

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

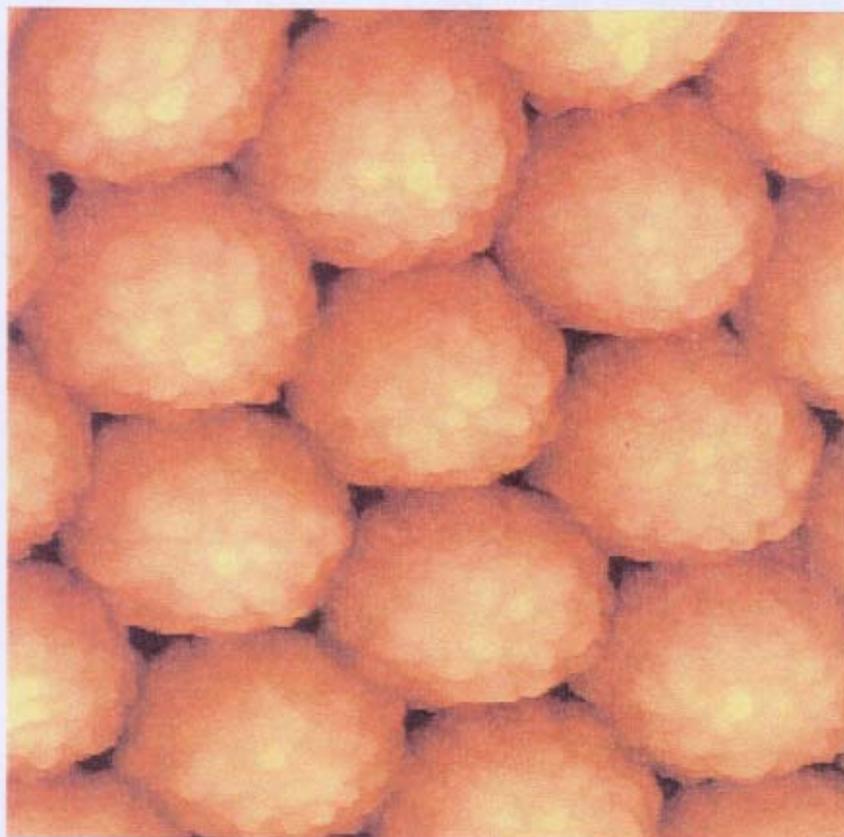
TESE DE DOUTORADO



1150045896



T/UNICAMP C179a



**"Auto-organização de partículas coloidais:
o caso do látex copolimérico de
poli[estireno-*co*-metacrilato de 2-hidroxietila)]"**

Autor: André Luiz Herzog Cardoso

Professor Orientador: Dr. Fernando Galembeck

Campinas – Dezembro de 1999

- i -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	C179a
V.	Ex.
TOMBO BC:	45896
PROC.	16-392101
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.	R\$ 11,00
DATA	09/08/01
N.º CPD	Justino

CM00158328-B

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

C179a

Cardoso, André Luiz Herzog

Auto-organização de partículas coloidais: o caso do látex copolímero de poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)] / André Luiz Herzog Cardoso. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Fernando Galembeck.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Macrocristais. 2. colóides poliméricos. 3. Microscopia eletrônica. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

Ao silêncio de minha querida avó,
Alzira (Dil),
e do querido tio *Anoldo*,
passado mais presente
em minha vida,

e

a minha querida esposa e companheira,
Adriana (Dilanda), e filhos *Avraham* e *Jordana*,
que são a materialização de tudo o que é bom
neste mundo, e concretização do meu
sonho futuro,
dedico.

*"I think much of what we do in science is
creation... discovery and creation that
brings chemistry close to the arts"*

Roald Hoffman
Angewandte Chemie, 27, 1593, 1988.

*"Há um Criador,
ou o mundo não passa de átomos
e suas combinações ? ..."*

palavras de Zeidel Cohen em,
Breve Sexta-Feira (Short Friday), de
Isaac Bashevis Singer

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Sentimos o dever e o prazer de agradecer a:

ao Prof. Dr. Fernando Galembek, pela oportunidade oferecida de poder integrar tão prestigioso grupo de pesquisa, orientação valiosa e precisa, sugestões, compreensão e amizade, e sobretudo pelo exemplo profissional e preocupação sincera com a formação de seus orientados, meu reconhecimento e agradecimento;

a Universidade Regional do Cariri - URCA, representada pela Magnífica Reitora Violeta Araes de Alencar Gervaiseau e pelo Vice-Reitor Prof. Plácido Cidade Nuvens, pelo incentivo irrestrito dado a capacitação docente, e especialmente aos colegas do Departamento de Ciências Físicas e Biológicas por terem suportado nossa longa ausência e estímulo;

ao Dr. Carlos Alberto de Paula Leite, do Instituto de Física da UNICAMP, pelo auxílio imprescindível na obtenção das micrografias eletrônicas de transmissão e varredura, pelo empenho em nos ensinar essas técnicas, pelo encorajamento constante, discussões e amizade;

a Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva pela presteza e amizade que sempre nos dedicou nesses anos no Laboratório de Físico-Química de Colóides, Polímeros e Superfície;

ao Prof. Dr. José Machado Moita Neto, do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, pelo companheirismo, constantes discussões, encorajamento e amizade;

as Profas. Dras. Suzana Pereira Nunes e Maria do Carmo Gonçalves, por terem sido responsáveis, juntamente com o Dr. Galembek, na criação do centro de microscopia do Instituto de Química da UNICAMP, e também pelo incentivo e amizade;

ao Dr. João Pedro Zimmermann, pelas sugestões e discussões sobre a síntese dos látex, por ter despertado nosso interesse por esse ramo localizado na interface entre a ciência de polímeros e dos colóides, e também pela amizade;

a Profa. Dra. Elisabete Fátima de Souza, companheirismo, sugestões e discussões;

ao Dr. Bruce Weiner, Diretor da Brookhaven Inst. Corp., pelo treinamento no uso do aparelho ZetaPlus e sugestões;

ao Dr. W. Probst (LEO-Zeiss Elektronenmikroskopie GmbH), pelas valiosas sugestões e observações sobre a técnica de Imagem Espectroscópica de Elétrons (ESI);

aos Profs. Drs. Edwin L. Thomas (Massachusetts Institute of Technology) e William B. Russel (Princeton University) pela apreciação de nosso trabalho, comentários e sugestões

ao Prof. Celso Ulisses Davanzo, pelo uso dos espectrofotômetros no infravermelho, pelo acesso ao software Bomem Grams 386, discussões e amizade

ao Fernando Penedo Martins, químico da Dow Coming do Brasil, por nos ter gentilmente franqueado o aparelho de espalhamento dinâmico de luz;

ao Luis Bonugli, funcionário do Instituto de Física da UNICAMP, por sua presteza na confecção do amplificador operacional e melhorias feitas no nosso densitômetro de luz espalhada;

ao amigo Prof. Dr. Fernando José Luna de Oliveira, pelo constante socorro com o idioma Inglês, incentivo, inspiração e solitudes, e sobretudo por sua amizade profunda, sincera e duradoura ;

ao companheiro Renato Massami, pelos desenhos, discussões e amizade;

ao Dr. Maurício Luís Sforça, pela amostra de poli(metacrilato de 2-hidroxieta) e amizade;

aos colegas de laboratório, por sua amizade, incentivo constante, inspiração e cooperação, especialmente a Atílio de Oliveira Cardoso, Míriam Takayasu, Marcelo Catanoc Gandur, Carlos César Bezerra, Vítor Augusto do Rego Monteiro, Flávio Maron Vichi, Edmir Carone Jr., Emília C.O. Lima, Wilson Botter Jr, Edvani Curti Muniz, Dario Windmüller, Cesar Alexandre Mello, Efigênia Amorim, Jeferson dos Santos, Ricardo Guanaes Cosso, e Pompeu P. de Abreu Filho;

aos Professores do IQ-UNICAMP, em especial ao Watson Loh, Edivaldo Sabadini, Pedro Volpe e Ulf Schuhardt, pela amizade e incentivo;

aos funcionários do Instituto de Química, em especial aos colegas da biblioteca, setor de reprografia, e central analítica, por sua contribuição à realização deste trabalho;

aos colegas do IQ-UNICAMP, especialmente do laboratório do Prof. Ulf Schuhardt, pela amizade e café gratuito;

ao Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, e Coordenação da Pós-Graduação, pelas oportunidades oferecidas;

a Divisão de Informática da URCA, em especial ao amigo Prof. Ricardo Damasceno de Oliveira, e servidores, pelas facilidades oferecidas para a conclusão desse trabalho;

ao meu querido sobrinho Ricardo Guilherme Beleza e ao Alexandre Diógenes Machado, pela impressão soberba dessa tese no Instituto de Estudos e Pesquisas Sobre o Desenvolvimento do Estado do Ceará (INESP)-Assembléia Legislativa;

a Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues, pela minha iniciação à química de polímeros, por sua amizade, preocupação constante, e incentivo;

ao Prof. Miguel Cunha Filho, amigo, padrinho, e ser humano ímpar; por seu incansável esforço e dedicação à formação dos alunos da Universidade Federal do Ceará, a quem o conselho rabínico "*providencie um mestre para ti*" faz verdadeiro sentido;

aos meus ex-professores da Universidade Federal do Ceará, em especial a Eliana R. Teixeira, Edilberto R. Silveira, Everardo X. Mattos, Glaucione G. de Barros, Gouvan C. Magalhães, Francisco Belmino

Romero, Ícaro Moreira e Aderson Aquino, por terem extrapolado o dever no esforço de nos proporcionar a melhor formação;

aos Profs. Drs. Sérgio Maia Mello, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, e Benildo de Sousa Cavada, do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, da Universidade Federal do Ceará, pelo incentivo constante e amizade;

aos amigos do Condomínio Ilha de Majorca, Cambuí, por terem tomado nossa vida em Campinas mais prazerosa e pela atenção;

aos queridos primos Sérgio e Roberto Lucchesi, e amigos, Jairton Dantas de Almeida e Manuel Andrade Neto, por existirem;

por último, mas certamente não menos importante, aos meus amados pais, Agilson e Ozalba, meus irmãos, Allan e Alexander, avós, João e Rosália, dinda Luíza, e sogros, José Guilherme e Maria Zélia, pelo exemplo, apoio humano e material, incentivo, compreensão e carinho, e sobretudo por suportarem e entenderem nossa ausência e opção, todo meu amor e reconhecimento;

e a CAPES/PICDT, pelo suporte financeiro.

Fortaleza, 27 de novembro de 1999

RESUMO

**AUTO-ORGANIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIIS:
O CASO DO LÁTEX COPOLIMÉRICO DE
POLI[ESTIRENO-co-(METACRILATO DE 2-HIDROXIETILA)]**

AUTO-ORGANIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS: O CASO DO LÁTEX COPOLIMÉRICO DE POLI[ESTIRENO-co-(METACRILATO DE 2-HIDROXIETILA)]

*Autor: André Luiz Herzog Cardoso
Professor Orientador: Dr. Fernando Galembeck*

*Palavras-Chaves: Látex, macrocristais, auto-organização,
colóides poliméricos, microscopia eletrônica, microscopia de força atômica*

RESUMO

A dispersão do látex copolimérico de poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)] (PS/HEMA) forma, espontaneamente e muito facilmente, macrocristais coloidais líquidos e sólidos iridescentes, com extensão macroscópica e elevada cristalinidade. Até o presente, resultados semelhantes somente foram obtidos com o uso de sistemas monodispersos, com concentrações muito baixas de espécies iônicas, e com o emprego de procedimentos e dispositivos especiais, ou substratos orientadores de estrutura. Além do PS/HEMA, foram sintetizados e examinados três outros látex homo- e copoliméricos de poliestireno com diferentes propriedades superficiais. Os sólidos obtidos por secagem desses outros látex apresentaram um grau de ordenamento bastante inferior ao apresentado pelo látex PS/HEMA.

O comportamento incomum do látex PS/HEMA foi atribuído à ação conjunta de forças estéricas repulsivas de longa distância e forças capilares de adesão, sendo as primeiras devidas à presença de cadeias poliméricas hidrofílicas na superfície das partículas.

Foi demonstrado ainda que a auto-organização das partículas no látex PS/HEMA depende também da associação cooperativa entre partículas contendo dipolos (ou multipolos). A contribuição desse fator para a auto-organização das partículas foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM), nos modos de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI), e também por microscopia eletrônica de transmissão combinada à imagem espectroscópica de elétrons (ESI-TEM). Nesse caso, a microquímica e a polaridade das partículas revelaram-se como um novo fator na formação de macrocristais coloidais auto-organizados.

A cristalização fracionada do látex PS/HEMA, por sedimentação, permitiu a obtenção de uma grande quantidade de dispersão contendo partículas que são uniformes morfológica e quimicamente. Essa fração originou macrocristais com incidência ainda menor de defeitos, em relação aos macrocristais obtidos a partir da dispersão não fracionada, mostrando que a homogeneidade química das partículas é um fator importante na sua auto-organização.

Esta tese demonstra, portanto, que partículas coloidais de látex podem originar sistemas auto-organizados através de um procedimento de secagem muito simples. A auto-organização não é determinada apenas pela homogeneidade de tamanho e morfologia das partículas, conforme relatado anteriormente na literatura. A auto-organização depende também da composição química, da distribuição da composição química na superfície das partículas (topoquímica), e da homogeneidade de composição superficial.

ABSTRACT

COLLOIDAL PARTICLE SELF-ASSEMBLY:

**A STUDY WITH THE POLY[STYRENE-co-(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE)]
COPOLYMER LATEX**

COLLOIDAL PARTICLE SELF-ASSEMBLY: A STUDY WITH THE POLY[STYRENE-co-(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE)] COPOLYMER LATEX

Author: André Luiz Herzog Cardoso
Thesis Supervisor: Professor Dr. Fernando Galembeck

*Key Words: Latex, macrocrystals, self-assembly,
polymer colloids, electron microscopy, atomic force microscopy*

ABSTRACT

The copolymer latex dispersion poly[styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)] (PS/HEMA) spontaneously forms both solid and liquid colloid crystals. The readily produced crystals are iridescent, macroscopic and highly crystalline. Up to now, such behavior has only been observed in monodisperse systems with very low ionic species concentrations, and require either special procedures and equipment or structure directing substrates. In addition to PS/HEMA, three other polystyrene homo- and co-polymer latexes with various surface properties were synthesized and analyzed. The solid material produced by drying the later latexes proved to be much less organized than the PS/HEMA copolymer.

The unusual behavior showed by the PS/HEMA latex was attributed to the action of long-range repulsive forces of steric nature combined with capillary adhesion forces. Hydrophilic polymer chains on the outer surface of the latex particles cause the steric repulsive forces.

It was found that the self-assembly attained by PS/HEMA particles also depends on the cooperative association among particles which contain dipoles (or multipoles). The contribution of this cooperative association to the particle self-assembly became evident based on data from high resolution scanning electron microscopy (SEM) in the secondary electron mode (SEI) and in the backscattered electron mode (BEI), as well as from transmission electron microscopy coupled with electron spectroscopic imaging (ESI-TEM). Here, both microchemistry and the polarity of the particles proved to be a novel factor contributing to the formation of self-assembled colloidal macrocrystals.

Fractional crystallization of a PS/HEMA latex sample by sedimentation allowed the production of a large amount of dispersion containing chemically and morphologically uniform particles. The smaller amount of crystal defects found in macrocrystals produced from this fraction when compared to the crystals obtained from the non-fractional dispersion indicates that chemical homogeneity is an important factor in the particle self-assembly process.

This doctoral thesis demonstrates that latex colloidal particles can generate self-assembly systems by means of a simple drying procedure. Self-assembly is not determined by particle size and morphology homogeneity alone, as previously reported in the literature. It was found that self-assembly depends also on the chemical composition of the surface of the particles (topochemistry) and on the homogeneity of the surface composition.

CURRICULUM

/

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

André Luiz Herzog Cardoso

✉ Rua Pergentino Maia 160 casa 7
Parque Granjeiro - Crato - CE
CEP 63.106-070

☎ Tel. (88) 521-6800

✉ aherzog@urca.br

Brasileiro

Casado

33 anos

😊 2 filhos

🎓 Professor

Data de nascimento: 20 de junho de 1967

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Doutorado: Química (área: Físico-Química)

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas - SP

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Assunto: Físico-Química de Colóides e Polímeros

Título: "Auto-organização de partículas coloidais: o caso do látex copolimérico de poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)]"

Mestrado: Química (área: Físico-Química)

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas - SP

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Assunto: Físico-Química de Polímeros

Título: "Síntese e caracterização de látex copolímeros de poli[estireno-co-metacrilato de butila]"

Curso superior: Bacharelado em Química

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza - Ce (agosto 1985-setembro 1989)

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

ESTÁGIOS REALIZADOS

No laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará.

Período: 01-03-1986 a 28-02-1990

Área de atuação: físico-química de polímeros, caracterização de sistemas macromoleculares de ocorrência natural, cinética e mecanismos de reação de degradação em polímeros.

Na indústria saboeira União Fabril Exportadora S.A. (UFE), como parte dos pré-requisitos para a obtenção do diploma de Técnico em Química.

Período: 01-10-84 a 31-01-85

Endereço: Av. Brasil 2391, São Cristóvão, Rio de Janeiro, RJ.

Área de atuação: análise de óleos e gorduras vegetais, glicerina, sabões, detergentes e análise de água industrial.

MAGISTÉRIO

Professor Adjunto do Departamento de Ciências Físicas e Biológicas da Universidade Regional do Cariri - URCA, Crato-Ce.

Desde agosto de 1994.

Professor Adjunto de Química da Universidade Paulista - UNIP

Período: fevereiro a dezembro de 1998

Local: Campinas-SP

Auxiliar Didático da disciplina de Físico-Química Experimental II oferecida aos alunos do curso de Química da UNICAMP.

Período: março a junho (1º semestre letivo) de 1993.

Local: Campinas-SP.

Auxiliar Didático da disciplina de Química Inorgânica Experimental I oferecida aos alunos do curso de Química da UNICAMP.

Período: agosto a dezembro (2º semestre letivo) de 1992.

Local: Campinas-SP.

Professor de Química no colégio Geo Studio, tendo ministrado as disciplinas de Química Geral e Físico-Química nas três séries do segundo grau e curso pré-vestibular.

Período: primeiro semestre letivo de 1991 (fev. a jun. de 1991).

Local: Fortaleza-Ce.

EXPERIÊNCIA ADMINISTRATIVA

Pró-Reitor de Ensino de Graduação da Universidade Regional do Cariri

Desde 08-10-99

BOLSAS DE ESTUDO

Bolsa de Doutorado

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Período: 01-09-94 a 01-09-98

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Bolsa de Mestrado

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Período: 01-03-1990 a 31-08-1990, e 01-08-1991 a 31-08-1993

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Bolsa de Iniciação Científica

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Período: 01-03-1987 a 28-02-1990

Orientador: Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues

Bolsa de Iniciação Científica

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal do Ceará

Período: 01-03-1986 a 30-12-1986

Orientador: Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues

CONCURSOS PÚBLICOS

Professor Assistente na área de Química na Universidade Regional do Cariri -URCA, Ceará, maio de 1994.

Professor Assistente na área de Química na Universidade Estadual do Vale do Acaraú, Ceará, abril de 1994.

ORGANIZAÇÕES PROFISSIONAIS

Conselho Regional de Química (CRQ) 10ª região

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

ORIENTAÇÃO

Co-orientação de iniciação científica do aluno Atilio de Oliveira Cardoso, do curso de Bacharelado em Química da UNICAMP, pelo período de dezembro de 1991 a dezembro de 1993.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Trabalhos publicados em periódicos internacionais

13. "Latex Macrocrystal Self-Assembly"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto de Paula Leite, Fernando Galembeck
Submetido à *Colloids and Surfaces*
12. "Latex Fractionation by Sedimentation and Colloidal Crystallization: The Case of Poly(styrene-co-acrylamide)"
Érico Teixeira-Neto, Carlos Alberto Paula Leite, André Herzog Cardoso, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, Melissa Braga, Fernando Galembeck
Journal of Colloid and Interface Science, 231, No. 1, 182-189, 2000
11. "Latex Surface and Bulk Coagulation Induced by Solvent Vapors"
Melissa Braga, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, André Herzog Cardoso, Fernando Galembeck
Journal of Colloid and Interface Science, 228, No. 1, 171-177, 2000
10. "Latex Coagulation Induced by Alcohol Vapors: an Unusual Factor for Colloidal Instability"
Fernando Galembeck, Melissa Braga, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, André Herzog Cardoso
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 164(2-3), 217-225, 2000.
9. "PS/HEMA Latex Fractionation by Sedimentation and Colloidal Crystallization"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto de Paula Leite, Fernando Galembeck
Journal of Brazilian Chemical Society, 10(6), 497-504, 1999.
8. "Latex Particle Self-Assembly and Particle Microchemical Symmetry: PS/HEMA Latex Particles Are Intrinsic Dipoles"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
Langmuir, 15(13), 4447-4453, 1999.
7. "Easy Polymer Latex Self-Assembly and Colloidal Crystal Formation: the Case of Poly[styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite, Maria Elisabete Darbello Zaniquelli, Fernando Galembeck
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 144, 207-217, 1998.
6. "Elemental Distribution within Single Latex Particles: Determination by Electron Spectroscopy Imaging (ESI)"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
Langmuir, 14(12), 3187-3194, 1998.

5. "Composite Latex Particle Examination by Electron Spectroscopy Imaging (ESI)"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
Acta Microscopica, 6(A), 10-11, 1997.
4. "Chemical Heterogeneity in Poly[styrene-co-(butyl methacrylate)] Copolymer Latexes Prepared Using Different Monomer Addition Modes. A Study by Isopycnic Centrifugation in Density Gradient"
André Herzog Cardoso, Atílio Cardoso, Fernando Galembeck
Colloid and Polymer Science, 275(3), 244-249, 1997.
3. "Heterogeneity in Polymer Latices: Detection by Zonal Centrifugation"
José Machado Moita Neto, André Luiz Herzog Cardoso, Ana Paula Testa, Fernando Galembeck
Langmuir, 10(7), 2095-2099, 1994.
2. "Obtenção e Caracterização de Látex Poliméricos"
André Luiz Herzog Cardoso, Atílio Cardoso, Fernando Galembeck
Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2(3), 32-36, 1992.
1. "Characterization of Natural Rubber from Maniçoba (*Manihot glaziovii*): Microstructure and Average Molecular Weight."
Judith F. Rodrigues, Ângelo S. Rodrigues, André Luiz Herzog Cardoso
Journal of Natural Rubber Research, 6(2), 134-36, 1991.

Trabalhos apresentados em congressos no exterior
com texto completo publicado em anais

1. "Polymer latex self-assembly and colloidal macrocrystal formation: the effect of particle surface composition"
André Herzog, Carlos Alberto Paula Leite e Fernando Galembeck
Anais do Simpósio Argentino de Polímeros (SAP 97), pp. 13-14.
Buenos Aires, 1997

Trabalhos apresentados em congressos no exterior
com resumo publicado em anais

1. "Solvent sorption and polymer latex colloidal stability"
Atílio de Oliveira Cardoso, André Herzog Cardoso, Fernando Galembeck
Anais do 70th Colloid and Surface Science Symposium, pp. 163
Clarkson University,
Potsdam USA, Junho de 1996

Trabalhos apresentados em congressos no Brasil
com texto completo publicado em anais

5. "Polymer latex self-assembly and colloidal macrocrystal formation: the effect of particle surface composition
André Herzog, Carlos Alberto Paula Leite e Fernando Galembeck
Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros
Salvador, 1997 (CD 231)
4. "Composite latex particle examination by electron spectroscopic imaging (ESI)
André Herzog, Carlos Alberto Paula Leite e Fernando Galembeck
Anais do XVI Encontro da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica Caxambu, 1997
3. "Envelhecimento de um látex de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)] caracterizado por centrifugação em gradiente de densidade"
André Herzog, Fernando Galembeck
Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, pp. 542-545.
Rio de Janeiro, 1995.
2. "Caracterização de látex por centrifugação em gradiente de densidade"
José Machado Moita Neto, André Luiz Herzog Cardoso, Ana Paula Testa, Atilio Cardoso, Fernando Galembeck
Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, pp. 986-991
São Paulo, 1993.
1. "Caracterização de látex por centrifugação em gradiente de densidade"
José Machado Moita Neto, André Luiz Herzog Cardoso, Ana Paula Testa, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck"
Anais do 10º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, pp.1000-1003
Águas de Lindóia, 1992.

Trabalhos apresentados em congressos no Brasil
com resumo publicado em anais

15. "Ocorrência de resina fóssil na Formação Santana"
André Herzog Cardoso, Antônio Álamo Feitosa Saraiva, Plácido Cidade Nuvens, José Artur Ferreira Gomes de Andrade
16º Congresso Brasileiro de Paleontologia
Crato CE, 1999
14. "Nova ocorrência de *eremotherium* no município de Salitre, estado do Ceará, nordeste do Brasil.
José Artur Ferreira Gomes de Andrade, Antônio Álamo Feitosa Saraiva, André Herzog Cardoso,
16º Congresso Brasileiro de Paleontologia
Crato CE, 1999

13. "Ocorrência de macroalga na Formação Santana (Membro Crato)"
Antônio Álamo Feitosa Saraiva, André Herzog Cardoso, José Artur Ferreira Gomes de Andrade
16º Congresso Brasileiro de Paleontologia
Crato CE, 1999
12. "Coagulação de látex induzida por vapores de álcoois: um fator incomum de instabilidade coloidal"
Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, Melissa Braga, André Herzog Cardoso, Fernando Galembeck
22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Poços de Caldas MG, 1999
11. "Defeitos em macrocristais são causados por heterogeneidade de composição química de partículas. Evidências obtidas por microscopias FESEM/BEI e AFM/SEPM"
Fernando Galembeck, André Herzog Cardoso, Carlos Alberto de Paula Leite, Carlos Costa
22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Poços de Caldas MG, 1999
10. "Latex Self-Assembly Dependence on Particle Microchemistry"
André Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
1º Simpósio Brasileiro de Estruturologia
Belo Horizonte MG, 1998
9. "Heterogeneidade química em látex copoliméricos de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)]"
André Herzog, Atílio Cardoso, Fernando Galembeck
16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1993
8. "Síntese e caracterização de látex copolimérico de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)]."
André Herzog, Atílio Cardoso, João Pedro Zimmermann, Fernando Galembeck
15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1992
7. "Determinação da estrutura, molécula primária e massa molecular média da borracha natural de *Manihot coerulescens* Pohl."
André Luiz Herzog Cardoso, Nágila M.P.S. Ricardo, Judith Feitosa Rodrigues
13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1990.
6. "Caracterização de poli(cis-1,4-isopreno) de *Manihot glaziovii* por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC): determinação dos pesos moleculares médios e polidispersão."
André Luiz Herzog Cardoso e Judith Feitosa Rodrigues
VII Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa
Universidade Federal do Ceará, 1988.

5. "Estudo comparativo do envelhecimento do poli(cis-1,4-isopreno), puro e em látex, obtido da maniçoba, *Manihot glaziovii*. Parte 2"
André Luiz Herzog Cardoso e Judith Feitosa Rodrigues
VII Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa
Universidade Federal do Ceará, 1988.
4. "Um modelo simples de software aplicado à físico-química de polímeros."
André Luiz Herzog Cardoso
VII Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa
Universidade Federal do Ceará, 1988.
3. "Kinetic study of natural depolymerization from maniçoba, *Manihot glaziovii*."
Judith F. Rodrigues, Ângelo S. Rodrigues, André Luiz Herzog Cardoso
VI Seminário de Polímeros (SEMPOL) Brasil-França
Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1988.
2. "Isolation and characterization of natural rubber from maniçoba, *Manihot glaziovii*: structure and molecular weight."
Judith F. Rodrigues, Ângelo S. Rodrigues, André Luiz Herzog Cardoso
VI Seminário de Polímeros (SEMPOL) Brasil-França
Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1988.
1. "Estudo comparativo do envelhecimento do poli(cis-1,4-isopreno), puro e em látex, obtido da maniçoba (*Manihot glaziovii*)."
André Luiz Herzog Cardoso e Judith Feitosa Rodrigues
V Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa
Universidade Federal do Ceará, 1986.

Apresentação extraordinária

Gordon Research Conference On Polymer Colloids

Tema: Colloidal Interactions, Stabilization, and Latex Film Formation

"Latex Microchemistry Revealed by ESI-TEM and BEI-SEM: Effect on Particle Self-Organization and Coalescence" C-4.

F. Galembeck, E. F. Souza, C. A. P. Leite, A. H. Cardoso

Tilton, New Hampshire - June 27 - July 2, 1999

Conference on Colloids

Tema: Colloidal Crystals

"Latex Self-assembly and Particle Microchemistry"

A. Herzog Cardoso, C. A. P. Leite, F. Galembeck

Centro Internacional de Física da Matéria Condensada - CIFMC

Universidade de Brasília - UnB

24-27 de agosto de 1998

Sessão Extraordinária da Academia Brasileira de Ciências

Tema: Materias

"Auto-organização de látex: efeito de superfícies sobre a formação de macrocristais"

André Herzog Cardoso, Carlos Alberto Paula Leite e Fernando Galembeck

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas

12 de Dezembro de 1996

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – ALGUMAS MORFOLOGIAS OBSERVADAS EM LÁTEX COPOLIMÉRICOS ESTRUTURADOS. AS CORES INDICAM DIFERENTES DOMÍNIOS HOMOPOLIMÉRICOS.	3
FIGURA 1.2 – REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DOS QUATRO ESTÁGIOS BÁSICOS ENVOLVIDOS NA FORMAÇÃO DE FILMES DE LÁTEX ²⁶	6
FIGURA 2.1 – FÓRMULAS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DOS MONÔMEROS E INICIADOR UTILIZADO NA SÍNTESE DOS LÁTEX.	14
FIGURA 2.2 – REATOR DE POLIMERIZAÇÃO UTILIZADO NA SÍNTESE DOS DIFERENTES LÁTEX.	16
FIGURA 2.3 – ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A FORMAÇÃO DE GRADIENTES LINEARES DE DENSIDADE: 1) CELA FORMADORA DE GRADIENTES, 2) TORNEIRA REGULADORA, 3) AGITADOR MAGNÉTICO, 4) BOMBA PERISTÁLTICA, 5) TUBO DE TYGON, 6) TUBO DE CENTRIFUGAÇÃO.	28
FIGURA 2.4 – ESQUEMA DO DENSITÔMETRO DE LUZ ESPALHADA: 1) LASER He-Ne, 2) ELEVADOR, 3) CÂMARA À PROVA DE LUZ, 4) DETECTOR DE FOTODIODO, 5) TUBO CONTENDO GRADIENTE E LÁTEX, 6) AMPLIFICADOR, 7) MICROCOMPUTADOR INTERFACEADO DO TIPO IBM PC-AT.	29
FIGURA 2.5 – A) ESQUEMA DO DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (BEI) UTILIZADO NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO JEOL JSM-6340F; B) PRINCÍPIO DE FORMAÇÃO DAS IMAGENS DE COMPOSIÇÃO E TOPOGRÁFICA, UTILIZANDO ELÉTRONS RETROESPALHADOS.	40
FIGURA 3.1 – FOTOGRAFIAS DE AMOSTRAS DE LÁTEX NO EQUILÍBRIO ISOPÍCNICO DE SEDIMENTAÇÃO, E OS PERFIS DE DENSITOMETRIA DE LUZ ESPALHADA CORRESPONDENTES: A) E B) PS-LEV, C) E D) PS-THS, E) E F) PS/AAM, E G) E H) PS/HEMA.	49
FIGURA 3.2 - ESPECTROS INFRAVERMELHOS DOS LÁTEX: A) PS-LEV, B) PS-THS, C) PS/AAM E D) PS/HEMA.	53

FIGURA 3.3 - ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON ($^1\text{H-NMR}$) DOS LÁTEX: A) PS-LEV, B) PS-THS E C) PS/HEMA.....	55
FIGURA 3.4 - ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 ($^{13}\text{C-NMR}$) DOS LÁTEX: A) PS-LEV, B) PS-THS E C) PS/HEMA.....	58
FIGURA 3.5 - CURVAS DE DSC DOS POLÍMEROS: A) E B) PS-LEV, C) E D) PS-THS, E) E F) PS/AAM E G) E H) PS/HEMA, CORRESPONDENTES AO PRIMEIRO (A, C, E, G) E SEGUNDO AQUECIMENTOS (B, D, F, H).....	67
FIGURA 3.6 - CURVAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X DOS POLÍMEROS: A) PS-LEV, B) PS-THS, C) PS/AAM E D) PS/HEMA.	70
FIGURA 3.7 - DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS-X DOS POLÍMEROS: A) PS-LEV, B) PS-THS, C) PS/AAM E D) PS/HEMA.....	71
FIGURA 3.8 - FOTOGRAFIA DOS SÓLIDOS OBTIDOS POR SECAGEM DE LÁTEX RECÉM PREPARADO. AS PLACAS DE PETRI TEM DIÂMETRO DE 50 MM. AS AMOSTRAS ESTÃO IDENTIFICADAS POR LEGENDAS ABAIXO DAS PLACAS DE PETRI. A FOTOGRAFIA APRESENTA O SÓLIDO DE UM LÁTEX QUE NÃO FOI ANALISADO NESSE TRABALHO (PS-11).	74
FIGURA 3.9 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS SÓLIDOS DOS LÁTEX: PS-LEV (A-B), PS-THS (C-D), PS/AAM (E-F), E PS/HEMA (G-H). AS MICROGRAFIAS A, C, E E G, CORRESPONDEM À SUPERFÍCIE DE SECAGEM DOS SÓLIDOS, ENQUANTO QUE AS MICROGRAFIAS B, D, F E H CORRESPONDEM ÀS SUPERFÍCIES DE FRATURA. A BARRA EM CADA MICROGRAFIA REPRESENTA A ESCALA EM MICRÔMETROS (μM).	77
FIGURA 3.10. FOTOGRAFIAS DOS FILMES IRIDESCENTES FORMADOS PELA SECAGEM DO LÁTEX PS/HEMA. A PLACA DE PETRI POSSUI 5 CM DE DIÂMETRO.	78
FIGURA 3.11. MICROGRAFIAS ÓPTICAS DE FRAGMENTOS DO SÓLIDO IRIDESCENTE DO LÁTEX PS/HEMA.	78
FIGURA 3.12. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO SÓLIDO IRIDESCENTE DO LÁTEX PS/HEMA: A) MORFOLOGIA TÍPICA DA SUPERFÍCIE DO SÓLIDO; B) AMPLIAÇÃO DE UM DOMÍNIO PERFEITAMENTE ORDENADO EM A); C) MORFOLOGIA POUCO COMUM DA SUPERFÍCIE DO SÓLIDO; D) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO	

DE FRONTEIRA ENTRE DIFERENTES DOMÍNIOS EM C). A BARRA EM CADA MICROGRAFIA REPRESENTA A ESCALA EM MICRÔMETROS (μm).	79
FIGURA 3.13. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM GRANDE AUMENTO (35.000x) DA SUPERFÍCIE DE SECAGEM DO SÓLIDO DE PS/HEMA. A BARRA NA MICROGRAFIA REPRESENTA A ESCALA EM MICRÔMETROS (μm).	81
FIGURA 3.14. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DO FILME DE PS/HEMA. A BARRA EM CADA MICROGRAFIA REPRESENTA A ESCALA EM MICRÔMETROS (μm).	82
FIGURA 3.15 – REPRESENTAÇÃO DOS ARRANJOS CRISTALOGRAFÍCOS HEXAGONAL (A) E CÚBICO DE FACE CENTRADA (B).	83
FIGURA 3.16. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DO SÓLIDO DE PS/HEMA, OBTIDO POR SECAGEM NA TEMPERATURA AMBIENTE. A BARRA EM CADA MICROGRAFIA REPRESENTA A ESCALA EM MICRÔMETROS (μm).	84
FIGURA 3.17.A) CURVAS π -A DE MONOCAMADAS DOS LÁTEX PS/HEMA E PS-THS, ESPALHADAS NA INTERFACE AR/SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICEROL. B) CURVA π -A NORMALIZADA (ÁREA POR PARTÍCULA) DA MONOCAMADA DO LÁTEX PS/HEMA.	85
FIGURA 3.18. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DE CAMPO CLARO DO LÁTEX PS/HEMA EM DIFERENTES AUMENTOS (7.000 E 30.000x). A MICROGRAFIA B) FOI OBTIDA ELIMINANDO OS ELÉTRONS ESPALHADOS INELASTICAMENTE PELA AMOSTRA ($\Delta E = 0$, IMAGEM DE CAMPO CLARO FORMADA POR ELÉTRONS ESPALHADOS ELASTICAMENTE).	88
FIGURA 3.19. IMAGEM DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DO SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA, OBTIDA EM MODO NÃO-CONTATO. O TAMANHO DA IMAGEM É DE 7,5 x 7,5 μm . A IMAGEM A) MOSTRA UM ARRANJO ESPONTÂNEO ALTAMENTE ORDENADO DAS PARTÍCULAS. A CURVA DE CORRUGAÇÃO APRESENTADA EM B) FOI TRAÇADA AO LONGO DA LINHA EXIBIDA EM A).	91
FIGURA 3.20 – IMAGEM DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DO SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA, OBTIDA EM MODO CONTATO INTERMITENTE. O TAMANHO DA IMAGEM É DE 10,0 x 10,0 μm .	93

FIGURA 3.21 – PROJEÇÃO TRIDIMENSIONAL DE UMA IMAGEM DE AFM DO SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA, OBTIDA EM MODO NÃO-CONTATO.....	94
FIGURA 3.22. IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DO SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA. A IMAGEM A) FOI OBTIDA EM MODO NÃO-CONTATO, E SEU TAMANHO É 1,7 X 1,7 μm . A IMAGEM B) FOI OBTIDA NO MODO DE CONTATO INTERMITENTE, E SEU TAMANHO É 2,0 X 2,0 μm	95
FIGURA 3.23 – IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DO SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA ENVELHECIDO, OBTIDA EM MODO NÃO-CONTATO.	99
FIGURA 3.24. IMAGENS ELEMENTARES DAS PARTÍCULAS DO LÁTEX COPOLIMÉRICO PS/HEMA: (A) IMAGEM ELÁSTICA DE CAMPO CLARO; (B) IMAGEM DE CARBONO; (C) IMAGEM DE OXIGÊNIO; (D) IMAGEM DE ENXOFRE; E (E) IMAGEM DE POTÁSSIO. AS LINHAS BRANCAS NAS IMAGENS INDICAM AS REGIÕES SELECIONADAS DAS PARTÍCULAS NAS QUAIS O PERFIL DE DENSIDADE ÓPTICA FOI REGISTRADO.....	106
FIGURA 3.25. PERFIS DE DENSIDADE ÓPTICA OBTIDOS DA IMAGEM ELÁSTICA (FIGURA 3.24A) E DAS IMAGENS ELEMENTARES (FIGURA 3.24B-E), CORRESPONDENTES A PARTÍCULA GRANDE (A-E) E A PARTÍCULA PEQUENA (F-J) DO LÁTEX PS/HEMA: (A,F) IMAGEM ELÁSTICA DE CAMPO CLARO, (B,G) IMAGEM DE CARBONO, (C,H) IMAGEM DE OXIGÊNIO, (D,I) IMAGEM DE ENXOFRE, (E,J) IMAGEM DE POTÁSSIO.	107
FIGURA 3.26. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE UM CORTE ULTRAFINO DO LÁTEX PS/HEMA, NÃO CORADO.	109
FIGURA 3.27. IMAGENS ELEMENTARES DAS PARTÍCULAS DO LÁTEX PS/HEMA ULTRAMICROTOMIZADAS E NÃO CORADAS (A-C), E OS PERFIS DE DENSIDADE ÓPTICA CORRESPONDENTES (D-F): (A,D) IMAGEM ELÁSTICA DE CAMPO CLARO; (B,E) IMAGEM DE OXIGÊNIO; (C,F) IMAGEM DE ENXOFRE. AS LINHAS BRANCAS NAS IMAGENS INDICAM AS REGIÕES SELECIONADAS DAS PARTÍCULAS NAS QUAIS O PERFIL DE DENSIDADE ÓPTICA FOI REGISTRADO.....	111
FIGURA 3.28 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (FESEM), DA SUPERFÍCIE DO SÓLIDO IRIDISCENTE DO LÁTEX PS/HEMA.....	112

FIGURA 3.29 – IMAGENS DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (SEI) E DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (BEI) OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (FESEM). A IMAGEM SEI APRESENTA UM DEFEITO DE LINHA E UM DEFEITO PONTUAL. A IMAGEM BEI MOSTRA UM DEFEITO DE LINHA E DOIS DEFEITOS PONTUAIS. AS MICROGRAFIAS FORAM OBTIDAS NA ORDEM: SEI, BEI, SEI. A SEGUNDA IMAGEM SEI (NÃO APRESENTADA) É COINCIDENTE COM A PRIMEIRA.	113
FIGURA 3.30 - PERFIS DE DENSIDADE ÓPTICA OBTIDOS DAS IMAGENS ELEMENTARES DE UMA PARTÍCULA INTEIRA DO LÁTEX PS/HEMA: (A) CARBONO, (B) OXIGÊNIO, (C) ENXOFRE, (D) POTÁSSIO. DOIS PERFIS DE DENSIDADE ÓPTICA FORAM OBTIDOS DE CADA IMAGEM ELEMENTAR, EM DIREÇÕES PERPENDICULARES. OBSERVE QUE OS PARES DE PERFIS CORRESPONDENTES AO ENXOFRE E AO POTÁSSIO SE ENTRECruzAM.	115
FIGURA 3.31 – FOTOGRAFIAS DO FRASCO CONTENDO O LÁTEX PS/HEMA NÃO PURIFICADO E NÃO DILUÍDO, APÓS 5 MESES EM REPOUSO. PODE-SE PERCEBER FACILMENTE NAS FOTOGRAFIAS A REGIÃO OPALESCENTE HOMOGÊNEA FORMADA NA PARTE INFERIOR DO FRASCO. ESSA REGIÃO É APRESENTADA EM MAIOR DETALHE NAS DUAS FOTOGRAFIAS AMPLIADAS, EM BAIXO.	120
FIGURA 3.32 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS PARTÍCULAS PERTENCENTES À FRAÇÃO DO FUNDO DO LÁTEX PS/HEMA.	125
FIGURA 3.33 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS PARTÍCULAS PERTENCENTES À FRAÇÃO INTERMEDIÁRIA DO LÁTEX PS/HEMA.	125
FIGURA 3.34 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS PARTÍCULAS PERTENCENTES À FRAÇÃO SOBRENADANTE DO LÁTEX PS/HEMA.	126
FIGURA 3.35 - IMAGENS ELEMENTARES DAS PARTÍCULAS CONTIDAS NA FRAÇÃO INTERMEDIÁRIA DO LÁTEX PS/HEMA: (A) IMAGEM ELÁSTICA DE CAMPO CLARO; (B) IMAGEM DE CARBONO; (C) IMAGEM DE OXIGÊNIO; (D) IMAGEM DE ENXOFRE; E (E) IMAGEM DE POTÁSSIO.	128
FIGURA 3.36 - IMAGENS ELEMENTARES DAS PARTÍCULAS CONTIDAS NA FRAÇÃO SOBRENADANTE DO LÁTEX PS/HEMA: (A) IMAGEM ELÁSTICA DE CAMPO CLARO; (B) IMAGEM DE CARBONO; (C) IMAGEM DE OXIGÊNIO; (D) IMAGEM DE ENXOFRE; E (E) IMAGEM DE POTÁSSIO.	129

FIGURA 3.37 – ESPECTROS INFRAVERMELHOS DOS POLÍMEROS CONSTITUINTES DAS PARTÍCULAS CONTIDAS NAS FRAÇÕES DO FUNDO (FF), INTERMEDIÁRIA (FI), E SOBRENADANTE (FS) DO LÁTEX PS/HEMA.	131
FIGURA 3.38 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE UM SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA, FORMADO A PARTIR DA FRAÇÃO INFERIOR OPALESCENTE, POR SECAGEM DA DISPERSÃO NA TEMPERATURA AMBIENTE.	135
FIGURA 3.39 – MICROGRAFIAS FESEM DAS: A) SUPERFÍCIES SUPERIOR (PRIMEIRA CAMADA ORDENADA) E B) INFERIOR (ÚLTIMA CAMADA ORDENADA), DE UM FILME DO LÁTEX PS/HEMA, FORMADO A PARTIR DA FRAÇÃO INFERIOR OPALESCENTE, POR SECAGEM DA DISPERSÃO NA TEMPERATURA AMBIENTE.....	136
FIGURA 3.40 – MICROGRAFIAS FESEM DA SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA FORMADO A PARTIR DE UMA ALÍQUOTA DA FRAÇÃO INTERMEDIÁRIA.	139
FIGURA 3.41 - MICROGRAFIAS FESEM DA SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO DO LÁTEX PS/HEMA FORMADO A PARTIR DE UMA ALÍQUOTA DA FRAÇÃO SOBRENADANTE.....	139

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1 - TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA DOS LÁTEX PS-LEV, PS-THS, PS/AAM E PS/HEMA.	43
TABELA 3.2 - POTENCIAL ZETA DOS LÁTEX PS-LEV, PS-THS, PS/AAM E PS/HEMA, EM KCL 10^{-3} M.	47
TABELA 3.3 - DENSIDADES DE FLUTUAÇÃO DOS LÁTEX.	50
TABELA 3.4 - MASSA MOLAR NUMÉRICA MÉDIA (\overline{M}_n), MASSA MOLAR PONDERAL MÉDIA (\overline{M}_w) E POLIDISPERSÃO ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$), DOS POLÍMEROS PS-LEV, PS-THS, E PS/HEMA.	63
TABELA 3.5 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (TG) DOS POLÍMEROS: PS-LEV, PS-THS, PS/AAM E PS/HEMA.	67
TABELA 3.6 - DISTÂNCIA MÉDIA ENTRE AS CADEIAS DOS POLÍMEROS $\langle R \rangle$, E ENTRE OS GRUPOS LATERAIS SUBSTITUINTES, E SUAS RESPECTIVAS DISPERSÕES (HW), EM ANGSTROMS.	73
TABELA 3.7 - TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (NM) E POTENCIAL ZETA (MV) DAS PARTÍCULAS PRESENTES NAS DIFERENTES FRAÇÕES DO LÁTEX PS/HEMA.	123
TABELA 3.8 - RAZÕES ENTRE AS ABSORBÂNCIAS INTEGRADAS NO INFRAVERMELHO A 1727 E 700 cm^{-1} PARA OS POLÍMEROS CONSTITUINTES DAS PARTÍCULAS PERTENCENTES ÀS FRAÇÕES DO FUNDO, INTERMEDIÁRIA, E SOBRENADANTE DO LÁTEX PS/HEMA, E PARA O POLÍMERO DO LÁTEX PS/HEMA NÃO-FRACIONADO.	133

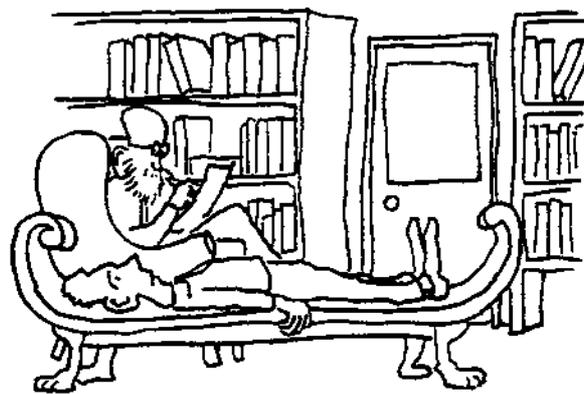
ÍNDICE ANALÍTICO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 LÁTEX.....	1
1.2 LÁTEX COPOLIMÉRICOS: MORFOLOGIA E HETEROGENEIDADE DAS PARTÍCULAS	2
1.3 FILMES DE LÁTEX.....	5
<i>1.3.1 Filmes de látex auto-ordenados</i>	7
<i>1.3.2 Formação de filme e temperatura mínima de formação de filme</i>	9
<i>1.3.3 Secagem e adesão capilar</i>	10
<i>1.3.4 Coalescência</i>	10
<i>1.3.5 Autoadesão</i>	11
<i>1.3.6 Sinterização úmida e seca</i>	12
<i>1.3.7 Deformação das partículas</i>	12
1.4 OBJETIVO.....	12
2. PARTE EXPERIMENTAL	13
2.1 SÍNTESE DOS LÁTEX	13
2.1.1 <i>Reagentes utilizados</i>	13
2.1.1.1 Água.....	13
2.1.1.2 Monômeros	13
2.1.1.3 Iniciador	13
2.1.1.4 Surfactante	15
2.1.2 <i>Metodologia de síntese</i>	15
2.1.2.1 Látex PS-THS	16
2.1.2.2 Látex PS-LEV	16
2.1.2.3 Látex PS/AAm	17
2.1.2.4 Látex PS/HEMA	17

2.1.3	<i>Purificação dos látex</i>	17
2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS LÁTEX E DOS POLÍMEROS	18
2.2.1	<i>Tamanho médio de partícula</i>	18
2.2.1.1	Determinação do tamanho médio de partícula através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	18
2.2.1.2	Determinação do tamanho médio de partícula através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).	22
2.2.2	<i>Potencial zeta (ζ)</i>	23
2.2.3	<i>Densidade</i>	27
2.2.3.1	Densidade média das partículas de látex	27
2.2.4	<i>Composição química</i>	30
2.2.4.1	Espectroscopia no infravermelho (IR).....	30
2.2.4.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H ($^1\text{H-NMR}$).....	30
2.2.4.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C ($^{13}\text{C-NMR}$)	30
2.2.5	<i>Massas molares médias</i>	31
2.2.6	<i>Temperatura de transição vítrea</i>	32
2.2.7	<i>Ordenamento das cadeias poliméricas</i>	32
2.3	OBTENÇÃO DE SÓLIDOS POR SECAGEM DOS LÁTEX	33
2.4	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE E DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS OBTIDOS POR SECAGEM DOS LÁTEX	33
2.5	OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE LANGMUIR DE MONOCAMADAS DOS LÁTEX PS/HEMA E PS-THS.....	34
2.6	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E DA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PARTÍCULAS DO LÁTEX PS/HEMA.....	34
2.6.1	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	34
2.6.2	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	35
2.6.3	<i>Determinação da distribuição de elementos químicos no látex PS/HEMA por Imagem Espectroscópica de Elétrons (ESI)</i>	36
2.6.3.1	Preparação da amostra de látex para o exame das partículas individuais por ESI	37

2.6.3.2	Obtenção de cortes ultrafinos das partículas de látex para o exame por ESI.....	37
2.6.3.3	Condições de obtenção das imagens elementares por ESI	37
2.6.3.4	Análise das imagens elementares	38
2.6.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM)</i>	39
2.7	FRACIONAMENTO E HETEROGENEIDADE DO LÁTEX PS/HEMA.....	40
2.7.1	<i>Composição química</i>	41
2.7.2	<i>Obtenção de sólidos por secagem do látex PS/HEMA pertencente à diferentes frações</i>	41
2.7.2.1	Obtenção de sólidos da fração inferior do látex PS/HEMA por secagem na temperatura ambiente.....	41
2.7.2.2	Obtenção de sólidos das frações sobrenadante e intermediária do látex PS/HEMA por secagem na temperatura ambiente	42
3.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LÁTEX E DOS POLÍMEROS	43
3.1.1	<i>Tamanho médio de partícula</i>	43
3.1.2	<i>Potencial zeta (ζ)</i>	47
3.1.3	<i>Densidade das partículas</i>	48
3.1.4	<i>Composição química</i>	52
3.1.4.1	Espectroscopia no infravermelho (IR).....	52
3.1.4.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H ($^1\text{H-NMR}$).....	54
3.1.4.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C ($^{13}\text{C-NMR}$)	57
3.1.5	<i>Massas molares médias</i>	63
3.1.6	<i>Temperatura de transição vítrea</i>	66
3.1.7	<i>Ordenamento das cadeias poliméricas</i>	70
3.2	OBTENÇÃO DE SÓLIDOS POR SECAGEM DOS LÁTEX	74
3.2.1	<i>Secagem dos látex PS-LEV, PS-THS, PS/AAM e PS/HEMA, em estufa</i>	74
3.2.2	<i>A morfologia do sólido obtido por secagem do látex PS/HEMA</i>	79
3.3	MONOCAMADAS DOS LÁTEX PS-THS E PS/HEMA	85

3.4	MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PARTÍCULAS DO LÁTEX PS/HEMA	88
3.4.1	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	88
3.4.2	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	91
3.4.2.1	Caracterização da morfologia de um sólido do látex PS/HEMA em função do tempo	97
3.4.3	<i>Distribuição elementar no látex PS/HEMA examinada por ESI</i>	103
3.4.3.1	Imagens espectroscópicas de elétrons de partículas inteiras.....	103
3.4.3.1.1	Distribuição de elementos químicos nas partículas grandes	103
3.4.3.1.2	Distribuição de elementos químicos nas partículas pequenas.....	108
3.4.3.2	Imagens espectroscópicas de elétrons de partículas ultramicrotomizadas	109
3.4.3.2.1	Imagem elástica de campo claro de partículas ultramicrotomizadas	109
3.4.3.2.2	Imagens espectroscópicas de elétrons de partículas ultramicrotomizadas	110
3.4.4	<i>Polaridade na distribuição dos constituintes das partículas (FESEM)</i>	112
3.5	FRACIONAMENTO E HETEROGENEIDADE DO LÁTEX PS/HEMA.....	120
3.5.1	<i>Tamanho médio de partícula e potencial zeta</i>	123
3.5.2	<i>Morfologia e distribuição de elementos químicos das partículas do látex PS/HEMA pertencentes às diferentes frações</i>	124
3.5.3	<i>Composição química</i>	131
3.5.4	<i>Obtenção de sólidos do látex PS/HEMA pertencente à diferentes frações</i>	135
3.5.4.1	Obtenção de sólidos da fração inferior do látex PS/HEMA por secagem na temperatura ambiente.....	135
3.5.4.2	Obtenção de sólidos das frações sobrenadante e intermediária do látex PS/HEMA.....	137
4.	DISCUSSÃO GERAL	141
5.	CONCLUSÕES	146
6.	REFERÊNCIAS	148



YOU ARE CLEARLY SUFFERING FROM A MACROMOLECULAR
COMPLEX.

