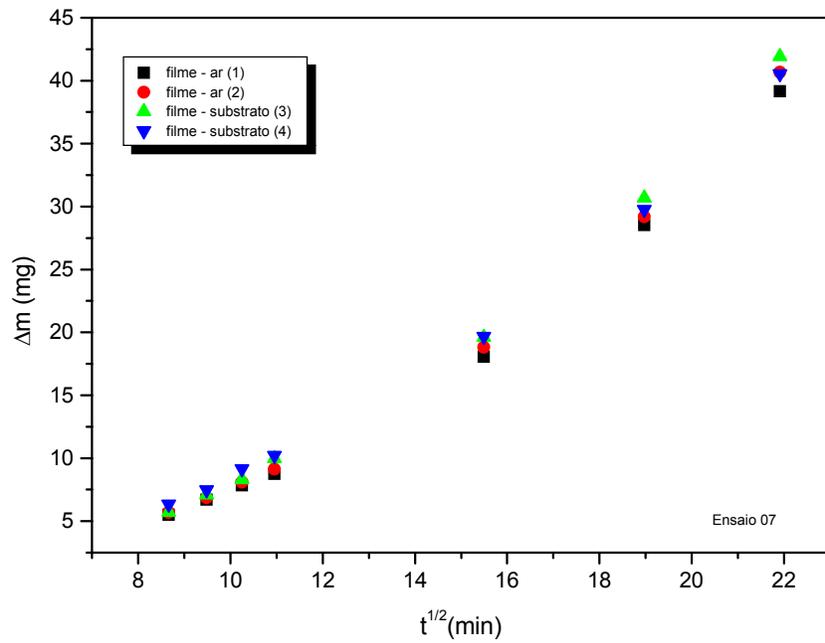
Apêndice 4.1: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 05.



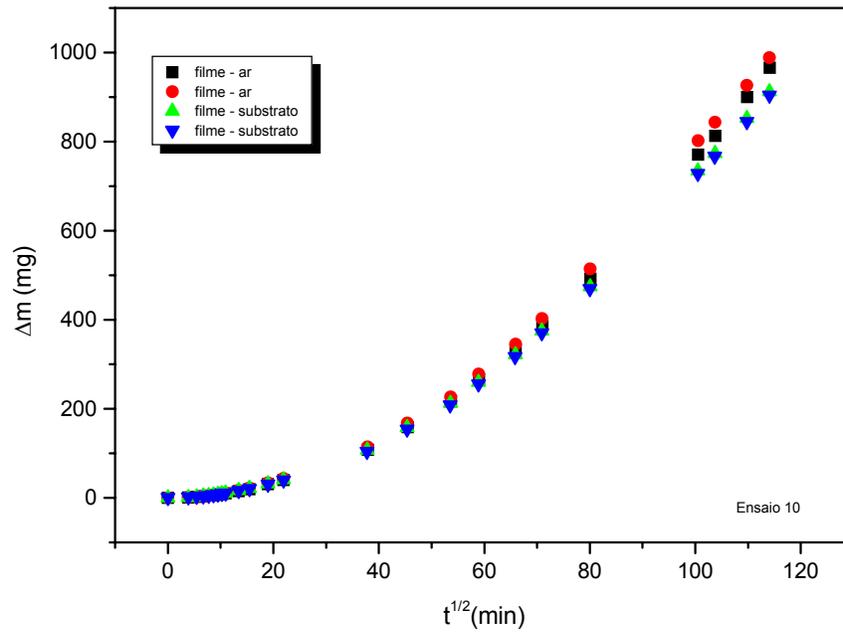
Apêndice 4.2: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 05, na região de equilíbrio.



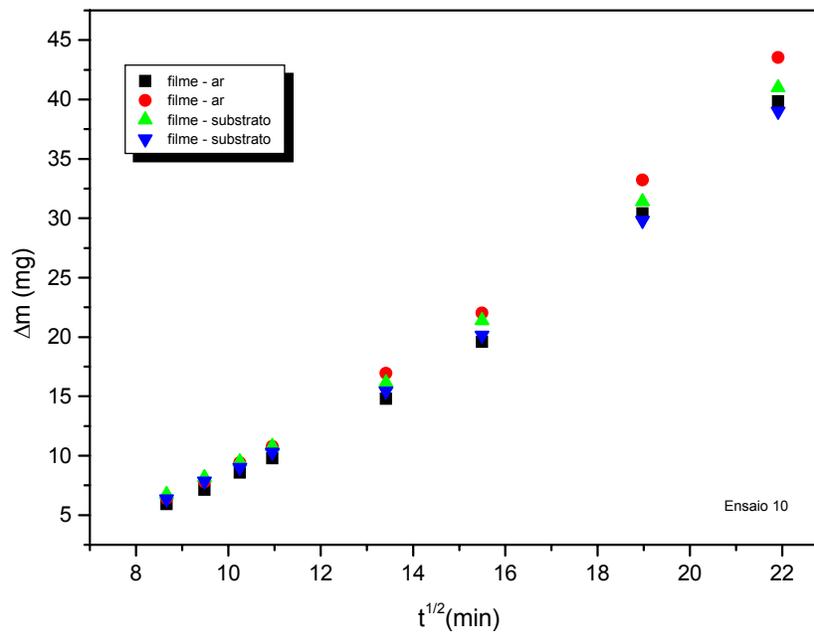
Apêndice 4.3: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 07



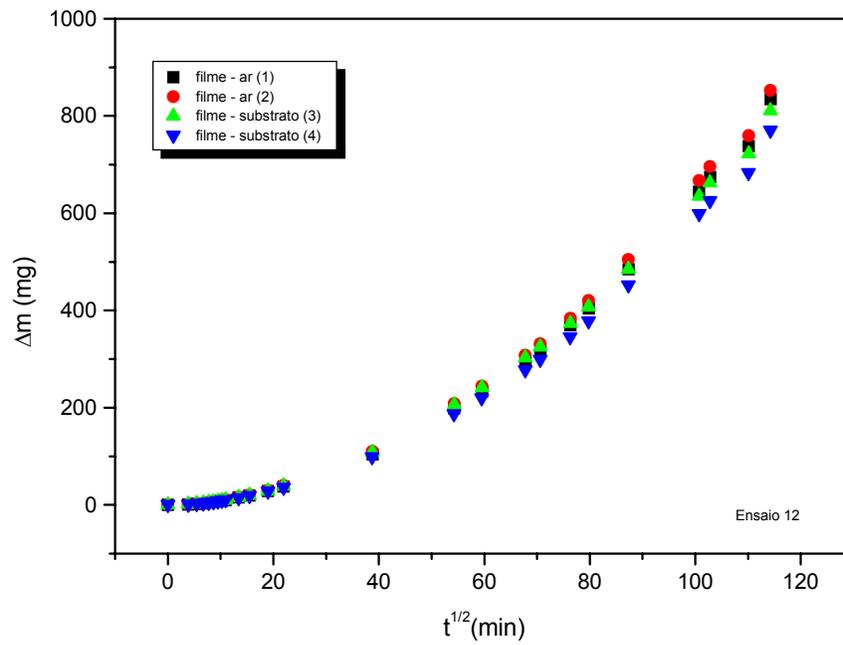
Apêndice 4.4: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 07, na região de equilíbrio.



