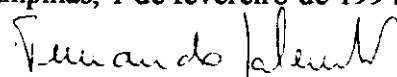


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese, defendida por
André Luiz Herzog Cardoso, e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 1 de fevereiro de 1994


Fernando Galembeck



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
LÁTEX COPOLIMÉRICOS DE
POLI[ESTIRENO-*co*-(METACRILATO DE BUTILA)]

Dissertação de Mestrado

André Luiz Herzog Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck



UNIDADE	IP
N.º CHAMADA:	C 179 b
V.	Ex.
TCMBO BC/	21086
PROC.	286/94
C	☐
D	☒
PREÇO	CR\$ 800,00
DATA	25/02/94
N.º CPD	

CM 0058923.1

Cardoso, Andre Luiz Herzog

Síntese e caracterização de la-
tex copolimericos de poli[esti-
reno-co-(metacrilato de butila
T/UNICAMP/C179s
DEVELOPER NOME LEIT. (21086/94)

*"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

Ao silêncio de minha querida avó,
Alzira (Dil), 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.

AGRADECIMENTOS

Sentimos o dever e o prazer de agradecer a:

ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, pela oportunidade oferecida, sugestão do tema, orientação valiosa, compreensão e amizade;

ao Dr. João Pedro Zimmermann, pelo auxílio imprescindível na obtenção dos látex e amizade;

a Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, pelo auxílio na obtenção de micrografias eletrônicas de transmissão e amizade;

ao Prof. José M. Moita Neto, com quem percorri o fascinante "caminho" dos látex poliméricos, pelo companheirismo, amizade e constantes discussões;

ao Atilio Cardoso, aluno de iniciação científica, pela oportunidade de ensinar, por seu apoio e amizade;

ao Renato Arruda, químico da Dow Corning do Brasil, por nos ter gentilmente franqueado e ensinado a operação do aparelho de espalhamento dinâmico de luz;

ao João Alfredo de Araújo, eng. químico da Indústrias Papel Simão S.A., pelas medidas de potencial zeta, e pelo esforço em nos transmitir os princípios do aparelho;

a Profa. Dra. Teresa D. Z. Atvars, por nos ter gentilmente concedido à utilização da mesa digitalizadora, e pelo convívio na monitoria da disciplina de Físico-Química;

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 Prof. Dr. Pedro L.O. Volpe, por sua amizade e incentivo;

aos funcionários do Instituto de Química, especialmente a Maria do Carmo Vasconcelos, Paula Pilli, Sônia Rohwedder, Cássia Rigoletto e Maria Helena A. da Silva, por sua contribuição à realização deste trabalho;

ao Massami, pelos desenhos e amizade;

a Denise F. Siqueira, pela amostra do copolímero bloco poliestireno-*bloco*-poli(metacrilato de butila) e amizade;

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

a Profa. Dra. Judith Feitosa Rodrigues, pela minha iniciação à química de polímeros, por sua amizade 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 Gusmão e Aderson Aquino, por terem extrapolado o dever no esforço de nos proporcionar a melhor formação;

aos colegas de república e laboratório, Emília C.O. Lima e Wilson Botter Jr., por sua amizade, paciência e apoio;

aos colegas de laboratório, por sua amizade e cooperação, especialmente a Míriam Takayasu, Edvani Curti Muniz, Dario Windmöller, Cesar Alexandre Mello, Efigênia Amorim, Carlos Leite, Marcelo Catanoce Gandur, Jeferson dos Santos, e Pompeu P. de Abreu Filho;

aos amigos, Everardo e Dita Praça e Flávio e Míriam Korn, por sua amizade e por terem tornado nossa vida em Campinas mais prazerosa;

aos queridos primos Sérgio e Roberto Lucchesi, e amigos, Jairton Dantas de Almeida, Fernando José Luna de Oliveira, Manuel Andrade Neto, e Carlos César Bezerra, por existirem;

aos meus pais, Agilson e Ozalba, meus irmãos, Allan e Alexander, avós, João e Rosália, e sogros, José Guilherme e Maria Zélia, pelo exemplo, apoio, compreensão e carinho, todo meu amor e reconhecimento;

e ao CNPq e FAEP, pelo suporte financeiro.