Advanced Materials 1997, 9, No. 9

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Látex

Látex são dispersões coloidais estáveis de polímeros em um meio aquoso. O polímero disperso encontra-se agregado na forma de partículas de geometria aproximadamente esférica, e com diâmetros típicos entre 30 e 1000 nm¹. Látex poliméricos são materiais de grande importância científica e tecnológica². Os látex sintéticos são preparados através da técnica de polimerização em emulsão^{3,4}. Esta técnica é muito útil, pois permite a produção de uma grande variedade de homo- e copolímeros, e de partículas poliméricas com morfologias estruturadas⁵.

A polimerização em emulsão e os látex poliméricos sintéticos despertam hoje o maior interesse, devido aos problemas ambientais e tecnológicos associados a outras formas de fabricação e uso de materiais poliméricos. Há uma intensa atividade que trata dos aspectos sintéticos, morfológicos, das características não-lineares dos reatores de polimerização, e das características dos produtos⁵.

Látex são amplamente utilizados na produção de filmes plásticos, materiais elásticos, couro artificial, têxteis impermeáveis, tintas, adesivos, papel, pneus, e em aplicações biomédicas e biotecnológicas^{2,6,7}. Látex são também muito utilizados como sistemas modelo em físico-química de colóides⁸.

1.2 Látex copoliméricos: morfologia e heterogeneidade das partículas

Em sistemas em que estão presentes dois ou mais monômeros de diferentes solubilidades, o número de variáveis e fatores atuantes torna bastante complexa a mecanística do processo de síntese. Nesse caso, os látex copoliméricos são, na sua grande maioria, heterogêneos.

Copolímeros apresentam uma vantagem adicional com relação a homopolímeros que é a capacidade de combinar as propriedades de dois ou mais diferentes monômeros. As propriedades dos polímeros assim obtidos podem ser a soma, a média, ou podem exceder, sinergisticamente, as propriedades dos homopolímeros.

A síntese de látex copoliméricos permite ainda introduzir um outro fator de otimização do conjunto de propriedades do polímero que é a especificidade morfológica das partículas. Partículas copoliméricas podem dar origem a polímeros com distribuição de domínios diferenciada. Desse modo, é possível obter copolímeros de mesma composição monomérica mas de diferentes propriedades físicas.

É importante ressaltar que as morfologias particulares obtidas em tais sistemas multicomponentes, que podem variar desde *core-and-shell* até redes interpenetrantes (IPN), podem originar propriedades físicas únicas que não são alcançadas pela mistura física dos homopolímeros, nem por outras técnicas de copolimerização dos monômeros correspondentes, nas mesmas proporções. O controle da morfologia das partículas de látex é essencial para o controle das propriedades físicas e de aplicação do látex.

Alguns dos fatores responsáveis pela diversidade morfológica das partículas de látex foram investigados por vários autores na década passada. Dentre esses trabalhos merecem especial destaque aqueles realizados por Berg⁹ *et al.*, Dimonie¹⁰ *et al.*, Cho e Lee¹¹, Lee e Rudin¹², e Okubo¹³ *et al.* Uma análise dos trabalhos mencionados acima revela que o comportamento dos sistemas estudados, especificamente com relação às características das

partículas de látex, só pode ser justificado se forem consideradas as influências de vários fatores termodinâmicos e cinéticos.

Fatores termodinâmicos determinam a morfologia de equilíbrio baseada no princípio de minimização da energia livre do sistema multifásico. Todos os fatores que exercem influência sobre a energia das interfaces polímero/água e polímero/polímero são determinantes da morfologia de equilíbrio. Já os fatores cinéticos determinam a escala de tempo em que uma determinada morfologia termodinamicamente favorecida pode ser obtida, bem como o tempo de vida de uma morfologia que só é favorecida cineticamente.

Berg⁹ demonstrou a importância da tensão interfacial na predição da morfologia do sistema decano/poli(metacrilato de metila)/água, utilizando uma grande variedade de surfactantes para modificar as tensões interfaciais. O fator termodinâmico prevalece neste sistema, já que a fluidez da fase formada pelo decano permite taxas elevadas de transferência de massa (e mobilidade de cadeias), no sistema.

Okubo¹³ identificou como fatores cinéticos: a viscosidade do lugar de polimerização, a massa molar dos polímeros formados e o modo de adição dos monômeros, nas polimerizações em estágios.

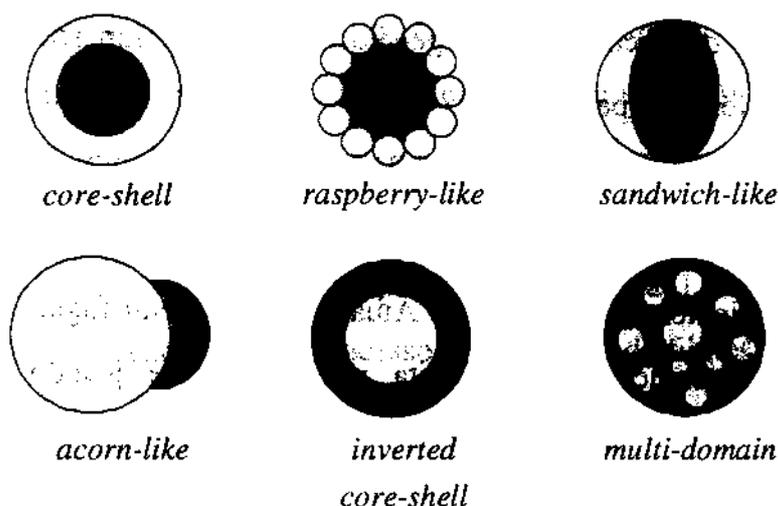


Figura 1.1 – Algumas morfologias observadas em látex copoliméricos estruturados. As cores indicam diferentes domínios homopoliméricos.

Uma questão importante sobre látex diz respeito ao grau de uniformidade de suas partículas. Esta uniformidade pode se manifestar no tamanho de suas partículas, em sua composição química, em diferenças de morfologia, na distribuição e natureza de cargas e grupos superficiais, e ainda na associação entre estes fatores. A ocorrência de heterogeneidade em látex está diretamente relacionada à natureza dos reagentes, aos procedimentos de síntese, e ao modo de operação do reator¹⁴.

O conhecimento da distribuição de qualquer característica entre as partículas de um látex é importante para o entendimento do processo de síntese, da natureza e propriedades das partículas e dos polímeros, e conseqüentemente, para o emprego deste material. Uma distribuição heterogênea de monômeros nas partículas de látex pode ocorrer na copolimerização em emulsão devido, entre outros fatores, a diferenças na reatividade e solubilidade dos comonômeros nas fases aquosa e polimérica¹⁴.

A análise de heterogeneidade das partículas é uma tarefa de difícil execução, pois requer a separação de partículas de características muito próximas em composição química, densidade, forma e tamanho. As técnicas convencionais (IV, RMN, *etc.*) de caracterização somente podem fornecer propriedades médias do sistema, pois entre a preparação e a análise as partículas são coaguladas. Dessa maneira, são perdidas as informações relativas ao modo como a composição química e a heterogeneidade de carga superficial, por exemplo, são distribuídas entre diferentes partículas.

Em trabalhos anteriores deste grupo¹⁵⁻²² essa questão foi abordada de uma forma original, embora utilizando uma metodologia bem estabelecida, que é a centrifugação isopícnicamente em gradientes de densidade. Atualmente, a centrifugação em gradientes de densidade é a única técnica que possibilita, particularmente quando associada a técnicas espectroscópicas de IV e RMN, a observação da distribuição de composição química e da heterogeneidade das partículas de látex¹⁴.

1.3 Filmes de látex

O processo de formação de filmes a partir de um látex polimérico tem sido objeto de um grande número de estudos teóricos e experimentais²³⁻²⁴. Esse fenômeno é bastante complexo, e ocorre em várias etapas. Existem opiniões divergentes sobre os mecanismos exatos que governam a transformação de uma dispersão coloidal aquosa em uma camada polimérica homogênea. No entanto, a maioria dos pesquisadores concordam que o processo pode ser dividido em algumas etapas discretas²⁵. Algumas publicações recentes sugerem quatro etapas distintas, separadas por três transições²⁶⁻²⁸. O estágio I corresponde ao estado inicial original da dispersão. A evaporação da água leva ao estágio II, no qual as partículas entram em contato entre si formando um empacotamento denso, com espaços intersticiais preenchidos por água. Durante a transição para o próximo estágio, a perda da água intersticial coincide com a deformação das partículas e sua compactação. O mecanismo que relaciona a deformação das partículas e a perda de água ainda é objeto de discussão. O estágio III corresponde a um arranjo denso, no qual as partículas ainda retêm sua identidade. Finalmente, no estágio IV a interdifusão de cadeias poliméricas através das fronteiras entre partículas adjacentes resulta em um material contínuo homogêneo, sem interfaces sólido-sólido. Segundo os autores citados, para que haja a interdifusão dos polímeros presentes no interior das partículas é necessária a “ruptura” das “membranas” que formam a camada superficial das partículas. As “membranas” seriam a camada polimérica superficial das partículas de látex, que invariavelmente apresentam algum grau de hidroflicidade. A transição entre o estágio III e IV somente pode ocorrer em uma temperatura superior a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero. A Figura 1.2 apresenta um esquema idealizado que procura resumir todo o processo de formação de filmes de látex.

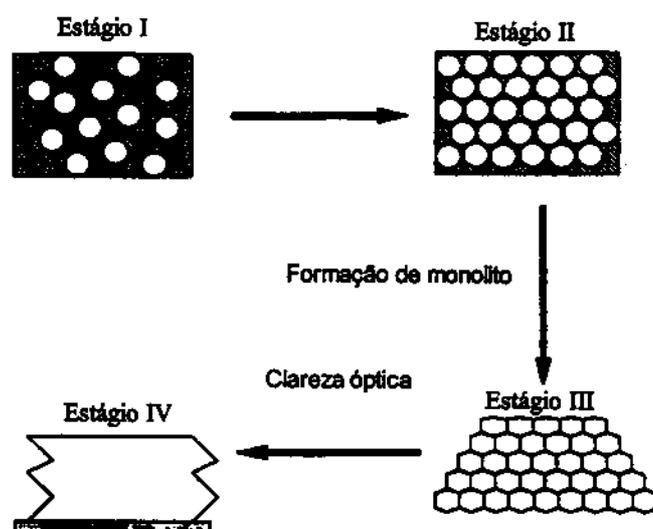


Figura 1.2 – Representação idealizada dos quatro estágios básicos envolvidos na formação de filmes de látex²⁶.

Todavia, ainda há carência de evidências experimentais conclusivas que permitam estender o modelo descrito acima a um número grande de sistemas diferentes, e muitas questões importantes relacionadas às várias etapas do processo permanecem até o presente sem resposta, por exemplo: i) que estruturas se desenvolvem gradualmente durante a formação do filme ? ii) como as estruturas são afetadas por diferentes temperaturas de formação dos filmes ? iii) qual é o grau de coalescência prévio alcançado por grupos de partículas em um filme com uma história térmica recente ? iv) em que grau o processo de coalescência é homogêneo em uma dada escala espacial de comprimento ?^{26,29}.

A descrição do mecanismo de formação de filmes de látex que contém surfactantes e pigmentos, de misturas de látex, e de látex copoliméricos com morfologias estruturadas, apresenta problemas adicionais que não seriam verificados em látex idealmente homogêneos. O mecanismo apresentado esquematicamente na Figura 1.2 assume que a formação do filme é uniforme em muitos aspectos. Porém, se as partículas não são homogêneas em suas superfícies, isso se refletirá em suas propriedades térmicas e viscoelásticas, e importantes efeitos associados podem ser observados.

1.3.1 Filmes de látex auto-ordenados

Auto-ordenamento (“*self-assembly*”) é a formação de estruturas organizadas, através da associação espontânea de moléculas ou partículas, formando estruturas supramoleculares não-covalentes^{30,31}. Os exemplos mais simples de auto-ordenamento são a cristalização de moléculas pequenas e de íons e a formação de micelas esféricas, por moléculas anfifílicas. Outros exemplos notáveis são a formação de agregados proteicos ordenados, como os de tubulina ou mesmo hemoglobina, os macrocristais e os cristais coloidais.

A formação de estruturas auto-ordenadas de dimensões nanométricas tem um grande interesse, pois é uma alternativa à nanofabricação na construção de dispositivos que podem ter interesse em microeletrônica ou em optoeletrônica.

Auto-ordenamento é dirigido por forças diferentes, em diferentes casos:

- Forças eletrostáticas com uma significativa contribuição da energia reticular (energia de Madelung), no caso de cristais iônicos;
- Forças de Van der Waals, maximizadas por uma importante área de recobrimento intermolecular, na formação de agregados de moléculas planas como a cafeína e muitos corantes, ou ainda no caso de líquidos de ponto de fusão relativamente elevado, como o benzeno, ciclohexano, nitrobenzeno, dioxano;
- Pontes de hidrogênio, no caso da celulose e do nylon;
- Interações eletrostáticas interpartículas, no caso de cristais coloidais
- Adesão capilar, no caso de partículas esféricas de superfícies hidrofílicas.

Materiais formados por partículas coloidais altamente ordenadas, ainda que amorfas, são conhecidos como cristais coloidais, ou ainda macrocristais³². Esses macrocristais apresentam propriedades mecânicas e ópticas características, tais como a difração de Bragg, que é responsável pelo fenômeno de iridescência³². Alfrey e colaboradores³³ (1954) foram os primeiros a relatar a formação de filmes de látex com partículas altamente organizadas, utilizando látex de poliviniltolueno. Esses autores atribuíram a formação espontânea de filmes de látex altamente ordenados somente à uniformidade de tamanho das partículas tendo sugerido a utilização desses macrocristais na fabricação de grades de difração³³. Mais

recentemente, macrocristais tem sido considerados como alternativa para a produção de dispositivos ópticos de armazenamento de dados³⁴, absorvedores solares seletivos³⁵, novos tipos de revestimentos e filtros ópticos³⁵, máscaras litográficas^{36,37}, microlentes³⁸, materiais com propriedades fotônicas³⁹, materiais para a calibração e aferição de microscópios eletrônicos de transmissão (TEM)⁴⁰ e dos microscópios de força atômica (AFM)⁴¹, como substratos orientadores de estrutura para a síntese de materiais mesoporosos ordenados à base de silicatos⁴², titanatos⁴³, e outros óxidos inorgânicos⁴⁴, e ainda como modelo para o estudo de cristalização de proteínas⁴⁵.

Em 1978 Distler e Kanig⁴⁶ observaram a formação de filmes de látex bastante ordenados e iridescentes, utilizando partículas copoliméricas heterogêneas formadas por monômeros de diferentes hidrofílicidades. Os autores propuseram que a formação de filmes de látex com partículas altamente ordenadas pode ser alcançada, desde que duas condições sejam satisfeitas: elevada repulsão e baixa dispersidade de tamanho entre as partículas. Resultados semelhantes foram obtidos por Ottewill *et al.*⁴⁷ e Joanicot *et al.*⁴⁸.

Recentemente, importantes grupos de pesquisa tem demonstrado interesse na formação de materiais com padrões de ordenamento elevados, e originados preferencialmente de modo espontâneo (auto-ordenamento). Os trabalhos de Nagayama *et al.*⁴⁹⁻⁵¹, Michelleto *et al.*⁵², Whitesides *et al.*⁵³, Aksay *et al.*⁵⁴, Böhmer *et al.*⁵⁵, e Picard⁵⁶ destacam-se pela engenhosidade com que o problema de se obter materiais auto-ordenados é abordado.

Os esforços realizados pelo grupo do Prof. Nagayama na Universidade de Tsukuba têm contribuído grandemente para o entendimento das propriedades e do mecanismo de formação de estruturas altamente ordenadas (principalmente látex e proteínas), em duas e três dimensões. Nagayama⁵⁷ e os seus colaboradores da Universidade de Sofia sempre destacam a importância das forças capilares atrativas na formação de agregados de partículas, que possam atuar como núcleos de cristalização para o crescimento de macrocristais. A importância da adesão capilar foi recentemente confirmada por Whitesides

e colaboradores⁵⁸, ao demonstrarem que objetos milimétricos podem formar arranjos geométricos ordenados, dependendo da hidrofiliçidade de sua superfície.

As novas rotas propostas para a obtenção de materiais ordenados têm produzido bons resultados, porém, invariavelmente, os procedimentos e as condições de obtenção são sempre bastante delicados, e em alguns casos o grau de ordenamento obtido é muito baixo⁵³.

Nikolov, Wasan e colaboradores⁵⁹, propuseram um modelo para explicar a estratificação observada em espumas, e que pode ser estendida a dispersões de látex. Nesse modelo os principais fatores considerados são: a repulsão eletrostática de longo alcance entre as micelas iônicas (ou partículas de látex) e o volume restrito do filme. A aplicação desse modelo a alguns sistemas tem produzido resultados satisfatórios. Porém, nós entendemos que o modelo proposto não incorpora a contribuição devida às características da superfície das partículas de látex (p.ex. superfície vítrea ou viscoelástica, sua hidrofiliçidade, natureza da estabilização das partículas: eletrostática, polimérica ou solvatação). No entanto, os resultados obtidos nessa tese indicam que a natureza, composição química, e distribuição dos elementos na superfície das partículas de látex são fatores que influem no processo de auto-ordenamento das partículas durante a formação de filmes.

Recentemente, nós observamos a formação espontânea de filmes de látex macrocristalinos altamente ordenados, mediante o uso de partículas com superfícies hidrofílicas modificadas, e sem o uso de nenhum aparelho ou procedimento especial. Esse comportamento é pronunciado no caso de partículas do látex poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)], que tendem a se ordenar mesmo quando dispersas, formando cristais coloidais líquidos que dão ao sistema uma aparência opalescente.

1.3.2 Formação de filme e temperatura mínima de formação de filme

A constatação da formação de um filme é feita de uma de duas maneiras principais: pela sua "claridade" (transparência ou translucidez) e pela sua integridade mecânica. Nos anos 60 foi introduzido o conceito de "temperatura mínima de formação de filme" (MFT, ou

MFFT). A determinação de MFT ou MFFT é feita usando-se uma barra de metal coberta com um filme de látex seco, e sujeita a um gradiente térmico: na ponta de temperatura alta o filme é transparente, e na MFT ele passa de transparente a opaco⁶⁰. Winnik *et al.*⁶¹ distinguem entre o ponto de claridade óptica e o ponto no qual desaparecem falhas: o primeiro é aquela temperatura na qual os interstícios entre as partículas atingem dimensões significativamente inferiores às dos comprimentos de onda da luz visível, ou seja de $1/20$ de λ , ou menores; o segundo, em temperaturas superiores às do primeiro, é aquele em que o grau de interdifusão é suficientemente grande para provocar a "cura" ("healing") das trincas de secagem do filme.

1.3.3 Secagem e adesão capilar

Secagem de filme de látex é, simplesmente, a perda de água. Esta distinção é importante para evitar a confusão com a "secagem" de tintas (a óleo, alquídicas), que é um processo quimicamente mais complexo, envolvendo reações de oxidação e polimerização.

Durante a secagem atua a adesão capilar, que é um importante agente de coesão e deformação das partículas. Adesão capilar é uma decorrência da existência de tensão superficial, e deriva da existência de um degrau de pressão através de uma superfície curva. O valor do degrau é dado pela equação de Young-Laplace, uma relação fundamental da Físico-Química de Superfícies⁶².

Adesão capilar só se manifesta em um estágio avançado do processo de secagem, quando a maior parte da água já foi removida e as partículas estão unidas por filmes descontínuos de água, de maneira que haja linhas de tensão água-ar-partícula. Por outro lado, não há adesão capilar quando o látex está totalmente seco, de forma que a coesão das partículas depende, então, de outros mecanismos de adesão.

1.3.4 Coalescência

A força motriz da coalescência é a redução da energia livre superficial, que ocorre quando duas partículas se transformam em uma só da mesma maneira que no processo

conhecido em metalurgia como "sinterização", e em cerâmica como "adensamento" ou "densificação". A reunião de duas esferas em uma só implica em uma redução de 21%, na área superficial. Portanto, a energia livre superficial é reduzida do mesmo valor, e a transformação é espontânea. A taxa de coalescência depende de dois fatores: a taxa de transferência de massa do interior ou da superfície das partículas para a região intersticial, e a existência ou não de uma "membrana" ou barreira na superfície das partículas⁴⁸.

A existência de camadas superficiais cria algumas dificuldades de entendimento do fenômeno em diferentes sistemas. Não há um consenso na literatura, quanto ao significado de "coalescência", portanto essa palavra deve ser usada (e lida) com cautela. Uma definição apropriada ao caso presente é: "fusão de partículas com a expulsão de espécies tensoativas que foram usadas para estabilizar a dispersão"⁶³.

Esta fusão de partículas em uma só não ocorre abaixo de T_g do polímero, e na sua ocorrência a fronteira entre as duas ou mais partículas originais desaparece. O termo "fusão" nesse caso não significa transição sólido-líquido.

1.3.5 Autoadesão

"*Autohesion*" é uma parte importante do processo de formação de filme, que resulta da interdifusão (translacional e segmental) de cadeias poliméricas através da interface entre duas partículas de látex. O processo é espontâneo quando o látex é monodomínio, isto é, monofásico, e é impedido no caso de haver coexistência de domínios imiscíveis, como no caso dos látex formados por um caroço e uma casca de composições químicas diferentes, e imiscíveis ("*core and shell*").

Esta etapa depende da distribuição da massa molar do polímero, do grau de entrecruzamento ("*cross-linking*"), temperatura e plastificantes. O estado final é determinado pelo diagrama de fase do sistema.

1.3.6 Sinterização úmida e seca

A união das partículas de látex pode ser movida pela tensão superficial das partículas expostas ao ar, ou pela tensão interfacial entre partículas e água. Neste momento, não há evidências experimentais diretas a favor da segunda hipótese.

1.3.7 Deformação das partículas

Há numerosas evidências experimentais de deformação de partículas, em diferentes sistemas. De fato, a simples visualização, que se tornou muito mais simples nesta década através das várias técnicas microscópicas hoje disponíveis, revela a existência de diferentes padrões de deformação:

- formação de "pescoços";
- formação de rombododecaedros, por deformação de esferas;
- outros, menos comuns: formação de cubos, achatamento de partículas.

A deformação de partículas formando pescoços que evoluem até que as partículas percam suas identidades é previsível como o resultado de sinterização a seco. A formação de rombododecaedros é também esperada, como o resultado da ação de adesão capilar sobre partículas empacotadas em sistema fcc ou hcp. A deformação de partículas formando um ladrilhado quadrado é muito mais rara.

1.4 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é verificar a seguinte hipótese: a composição química, a morfologia de partículas de látex homo e copoliméricos e as suas respectivas heterogeneidades (intrapartículas e interpartículas) determinam a formação de filmes de látex auto-ordenados e suas respectivas características morfológicas.

Capítulo 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos látex

2.1.1 Reagentes utilizados

2.1.1.1 Água

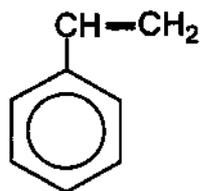
A água utilizada na preparação dos látex foi destilada e deionizada em um aparelho Millipore Milli-Q[®] plus. Sua condutividade é de aproximadamente 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, determinada com condutivímetro Micronal B330, na temperatura de 25°C.

2.1.1.2 Monômeros

Na preparação dos látex foram empregados os seguintes monômeros: estireno (Estireno do Brasil, grau técnico), acrilamida (BDH Laboratory Reagents, grau analítico) e metacrilato de 2-hidroxietila (Aldrich, cat. no. 30631-2, grau analítico, inibido com 300 ppm de hidroquinona monometil éter). O estireno foi purificado por destilação em pressão reduzida e atmosfera de N_2 , e armazenado em um frasco escuro no interior de um refrigerador, na temperatura de - 15°C, na presença de N_2 .

2.1.1.3 Iniciador

Persulfato de potássio (Química Moura, grau analítico) foi utilizado como iniciador de polimerização.



Estireno

Fórmula Molecular: C_8H_8

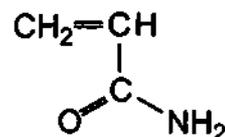
Massa Molar $104,15 \text{ g.mol}^{-1}$

CAS: 100-42-5

Índice Merck: 12,9028

Beilstein: 5,474

ELINCS/EINECS: 202-851-5

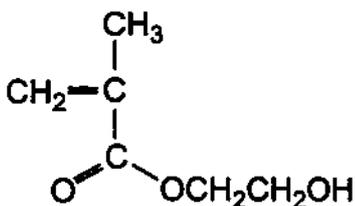


Acrilamida

Fórmula Molecular: C_3H_5NO

Massa Molar $71,08 \text{ g.mol}^{-1}$

CAS: 79-06-1



Metacrilato de 2-hidroxietila

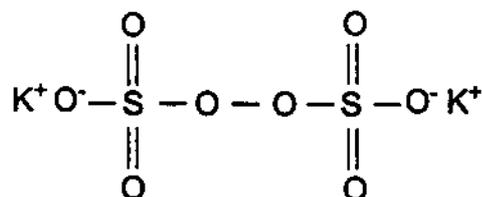
Fórmula Molecular: $C_6H_{10}O_3$

Massa Molar: $130,14 \text{ g.mol}^{-1}$

CAS: 868-77-9

Beilstein: 2(3),1291

ELINCS/EINECS: 212-782-2



Persulfato de potássio

Fórmula Molecular: $K_2S_2O_8$

Massa Molar: $270,33 \text{ g.mol}^{-1}$

CAS: 7727-21-1

Índice Merck: 12,7825

ELINCS/EINECS: 231-781-8

Figura 2.1 – Fórmulas estruturais e propriedades dos monômeros e iniciador utilizado na síntese dos látex.

2.1.1.4 Surfactante

Foi utilizado o surfactante não-iônico nonilfenol etoxilado com 30 unidades de etileno glicol, de nome comercial RENEX 300 (Grupo Ultra).

2.1.2 Metodologia de síntese

Os látex foram preparados neste laboratório através da técnica de polimerização em emulsão, seguindo procedimentos da literatura.

Foram preparados látex homo- e copoliméricos de poliestireno, designados pelas siglas: PS-THS, PS-LEV, PS/AAm e PS/HEMA, sendo que **S** significa estireno, **AAm** acrilamida e **HEMA** metacrilato de 2-hidroxietila. O complemento -THS refere-se às iniciais dos nomes Tamai, Hasegawa e Suzawa, e o complemento -LEV ao Levelam P208, que é um outro nome comercial para o surfactante não-iônico nonilfenol etoxilado com 20 unidades de etileno glicol.

Os ensaios de polimerização foram realizados em um vaso de polimerização do tipo *kettle* de 500 ml, equipado com condensador, termômetro, agitador, e tomada de gás, que proporcionou um fluxo constante de N₂ durante as reações (Figura 2.2). A temperatura do reator é controlada ($\pm 2^\circ\text{C}$) através de um banho de óleo termostaticado. O reator é carregado com água e monômero(s), e aquecido à temperatura requerida. A solução aquosa do iniciador é introduzida ao restante da mistura após 20-30 minutos de agitação do sistema em atmosfera de N₂.

As reações de polimerização foram conduzidas a 80°C no caso dos látex PS-THS e PS-LEV, e 70°C no caso dos látex PS/AAm e PS/HEMA, e sob agitação constante de aproximadamente 300-350 rpm, em batelada.

Após o término do tempo definido para cada reação o reator foi retirado do banho termostaticado, e esperou-se que a temperatura em seu interior decrescesse naturalmente para que os látex fossem transferidos para frascos de vidro.

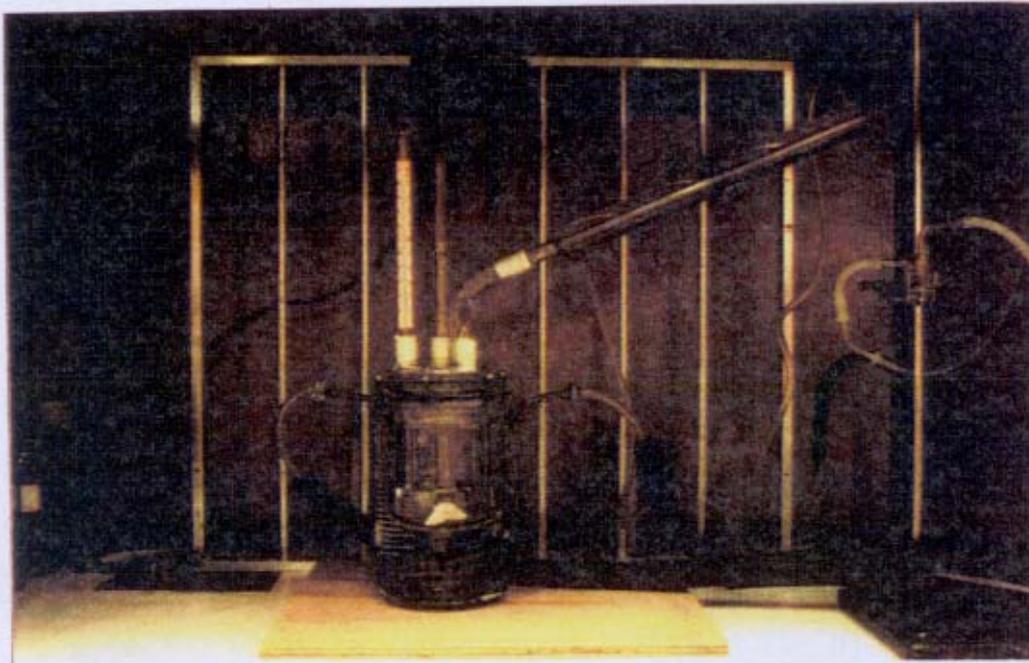


Figura 2.2 – Reator de polimerização utilizado na síntese dos diferentes látex.

2.1.2.1 Látex PS-THS

O látex PS-THS é um látex de poliestireno homopolimérico preparado sem o emprego de surfactante, e seguindo o procedimento de Tamai⁶⁴ e colaboradores. As quantidades dos reagentes empregados foram: água 245,53 g, estireno 5,30 g e $K_2S_2O_8$ 0,2835 g em 10,5 g de água. O tempo de reação foi de 10 horas, e a síntese apresentou um rendimento de 56%, com 1,1% de teor de sólidos na dispersão.

2.1.2.2 Látex PS-LEV

O látex PS-LEV também é um látex de poliestireno homopolimérico, e foi preparado segundo o procedimento utilizado por Ottewill e Satgurunathan⁶⁵, substituindo o surfactante Levelan P208 pelo Renex 300. As quantidades dos reagentes empregados foram: água 190,00 g, estireno 49,40 g, surfactante 1,1057 g, $K_2S_2O_8$ 0,3682 g em 10,11 g de água e bicarbonato de sódio 0,3525 g. O tempo de reação foi de 18 horas, e a síntese apresentou um rendimento de 99%, com 20% de teor de sólidos na dispersão.

2.1.2.3 Látex PS/AAm

O látex PS/AAm é um látex formado pela copolimerização de estireno e acrilamida, sem surfactante, preparado de acordo com o procedimento de Suzawa⁶⁶ e colaboradores. As quantidades dos reagentes empregados foram: água 220,00 g, estireno 25,70 g, acrilamida 3,00 g, K₂S₂O₈ 0,12580 g em 5,00 g de água, e 250 µL de HCl 1M. O tempo de reação foi de 10 horas, e a síntese apresentou um rendimento de 76%, com 8,6% de teor de sólidos na dispersão.

2.1.2.4 Látex PS/HEMA

O látex PS/HEMA é um látex formado pela copolimerização de estireno e metacrilato de 2-hidroxietila, sem surfactante, preparado segundo o procedimento utilizado por Okubo⁶⁷ e colaboradores e Suzawa⁶⁶ e colaboradores. As quantidades dos reagentes empregados foram: água 210,20 g, estireno 31,20 g, e metacrilato de 2-hidroxietila 4,5 g, e K₂S₂O₈ 0,10860 g em 4,60 g de água. O tempo de reação foi de 10 horas, e a síntese apresentou um rendimento de 94%, com 14,3% de teor de sólidos na dispersão.

2.1.3 Purificação dos látex

Os látex foram filtrados através de tela de aço (220 mesh) para a remoção de coágulos. Em nenhuma preparação o teor de coágulos foi superior a 1% em massa. Para a remoção do excesso de surfactante, monômero não polimerizado e eletrólitos, os látex foram dialisados contra água bidestilada por um período máximo de dois meses, usando sacos de membrana de celulose. Foi usado de cada vez um volume de água superior a dez vezes o volume de látex contido no interior dos sacos de diálise, com substituição diária da água. Após a purificação, as amostras foram diluídas em água deionizada até a concentração de sólidos desejada. Alíquotas de cada uma das dispersões dialisadas foram liofilizadas para a obtenção do polímero sólido, e sua posterior caracterização.

2.2 Caracterização dos látex e dos polímeros

2.2.1 Tamanho médio de partícula

2.2.1.1 Determinação do tamanho médio de partícula através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O diâmetro médio efetivo das partículas de látex e sua dispersão foram determinados através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), também denominada espectroscopia de correlação de fótons (PCS), em um aparelho Coulter N4MD (Coultronics) e também em um aparelho ZetaPlus (Brookhaven Inst. Corp.), a um ângulo de detecção da luz espalhada fixo em 90° , na temperatura de 25°C . O instrumento ZetaPlus usa um laser de estado sólido ($12,21\text{ mW}$, $\lambda = 633\text{ nm}$) e um sistema Peltier para controle de temperatura. As amostras analisadas encontravam-se na forma de dispersão diluída, com fração volumétrica das partículas inferior a 10^{-4} , e protegidas de contaminação por partículas estranhas. Foram usadas cubetas de acrílico. O aparelho ZetaPlus apresenta uma precisão de 1%, tipicamente, podendo examinar amostras com tamanhos entre 2 nm a $3\text{ }\mu\text{m}$, dependendo do índice de refração, concentração e ângulo de espalhamento.

A técnica de espalhamento de luz dinâmico se baseia na determinação das flutuações na intensidade da luz espalhada pelas partículas, em função do tempo, e no cálculo da respectiva função de autocorrelação.

Partículas em um meio líquido movem-se ao acaso (movimento Browniano), devido a colisões com as moléculas do meio de dispersão. Partículas menores se movimentam mais rapidamente que partículas grandes, e portanto possuem coeficiente de difusão (D) maior.

A medida da intensidade de luz espalhada por uma dispersão permite detectar e analisar o movimento browniano das partículas. A luz espalhada por uma dispersão em um dado instante é combinada, formando um padrão de interferência que depende das posições relativas das partículas. À medida que as partículas sofrem deslocamentos aleatórios, o padrão de interferência acompanha estas modificações, produzindo uma variação da

intensidade de luz espalhada, no detetor. Embora a flutuação da intensidade espalhada seja aleatória por natureza, ela ocorre em uma escala de tempo de micro a milisegundos. O movimento lento de partículas grandes causará lentas alterações na intensidade da luz espalhada. Por outro lado, a movimentação rápida de partículas pequenas provocará uma flutuação muito rápida na intensidade de luz espalhada.

Para uma dispersão de partículas com viscosidade η , em uma temperatura constante T , o coeficiente de difusão D é inversamente proporcional ao diâmetro hidrodinâmico d_h das partículas, como mostra a equação de Stokes-Einstein,

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas. A espectroscopia de correlação de fótons mede o tamanho de partículas, através da determinação da escala de tempo característica das flutuações de intensidade. As flutuações de intensidade de luz espalhada ao longo do tempo são representadas através de uma *função de correlação*, $G(\tau)$. No caso de partículas pequenas, essa função de correlação entre as intensidades diminui mais rapidamente com o tempo, do que no caso de partículas grandes.

A função de correlação, $G(\tau)$, é definida como,

$$G(\tau) = \langle I(t_0) \times I(t_0 + \tau) \rangle \quad \text{Equação 2.2}$$

onde $I(t_0)$ e $I(t_0 + \tau)$ são as intensidades de luz espalhada nos instantes t_0 e $(t_0 + \tau)$, respectivamente. No tempo $t = t_0 = 0$, a intensidade de espalhamento é $I(0)$ e a função de correlação possui um valor máximo. Com o passar do tempo, a intensidade de espalhamento

em um tempo $(t_0 + \tau)$ estará cada vez menos correlacionada com a intensidade de espalhamento inicial, e a média dos produtos das intensidades, $G(\tau)$, tende a zero.

Para partículas esféricas e monodispersas, $G(t)$ decai exponencialmente num intervalo de tempo t ,

$$G(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B \quad \text{Equação 2.3}$$

onde A e B são constantes, e Γ é a constante de decaimento da curva exponencial gerada pela função de correlação. A constante Γ está relacionada com o coeficiente de difusão translacional das partículas D por,

$$\Gamma = Dq^2 \quad \text{Equação 2.4}$$

onde q é o vetor de onda da luz espalhada, que é dado por,

$$q = (4\pi n/\lambda_0) \text{sen}(\theta/2) \quad \text{Equação 2.5}$$

onde n é o índice de refração do líquido que dispersa as partículas, θ é o ângulo de detecção da luz espalhada e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente.

Para uma amostra que contenha uma mistura de partículas de diferentes tamanhos, a função de correlação é a soma das exponenciais de decaimento para cada população de partículas de um determinado tamanho:

$$G(\tau) \propto \sum a_j e^{-2Dq(d_j)\tau} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde a_j é a contribuição à intensidade total de luz espalhada, por uma fração de partículas de diâmetro d_j .

Os aparelhos de PCS são dotados de microprocessadores que executam uma análise matemática das funções de correlação, separando as contribuições devidas a cada tamanho de partícula. Esta análise é conhecida como *inversão*⁶⁸, e está baseada em um método de regressão não-linear do tipo mínimos-quadrados. O ajuste dos resultados experimentais é feito através da substituição de diferentes valores propostos para d_j , de modo a minimizar a função:

$$f = \sum_j \left[G(\tau_j) - A \sum a_j e^{-2Dq^2(d_j)\tau} \right]^2 \quad \text{Equação 2.7}$$

O software do aparelho (BI9kapi V 2.2 Brookhaven Inst. Corp.) encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos gerados pela função de autocorrelação, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ . Ao substituir Γ na Equação 2.4 é encontrado um valor para D . Finalmente, substituindo D na Equação 2.4 encontra-se o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas. O software do instrumento usado neste trabalho permite o ajuste de $G(\tau)$ dentro de dois modelos para a estatística de distribuição de tamanhos de partículas: uma distribuição log-normal e uma distribuição multi-modal.

Uma grande vantagem desta técnica sobre o espalhamento de luz estático é permitir a determinação da distribuição de tamanho das partículas, e não apenas um valor médio de tamanho. Uma outra vantagem importante é a possibilidade da obtenção de informações sobre a composição superficial das partículas, considerando que o método é sensível ao diâmetro hidrodinâmico efetivo, isto é o raio da partícula somado ao raio da camada de solvatação.

Em termos operacionais a utilização desta metodologia oferece muitas vantagens, pois dispensa a determinação da intensidade de luz espalhada em diferentes ângulos, e a necessidade de calibração e comparação com padrões ou curvas teóricas; os dados são fornecidos muito rapidamente, uma vez que o sinal do detetor é transferido em tempo real a um microprocessador.

2.2.1.2 Determinação do tamanho médio de partícula através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

O diâmetro médio das partículas dos látex PS-THS, PS/Aam e PS/HEMA foi também determinado através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), em um microscópio Carl Zeiss CEM 902, operando com voltagem de aceleração de elétrons de 80 kV. Essa técnica é frequentemente utilizada por permitir uma determinação visual da forma, tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas. A capacidade de observação visual proporciona também informações sobre: i) formação de pontes interpartículas e sinterização, ii) formação de agregados cristalinos e fractais, iii) partículas de morfologias anômalas, iv) frações de partículas menores que a média resultantes de nucleação secundária ou terminação prematura⁶⁹.

As amostras foram preparadas depositando uma gota da dispersão do látex (1%) sobre uma tela de cobre de 400 mesh (Ted Pella, Inc.) previamente coberta com um filme de parafina (nitrate de celulose) e carbono, e seca ao ar. Cada tela foi observada no microscópio eletrônico de transmissão, e vários campos contendo o maior número de partículas passíveis de medida foram fotografados. As imagens micrográficas foram registradas em filmes negativos Eastman-Kodak SO-163 de 3 1/4 x 4" (8,3 x 10,2 cm). O diâmetro médio das partículas foi obtido analisando-se micrografias digitalizadas contendo aproximadamente 700 partículas dos látex, com o auxílio de um software de processamento de imagens Image-Pro Plus v3.0 (Media Cybernetics). Esse software é capaz de contar objetos em uma imagem, e analisar as dimensões destes após a devida calibração. Para identificar as partículas individualizadas foi utilizado o filtro morfológico de segmentação de objetos denominado Watershed⁷⁰. Para a obtenção de uma distribuição de tamanho de partículas por microscopia eletrônica de transmissão que tenha significado estatístico, é necessário medir, no mínimo 3000 partículas⁷¹, embora tratando-se de látex esféricos e relativamente monodispersos, autores importantes meçam número de partículas bem menores, sendo comum a utilização de cerca de 150 partículas^{72,73}.

O diâmetro médio numérico das partículas foi determinado usando-se a seguinte expressão:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \sum f_i d_i \quad \text{Equação 2.8}$$

onde n_i é o número de partículas com diâmetro d_i , e f_i é a fração do número de partículas representada pelo diâmetro d_i .

O desvio padrão (σ) da distribuição de partículas foi calculado como:

$$\sigma = \left(\frac{\sum n_i (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} \right)^{1/2} = \left(\sum f_i (d_i - \bar{d})^2 \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2.9}$$

A dispersão do diâmetro em sistemas de látex poliméricos é frequentemente caracterizada pelo coeficiente de variação (CV), definido por⁷⁴:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{d}} \times 100\% \quad \text{Equação 2.10}$$

Um sistema é considerado monodisperso se o coeficiente de variação for menor que 10%⁷⁴.

2.2.2 Potencial zeta (ζ)

O potencial zeta (ζ) das partículas de látex foi determinado através da técnica de espalhamento de luz eletroforético, no aparelho ZetaPlus (Brookhaven Inst. Corp.), a um ângulo de detecção da luz espalhada fixo em 15°, na temperatura de 25 °C. As amostras foram analisadas em cubetas de acrílico, na forma de dispersão diluída em KCl 10⁻³M, com fração volumétrica inferior a 10⁻⁴ e utilizando eletrodos de ouro. Para efetuar a medida, dois eletrodos com placas paralelas são imersos na amostra. Em 10⁻³M de KCl a condutância do

meio é de aproximadamente 300 μS , sendo aplicado um campo elétrico em torno de 16 V/cm.

Partículas coloidais, que possuem cargas elétricas no seu interior ou na superfície, movimentam-se quando colocadas sob a ação de um campo elétrico E . Esse fenômeno é conhecido como eletroforese. O movimento das partículas em regime estacionário, tem uma velocidade V_s em direção ao eletrodo de carga oposta. Sob campo fraco, a velocidade das partículas é proporcional ao campo elétrico aplicado, e esta proporcionalidade é expressa por:

$$V_s = \mu_e E \quad \text{Equação 2.11}$$

onde μ_e é definido como sendo a mobilidade eletroforética das partículas.

Como o campo elétrico E é dado em unidades de volts/cm (V/cm), μ_e é a velocidade da partícula por unidade de campo elétrico, ($\mu\text{/s}$) / (V/cm).

O deslocamento na frequência (w_s) da luz espalhada por partículas movendo-se em um campo elétrico é dado pelo produto vetorial entre o vetor velocidade das partículas V_s e o vetor de onda da luz espalhada q , que formam entre si um ângulo ϕ .

$$w = q \cdot V_s = q V_s \cos \phi \quad \text{Equação 2.12}$$

Quando o campo elétrico é perpendicular ao feixe de radiação incidente, ϕ pode ser escrito como,

$$\phi = \frac{\theta}{2} \quad \text{Equação 2.13}$$

sendo θ o ângulo de detecção da luz espalhada pelas partículas.

O vetor de onda da luz espalhada q é expresso por $q = (4\pi n / \lambda_0) \text{sen}(\theta/2)$, conforme a Equação 2.5 do item 2.2.1.1.

Uma vez que $V_s = \mu_e E$, o valor de w_s pode ser dado como,

$$w_s = (4\pi n / \lambda_0) \text{sen}(\theta/2) \mu_e E \quad \text{Equação 2.14}$$

Levando em conta que o índice de refração da água (n) no final da região do vermelho do espectro visível é 1,332, que o laser do estado sólido utilizado no aparelho ZetaPlus possui $\lambda_0 = 0,633 \times 10^{-4}$ cm e que a luz espalhada é detectada em $\theta = 15^\circ$, obtém-se que,

$$w_s = 3,22 \mu_e E \quad (\text{rad} / \text{s}) \quad \text{Equação 2.15}$$

ou, expressando a frequência em Herz,

$$\nu_s = w_s / 2\pi = 0,513 \mu_e E \quad (\text{Hz}) \quad \text{Equação 2.16}$$

O produto $\mu_e E$ determina as condições favoráveis para efetuar a medida de potencial zeta pois, quando a mobilidade eletroforética é baixa, é necessário um valor alto de campo elétrico. Na prática, a mobilidade eletroforética máxima de partículas coloidais acarreta valores máximos do produto $\mu_e E$ em torno de 400 μs . Então, o máximo deslocamento de frequência ν_s é de aproximadamente 200 Hz. De fato, em baixos ângulos de detecção do espalhamento de luz, como $\theta = 15^\circ$, ν_s varia de 0 a ± 100 Hz. Esses deslocamentos de frequência do tipo Doppler devidos à mobilidade eletroforética das partículas são somados ou subtraídos do deslocamento de frequência do feixe de referência, que é modulado em 250 Hz através de um transdutor piezoelétrico. Se o deslocamento de frequência resultante é menor que 250 Hz, então a mobilidade eletroforética e o potencial zeta resultantes devem ser negativos. Semelhantemente, se o deslocamento de frequência é maior que 250 Hz, então μ_e e ζ deverão ser positivos.

O software utilizado pelo aparelho ZetaPlus (ZETAPW V 1.25, Brookhaven Inst. Corp.) calcula ζ a partir de μ_e usando o limite de Smoluchowski, dado pela equação,

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad \text{Equação 2.17}$$

ou a aproximação de Henry, dada pela equação,

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon \zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad \text{Equação 2.18}$$

onde ε e η são a permitividade e a viscosidade do meio de dispersão, e $f(\kappa a)$ é um fator de correção.

O fator de correção $f(\kappa a)$ é dependente da força iônica do meio e do tamanho das partículas, pois κ^{-1} corresponde ao inverso do comprimento de Debye, que é definido como a “espessura” da dupla camada elétrica, e a é o raio da partícula.

Esse fator de correção é introduzido quando a atmosfera iônica que rodeia as partículas causa uma diminuição significativa da mobilidade eletroforética, pois os contra-íons que rodeiam uma partícula tendem a se mover no sentido oposto ao das partículas, dentro do campo elétrico.

Na equação de Henry, em concentração 10^{-3} M de um eletrólito 1:1 tem-se que,

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{4,5}{(\kappa a)} + \frac{37,5}{(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3} \quad \text{Equação 2.19}$$

Dessa forma, quando $\kappa a \gg 1$ a equação de Henry se reduz à equação de Smoluchowski. Para valores de κa mais próximos de 1, $f(\kappa a)$ torna-se significativo e a equação de Henry deve ser usada.

Para uma solução aquosa de um eletrólito simétrico (1+:1-) a 25 °C, κ pode ser expresso como:

$$\kappa = 0,328 \times 10^{10} \left(\frac{c z^2}{\text{mol dm}^{-3}} \right)^{1/2} \text{ m}^{-1} \quad \text{Equação 2.20}$$

onde c é a concentração do eletrólito, e z é a valência do íon.

Para um eletrólito 1:1 a espessura da dupla camada será, portanto, de cerca de 1 nm, para uma solução de concentração $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, e de cerca de 10 nm para uma solução de concentração $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Nesse trabalho os valores de potencial zeta obtidos foram calculados a partir das mobilidades eletroforéticas segundo o modelo de Smoluchowski, porque os valores de κa eram de aproximadamente 15 a 20.

2.2.3 Densidade

2.2.3.1 Densidade média das partículas de látex

A densidade média das partículas de látex (não-dialisados) foi determinada por centrifugação isopícnica em gradientes de densidade⁷⁵⁻⁷⁶. Esta técnica permite a determinação da densidade de flutuação das partículas, o fracionamento e a verificação da heterogeneidade em látex^{15-17,19,20,22}. Os experimentos de sedimentação isopícnica foram realizados em uma centrífuga refrigerada Sorvall RC-3B, equipada com um rotor do tipo basculante H-6000 A, utilizando gradientes de densidade pré-formados de sacarose. Os gradientes foram preparados usando uma cela formadora de gradientes⁷⁷ de acrílico, com áreas da seção transversal iguais, conectada a uma bomba peristáltica Labconco Multistaltic 426-2000 (Figura 2.3).

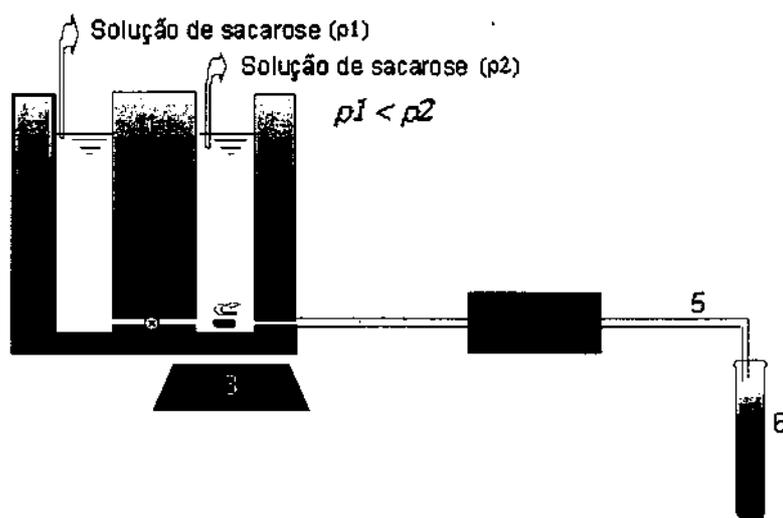


Figura 2.3 – Esquema do equipamento utilizado para a formação de gradientes lineares de densidade: 1) cela formadora de gradientes, 2) torneira reguladora, 3) agitador magnético, 4) bomba peristáltica, 5) tubo de tygon, 6) tubo de centrifugação.

Para a determinação das densidades foram aplicados volumes de 200 μL dos látex (1% p/p) no topo dos gradientes, com o auxílio de um pipetador automático, e levados à centrifugação a 3500 rpm e 25 $^{\circ}\text{C}$, até o alcance do equilíbrio isopícnico de sedimentação. Uma vez atingido o equilíbrio de sedimentação, após aproximadamente 48 horas, cada amostra é examinada em um densitômetro de luz espalhada (Figura 2.4), construído neste laboratório⁷⁸. O tubo de ensaio contendo a amostra no gradiente é varrido verticalmente, na velocidade de 0,20 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, por um feixe laser He-Ne e a luz espalhada é detectada a ângulo fixo. Quando o feixe atravessa uma região do tubo que contém somente o gradiente o espalhamento é pequeno, aumentando na região que contém a banda de látex. Assim é possível obter curvas de intensidade de luz espalhada em função da posição do material no tubo, que permitem obter valores de densidade de flutuação das partículas, desde que seja conhecida a relação entre a posição no gradiente e sua densidade⁷⁹.