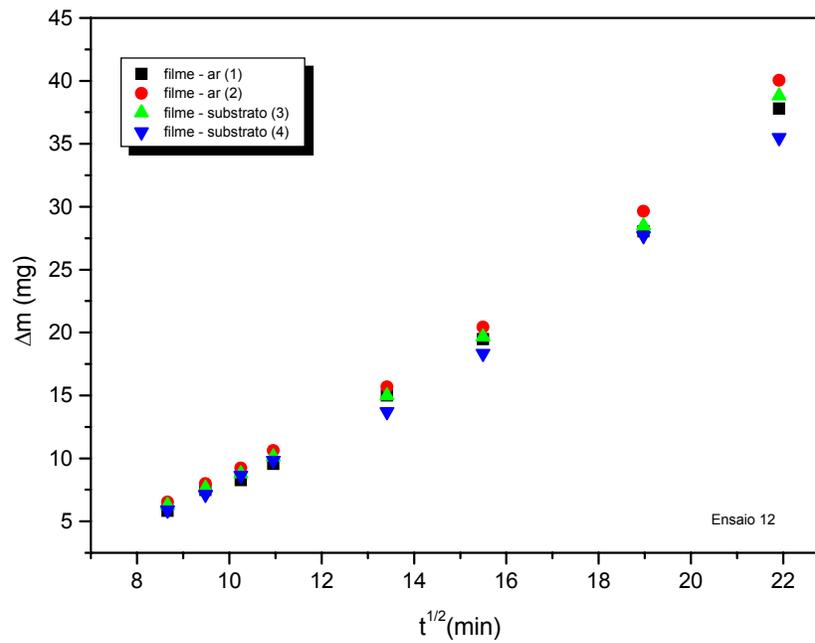
Apêndice 4.5: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 10.



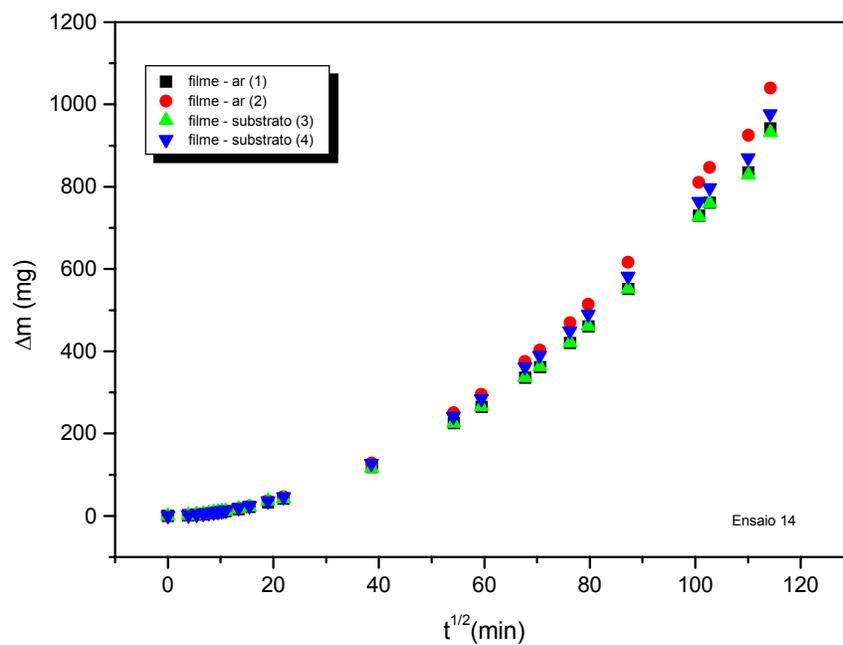
Apêndice 4.6: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 10, na região de equilíbrio.



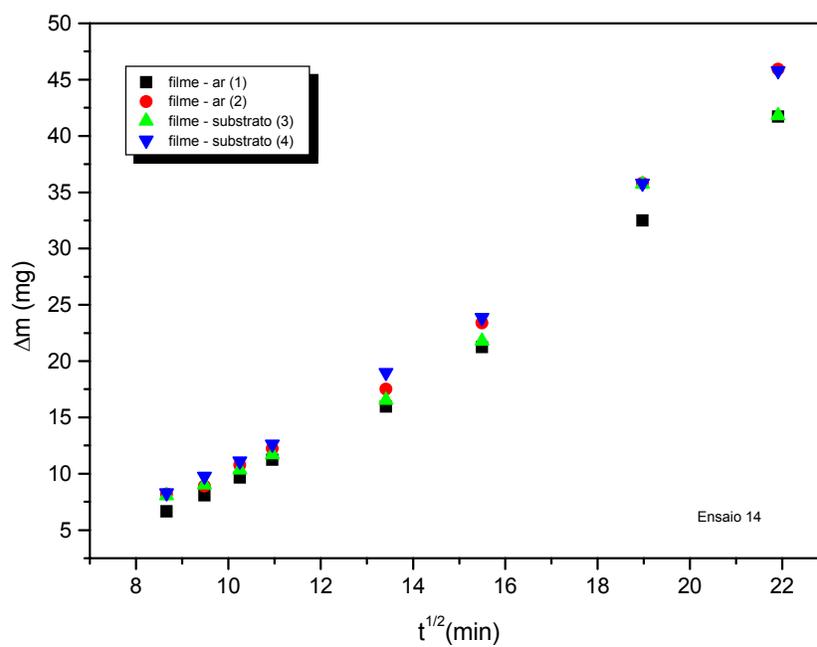
Apêndice 4.7: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 12.



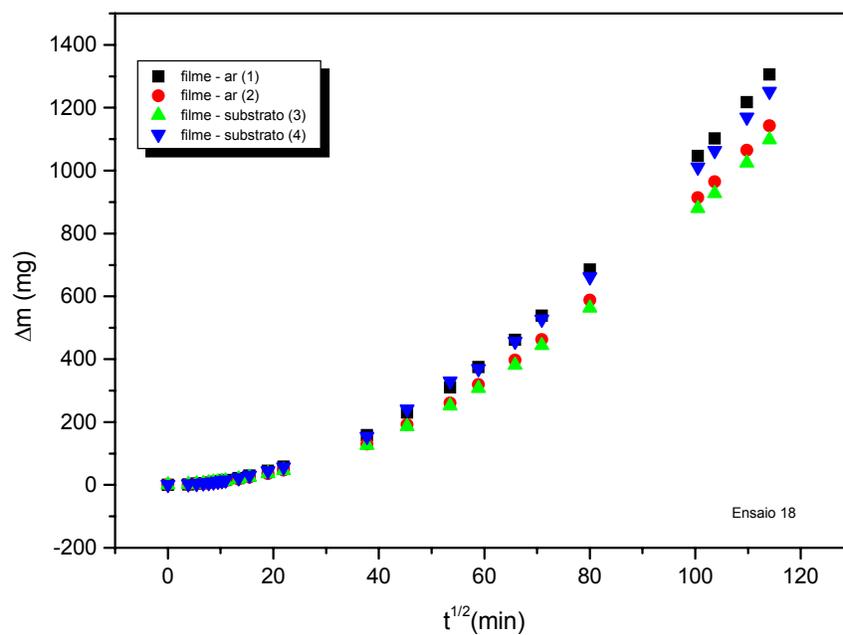
Apêndice 4.8: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 12, na região de equilíbrio.



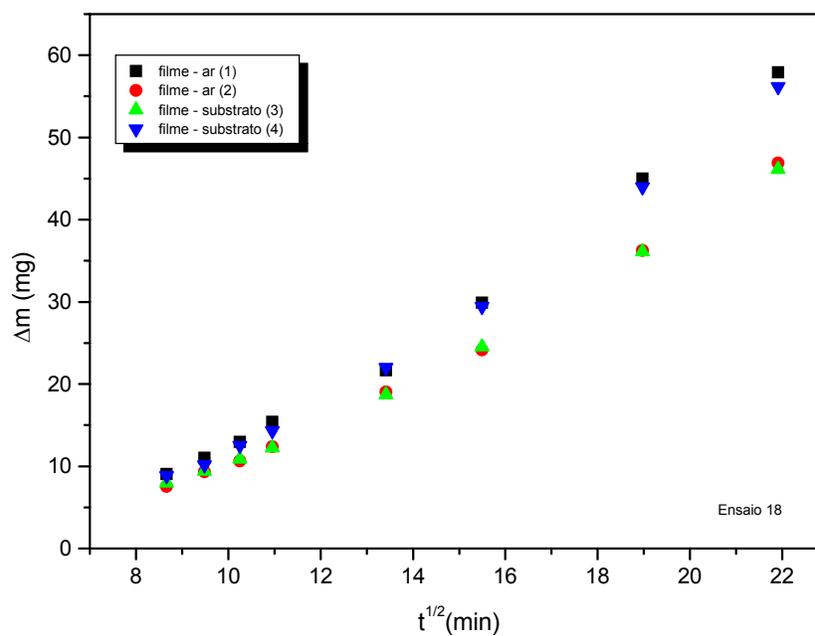
Apêndice 4.9: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 14.