ANDRÉ LUIZ HERZOG CARDOSO

Av. Presidente Kennedy 3870 ap. 601
Meireles - Fortaleza Ce
CEP 60145-121
Tel. (085) 263-1719

Brasileiro
Casado
26 anos
2 filhos

EDUCAÇÃO

PÓS-GRADUAÇÃO

Mestrado em Química (área de Físico-Química) 1994
Síntese e caracterização de látex poliméricos
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Orientador: prof. Fernando Galembeck

GRADUAÇÃO

Bacharelado em Química (1985/2-1989/1)
Universidade Federal do Ceará

CURSO SECUNDÁRIO

Técnico em Química (1982-1984)
Colégio Externato São Judas Tadeu
Rio de Janeiro - RJ

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

ESTÁGIOS

União Fabril Exportadora S.A. (UFE).

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.

Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, 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.

MAGISTÉRIO

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

Auxiliar Didático da disciplina de Química Inorgânica Experimental 1, e Físico-Química Experimental 2, oferecida aos alunos do curso de Química da UNICAMP.

Período: agosto de 1992 a junho de 1993

Local: Campinas-SP

APRESENTAÇÃO/PUBLICAÇÃO

"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

"Isolation and characterization of natural rubber from maniçoba, *Manihot glaziovii*: structure and molecular weight."

Judith F. Rodrigues, Ângelo S. Rodrigues, André L.H. Cardoso

VI Seminário de Polímeros (SEMPOL) Brasil-França

Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1988

"Kinetic study of natural depolymerization from maniçoba, *Manihot glaziovii*."

Judith F. Rodrigues, Ângelo S. Rodrigues, André L.H. Cardoso

VI Seminário de Polímeros (SEMPOL) Brasil-França

Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1988

"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

"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

"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

"Determinação da estrutura, molécula primária e massa molecular média da borracha natural de *Manihot caerulescens* Pohl."

André Luiz Herzog Cardoso, Nágila M.P.S. Ricardo e Judith Feitosa Rodrigues
13º Encontro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1990

"Síntese e caracterização de látex copolimérico de poli(estireno-co-metacrilato de butila)."

André Herzog, Atilio Cardoso, João Pedro Zimmermann e Fernando Galembeck
15º Encontro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1992

"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
10º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais (CBCIMAT)
Águas de Lindóia, 1992

"Heterogeneidade química em látex copolímeros de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)]"

André Herzog, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck
16º Encontro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Caxambú MG, 1993

"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
2º Congresso Brasileiro de Polímeros
São Paulo, 1993

"Characterization of Natural Rubber from Maniçoba (*Manihot glaziovii*): Microstructure and Average Molecular Weight."

Judith F. Rodrigues, Ângelo S. Rodrigues, André L.H. Cardoso
Journal of Natural Rubber Research, 6(2), 134-36, 1991

"Obtenção e caracterização de látex poliméricos"

André Luiz Herzog Cardoso, Atilio Cardoso, Fernando Galembeck
Polímeros: Ciência e Tecnologia, Ano II, N° 3, 1992

"Heterogeneity in Polymer Latices: Detection by zonal centrifugation"

José Machado Moita Neto, André Luiz Herzog Cardoso, Ana P. Testa, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck
Submetido à revista Langmuir

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Polímeros	1
1.2 A microestrutura de polímeros	2
1.2.1 Microestrutura de copolímeros	6
1.2.2 A organização das cadeias macromoleculares	7
1.3 Látex poliméricos	8
1.3.1 Aspectos coloidais de látex	9
1.3.2 Látex copoliméricos	10
1.4 Polimerização em emulsão	12
1.4.1 Os reagentes	14
1.4.2 O mecanismo	17
1.4.3 Copolimerização em emulsão	21
1.4.4 Tipo e modo de operação dos reatores	23
1.4.5 As vantagens do processo	23
1.5 Caracterização	25
1.5.1 Estrutura molecular	25
1.5.2 Organização molecular	26
1.5.3 Temperatura de transição vítrea	28
1.5.4 Caracterização de látex poliméricos	28
1.6 Centrifugação em gradiente de densidade	31
1.6.1 Teoria de sedimentação	31
1.6.2 Métodos de centrifugação	34
1.6.3 Centrifugação zonal isopícnica	35
1.6.4 Preparação de gradientes	36
1.6.5 Poder de resolução	37
1.6.6 Gradientes	38
1.6.7 Aplicações	38
1.7 Objetivo	39