A densidade de flutuação das partículas numa zona isopícnica é igual à densidade da zona, que pode ser medida em um picnômetro. Alternativamente, a densidade pode ser calculada a partir do índice de refração, que pode ser medido mais rapidamente e também requer menor volume de solução.

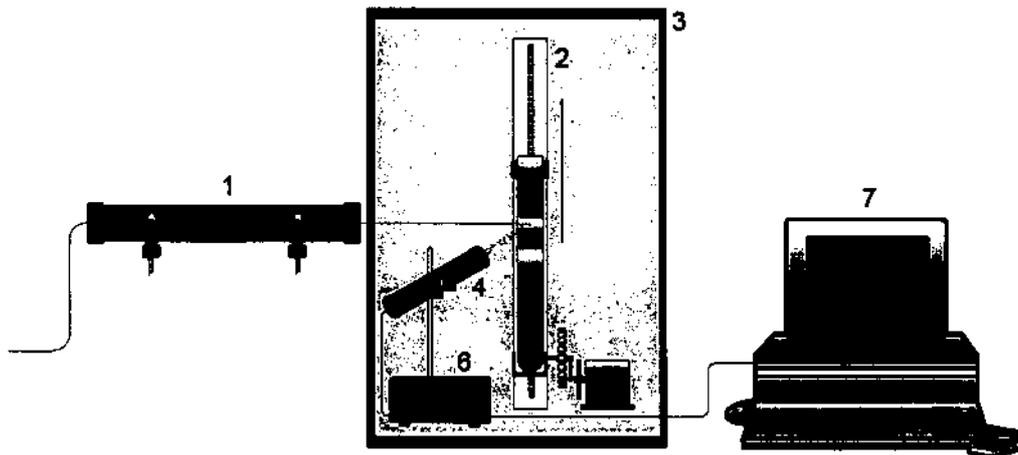


Figura 2.4 – Esquema do densitômetro de luz espalhada: 1) laser He-Ne, 2) elevador, 3) câmara à prova de luz, 4) detector de fotodiodo, 5) tubo contendo gradiente e látex, 6) amplificador, 7) microcomputador interfaceado do tipo IBM PC-AT.

A verificação da linearidade dos gradientes recém preparados foi feita através de medidas dos índices de refração, em um refratômetro de Abbé com precisão de 2×10^{-4} , de alíquotas correspondentes a diferentes posições no gradiente, na temperatura de 25°C e convertidos a valores de densidade. A conversão de valores de índice de refração para densidades é possível quando a densidade (ρ), e o índice de refração (η), das soluções formadoras de gradientes guardam uma relação unívoca, preferivelmente linear com a concentração. Neste caso, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\rho = a\eta - b \quad \text{Equação 2.21}$$

Para a sacarose a 25°C , nós encontramos que as constantes a e b valem 2,6660 e 2,5556 respectivamente.

2.2.4 Composição química

2.2.4.1 Espectroscopia no infravermelho (IR)

Espectros infravermelhos de filmes dos polímeros foram obtidos nos espectrofotômetros Perkin Elmer 1600 e Bomem MB Series 102. Os filmes foram preparados a partir de soluções dos polímeros (obtidos através da liofilização dos látex), em clorofórmio, com concentração de 20 mg.mL⁻¹, por evaporação do solvente sobre janela de KBr. Os filmes obtidos foram mantidos em dessecador até o momento da análise por infravermelho. A amostra de látex PS/AAm foi analisada na forma de pastilha, usando KBr como sólido dispersante. Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹, e armazenados digitalmente. O aparelho foi programado para fazer 32 aquisições na faixa espectral do infravermelho de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H (¹H-NMR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H (exceto da amostra PS/AAm) foram obtidos em um espectrômetro Varian Gemini 300, operando na frequência de 300,08 MHz para próton. O tempo de relaxação spin-rede (T₁) foi determinado para que as condições de obtenção dos espectros permitissem que as áreas relativas dos sinais de absorção fossem proporcionais ao número de prótons correspondentes. As amostras foram analisadas na forma de soluções dos polímeros em clorofórmio deuterado (CDCl₃), com concentração de 20 mg/mL à temperatura ambiente, e utilizando como padrão interno o tetrametil silano (TMS).

2.2.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C-NMR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C (exceto da amostra PS/AAm) foram obtidos no espectrômetro Bruker AC 300/P, operando na frequência de 75,46 MHz para carbono 13, na temperatura ambiente, e utilizando como padrão interno o tetrametil silano (TMS). O efeito nuclear Overhauser (NOE) foi suprimido através do uso da sequência INVGATE, e o tempo de relaxação spin-rede (T₁) foi determinado para que as condições de

obtenção dos espectros permitissem que as áreas relativas dos sinais de absorção fossem proporcionais ao número de carbonos correspondentes. As amostras foram analisadas na forma de soluções dos polímeros em clorofórmio deuterado (CDCl_3), com concentração de 40 mg.mL^{-1} para as amostras PS-LEV e PS-THS, e 50 mg.mL^{-1} para a amostra PS/HEMA, em sondas de 10 mm. À solução do polímero PS/HEMA foi adicionado aproximadamente 10 mg do reagente $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (acetil acetato de cromo), para facilitar a relaxação dos núcleos excitados pela radiofrequência. As condições utilizadas na obtenção dos espectros foram: tempo de aquisição de 0,8 s, intervalo entre pulsos de 4,0 s, ângulo de nutação de 90° , e largura da janela espectral de 20.000 Hz. Foram acumulados 11.852 espectros, perfazendo um tempo total de aquisição de aproximadamente 17 horas por espectro.

2.2.5 Massas molares médias

As curvas de distribuição de massa molar dos polímeros foram obtidas através de cromatografia de permeação em gel, usando um sistema modular Waters (bomba HPLC Waters 510, detector de índice de refração diferencial Waters 410, e colunas lineares Ultrastyrigel com diâmetro médio de poro de $7 \mu\text{m}$, e faixa de permeação de 2.000 a 4.000.000 Dalton), e tetraidrofurano (THF) como fase móvel, com vazão de 1 mL.min^{-1} . A temperatura da coluna e do detector foi fixada em 40°C . As amostras analisadas foram dissolvidas em THF, com concentração de 1 mg.mL^{-1} , e a solução foi filtrada através de membranas de acetato de celulose (Millipore), com diâmetro médio de poro de $0,45 \mu\text{m}$. A curva de calibração utilizada no cálculo das massas molares médias foi obtida usando padrões de poliestireno monodispersos (Tosoh Corporation). Os valores da massa molar numérica média (\overline{M}_n), massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e polidispersão P ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$), foram calculados a partir da curva de distribuição de massa molar usando o software Millennium Chromatography Manager V 2.15 (Waters Corporation.).

2.2.6 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea dos polímeros das diferentes amostras de látex foi obtida usando-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas de DSC das amostras de látex liofilizadas foram obtidas em um analisador térmico TA 2000 (TA Instruments). As amostras foram submetidas a um tratamento térmico inicial que consistiu em aquecê-las até 200 °C, por um período de 10 minutos, seguido de um resfriamento a 0°C. As velocidades de aquecimento e resfriamento foram de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. A uniformização da história térmica recente da amostra é importante para a comparação dos resultados de diferentes materiais. Isso justifica a importância de adotar um procedimento idêntico para todas as amostras. As massas das amostras analisadas situaram-se entre 5 e 7 mg.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polímeros foram determinadas tomando-se o valor da temperatura correspondente ao ponto situado na meia-altura entre duas linhas tangentes traçadas sobre as linhas de base antes e após a transição⁸⁰. Esse procedimento foi realizado usando o software do aparelho TA 2000 General Analysis Utility Program (TA Instruments).

2.2.7 Ordenamento das cadeias poliméricas

O ordenamento das cadeias poliméricas pertencentes aos diferentes látex foi analisado por espalhamento de raios-X. Foram obtidas curvas de espalhamento de raios-X das amostras de látex liofilizadas em um difratômetro Shimadzu XD-3A, utilizando as seguintes condições: corrente de 25 mA, fonte de Cobre K α $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, varredura (2θ) = 5 - 60°, registro 2°.min⁻¹. Não foram utilizadas correções para espalhamento incoerente e do ar. As curvas de espalhamento foram deconvoluídas com o auxílio do software SigmaPlot v. 3.02 (Jandel Scientific), e os valores obtidos (2θ correspondente aos máximos dos halos de espalhamento e sua largura à meia altura) utilizados na determinação da distância média entre as cadeias dos polímeros e suas dispersões.

2.3 Obtenção de sólidos por secagem dos látex

Os filmes de látex foram obtidos por secagem da dispersão recém preparada (não-dialisada e não diluída) em estufa, na temperatura de 60°C e atmosfera ambiente, por um período de 24 horas. As dispersões foram secas no interior de placas de Petri de vidro (Pyrex[®]), com diâmetros de 50 mm.

2.4 Caracterização da morfologia da superfície e da superfície de fratura dos sólidos poliméricos obtidos por secagem dos látex

As morfologias da superfície e de superfícies de fratura dos filmes de látex foram examinadas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em um microscópio JEOL T-300. Fragmentos dos filmes (com dimensões aproximadas de 10 mm de comprimento, 3 mm de largura e 1 mm de espessura) foram colocados em um porta amostras metálico revestido com uma fita adesiva condutora de carbono, e cobertos com uma fina camada de ouro (~5 Å), antes do exame no microscópio, usando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020.

Foram usadas tensões de aceleração no microscópio de 20 keV. As micrografias obtidas são imagens formadas por elétrons secundários.

A superfície do filme do látex PS/HEMA foi ainda examinada através de microscopia óptica, em um sistema formado por um microscópio óptico (Edmund Scientific), uma câmera de vídeo colorida CCD Sony C350, um monitor Sony Trinitron 13", e uma fonte de iluminação de fibra óptica (Cuda M I-150). O filme foi analisado diretamente sobre a placa de Petri, e as imagens digitais adquiridas e armazenadas em um microcomputador do tipo IBM PC-AT, com o auxílio de uma placa de vídeo padrão do tipo RTV.

2.5 Obtenção de isotermas de Langmuir de monocamadas dos látex PS/HEMA e PS-THS

Monocamadas dos látex PS/HEMA e PS-THS foram preparadas espalhando-se um volume apropriado da dispersão (1%) sobre a superfície de uma subfase formada por uma solução aquosa de glicerol de concentração 40% (v/v), em uma balança de Langmuir. Um período de 20 minutos foi aguardado para que a dispersão pudesse se espalhar completamente sobre a subfase. Nesse ponto, a área máxima inicial de aproximadamente 450 cm² foi diminuída por compressão até 100 cm², usando uma velocidade de 0,66 mm.s⁻¹. Os ensaios de compressão foram realizados na temperatura de 20°C. A variação da pressão superficial foi monitorada através da técnica da placa de Wilhelmy, usando um papel de filtro suspenso por uma microbalança (Cahn C32), interfaceada a um computador. Não foram observadas mudanças na pressão superficial durante a compressão da subfase isoladamente. A alíquota do látex PS/HEMA utilizada nesse experimento (tamanho médio de partícula de 420 ± 5 nm) foi obtida da fração inferior da dispersão decantada, como descrito no item 2.7.2.1. A montagem experimental da balança de Langmuir e os ensaios de compressão foram realizados pela professora Maria Elisabete Darbello Zaniquelli, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto SP.

2.6 Caracterização da morfologia e da distribuição de composição química das partículas do látex PS/HEMA

2.6.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia das partículas do látex PS/HEMA foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão, em um microscópio Carl Zeiss CEM 902. A metodologia de preparação da amostra e as condições de obtenção das micrografias estão descritas no item 2.2.1.2.

2.6.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia das partículas foi ainda examinada através de microscopia de força atômica, em um microscópio TopoMetrix Discoverer™ TMX 2010. As imagens micrográficas foram obtidas com o microscópio operando no modo de não-contato, usando uma sonda padrão de silício de baixa frequência (Topometrix SFM-Probes, Ref. 1660-00), com constante de mola nominal entre 45 a 62 N.m⁻¹, e um piezoelétrico com capacidade de varredura de 7 µm². A metodologia de preparação dos filmes analisados está descrita no item 2.3. Os fragmentos de filmes analisados possuíam dimensões aproximadas de 10 mm de comprimento, 3 mm de largura, e 1 mm de espessura.

No modo de operação de não-contato a sonda do microscópio de força atômica é forçada a oscilar sobre a superfície da amostra, em torno de 10 a 100 nm, na sua frequência natural de ressonância. Na medida em que a sonda aproxima-se da superfície da amostra as forças atrativas entre ambas alteram a amplitude de oscilação e a fase da sonda oscilante. Desse modo, uma imagem topográfica pode ser obtida através do registro das alterações na amplitude, bem como na fase da sonda que varre a amostra.

Devido a inexistência de contato entre a sonda e a amostra, a técnica de AFM denominada não-contato é ideal para o exame microscópico de superfícies de materiais biológicos, e materiais poliméricos com baixa temperatura de transição vítrea.

A microscopia de força atômica foi ainda empregada na caracterização da morfologia de um filme do látex PS/HEMA em função do tempo, exposto às condições ambientes do laboratório. O filme foi preparado como descrito no item 2.3, e acondicionado no interior de uma bandeja de poliestireno com tampa, utilizada para ensaios biológicos, com dimensões de 245 x 245 mm e 20 mm de altura (Cole-Parmer Cat. no. H-0192900), em contato com o ar, por um período de 2 anos. A umidade relativa média do ar nesse período registrada na UNICAMP foi de $77 \pm 7\%$ ⁸¹.

2.6.3 Determinação da distribuição de elementos químicos no látex PS/HEMA por Imagem Espectroscópica de Elétrons (ESI)

A distribuição elementar nas partículas do látex PS/HEMA foi analisada através da técnica de imagem espectroscópica de elétrons (ESI), usando um microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia do tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer no interior da coluna (EFTEM – Carl Zeiss CEM 902), e uma fenda de abertura que permite a seleção de energia dos elétrons que atravessam a amostra. O espectrômetro utiliza elétrons espalhados inelasticamente pela amostra na formação de imagens elementares específicas. Quando um feixe de elétrons atravessa a amostra analisada, parte dos elétrons incidentes interagem com os elétrons de diferentes elementos, provocando uma perda de energia característica. Um sistema de espelho eletrostático e prisma magnético deflete elétrons com diferentes energias em diferentes ângulos, possibilitando a seleção de elétrons com energia bem definida. Se apenas os elétrons elásticos são selecionados ($\Delta E = 0$ eV) uma imagem de transmissão com baixa aberração cromática é obtida (imagem elástica). Quando são selecionados elétrons monocromáticos espalhados inelasticamente, uma imagem espectroscópica de elétrons é obtida. Nessa imagem, o contraste é dependente das flutuações de concentração local de um elemento selecionado. Usando-se um procedimento padrão (item 2.6.3.3) são obtidas imagens nas quais as áreas claras correspondem a domínios ricos em um determinado elemento.

As partículas foram analisadas individualmente ou na forma de cortes ultrafinos. Cada caso apresenta vantagens. Partículas inteiras não são modificadas por agentes químicos diferentes, ou ainda pelas tensões aplicadas durante a embebição em resina e posterior cisalhamento na preparação de cortes. Por outro lado, cortes ultrafinos têm espessura uniforme. Isto elimina efeitos associados à variação da espessura do caminho dos elétrons, na medida em que eles atravessam partículas quase-esféricas.

2.6.3.1 Preparação da amostra de látex para o exame das partículas individuais por ESI

A metodologia de preparação da amostra contendo partículas inteiras do látex está descrita no item 2.2.1. Para certificar-se de que as partículas individuais não são excessivamente espessas, a amostra é primeiro observada usando elétrons com $\Delta E = 0$ eV, e então observada novamente usando elétrons com $\Delta E = 20-50$ eV. A inversão de contraste da imagem é sempre observada, mostrando que um número significativo de elétrons é transmitido através destas partículas⁸². Esta afirmação é entendida considerando que os elétrons incidentes com energia de 80 KeV apresentam um caminho livre médio superior a 160 nm para a ocorrência de espalhamento elástico, no interior das partículas de látex⁸³. Nesse caso, o caminho livre médio para a ocorrência do espalhamento inelástico é estimado com sendo da ordem de centenas de nanômetros, o que significa que as partículas examinadas nesta tese são suficientemente finas para um exame direto⁸⁴.

2.6.3.2 Obtenção de cortes ultrafinos das partículas de látex para o exame por ESI

Os cortes ultrafinos foram obtidos usando o seguinte procedimento: um pedaço de um filme seco de látex (obtido segundo procedimento descrito em 2.3), medindo aproximadamente $6 \times 0,5$ mm² foi embebido em uma resina Epon-Araldite Poly/Bed[®] 812 (Polysciences), usando um molde de borracha de silicona (cavidades de $5 \times 12 \times 4$ mm). A seguir a resina foi curada por 48 horas sob temperatura de 60°C, em atmosfera ambiente. As seções ultrafinas, com espessura aproximada de 80 nm, foram obtidas usando um ultramicrotomo Ultracut Leitz-Reichert-Jung FC4E, equipado com navalha de diamante (Drukker), operando na temperatura ambiente de 21 ± 3 °C. As seções obtidas foram colocadas diretamente sobre telas de cobre de 400 Mesh (Ted Pella, Inc.) e levadas a exame no microscópio.

2.6.3.3 Condições de obtenção das imagens elementares por ESI

Foram obtidas imagens elementares dos elementos relevantes encontrados no látex, usando elétrons monocromáticos correspondentes às excitações de elétrons das camadas K

do carbono, K do oxigênio, L do enxofre e L do potássio, com uma abertura da fenda seletora de energia de 15 eV. A fenda foi ajustada para permitir o fluxo de elétrons cuja energia difere da energia do feixe primário (80 KeV) por 278 ± 6 eV para C, 532 ± 6 eV para O, 165 ± 6 eV para S, e 292 ± 6 eV para K. As imagens foram adquiridas por uma câmera MTI-Dage SIT-66, e digitalizadas (512 x 480 pixels, 8 bits) através de um software de análise de imagens IBAS 2.00 (Kontron), executado em um computador do tipo IBM PC-AT. A câmera está conectada ao microcomputador através de uma saída serial RS-232. A técnica de três janelas foi utilizada para a subtração da contribuição da imagem de fundo (background), para cada mapa elementar⁸⁵. O procedimento utilizado consiste em colocar a amostra em foco com $\Delta E = 250$ eV, de modo que apenas os elétrons que perdem esta energia na interação com a amostra participam da formação da imagem. A seguir três imagens são obtidas para cada elemento: uma em alta energia (A), acima da borda de absorção do elemento; outra em energia inferior à da borda de absorção do elemento (B), e uma terceira, em um valor de energia ainda mais baixo (C). As duas imagens obtidas em energia inferior à borda de absorção do elemento (B e C) são utilizadas na obtenção da imagem de fundo (D). Finalmente, um mapa elementar é obtido pela subtração da imagem (D) a partir da imagem (A)⁸⁵.

2.6.3.4 *Análise das imagens elementares*

As imagens elementares obtidas por ESI foram analisadas com o auxílio do software de análise de imagens Image Tool v1.27 (disponível na Internet no endereço <http://www.ddsdx.uthscsa.edu>). O Image Tool permite a quantificação dos níveis de tonalidades de cinza presentes em uma imagem. Dessa forma é possível estimar a concentração local relativa de um determinado elemento em diferentes regiões da amostra, tomando-se os valores da intensidade de cada pixel na região analisada. Os valores de nível de tonalidade cinzenta permitem a elaboração de curvas de densidade óptica, em um software processador de gráficos. Essa é uma ferramenta auxiliar à análise e interpretação das imagens elementares. As curvas de densidade óptica, que correspondem a um gráfico da

intensidade do pixel em função da posição, variam de 0 (preto) a 255 (branco). Esta faixa deve-se ao formato de 8 bits da imagem.

2.6.4 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM)

A morfologia das partículas desse látex foi também analisada através de microscopia eletrônica de varredura, usando o microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL JSM-6340F, de ultra alta resolução (1,2 nm em 15 KeV).

Foram obtidas micrografias da superfície do filme PS/HEMA formadas por elétrons secundários, e elétrons retroespalhados (BEI) operando no modo de detecção sensível à composição. A metodologia de preparação do filme analisado está descrita no item 2.3. Os fragmentos de filmes analisados possuíam dimensões aproximadas de 10 mm de comprimento, 3 mm de largura e 1 mm de espessura. Os filmes analisados foram colocados em um porta amostras metálico coberto com uma fita adesiva condutora de carbono, e cobertos com uma fina camada de carbono no metalizador. Foi usada uma tensão de aceleração no microscópio de 15 keV.

O contraste em uma imagem de elétrons retroespalhados (BEI) pode ser devido a dois fatores: a variação da composição química da amostra de um ponto a outro, e a sua topografia. Para separar estes dois tipos de contribuição o JEOL JSM-6340F utiliza um detector formado por duas partes semicondutoras emparelhadas (Figura 2.5a), dispostos simetricamente em relação ao eixo óptico do microscópio. A soma dos sinais provenientes das duas partes do detector fornece uma imagem que é sensível à composição da amostra, enquanto que a subtração fornece uma imagem sensível a topografia (Figura 2.5b).

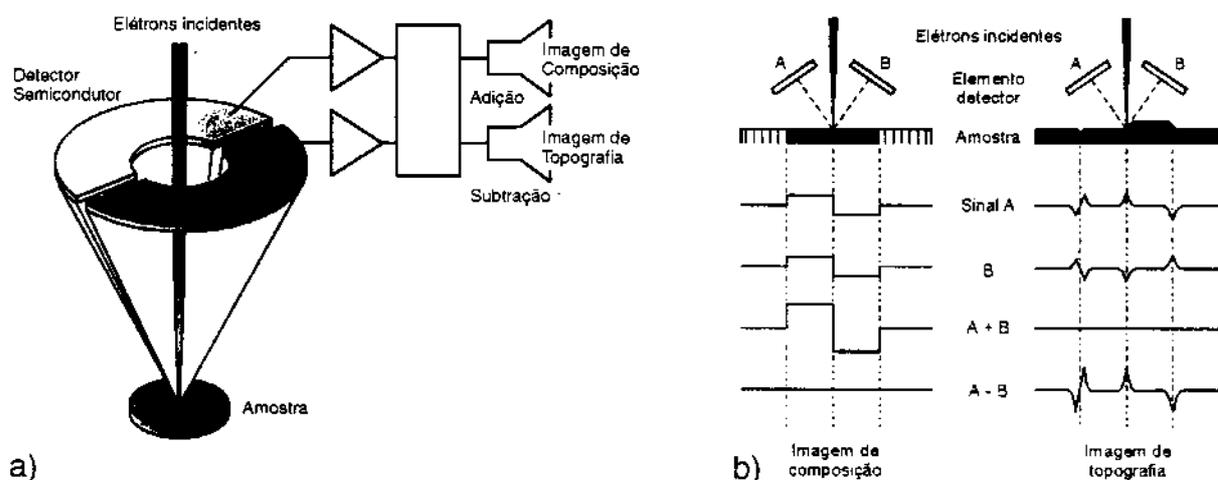


Figura 2.5 – a) Esquema do detector de elétrons retroespalhados (BEI) utilizado no microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL JSM-6340F; b) princípio de formação das imagens de composição e topográfica, utilizando elétrons retroespalhados.

2.7 Fracionamento e heterogeneidade do látex PS/HEMA

Logo após a síntese, aproximadamente 200 mL do látex PS/HEMA foram armazenados em um frasco de vidro com capacidade para 250 mL (diâmetro interno ~ 63 mm, altura ~ 115 mm). Após 5 meses em repouso neste recipiente o látex sedimentou, originando três regiões distintas: uma região homogênea intensamente opalescente, localizada na parte inferior do frasco, de aproximadamente 15 mm de altura; uma região homogênea translúcida com espessura de aproximadamente 33 mm, e uma porção sobrenadante de 2 mm de espessura. Foram então coletadas para análise três frações da amostra contida no recipiente: uma no fundo do frasco, correspondente à região opalescente; uma fração intermediária situada a aproximadamente 30 mm acima do fundo do frasco; e uma fração no sobrenadante da amostra, a aproximadamente 50 mm acima do fundo.

O tamanho médio de partícula, o potencial zeta, a morfologia e distribuição de elementos químicos, e a composição química das partículas contidas nas três frações (denominadas fração inferior, intermediária e sobrenadante) foram analisadas segundo

procedimentos descritos anteriormente (itens 2.2.1.1, 2.2.2, 2.6). Foram obtidos ainda filmes formados pelas partículas contidas em cada uma das três frações.

2.7.1 Composição química

A proporção entre as unidades metacrílicas e de estireno presente nos polímeros contidos nas partículas das diferentes frações foi analisada por espectroscopia no infravermelho, usando o espectrofotômetro Bomem MB Series 102. As amostras foram analisadas na forma de filmes sobre janela de KBr. Os filmes foram preparados por dissolução dos polímeros em clorofórmio, e posterior secagem por evaporação diretamente sobre a janela de KBr. O sólido polimérico foi obtido por secagem de alíquotas das diferentes frações no interior de um dessecador, na temperatura ambiente de $21 \pm 3^\circ\text{C}$.

Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} , e armazenados digitalmente. A razão entre a área de absorção em aproximadamente 1725 cm^{-1} , devida ao estiramento das ligações C=O, das unidades metacrílicas, e a área de absorção em aproximadamente 700 cm^{-1} , correspondente às deformações angulares fora do plano das ligações C-C do anel aromático das unidades de estireno, foi determinada usando o software BOMEM GRAMS 386 V 3.04 (Galactic Industries Corporation).

2.7.2 Obtenção de sólidos por secagem do látex PS/HEMA pertencente à diferentes frações

2.7.2.1 Obtenção de sólidos da fração inferior do látex PS/HEMA por secagem na temperatura ambiente

Foram obtidos filmes da fração inferior do látex PS/HEMA por secagem da dispersão à temperatura ambiente. Uma alíquota de 2 mL da dispersão contida na camada inferior foi retirada e diluída com água deionizada até um teor de sólidos de 1%. A dispersão diluída foi então colocada em uma placa de Petri de vidro (Pyrex®), com diâmetro de 50 mm, e seca em um dessecador, na temperatura ambiente de $21 \pm 3^\circ\text{C}$. Os filmes foram cobertos com uma fina camada de carbono, usando o metalizador BAL-TEC MED 020, antes do exame no microscópio eletrônico de varredura JEOL T-300. Os fragmentos de filmes analisados

possuíam dimensões aproximadas de 10 mm de comprimento, 3 mm de largura e 1 mm de espessura.

2.7.2.2 Obtenção de sólidos das frações sobrenadante e intermediária do látex PS/HEMA por secagem na temperatura ambiente

Os filmes obtidos das frações superior e intermediária do látex PS/HEMA foram preparados pela secagem de alíquotas de 200 μ L das respectivas frações, com teor de sólidos original, em dessecador, na temperatura ambiente de $21 \pm 3^\circ\text{C}$.

Os filmes foram formados diretamente sobre o porta amostras metálico do microscópio, previamente coberto com uma lâmina de vidro com espessura de 1 mm. A lâmina de vidro foi lavada por imersão em uma solução de potassa alcoólica, e enxaguada diversas vezes com água destilada. A adesão entre a lâmina de vidro e o porta amostra metálico foi realizada através de uma fita adesiva condutora, de carbono. Os filmes foram cobertos com uma fina camada de carbono, usando o metalizador BAL-TEC MED 020, antes do exame no microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL JSM-6340F.

Capítulo 3

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Caracterização dos látex e dos polímeros

3.1.1 Tamanho médio de partícula

O diâmetro médio de partícula, obtido por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e o desvio padrão e coeficiente de variação correspondentes, dos látex PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tamanho médio de partícula dos látex PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA.

Amostra	D / nm ¹	SD / nm ²	CV / % ³	D / nm	SD / nm	CV / %
	DLS			TEM		
PS-LEV	323	42	13	—	—	—
PS-THS	240	27	11	253	06	2
PS/AAm	384	54	14	363	14	4
PS/HEMA	354	61	17	319	56	18

1 - Diâmetro médio de partícula

2 - Desvio padrão da população

3 - Coeficiente de variação

O diâmetro médio de partícula das quatro amostras está situado dentro da faixa usual de tamanho de partículas de látex, e correspondem aproximadamente aos valores obtidos para esses mesmos látex, na literatura, com diferenças máximas de tamanho inferiores a 15%⁶⁴⁻⁶⁷.

O diâmetro médio de partícula dos látex PS-THS e PS/AAm, determinados por DLS e TEM, apresentam valores muito próximos, com variações inferiores a 6%. Já o látex PS/HEMA apresenta um valor de diâmetro médio de partícula significativamente superior (11%) quando determinado por DLS, em comparação ao valor obtido por TEM.

De um modo geral o diâmetro médio de partícula medido por DLS apresenta valores superiores, de até 20% do diâmetro, em comparação aos valores determinados por TEM, para uma mesma amostra⁸⁶. Essa diferença tem sido atribuída: i) ao intumescimento das partículas por monômero residual⁸⁷; ii) à contração de tamanho que alguns látex sofrem devido à interação com o feixe de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão, principalmente aqueles constituídos por polímeros com baixas temperaturas de transição vítrea⁸⁸; iii) à presença, na superfície das partículas, de cadeias poliméricas que se projetam em direção à fase aquosa devido a sua solubilidade ou forte solvatação pela água do meio de dispersão, denominadas “cabelos” (*hairs*), ocasionando um aumento do diâmetro hidrodinâmico efetivo da partícula⁸⁹.

No caso do látex PS/HEMA, a diferença no valor do diâmetro médio determinado por DLS em relação ao valor obtido por TEM é atribuída à presença, na superfície das partículas, de cadeias poliméricas altamente solvatadas pela água. Essas cadeias devem ser provavelmente mais ricas em monômero metacrílico, porém não podem ser observadas nas micrografias eletrônicas do látex seco, devido ao seu colapso sobre a superfície das partículas que ocorre durante a secagem. A presença de cadeias poliméricas ricas em monômero metacrílico na superfície das partículas do látex PS/HEMA foi confirmada através de resultados de imagem espectroscópica de elétrons (ESI).

Uma evidência adicional da solvatação das partículas desse látex é proporcionada pela comparação dos valores da densidade de flutuação das partículas, determinada por centrifugação zonal isopícnica (item 3.1.3), e o valor da densidade do polímero seco, determinada em um picnômetro de hélio (Micromeritics multivolume 1305). A densidade do polímero seco é de $1,144 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto a densidade de flutuação das partículas é igual a $1,079 \text{ g.cm}^{-3}$. A densidade obtida através da centrifugação isopícnica é menor que a densidade do polímero sólido porque a partícula migra até a posição de equilíbrio isopícnico arrastando uma camada de solvatação que depende de sua composição superficial e da força iônica do meio. Como a camada de solvatação tem uma densidade menor que o polímero, a unidade *polímero + camada de solvatação* terá densidade menor que o polímero⁷⁴.

A possibilidade de intumescimento por monômero residual pode ser descartada considerando o elevado grau de conversão alcançado na preparação do látex PS/HEMA (94%). A contração das partículas causada por exposição ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão também não justifica a diferença de diâmetro observada, pois o látex PS/HEMA é composto majoritariamente por poliestireno (item 3.1.4.2) um polímero de Tg elevada ($100 \text{ }^{\circ}\text{C}$), e reconhecidamente estável ao feixe de elétrons. Látex de poliestireno são amplamente utilizados como padrões para a calibração de microscópios eletrônicos de transmissão, por causa da uniformidade de tamanho e estabilidade.

Os quatro látex analisados apresentaram ainda uma dispersão de tamanho de partícula (expressa pelo coeficiente de variação) superior a 10%, quando analisados por espalhamento dinâmico de luz. Quando o tamanho de partícula é determinado por microscopia eletrônica de transmissão, os coeficientes de variação são todos inferiores a 10%, excetuando o látex PS/HEMA, que apresentou elevado coeficiente de variação em ambas as técnicas. Um látex é considerado monodisperso quando o coeficiente de variação é inferior a 10%⁷⁴. Sendo assim, os látex preparados nesse trabalho podem ser classificados como polidispersos ou

monodispersos, dependendo da técnica utilizada para a determinação do tamanho médio de partícula, exceto o látex PS/HEMA que apresenta-se sempre como polidisperso.

A diferença observada na dispersão do tamanho médio de partícula pode ser entendida considerando o tamanho da população analisada pelas duas técnicas (DLS e TEM). Em uma análise de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz são amostradas tipicamente cerca de 10^5 a 10^8 partículas, dependendo do tamanho médio das partículas e da concentração de sólidos na dispersão da amostra⁹⁰. Esse número é no mínimo duas ordens de grandeza superior ao número de partículas analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. Isso permite obter resultados de uma amostra com uma distribuição de tamanhos muito mais próxima da distribuição real de tamanho de partícula.

Uma outra possibilidade importante que deve ser considerada, especialmente no caso dos látex PS/AAm e PS/HEMA, é o intumescimento diferenciado das partículas pela água do meio de dispersão. Como o espalhamento dinâmico de luz é sensível ao volume hidrodinâmico efetivo das partículas, a solvatação diferenciada de uma população de partículas em uma amostra pode contribuir para o alargamento da distribuição de tamanhos (polidispersão) da amostra analisada.

A distribuição de tamanho das partículas de látex é controlada pela cinética de nucleação das partículas e pela ocorrência de nucleação em diferentes *loci* no sistema multifásico reacional. Distribuições de tamanho bastante uniformes (monodispersas) são obtidas depois de períodos muito curtos de nucleação, seguidos de longos períodos de crescimento das partículas, na ausência de coagulação^{74,91}. Distribuições de tamanho amplas (polidispersas) são obtidas através da extensão do tempo de nucleação, da ocorrência de nucleação em diferentes períodos, e de nucleação em diferentes *loci*⁹².

3.1.2 Potencial zeta (ζ)

O potencial zeta dos látex e o desvio padrão correspondente, obtidos por espalhamento de luz eletroforético, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Potencial zeta dos látex PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA, em KCl 10^{-3} M.

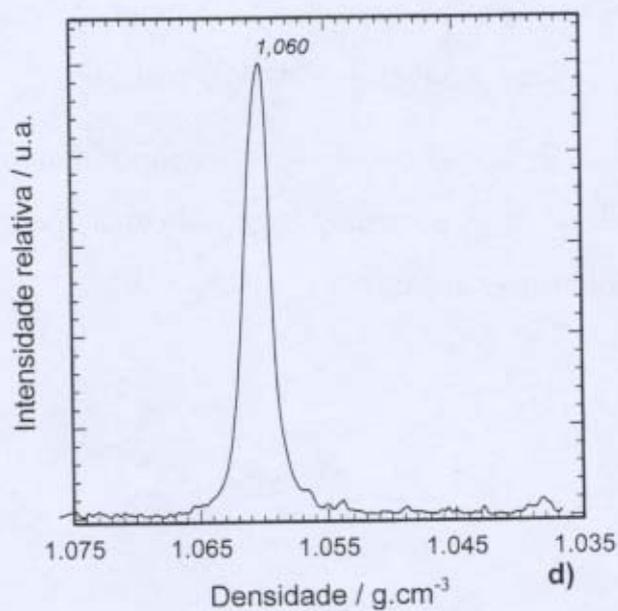
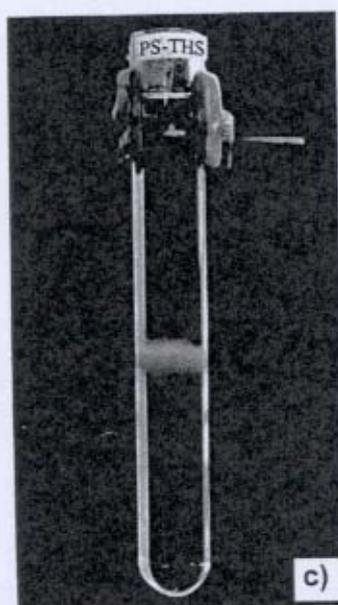
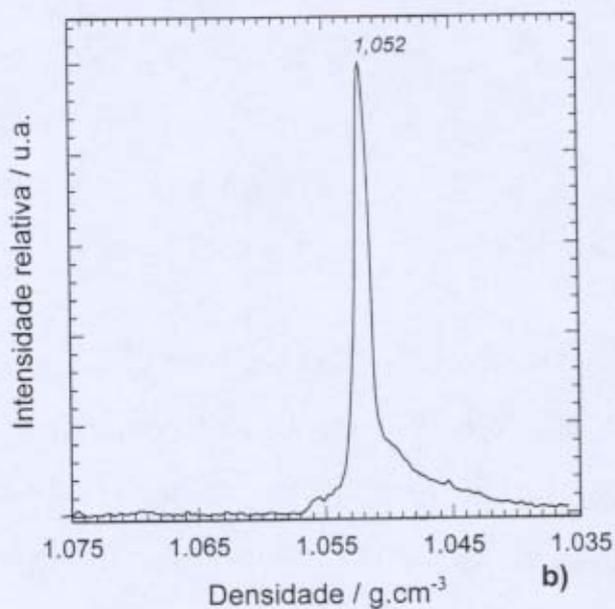
Amostra	ζ / mV	SD
PS-LEV	- 50,9	2,9
PS-THS	- 43,1	1,1
PS/AAm	- 26,5	1,4
PS/HEMA	- 44,7	1,3

Os valores médios dos potenciais ζ das amostras são todos negativos e consistentes com os valores encontrados na literatura para esses látex^{64,66,93,94}. O fator determinante da carga elétrica superficial das partículas de látex é a natureza e concentração do iniciador empregado, tal como constatado por Brouwer⁹⁵, bem como a presença de co-monômeros capazes de produzir espécies carregadas através da ionização de átomos pertencentes a funções características (ácidos, amidas...), ou a capacidade de retenção de contra-íons (p.ex. K^+ na camada superficial das partículas).

O desvio padrão do valor médio do potencial zeta nas quatro amostras de látex analisadas são pequenos, sugerindo uma distribuição de carga homogênea entre as partículas das amostras analisadas.

3.1.3 Densidade das partículas

A Figura 3.1 apresenta fotografias de tubos de ensaio contendo as amostras de látex que foram centrifugadas em gradientes de densidade de sacarose, até o alcance do equilíbrio isopícnico. Os perfis densitométricos correspondentes, que registram a variação da intensidade relativa de espalhamento da luz em função da posição ocupada pelo material no gradiente de densidade, também são apresentados na mesma figura.



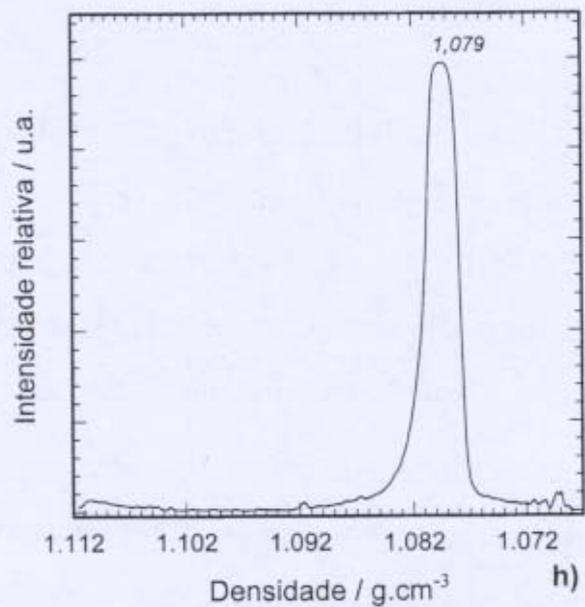
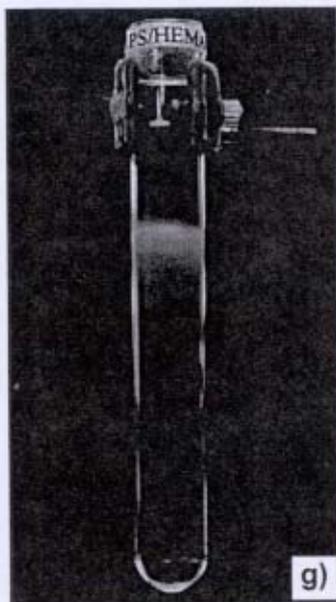
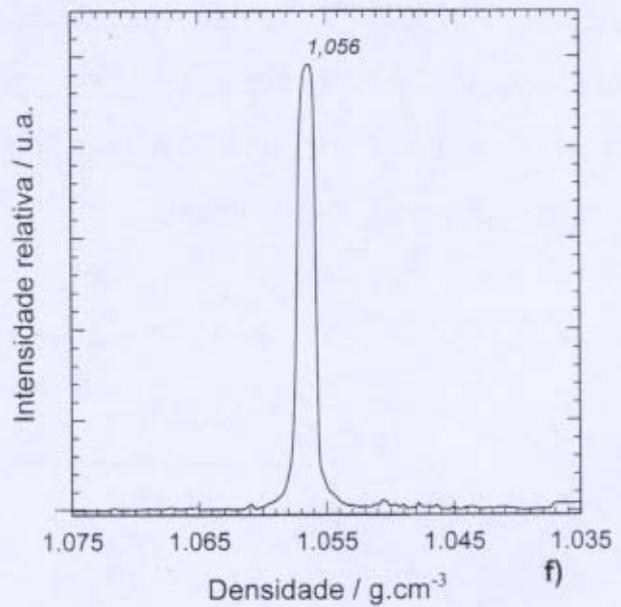
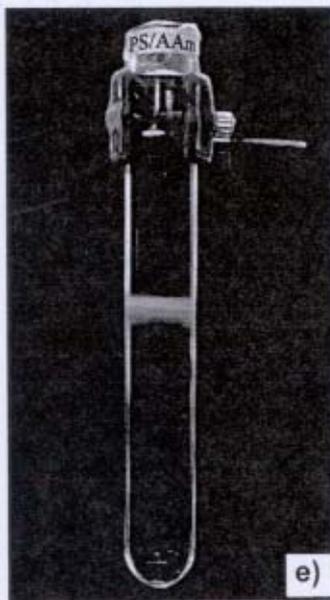


Figura 3.1 - Fotografias de amostras de látex no equilíbrio isopícnico de sedimentação, e os perfis de densitometria de luz espalhada correspondentes: a) e b) PS-LEV, c) e d) PS-THS, e) e f) PS/AAm, e g) e h) PS/HEMA.

As densidades de flutuação das partículas de látex, estão apresentadas na Tabela 3.3.

As densidades das partículas dos látex PS-LEV e PS-THS são muito próximas dos valores de densidade de flutuação de látex de poliestireno normalmente relatadas na

literatura ($\sim 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$)^{96,97}. Esse valor também é muito próximo das densidades de resinas sólidas de poliestireno atático ($1,04\text{-}1,065 \text{ g.cm}^{-3}$)⁹⁸. Esse resultado confirma a expectativa de baixa solvatação por água dos látex de poliestireno homopoliméricos, com e sem surfactante, preparados nesse trabalho.

Tabela 3.3 – Densidades de flutuação dos látex.

Amostra	Densidade / g.cm^{-3}
PS-LEV	1,052
PS-THS	1,060
PS/AAm	1,056
PS/HEMA	1,079

O látex PS-THS apresentou densidade um pouco superior ao PS-LEV. Esse resultado provavelmente está relacionado a presença no látex PS-LEV do surfactante não-iônico RENEX 300. A presença do surfactante na superfície (e também no interior⁶⁵) das partículas desse látex pode ser responsável pela formação de uma pequena camada de solvatação, com consequente redução da densidade de flutuação das partículas.

O látex PS/AAm apresentou uma densidade de flutuação muito próxima dos látex de poliestireno. Esse resultado pode ser uma evidência de que não ocorreu incorporação de acrilamida nesse látex, ou que, a incorporação de acrilamida na superfície das partículas foi responsável por uma grande solvatação do material, considerando que a densidade da poliacrilamida sólida é de $1,44 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁹⁹. Essa hipótese parece ser confirmada pelo resultado da espectroscopia no infravermelho do polímero PS/AAm, que indicou a incorporação de acrilamida nesse material (item 3.1.4.1).

O látex PS/HEMA apresentou um valor de densidade superior ao observado nos látex de poliestireno homopoliméricos. Esse resultado está provavelmente relacionado a

incorporação do co-monômero HEMA nesse látex, que será discutida em grande detalhe no item 3.4.3.

Não foram observadas grandes heterogeneidades de densidades de flutuação nas amostras analisadas, à exceção do látex PS-LEV.

A heterogeneidade de densidade das partículas de látex está relacionada à heterogeneidade de composição química, e à heterogeneidade da composição superficial das partículas^{14,19,22}.

No caso dos látex copoliméricos PS/AAm e PS/HEMA, a esperada heterogeneidade de composição química foi provavelmente encoberta pela solvatação das partículas, devido à presença dos co-monômeros hidrofílicos. Porém, é possível observar no perfil densitométrico do látex PS/HEMA uma suave assimetria da zona no equilíbrio isopícnico, e a presença de uma população de partículas pequena, porém detectável, com densidade de flutuação em $1,1104 \text{ g.cm}^{-3}$.

A maior heterogeneidade de densidade foi observada no látex PS-LEV. Como esse látex é formado exclusivamente por poliestireno, a variação de densidade observada provavelmente está relacionada à distribuição não uniforme do surfactante não-iônico RENEX 300 nas partículas, levando a diferentes graus de solvatação. A distribuição não uniforme do surfactante pode ser explicada considerando que as partículas desse látex podem ser nucleadas em dois distintos *loci*: i) na fase aquosa contínua (nucleação homogênea), ii) e no interior de micelas do surfactante contendo monômero solubilizado (nucleação micelar).

A centrifugação zonal isopícnica em gradientes de densidade permitiu observar heterogeneidade de composição química nos látex PS-LEV e PS/HEMA. No caso do látex PS/AAm foi observada uma distribuição de densidade de flutuação das partículas bastante estreita, contrariando a expectativa para um material copolimérico, formado pela adição simultânea dos monômeros.

3.1.4 Composição química

3.1.4.1 Espectroscopia no infravermelho (IR)

Os espectros infravermelhos das amostras de látex estão apresentados na Figura 3.2. Os espectros infravermelhos dos látex PS-LEV e PS-THS apresentam todos os sinais característicos de poliestireno, notadamente as absorções em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 760\text{ cm}^{-1}$, características de deformação angular fora do plano das ligações C-C e C-H do anel aromático pertencente as unidades monoméricas de estireno¹⁰⁰.

O espectro infravermelho do poliestireno pode ser representado, com boa aproximação, como o resultado da superposição das absorções características da cadeia polivinílica e dos grupos fenila. Das absorções devidas à cadeia polivinílica, somente os sinais correspondentes aos estiramentos ($\nu_{\text{as}}\text{-CH}_2$) em 2930 cm^{-1} , e ($\nu_{\text{s}}\text{-CH}_2$) em 2840 cm^{-1} podem ser identificados.

O espectro IR do látex PS/AAm apresentou, adicionalmente aos sinais de poliestireno, bandas de absorção em ~ 3350 e $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-NH}_2$), ~ 1665 ($\nu\text{-C=O}$) e ~ 1615 ($\delta\text{-NH}_2$), que são características de poliamidas secundárias¹⁰¹, e confirmam a incorporação do monômero acrilamida nas partículas desse látex.

O espectro IR do látex PS/HEMA apresentou, adicionalmente aos sinais de poliestireno, bandas de absorção em $\sim 3439\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-OH}$), $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-C=O}$), ~ 1073 (vibração das ligações C-C da cadeia principal do polímero), e ~ 1028 ($\nu\text{-CO}$, de álcool primário) que são características de poli(metacrilato de 2-hidroxieta)l¹⁰², e confirmam a incorporação do monômero HEMA nas partículas desse látex.

Os espectros dos látex copoliméricos PS/AAm e PS/HEMA podem ser interpretados praticamente como uma sobreposição dos espectros dos homopolímeros correspondentes. Embora esses látex copoliméricos tenham sido obtidos mediante a adição simultânea dos monômeros, a ocorrência de domínios homopoliméricos é esperada pois os monômeros diferem muito em solubilidade no meio aquoso.

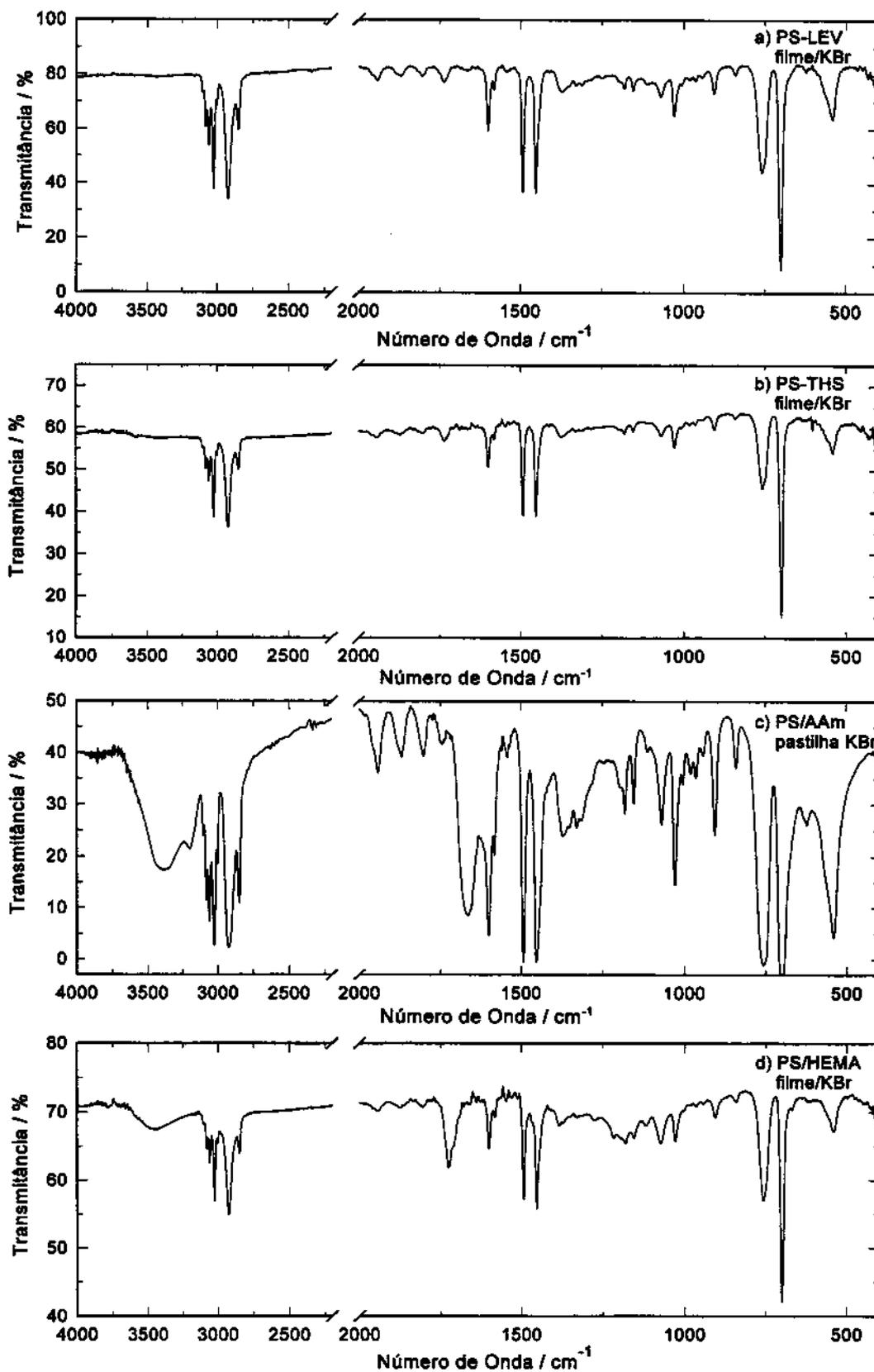


Figura 3.2 - Espectros infravermelhos dos látex: a) PS-LEV, b) PS-THS, c) PS/AAm e d) PS/HEMA.