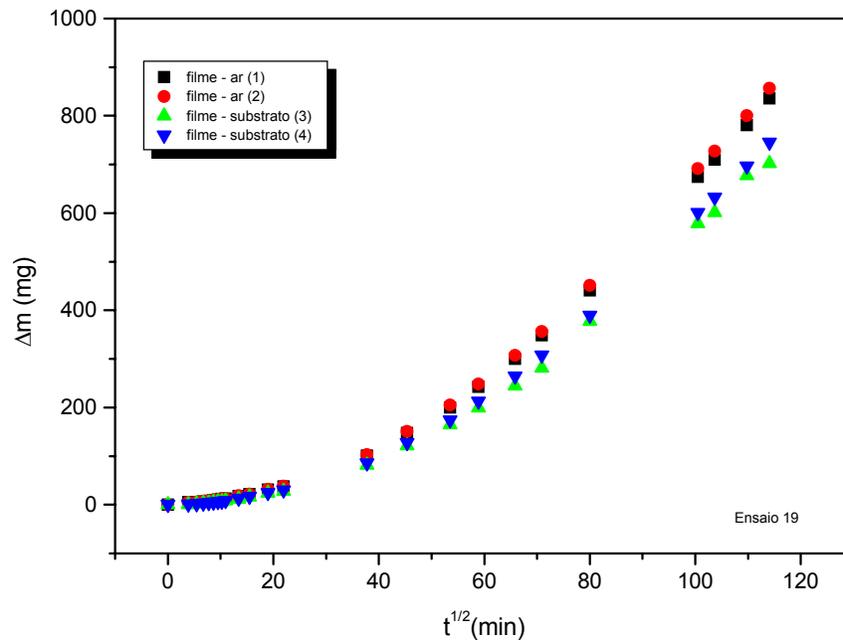
Apêndice 4.10: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 14, na região de equilíbrio.



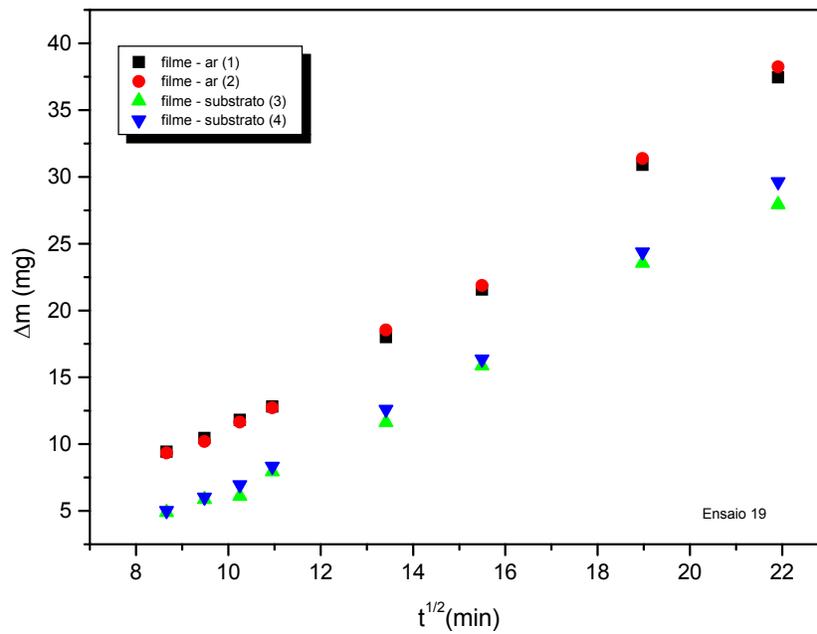
Apêndice 4.11: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 18.



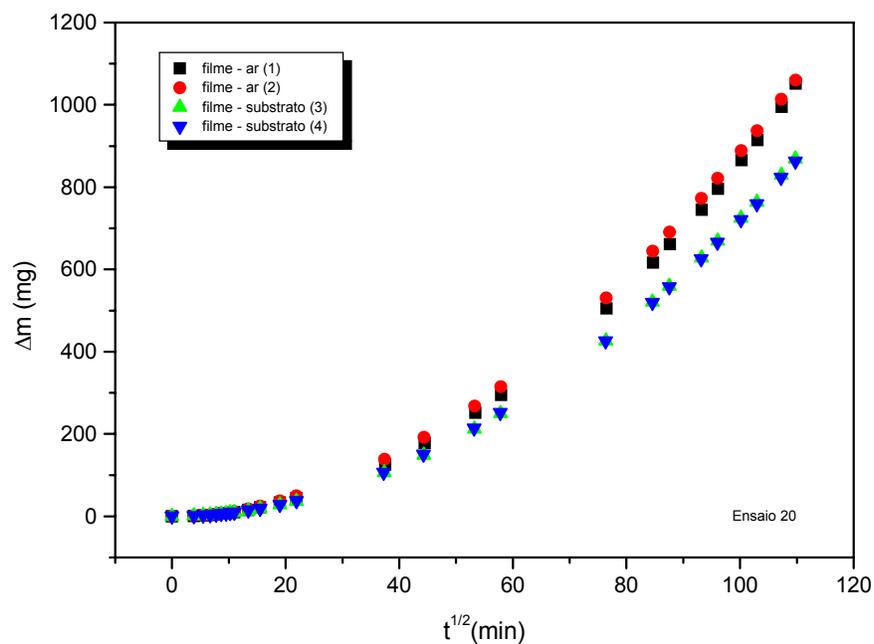
Apêndice 4.12: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 18, na região de equilíbrio.



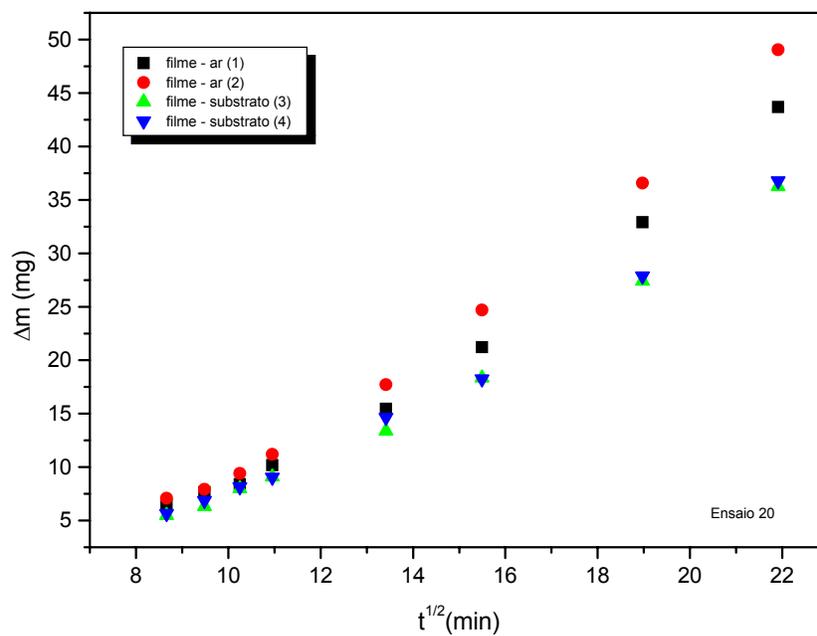
Apêndice 4.13: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 19.