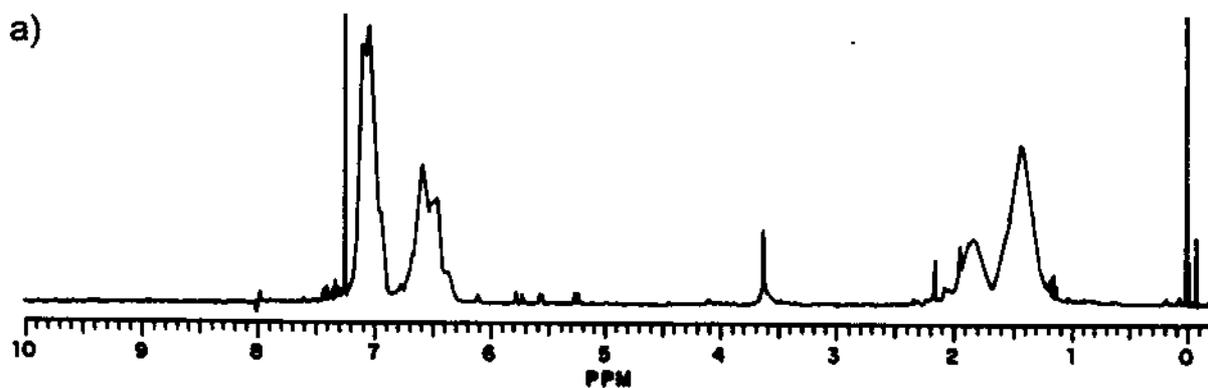
3.1.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H ($^1\text{H-NMR}$)

Os espectros de $^1\text{H-NMR}$ dos látex PS/LEV, PS-THS e PS/HEMA estão apresentados na Figura 3.3.

Os espectros de $^1\text{H-NMR}$ dos látex PS-THS e PS-LEV apresentaram os sinais de absorção característicos de poliestireno. Os prótons metilênicos ligados ao carbono β , e o próton ligado ao carbono α , ambos pertencentes à cadeia principal de poliestireno, apresentaram absorções na forma de singletos largos centrados em 1,43 ppm e 1,85 ppm, respectivamente. Os prótons aromáticos pertencentes à unidade de estireno são responsáveis por dois sinais bem resolvidos. A proporção entre as áreas destes picos é de aproximadamente 3:2. O multipletto centrado em $\sim 7,04-7,24$ ppm é devido a absorção dos prótons *meta* e *para*, enquanto o multipletto centrado em $\sim 6,57-6,47$ ppm é devido aos prótons *orto*.

Foram ainda observados nessas duas amostras sinais em 5,2 e 5,7 ppm, referentes às absorções dos prótons metilênicos do monômero estireno utilizado na síntese.

O espectro do látex PS-LEV apresentou ainda um pico fino em 3,63 ppm, devido à absorção dos prótons oximetilênicos do surfactante RENEX 300. Embora tenha sido empregada na síntese uma quantidade pequena deste surfactante, existem cento e vinte prótons oximetilênicos por molécula¹⁰³. Esse resultado confirma a incorporação do surfactante nas partículas desse látex, e revela também que mesmo após a diálise uma quantidade considerável de surfactante permanece associado às partículas desse látex.



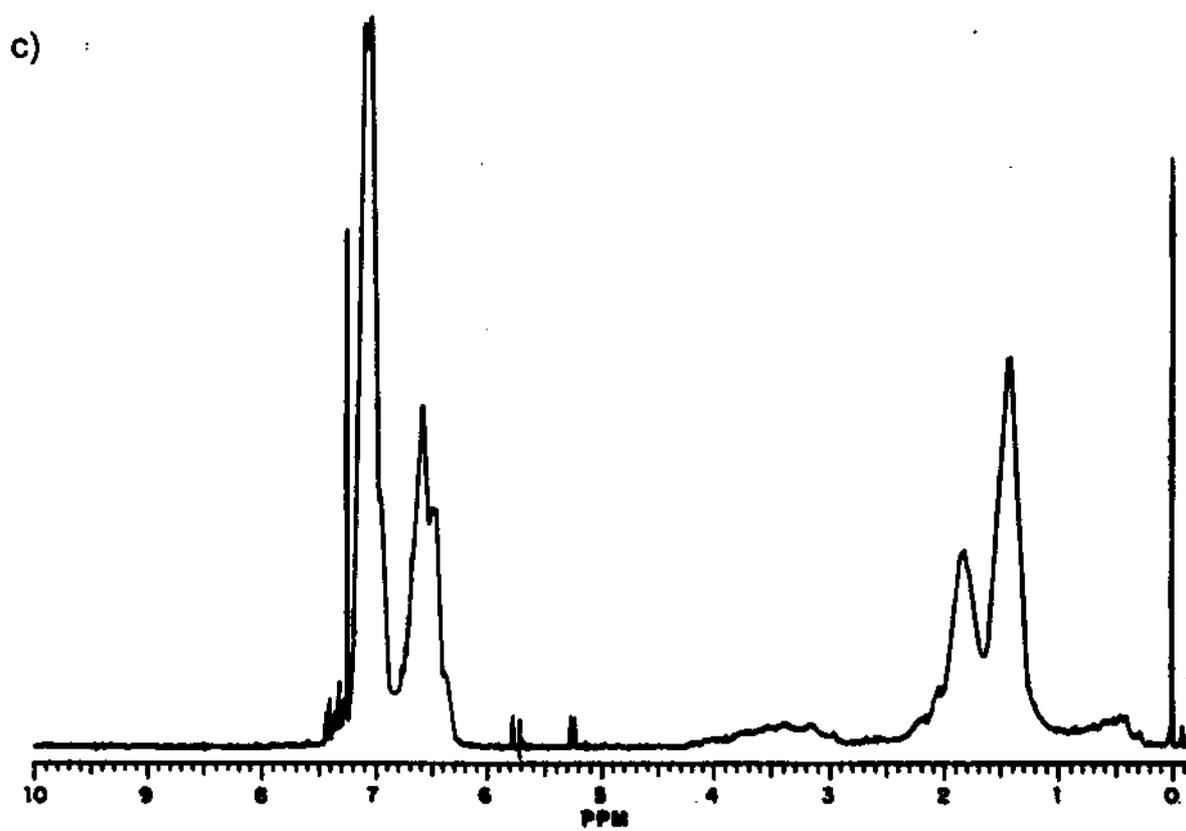
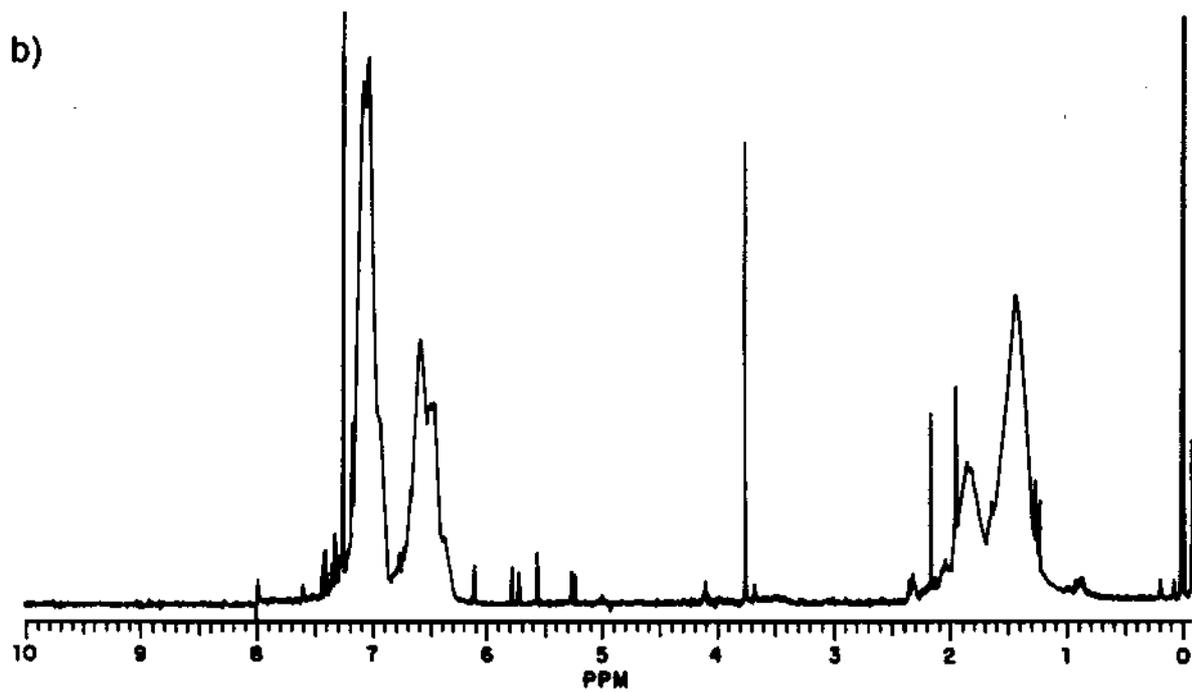


Figura 3.3 - Espectros de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-NMR}$) dos látex: a) PS-LEV, b) PS-THS e c) PS/HEMA.

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ do látex PS/HEMA apresentou todas as absorções características do poliestireno homopolimérico. Notadamente, as absorções devidas aos prótons fenílicos são bem resolvidas, e semelhantes às encontradas nos homopolímeros PS-THS e PS-LEV. Este resultado indica a existência de longas sequências de unidades de estireno neste copolímero¹⁰⁴.

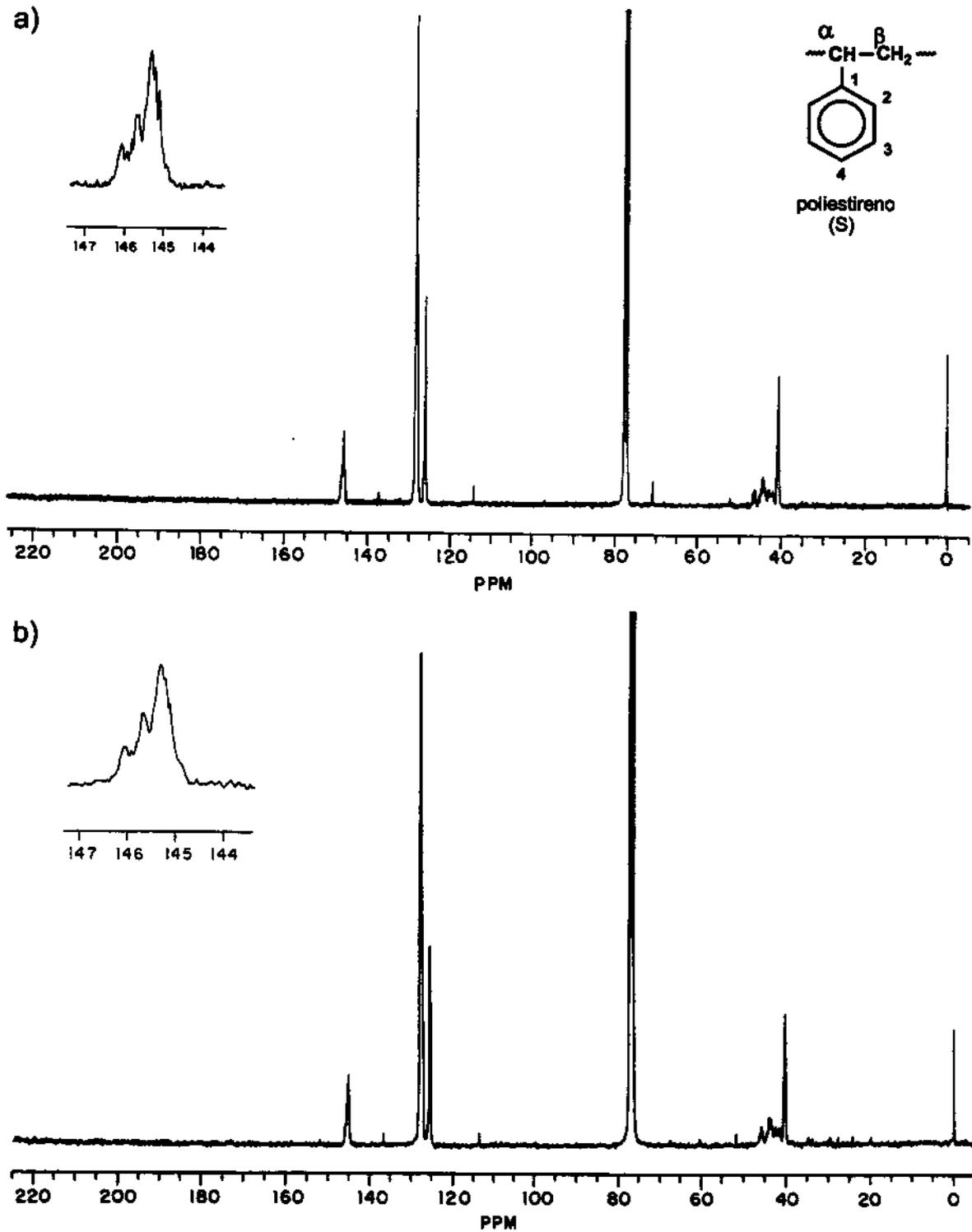
Adicionalmente aos sinais de poliestireno, foram observadas absorções devidas às unidades de HEMA. Os prótons metílicos são responsáveis pelo pico largo centrado em 0,47 ppm. Os prótons oximetilênicos são responsáveis pelo multiplete largo e pouco resolvido entre 2,95 e 4,1 ppm, enquanto que os sinais relativos ao poli-HEMA homopolimérico (CH_2OH 3,6 ppm e OCH_2 3,9) são bem resolvidos^{105,106}. No caso do látex PS/HEMA, o alargamento dos sinais dos prótons oximetilênicos provavelmente é devido à incorporação aleatória de uma parte do monômero HEMA nas cadeias poliméricas durante a copolimerização com estireno. Entretanto, isto não exclui a possibilidade de haver cadeias homopoliméricas de poli-HEMA.

O sinal dos prótons metilênicos ligados ao carbono β da cadeia principal de HEMA (~1,8 ppm) é sobreposto pela absorção do próton ligado ao carbono α do estireno, e por isso não pode ser observado. Da mesma forma, o sinal do próton da hidroxila, que é responsável por uma absorção em 4,8 ppm no poli-HEMA (em solução de dimetil sulfóxido), provavelmente é deslocado para uma região de campo mais alto, sendo sobreposto pelos sinais de absorção dos prótons oximetilênicos. Esse deslocamento pode ser causado por interações intra e intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio.

O espectro $^1\text{H-NMR}$ do látex PS/HEMA permitiu ainda a determinação de sua composição química. Essa informação é obtida através da razão entre as áreas dos sinais de absorção dos prótons fenílicos (7,4-6,4 ppm) e os demais prótons (5-0 ppm). A fração molar percentual do monômero HEMA encontrada nesse látex é de 11%. Esse resultado revela que no látex PS/HEMA a fração de monômero metacrílico que é incorporada nas cadeias poliméricas é ligeiramente maior do que a empregada na reação (10%).

3.1.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR)

Os espectros de ^{13}C -NMR dos polímeros PS/LEV, PS-THS e PS/HEMA estão apresentados na Figura 3.4.



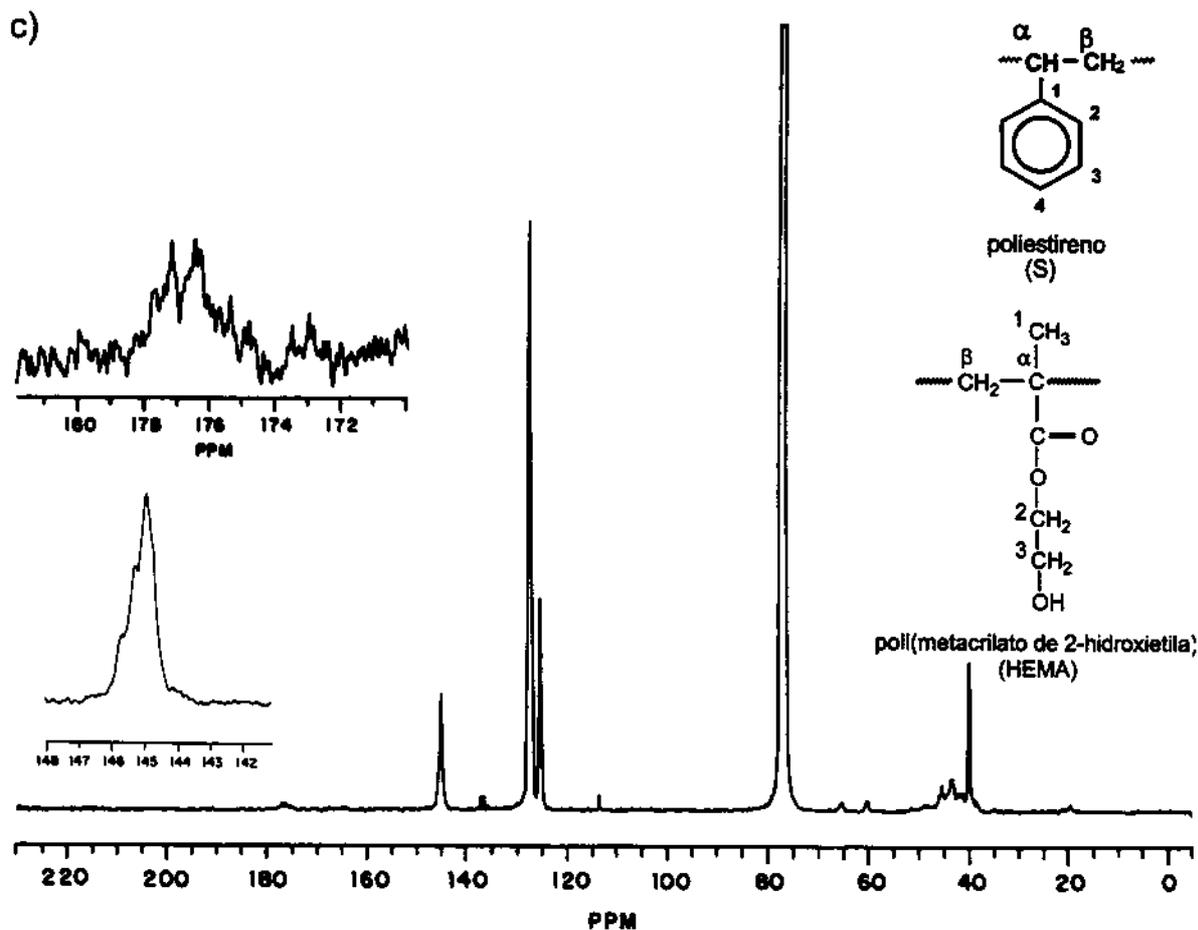


Figura 3.4 - Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C -NMR) dos látex: a) PS-LEV, b) PS-THS e c) PS/HEMA.

Os espectros de ^{13}C -NMR dos látex PS-LEV e PS-THS apresentaram os sinais de absorção característicos de poliestireno. O carbono α da cadeia polivinílica apresenta uma absorção na forma de um singlete em 40,38 ppm, nas duas amostras. O carbono β da cadeia polivinílica apresenta uma absorção na forma de um multiplete largo, não resolvido, entre 41 e 47 ppm, nas duas amostras. O desdobramento dessa absorção em vários picos sobrepostos é devido à sensibilidade exibida por esse carbono a diferentes sequências configuracionais no polímero¹⁰⁷. O aspecto desse multiplete nas duas amostras de PS homopoliméricos é bastante semelhante.

O carbono fenílico C1 apresenta uma absorção na forma de um multipletto largo não resolvido entre 145 e 146 ppm, nas duas amostras¹⁰⁷. Essa absorção é apresentada em maior detalhe na Figura 3.4.

Os carbonos fenílicos C2 e C3 apresentam absorções na forma de dois multipletos largos, não resolvidos, entre 127 e 129 ppm, nas duas amostras. Já o carbono fenílico C4 apresenta uma absorção na forma de um multipletto largo, não resolvido, centrado em torno de 126 ppm, nas duas amostras¹⁰⁷.

A absorção do carbono C1, assim como a absorção do carbono β da cadeia principal, são particularmente sensíveis a taticidade, podendo dividirem-se em vários picos, como resultado da presença de diferentes sequências configuracionais^{108,109}. O multipletto complexo não resolvido é então o resultado de um grande número de deslocamentos químicos muito próximos não resolvidos.

O padrão da absorção do carbono fenílico C1, observado nas duas amostras, é característico de poliestireno atático. A absorção do carbono fenílico C1 no poliestireno isotático ocorre na forma de um pico único em 146,24 ppm, correspondente a uma configuração pentádica *mmmm*. O poliestireno sindiotático também mostra um pico único para essa absorção em 145,13 ppm, correspondente a uma pêntrade *rrrr* ou a uma tríade *rr*¹¹⁰.

A atribuição das várias absorções do carbono fenílico C1 no poliestireno atático, correspondentes as suas diferentes sequências configuracionais, é extremamente difícil, desde que estas podem exibir resolução a nível de hexas, apresentando então 20 combinações distinguíveis, e mesmo a nível de héptades, apresentando então 36 combinações distinguíveis. Isto significa que se fôssemos propor uma atribuição detalhada para estas absorções nós deveríamos identificar pelo menos dez picos distintos, e realizar uma deconvolução para estes sinais.

Neste trabalho nós consideramos satisfatória a informação de que o poliestireno homopolimérico é atático. Essa afirmação é baseada na forma apresentada pelo multipletto

correspondente às absorções do carbono fenílico C1¹⁰⁷. Este comportamento era esperado, uma vez que a polimerização estereoespecífica (isotática ou sindiotática) só ocorre em outros tipos de polimerização e com o uso de catalisadores especiais¹¹⁰.

A exemplo da ¹H-NMR, é observado no espectro de ¹³C-NMR do látex PS/LEV uma absorção fina em 70,44 ppm, atribuída ao carbono oximetilênico do surfactante RENEX 300.

O espectro de ¹³C-NMR do látex PS/HEMA apresentou todas as absorções características de poliestireno homopolimérico relatadas anteriormente. Não foram observadas variações da posição do deslocamento químico, e nem da forma dos picos, das absorções referentes aos carbonos das unidades de estireno que são insensíveis à taticidade. Porém, as absorções dos carbonos β da cadeia polivinílica, e do carbono fenílico C1, que são sensíveis à taticidade, apresentaram variações significativas.

A absorção correspondente ao carbono β apresentou um alargamento, estendendo-se nessa amostra entre 41 e 50 ppm, com diminuição da multiplicidade do sinal. Esse resultado parece estar relacionado à sobreposição desse sinal com as absorções devidas ao carbono α das unidades de HEMA. O carbono α em um homopolímero de HEMA atático, dissolvido em piridina, apresenta uma absorção na forma de um tripleto entre 45 e 47 ppm¹¹¹. O desdobramento dessa absorção em um tripleto é devido à sensibilidade desse carbono às sequências configuracionais, com resolução ao nível de tríades¹¹¹.

Adicionalmente aos sinais de PS, foram observadas absorções devidas às unidades de HEMA. O carbono metílico C1, que é sensível à taticidade, apresentou uma absorção na forma de um multiplete largo, pouco intenso, e não resolvido, entre 18 e 21 ppm. No PHEMA a absorção correspondente a esse carbono é desdobrada em um tripleto, entre 16 e 22 ppm, devido à sequências configuracionais, com resolução ao nível de tríades¹¹¹.

A absorção do carbono α da cadeia principal já foi comentada anteriormente. No látex PS/HEMA a absorção correspondente a esse carbono não pode ser distinguida devido à sobreposição com a absorção referente ao carbono β das unidades de estireno.

Não foi possível observar a absorção referente ao carbono β das unidades de HEMA. Essa absorção no PHEMA homopolimérico é sensível à taticidade, ocorrendo na forma de um multipletto largo e não resolvido entre 51 e 55 ppm^{III}.

Os carbonos oximetilênicos apresentaram absorções na forma de multipletos pouco intensos e não resolvidos em 60,5 ppm, correspondente ao carbono C3 ($\text{C}\text{H}_2\text{OH}$), e 65,5 ppm, correspondente ao carbono C2 ($\text{O}\text{C}\text{H}_2$). As absorções dos carbonos oximetilênicos no PHEMA homopolimérico ocorreram na forma de singletos intensos, com posições de deslocamento químico bastante próximas às verificadas para o látex PS/HEMA, não demonstrando porém sensibilidade à taticidade^{III}. Nesse caso, o desdobramento desses sinais no látex PS/HEMA é uma forte evidência da existência de deslocamentos químicos muito próximos e não resolvidos. A origem desse desdobramento não está relacionada a diferentes sequências configuracionais, mas sim à proximidade entre diferentes unidades monoméricas. Esta proximidade resulta da incorporação aleatória dos monômeros nas cadeias deste copolímero durante a síntese.

O carbono carbonílico apresentou uma absorção na forma de um multipletto largo, pouco intenso, e com grande multiplicidade, entre 172 e 180 ppm. No PHEMA homopolimérico, essa absorção ocorre em uma faixa de deslocamento químico mais estreita, entre 176 e 180 ppm, e com uma resolução melhor do multipletto, demonstrando sensibilidade ao nível de pentades.

Nas três amostras foi observado um tripleto em 77 ppm, bem resolvido, atribuído ao clorofórmio deuterado utilizado como solvente.

A espectroscopia de ^1H - e ^{13}C -NMR proporcionou uma análise detalhada da estrutura dos polímeros que compõe os diferentes látex. No caso dos látex PS-LEV e PS-THS foi

observado que os homopolímeros de PS apresentam uma estrutura configuracional muito semelhante nas duas amostras, sendo caracteristicamente atáticos, com predominância de sequências sindiotáticas.

No caso do látex PS/HEMA as evidências espectroscópicas são compatíveis com um copolímero do tipo estatístico. Porém, o padrão espectroscópico observado por ^1H - e ^{13}C -NMR não exclui a possibilidade de haver cadeias homopoliméricas de poli-HEMA, em coexistência com as cadeias copoliméricas do tipo estatísticas.

3.1.5 Massas molares médias

A massa molar numérica média (\overline{M}_n), massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e polidispersão P ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), dos polímeros constituintes dos látex PS-LEV, PS-THS, e PS/HEMA, estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Massa molar numérica média (\overline{M}_n), massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), dos polímeros PS-LEV, PS-THS, e PS/HEMA.

Amostra	M_n g.mol ⁻¹	M_w g.mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PS-LEV	47.000	205.000	4,4
PS-THS	15.000	62.000	4,1
PS/HEMA	103.000	740.000	7,2

As massas molares dos polímeros PS/LEV e PS-THS são inferiores às massas molares normalmente obtidas em polimerizações em emulsão, que são tipicamente da ordem de 10^5 - 10^6 g.mol⁻¹ ¹¹².

A massa molar média e a distribuição de massa molar de um polímero são determinadas pelos eventos responsáveis pela terminação da propagação das cadeias poliméricas. No caso das reações do tipo radicalar, envolvidas no processo de polimerização em emulsão, existem dois processos responsáveis pela terminação: i) terminação bimolecular, ii) transferência de cadeia.

No caso particular da polimerização de estireno em emulsão, o evento de terminação bimolecular parece predominar sobre os processos de transferência de cadeia ¹¹². Assim, cadeias de poliestireno em crescimento contendo radicais livres devem ser quase que exclusivamente terminadas por recombinação, o que explica a baixa energia de ativação envolvida no processo de terminação, de 2 kJ.mol⁻¹ ¹¹³. Como consequência, a constante de

terminação de cadeias de estireno é elevada, de 100×10^{-7} litros $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, que é aproximadamente dez vezes superior à constante de terminação do metacrilato de metila e do acetato de vinila¹¹³.

O látex PS-LEV apresentou massa molar superior à do látex PS-THS. Esse resultado pode ser explicado considerando dois fatores: i) a maior concentração de estireno empregada na síntese do látex PS-LEV, e ii) o uso de surfactante na preparação desse látex.

Em polimerizações do tipo radicalar a massa molar numérico média é diretamente proporcional ao quadrado da concentração de monômero¹¹⁴. A presença de surfactante no processo de síntese contribui para a obtenção de polímeros com massas molares mais elevadas, em relação às polimerizações em emulsão livres de surfactante. O mecanismo está relacionado à nucleação de um número maior de partículas no início do processo de síntese, o que proporciona um número maior de sítios de polimerização, contribuindo para o decréscimo dos eventos responsáveis pela terminação das cadeias poliméricas. Isto é possível nesse caso, porque os radicais poliméricos em crescimento podem coexistir proximamente, porém em partículas separadas, levando a uma diminuição das frequências de colisões e consequentes terminações.

No caso do látex PS/HEMA, os valores elevados das massas molares médias, em comparação aos látex homopoliméricos de poliestireno, parece estar relacionado à presença do co-monômero metacrilato de 2-hidroxieta. A presença desse co-monômero hidrofílico deve ter contribuído para a modificação dos eventos mecanísticos e cinéticos do processo de polimerização, levando à formação de polímeros com massas molares mais elevadas.

Dois outros fatores também podem ter concorrido para esse resultado: a presença do inibidor hidroquinona monometil éter (300 ppm) no co-monômero metacrilato de 2-hidroxieta, e a presença, na superfície das partículas em formação, de uma camada rica em polímero bastante solvatada pela água do meio de dispersão. Nesse caso, o polímero atuaria

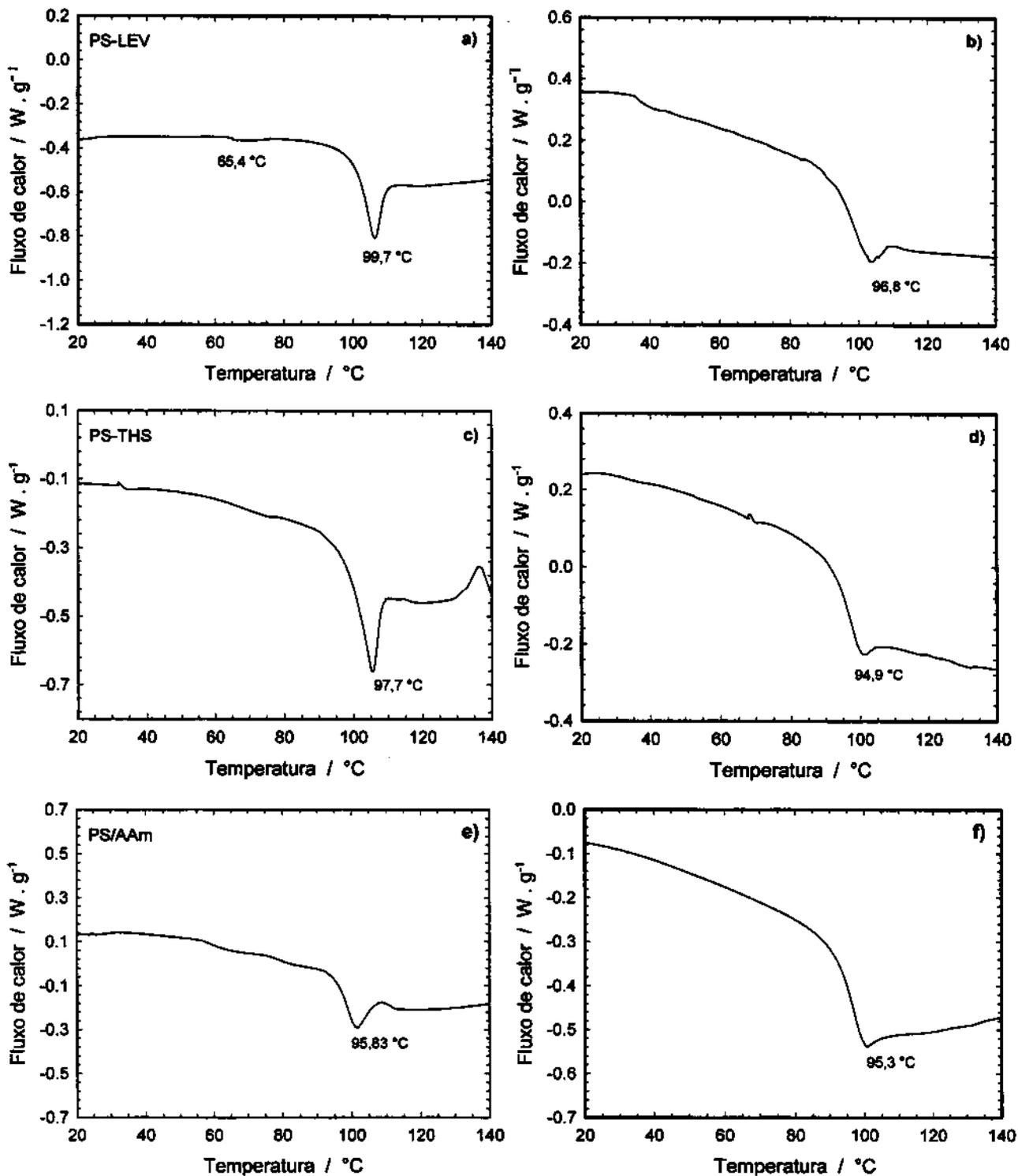
como uma barreira à saída e entrada de radicais ou oligoradicais das partículas recobertas, contribuindo desse modo para a diminuição dos eventos de terminação¹¹⁵.

Os valores de polidispersão dos polímeros PS-LEV e PS-THS estão situados próximo ao limite superior da faixa de polidispersão (2 a 5) normalmente observada em polimerizações do tipo radicalar, sendo portanto considerados como monodispersos nesse caso¹¹⁶. Para cada processo de síntese geralmente admite-se uma faixa de polidispersão na qual o polímero é considerado monodisperso, não existindo um valor numérico único que defina se uma distribuição de massa molar é considerada uniforme (monodispersa) ou heterogênea (polidispersa)¹¹⁶.

O polímero PS/HEMA apresentou uma polidispersão significativamente superior a dos polímeros PS-LEV e PS-THS. Esse resultado provavelmente está relacionado a eventos de terminação bimolecular envolvendo radicais poliméricos em crescimento, residentes em uma mesma partícula. Esse tipo de terminação contribui simultaneamente para o aumento da massa molar ponderal e da polidispersão do polímero.

3.1.6 Temperatura de transição vítrea

As curvas de DSC dos polímeros, PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA, correspondentes ao primeiro e segundo aquecimentos estão apresentadas na Figura 3.5.



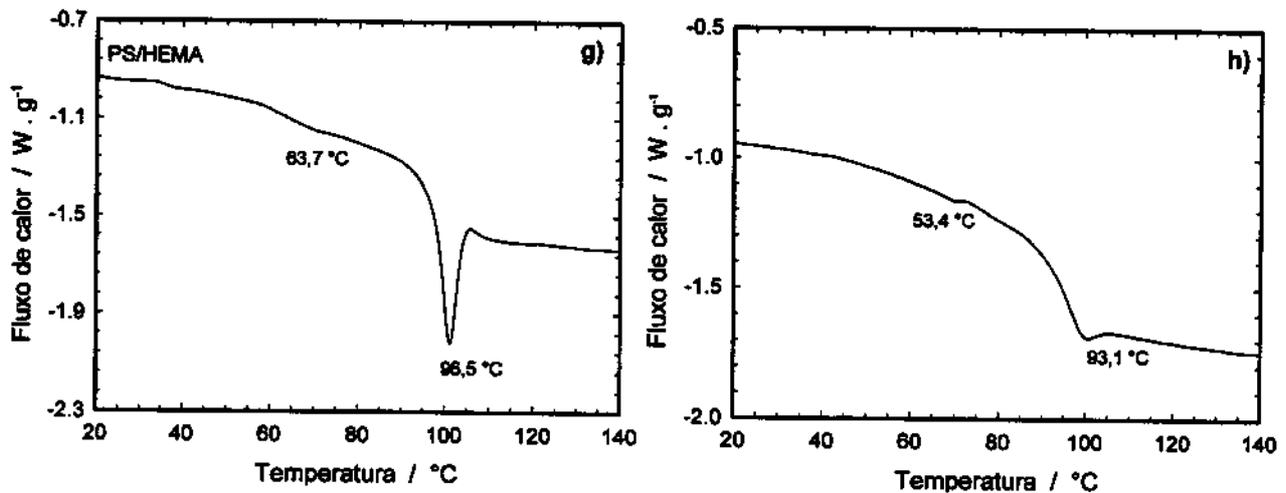


Figura 3.5 – Curvas de DSC dos polímeros: a) e b) PS-LEV, c) e d) PS-THS, e) e f) PS/AAm e g) e h) PS/HEMA, correspondentes ao primeiro (a, c, e, g) e segundo aquecimentos (b, d, f, h).

A temperatura de transição vítrea dos polímeros foi determinada tomando o valor do ponto de inflexão correspondente, observada na curva do segundo aquecimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros: PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA.

Amostra	T _g (°C)
PS-LEV	96,8
PS-THS	94,9
PS/AAm	95,3
PS/HEMA	53,4 e 93,1

Não foram observadas diferenças significativas no comportamento térmico apresentado pelos polímeros no primeiro e segundo aquecimentos, com exceção do polímero PS-LEV, que apresentou uma transição em torno de 65 °C no primeiro aquecimento, que não se repetiu no segundo aquecimento. Não foi localizada na literatura nenhuma menção de transição para o poliestireno nessa temperatura.

O valor de Tg apresentado pelo polímero PS-LEV (96,8 °C) é um pouco inferior ao valor de Tg (100 °C) relatado na literatura para o poliestireno homopolimérico¹¹⁷. Essa diferença é atribuída à presença de resíduos do surfactante não-iônico RENEX 300, nas partículas desse látex. Ottewill e Satgurunathan⁶⁵ verificaram efeito semelhante para o látex de poliestireno homopolimérico contendo o surfactante análogo nonil fenol etoxilado com 20 unidades de etileno glicol. Esses autores verificaram que mesmo concentrações do surfactante inferiores a 5% p/p, podem provocar diminuições da Tg do poliestireno de até 20 °C.

A Tg do polímero PS-THS (94,9 °C) também apresentou um valor inferior à Tg do poliestireno relatada na literatura¹¹⁷. Nesse caso, esse efeito está relacionado ao valor da massa molar média relativamente baixa apresentada por esse polímero. Para a maioria dos polímeros lineares a Tg decresce com o decréscimo de massa molar. Isso é devido ao acréscimo no volume livre do polímero, que é observado com o decréscimo de sua massa molar¹¹⁸.

A variação da Tg em função da massa molar em amostras monodispersas de poliestireno, foi estudada por Rudin¹¹⁹. Para amostras com massas molares inferiores a 100.000 g.mol⁻¹ foram observadas variações da temperatura de transição vítrea de até 25 °C. Foi observado ainda um acréscimo da Tg de 87 °C para 100 °C, quando a massa molar da amostra analisada passa de 10.000 g.mol⁻¹ a 100.000 g.mol⁻¹. Para valores de massa molar acima de 100.000 g.mol⁻¹ não são observadas variações na temperatura de transição vítrea do poliestireno. Esse valor de temperatura a partir do qual a Tg do polímero torna-se independente do valor de sua massa molar é conhecido como temperatura de persistência.

No caso do polímero PS/AAm também é observada uma diminuição da Tg (95,3 °C) em relação a Tg do poliestireno homopolimérico. Não foi observada ainda nenhuma transição na região correspondente à temperatura de transição vítrea da poli(acrilamida) homopolimérica, em 165 °C. Esse resultado pode significar a inexistência de domínios formados por poli(acrilamida) homopolimérica. Nesse caso, a incorporação do monômero

acrilamida poderia ter ocorrido de modo aleatório nas cadeias do copolímero. Uma outra possibilidade seria a existência de domínios ricos em poliacrilamida, com dimensões inferiores a 15 nm. Esse tamanho de domínio tem sido apontado como um limite para a detecção da Tg de homopolímeros através de medidas de DSC^{120,121}.

O termograma de DSC apresentado na Figura 3.5h indica haver duas temperaturas de transição vítrea para as partículas do látex PS/HEMA, que são 53,4 e 93,1 °C.

O primeiro valor de Tg corresponde muito bem a domínios homopoliméricos de poli(metacrilato de 2-hidroxieta), sendo que a literatura relata uma Tg de 55°C para esse homopolímero¹¹⁷.

A segunda transição, em 93,1 °C, é próxima do valor relatado para homopolímeros de poliestireno, porém um pouco inferior. Esse valor abaixo do esperado não pode ser atribuído à ocorrência de domínios homopoliméricos de PHEMA nas partículas. É possível então admitir que existe, em grau significativo, cadeias copoliméricas formadas pela copolimerização aleatória do monômero metacrílico com estireno, que ocasionam um valor de Tg menor que o esperado para um homopolímero de PS. A existência dessas cadeias foi detectada pela espectroscopia de NMR de ¹H- e ¹³C-NMR (item 3.1.4).

A análise do comportamento térmico do polímero PS/HEMA por DSC revelou a coexistência entre domínios ricos no homopolímero metacrílico e cadeias copoliméricas de estireno e HEMA, com distribuição aleatória desses monômeros.

3.1.7 Ordenamento das cadeias poliméricas

As curvas de espalhamento de raios-X de alto ângulo (WAXS) dos polímeros PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA, estão apresentadas na Figura 3.6.

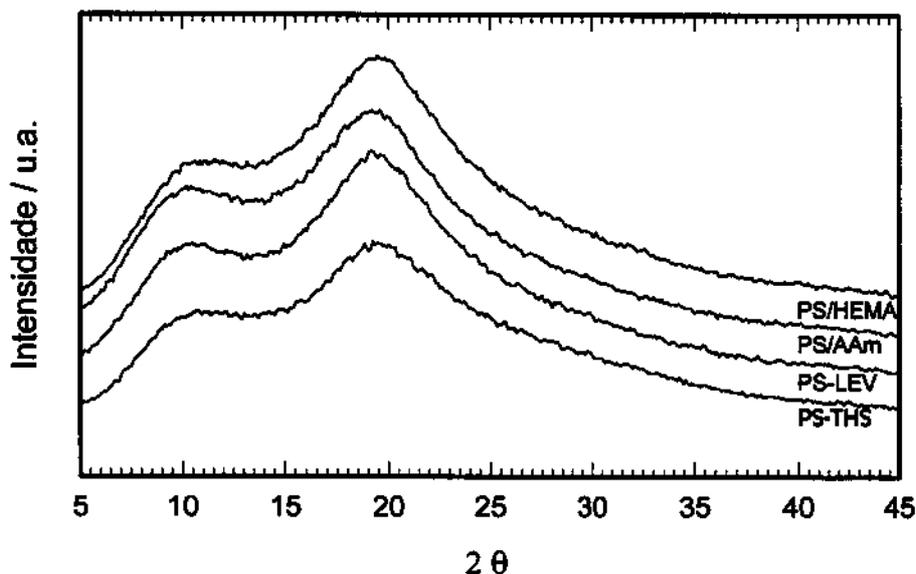


Figura 3.6 - Curvas de espalhamento de raios-X dos polímeros: a) PS-LEV, b) PS-THS, c) PS/AAm e d) PS/HEMA.

Não foram observados picos de difração, apenas picos alargados (halos), o que condiz com a estrutura não-cristalina (amorfa) dos polímeros.

Polímeros amorfos podem apresentar regiões ordenadas resultantes da orientação relativa das cadeias poliméricas durante seu empacotamento, e da existência de grupos substituintes volumosos regularmente distribuídos ao longo das cadeias^{122,123}. Esse ordenamento com dimensões supramoleculares pode dar origem a máximos de interferência nas curvas de espalhamento dos polímeros, permitindo assim obter informações sobre o estado de empacotamento das macromoléculas no interior de um material polimérico amorfo.

O padrão de espalhamento de raios-X na região de 2θ entre 5 e 45° observado para os quatro polímeros é uma soma de pelo menos três halos sobrepostos. Para se obter

informações de cada halo individualmente foram realizadas deconvoluções das curvas de espalhamento dos polímeros. Os padrões WAXS foram resolvidos descrevendo o envelope do espectro $I(2\theta)$ como a soma de duas funções, uma Gaussiana e outra Lorentziana:

$$I(x) = A_1 \exp\left\{-\left[\frac{(x-x_1)}{\sigma_1}\right]^2\right\} + \frac{A_2}{\{1 + [(x-x_2)/\sigma_2]^2\}} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde os parâmetros não conhecidos, A_1 e A_2 , correspondem às amplitudes dos máximos de espalhamento; x_1 e x_2 , à posição, em 2θ , associada aos máximos; σ_1 e σ_2 , são valores proporcionais à largura à meia altura das funções que descrevem os halos individualmente.

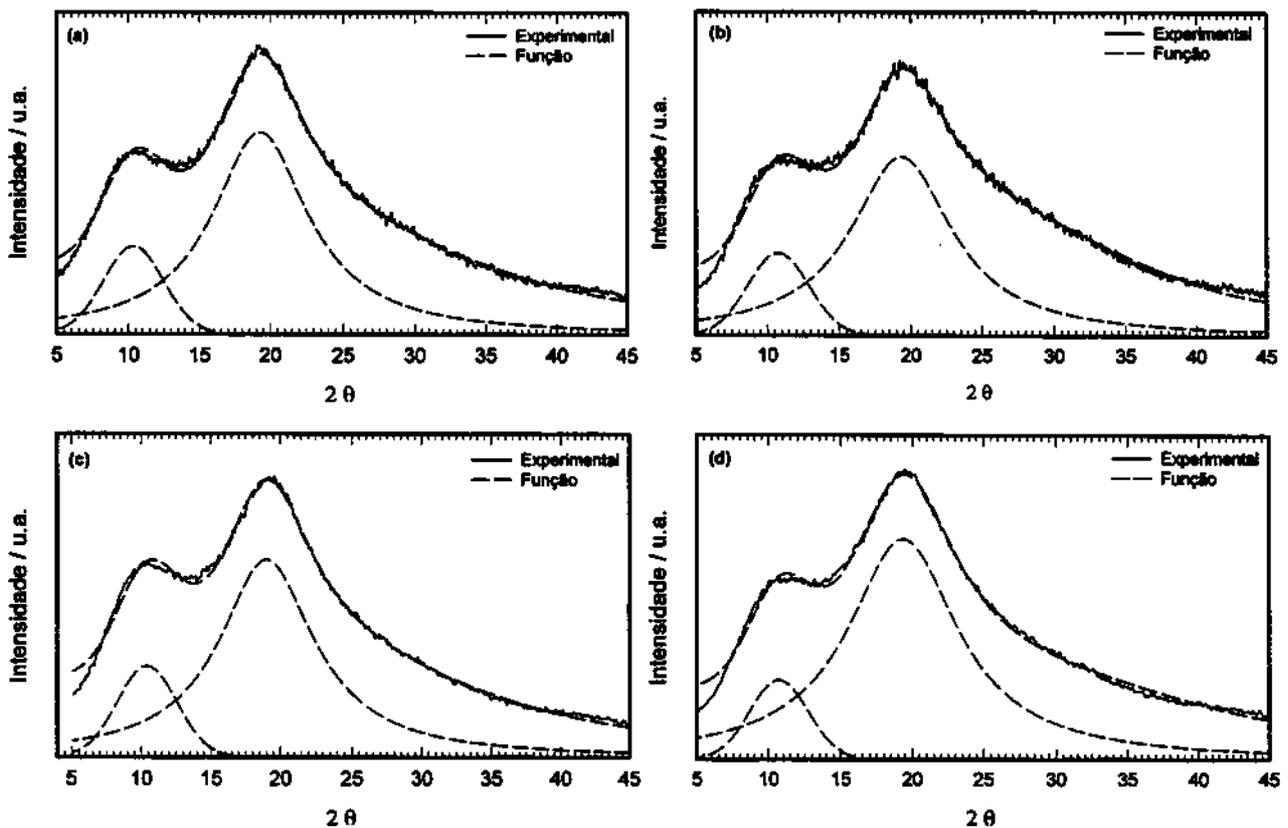


Figura 3.7 - Deconvoluções das curvas de espalhamento de raios-X dos polímeros: a) PS-LEV, b) PS-THS, c) PS/AAM e d) PS/HEMA.

Os parâmetros não conhecidos foram obtidos através de regressão não-linear utilizando o algoritmo de Marquardt-Levenberg¹²⁴, processada em um microcomputador IBM PC-AT, usando o software SigmaPlot (Jandel Scientific).

A correlação entre os halos observados com elementos de estrutura presentes nos polímeros é difícil, sendo particularmente escassa, senão inexistente, a literatura referente a copolímeros¹²².

O primeiro halo, observado em um ângulo mais baixo, é atribuído inequivocamente ao espaçamento médio entre as cadeias do polímero. Este halo contém informação estrutural de natureza intermolecular.

Os halos restantes contém informação de natureza intramolecular, dado as distâncias associadas aos seus máximos. Nas amostras de polímero analisadas nesse trabalho o segundo halo é atribuído à distância média entre os grupos laterais substituintes fenila, das cadeias de poliestireno.

O ângulo correspondente aos máximos de intensidade de espalhamento dos dois halos pode ser utilizado para se determinar a distância média entre as cadeias do polímero, e a distância média entre os grupos substituintes, respectivamente, através da seguinte equação:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \cdot \frac{\lambda}{\text{Sen} \Theta} \quad \text{Equação 3. 2}$$

onde: $\langle R \rangle$ = distância média; λ = comprimento de onda da radiação incidente; e Θ = ângulo de máxima intensidade de espalhamento.

A largura à meia altura do halo, HW, é a expressão da distribuição de $\langle R \rangle$, e é calculada a partir da curva de espalhamento, utilizando-se a relação de Bragg¹²⁵. Os resultados correspondentes às quatro amostras de polímeros analisadas estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Distância média entre as cadeias dos polímeros $\langle R \rangle$, e entre os grupos laterais substituintes, e suas respectivas dispersões (HW), em angstroms.

Amostra	$\langle R \rangle$	HW	$\langle R \rangle_{\text{subst.}}$	HW
PS-LEV	10,7	4,4	5,8	2,0
PS-THS	10,3	4,1	5,7	2,1
PS/AAm	10,6	4,4	5,8	2,1
PS/HEMA	10,3	3,9	5,7	2,4

A distância média de afastamento entre as cadeias poliméricas encontrada nas quatro amostras é muito próxima ($\sim 10,3-7 \text{ \AA}$). O mesmo ocorre com a distribuição em torno do valor médio, expresso por HW, à exceção do polímero PS/HEMA (Tabela 3.6).

Pode-se concluir que a copolimerização com diferentes co-mônômeros, no caso acrilamida e metacrilato de 2-hidroxietila, não alterou o grau de empacotamento das cadeias poliméricas formadas, em relação ao empacotamento observado no poliestireno homopolimérico (PS-LEV e PS-THS).

A distância média de separação entre os grupos laterais substituintes, correspondentes ao segundo halo, também é muito próxima, nas quatro amostras (Tabela 3.6). Nesse caso, os valores encontrados são intermediários entre os períodos de identidade obtidos para o poliestireno sindiotático ($5,06 \text{ \AA}$) e para o poliestireno isotático cristalino ($6,65 \text{ \AA}$)¹¹⁰. Esse resultado demonstra o elevado grau de ataticidade do poliestireno, confirmando os resultados obtidos por ¹³C-NMR (item 3.1.4.3).

O valor de HW correspondente à separação média entre os grupos laterais substituintes também é muito próximo, exceto (novamente) na amostra PS/HEMA (Tabela 3.6). Nesse caso, a copolimerização aleatória de uma parte do monômero metacrílico com o estireno pode ter contribuído para a variação observada.

Os erros médios associados aos valores de $\langle R \rangle$ e $\langle R \rangle_{\text{subst.}}$, foram calculados por Moita Neto como sendo $0,03 \text{ \AA}$ e $0,04 \text{ \AA}$, respectivamente¹²⁶.

3.2 Obtenção de sólidos por secagem dos látex

3.2.1 Secagem dos látex PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA, em estufa

A fotografia apresentada na Figura 3.8 mostra o aspecto de látex recém preparado, após a secagem em estufa.



Figura 3.8 – Fotografia dos sólidos obtidos por secagem de látex recém preparado. As placas de Petri tem diâmetro de 50 mm. As amostras estão identificadas por legendas abaixo das placas de Petri. A fotografia apresenta o sólido de um látex que não foi analisado nesse trabalho (PS-11).

A variação de espessura dos sólidos secos nas diferentes amostras é explicada pelos diferentes teores de sólidos contidos nas dispersões originais recém preparadas.

O aspecto frágil e a opacidade apresentada pelos sólidos dos diferentes látex sugere a existência de um grande número de vacâncias intersticiais (*voids*) entre as partículas no interior do sólido. As vacâncias são responsáveis pelo espalhamento da luz incidente, tornando o sólido opaco¹²⁷.

A ocorrência das vacâncias é explicada pela temperatura de 60 °C empregada na obtenção dos sólidos, que é inferior à temperatura mínima de formação de filme (MFFT).

A temperatura mínima de formação de filme é uma temperatura crítica, acima da qual o filme formado mostra homogeneidade e transparência, com melhoria de suas propriedades mecânicas. Essa mudança de comportamento ocorre devido a coalescência, seguida de interdifusão de cadeias poliméricas pertencentes a diferentes partículas, levando ao desaparecimento das fronteiras no interior do filme. Nesse caso, não há mais memória das partículas individuais originais do látex. A força motriz para esse processo é a redução da energia interfacial do sistema¹²⁷.

A MFFT corresponde aproximadamente à temperatura de transição vítrea do polímero contido nas partículas de látex, na presença de água¹²⁸, tendo sido relatadas variações de aproximadamente ± 10 °C em relação ao valor de T_g ¹²⁷.