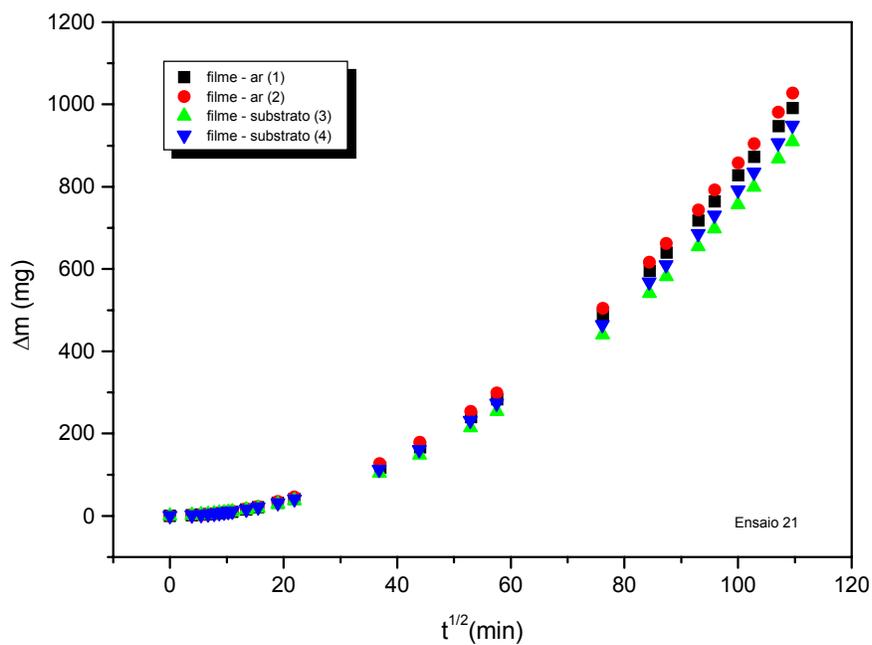
Apêndice 4.14: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 19, na região de equilíbrio.



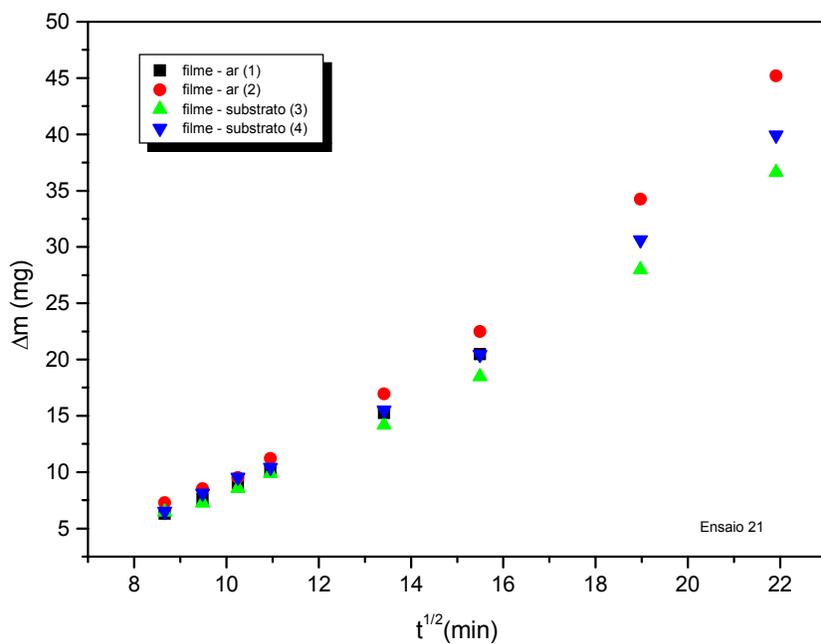
Apêndice 4.15: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 20.



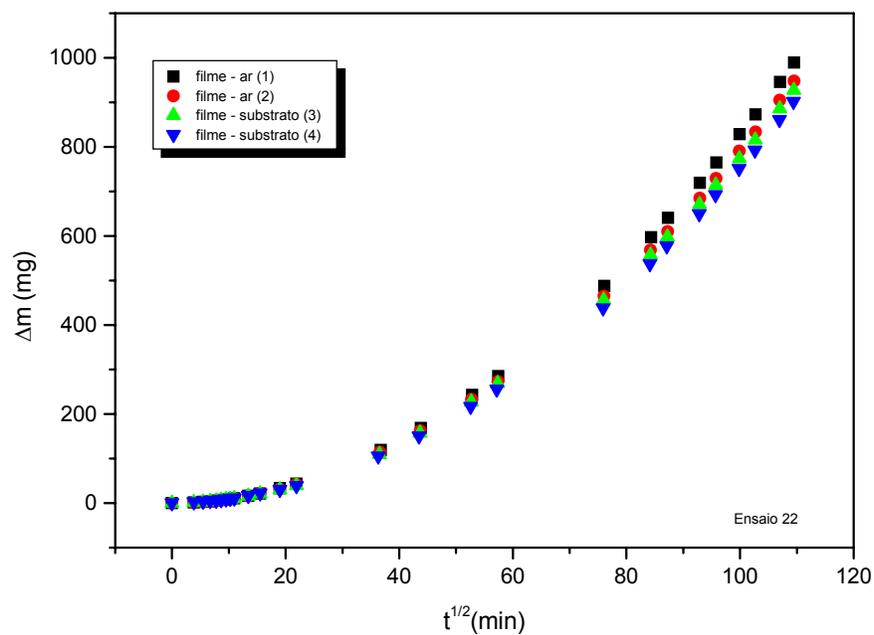
Apêndice 4.16: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 20, na região de equilíbrio.



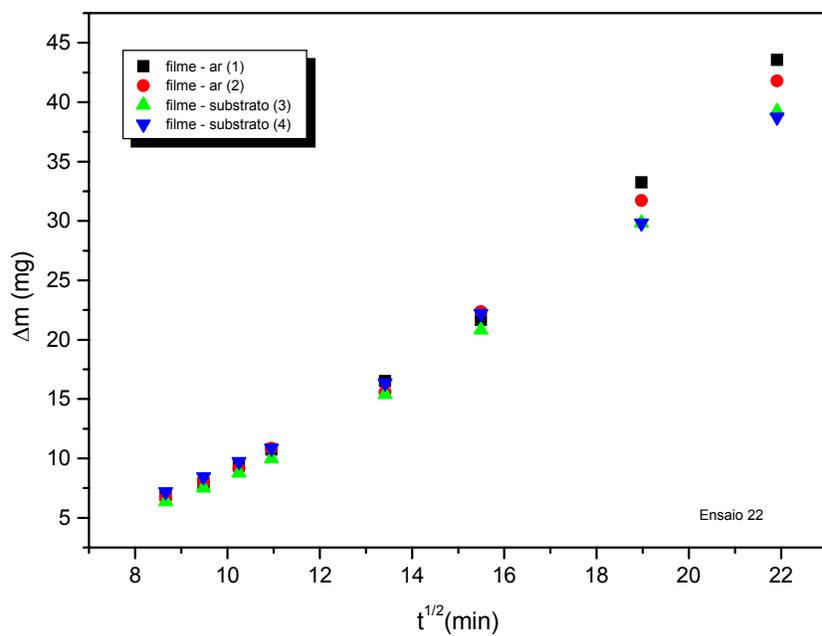
Apêndice 4.17: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 21.



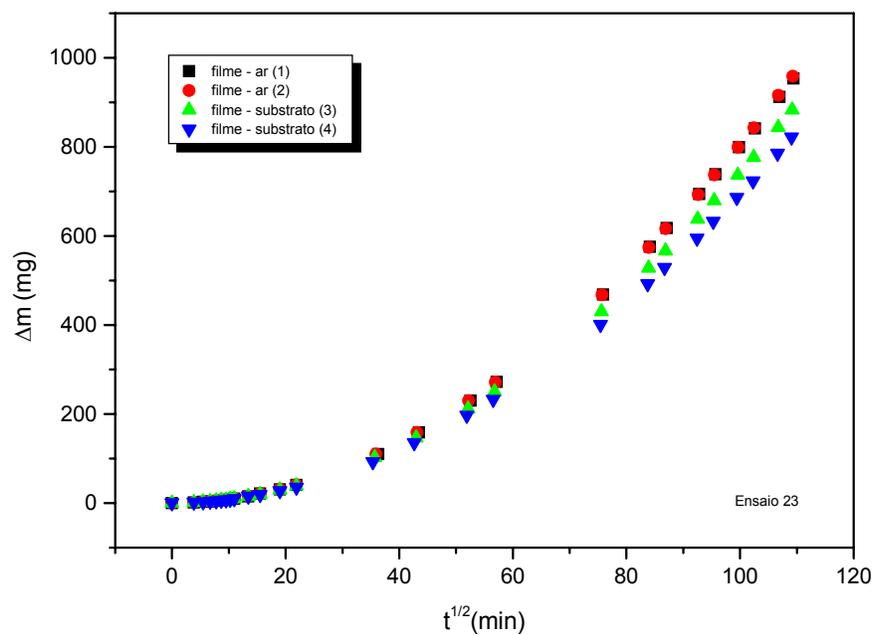
Apêndice 4.18: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 21, na região de equilíbrio.