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície e de superfície de fratura dos látex PS-LEV, PS-THS, PS/AAm e PS/HEMA secos estão apresentadas na Figura 3.9.

As micrografias correspondentes ao látex PS-LEV mostram que o sólido apresenta as partículas distribuídas aleatoriamente, tanto na superfície quanto no interior do sólido. Nesse caso, não é observado nenhum tipo de ordenamento a longa distância das partículas desse látex.

No caso dos látex PS-THS e PS/AAm foram observadas regiões com um razoável ordenamento de partículas no interior do sólido, coexistindo com regiões onde as partículas não conseguiram se ordenar. O grau de ordenamento no interior do sólido do látex PS/AAm parece maior do que no caso do látex PS-THS. Porém, a superfície do sólido do látex PS-THS é muito mais ordenada do que a superfície do sólido do látex PS/AAm, na qual as partículas estão distribuídas de modo totalmente aleatório. Nos dois casos, as superfícies apresentam um grande número de vacâncias.

As micrografias correspondentes ao látex PS/HEMA mostram que a superfície do sólido e o seu interior apresentam um elevado grau de ordenamento das partículas. Na micrografia da superfície de fratura é possível observar que o ordenamento das partículas estende-se por mais de 50 planos do macrocristal. Esse resultado mostra uma elevada correlação de posição entre as partículas em uma grande distância. Isto nos permite dizer que as partículas nesse látex ordenam-se de uma forma análoga aos íons no interior de sólidos cristalinos. Nesse caso um macrocristal muito bem formado foi obtido a partir de partículas de látex, de um polímero amorfo.

Em todas as amostras as partículas que compõem os sólidos apresentam superfícies perfeitamente identificáveis, pois há baixa interdifusão entre uma partícula e suas vizinhas. Essa característica pode ser devida ao uso de uma temperatura para a secagem dos sólidos (60°C) inferior a temperatura de transição vítrea do poliestireno ($T_g = 100^\circ\text{C}$), que é o constituinte majoritário desses látex.

Uma consequência do elevado grau de ordenamento das partículas do látex PS/HEMA é a intensa iridescência exibida pelos seus sólidos. A iridescência é um fenômeno óptico causado pela interferência da luz difratada por diferentes camadas no interior de um material ordenado. Esse fenômeno somente é observado em materiais formados por estruturas muito regulares, e com dimensões da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível¹²⁹.

A Figura 3.10 mostra imagens fotográficas de sólidos de PS/HEMA obtidas com iluminação natural, nas quais se observa a intensa iridescência desse material. Na Figura 3.9a) é possível verificar na parede da placa de Petri a variação da cor do sólido com o ângulo de observação, como esperado pela lei de Bragg. Esse resultado confirma que a interferência entre a luz difratada por diferentes planos do material é a responsável pelas cores observadas nesse caso, descartando outras possibilidades como por exemplo fluorescência e absorção da luz¹³⁰.

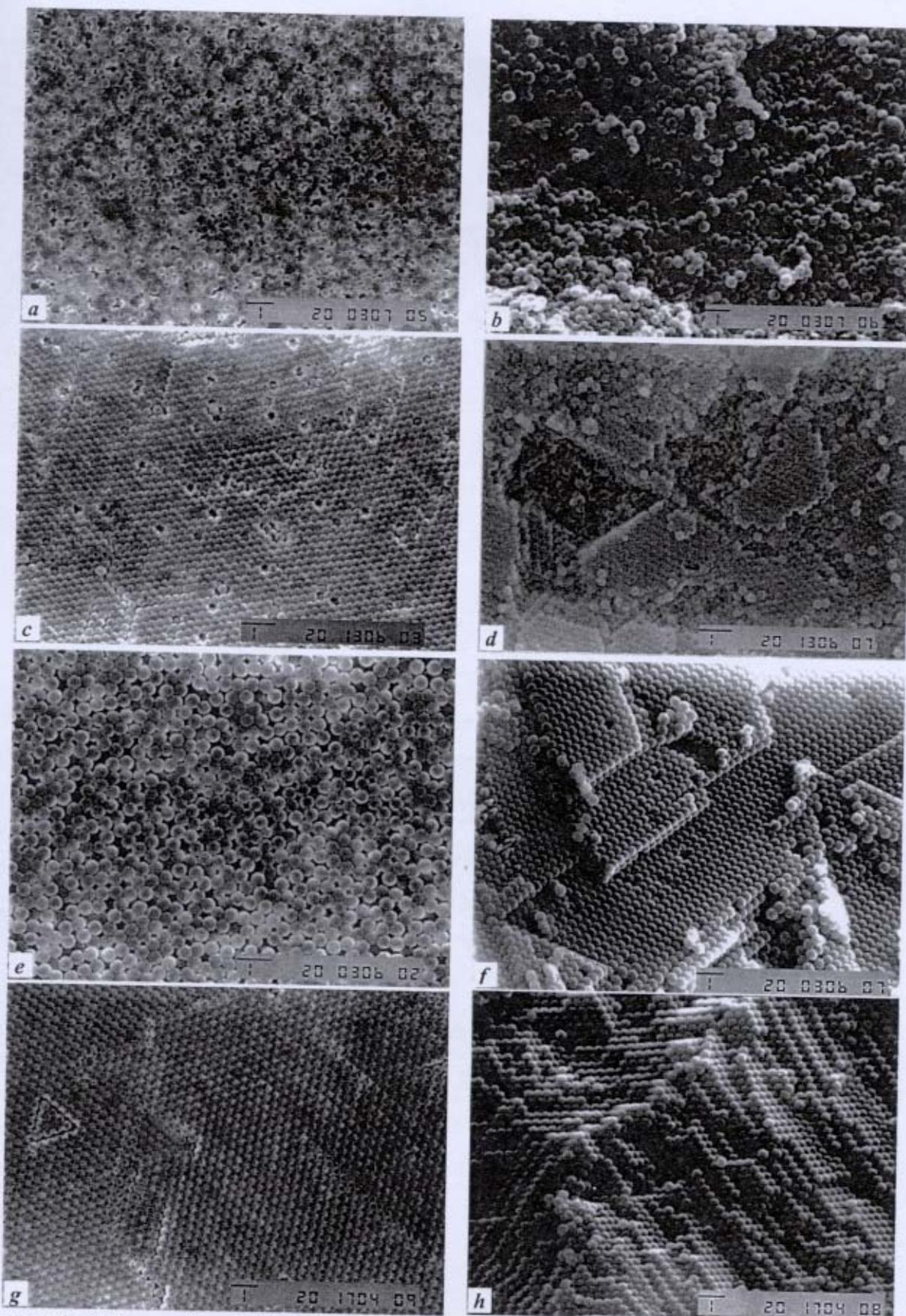


Figura 3.9 - Micrografias eletrônicas de varredura dos sólidos dos látex: PS-LEV (*a-b*), PS-THS (*c-d*), PS/AAm (*e-f*), e PS/HEMA (*g-h*). As micrografias *a*, *c*, *e* e *g*, correspondem à superfície de secagem dos sólidos, enquanto que as micrografias *b*, *d*, *f* e *h* correspondem às superfícies de fratura. A barra em cada micrografia representa a escala em micrômetros (μm).

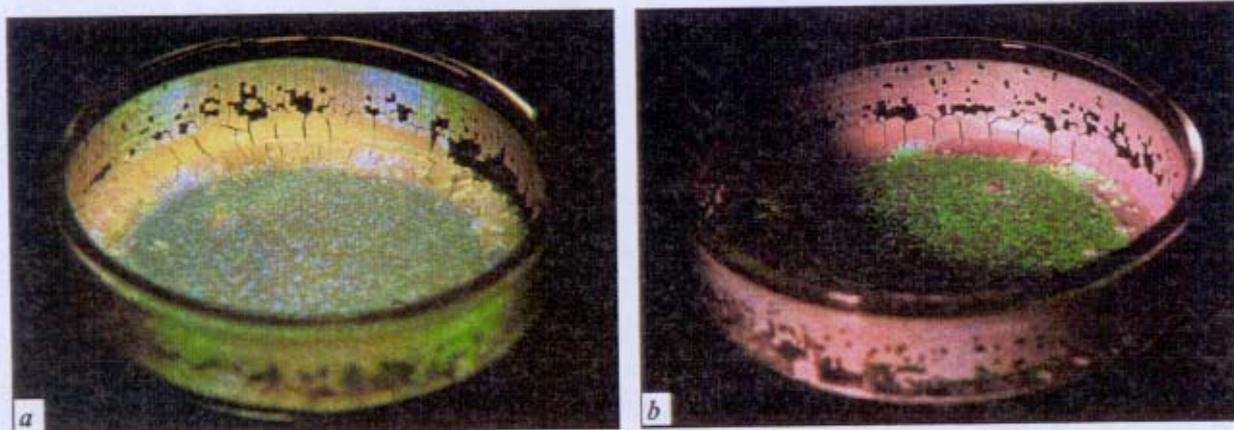


Figura 3.10. Fotografias dos filmes iridescentes formados pela secagem do látex PS/HEMA. A placa de Petri possui 5 cm de diâmetro.

A superfície iridescente do sólido do látex PS/HEMA pode ser vista com mais detalhes no microscópio óptico. A Figura 3.11 apresenta micrografias ópticas da superfície do sólido, nas quais podem ser vistas várias cores produzidas por iridescência, bem como defeitos causados por fraturas. A multiplicidade de cores nos indica que diferentes planos cristalinos são observados, provavelmente com diferentes orientações, e talvez até pertencentes a diferentes sistemas cristalográficos.

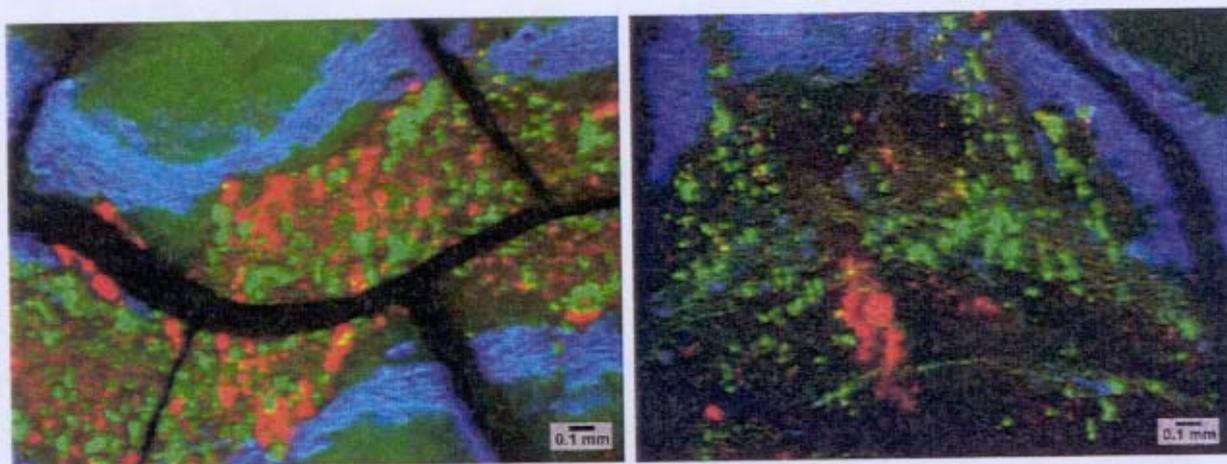


Figura 3.11. Micrografias ópticas de fragmentos do sólido iridescente do látex PS/HEMA.

Devido à incomum capacidade de formação espontânea de sólidos auto-ordenados apresentada pelo látex PS/HEMA, nós resolvemos estudar mais detalhadamente as características desse sistema, com o objetivo de melhor compreender os fatores que determinam tal comportamento.

3.2.2 A morfologia do sólido obtido por secagem do látex PS/HEMA

A Figura 3.12a mostra uma micrografia eletrônica de varredura, de um campo típico representativo da superfície de secagem de um sólido de PS/HEMA. Nesta micrografia podem ser vistas regiões nas quais as partículas encontram-se altamente ordenadas, separadas por fronteiras interconectadas contendo defeitos (regiões claras na foto). Essas regiões são denominadas de *fronteiras dos grãos*. A fronteira do grão é um tipo de defeito que separa grãos (ou domínios monocristalinos) que apresentam orientações cristalográficas diferentes, em um material policristalino¹³¹.

A extensão dos grãos monocristalinos observados nessa amostra, superiores a 30 μm , é muito maior do que o tamanho dos domínios ordenados obtidos em trabalhos anteriores relatados na literatura^{49,52,54,56,132}.

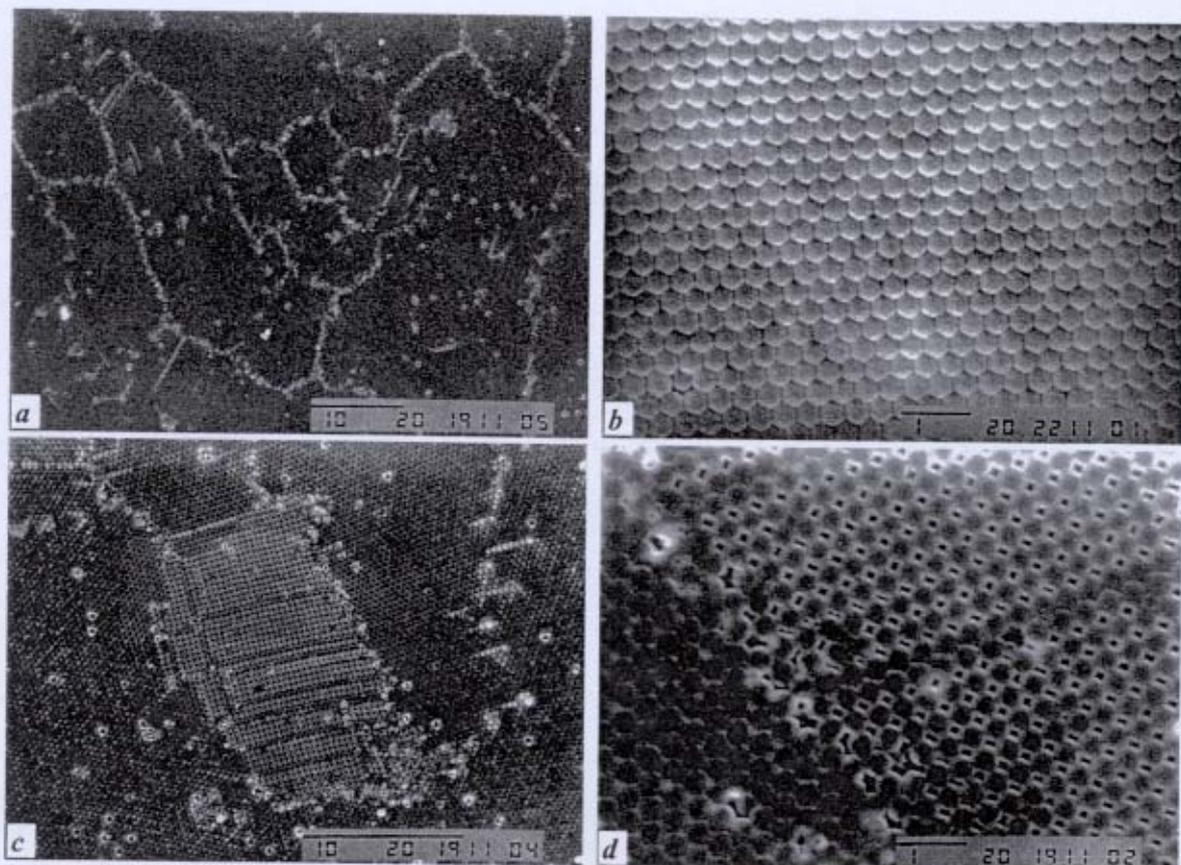


Figura 3.12. Micrografias eletrônicas de varredura do sólido iridescente do látex PS/HEMA: a) morfologia típica da superfície do sólido; b) ampliação de um domínio perfeitamente ordenado em a); c) morfologia pouco comum da superfície do sólido; d) ampliação da região de fronteira entre diferentes domínios em c). A barra em cada micrografia representa a escala em micrômetros (μm).

A Figura 3.12*b* mostra um grão ampliado perfeitamente ordenado. Nesse caso, o plano cristalino observado na superfície do sólido é compatível com os arranjos tanto da face (111) do sistema cristalográfico cúbico de face centrada (fcc), bem como da face (0001) do sistema hexagonal (hcp)¹³³. Por esse motivo, não é possível determinar o sistema cristalográfico correspondente ao arranjo ordenado das partículas de látex no sólido de PS/HEMA, analisando somente o arranjo da superfície do sólido¹³⁴.

A Figura 3.12*c* mostra a coexistência entre dois tipos de domínios, com diferentes estruturas cristalinas, sendo um deles de ocorrência bastante incomum na superfície desses sólidos. No domínio do tipo menos comum, cada partícula possui apenas quatro partículas vizinhas (tetragonal), e não seis (hexagonal), como é observado nas regiões de empacotamento denso. A Figura 3.12*d* mostra uma ampliação de uma região de contacto entre domínios com diferentes sistemas cristalográficos.

Em duas dimensões, o modo mais eficiente de arranjar partículas com máxima utilização do espaço (empacotamento denso) é o arranjo hexagonal. Nesse arranjo, cada partícula é rodeada por seis outras partículas. Se o potencial de interação entre as partículas não for de simetria esférica, muito provavelmente empacotamentos de densidade máxima não serão observados.

O empacotamento denso é observado com bastante facilidade na superfície de secagem do látex PS/HEMA. Porém, são observadas regiões minoritárias nas quais o arranjo das partículas não é hexagonal (em duas dimensões). No momento, nós não temos uma explicação para a coexistência de diferentes padrões de empacotamento das partículas. Uma hipótese seria a ocorrência de heterogeneidade nas partículas, causando a segregação entre tipos de partículas diferentes, que interajam segundo diferentes padrões geométricos.

A Figura 3.13 apresenta uma micrografia obtida em grande ampliação da superfície do sólido.

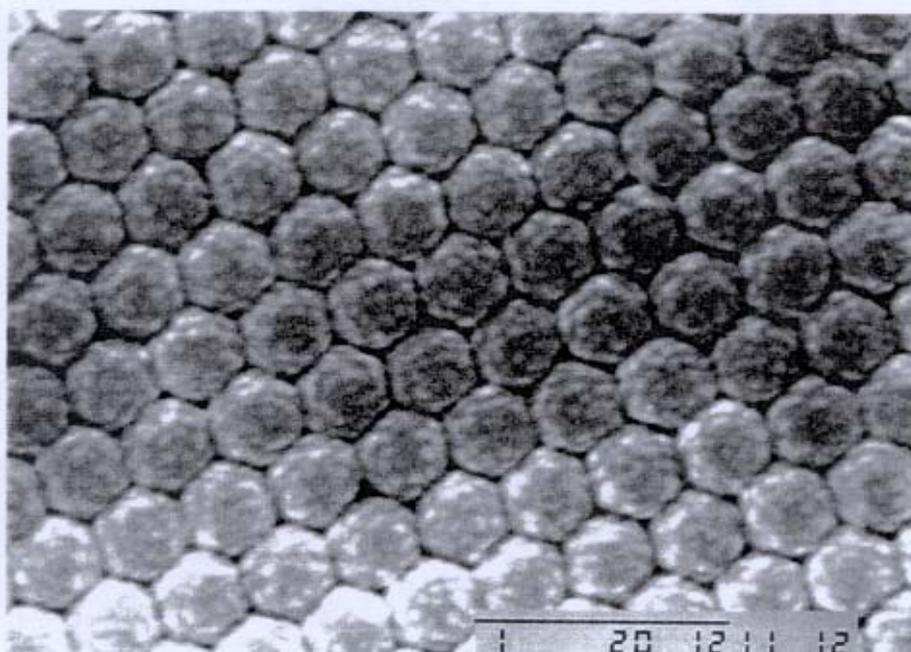


Figura 3.13. Micrografia eletrônica de varredura em grande aumento (35.000x) da superfície de secagem do sólido de PS/HEMA. A barra na micrografia representa a escala em micrômetros (μm).

A análise da micrografia apresentada na Figura 3.13 revela três características importantes: i) as partículas apresentam uma deformação, passando da forma esférica à hexagonal; este resultado é devido à ação da intensa pressão capilar durante a secagem do látex, e à plasticidade das partículas¹³⁵. ii) Existem pontos claros de grande contraste na superfície das partículas, com dimensões variáveis de aproximadamente 10 a 80 nm; a ocorrência desses pontos nessa amostra é atribuída a desuniformidade de composição química e/ou rugosidade das partículas. iii) Em alguns pontos da superfície do sólido não há pleno contato entre as superfícies das partículas; este resultado pode ser devido a uma baixa plasticidade local, ou também a uma baixa hidrofiliabilidade local e consequente diminuição da pressão capilar; essa é uma evidência adicional da heterogeneidade da superfície das partículas. Por outro lado, não há evidências de interpenetração entre partículas, ou sinterização. Este resultado não era esperado, considerando que o sólido foi produzido na temperatura de 60°C, ou 5°C acima da temperatura de transição vítrea do poli-HEMA¹¹⁷, e evidencia que a superfície das partículas não é simplesmente uma superfície homopolimérica de HEMA.

A Figura 3.14 apresenta micrografias eletrônicas de varredura de superfícies de fratura de sólidos do látex PS/HEMA, obtidos por secagem a 60°C.

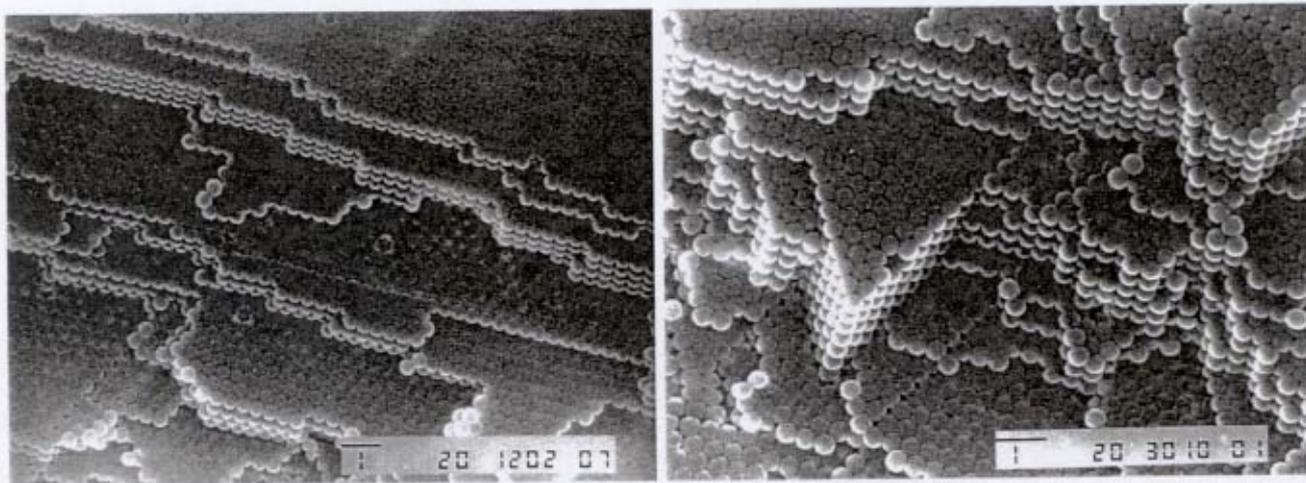


Figura 3.14. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do filme de PS/HEMA. A barra em cada micrografia representa a escala em micrômetros (μm).

A perfeição do ordenamento das partículas é bastante impressionante, embora possam ser observadas a ocorrência de defeitos, na forma de vacâncias e deslocamentos.

Em três dimensões, um empacotamento denso de partículas é obtido pela superposição de planos formados por partículas hexagonalmente arranjadas, sendo que esta sobreposição pode ocorrer de duas maneiras diferentes. A primeira maneira é observada quando em uma pilha de três planos, composta por um plano inferior, um central e um superior, as partículas dos planos inferior e superior se encontram sobrepostas sobre os espaços vazios do plano central, e ao mesmo tempo alinhadas entre si. Esse arranjo é chamado de hexagonal (hcp), e sua cela unitária é representada por uma sequência de planos *ABA*. A segunda maneira é quando as partículas dos planos inferior e superior, embora acomodadas sobre os espaços vazios do plano central, não se encontram alinhadas entre si. Esse arranjo é chamado cúbico de face centrada (fcc), e sua cela unitária é representada por uma sequência de planos *ABC* (Figura 3.15).

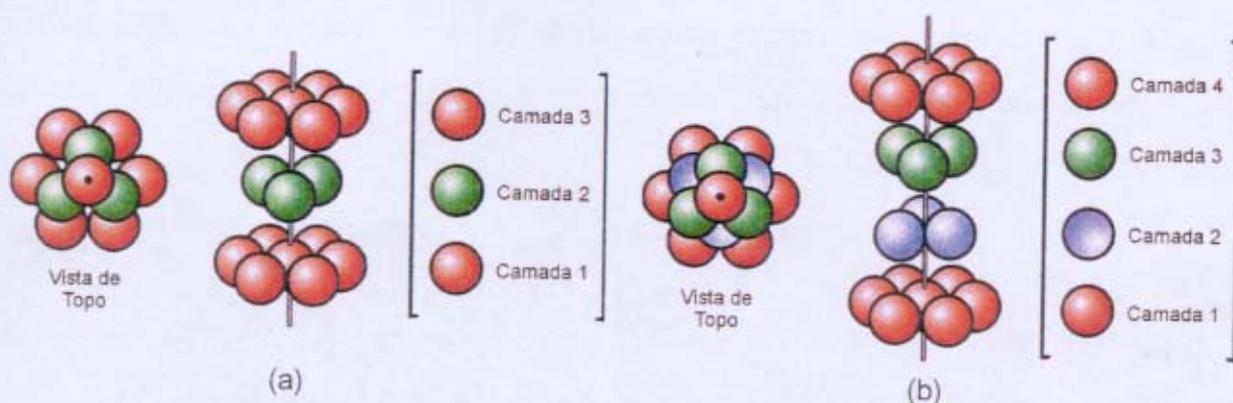


Figura 3.15 – Representação dos arranjos cristalográficos hexagonal (a) e cúbico de face centrada (b).

Um empacotamento menos denso pode ocorrer quando as partículas dos planos inferior e superior não se acomodam sobre os interstícios do plano central, e sim sobre as partículas deste último. Desta forma, cada partícula do plano central estará sempre alinhada com uma partícula do plano inferior e outra do plano superior, gerando um arranjo tridimensional do tipo cúbico¹³¹.

Os arranjos cristalográficos hexagonal e cúbico de face centrada possuem número de coordenação igual a 12, e são igualmente eficientes na capacidade de empacotar esferas idênticas, com máxima utilização do espaço disponível¹³⁶. A capacidade de arranjar esferas no espaço é expressa através de um parâmetro denominado fator de empacotamento, que é a razão entre o volume das esferas e o volume total disponível. Os sistemas hcp e fcc apresentam fator de empacotamento igual 0,74. Isto significa que em um sólido formado por esferas idênticas, 26% do volume do sistema não é ocupado pelas esferas.

Nos sólidos de PS/HEMA são observados, majoritariamente, domínios formados por partículas arranjadas no sistema fcc. Porém, foram observados domínios, nos quais as partículas estão arranjadas no sistema hcp. A ocorrência simultânea dos arranjos fcc e hcp nos sólidos macrocristalinos de PS/HEMA parece não ser a situação termodinamicamente mais favorecida, embora também seja observada em opalas naturais¹³⁷. Um estudo teórico recente, baseado em simulações computacionais, aponta o sistema fcc como a fase termodinamicamente mais estável¹³⁸. A cristalização de esferas de sílica exclusivamente no sistema fcc foi relatada recentemente, e parece confirmar esta predição¹³⁴.

A Figura 3.16 apresenta micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de sólidos do látex PS/HEMA, obtidos por evaporação da água na temperatura ambiente, como descrito no item 2.7.2.1.

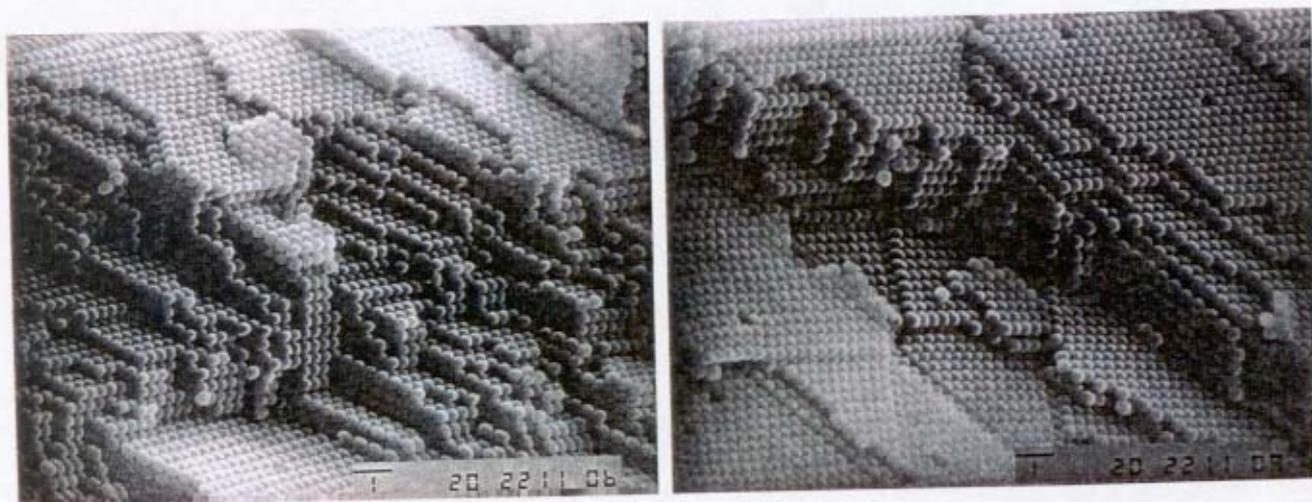


Figura 3.16. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura do sólido de PS/HEMA, obtido por secagem na temperatura ambiente. A barra em cada micrografia representa a escala em micrômetros (μm).

A secagem do látex PS/HEMA na temperatura ambiente também resultou na formação de sólidos contendo partículas altamente ordenadas. De fato, nas micrografias apresentadas na Figura 3.16 são observadas correlações de posições entre partículas que se estendem por mais de 100 planos no macrocristal, sendo esse número superior ao observado nos sólidos formados por secagem em estufa. Esse resultado é importante porque revela que tanto a temperatura, no caso da secagem à temperatura ambiente (aproximadamente 30 e 75°C abaixo das temperaturas de transição vítrea do poli-HEMA e do poliestireno, respectivamente), como a taxa de evaporação da água, parecem não ter influência na obtenção de sólidos altamente ordenados de PS/HEMA, nas condições estudadas.

A comparação dos resultados de potencial zeta (Tabela 3.2), com as micrografias dos sólidos dos diferentes látex que estão apresentadas na Figura 3.9, mostram que, nas amostras estudadas, não há uma relação direta entre o potencial elétrico superficial e a obtenção de sólidos contendo partículas altamente ordenadas.

3.3 Monocamadas dos látex PS-THS e PS/HEMA

A Figura 3.17a apresenta as isotermas π -A de monocamadas dos látex PS/HEMA e PS-THS, obtidas em balança de Langmuir.

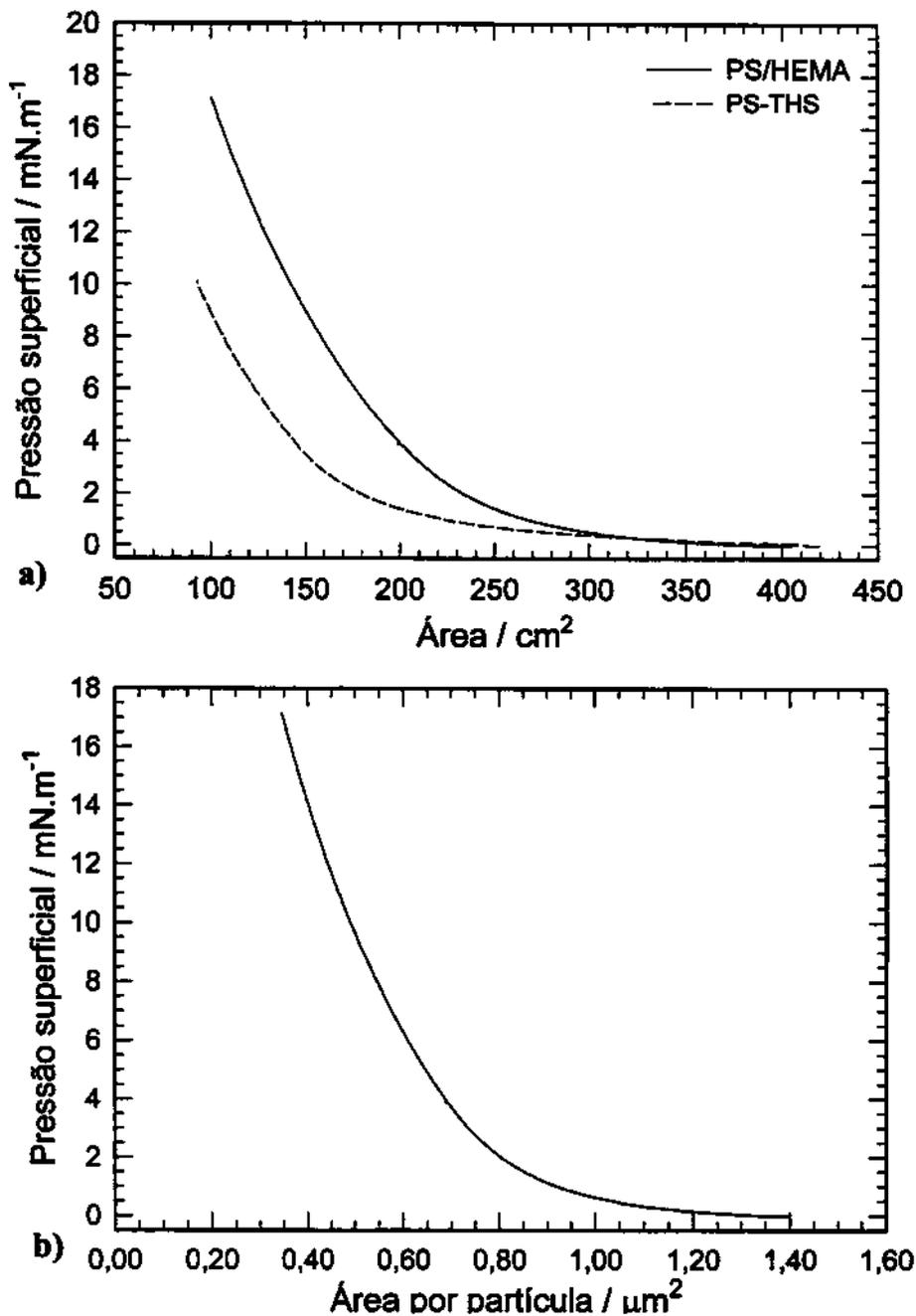


Figura 3.17.a) Curvas π -A de monocamadas dos látex PS/HEMA e PS-THS, espalhadas na interface ar/solução aquosa de glicerol. b) Curva π -A normalizada (área por partícula) da monocamada do látex PS/HEMA.

A variação da pressão superficial (π) em monocamadas de partículas de látex permite avaliar a força de interação entre as partículas, em diferentes distâncias de separação entre elas.

As curvas não apresentam transições bem definidas, referentes à passagem de estados expandidos a estados condensados. Também não foram observados joelhos (“*knees*”), atribuídos à formação de arranjos hexagonais condensados, observados em monocamadas de partículas hidrofóbicas¹³⁹. Por outro lado, há uma diferença bastante acentuada entre as monocamadas dos látex PS/HEMA e PS-THS. O filme de PS/HEMA atinge pressões superficiais maiores do que o filme de PS-THS, no intervalo de área compreendido entre 300 e 100 cm². Este resultado é uma evidência da elevada magnitude das forças repulsivas entre as partículas do látex PS/HEMA, contrariando assim a expectativa baseada simplesmente nos valores de potencial zeta apresentados na Tabela 3.2.

A isoterma do látex PS/HEMA foi reconstruída usando a área por partícula na abscissa (Figura 3.17b). Assim, é possível estimar a distância média entre partículas adjacentes, considerando que no estado condensado (correspondente a uma área mínima disponível por partícula) as partículas contidas na monocamada se encontram hexagonalmente arranjadas¹³⁹. A relação utilizada para esse cálculo foi proposta por Clint e Taylor¹³⁹,

$$S = 2R(A/A_H)^{1/2} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde: S = distância média de separação entre as partículas no estado expandido, A = área da balança em um determinado estágio de compressão, A_H é a área da balança correspondente ao empacotamento denso hexagonal, e $2R$ é o diâmetro médio das partículas.

Na Figura 3.17b observa-se que a pressão superficial começa a aumentar em torno de 1,3 μm^2 por partícula, indicando que as partículas do látex PS/HEMA começam a interagir

significativamente quando a distância entre seus centros é da ordem de 480-500 nm. Esta distância é muito superior ao seu diâmetro médio, de 420 ± 5 nm.

Garvey *et al.*¹⁴⁰ estudaram o alcance das interações estéricas entre partículas de látex monodispersas de poliestireno estabilizadas por poli(vinil pirrolidona) (PVP), com massa molar de $40.000 \text{ g.mol}^{-1}$, através de ensaios de compressão. Os experimentos de compressão foram realizados em uma balança de Langmuir, usando como subfase uma solução aquosa de NaCl 2M. Os autores observaram que a repulsão estérica entre as partículas era detectável até uma distância de 75 nm, enquanto a espessura da camada de PVP era de apenas 44 ± 10 nm, determinada por DLS.

Os autores atribuíram essa discrepância à ocorrência de cadeias poliméricas formando caudas (“*tails*”), previstas pelas teorias de Scheutjens e Fleer¹⁴¹. Nesse caso, as caudas poderiam estar bastante projetadas no meio de dispersão, porém sem imobilizar as moléculas de água que a solvatam. Essa propriedade do polímero é conhecida como comportamento de drenagem livre (“*free-draining*”).

Desse modo, as caudas poliméricas não contribuiriam para o raio hidrodinâmico efetivo das partículas, do modo como medido por DLS, mas poderiam contribuir efetivamente para a repulsão estérica entre as partículas. Assim, a discrepância entre a espessura da camada de proteção estérica determinada por DLS e a determinada pelos ensaios de compressão pode ser melhor compreendida.

3.4 Morfologia e distribuição de composição química das partículas do látex PS/HEMA

A morfologia das partículas do látex PS/HEMA foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de varredura de força atômica (AFM), e por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM). A distribuição de elementos químicos no látex PS/HEMA foi examinada por imagem espectroscópica de elétrons (ESI), e também por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM), no modo de operação em que a imagem é formada por elétrons retroespalhados.

3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A Figura 3.18 apresenta micrografias eletrônicas de transmissão das partículas do látex PS/HEMA.

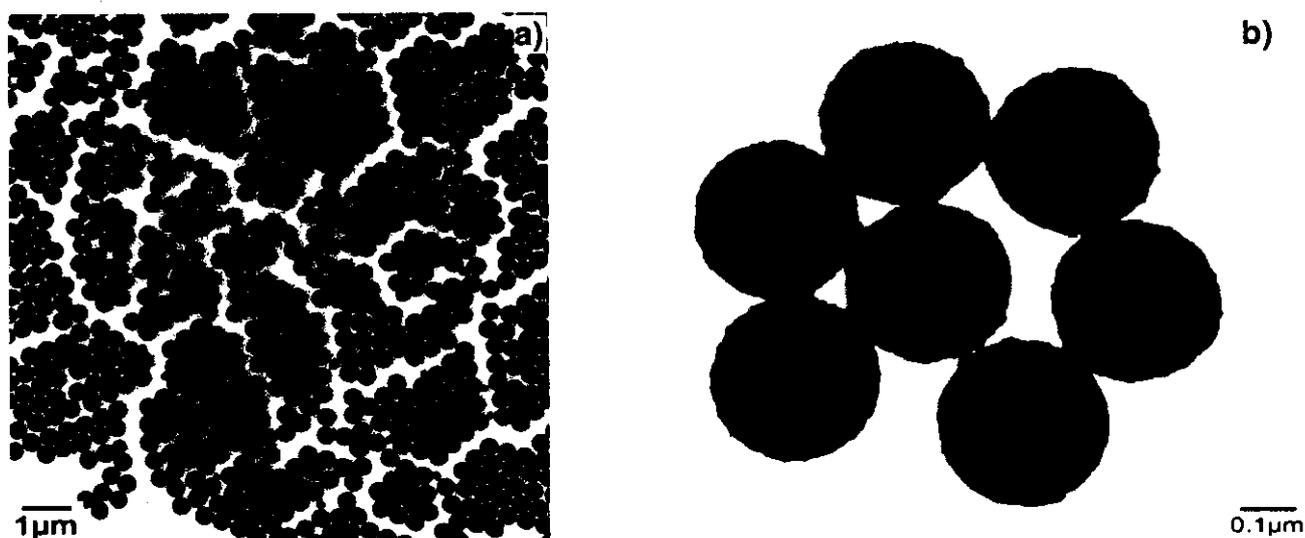


Figura 3.18. Micrografias eletrônicas de transmissão de campo claro do látex PS/HEMA em diferentes aumentos (7.000 e 30.000x). A micrografia b) foi obtida eliminando os elétrons espalhados inelasticamente pela amostra ($\Delta E = 0$, imagem de campo claro formada por elétrons espalhados elasticamente).

A observação de um campo contendo um número grande de partículas (Figura 3.18a) revela duas importantes características: i) arranjos bidimensionais ordenados hexagonalmente são facilmente formados sobre a superfície de carbono, mesmo usando uma

dispersão muito diluída (1% em peso, de sólidos) do látex. Os domínios monocristalinos são orientados aleatoriamente, e estendem-se por vários planos.

Partículas pequenas são observadas nas regiões de fronteira entre diferentes domínios. Nesse caso, elas podem ter contribuído para a limitação do crescimento dos monocristalitos.

ii) Observa-se que as partículas possuem uma distribuição uniforme de diâmetros, e apresentam superfícies rugosas, diferentemente do observado em látex de poliestireno homopoliméricos.

A observação das partículas individuais (Figura 3.18b) em grande ampliação mostra duas outras características: i) a superfície das partículas é formada por protuberâncias, semelhante ao modelo de partícula conhecido como framboesa (*raspberry-like*)¹⁴². As protuberâncias apresentam dimensões aproximadas de 20 x 45 nm. ii) Foi observado um contraste acentuado nos ápices de várias protuberâncias. Essa observação é uma evidência da não-uniformidade de composição química na superfície das protuberâncias. Não é possível observar todas as protuberâncias em foco simultaneamente. Isso decorre do tamanho de partícula da amostra analisada, e da profundidade de foco do microscópio nas condições empregadas, que corresponde a aproximadamente um décimo do diâmetro da partícula. Porém, é possível observar distintamente variações acentuadas de contraste na borda das partículas. Esse resultado é confirmado observando as protuberâncias em posições acima e abaixo do plano focal. Portanto, nós podemos concluir com base nessa observação que existem domínios discretos com densidades eletrônicas variáveis, e conseqüentemente com composição química variável, nas protuberâncias das partículas. Considerando as características químicas desse látex, nós podemos concluir que essas áreas de maior contraste são formadas por elementos mais pesados que o carbono, sendo provavelmente mais ricas em oxigênio, ou enxofre (do resíduo do iniciador), ou potássio (contra-íon do sulfato do iniciador). Observações semelhantes podem ser feitas nas micrografias publicadas por Okubo¹⁴³ e Martín-Rodríguez¹⁴⁴, porém esses autores não comentam esse resultado.

Portanto, as micrografias eletrônicas de varredura e de transmissão (Figura 3.13 e Figura 3.18a) evidenciam a heterogeneidade química e morfológica da superfície das partículas do látex PS/HEMA.

3.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A Figura 3.19a apresenta uma imagem de um sólido do látex PS/HEMA obtida por microscopia de força atômica. O sólido analisado foi produzido por secagem na temperatura ambiente (item 2.7.2.1). O elevado grau de auto-ordenamento das partículas também é observado nessa imagem, que mostra um domínio monocristalino perfeito, e isento de defeitos. A imagem mostra ainda a deformação das partículas de esféricas a prismas hexagonais, como foi observado anteriormente na imagem de SEM em alta ampliação (Figura 3.13).

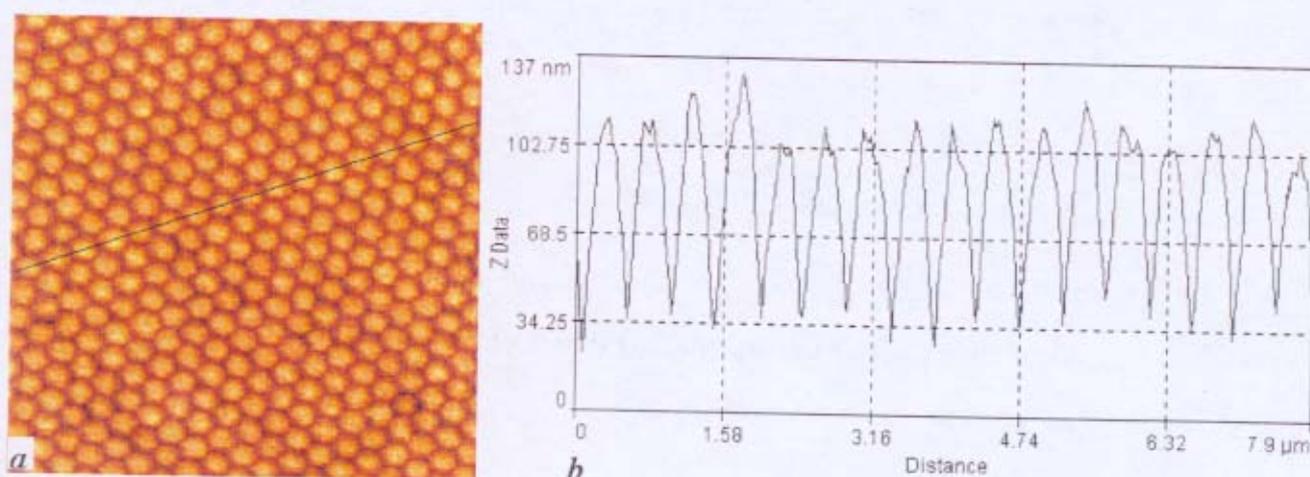


Figura 3.19. Imagem de microscopia de força atômica do sólido do látex PS/HEMA, obtida em modo não-contato. O tamanho da imagem é de $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}$. A imagem a) mostra um arranjo espontâneo altamente ordenado das partículas. A curva de corrugação apresentada em b) foi traçada ao longo da linha exibida em a).

O software de aquisição do microscópio (SPMLab v. 4.0 TopoMetrix) fornece ainda perfis de altura na amostra analisada (curva de corrugação, Figura 3.19b). Os perfis de altura são utilizados na determinação de dimensões características do material estudado, especialmente quando o material apresenta características tridimensionais acentuadas. A curva de corrugação traçada sobre as partículas de látex permite o cálculo do tamanho médio de partícula no sólido seco, tomando-se a distância entre os pontos de mínimo valor de altura

da curva. A contagem do diâmetro de 165 partículas permitiu calcular o tamanho médio. O resultado obtido foi 462 nm, com desvio padrão de 22 nm.

O mesmo software permite obter o espectro de potência da transformada de Fourier (2D-FFT) da imagem. A análise do espectro de potencia permite identificar a frequência associada ao parâmetro de rede, o que possibilita a determinação do tamanho médio de partícula. O resultado obtido foi 432 nm, com desvio padrão de 12 nm.

A diferença do tamanho médio de partícula, obtido por esses dois métodos, pode estar relacionada, nesse caso, a anisotropia de tamanho das partículas que foi verificada nesse sólido. Isso porque a curva de corrugação fornece o tamanho médio de partícula em uma dimensão, enquanto que o método de 2D-FFT fornece um valor médio em duas dimensões. Os valores fornecidos pelos diferentes métodos (curva de corrugação e 2D-FFT) só serão iguais quando o material for isotrópico.

Foram relatadas discrepâncias entre o tamanho médio de partícula para látex de poliestireno (usado como padrão de calibração) determinado por essas duas metodologias, que são superiores à diferença encontrada no caso do látex PS/HEMA¹⁴⁹.

O tamanho médio de partícula determinado por AFM (462 e 432 nm) é superior ao valor obtido por espalhamento dinâmico de luz (420 nm), para esse látex.

Uma outra técnica de AFM, denominada contato intermitente (*TappingMode™*), também foi utilizada na caracterização da morfologia, e para a determinação do tamanho médio das partículas de látex no sólido seco. A Figura 3.20 apresenta uma imagem de AFM obtida através da técnica de contato intermitente, em um microscópio NanoScope® Dimension 3000 (Digital Instruments), no laboratório da Digital Instruments (Santa Barbara, EUA).

O tamanho médio de partícula foi determinado através da contagem direta de aproximadamente 100 partículas pertencentes a uma região mais uniforme do sólido, usando

o programa de tratamento de imagens Image-Pro Plus v.3.0 (Media Cybernetics). O resultado obtido foi 430 nm, com desvio padrão de 12 nm.

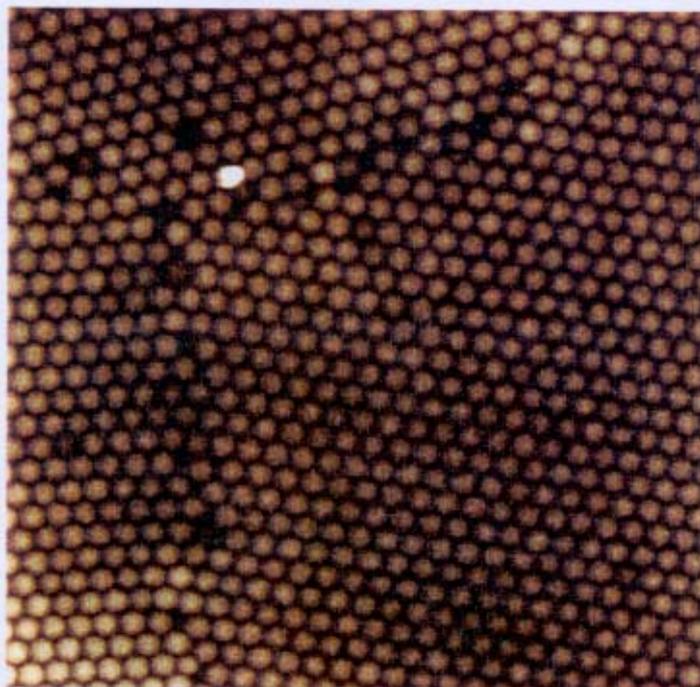


Figura 3.20 – Imagem de microscopia de força atômica do sólido do látex PS/HEMA, obtida em modo contato intermitente. O tamanho da imagem é de 10,0 x 10,0 μm .

É importante salientar que o tamanho médio das partículas de látex no sólido seco, obtido por ambas as técnicas de AFM, são superiores ao tamanho médio de partícula determinado na dispersão por espalhamento dinâmico de luz. Esse resultado é uma evidência experimental direta da deformação das partículas de látex no plano do sólido, contrariando a afirmação de Lin e Meir¹³⁵ de que as partículas somente apresentam variações de tamanho na direção perpendicular a superfície do sólido. Essa proposição está baseada na atuação das forças capilares como a única força motriz responsável pela deformação e coalescência das partículas no filme^{135,145}. A deformação das partículas de látex no plano da superfície sugere a atuação de outras forças superficiais, concomitantemente à força capilar, no sólido do látex PS/HEMA^{24,127,146}. Nesse caso, a hidrofiliabilidade e a plasticização da superfície desse látex podem exercer um papel determinante no comportamento apresentado.

Além disso, as diferentes imagens de AFM mostram que houve grandes diferenças no grau de deformação das partículas.

A Figura 3.21 mostra uma imagem de AFM de não contato, projetada tridimensionalmente, na qual a deformação apresentada pelas partículas pode ser melhor visualizada, notadamente na direção perpendicular à superfície do sólido.