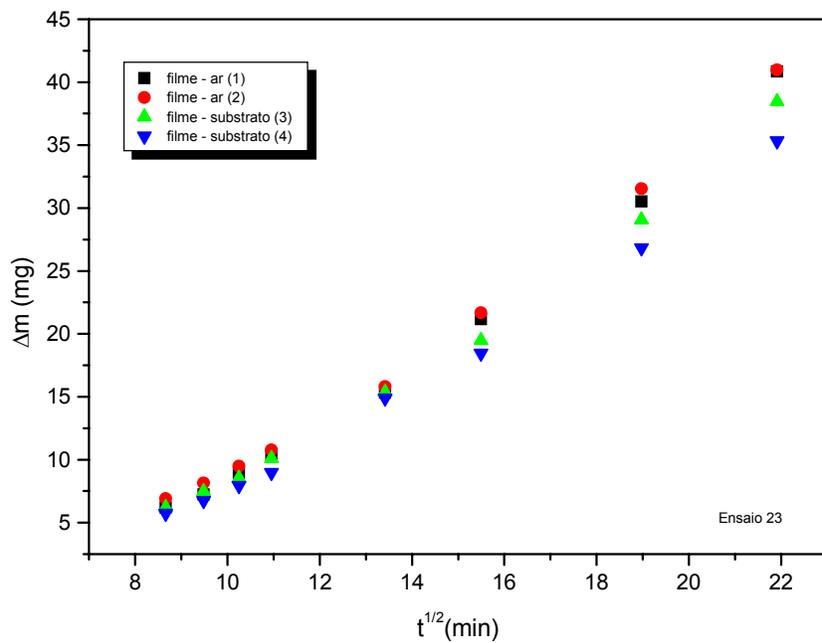
Apêndice 4.19: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 22.



Apêndice 4.20: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 22, na região de equilíbrio.



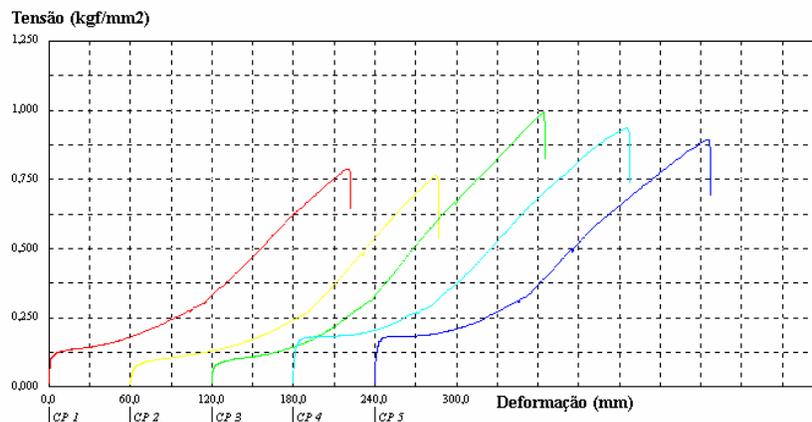
Apêndice 4.21: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 23.



Apêndice 4.22: Variação de massa (Δm) em função do tempo (t) para os filmes do ensaio 23, na região de equilíbrio.

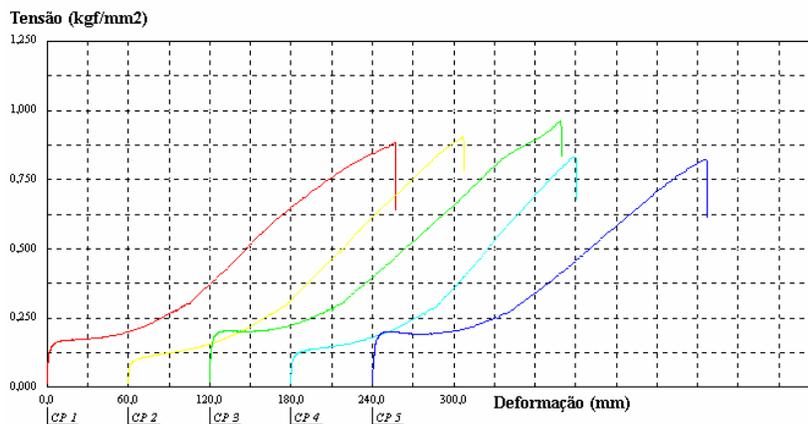
5 – Ensaio mecânicos

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,80	0,79	222	555	7,73
CP 2	8,70	0,77	227	567	7,51
CP 3	7,50	0,99	244	610	9,76
CP 4	8,20	0,94	247	618	9,19
CP 5	7,30	0,89	247	617	8,76
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	7,900	0,8758	237,5	593,6	8,589
Desv.Padrão	0,5612	0,09754	11,98	29,95	0,9565
Mínimo	7,300	0,7658	222,1	555,3	7,510
Máximo	8,700	0,9950	247,2	618,0	9,757



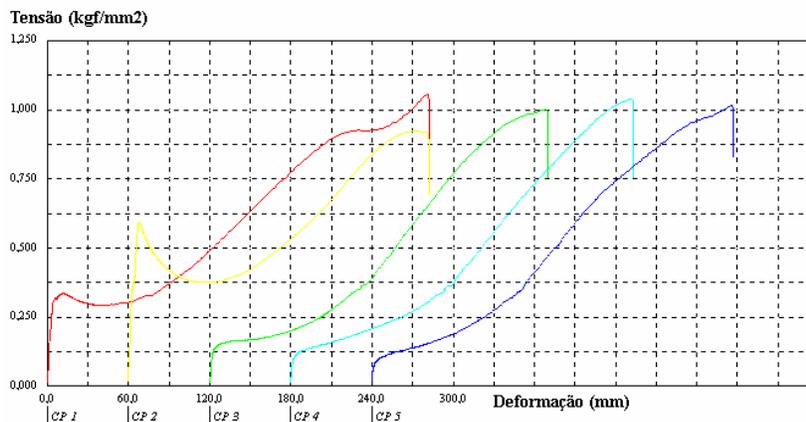
Apêndice 5.1: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 5.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,90	0,88	257	643	8,68
CP 2	8,00	0,91	246	615	8,90
CP 3	7,90	0,96	257	644	9,44
CP 4	8,20	0,83	211	526	8,16
CP 5	8,90	0,82	247	618	8,06
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	8,180	0,8819	243,7	609,2	8,648
Desv.Padrão	0,4207	0,05769	19,30	48,25	0,5658
Mínimo	7,900	0,8223	210,6	526,4	8,064
Máximo	8,900	0,9629	257,5	643,7	9,442



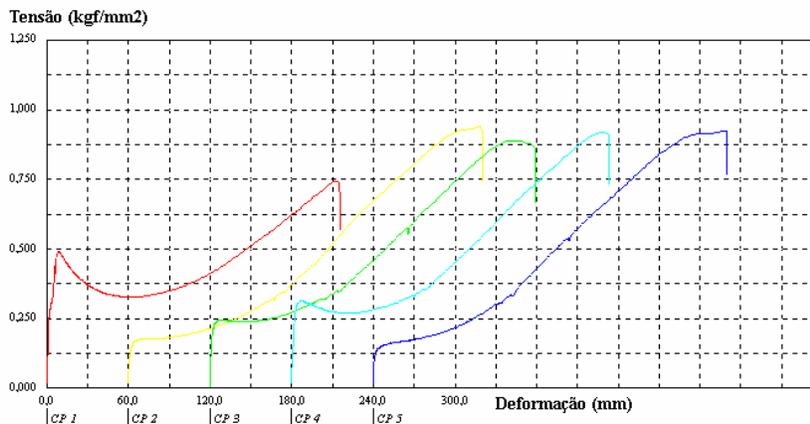
Apêndice 5.2: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 7.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,30	1,06	282	704	10,38
CP 2	6,60	0,92	222	556	9,05
CP 3	6,20	1,00	250	626	9,83
CP 4	6,50	1,04	253	633	10,21
CP 5	6,90	1,02	267	667	9,97
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	6,700	1,008	254,9	637,3	9,888
Desv. Padrão	0,4183	0,05251	22,07	55,18	0,5150
Mínimo	6,200	0,9225	222,3	555,8	9,047
Máximo	7,300	1,058	281,7	704,2	10,38



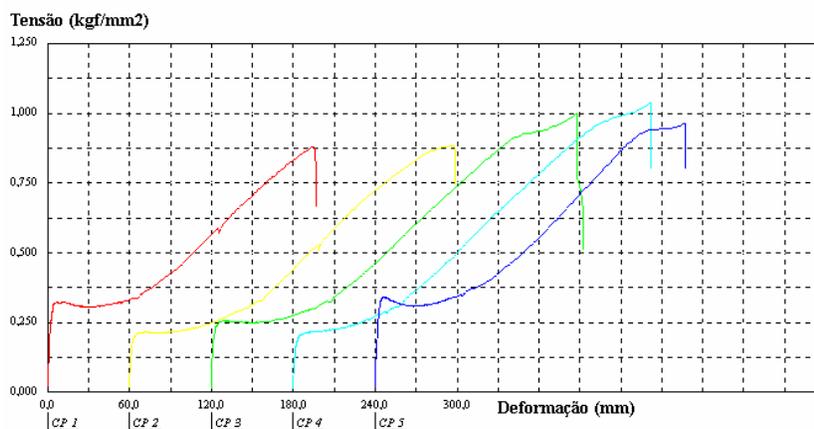
Apêndice 5.3: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 10.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,90	0,74	215	539	7,30
CP 2	6,80	0,94	260	650	9,23
CP 3	6,80	0,89	239	599	8,74
CP 4	6,60	0,92	233	583	9,02
CP 5	7,00	0,93	258	645	9,08
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	7,020	0,8844	241,2	603,0	8,673
Desv. Padrão	0,5119	0,08045	18,55	46,37	0,7889
Mínimo	6,600	0,7441	215,4	538,5	7,298
Máximo	7,900	0,9407	260,1	650,3	9,225



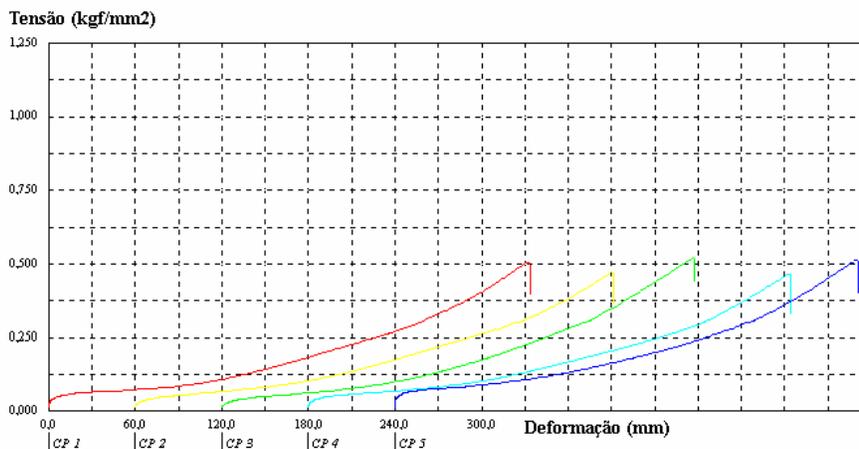
Apêndice 5.4: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 12.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	6,90	0,88	196	491	8,64
CP 2	7,20	0,88	238	596	8,68
CP 3	7,30	1,00	272	681	9,80
CP 4	7,60	1,04	262	655	10,17
CP 5	6,30	0,97	226	564	9,48
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	7,060	0,9536	238,9	597,3	9,352
Desv.Padrão	0,4930	0,06928	30,07	75,17	0,6794
Mínimo	6,300	0,8810	196,4	491,1	8,639
Máximo	7,600	1,037	272,2	680,6	10,17



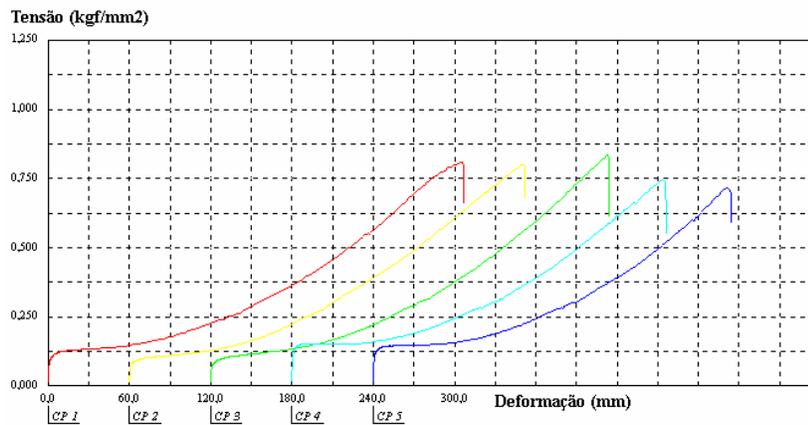
Apêndice 5.5: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 14.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	8,30	0,51	333	833	4,98
CP 2	7,80	0,47	332	829	4,64
CP 3	7,80	0,52	328	819	5,12
CP 4	8,20	0,47	334	836	4,56
CP 5	7,90	0,51	321	803	5,04
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	8,000	0,4964	329,7	824,1	4,868
Desv.Padrão	0,2345	0,02557	5,436	13,59	0,2507
Mínimo	7,800	0,4654	321,1	802,8	4,564
Máximo	8,300	0,5221	334,5	836,2	5,120



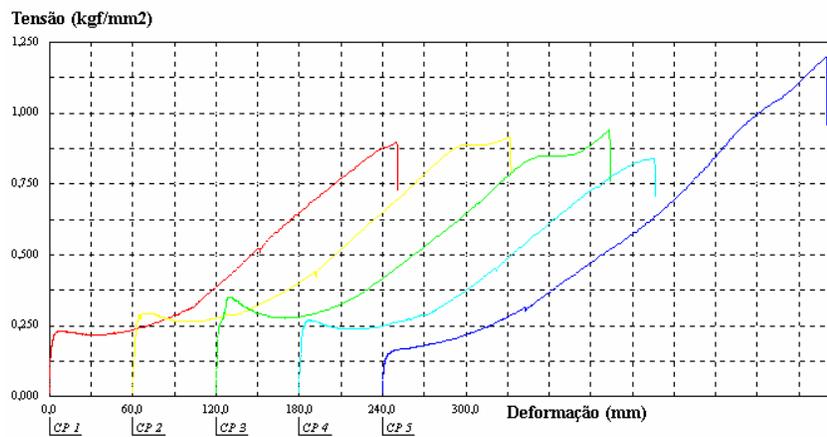
Apêndice 5.6: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 19.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	8,90	0,81	307	767	7,93
CP 2	8,30	0,80	292	730	7,87
CP 3	7,30	0,83	294	736	8,18
CP 4	7,50	0,75	276	690	7,33
CP 5	7,80	0,72	264	660	7,02
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	7,960	0,7817	286,6	716,6	7,666
Desv. Padrão	0,6465	0,04889	16,68	41,70	0,4795
Mínimo	7,300	0,7154	264,0	660,1	7,016
Máximo	8,900	0,8345	306,7	766,7	8,184