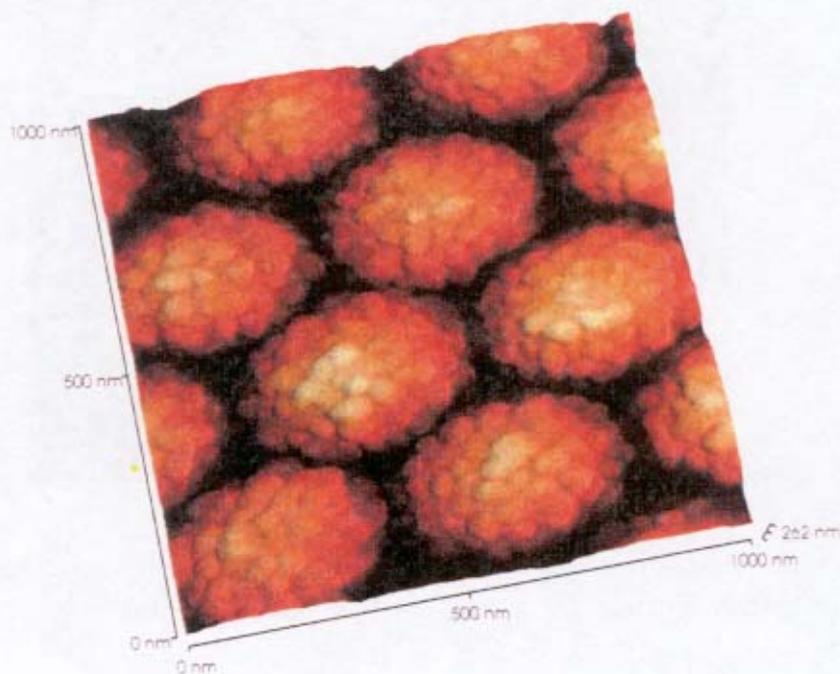


Figura 3.21 – Projeção tridimensional de uma imagem de AFM do sólido do látex PS/HEMA, obtida em modo não-contato.

A análise de esferas isoladas, ou objetos de geometria simples definida, ou pequenos agregados de partículas, está fortemente sujeita aos efeitos de convolução entre a sonda e a amostra. Nesse caso, a largura da amostra é superestimada, como consequência do tamanho finito do tip, e a deslocalização das interações entre a sonda e a amostra¹⁴⁹. A diminuição da resolução lateral devido ao tamanho finito do tip (20-50 nm) é muito pronunciada em amostras com acentuadas características tridimensionais^{147,148}. Por isso, é importante mencionar que o espaçamento regular de estruturas periódicas é independente de efeitos que possam surgir da convolução entre a sonda (*tip*) e a topografia da superfície da amostra analisada¹⁴⁹.

A curva de corrugação apresentada na Figura 3.19b) apresenta uma altura máxima das partículas de aproximadamente 100 nm. Esse valor corresponde no máximo a metade do raio das partículas. A incapacidade da microscopia de AFM em fornecer o valor exato da altura das partículas, em estruturas ordenadas, é devido ao tamanho finito da sonda, que a impede de penetrar completamente nos interstícios localizados entre as partículas. Para sondas comerciais tipicamente utilizadas, com geometria piramidal, tem sido relatadas penetrações máximas em torno de 80 nm¹³⁵. A profundidade de penetração também é dependente do tamanho das partículas no sólido analisado.

A Figura 3.22 mostra imagens de AFM das partículas do látex PS/HEMA em alta ampliação. Essas imagens confirmam que as partículas são aproximadamente esféricas, e apresentam pequenas protuberâncias em suas superfícies, com tamanhos aproximados de 40 a 70 nm. Algumas protuberâncias parecem ser formadas por duas ou mais protuberâncias sinterizadas. Esse resultado confirma as evidências obtidas através das microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, de que as partículas do látex PS/HEMA apresentam morfologia do tipo framboesa (“*raspberry*”)¹⁴².

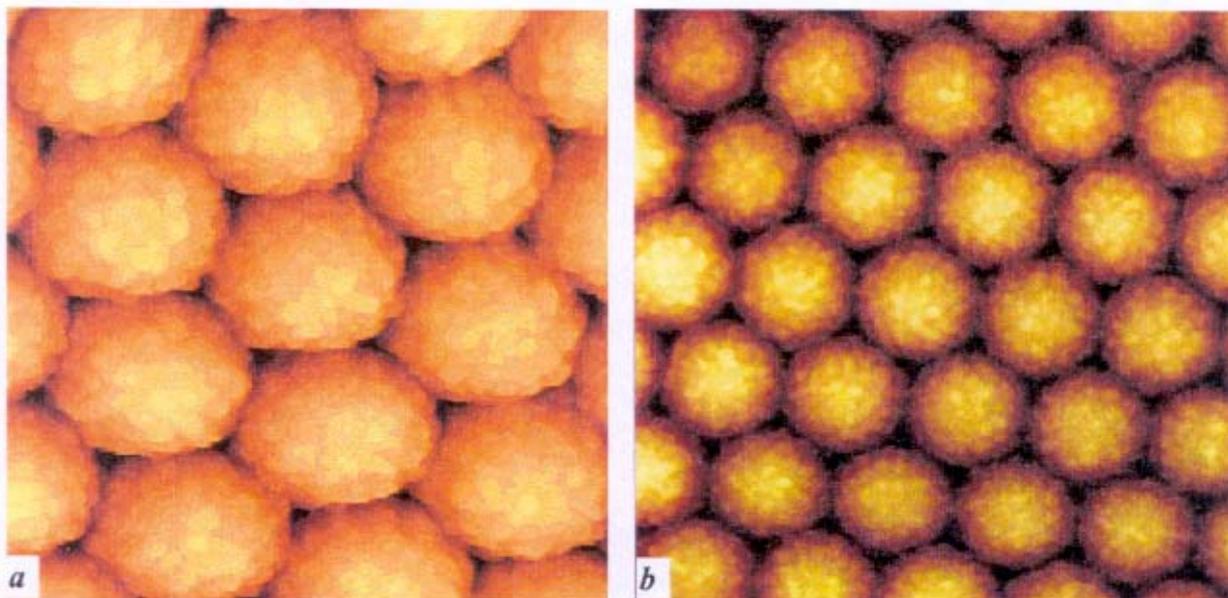


Figura 3.22. Imagens de microscopia de força atômica do sólido do látex PS/HEMA. A imagem a) foi obtida em modo não-contato, e seu tamanho é 1,7 x 1,7 μm . A imagem b) foi obtida no modo de contato intermitente, e seu tamanho é 2,0 x 2,0 μm .

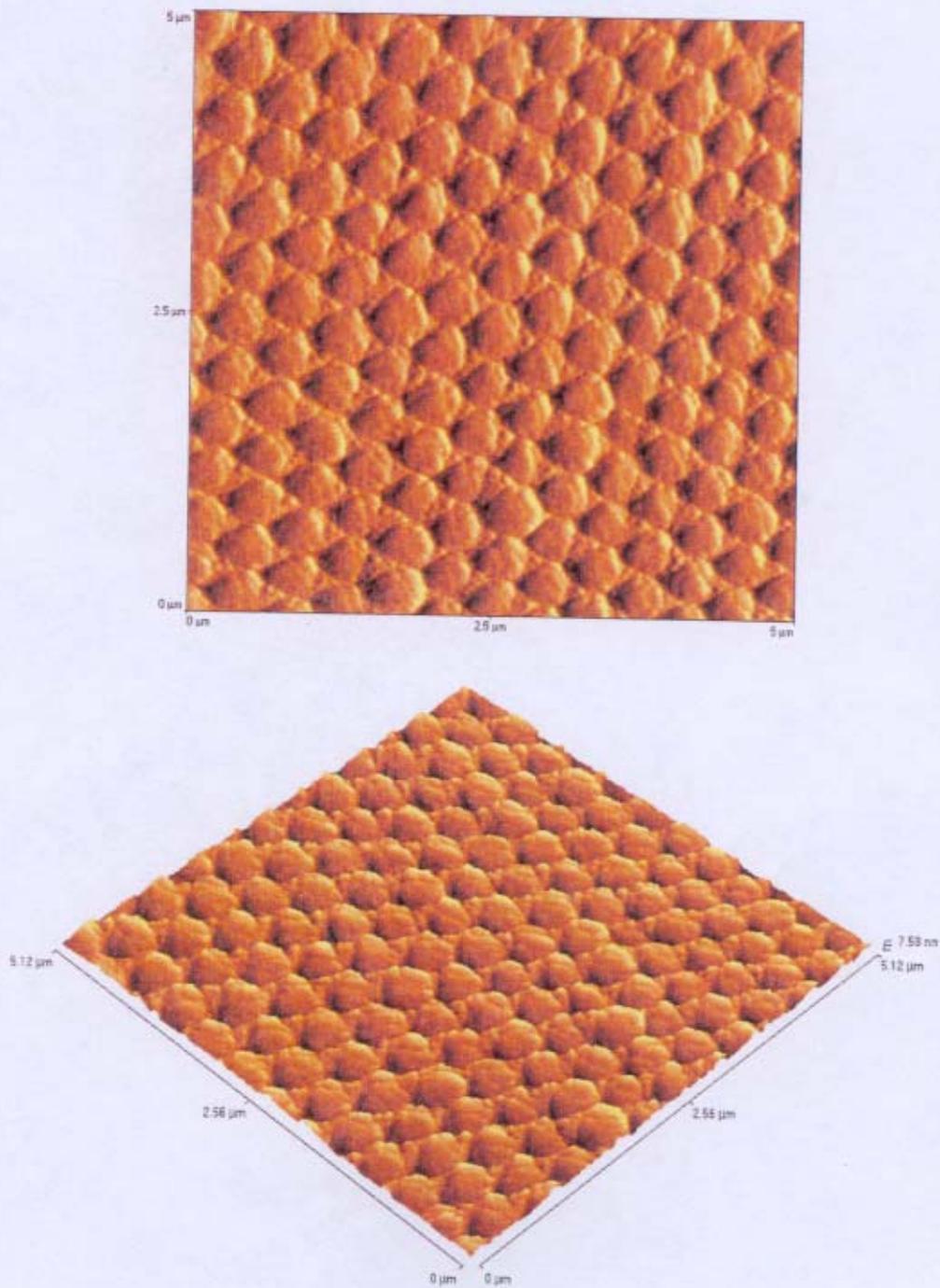
Nessa imagem, assim como nas imagens de AFM apresentadas anteriormente (Figura 3.19, Figura 3.20 e Figura 3.21), pode-se perceber claramente a ocorrência de deformação das partículas, originando um empacotamento mais denso, porém sem que seja observada coalescência entre elas. Isso sugere a existência de uma “membrana” envolvendo as partículas, que previne a redução da área superficial total por coalescência.

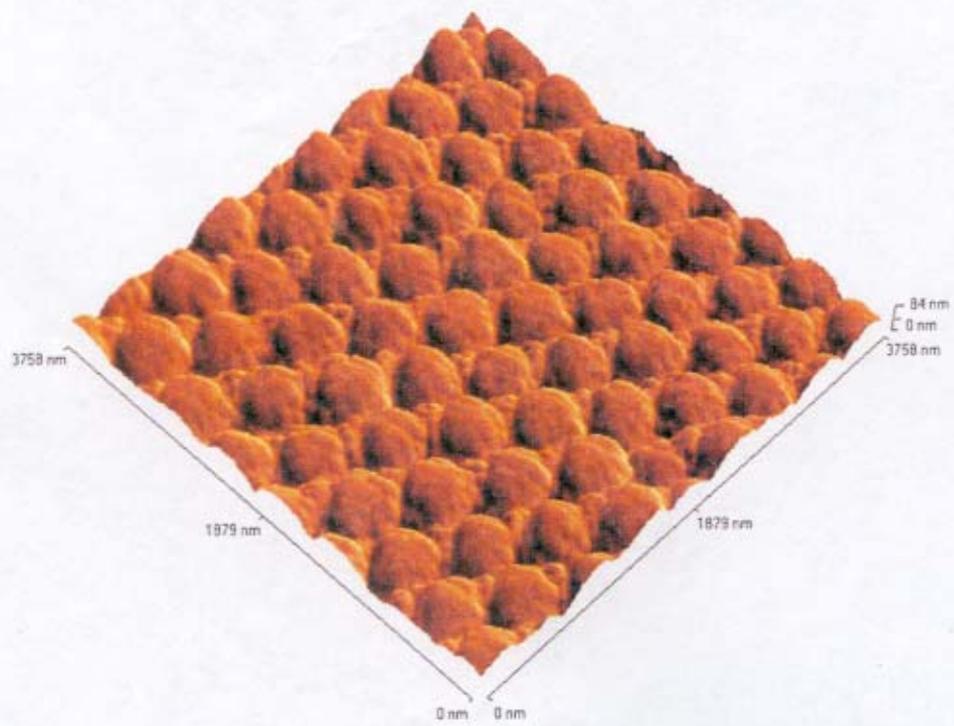
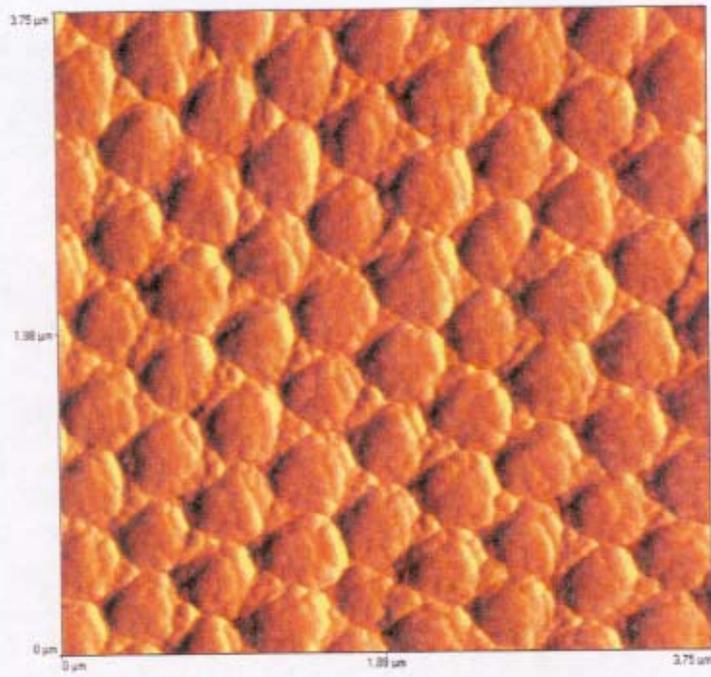
É importante destacar que as imagens de AFM obtidas nesse trabalho não foram adquiridas em alto vácuo, e nem requisitaram qualquer tratamento prévio especial da amostra, como a deposição de filme condutor na superfície ou o uso de substâncias contrastantes. Desse modo, é possível minimizar, ou até mesmo eliminar, a presença de artefatos provenientes do tratamento ou de condições de operação, que prejudiquem a interpretação das imagens¹⁴⁸. Essa é uma importante vantagem dessa técnica sobre as microscopias eletrônicas

As imagens de microscopia de força atômica apresentadas nesse trabalho não podem fornecer informações sobre a distribuição dos elementos químicos nas partículas de látex. Para obter informações sobre a composição química de um material é preciso o emprego de técnicas mais avançadas de AFM, como por exemplo, microscopia de força lateral, e suas variações de modo de força química e modo de força modulada, e as novíssimas técnicas de modo de força elétrica, força magnética e térmica¹⁵⁰.

3.4.2.1 Caracterização da morfologia de um sólido do látex PS/HEMA em função do tempo

A Figura 3.23 apresenta imagens de AFM, em diferentes ampliações, de um sólido do látex PS/HEMA que foi armazenado nas condições ambientes do laboratório por um período de dois anos.





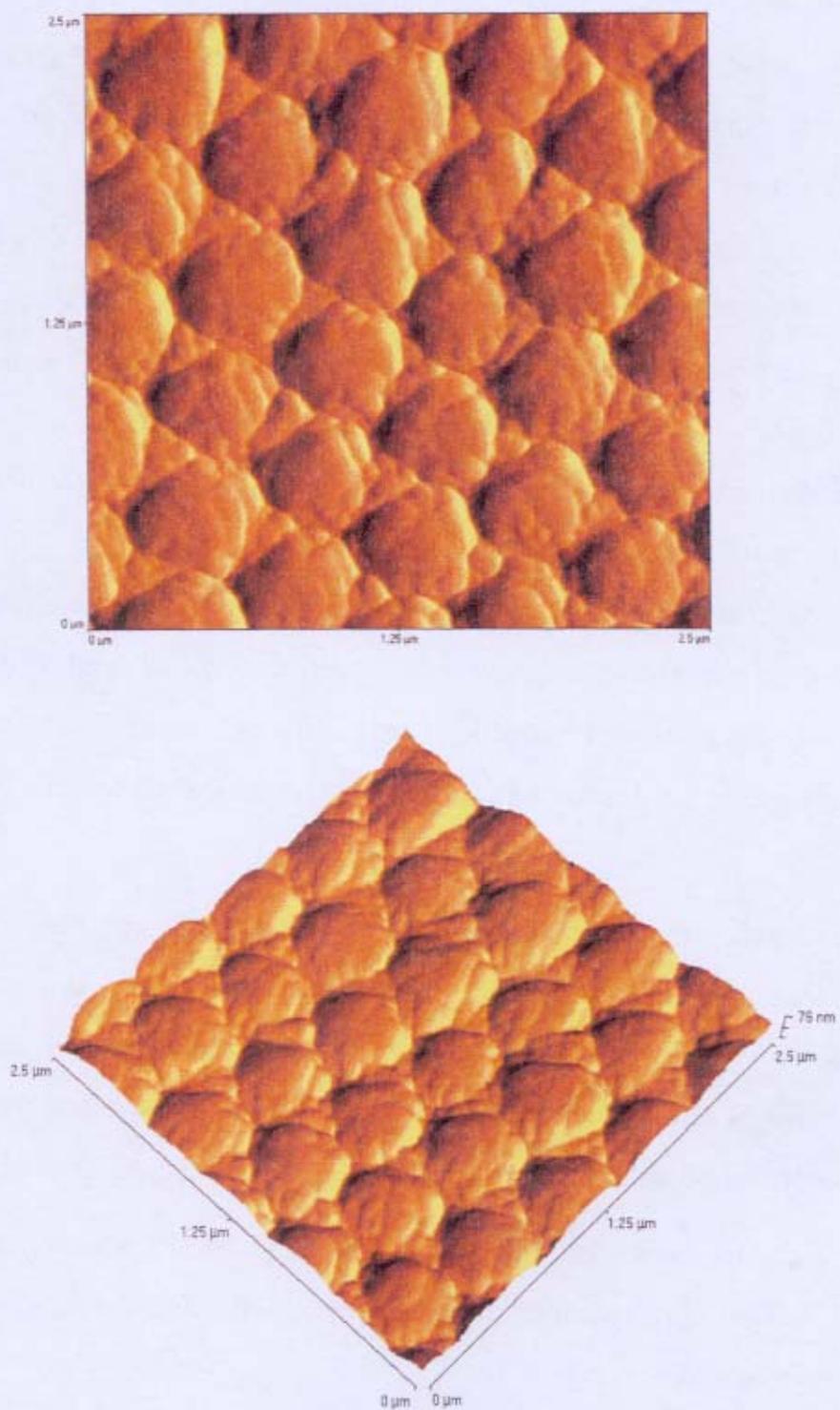


Figura 3.23 – Imagens de microscopia de força atômica do sólido do látex PS/HEMA envelhecido, obtida em modo não-contato.

Essas imagens revelam importantes características: i) houve uma mudança significativa da morfologia do sólido. No sólido recém formado as partículas apresentam-se como prismas hexagonais (Figura 3.19a). No sólido envelhecido as partículas apresentam uma morfologia menos uniforme e mais complexa, semelhante à de poliedros com cantos arredondados. ii) As curvas de corrugação (não apresentadas nesta tese) obtidas de uma imagem com tamanho de 7,5 x 7,5 μm , demonstram que a rugosidade da superfície do sólido envelhecido sofreu um decréscimo de aproximadamente 30%, em relação a rugosidade do sólido recém-preparado. iii) As vacâncias intersticiais entre partículas vizinhas desaparecem. As imagens de AFM indicam que o desaparecimento das vacâncias é devido à migração e coalescência do material, originalmente presente nas pequenas protuberâncias, por um processo semelhante a maturação de Ostwald (“*Ostwald ripening*”)¹⁵¹. iii) As partículas no sólido envelhecido ainda apresentam individualidade e fronteiras identificáveis, significando que a deformação e a migração do material superficial não foi seguida de interdifusão das cadeias de polímero pertencentes a diferentes partículas. O não desaparecimento completo das partículas justifica a manutenção das propriedades ópticas de opacidade e iridescência do sólido.

A deformação das partículas em um filme de látex pode originar morfologias bastante complexas, como o rombododecaedro relatado por Joanicot *et al.*⁴⁸ e Wang *et al.*¹⁵². Segundo esses autores dodecaedros rômnicos são formados a partir de um empacotamento denso no sistema FCC, por deformação das partículas. Essa morfologia é indicativa de que as partículas sofreram deformação por um processo predominantemente plástico.

A projeção tridimensional das imagens do sólido de látex envelhecido mostram que as partículas maiores apresentam uma morfologia semelhante a verificada em algumas faces do dodecaedro rômnico.

A deformação das partículas em um filme de látex, em uma temperatura inferior à temperatura mínima de formação de filme é um fenômeno bastante incomum, e não contemplado pela maioria das definições propostas para o estágio II da formação de filmes

de látex¹⁴⁶. Porém, é possível entender esse resultado considerando a escala de tempo envolvida no experimento. A escala de tempo tipicamente utilizada na produção de filmes a partir de látex é da ordem de minutos, enquanto que no caso do filme envelhecido do látex PS/HEMA a escala de tempo da perturbação é da ordem de 10^6 min.

É bastante conhecido o efeito que a escala de tempo de uma perturbação pode ter sobre o comportamento de um material polimérico viscoelástico¹⁵³. Devido à sua natureza cinética, a temperatura de transição vítrea (T_g) depende da escala de tempo das perturbações aplicadas ao polímero, de acordo com a teoria WLF (Williams-Landel-Ferri)¹⁵⁴. Em uma determinada temperatura, um polímero pode apresentar uma resposta típica de um material vítreo ou elastomérico, dependendo da escala de tempo envolvida na perturbação.

De acordo com Keddie¹⁴⁶, em temperaturas inferiores à T_g do polímero, de até 20 °C, a deformação das partículas (e o preenchimento dos espaços intersticiais) é a etapa limitante no processo de formação do filme, ocorrendo muito lentamente nessas condições. A lenta (10^6 min.) deformação das partículas no sólido do látex PS/HEMA é concordante com a afirmação de Keddie¹⁴⁶.

O aspecto incomum no envelhecimento do sólido do látex PS/HEMA é que os vazios intersticiais não são preenchidos pela deformação isotrópica das partículas, e sim pela segregação do material presente nas protuberâncias nos interstícios, por migração e coalescência. O decréscimo da rugosidade da superfície do sólido, constatado através das curvas de corrugação, confirma essa observação. Esse resultado provavelmente está relacionado com a heterogeneidade de composição química da superfície das partículas, e a incompatibilidade entre as cadeias ricas nos homopolímeros de PS e PHEMA.

A possibilidade de controlar o tamanho, e mesmo a forma dos vazios intersticiais, através da modificação da morfologia do sólido é importante para a utilização desse material em processos de nanolitografia. Uma das limitações apontadas pelos autores que empregaram filmes de látex ordenados como máscaras litográficas é referente ao tamanho

dos espaços intersticiais que são obtidos pelo empacotamento denso de esferas com centenas de nanômetros³⁶⁻³⁷. O comportamento do sólido do látex PS/HEMA demonstra que é possível obter espaços intersticiais menores, sem o uso de partículas muito pequenas. Partículas monodispersas de látex inferiores a 70 nm são difíceis de serem sintetizadas, e tem apresentado também dificuldade de originar arranjos ordenados em duas e três dimensões.

3.4.3 Distribuição elementar no látex PS/HEMA examinada por ESI

3.4.3.1 Imagens espectroscópicas de elétrons de partículas inteiras

A distribuição dos elementos químicos nas partículas do látex PS/HEMA foi analisada por ESI. O objetivo dessa análise é obter informações sobre a composição química e a distribuição dos elementos nas partículas desse látex. Essas informações são importantes para a compreensão do mecanismo de formação das partículas, e para o entendimento de suas propriedades¹⁵⁵.

A Figura 3.24 apresenta a imagem elástica e as imagens elementares de partículas inteiras do látex PS/HEMA. A Figura 3.25 apresenta os perfis de densidade óptica correspondentes à intensidade dos níveis de cinza das regiões assinaladas com linhas brancas na Figura 3.24.

3.4.3.1.1 Distribuição de elementos químicos nas partículas grandes

A análise das imagens apresentadas na Figura 3.24 revela as seguintes características: nas partículas maiores, a intensidade do sinal de carbono é máxima no centro da partícula, decrescendo radialmente. Esse resultado significa que a quantidade de carbono é máxima no centro da partícula, decrescendo radialmente até sua superfície. Essa tendência é esperada assumindo uma distribuição quase uniforme do carbono em uma partícula esférica. Uma outra característica observada na imagem de carbono é a existência de pequenos domínios claros, localizados na região entre as duas partículas maiores. Essa é uma evidência do acúmulo de cadeias poliméricas ricas em carbono, no caso poliestireno, nessa região.

O oxigênio está distribuído em toda extensão de volume das partículas do látex PS/HEMA, porém predomina na região superficial. Esse resultado é melhor visualizado na Figura 3.25, que mostra uma variação abrupta, de aproximadamente 70 unidades, no valor da intensidade do nível de cinza na superfície da partícula. Essa observação é interpretada considerando a natureza hidrofílica do monômero metacrílico (HEMA), que orienta a

acumulação de poli-HEMA na superfície da partícula (interface polímero/água). O acúmulo de cadeias poliméricas ricas no monômero HEMA, na superfície das partículas do látex PS/HEMA, também foi constatada por Okubo¹⁵⁶, através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A imagem de oxigênio e a curva de densidade óptica correspondente (Figura 3.24c e Figura 3.25c) revelam uma outra característica muito importante: existe um contraste no interior das partículas, que não é observado na região entre as partículas. Essa é uma evidência definitiva da existência de domínios enriquecidos em monômero metacrílico.

Duas espécies podem contribuir para a distribuição de oxigênio no caso do látex PS/HEMA: grupos sulfato provenientes de resíduos do iniciador, e o monômero metacrílico HEMA. Nós acreditamos que a imagem elementar de oxigênio observada no látex PS/HEMA reflete majoritariamente a distribuição do monômero HEMA, e não de grupos sulfato, considerando a existência de uma quantidade bastante superior do monômero metacrílico, em relação ao iniciador. Nesse caso, nós podemos concluir que existem cadeias copoliméricas contendo HEMA, que não somente encontram-se acumuladas na superfície das partículas, mas que também estão distribuídas por toda extensão de volume das partículas, porém com significativa variação espacial. Isto significa que as partículas desse látex não apresentam uma morfologia estritamente do tipo *core-and-shell*, embora possuam um elevado conteúdo de componentes hidrofílicos na superfície das partículas. Este resultado difere do que tem sido obtido por técnicas de coramento e microscopia de campo claro, e alerta para a possibilidade de introdução de artefatos no coramento.

O enxofre também foi encontrado em toda extensão de volume das partículas. Porém, seu padrão de distribuição nas partículas é similar ao do carbono, e diferente daquele do oxigênio. Esse resultado revela a existência de resíduos de iniciador localizados no interior das partículas. A observação de enxofre distribuído por toda extensão de volume das partículas desse látex concorda com resultados de titulações ácido-base de dispersões de látex, e também com resultados de sorção de íons, que indicam a existência de uma fração

significativa de grupos sulfatos carregados não expostos, localizados no interior das partículas¹⁵⁷⁻¹⁵⁹.

Foi observada ainda uma baixa intensidade do sinal de enxofre na região entre as partículas grandes, ao contrario da tendência demonstrada pelo carbono e oxigênio.

Finalmente, o padrão de distribuição de potássio nas partículas desse látex, é totalmente diferente do padrão de distribuição observado para os outros elementos (C, O e S). Na imagem elementar de potássio a intensidade do sinal decresce em direção ao centro das partículas, indicando que a grande maioria dos íons potássio está grandemente concentrada na região periférica da superfície das partículas. A imagem de potássio é a única imagem elementar na qual o perímetro das partículas se superpõe ao perímetro da imagem elástica de campo claro. Esse resultado confirma que os íons potássio contribuem significativamente para a composição da camada superficial das partículas desse látex.

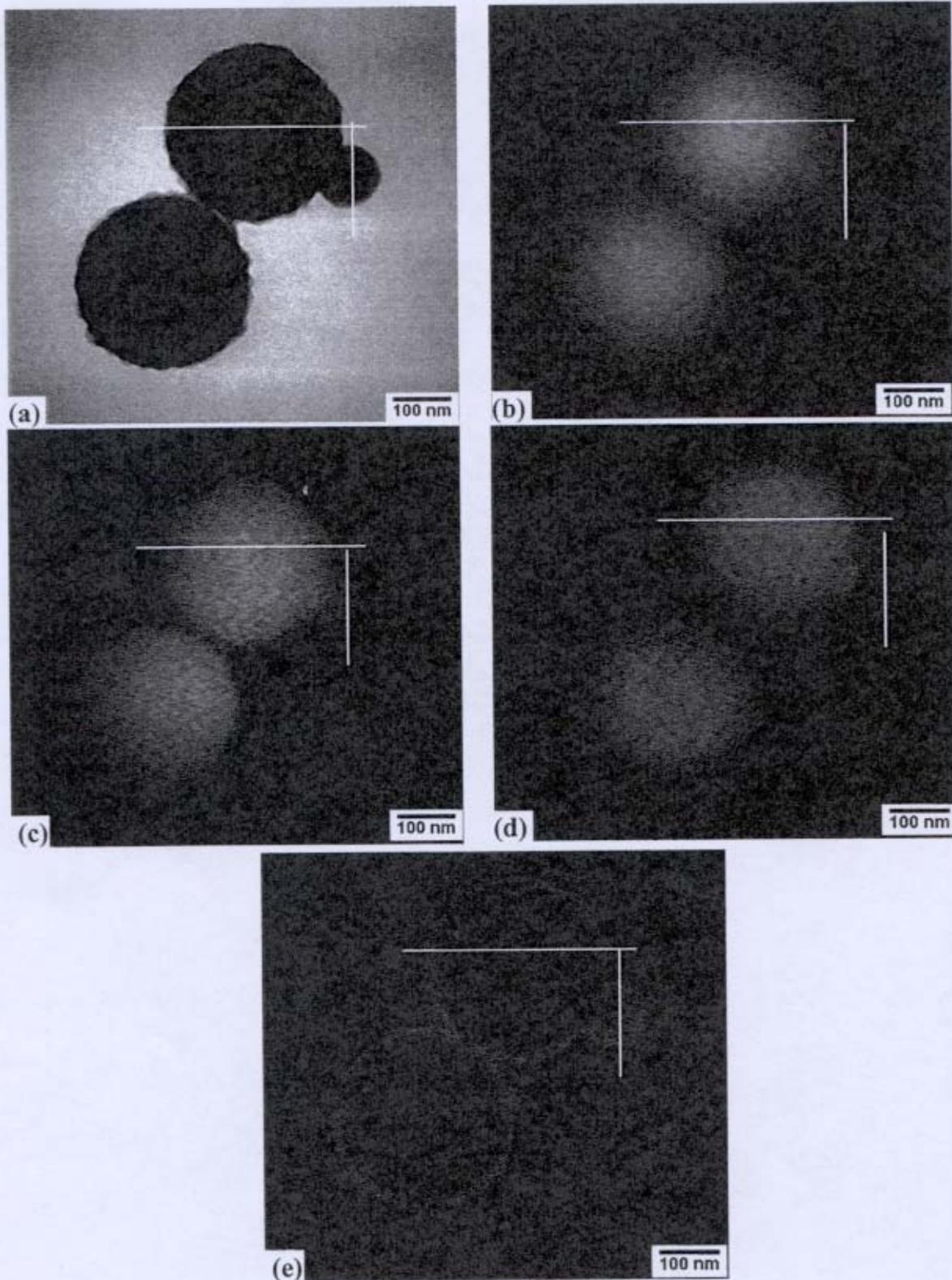


Figura 3.24. Imagens elementares das partículas do látex copolimérico PS/HEMA: (a) imagem elástica de campo claro; (b) imagem de carbono; (c) imagem de oxigênio; (d) imagem de enxofre; e (e) imagem de potássio. As linhas brancas nas imagens indicam as regiões selecionadas das partículas nas quais o perfil de densidade óptica foi registrado.

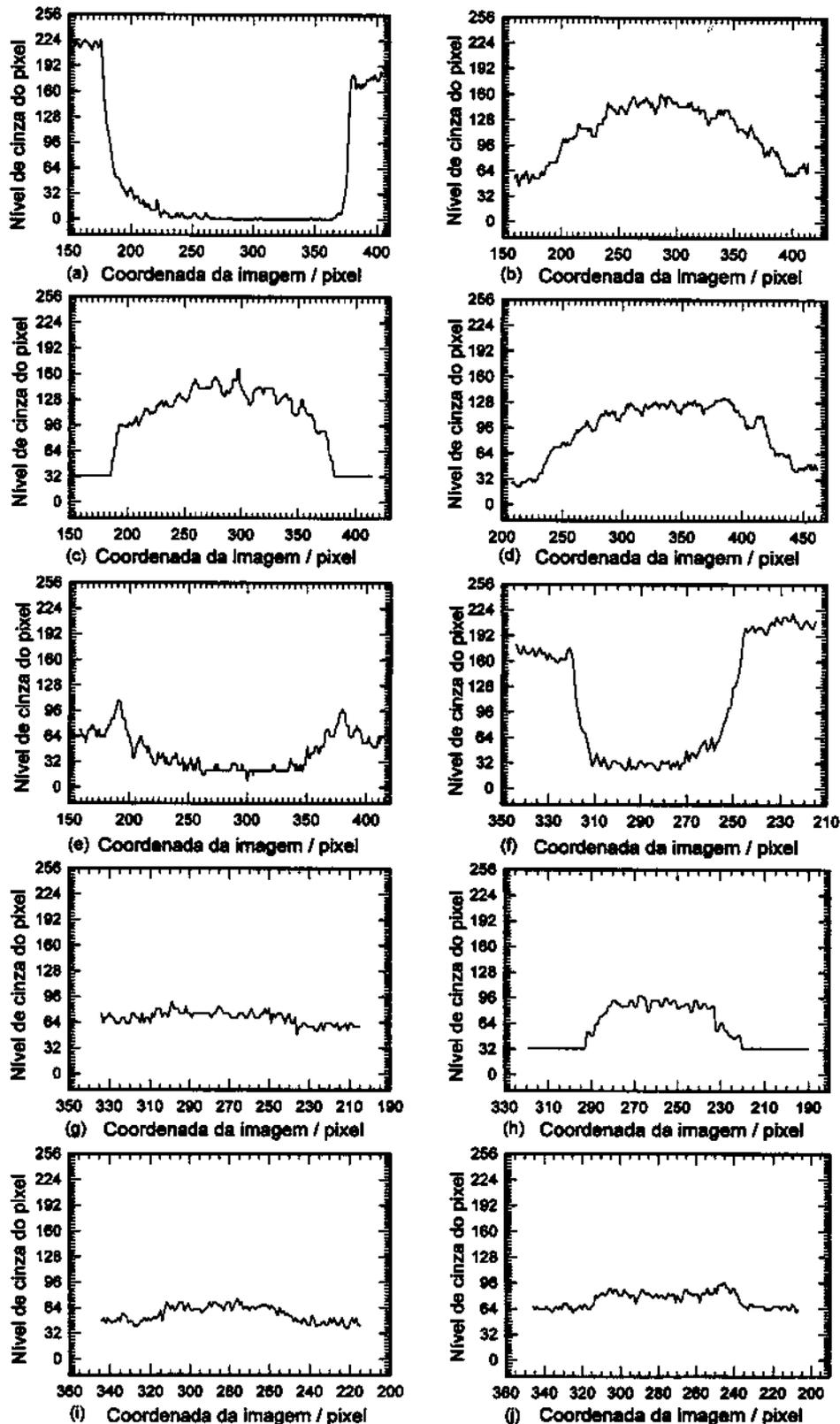


Figura 3.25. Perfis de densidade óptica obtidos da imagem elástica (Figura 3.24a) e das imagens elementares (Figura 3.24b-e), correspondentes a partícula grande (a-e) e a partícula pequena (f-j) do látex PS/HEMA: (a,f) imagem elástica de campo claro, (b,g) imagem de carbono, (c,h) imagem de oxigênio, (d,i) imagem de enxofre, (e,j) imagem de potássio.

3.4.3.1.2 Distribuição de elementos químicos nas partículas pequenas

A Figura 3.25f-j apresenta as curvas de densidade óptica correspondentes às áreas selecionadas para análise (Figura 3.24) da imagem elástica e dos diferentes elementos, da partícula pequena.

A comparação da intensidade relativa dos sinais dos diferentes elementos, com a distribuição observada nas partículas grandes (Figura 3.25a-e) nos permite concluir que a partícula pequena apresenta um conteúdo relativo maior de oxigênio e potássio, em comparação com as partículas grandes. Do mesmo modo, foram observadas baixas quantidades relativas de carbono e enxofre, na partícula pequena. A razão entre as intensidades dos sinais de carbono e oxigênio (C/O), é menor que na partícula grande, indicando que nas partículas pequenas há uma maior participação de cadeias poliméricas ricas em monômero metacrílico HEMA. Além disso, o perfil de densidade óptica correspondente à distribuição de oxigênio (Figura 3.25h) não apresenta um aumento abrupto na região correspondente à superfície da partícula, mostrando que o monômero metacrílico está distribuído mais uniformemente nas partículas pequenas.

A maior diferença observada entre as partículas grandes e as pequenas refere-se à distribuição de potássio. Nas partículas grandes o potássio está concentrado nas regiões próximas à superfície das partículas. Nas partículas pequenas foi observado que o potássio está distribuído por toda extensão de volume das partículas (Figura 3.24e e Figura 3.25j). Esse resultado é interpretado considerando que as partículas pequenas, sendo mais ricas em acrílico são muito mais polares do que as grandes, e conseqüentemente mais fortemente hidratadas, permitindo a sorção do íon potássio. A sorção de potássio por essas partículas ocorre enquanto elas estão dispersas em água. Nesse caso, quando as partículas são secas os íons potássio permanecem em seu interior.

Os resultados obtidos sugerem que a distribuição de cargas nas partículas grandes e nas partículas pequenas é bastante diferente. Nas partículas grandes há uma separação de cargas que tem certa semelhança com o padrão de distribuição de cargas observada em

argilas, isto é, as cargas negativas distribuem-se no interior da partícula e os contra-íons acumulam-se na sua superfície¹⁶⁰. Nas partículas pequenas, a separação de cargas deve ser muito menos pronunciada.

3.4.3.2 *Imagens espectroscópicas de elétrons de partículas ultramicrotomizadas*

3.4.3.2.1 *Imagem elástica de campo claro de partículas ultramicrotomizadas*

A Figura 3.26 apresenta uma imagem elástica de campo claro de partículas ultramicrotomizadas do látex PS/HEMA não coradas, com espessura aproximada de 80 nm.

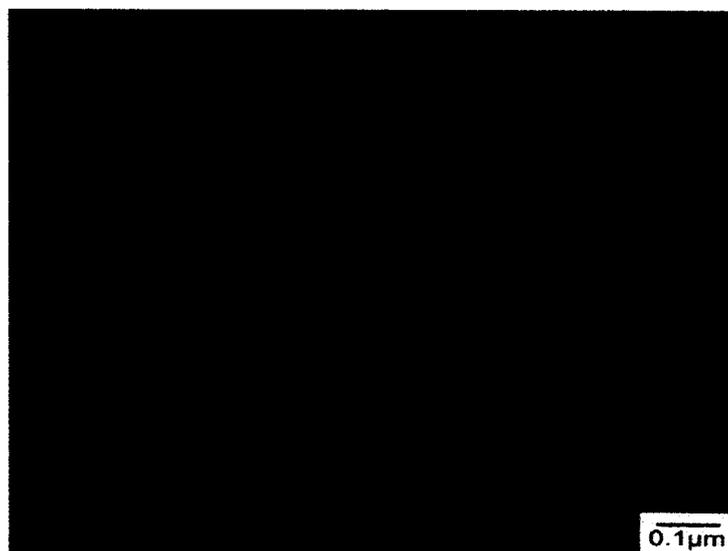


Figura 3.26. Micrografia eletrônica de transmissão de um corte ultrafino do látex PS/HEMA, não corado.

A observação dessa imagem é importante, porque o contraste observado em cortes de espessura uniforme é devido somente a variações da seção de choque através da amostra examinada, e conseqüentemente de composição química, e não depende de variações topográficas na amostra. Na micrografia apresentada na Figura 3.26 podemos observar as seguintes características: i) a imagem das partículas corresponde a elipsóides, ao invés de esferas; essa observação é concordante com a forma de partículas poliméricas ultramicrotomizadas apresentadas por outros autores^{161,162}; sua ocorrência é atribuída a forças de cisalhamento desenvolvidas durante o processo de ultramicrotomização,

provocando desse modo a deformação das partículas. ii) foi observado contraste no interior das partículas; esse resultado é consistente com a heterogeneidade química no interior das partículas do látex PS/HEMA, revelada pelos resultados de ESI de partículas inteiras.

3.4.3.2.2 Imagens espectroscópicas de elétrons de partículas ultramicrotomizadas

A Figura 3.27 apresenta a imagem elástica de campo claro e as imagens elementares de oxigênio e enxofre, das partículas de látex ultramicrotomizadas, com espessura aproximada de 80 nm, e as curvas de densidade óptica correspondentes. As informações obtidas de cortes ultrafinos das partículas desse látex são mais limitadas, considerando o contraste muito baixo das imagens de carbono e potássio (imagens não apresentadas). No caso da imagem de carbono, o baixo contraste entre as partículas e a resina utilizada para encapsular as partículas do látex é atribuída à presença do elemento em grande proporção, nesses dois meios. A ausência de contraste na imagem de potássio é devida provavelmente à remoção desses íons da superfície das partículas, durante o processo de encapsulamento das partículas pela resina e sua posterior cura.

As imagens elementares de oxigênio e enxofre confirmam a existência de uma fração significativa desses elementos no interior das partículas, conforme demonstrado anteriormente nas imagens de ESI das partículas inteiras. Porém, as imagens dos cortes finos não mostraram nenhuma informação adicional sobre o padrão de distribuição de oxigênio no interior das partículas ultramicrotomizadas.

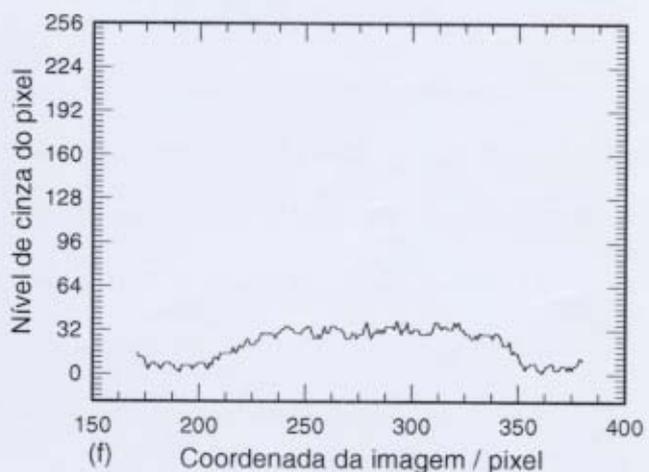
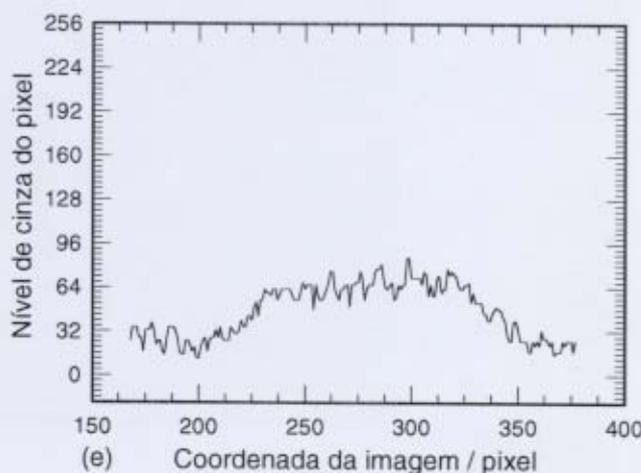
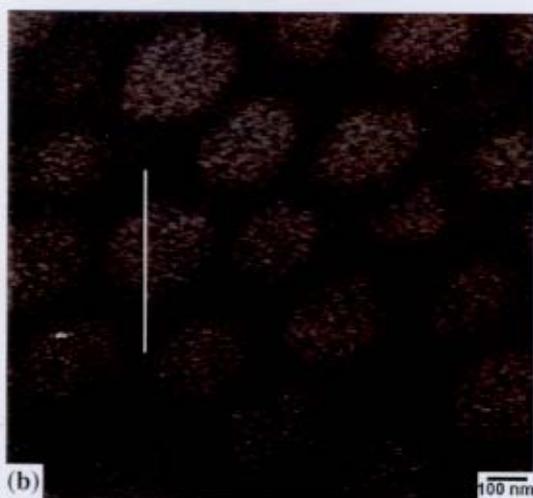
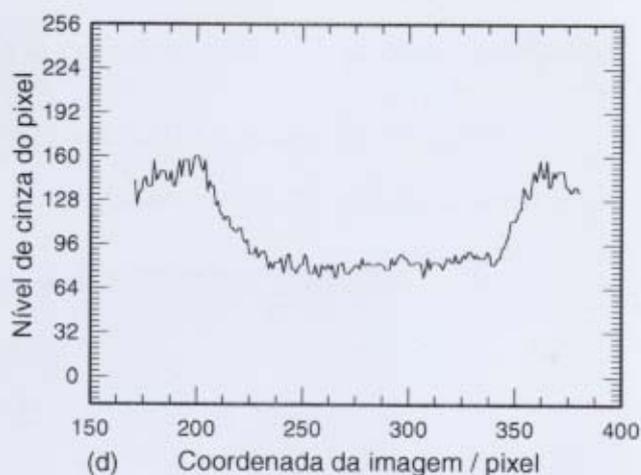
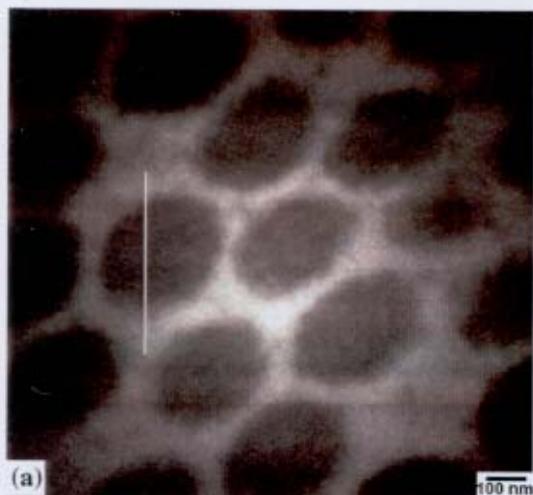


Figura 3.27. Imagens elementares das partículas do látex PS/HEMA ultramicrotomizadas e não coradas (a-c), e os perfis de densidade óptica correspondentes (d-f): (a,d) imagem elástica de campo claro; (b,e) imagem de oxigênio; (c,f) imagem de enxofre. As linhas brancas nas imagens indicam as regiões selecionadas das partículas nas quais o perfil de densidade óptica foi registrado.

3.4.4 Polaridade na distribuição dos constituintes das partículas (FESEM)

A Figura 3.28 apresenta uma imagem de elétrons secundários da superfície do sólido PS/HEMA obtida em grande aumento.



Figura 3.28 – Micrografia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM), da superfície do sólido iridescente do látex PS/HEMA.

O exame da superfície do sólido em grande aumento revela que as partículas do látex PS/HEMA apresentam uma superfície bastante irregular, e são recobertas por protuberâncias com tamanhos entre 35 a 50 nm. Muitas protuberâncias parecem ser formadas pela coalescência de duas ou mais esferas. Essa imagem confirma as evidências obtidas através das microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e transmissão (TEM), e as imagens de microscopia de força atômica (AFM), de que as partículas do látex PS/HEMA apresentam morfologia do tipo framboesa (*raspberry*).

A Figura 3.29 apresenta um par de micrografias nos modos de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI, modo de detecção sensível à composição), de uma região da superfície do sólido.

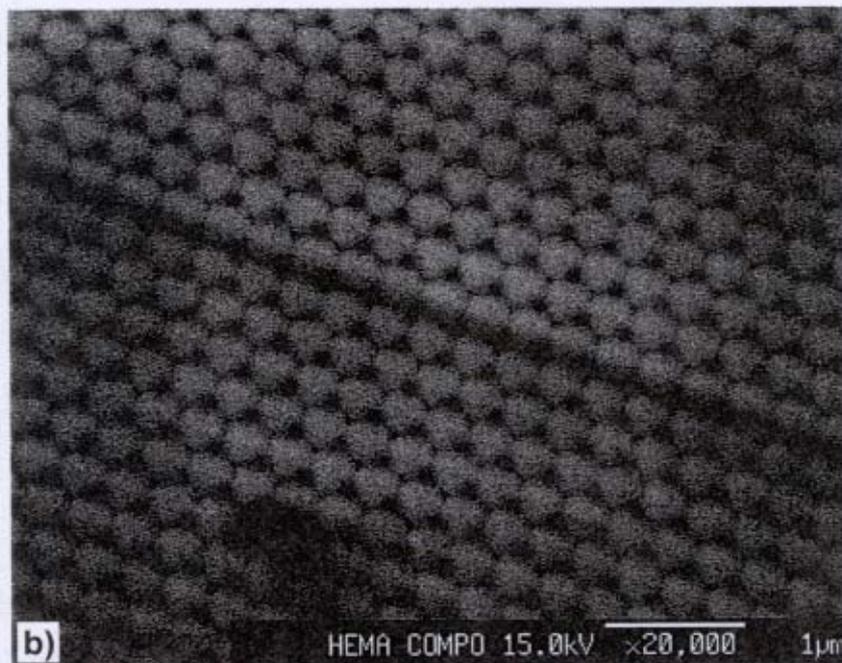
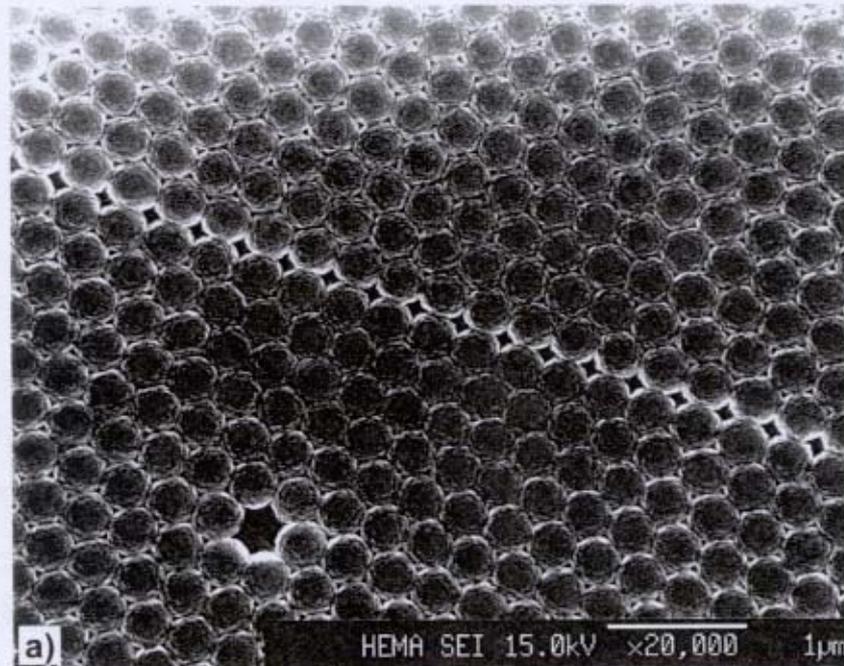


Figura 3.29 – Imagens de elétrons secundários (SEI) e de elétrons retroespalhados (BEI) obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM). A imagem SEI apresenta um defeito de linha e um defeito pontual. A imagem BEI mostra um defeito de linha e dois defeitos pontuais. As micrografias foram obtidas na ordem: SEI, BEI, SEI. A segunda imagem SEI (não apresentada) é coincidente com a primeira.