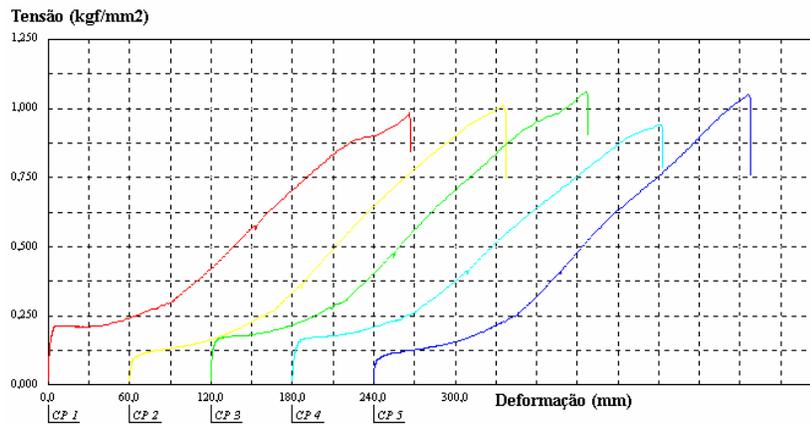
Apêndice 5.7: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 20.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,50	0,90	251	627	8,78
CP 2	8,30	0,92	273	682	8,99
CP 3	8,90	0,94	282	705	9,26
CP 4	8,00	0,84	254	634	8,25
CP 5	7,60	1,20	318	796	11,73
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	8,060	0,9586	275,5	688,8	9,401
Desv. Padrão	0,5683	0,1379	27,23	68,08	1,353
Mínimo	7,500	0,8410	251,0	627,4	8,247
Máximo	8,900	1,196	318,4	796,0	11,73



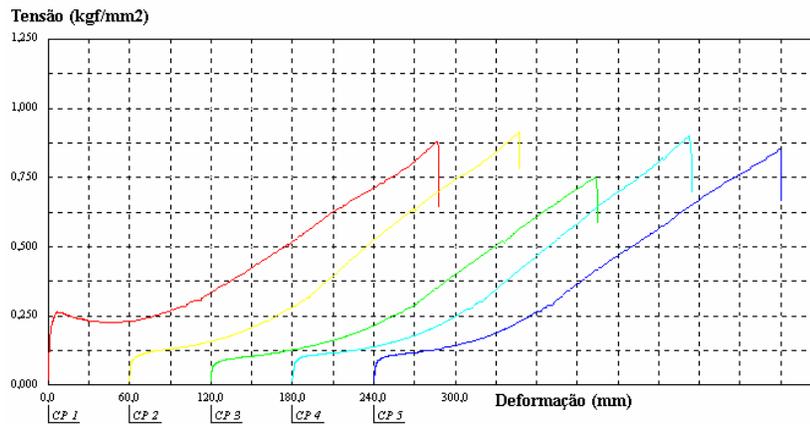
Apêndice 5.8: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 21.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,90	0,98	265	663	9,65
CP 2	8,80	1,01	276	689	9,92
CP 3	7,80	1,06	277	694	10,42
CP 4	9,30	0,94	273	683	9,22
CP 5	9,40	1,05	278	695	10,30
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	8,640	1,010	273,9	684,7	9,905
Desv. Padrão	0,7570	0,04973	5,236	13,09	0,4876
Mínimo	7,800	0,9406	265,1	662,9	9,224
Máximo	9,400	1,063	278,0	694,9	10,42



Apêndice 5.9: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 22.

Corpo de Prova	Área tracionada (mm ²)	Força máxima (kgf/mm ²)	Deformação na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)	Tensão de aderência (MPa)
CP 1	7,70	0,88	287	718	8,64
CP 2	7,70	0,92	286	716	9,00
CP 3	8,30	0,75	283	708	7,36
CP 4	7,80	0,90	291	728	8,84
CP 5	8,10	0,85	300	749	8,38
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	7,920	0,8610	289,5	723,8	8,443
Desv. Padrão	0,2683	0,06629	6,366	15,92	0,6501
Mínimo	7,700	0,7502	283,1	707,9	7,356
Máximo	8,300	0,9180	299,6	749,0	9,003

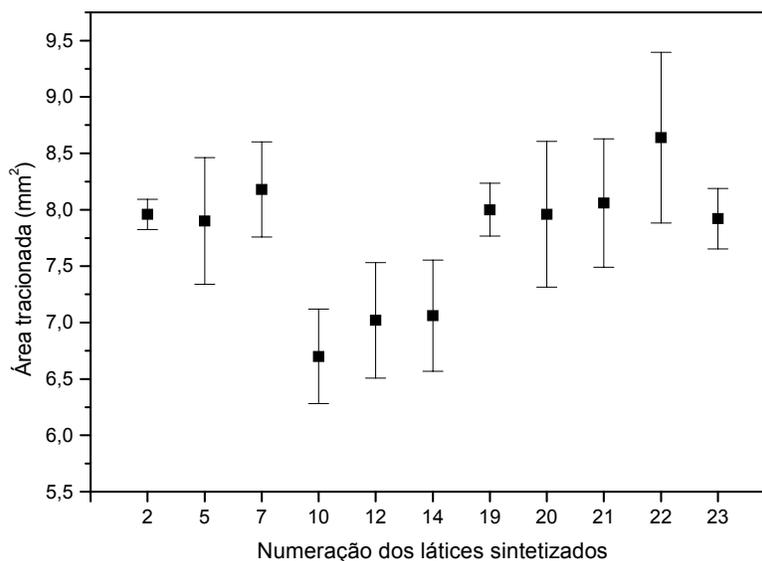


Apêndice 5.10: Curvas de tensão – deformação em tração do ensaio 23.

Apêndice 5.11: Resultados de média, desvio, valor máximo e mínimo da área de seção transversal dos 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Ensaio	Área tracionada (mm ²)			
	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
2	7,960	0,1342	7,800	8,100
5	7,900	0,5612	7,300	8,700
7	8,180	0,4207	7,900	8,900
10	6,700	0,4183	6,200	7,300
12	7,020	0,5119	6,600	7,900
14	7,060	0,4930	6,300	7,600
19	8,000	0,2345	7,800	8,300
20	7,960	0,6465	7,300	8,900
21	8,060	0,5683	7,500	8,900
22	8,640	0,7570	7,800	9,400
23	7,920	0,2683	7,700	8,300

Representando de forma gráfica a média e os desvios para os valores de área de seção transversal tracionada (mm²):

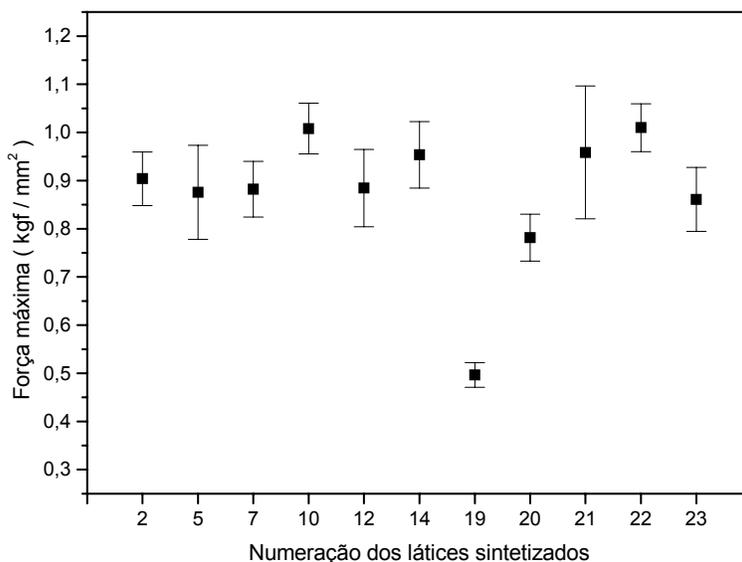


Resultados de média e desvio da área de seção transversal dos 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Apêndice 5.12: Resultados de média, desvio, valor máximo e mínimo de força máxima (kgf/mm²) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Ensaio	Força máxima (kgf / mm ²)			
	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
2	0,9039	0,05543	0,8424	0,9812
5	0,8758	0,09754	0,7658	0,9950
7	0,8819	0,05769	0,8223	0,9629
10	1,0080	0,05251	0,9225	1,0580
12	0,8844	0,08045	0,7441	0,9407
14	0,9536	0,06928	0,8810	1,0370
19	0,4964	0,02557	0,4654	0,5221
20	0,7817	0,04889	0,7154	0,8345
21	0,9586	0,13790	0,8410	1,1960
22	1,0100	0,04973	0,9406	1,0630
23	0,8610	0,06629	0,7502	0,9180

Representando de forma gráfica a média e os desvios para os valores de força máxima (kgf/mm²):

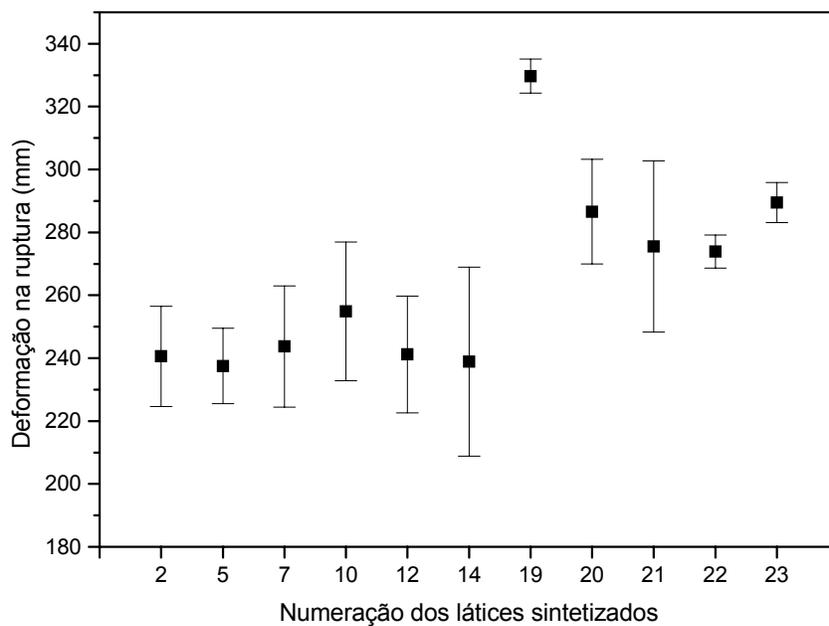


Resultados de média e desvio de força máxima (kgf / mm²) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Apêndice 5.13: Resultados de média, desvio, valor máximo e mínimo de deformação de ruptura (mm) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Ensaio	Deformação na ruptura (mm)			
	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
2	240,6	15,94	220,2	260,6
5	237,5	11,98	222,1	247,2
7	243,7	19,30	210,6	257,5
10	254,9	22,07	222,3	281,7
12	241,2	18,55	215,4	260,1
14	238,9	30,07	196,4	272,2
19	329,7	5,436	321,1	334,5
20	286,6	16,68	264,0	306,7
21	275,5	27,23	251,0	318,4
22	273,9	5,236	265,1	278,0
23	289,5	6,366	283,1	299,6

Representando de forma gráfica a média e os desvios para os valores de deformação na ruptura (mm):

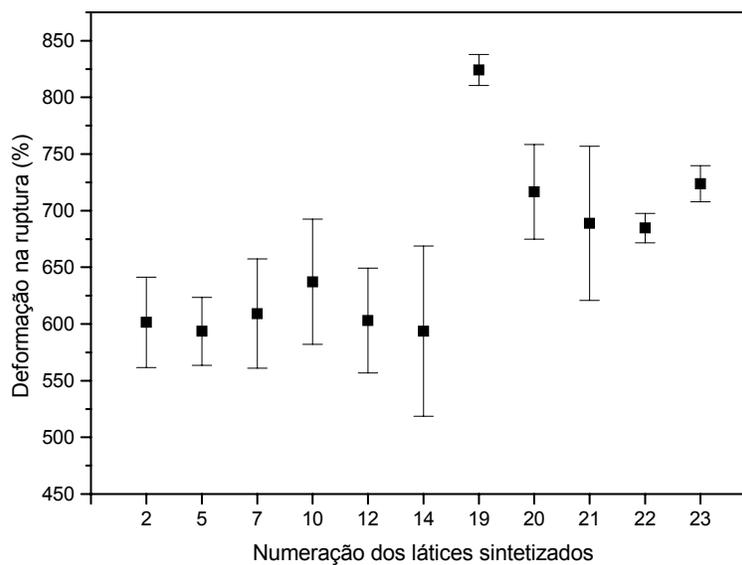


Resultados de média e desvio de deformação de ruptura (mm) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Apêndice 5.14: Resultados de média, desvio, valor máximo e mínimo de deformação de ruptura (%) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Ensaio	Deformação na ruptura (%)			
	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
2	601,5	39,86	550,4	651,5
5	593,6	29,95	555,3	618,0
7	609,2	48,25	526,4	643,7
10	637,3	55,18	555,8	704,2
12	603,0	46,37	538,5	650,3
14	593,7	75,17	491,1	680,6
19	824,1	13,59	802,8	836,2
20	716,6	41,70	660,1	766,7
21	688,8	68,08	627,4	796,0
22	684,7	13,09	662,9	694,9
23	723,8	15,92	707,9	749,0

Representando de forma gráfica a média e os desvios para os valores de deformação na ruptura (%):

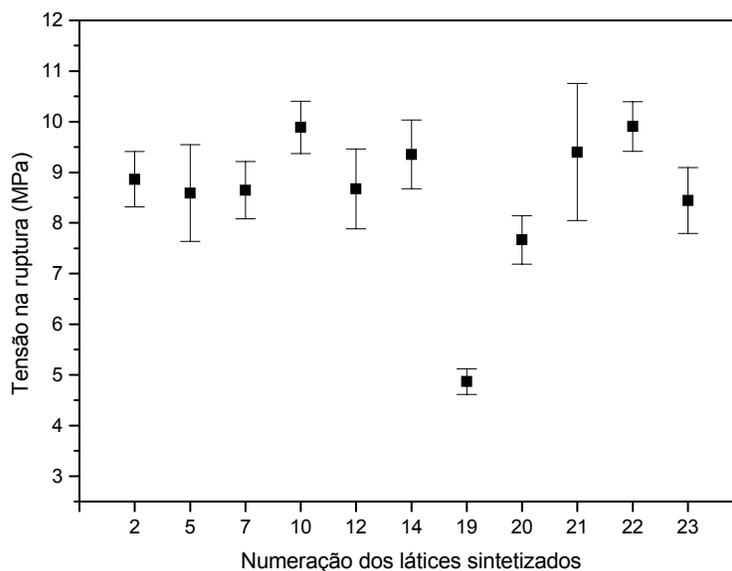


Resultados de média e desvio de deformação de ruptura (%) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Apêndice 5.15: Resultados de média, desvio, valor máximo e mínimo de tensão na ruptura (MPa) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.

Ensaio	Tensão na ruptura (MPa)			
	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
2	8,864	0,5435	8,261	9,622
5	8,589	0,9565	7,510	9,757
7	8,648	0,5658	8,064	9,442
10	9,888	0,5150	9,047	10,38
12	8,673	0,7889	7,298	9,225
14	9,352	0,6794	8,639	10,17
19	4,868	0,2507	4,564	5,120
20	7,666	0,4795	7,016	8,184
21	9,401	1,353	8,247	11,73
22	9,905	0,4876	9,224	10,42
23	8,443	0,6501	7,356	9,003

Representando de forma gráfica a média e os desvios para os valores de tensão na ruptura (MPa):



Resultados de média e desvio de tensão na ruptura (MPa) para os 5 corpos de prova preparados a partir do filme de látex de cada experimento.