A comparação das imagens SEI e BEI revela importantes características: i) as partículas na imagem SEI apresentam uma morfologia hexagonal, devido à deformação provocada pela ação das intensas forças capilares (Figura 3.29a) atuantes na secagem do látex; porém, na imagem BEI as áreas claras das partículas apresentam uma morfologia semelhante a um *diamante* (Figura 3.29b). Na imagem SEI, os espaços intersticiais estão distribuídos hexagonalmente ao redor de cada partícula, e suas dimensões aproximadas correspondem a 1/10 do diâmetro das partículas. Na imagem BEI existem vacâncias de tamanhos bastante distintos, sendo metade maior e outra metade menor. As vacâncias grandes e pequenas se alternam na medida em que nos afastamos ao longo de uma linha perpendicular à direção do defeito presente na superfície do macrocristal; ii) uma partícula que é perfeitamente visualizada na parte superior direita da micrografia SEI aparece muito fracamente na imagem BEI. Esse resultado sugere fortemente que essa partícula tem uma composição química diferente das suas vizinhas, embora tenha mesma dimensão; iii) na imagem SEI existe um defeito pontual, provocado pela ausência de uma partícula. A superfície das partículas ao redor desse defeito aparece brilhante e arredondada, indicando ausência de deformação. A ausência de deformação nesse caso é justificada pela diminuição local da força capilar, provocada pela distância entre as superfícies das partículas. Na imagem BEI esse defeito é maior, porque uma outra partícula aparece muito escurecida, e outra vizinha aparece bastante deformada. Após a aquisição da imagem BEI o mesmo campo tornou a ser examinado no modo SEI, e foi confirmada a ausência de uma única partícula nessa região, de modo idêntico à primeira imagem SEI; iv) existe um grande defeito de linha, que aparece na imagem de SEI e BEI. Todavia, existe uma diferença acentuada no aspecto desse defeito em ambas imagens. Na imagem SEI as partículas pertencentes aos lados opostos do defeito se tocam, enquanto que na imagem BEI a área de contacto entre as partículas é escura, sugerindo que as partes em contato têm uma composição diferente da do resto da partícula. Além disso, as partículas próximas ao defeito de linha apresentam outra característica interessante: na linha localizada na parte inferior do defeito as partículas tem a

forma de um diamante, enquanto que na linha superior as partículas apresentam uma morfologia semelhante a uma elipsóide. Esse resultado mostra que a superfície das partículas próximas a regiões de defeitos têm distribuição de composição química diferente das outras partículas, presentes nas áreas de empacotamento regular e denso.

As diferenças entre as imagens SEI e BEI levaram-nos a verificar a simetria da distribuição dos elementos químicos nas partículas do látex PS/HEMA por ESI. Foram obtidas imagens elementares de uma partícula inteira (não apresentadas), correspondentes a carbono, oxigênio, enxofre e potássio, em um aumento de 30.000x, usando o mesmo procedimento descrito no item 2.6.3. A partir das imagens elementares, foram obtidos perfis de densidade óptica traçados perpendicularmente. Os perfis correspondentes às diferentes imagens elementares estão apresentados na Figura 3.30.

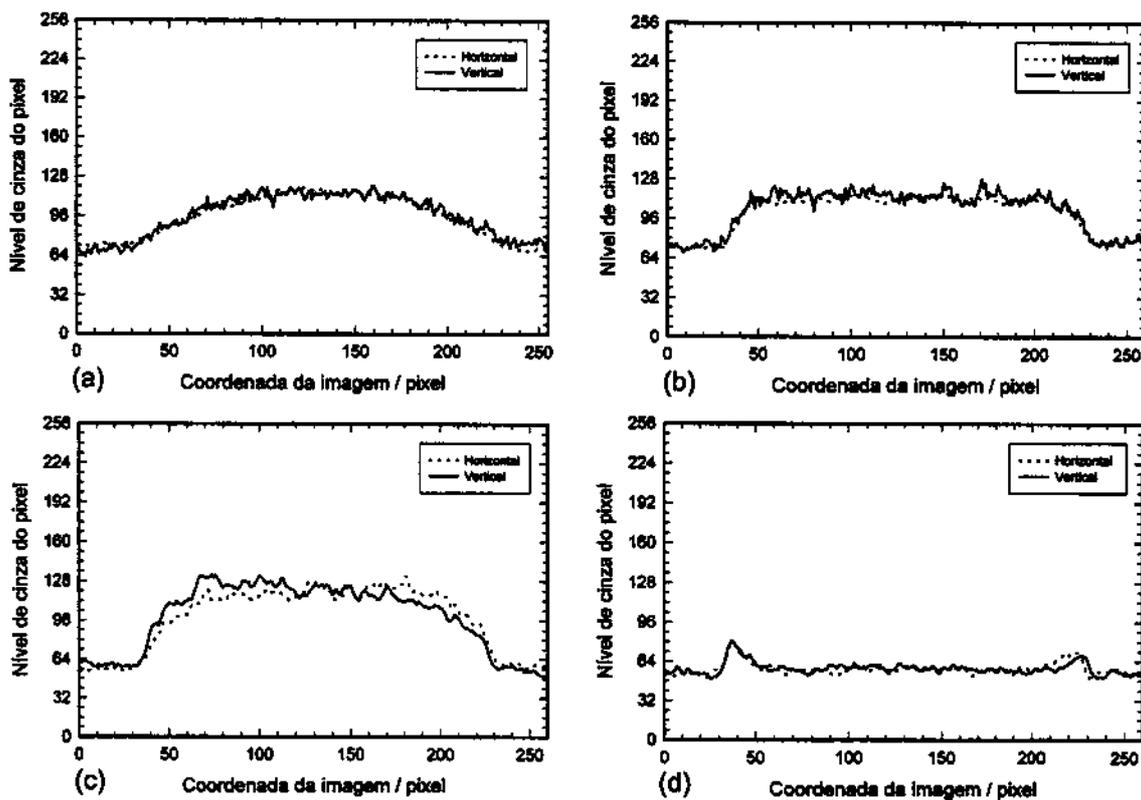


Figura 3.30 - Perfis de densidade óptica obtidos das imagens elementares de uma partícula inteira do látex PS/HEMA: (a) carbono, (b) oxigênio, (c) enxofre, (d) potássio. Dois perfis de densidade óptica foram obtidos de cada imagem elementar, em direções perpendiculares. Observe que os pares de perfis correspondentes ao enxofre e ao potássio se entrecruzam.

Os perfis de densidade óptica mostram que o carbono e o oxigênio estão distribuídos simetricamente por toda extensão de volume das partículas (Figura 3.30 a e b), enquanto que o enxofre, e em menor grau o potássio, estão assimetricamente distribuídos nas partículas (Figura 3.30 c e d) do látex PS/HEMA. O enxofre e o potássio derivam exclusivamente do iniciador persulfato de potássio, utilizado para a síntese desse látex. O enxofre é incorporado às partículas covalentemente na forma de grupos sulfatos terminais ($-\text{SO}_4^-$). Normalmente é esperado que os grupos sulfato sejam encontrados exclusivamente na superfície das partículas. Porém, os resultados apresentados no item 3.4.3, e os relatos de outros autores na literatura, demonstram a presença de uma quantidade significativa de grupos sulfato no interior das partículas¹⁵⁵⁻¹⁵⁹. Por outro lado, espera-se que os íons potássio estejam concentrados na superfície das partículas, justificando a eletroneutralidade das partículas secas.

Os resultados de ESI apresentados nessa seção mostram que há uma assimetria de distribuição de enxofre nas partículas do látex PS/HEMA, e em menor extensão de potássio, mas não de carbono ou oxigênio. Desde que o enxofre e o potássio apresentam-se como espécies iônicas, as partículas do látex PS/HEMA mostram uma distribuição de cargas elétricas assimétrica, caracterizando-as como dipolos ou multipolos elétricos.

A imagem de elétrons retroespalhados (Figura 3.29b) revela uma surpreendente e inesperada assimetria na distribuição dos elementos químicos nas partículas do látex PS/HEMA, contidas no sólido. Considerando que a assimetria observada está associada à distribuição dos elementos mais leves e mais pesados (e no caso, dos domínios mais polares e de espécies iônicas carregadas), é possível afirmar que as partículas do látex PS/HEMA são necessariamente dipolos (ou multipolos) alinhados de uma maneira altamente ordenada, no sólido macrocristalino

Foi observada ainda heterogeneidade de composição química entre as partículas desse látex, revelada pela comparação das imagens SEI e BEI. O contraste em uma imagem SEI depende de três fatores: da topografia da superfície, da composição química, e da tendência à

condução (ou acumulação) de elétrons. Por outro lado, uma imagem BEI (adquirida no modo sensível à composição) reflete somente as variações locais de composição química.

Várias partículas que aparecem idênticas a outras na imagem SEI, aparecem altamente deformadas na imagem BEI. Isto é particularmente verdadeiro no caso das partículas localizadas nas regiões defeituosas do macrocristal. Desse modo, é possível estabelecer uma correlação entre a incidência de *partículas quimicamente anômalas mas morfolologicamente normais*, e a ocorrência de defeitos no macrocristal.

A discrepância entre a simetria hexagonal (SEI) e a forma de diamante (BEI) indica que as partículas ordenam-se no macrocristal de modo que domínios contrastantes são observados em cada partícula, na imagem BEI (Figura 3.29b). A separação de domínios em uma simetria mais baixa que a hexagonal determina um caráter multipolar para cada partícula, e é impressionante que os domínios claros com forma de diamante na imagem BEI estejam todos alinhados. O alinhamento das partículas observado na imagem BEI é uma confirmação muito forte da natureza dipolar das partículas.

A polaridade elétrica de partículas é bastante conhecida no caso de colóides que apresentam forte birrefringência em um campo elétrico. Nesse caso, a presença de dipolos parece surgir como resultado da polarização da dupla camada elétrica das partículas, quando sujeitas à ação de um campo elétrico externo¹⁶³. Ho e Ottewill¹⁶⁴ sugeriram recentemente a não-uniformidade de distribuição de cargas elétricas na superfície de partículas elipsoidais de látex.

A associação dipolar entre partículas foi recentemente invocada por Seul *et al.*¹⁶⁵ para justificar o ordenamento de agregados coloidais de látex formados pela aplicação de um campo elétrico externo. Segundo os autores, a auto-associação entre as partículas parece ser determinada pela polarização de suas duplas camadas elétricas, na presença do campo elétrico.

A polarizabilidade de partículas coloidais também é responsável pelo surgimento de efeitos eletroreológicos¹⁶⁶. Em um campo elétrico as partículas de um fluido eletroreológico adquirem um dipolo elétrico induzido, atraindo-se mutuamente ao longo do eixo do dipolar, mas repelindo-se em outras direções. Como resultado, as partículas agregam-se em cadeias, nas quais os dipolos encontram-se perfeitamente alinhados¹⁶⁷.

Nossos resultados fornecem uma informação completamente nova sobre a microquímica de partículas de látex que é a *polaridade* de distribuição de composição química nas partículas. Se relembrarmos que o contraste em uma imagem de elétrons retroespalhados (no modo composição) é devido apenas à diferenças de densidades eletrônicas de áreas adjacentes, e que as áreas claras são enriquecidas em elementos de densidade eletrônica maior (número atômico maior), nós podemos fazer duas importantes afirmações: i) as partículas que na imagem BEI aparecem como defeituosas possuem uma proporção menor de elementos mais pesados (S, K, O), e por isso apresentam um maior conteúdo relativo de carbono. Isto significa que essas partículas tem um conteúdo menor de HEMA e de resíduos de iniciador do que as outras. ii) os domínios claros com forma de diamante são mais enriquecidos em S, K, e O do que os domínios ao redor de sua extremidade mais estreita.

A distribuição assimétrica dos elementos químicos em cada partícula pode ser entendida considerando dois fatores principais: i) as partículas do látex PS/HEMA contem domínios de diferentes hidrofílicidades, que são constituídos por cadeias ricas em um ou outro mero (HEMA ou S), cujos homopolímeros correspondentes são imiscíveis. Nesse caso, é esperado um certo grau de segregação no interior das partículas, devido à tensão interfacial entre esses domínios, acarretando uma anisotropia de composição, ou seja, uma polaridade química nas partículas. Existem muitos exemplos na literatura que ilustram esse fenômeno, como por exemplo partículas com morfologia do tipo meia-lua (“*halfmoon-like*”) ou tipo sanduíche (“*sandwich-like*”)¹⁶⁸. ii) a distribuição global de carga nas partículas do látex PS/HEMA é do tipo caroço-casca (“*core-shell*”), como foi demonstrado por ESI: o

caroço é negativo, indicado pela concentração de enxofre, enquanto que a casca é positiva, devido a concentração de potássio.

A distribuição assimétrica dos elementos químicos, e conseqüentemente das espécies carregadas no látex PS/HEMA, implica que cada partícula seja um multipolo, e a sua projeção em um plano bidimensional pode ser aproximadamente descrita como um dipolo elétrico. À medida que as partículas se aproximam os dipolos vizinhos interagem formando um arranjo ordenado de dipolos. Conseqüentemente, essas interações contribuem para a auto-organização das partículas durante a formação do sólido. Assumindo esse modelo é possível ainda afirmar que as áreas defeituosas no macrocristal são regiões de alta concentração de partículas anômalas.

Segundo as idéias correntes até o presente, uma partícula anômala seria somente uma partícula anisomorfa, que não participaria do empacotamento regular denso. As evidências observadas nesse trabalho mostram que uma partícula anômala também pode ser uma partícula isomorfa, porém com uma distribuição topoquímica de elementos químicos peculiar e diferenciada do restante das partículas. As micrografias eletrônicas apresentadas nessa tese também mostram inúmeras partículas anisomorfas nas áreas defeituosas, como era esperado.

Concluindo, os resultados apresentados nesse seção fornecem um elemento adicional para a compreensão da facilidade do ordenamento das partículas do látex PS/HEMA nos filmes sólidos, e também quando dispersas no meio aquoso.

3.5 Fracionamento e heterogeneidade do látex PS/HEMA

Imediatamente após a síntese, aproximadamente 200 mL do látex PS/HEMA foi armazenado em um frasco de vidro com capacidade para 250 mL (diâmetro interno ~ 63 mm, altura ~ 115 mm). Após 5 meses em repouso neste recipiente o látex sedimentou, originando uma região iridescente, com aproximadamente 15 mm de altura, na porção inferior do frasco. A Figura 3.31 apresenta uma fotografia do frasco na qual a região opalescente pode ser vista facilmente.

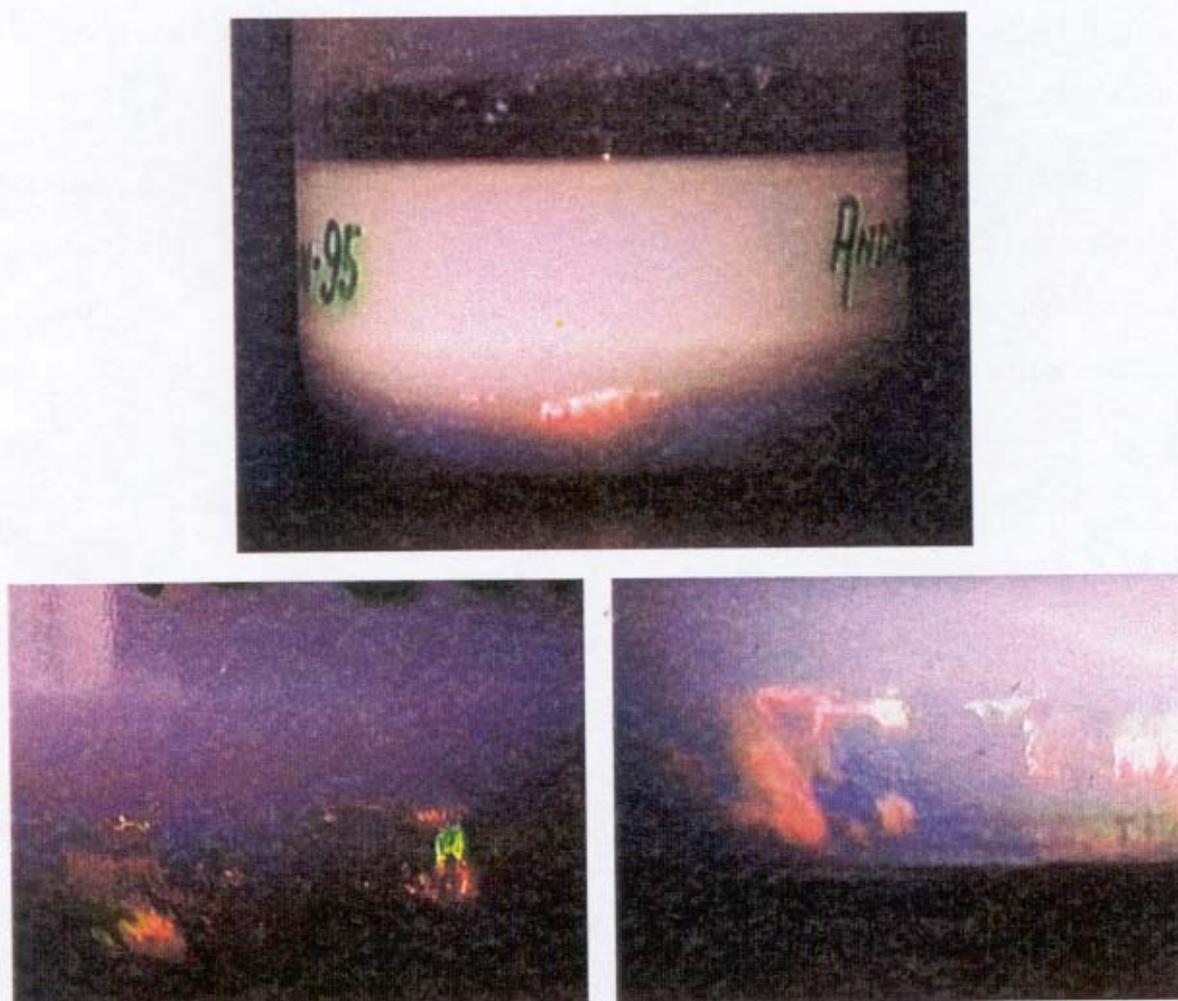


Figura 3.31 – Fotografias do frasco contendo o látex PS/HEMA não purificado e não diluído, após 5 meses em repouso. Pode-se perceber facilmente nas fotografias a região opalescente homogênea formada na parte inferior do frasco. Essa região é apresentada em maior detalhe nas duas fotografias ampliadas, em baixo.

A formação da camada homogênea opalescente na porção inferior do frasco é uma evidência direta da cristalização das partículas do látex PS/HEMA na dispersão. O alto grau de ordenamento alcançado pelas partículas é responsável pela difração da luz visível em um espectro de cores. É possível observar ainda a coerência de cores em uma extensão de centímetros na dispersão. Esse resultado indica a formação de domínios monocristalinos ordenados com extensão macroscópica, na porção inferior do frasco. A porção inferior do sedimento contém ainda pequenos pontos iridescentes, com poucos milímetros de extensão, sugerindo a ocorrência de nucleação homogênea, seguida de crescimento dos cristalitos. Porém, há uma predominância de cristais com grande extensão, com aspecto de colunas.

Existe uma interface bem definida entre a fase iridescente e uma região imediatamente superior com aspecto opaco leitoso. A opacidade da dispersão localizada sobre a fase iridescente indica a presença de partículas nessa região. Nesse caso, a existência de uma fronteira entre essas duas regiões distintas da dispersão indica uma verdadeira transição de fase, separando a região contendo a dispersão desordenada opaca do sedimento cristalino iridescente. Também é possível observar uma camada translúcida de aproximadamente 1 mm de espessura localizada no topo da dispersão, na interface líquido-ar.

A formação do cristal coloidal na porção inferior do frasco indica que a sedimentação proporcionou um mecanismo para a concentração da dispersão nessa região. A concentração das partículas do látex associada ao movimento Browniano e a difusão permitiram que as partículas se organizassem espontaneamente em um arranjo cristalino altamente ordenado, a partir de um estado inicialmente desordenado¹⁶⁹. Esse fenômeno é conhecido na literatura como transição *desordem-ordem*¹⁷⁰. A força responsável pela cristalização de partículas coloidais em um meio líquido ainda hoje é motivo de controvérsia entre importantes pesquisadores^{171,172}. Porém, a idéia de que o aumento de entropia é a força motriz para esse processo (assim como para muitos outros processos aparentemente associativos na natureza) parece prevalecer atualmente¹⁶³.

A nossa noção intuitiva sobre *ordem e desordem* sugere que um sistema, com uma dada densidade e energia, deve possuir maior entropia em uma fase fluída desordenada, do que em uma fase cristalina ordenada. A segunda lei da termodinâmica impõe que a transição desordem-ordem só ocorra espontaneamente se o decréscimo em entropia do sistema for compensado por um acréscimo superior de entropia em qualquer outra parte do universo. Porém, a cristalização de partículas coloidais no líquido pode ser explicada de um modo diferente: uma descrição simplificada de uma dispersão coloidal pode ser concebida, na qual as partículas encontram-se confinadas em células. Essas células hipotéticas preenchem toda a extensão de volume da dispersão, formando um retículo ordenado. O confinamento de cada partícula no interior das células provoca um decréscimo da entropia denominada entropia configuracional. Todavia, também há um acréscimo de entropia devido ao maior volume livre que uma partícula tem disponível para se mover no interior de uma célula, do que no fluído (partículas encontram-se mais *congestionadas* em um fluído do que em um sólido de mesma densidade). A partir de uma certa concentração das partículas na dispersão, o acréscimo de entropia devido ao aumento do volume livre excede a diminuição de entropia configuracional, e a entropia passa a favorecer a cristalização. Em outras palavras, um aumento de organização macroscópica é mais que compensado por um acréscimo da desorganização microscópica^{173,174}.

Foram coletadas para análise alíquotas das três regiões distintas do látex PS/HEMA contido no recipiente: uma no fundo do frasco, correspondente à região iridescente (FF); uma fração intermediária situada a aproximadamente 30 mm acima do fundo do frasco (FI); e uma fração no sobrenadante da amostra, a aproximadamente 50 mm acima do fundo (FS).

A concentração de sólidos encontrada em cada fração foi: fração do fundo 28% p/p, fração intermediária 0,1 % p/p, e fração sobrenadante 0,2 % p/p.

3.5.1 Tamanho médio de partícula e potencial zeta

O tamanho médio de partícula e o potencial zeta, obtidos por DLS e mobilidade eletroforética, das partículas contidas em cada uma das frações do látex PS/HEMA estão apresentados na Tabela 3.7. Para averiguar o efeito eventualmente provocado pela corrente elétrica sobre as dispersões analisadas, a Tabela 3.7 fornece ainda os valores do tamanho médio de partícula antes e depois das medidas de potencial zeta, bem como o resultado de duas determinações consecutivas de potencial zeta para a mesma alíquota, de cada fração.

Tabela 3.7 – Tamanho médio de partícula (nm) e potencial zeta (mV) das partículas presentes nas diferentes frações do látex PS/HEMA.

	Fração Sobrenadante		Fração Intermediária		Fração Fundo	
	Antes de ζ	Depois de ζ	Antes de ζ	Depois de ζ	Antes de ζ	Depois de ζ
Tamanho médio de partícula / nm	159	166	189	207	423	424
Desvio Padrão	7	4	2	2	5	13
	Fração Sobrenadante		Fração Intermediária		Fração Fundo	
	1ª med.	2ª med.	1ª med.	2ª med.	1ª med.	2ª med.
Potencial Zeta ζ / mV	-36,1	-40,4	-42,4	-47,0	-53,6	-70,0
Desvio Padrão	3,9	5,2	5,3	1,4	1,2	4,0

O tamanho médio de partícula e o potencial zeta das partículas contidas na fração inferior são significativamente diferentes dos observados nas frações intermediária e sobrenadante.

Em relação aos resultados da fração inferior duas características importantes devem ser ressaltadas: i) o diâmetro médio das partículas contidas nessa fração, e a polidispersidade, são significativamente diferentes do observado no látex recém preparado (Tabela 3.1). ii) o desvio padrão do valor médio do potencial zeta é muito baixo. Essas duas observações são consistentes com a hipótese de que essa seja uma fração de látex altamente homogênea.

Não foram observadas alterações nas propriedades das dispersões analisadas após a aplicação do campo elétrico, com exceção da fração do fundo, que apresentou variação significativa do desvio padrão do tamanho médio de partícula e do potencial zeta.

3.5.2 Morfologia e distribuição de elementos químicos das partículas do látex PS/HEMA pertencentes às diferentes frações

As Figura 3.32, Figura 3.33, e Figura 3.34, apresentam micrografias eletrônicas de transmissão das partículas contidas nas três frações do látex PS/HEMA. Essas imagens mostram dois tipos predominantes de partícula: partículas grandes isomorfas, com diâmetro médio de aproximadamente 350 nm, com morfologia do tipo framboesa (*raspberry particle*), e partículas menores, com diâmetros inferiores a 200 nm.

As partículas pequenas estão presentes com muita frequência nas alíquotas das frações intermediárias e sobrenadante, porém não são vistas na grande maioria dos campos observados pertencentes à fração do fundo.

Existe uma diferença importante entre as partículas grandes presentes nas diferentes frações. Na fração do fundo as partículas encontram-se distribuídas de um modo ordenado sobre o porta amostra do microscópio e encontram-se afastadas umas das outras, não demonstrando tendência à coalescência. De modo diferente, as partículas grandes presentes na fração sobrenadante apresentam pescoços bastante pronunciados entre partículas adjacentes, indicando forte tendência à coalescência. Essa é uma evidência direta da existência de diferenças significativas de composição superficial entre as partículas grandes de diferentes frações, apesar da semelhança de tamanhos entre elas.

As partículas pequenas apresentam uma superfície isenta de rugosidades e formam pescoços com grande facilidade. Em alguns casos é possível observar um forte contraste na forma de linhas, na região adjacente à superfície, ou mesmo na superfície das partículas. As imagens das partículas pequenas apresentam uma distorção acentuada da forma circular esperada.

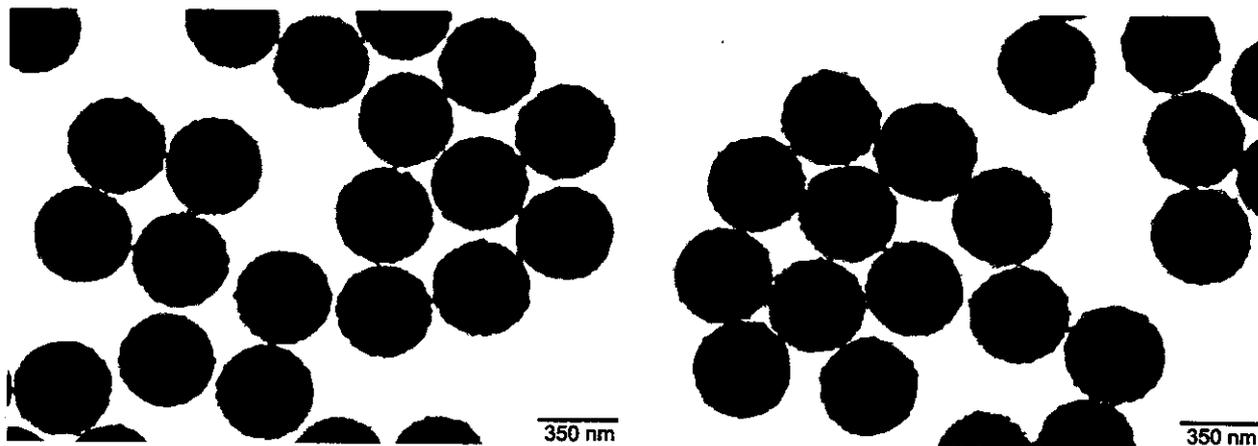


Figura 3.32 – Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas pertencentes à fração do fundo do látex PS/HEMA.

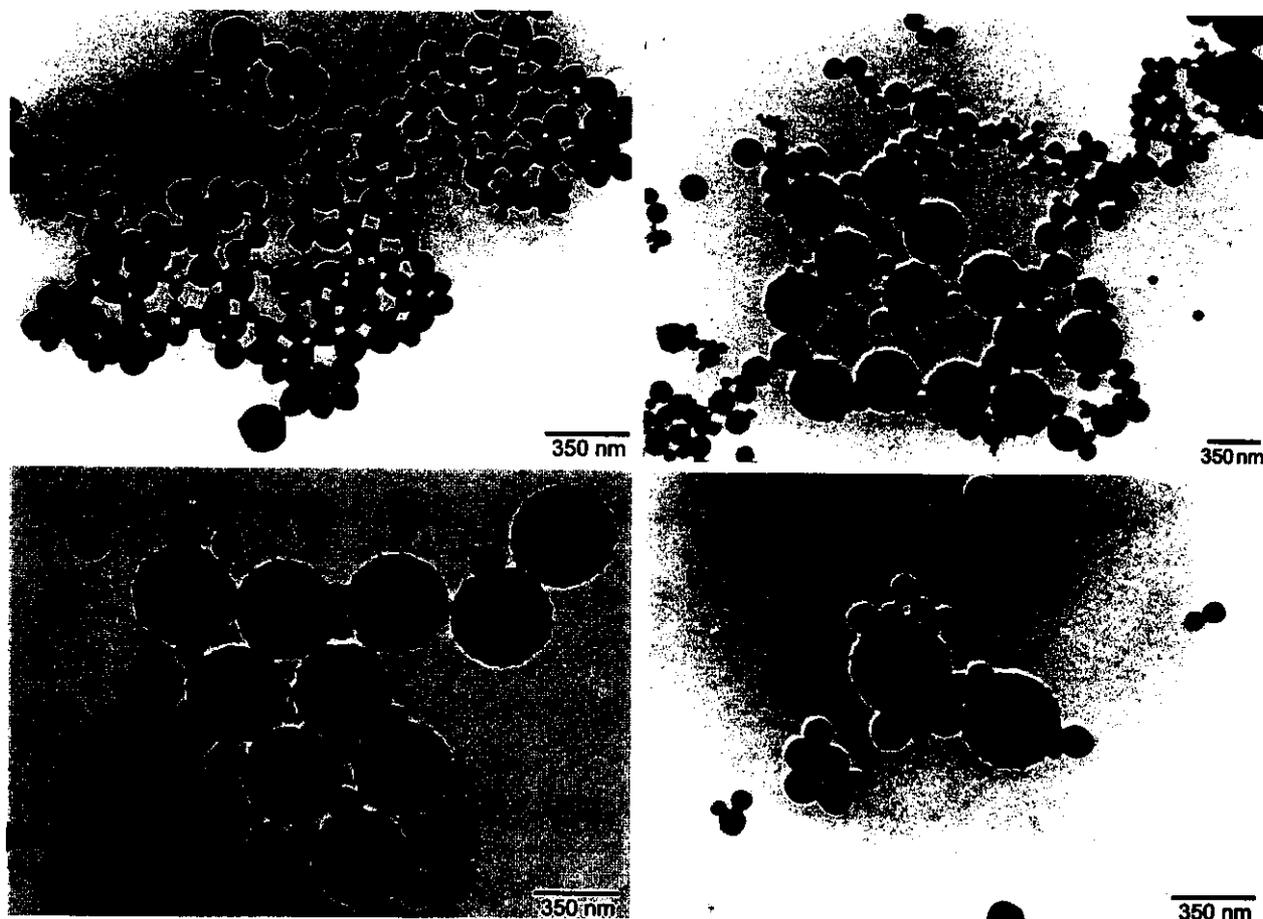


Figura 3.33 – Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas pertencentes à fração intermediária do látex PS/HEMA.

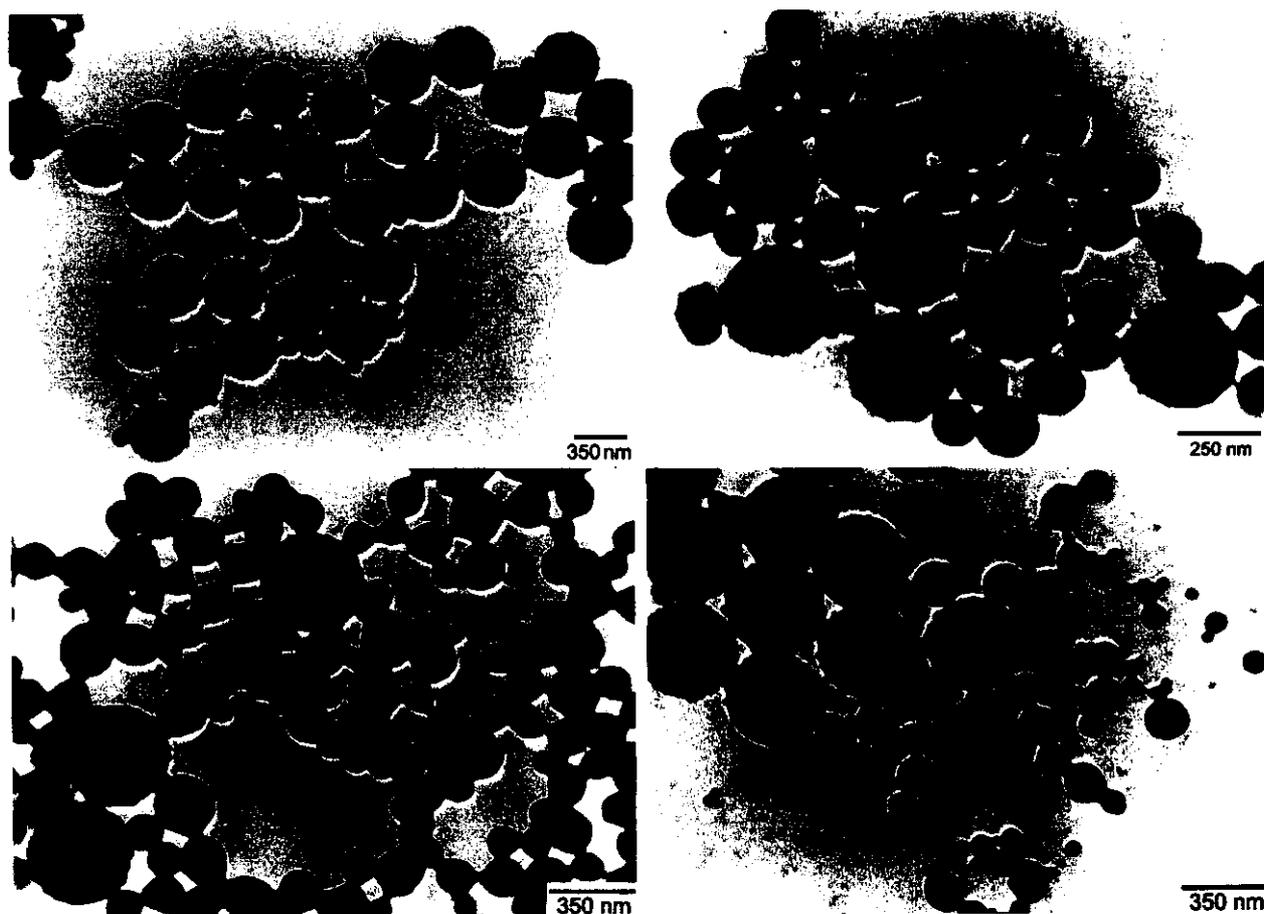


Figura 3.34 - Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas pertencentes à fração sobrenadante do látex PS/HEMA.

É possível observar ainda nas micrografias apresentadas na Figura 3.33 e na Figura 3.34, diferentes estágios de coalescência para as partículas pequenas: i) em alguns casos as partículas estão superpostas como esferas rígidas, ii) em outros campos as partículas apresentam pescoços muito proeminentes, até o ponto em que a individualidade das partículas não é mais identificada, iii) em alguns poucos casos a região do pescoço apresenta-se mais escura do que as áreas adjacentes. Esse resultado é atribuído à formação de um domínio mais espesso, provavelmente devido à deposição e consequente deformação de partículas menores adjacentes ao pescoço.

A diversidade morfológica e as diferenças de comportamento em relação à tendência à coalescência apresentadas pelas partículas das frações intermediária e sobrenadante do

látex PS/HEMA, demonstram a heterogeneidade de composição química entre as partículas pertencentes às diferentes frações, e mesmo dentro de uma única fração.

Essa é uma diferença essencial entre o comportamento apresentado pelo látex PS/HEMA e outros casos de cristalização coloidal relatados na literatura^{169,175,176}. No látex PS/HEMA a transição desordem-ordem corresponde a partir de uma mistura de partículas de natureza distintas, enquanto que a cristalização de partículas de sílica¹⁶⁹ e de látex de poli(metacrilato de metila)^{175,176} envolve a separação de fases entre partículas que são aparentemente idênticas morfológica e quimicamente. Porém, esses autores não apresentam uma caracterização detalhada das partículas utilizadas.

As Figura 3.35 e Figura 3.36 apresentam as imagens elásticas e as imagens elementares das partículas pertencentes às frações intermediária e sobrenadante do látex PS/HEMA, obtidas por ESI. As imagens elementares (não apresentadas) correspondentes às partículas da fração do fundo, apresentam um padrão de distribuição dos elementos químicos bastante uniforme, e semelhante ao padrão observado anteriormente nas partículas predominantes (~350 nm) do látex não-fracionado (item 3.4.3.1.1).

O padrão de distribuição dos elementos nas partículas pertencentes à fração intermediária não é uniforme. As partículas grandes apresentam um padrão de distribuição dos elementos semelhante ao observado anteriormente nas partículas predominantes do látex não-fracionado (item 3.4.3.1.1), com exceção da distribuição de carbono. Na imagem de carbono há um decréscimo radial desse elemento a partir do centro da partícula, mas a intensidade do sinal de carbono volta a crescer na região periférica à superfície da partícula.

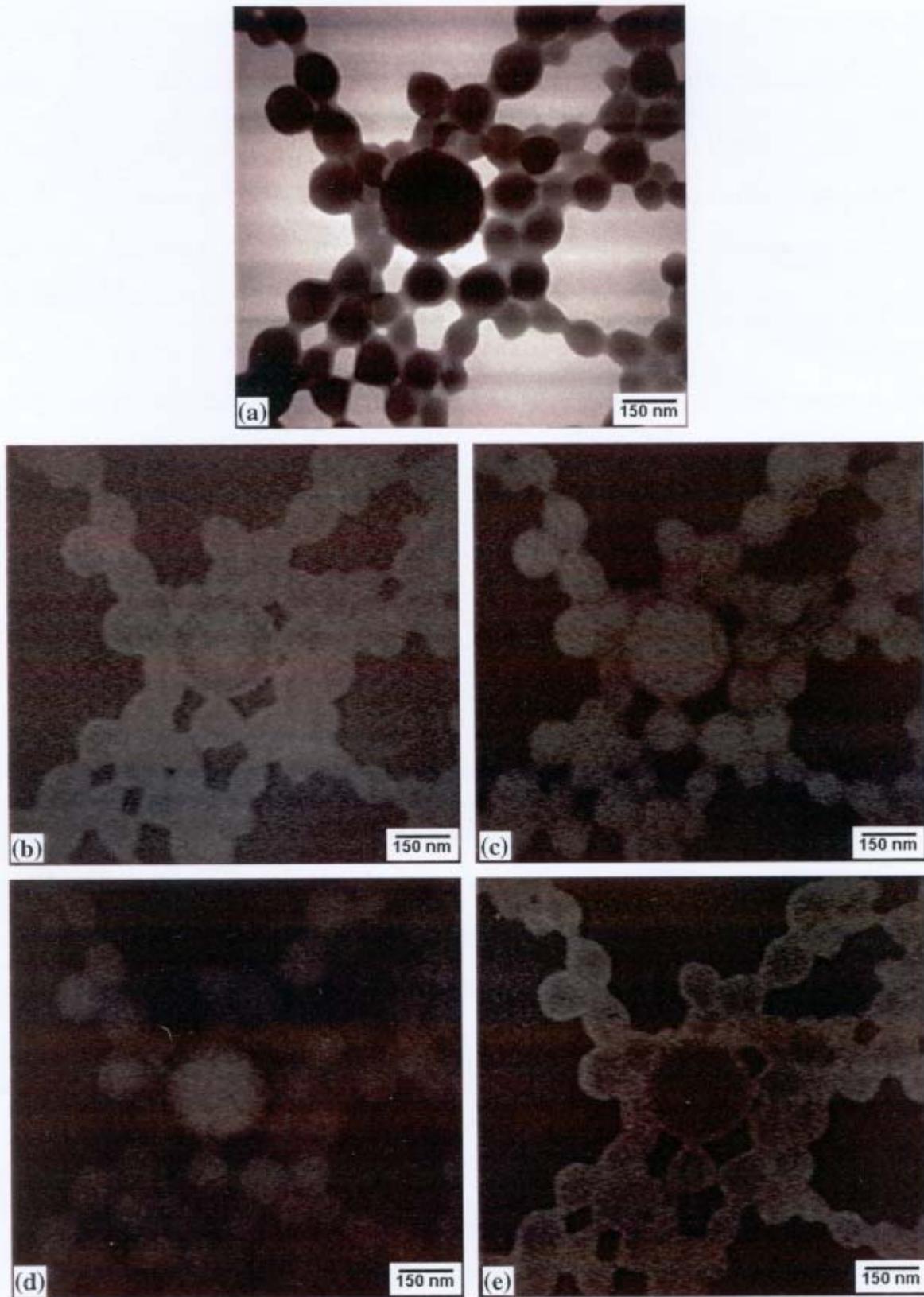


Figura 3.35 - Imagens elementares das partículas contidas na fração intermediária do látex PS/HEMA: (a) imagem elástica de campo claro; (b) imagem de carbono; (c) imagem de oxigênio; (d) imagem de enxofre; e (e) imagem de potássio.

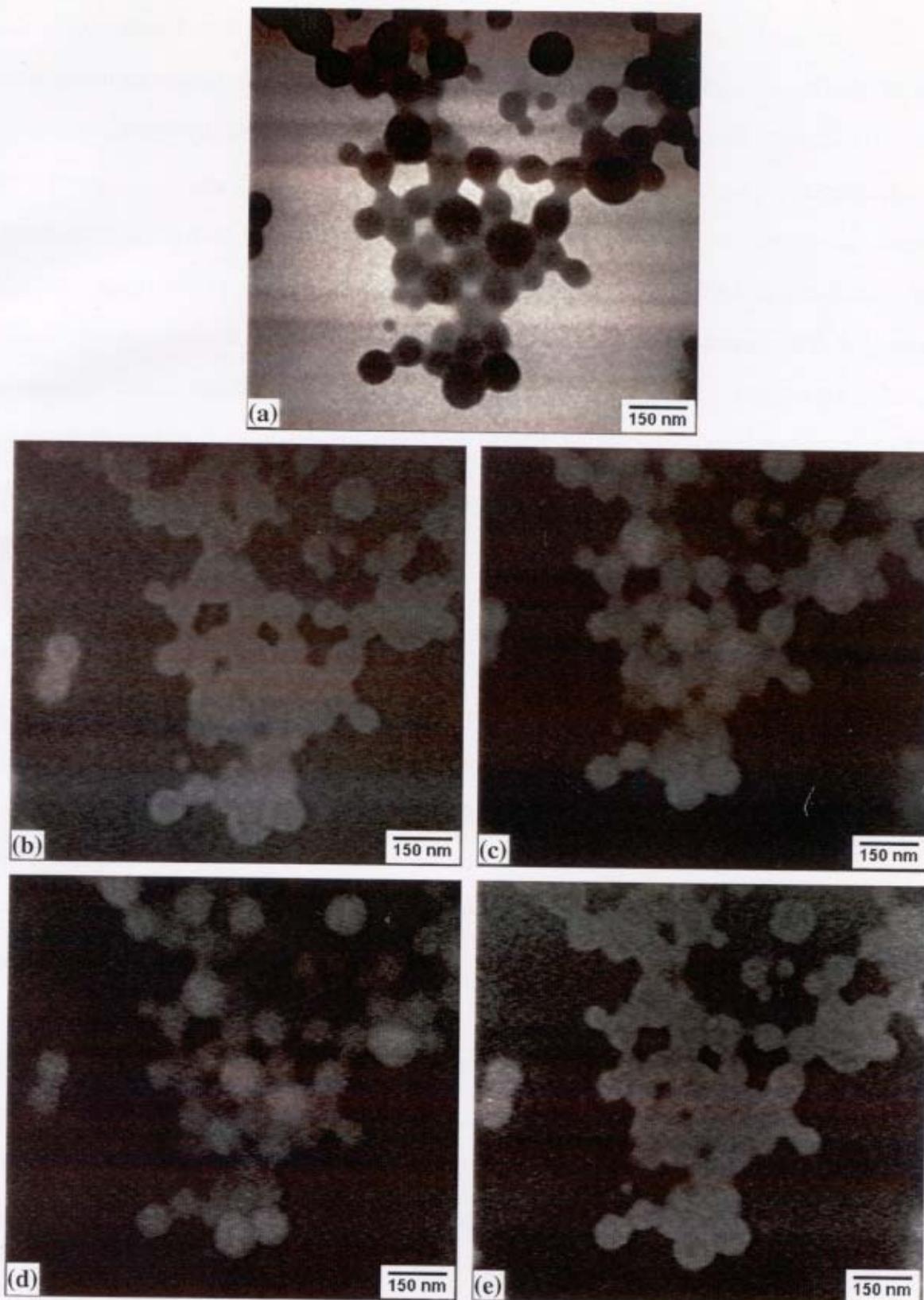


Figura 3.36 - Imagens elementares das partículas contidas na fração sobrenadante do látex PS/HEMA: (a) imagem elástica de campo claro; (b) imagem de carbono; (c) imagem de oxigênio; (d) imagem de enxofre; e (e) imagem de potássio.

Nas partículas pequenas não existe um padrão comum de distribuição dos elementos: existem partículas que apresentam um padrão semelhante ao observado nas partículas menores e menos frequentes do látex não-fracionado (item 3.4.3.1.2). Nessas partículas principalmente o oxigênio encontra-se distribuído uniforme e muito intensamente em toda extensão de volume. Porém, em outras partículas com dimensões aproximadamente iguais, o padrão de distribuição do oxigênio não se repete (Figura 3.35c). As diferenças de padrão de distribuição dos elementos nas partículas pequenas parecem ser ainda mais acentuadas para o enxofre e o potássio. No caso do enxofre, existem partículas pequenas que apresentam um padrão tão diferenciado, que umas podem ser bem visualizadas e outras chegam mesmo quase a desaparecer (Figura 3.35d), embora ambas apresentem na imagem elástica tamanhos e contrastes parecidos (Figura 3.35a). Nesse caso, existem evidências diretas da heterogeneidade de composição química mesmo entre partículas isomorfas.

De modo diferente, o padrão de distribuição dos elementos nas partículas pertencentes à fração sobrenadante, ainda que complexo, apresenta um grau muito maior de uniformidade do que o observado nas partículas pertencentes à fração intermediária. Na imagem de carbono (Figura 3.36b), e em menor grau na imagem de potássio (Figura 3.36e), as fronteiras entre as partículas não podem ser observadas devido à uniformidade de distribuição desses elementos, apesar do nítido contraste observado na imagem elástica (Figura 3.36a). O contraste elementar entre diferentes partículas aparece de forma mais acentuada apenas nas imagens de oxigênio (Figura 3.36c) e de enxofre (Figura 3.36d). Porém, o padrão de distribuição desses elementos nas diferentes partículas aparentemente não é heterogêneo, e corresponde aproximadamente ao contraste observado na imagem elástica. Apesar da grande anisometria das partículas contidas nessa fração, a heterogeneidade de composição química parece ser menor do que a observada nas partículas pertencentes à fração intermediária.

3.5.3 Composição química

Os espectros infravermelhos dos polímeros constituintes das partículas contidas nas três frações do látex PS/HEMA estão apresentados na Figura 3.37.

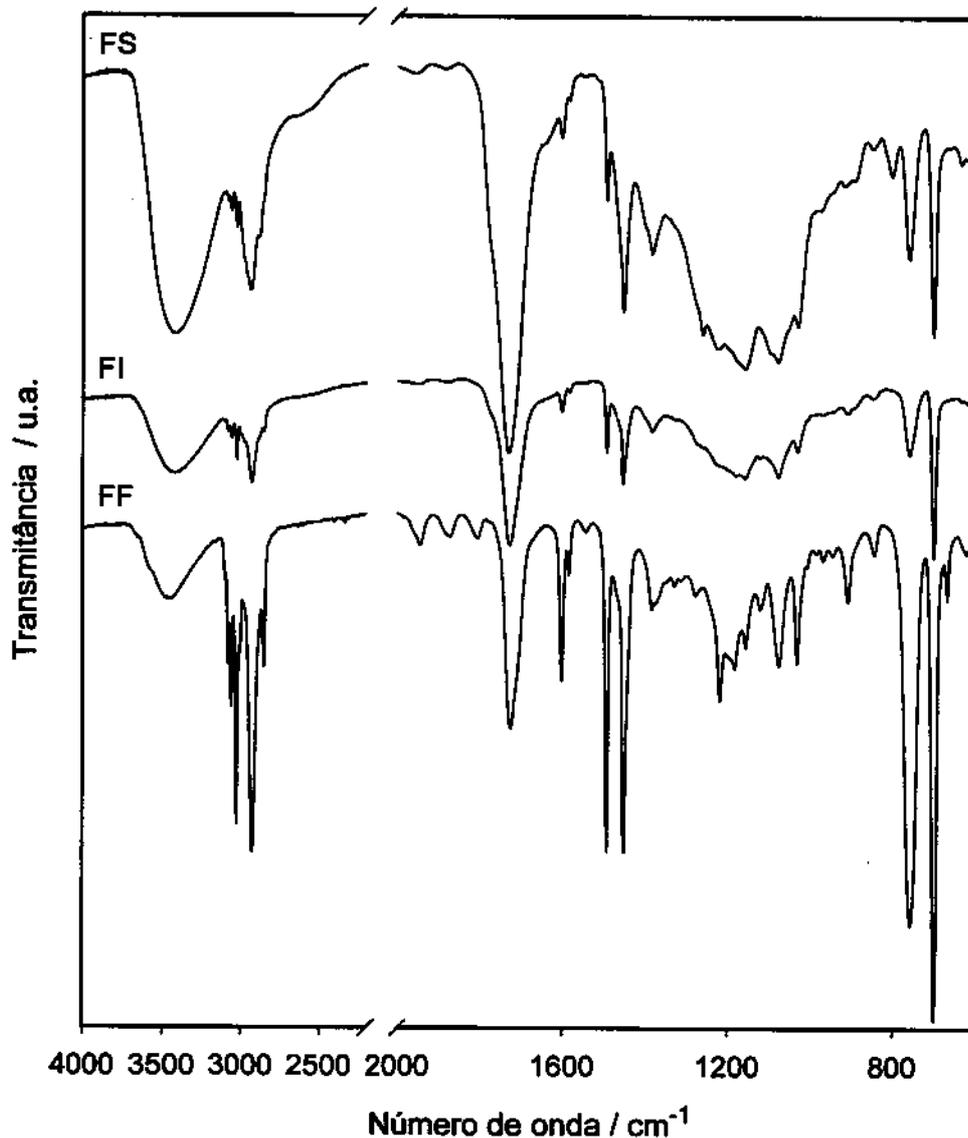


Figura 3.37 – Espectros infravermelhos dos polímeros constituintes das partículas contidas nas frações do fundo (FF), intermediária (FI), e sobrenadante (FS) do látex PS/HEMA.

Não foram observadas diferenças qualitativas muito grandes entre os espectros infravermelhos das diferentes frações, com exceção da região compreendida entre 1300 a 1050 cm^{-1} . Nessa região pode ser observada uma diferença importante entre as absorções dos

polímeros presentes nas frações intermediária e sobrenadante, e o polímero da fração do fundo. As absorções que ocorrem nessa região são devidas principalmente aos estiramentos do grupo C-O-C, dos meros de HEMA, e estiramentos esqueléticos C-C e C-C-O, dos meros de S e HEMA. O espectro do polímero pertencente à fração do fundo apresenta nessa região uma resolução semelhante à exibida pelo homopolímero poli(metacrilato de 2-hidroxietila); notadamente as absorções em 1029, 1073 e 1280 cm^{-1} , são bem definidas e semelhantes às verificadas no homopolímero PHEMA^{177,178}. O mesmo não ocorre com os polímeros pertencentes às frações intermediária e sobrenadante, que apresentam um alargamento de bandas significativo nessa região. Esse resultado pode ser justificado se considerarmos a presença, nos polímeros pertencentes a essas frações, de uma quantidade significativa de copolímeros do tipo estatístico, em cujas cadeias há uma grande diversidade de sítios C-C. Como consequência, as absorções que ocorrem nessa região apresentam múltiplos pequenos deslocamentos em suas frequências devido à diversidade de ambientes químicos. Esse comportamento é devido às absorções dos meros de HEMA, considerando que as absorções dos meros de estireno em copolímeros são muito pouco afetadas pelo tipo de ambiente¹⁷⁹. É muito provável que a estrutura das bandas nessa região esteja associada a uma conformação específica das cadeias de polimetacrilatos. Na copolimerização com outros monômeros as sequências de polimetacrilato podem ter suas dimensões reduzidas, dependendo do processo de síntese, o que impede a obtenção de conformações semelhantes às exibidas pelos homopolímeros metacrílicos. A ocorrência desse comportamento é verificada em um grande número de copolímeros metacrílicos¹⁷⁹.

Esse resultado indica que as partículas pertencentes à fração cristalina do fundo do látex PS/HEMA contém domínios homopoliméricos de poli(metacrilato de 2-hidroxietila), enquanto que nas partículas das frações intermediária e sobrenadante predominam copolímeros do tipo estatístico.

A partir dos espectros infravermelhos das diferentes frações, foram calculadas as razões entre a área da banda de absorção em torno de 1727 cm^{-1} , devida ao estiramento de

ligações C=O das unidades de HEMA, e da área da banda de absorção em torno de 700 cm^{-1} , devida a deformação angular fora do plano das ligações C-C do anel aromático das unidades de estireno. A razão entre estas áreas fornece uma informação sobre a proporção relativa dos diferentes meros presentes nas partículas contidas nas diferentes frações do látex PS/HEMA. Os resultados obtidos por esse tratamento estão apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Razões entre as absorbâncias integradas no infravermelho a 1727 e 700 cm^{-1} para os polímeros constituintes das partículas pertencentes às frações do fundo, intermediária, e sobrenadante do látex PS/HEMA, e para o polímero do látex PS/HEMA não-fracionado.

Amostra	Razão A_{1727}/A_{700}
Fração sobrenadante	11,08
Fração intermediária	4,79
Fração do fundo	0,77
Látex não-fracionado	0,83

A proporção entre HEMA/S nas partículas contidas na fração inferior do látex PS/HEMA é ligeiramente inferior à proporção observada no látex não-fracionado. Porém, a proporção HEMA/S é significativamente superior na fração sobrenadante, e em menor grau na fração intermediária do que na fração do fundo e do látex não-fracionado.

Esse resultado confirma a heterogeneidade de composição química entre as partículas do látex PS/HEMA, pertencentes às diferentes frações. A heterogeneidade morfológica e de composição química de um látex está relacionada aos eventos complexos e interrelacionados, envolvidos na nucleação, crescimento e terminação das partículas¹⁴.

A proporção HEMA/S nas diferentes frações permite entender a maior concentração de sólidos observada na fração sobrenadante, em comparação com a fração intermediária. A fração sobrenadante parece ser formada predominantemente por partículas pequenas ricas no

monômero metacrílico, como observado por ESI e por IR. Okubo¹⁴³ observou um consumo muito maior do monômero metacrílico em relação ao estireno, no estágio inicial da síntese correspondente à nucleação das partículas. Com base nos dados cinéticos obtidos por Okubo¹⁴³ é possível afirmar que a terminação prematura do crescimento parece ser a causa responsável pela ocorrência desse tipo de partícula. As partículas contidas nessa fração devem então encontrar-se altamente hidratadas, podendo ser vistas não como partículas poliméricas sólidas dispersas em meio líquido, e sim como microgéis. Essas partículas apresentam ainda uma forte tendência a coalescência, que é devida à maior uniformidade da sua composição química. Nesse caso, essas partículas parecem formar pequenos agregados altamente solvatados pela água do meio de dispersão, e talvez também adsorvidos na interface líquido-ar. Isso explica a não sedimentação das partículas contidas nessa fração.

Okubo¹⁸⁰ verificou a formação de agregados na interface líquido-ar durante a formação de filmes de látex copoliméricos de acrilato de etila e metacrilato de metila. A formação desses agregados foi atribuída à instabilidade coloidal das partículas próxima a interface com o ar. Esses agregados são responsáveis pela formação de uma camada superficial macroscópica distinta do restante da dispersão, denominada pelo autor de “pele” (“*skin*”).

3.5.4 Obtenção de sólidos do látex PS/HEMA pertencente à diferentes frações

3.5.4.1 Obtenção de sólidos da fração inferior do látex PS/HEMA por secagem na temperatura ambiente

A Figura 3.38 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura de uma superfície de fratura de um sólido formado a partir da fração opalescente inferior do conteúdo do frasco de armazenagem do látex PS/HEMA, por secagem de uma alíquota desta fração na temperatura ambiente.

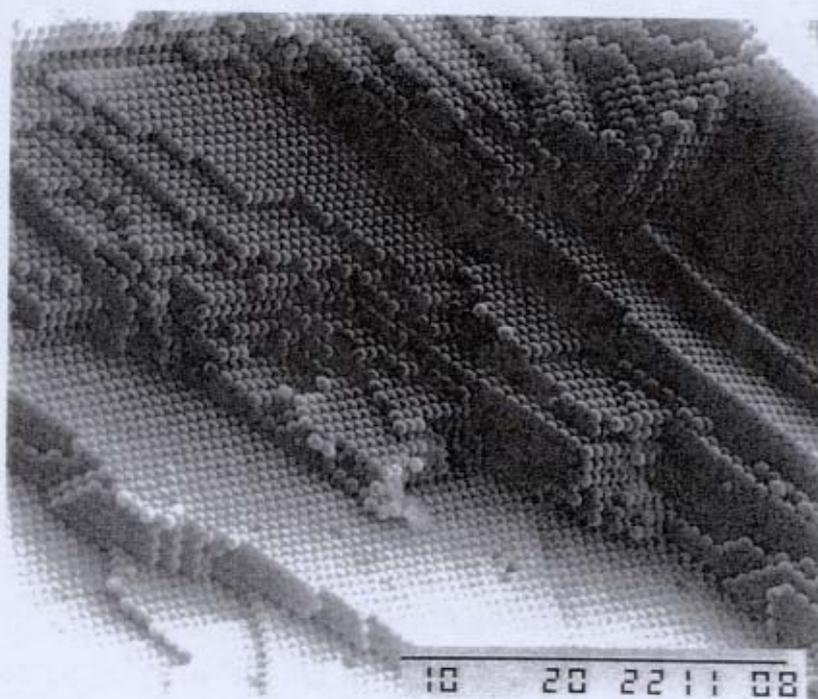


Figura 3.38 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um sólido do látex PS/HEMA, formado a partir da fração inferior opalescente, por secagem da dispersão na temperatura ambiente.

A preparação de filmes do látex PS/HEMA a partir de alíquotas da fração inferior opalescente resultou em filmes contendo partículas altamente ordenadas. Na micrografia apresentada na Figura 3.38 é possível observar correlação de posição das partículas, ao longo de mais de 200 planos no macrocristal. A extensão de domínios muito bem cristalizados nesse filme é superior à observada nos filmes formados a partir da dispersão não-fractionada, por secagem em estufa a 60 °C.

Uma outra maneira de verificar o impressionante grau de ordenamento das partículas nesse sólido pode ser feita através do exame das superfícies superior (primeira camada) e inferior (última camada) de um fragmento do sólido contendo aproximadamente 2 mm de espessura. A Figura 3.39 apresenta micrografias eletrônicas de varredura de emissão de campo (FESEM) das superfícies superior e inferior desse sólido.

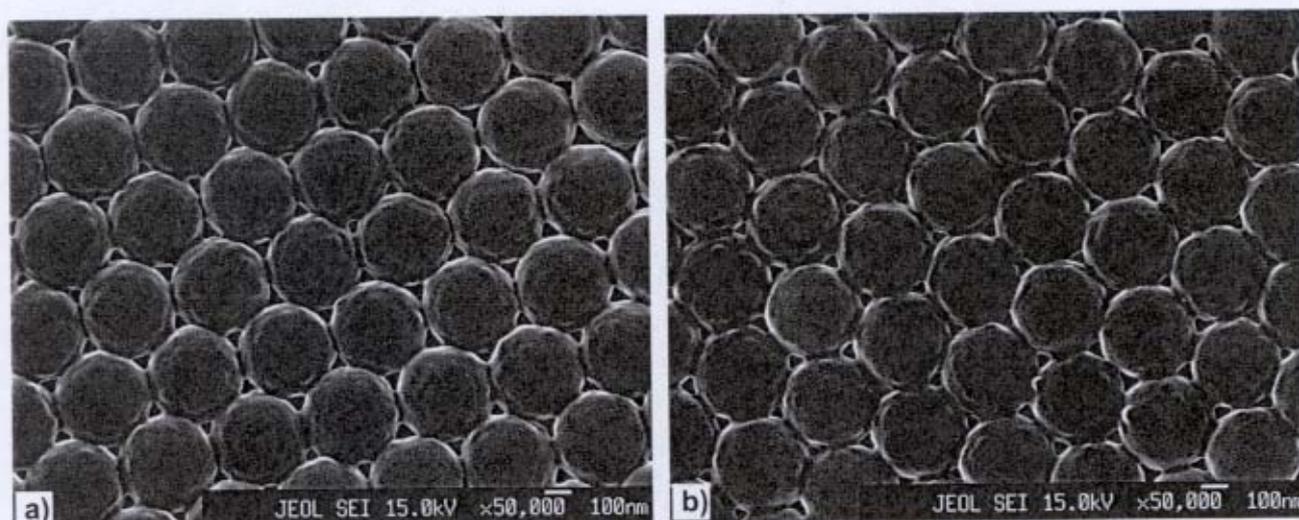


Figura 3.39 – Micrografias FESEM das: a) superfícies superior (primeira camada ordenada) e b) inferior (última camada ordenada), de um filme do látex PS/HEMA, formado a partir da fração inferior opalescente, por secagem da dispersão na temperatura ambiente.

As micrografias da superfície da primeira e da última camada ordenada do filme são praticamente indistinguíveis, com exceção da camada inferior aparentar um estágio um pouco mais avançado de deformação das partículas. A região do filme apresentada na Figura 3.39 parece ser formada por partículas nas quais as protuberâncias são menos aparentes do que, por exemplo, na Figura 3.28. O padrão hexagonal ordenado apresentado por ambas as faces do sólido demonstra o elevado grau de auto-organização das partículas nesse sólido. Considerando um empacotamento denso ideal, e a espessura do sólido, espera-se que entre as camadas superior e inferior haja aproximadamente 8000 planos cristalinos. Esse resultado sugere uma nova abordagem para a obtenção de sólidos macrocristalinos com extensão macroscópica: o fracionamento de látex permite a obtenção de uma grande quantidade de

dispersão contendo partículas que são uniformes morfológica e quimicamente. Essa fração produz macrocristais com baixa incidência de defeitos, mostrando que a homogeneidade química das partículas, além da homogeneidade de tamanho e morfologia já demonstradas, é um fator importante na auto-organização das partículas.

A cristalização fracionada do látex PS/HEMA foi realizada, no caso presente, por sedimentação em gravidade. Porém, outras técnicas de fracionamento e concentração, como por exemplo a centrifugação em gradientes de densidade²² e osmocentrifugação¹⁵, poderiam ser empregadas com mais rapidez, e até mesmo de forma mais eficiente.

É importante destacar que esses sólidos foram obtidos a partir de uma alíquota não-dialisada do látex, portanto contendo um teor de íons significativo. Segundo alguns autores, a baixa força iônica do meio de dispersão é um pré-requisito para a obtenção de macrocristais coloidais líquidos e sólidos, o que não se aplica no caso presente^{32,47,182,183}.

3.5.4.2 Obtenção de sólidos das frações sobrenadante e intermediária do látex PS/HEMA

A Figura 3.40 e Figura 3.41 apresentam micrografias da superfície de sólidos formados a partir de alíquotas do látex PS/HEMA, pertencentes às frações intermediária e sobrenadante. Os sólidos foram obtidos segundo o procedimento descrito no item 2.7.2.2.

A morfologia dos sólidos formados a partir das diferentes frações é muito distinta.

Os sólidos formados a partir de uma alíquota da fração intermediária apresentam duas regiões predominantes, com características bastante distintas. Existem regiões densas onde as partículas encontram-se agrupadas de um modo altamente desordenado, predominantemente em monocamadas (Figura 3.40a). As partículas nessas regiões apresentam-se bastante deformadas, e com graus de coalescência variados, porém ainda mantêm as suas individualidades (Figura 3.40b). Apesar da coalescência e proximidade entre as partículas nessas regiões, existe uma quantidade muito grande de vacâncias intersticiais, de diferentes tamanhos, não excedendo porém o tamanho correspondente a duas vezes o diâmetro das partículas menores. A desorganização das partículas nesse sólido, e a

consequente ocorrência de um número grande de vacâncias parecem ser resultantes, em grande parte, da elevada polidispersidade de diâmetros das partículas pertencentes a essa alíquota (Figura 3.40b).

Uma outra região com morfologia distinta é observada com grande frequência nos sólidos produzidos a partir da fração intermediária (Figura 3.41a e b). Essa região do sólido apresenta uma morfologia com características fractais, e parece ser formada exclusivamente por monocamadas. As partículas contidas nessas regiões parecem possuir diâmetros mais uniformes e apresentam forte coalescência, originando domínios onde as fronteiras entre as partículas não podem mais ser identificadas. Uma outra característica marcante dessas regiões é que frequentemente existem partículas grandes localizadas sobre a monocamada. Aparentemente, essas partículas maiores parecem ter sido segregadas da monocamada durante a formação do sólido. Fulda e Tiede¹⁸¹ observaram resultado semelhante em filmes formados a partir de uma mistura bidispersa (434 e 214 nm) de látex copolímeros de estireno e ácido acrílico, em uma balança de Langmuir. Os autores não sugeriram uma causa dessa segregação.

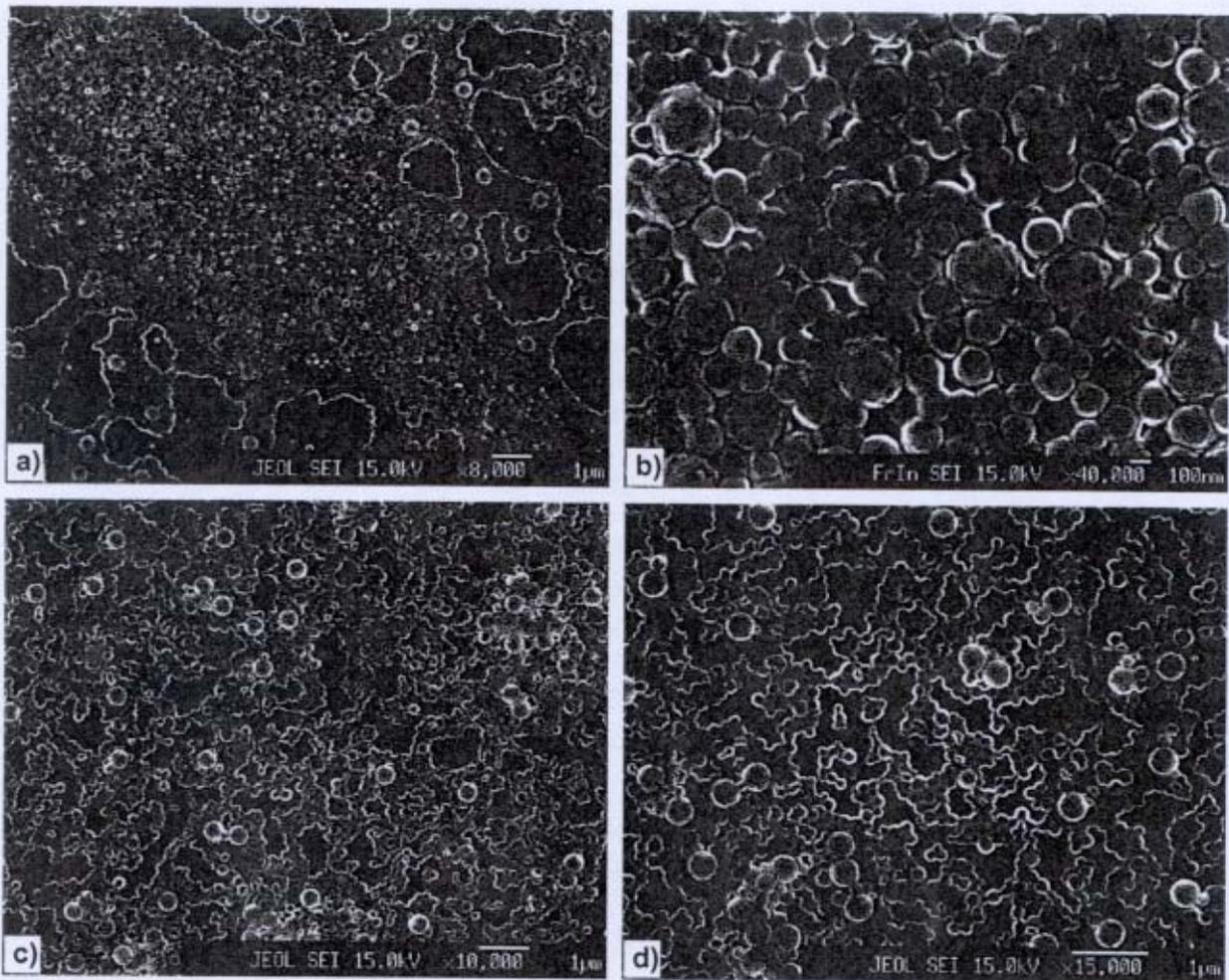


Figura 3.40 – Micrografias FESEM da superfície de um sólido do látex PS/HEMA formado a partir de uma alíquota da fração intermediária.

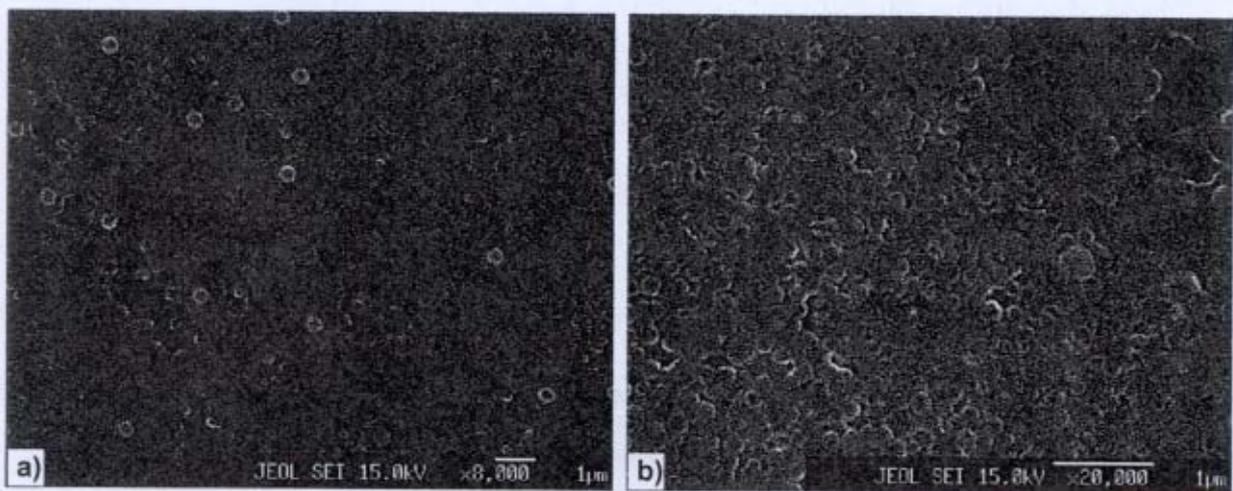


Figura 3.41 - Micrografias FESEM da superfície de um sólido do látex PS/HEMA formado a partir de uma alíquota da fração sobrenadante.

A morfologia do sólido formado a partir de uma alíquota da fração sobrenadante é bastante diferente das morfologias predominantes nos sólidos da fração intermediária. Os sólidos da fração sobrenadante são formados majoritariamente por monocamadas nas quais as partículas encontram-se totalmente coalescidas formando um contínuo uniforme (Figura 3.41a). Nesses domínios a individualidade das partículas não pode mais ser percebida. Como consequência, são observados poucos espaços intersticiais. O contraste apresentado por esse sólido é muito baixo, tornando sua observação no microscópio quase impossível. De modo semelhante ao observado nas superfícies fractais do sólido da fração intermediária (Figura 3.40c e d) foram observadas a presença, em alguns campos, de partículas grandes, e também de partículas pequenas, sobre a monocamada, sugerindo sua segregação durante a formação do sólido (Figura 3.41a).

Com muito menos frequência são observadas regiões do sólido da fração sobrenadante (Figura 3.41b) com morfologia semelhante à observada nas regiões mais densas do sólido da fração intermediária (Figura 3.40a). Os domínios desordenados observados na Figura 3.41b, apresentam graus variados de coalescência, porém com fronteiras ainda nítidas entre as partículas, e vacâncias intersticiais com tamanhos superiores a duas vezes o diâmetro das menores partículas.

As diferenças morfológicas observadas nos sólidos formados a partir das frações intermediária e sobrenadante do látex PS/HEMA indicam a existência de heterogeneidade, mesmo em uma única alíquota pertencente a uma mesma fração. Nesse caso, a heterogeneidade morfológica e de composição química das partículas parece ser o fator decisivo para a formação de sólidos com diferentes características morfológicas. A maior diversidade morfológica dos sólidos formados a partir da fração intermediária, em relação aos sólidos produzidos a partir da fração sobrenadante, parece concordar com a maior heterogeneidade de composição química, demonstrada por ESI (3.5.2), das partículas pertencentes a essa fração.

Capítulo 4

4. DISCUSSÃO GERAL

A dispersão do látex PS/HEMA utilizada nesse trabalho forma, muito facilmente, macrocristais coloidais líquidos e sólidos iridescentes. Esse resultado é obtido sem tratamento prévio da amostra^{47,182,183} ou uso de procedimentos^{49,132} e dispositivos especiais⁵²⁻⁵⁶, ou substratos orientadores de estrutura^{53,184}. De fato, mesmo a dispersão recém-preparada contendo resíduos de iniciador, é capaz de originar sólidos macrocristalinos iridescentes, ao secar. Esse comportamento é bastante peculiar, e não foi observado nos látex anteriormente preparados nesse laboratório¹⁹⁻²² ou em látex comerciais¹⁵⁻¹⁸.

Observamos ainda que, no caso do látex PS/HEMA, condições como baixa força iônica do meio⁴⁷ e elevada uniformidade de tamanho das partículas^{33,40,132} não são necessárias para a obtenção de sólidos altamente ordenados. A micrografia eletrônica de transmissão apresentada na Figura 3.18a mostra que o látex PS/HEMA contém partículas pequenas que limitam o crescimento dos domínios monocristalinos ordenados. Porém, essas partículas são provavelmente segregadas durante o processo de formação dos sólidos. A segregação de partículas anisomorfas durante a secagem de látex foi relatada recentemente pelo grupo de Nagayama¹⁸⁵, mas a origem desse comportamento ainda está aberta a discussão. Do mesmo modo, o uso de um meio aquoso com força iônica muito baixa também não é essencial, desde que as partículas de látex possuam uma superfície recoberta por uma camada hidrofílica, portanto altamente repulsiva, como foi demonstrado no caso presente. De fato, o emprego tanto de meios de dispersão contendo força iônica baixa, como

de partículas funcionalizadas com camadas superficiais hidrofílicas atua de um mesmo modo, prevenindo a aproximação dos domínios hidrofóbicos de diferentes partículas. Nesse caso, a formação de agregados de partículas com superfície fractal é evitada, prevenindo a formação de sólidos porosos⁶³.

As partículas do látex PS/HEMA examinadas nesse trabalho apresentam superfície com rugosidades e que são intumescidas pela água. As partículas dispersas repelem-se a distâncias de até 40% do valor de seu raio médio, provavelmente devido à repulsão estérica entre as cadeias poliméricas hidrofílicas presentes em suas superfícies. Esse resultado permite entender a formação espontânea de macrocristais auto-ordenados por esse látex, no meio líquido e no estado sólido, considerando o seguinte modelo:

i. As partículas do látex PS/HEMA interagem fortemente no meio líquido através de forças repulsivas, de natureza estérica, formando arranjos tridimensionais altamente ordenados. A forte repulsão existente entre as partículas as mantém separadas por uma distância suficientemente grande para permitir a difusão até posições de equilíbrio, para formar o macrocristal. A ausência de regiões contendo agregados desorganizados nesse sólido fornece uma evidência adicional da forte repulsão entre as partículas. Isso porque à medida que a água evapora da dispersão, a elevada força iônica do meio, no látex não-dialisado, pode causar a coagulação das partículas¹⁸⁶. Porém, a estabilização estérica proporcionada por cadeias de polímero na superfície das partículas é geralmente insensível à presença de espécies iônicas (sais)¹⁸⁷.

ii. Durante a evaporação do meio de dispersão, as partículas são perturbadas por fortes correntes convectivas. Por outro lado, a remoção gradual de água dos interstícios entre as partículas torna cada vez mais importante a ação das forças de adesão capilar. Assim, as partículas são puxadas umas em direção às outras. A força de adesão capilar é

suficientemente intensa para deformar as partículas, substituindo as formas esféricas por prismas hexagonais¹³⁵, como está demonstrado na Figura 3.13.

iii. A camada superficial hidrofílica e intumescida das partículas de látex sofre contração, na medida em que a água é evaporada. Esta pode ser uma diferença essencial entre esse látex e a grande maioria dos látex mono- e polidispersos, que não formam macrocristais coloidais com facilidade. A remoção de água intersticial durante a secagem da dispersão desse látex hidrofílico, mesmo em um estágio avançado, ainda ocorre em um momento no qual há água sorvida, permitindo uma contração adicional das partículas. Além disso, a superfície das partículas permanece viscoelástica. Isso é devido à baixa temperatura de transição vítrea (T_g) dos segmentos intumescidos de poli-HEMA, localizados na superfície das partículas. Em conjunto, esses fatores auxiliam no atingimento de um estado de equilíbrio, caracterizado pelo empacotamento denso das partículas, através da eliminação de barreiras à transferência de massa.

iv. A imagem de elétrons retroespalhados (BEI) de um sólido macrocristalino do látex PS/HEMA fornece um elemento adicional para a compreensão da facilidade do ordenamento das partículas desse látex: a formação de macrocristais não é somente o resultado do empacotamento de partículas hidrofílicas, razoavelmente monodispersas, pela ação conjunta entre forças repulsivas de longa distância (de natureza estérica) e forças capilares de adesão. A auto-organização das partículas no látex PS/HEMA depende também da associação cooperativa entre partículas contendo dipolos (ou multipolos). Nesse caso, a microquímica e a polaridade das partículas revelaram-se como um novo fator na formação de cristais coloidais, no meio líquido, e na forma de sólidos. Além disso, esse resultado sugere que a simetria de distribuição de elementos químicos é uma característica importante em partículas de látex.

Há uma diferença essencial entre o comportamento desse látex e o das esferas poliméricas de poli(íso-propil acrilamida) (PNIPAM) descrito recentemente por Asher¹⁸⁸ e colaboradores. Partículas de PNIPAM difratam luz fortemente somente quando sofrem contração no meio de dispersão, enquanto que o látex de PS/HEMA difrata fortemente em dispersão e na forma de sólidos secos.

Nós podemos concluir que partículas de látex podem formar macrocristais coloidais altamente ordenados, desde que a superfície das partículas possua uma camada hidrofílica e intumescível, cuja heterogeneidade não exceda certos limites. Esse pré-requisito provavelmente é tão importante quanto a uniformidade de tamanho das partículas e a baixa força iônica do meio de dispersão. Se a modificação da superfície das partículas de látex tornando-as bastante hidrofílicas é alcançada, a polidispersidade de tamanho das partículas e a presença de contaminantes iônicos podem ser toleradas.

Os resultados de distribuição elementar obtidos por ESI nos permitem propor um modelo para a morfogênese das partículas desse látex copolimérico. As partículas grandes prevaletentes são formadas por um mosaico de domínios de diferentes composições químicas, e enriquecidos em um ou mais dos elementos químicos constituintes. Os sítios de cargas negativas associados com a presença de grupos sulfatos estão distribuídos por toda extensão de volume das partículas, mas seus respectivos contra-íons (K^+) estão concentrados na região periférica à superfície das partículas, da qual se dissocia parcialmente, em água. Isso significa que as cadeias poliméricas são nucleadas na fase aquosa contínua e crescem em solução até o alcance de um tamanho crítico, provocando separação de fase (nucleação homogênea^{3,112}). Durante o processo de polimerização as partículas em crescimento permanecem intumescidas com moléculas dos monômeros, que difundem a partir da fase aquosa (HEMA) e de gotas dispersas (S), para o interior das partículas. Nesse caso, a polimerização prossegue com a incorporação de ambos os monômeros, resultando na

formação de partículas contendo múltiplos domínios, e nas quais as cadeias ricas no monômero metacrílico estão mais concentradas na região periférica à superfície das partículas.

Na literatura, foram propostos dois diferentes mecanismos para a formação das partículas do látex PS/HEMA, com morfologia do tipo *raspberry* (framboesa). Okubo e colaboradores¹⁴³ propuseram um mecanismo de polimerização em duas etapas, considerando a nucleação homogênea do monômero HEMA em fase aquosa¹¹². Mais recentemente, Martín-Rodríguez e colaboradores¹⁴⁴, propuseram que as partículas do látex PS/HEMA são formadas através da coagulação de partículas homopoliméricas pequenas de poli-HEMA, sobre partículas homopoliméricas de poliestireno.

Os resultados de distribuição elementar nas partículas do látex PS/HEMA obtidos por ESI, são concordantes com o modelo de formação de partículas proposto por Okubo¹⁴³ e não são consistentes com a hipótese de heterocoagulação formulada por Martín-Rodríguez¹⁴⁴.

A grande variedade estrutural de monômeros disponíveis e a relativa facilidade de planejamento e manipulação molecular da superfície das partículas tornam as dispersões de látex um sistema bastante atraente para o estudo do auto-ordenamento de partículas. Além disso, deve ser possível obter estruturas macrocristalinas diferentes, dependendo da composição e morfologia da superfície das partículas.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

Foram obtidos látex copoliméricos que são capazes de formar espontaneamente e muito facilmente, macrocristais coloidais auto-ordenados, com extensão macroscópica e elevada cristalinidade. Esse comportamento é atribuído à presença, na superfície das partículas, de cadeias poliméricas hidrofílicas, capazes de interagir repulsivamente em distâncias longas. Esse resultado é obtido sem tratamento prévio da amostra ou uso de procedimentos e dispositivos especiais, ou substratos orientadores de estrutura. Nesse caso, tanto a não uniformidade de tamanho das partículas como a presença de espécies iônicas contaminantes são toleradas, ao contrário do que é frequentemente relatado na literatura.

O controle da composição química e da morfologia da superfície das partículas é essencial para a obtenção de sistemas auto-ordenados formados por partículas de látex, em dispersão e no estado sólido. Além disso, a microquímica e a polaridade das partículas parecem ser fatores importantes, na formação de cristais coloidais, no meio líquido, e na forma de sólidos.

A concentração de partículas do látex PS/HEMA com maior uniformidade química e morfológica, proporcionada pelo fracionamento por sedimentação, permitiu a cristalização das partículas desse látex no meio líquido, originando domínios monocristalinos com extensão macroscópica. Essa fração cristalina iridescente também originou filmes sólidos

macrocristalinos com extensão macroscópica, com um grau de organização superior ao observado nos sólidos formados a partir do látex não-fracionado.

As partículas do látex PS/HEMA são formadas internamente por domínios interconectados de diferentes composições químicas, o que é consistente com o modelo de formação de partículas proposto por Okubo e colaboradores. Sua superfície apresenta uma morfologia do tipo *raspberry* (framboesa), com maior concentração de cadeias poliméricas ricas em monômero metacrílico (metacrilato de 2-hidroxietila) do que o seu interior.

Foram observados dois padrões de distribuição de elementos químicos no látex PS/HEMA, associados com diferentes tamanhos de partículas. Nas partículas maiores e mais apolares (alta razão C/O), uma fração muito grande dos grupos iônicos está separada: o sulfato está distribuído por toda extensão de volume das partículas, enquanto que o potássio está majoritariamente localizado na superfície das partículas. Nas partículas pequenas, ricas em monômero metacrílico, as espécies iônicas carregadas estão distribuídas igualmente por toda extensão de volume das partículas.

Este trabalho mostra que as técnicas ESI-TEM e FESEM fornecem muitas informações que até aqui não tinham sido conseguidas, sobre a microquímica de polímeros.

6. REFERÊNCIAS

1. D.C. Blackley, "Latices", [in]: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.) "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1987, pp.647-677.
2. A. Klein, "Latex Technology", [in]: R.E. Kirk, D.F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth (Ed.), "*Encyclopedia of Chemical Technology*", 3rd ed., Vol.14, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp.82-97.
3. I. Piirma (Ed.) "*Emulsion Polymerization*", Academic Press, New York, 1982.
4. D. H. Napper, R.G. Gilbert, "Polymerization in Emulsions", in: G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, "*Comprehensive Polymer Science*", Vol. 4, Pergamon Press, London, 1989, pp.171-218.
5. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (Ed.) "*Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*", John Wiley & Sons, New York, 1997.
6. A. Rembaum, S.P.S. Yen, W. Volksen, *Chemtech*, 182, 1978.
7. (a) L.B. Bangs, "Diagnostic Applications of Microspheres", [in]: J.Z. Knapp, T.A. Barber, A.L. Lieberman (Ed.) "*Liquid and Surface Borne Particle Measurement Handbook*", Marcel Dekker, New York, 1996, pp. 687-707. (b) L.B. Bangs, *Pure Appl. Chem.*, 68, 1873, 1996.
8. R.M. Fitch, "Colloids", [in]: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, 1985, pp.727-746.
9. J. Berg, D. Sundberg, B. Kronberg, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 54, 367, 1986.
10. V.L. Dimonie, M.S. El-Asser, J.W. Vanderhoff, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 58, 821, 1988.
11. I. Cho, K-W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1903, 1985.
12. S. Lee, A. Rudin, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 10, 655, 1989.
13. M. Okubo, Y. Katsuta, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, 18, 481, 1980.

14. F. Galembeck, E.F. Souza, "Latex Particle Heterogeneity: Origins, Detection and Consequences" [in]: K. Esumi, (Ed.) "*Polymers Interfaces and Emulsions*", Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 119-166.
15. M.C. Pires Costa, A.A. Winkler-Hechenleitner, S. Pereira Nunes, F. Galembeck, "Osmosedimentation in Density Gradients", [in]: B. Sedláček, J. Kahovec (Ed.), "*Synthetic Polymeric Membranes*", Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1987, pp.581-588.
16. M.C. Pires Costa, F. Galembeck, *Colloid Surf.*, **33**, 175, 1988.
17. A.A. Winkler-Hechenleitner, F. Galembeck, *Sep. Sci. Technol.*, **25**(3), 293, 1990.
18. M.M. Takayasu, F. Galembeck, *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 16, 1993.
19. J.M. Moita Neto, A.L. Herzog Cardoso, A.P. Testa, F. Galembeck, *Langmuir*, **10**, 2095, 1994.
20. J.M. Moita Neto, V.A. Rego Monteiro and F. Galembeck, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **108**, 83, 1996.
21. A.O. Cardoso, F. Galembeck, *J. Colloid Interf. Sci.*, **182**, 614, 1996.
22. A.L. Herzog Cardoso, J.M. Moita Neto, A.O. Cardoso, F. Galembeck, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 244, 1997.
23. M.A. Winnik, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 192, 1997.
24. J.L. Keddie *Mater. Sci. Eng.* **R21**(3), 101, 1998.
25. F. Dobler, Y. Holl, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 145, 1996.
26. J.L. Keddie, P. Meredith, R.A.L. Jones, A.M. Donald, *Macromolecules*, **28**, 2673, 1995.
27. O. Pekcan, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 236, 1994.
28. O. Pekcan, *Trends Polym. Sci.*, **5**, 177, 1997.

29. J. Rieger, O. Dippel, E. Hadicke, G. Ley, P. Lindner, "SANs of Colloidal Crystals", [in]: J.W. Goodwin, R. Buscall, (Ed.) "*Colloidal Polymer Particles*", Academic Press, London, 1995, pp.29-48.
30. G.M. Whitesides, J.P. Mathias, C.T. Seto, *Science*, **254**, 1312, 1991.
31. F. Galembeck, "Microscopia, Microquímica e Morfogênese", texto preparado para as aulas do curso Tópicos Especiais em Físico Química, oferecido aos alunos de pós-graduação do Instituto de Química da UNICAMP no 1º semestre de 1999.
32. P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, **24**(1), 25, 1983.
33. T. Alfrey Jr, E.B. Bradford, J.W. Vanderhoff, G. Oster, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 603, 1954.
34. I. Peterson, *Sci. News*, **148**, 296, 1995.
35. K. Nagayama, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **109**, 363, 1996.
36. F. Lenzmann, K. Li, A.H. Kitai, H.D.H. Stover, *Chem. Mater.*, **6**, 156, 1994.
37. F. Burmeister, C. Schäfle, T. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg, P. Leiderer, *Langmuir*, **13**, 2983, 1997.
38. S. Hayashi, Y. Kumamoto, T. Suzuki and T. Hirai, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 538, 1991.
39. J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan, *Nature*, **386**, 143, 1997.
40. (a) H.E. Kubitschek, *Nature*, **192**, 1148, 1961. (b) C.H. Gerould, *J. Appl. Phys.*, **21**, 183, 1950.
41. M. Yamaki, T. Miwa, H. Yoshimura, K. Nagayama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**(6), 2447, 1992.
42. O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 447, 1997.
43. J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, *Science*, **281**, 802, 1998.
44. B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Science*, **281**, 538, 1998.
45. K. Nagayama, *Adv. Biophys.*, **34**, 3, 1996.

46. D. Distler, G. Kanig, *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 1060, 1978.
47. J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, A. Parentich, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1580, 1980.
48. Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 806, 1992.
49. (a) N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir*, **8**, 3183, 1992. (b) C.D. Dushkin, K. Nagayama, T. Miwa, P.A. Kralchevsky, *Langmuir*, **9**, 3695, 1993.
50. (a) A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Chem. Phys. Letters*, **243**, 462, 1995. (b) A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 1303, 1996.
51. (a) O.D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 2374, 1996. (b) O.D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 2385, 1996.
52. R. Michelleto, H. Fukuda, M. Ohtsu, *Langmuir*, **11**, 3333, 1995.
53. E. Kim, Y. Xia, G.M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **8**, 245, 1996.
54. M. Trau, D.A. Saville, I.A. Aksay, *Science*, **272**, 706, 1996.
55. M. Böhmer, *Langmuir*, **12**, 5747, 1996.
56. G. Picard, *Langmuir*, **13**, 3226, 1997.
57. (a) N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature*, **361**, 26, 1993. (b) K. Nagayama, *Phase Transition*, **45**, 185, 1993.
58. N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, G.M. Whitesides, *Science*, **276**, 233, 1997.
59. (a) A.D. Nikolov, D.T. Wasan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **133**, 1, 1989. (b) D.T. Wasan, A.D. Nikolov, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, *Colloids Surfaces*, **67**, 139, 1992.
60. T.F. Protzman, G.L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 81, 1960.
61. M.A. Winnik, Y. Wang, F. Haley, *J. Coatings Techn.*, **64**, 51, 1992.

62. A.W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*", 5th ed. John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 7.
63. M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, P. Lindner, L. Rios, B. Cabane, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **81**, 175, 1990.
64. H. Tamai, M. Hasegawa, T. Suzawa, *Colloids Surfaces*, **51**, 271, 1990.
65. R.H. Ottewill, R. Satgurunathan, *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 845, 1987.
66. H. Tamai, A. Fujii, T. Suzawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 37, 1987.
67. S. Kamei, M. Okubo, T. Matsuda, T. Matsumoto, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 743, 1986.
68. S.W. Provencher, *Comp. Phys. Commun.*, **27**, 229, 1982.
69. K.W. Evanson, M.W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2287, 1991.
70. A. Morris "Using Mathematical Morphology to Perform Particle Sizing" [in]: N.G. Stanley-Wood, R.W. Lines (Ed.) "*Particle Size Analysis*" The Royal Society of Chemistry, Melksham, GB, 1992, pp. 314-322.
71. G. Lichti, R.G. Gilbert, D.H. Napper, "Theoretical Predictions of the Particle Size and Molecular Weight Distributions in Emulsion Polymerizations", [in]: I. Piirma (Ed.), "*Emulsion Polymerization*", Academic Press, New York, 1982, pp.109.
72. J. Blaakmeer, G.J. Fleer, *Colloids Surfaces*, **36**, 439, 1989.
73. A. Kampes, B. Tieke, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 1136, 1997.
74. R. J. Hunter, "*Foundations of Colloid Science*" Vol. 1, Oxford University Press, Belfast, 1991.
75. C.A. Price, "*Centrifugation in Density Gradients*", Academic Press, New York, 1982, pp.70-76.
76. K.E. van Holde, "*Bioquímica Física*", Edgard Blücher, São Paulo, 1975, pp.74-92.
77. B.D. Hames, "Choice of Conditions for Density Gradient Centrifugation", [in]: D. Rickwood (Ed.) "*Centrifugation: A Practical Approach*", IRL Press, Oxford, 1987, pp.45-93.

78. M.M. Takayasu, "*Cinética de coagulação de látex de poliestireno*", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1990.
79. A.L. Herzog Cardoso, "*Síntese e caracterização de látex copoliméricos de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)]*", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.
80. *General Analysis Utility Program Manual*, TA Instruments, New Castle, DE, 1992, pp. 85-86 e 99.
81. Calculado a partir de dados fornecidos pelo Centro de Ensino e Pesquisa em Agricultura da Universidade Estadual de Campinas (CEPAGRI).
82. Somos gratos ao Dr. W. Probst (LEO-Zeiss Elektronenmikroskopie GmbH) por nos ter feito esta comunicação particular.
83. D.E. Newbury, "Electron Beam-Specimen Interactions in the Analytical Electron Microscopy" [in]: D.C. Joy, A.D. Romig Jr., J.I. Goldstein (Ed.), "*Principles of Analytical Electron Microscopy*", Plenum Press, New York, 1986, p. 8.
84. *Ibid.*, p. 20.
85. L. Reimer, U. Zepke, J. Moesch, St. Schulze-Hillert, M. Ross-Messemer, W. Probst, E. Weimer, "*EELS Spectroscopy: A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images*", Carl Zeiss, Oberkochen, 1992.
86. J.A. Davidson, E.A. Collins, *J. Colloid Interf. Sci.*, **40**, 437, 1972.
87. W-Y. Chiu, S-M. Lai, L-W Chen, C-C Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2787, 1991.
88. C.A. Daniels, S.A. McDonald, J.A. Davidson, "Comparative Particle Size Techniques for Poly(vinyl chloride) and Other Latices", [in]: P. Becher, M.N. Yudenfreund (Ed.), "*Emulsions, Latices and Dispersions*", Marcel Dekker, New York, 1977, p.175.
89. J. E. Seebergh, J.C. Berg, *Colloids Surf.*, **100**, 139, 1995.

90. Somos gratos ao Dr. B. Weiner (Brookhaven Inst. Corp.) por nos ter feito esta comunicação particular.
91. E. Matijevic, *Chem. Mater.*, **5**, 412, 1993.
92. G.W. Poehlein, "Emulsion Polymerization", [in]: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986, pp. 1-51.
93. H. Tamai, T. Murakami, T. Suzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3857, 1985.
94. H. Shirahama, T. Suzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3651, 1984.
95. W.M. Brouwer, R.L.J. Zsom, *Colloids Surf.*, **24**, 195, 1987.
96. W.S. Bont, J. Boom, H.P. Hofs, M. De Vries, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 656, 1979.
97. R.K. Genung, H-W, Hsu, *Anal. Biochem.*, **91**, 651, 1978.
98. J. Maul, B.G. Frushour, J.R. Kontoff, H. Eichenauer, K-H Ott, "Polystyrene and Styrene Copolymers", [in]: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Ed.), "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology*", Vol. A21, p. 621, VCH Publishers, Weinheim, FRG, 1992.
99. E. Penzel, "Polyacrylates" [in]: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Ed.), "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology*", Vol. A21, VCH Publishers, Weinheim, FRG, 1992, pp. 169.
100. C.Y. Liang, S. Krimm, *J. Polym. Sci.*, **27**, 241, 1958.
101. D.O. Hummel, F. Scholl, "*Atlas of Polymer and Plastics Analysis*", Vol. 2, Part b/I, Carl Hanser Verlag, Munich, 1988, pp.385-386.
102. W.T.K. Stevenson, R.A. Evangelista, R.L. Broughton, M.V. Sefton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 65, 1987.
103. M.M. Crutchfield, R.R. Irani, J.T. Yoder, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 129, 1964.
104. V.D. Mochel, *Macromolecules*, **2**, 537, 1969.

105. J.S. Román, B. Levenfeld, E.L. Madruga, J.P. Vairon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1023, 1991.
106. S. Coca, C.B. Jasięczek, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **36**, 1417, 1998.
107. F.A. Bovey, "Structure of Chains by Solution NMR Spectroscopy", [in]: C. Booth, C. Price (Ed.), "*Comprehensive Polymer Science*", Vol. 1, Pergamon Press, UK, 1989, pp. 339-375.
108. H.J. Harwood, T. Chen, F. Lin, "75-MHz ¹³C NMR Studies on Polystyrene and Epimerized Isotactic Polystyrenes", [in]: J.C. Randall (Ed.), "*NMR and Macromolecules*", American Chemical Society, Washington DC, 1984, pp. 197-222.
109. H. Sato, Y. Tanaka, "NMR Spectra of Styrene Oligomers and Polymers", [in]: J.C. Randall (Ed.) "*NMR and Macromolecules*", American Chemical Society, Washington DC, 1984, pp. 181-196.
110. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2465, 1986.
111. I. Goñi, M. Gurruchaga, M. Valero, G.M. Guzmán, *Polymer*, **33**, 3089, 1990.
112. R.G. Gilbert, "*Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*", Academic Press, London, 1995, pp.288.
113. H.-G. Elias, "*Macromolecules Vol. 2: Synthesis, Materials and Technology*", 2a. Ed., New York, 1984, pp.700.
114. H.-G. Elias, "*An Introduction to Polymer Science*", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, pp.95.
115. Ibid. referęncia 112, pp. 190.
116. W.J. Freeman "*Characterization of Polymers*" [in]: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, 1985, pp.290-327.

117. J. Brandrup, E.H. Immergut (Ed.), "Polymer Handbook" 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.
118. X. Liu, D. Chen, Z. He, H. Zhang, H. Hu, *Polymer Comm.*, **32**, 123, 1991.
119. A. Rudin, D. Burgin, *Polymer*, **16**, 291, 1975.
120. L.A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", Hanser Publishers, Munich, 1990, pp. 4.
121. M. Motomatsu, T. Takahashi, H.-Y. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto, *Polymer*, **38**, 177, 1997.
122. G.R. Mitchell, "X-Ray Scattering from Non-crystalline and Liquid Crystalline Polymers", [in]: C. Booth, C. Price (Ed.), "Comprehensive Polymer Science", Vol. 1, Pergamon Press, UK, 1989, pp. 687-729.
123. Y.S. Lipatov, "Colloid Chemistry of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 12-29.
124. W.P. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, "Numerical Recipes: the Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, USA, 1992.
125. A.F. Halasa, G.D. Wathen, W.L. Hsu, B.A. Matrana, J. M. Massie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 183, 1991.
126. J.M. Moita Neto, "Caracterização de látex poliestirênicos por centrifugação em gradiente de densidade", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.
127. M. Visschers, J. Laven, A.L. German, *Prog. Org. Coat.*, **30**, 39, 1997.
128. M.A. Winnik, "The Formation and Properties of Latex Films", [in]: P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (Ed.), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley & Sons, 1997, pp. 468-518.
129. E. Matijevic, *Royal Inst. Proc.*, **62**, 161, 1990.
130. H. Hoffmann, *Adv. Mater.*, **6**, 116, 1994.

131. W.D. Callister Jr. "Materials Science and Engineering" 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1994, pp. 51 e 76-77.
132. B. Anczykowski, L.F. Chi, H. Fuchs, *Surface Interf. Anal.*, **23**, 416, 1995.
133. Ibid. referência 131, pp.30-35 e 47-49.
134. H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J.S. Moya, L. Vázquez, *Langmuir*, **13**, 6009, 1997.
135. F. Lin, D.J. Meier, *Langmuir*, **11**, 2726, 1995.
136. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, "Inorganic Chemistry". 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, 1995, pp.109-112.
137. P.J. Darragh, A.J. Gaskin, J.V. Sanders, *Sci. Amer.*, **234**(4), 84, 1976.
138. L.V. Woodcock, *Nature*, **385**, 141, 1997.
139. J.H. Clint, S.E. Taylor, *Colloids Surfaces*, **65**, 561, 1992.
140. M.J. Garvey, D. Mitchell, A.L. Smith, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 70, 1979.
141. G.J. Fleer, J.M.H.M. Scheutjens, "Modeling Polymer Adsorption, Steric Stabilization, and Flocculation", [in]: B. Dobiás (Ed.), "Coagulation and Flocculation: Theory and Applications", Surfactant Science Series v. 47, Marcel Dekker, New York, 1993.
142. M. Okubo, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **35/36**, 307, 1990.
143. S. Kamei, M. Okubo, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3109, 1986.
144. A. Martín-Rodríguez, M.A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **108**, 263, 1996.
145. F. Lin, D.J. Meier, *Langmuir*, **12**, 2774, 1996.

146. F. Dobler, Y. Holl, "Mechanisms of Particle Deformation During Latex Film Formation", [in]: T. Provder, M.A. Winnik, M.W. Urban (Ed.), "Film Formation in Waterborne Coatings", ACS Symposium Series 648, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
147. P. Markiewicz, M.C. Goh, *Langmuir*, **10**, 5, 1994.
148. M.C. Goh *Adv. Chem. Phys.*, **XCI**, 1, 1995.
149. M. Van Cleef, S.A. Holt, G.S. Watson, S. Myhra, *J. Microsc.*, **181**, 2, 1996.
150. K.D. Jandt, *Mater. Sci. Eng.* **R21**(5-6), 221, 1998.
151. D.H. Everett, "Basic Principles of Colloid Science", The Royal Society of Chemistry, London, 1989, pp.148-149.
152. Y. Wang, A. Kats, D. Juhúe, M.A. Winnik, R.R. Shivers, C.J. Dinsdale, *Langmuir*, **8**, 1435, 1992.
153. L.H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1986.
154. M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955.
155. A. Herzog Cardoso, C.A.P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir*, **14**, 3187, 1998.
156. M. Okubo, Y. Yamamoto, S. Kamei, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 861, 1989.
157. H.J. van den Hul, J.W. Vanderhoff, *Br. Polym. J.*, **2**, 121, 1970.
158. *Ibid.* 112, pp. 71-72.
159. W. Machtle, G. Ley, J. Rieger, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 708, 1995.
160. J. Grandjean, *J. Colloid Interf. Sci.*, **185**, 554, 1997.
161. L. Zhang, A. Heisenberg, *Science*, **268**, 1728, 1995.
162. J.-E. Jönsson, H. Hassander, B. Törnell, *Macromolecules*, **27**, 1932, 1994.

163. W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, "Colloidal Dispersions", Cambridge University Press, New York, 1989.
164. C.C. Ho, R.H. Ottewill, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **141**, 29, 1998.
165. S.-R. Yeh, M. Seul, B.I. Shraiman, *Nature*, **386**, 57, 1997.
166. T.C. Halsey, *Science* **258**, 761, 1992.
167. P. Ball, "Made to Measure: New Materials for the 21st Century", Princeton University Press, Princeton, 1997, pp. 131-134.
168. D. Sundberg, A.P. Casassa, J. Pantazopoulos, M.R. Muscato, B. Kronberg, J. Berg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1425, 1990.
169. K.E. Davis, W.B. Russel, W.J. Glantschnig, *Science*, **245**, 507, 1989.
170. W.B. Russel, *Phase Transition*, **21**, 127, 1990.
171. A. D. Dinsmore, J.C. Crocker, A.G. Yodh, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3**, 5, 1998.
172. A. Herzog Cardoso, C.A.P. Leite, F. Galembeck, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **144**, 207, 1998.
173. D. Kestenbaum, *Science*, **279**, 1998.
174. D. Frenkel, *Phys. World*, **6**, 24, 1993.
175. P.N. Pusey, W. van Megen, *Nature*, **320**, 340, 1986.
176. W. Poon, P. Pusey, H. Lekkerkerker, *Phys. World*, **9**, 27, 1996.
177. J.F. Sprouse, D.L. Hansen, (Ed.) "Sprouse Collection of Infrared Spectra: Book 1: Polymers", Sprouse Scientific Systems, Paoli, Pennsylvania, 1987, pp. 149.
178. Ibid 101, pp. 374.
179. Ibid 101, pp. 155-159.

180. M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1, 1981.
181. K.-U. Fulda, B. Tieke, *Supramolecular Sci.*, **4**, 265, 1997.
182. T. Okubo, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **109**, 77, 1996.
183. S. Hachisu, S. Yoshimura, *Nature*, **283**, 188, 1980.
184. A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature*, **385**, 321, 1997.
185. M. Yamaki, J. Higo, K. Nagayama, *Langmuir*, **11**, 2975, 1995.
186. B.J. Roulstone, M.C. Wilkinson, J. Hearn, A.J. Wilson, *Polym. Int.*, **24**, 87, 1991.
187. D.H. Napper, "*Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*", Academic Press, London, 1983, pp.13.
188. J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science*, **274**, 5289, 1996.