2 PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1 Obtenção dos látex	40
2.2 Caracterização	42
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1 Espalhamento dinâmico de luz	49
3.2 Espectroscopia no infravermelho	52
3.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	57
3.3.1 Espectroscopia de RMN ^1H	57
3.3.2 Espectroscopia de RMN ^{13}C	64
3.4 Espalhamento de raios-X	74
3.5 Calorimetria diferencial de varredura	82
3.6 Microscopia eletrônica de transmissão	84
3.7 Mobilidade eletroforética	86
3.8 Centrifugação em gradiente de densidade	86
4 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LÁTEX COPOLIMÉRICOS DE POLI[ESTIRENO-*co*-(METACRILATO DE BUTILA)]

André Luiz Herzog Cardoso e Fernando Galembeck

Departamento de Físico-Química, Caixa Postal 6154

UNICAMP - Campinas SP

A determinação da heterogeneidade de composição química entre partículas de látex copoliméricos é um problema importante, e para o qual não existem atualmente metodologias bem estabelecidas. Neste trabalho, a heterogeneidade de látex copoliméricos de poli[estireno-*co*-(metacrilato de butila)] foi determinada por centrifugação em gradiente de densidade, combinada às espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) e no infravermelho (IV). Este sistema foi escolhido devido a proximidade de densidade entre os homopolímeros correspondentes.

Os látex foram preparados segundo três procedimentos diferentes: i) adição simultânea dos dois monômeros [P(SBMA)]; adição de estireno, seguida de metacrilato [PS/PBMA]; iii) adição de metacrilato, seguida da adição de estireno [PBMA/PS]. Nos três casos foram utilizadas quantidades equimolares dos dois monômeros. O tamanho médio de partícula dos látex, determinado por espalhamento dinâmico de luz, está situado na faixa de 60 a 80 nm; o potencial zeta médio é de aproximadamente -55 mV; os látex apresentam uma composição química mais rica em monômero metacrílico, em relação à composição de alimentação. O látex P(SBMA) é formado por cadeias atáticas estatísticas. Já os outros dois látex preparados por polimerização em estágios apresentam uma distribuição de domínios bem acentuada, evidenciados por IV, RMN, espalhamento de raios-X a alto ângulo e calorimetria diferencial de varredura. A microscopia eletrônica de transmissão do látex PS/PBMA revelou partículas com morfologias do tipo *caroço-casca*, *meia-lua*, e *sanduíche*, nas quais o poliestireno forma sempre o domínio mais interno.

Os látex P(SBMA) e PS/PBMA, no equilíbrio isopícnico, mostram bandas simples, cobrindo densidades de $\rho = 1,061 \pm 0,010 \text{ g/cm}^3$. O látex PBMA/PS foi resolvido em duas bandas, cujas densidades no ponto máximo são $\rho = 1,070$ e $\rho = 1,059 \text{ g/cm}^3$. Das bandas de látex em equilíbrio isopícnico foram colhidas duas frações, (uma superior, de menor densidade, e outra inferior, de maior densidade), que foram coaguladas, lavadas, secas e extraídas com solvente para a obtenção dos espectros de RMN e IV.

Os espectros de RMN¹H das frações superior e inferior dos látex P(SBMA) e PS/PBMA são qualitativamente idênticos, mas quantitativamente diferentes, com heterogeneidades em composição química de aproximadamente 3 e 9%, respectivamente. Os espectros das frações dos látex PBMA/PS apresentam diferenças quantitativas, de aproximadamente 9%, e qualitativas, na região associada às absorções dos prótons pertencentes à cadeia principal do polímero.

Nos látex P(SBMA) e PS/PBMA, as frações mais ricas em estireno são mais densas do que as frações ricas em metacrilato; no látex PBMA/PS, o oposto é observado. Isto demonstra que não há, nestes látex, uma correlação direta entre a densidade e a composição química. A ausência desta

correlação é atribuída à heterogeneidade da superfície (e da hidratação diferencial associada) e a diferenças na concentração de monômero residual dissolvidos no interior das partículas.

Portanto, esta tese demonstra que a centrifugação em gradientes de densidade é uma técnica poderosa de separação adequada ao estudo de látex copolímeros, mas seu poder analítico somente atinge o limite quando combinada a técnicas espectroscópicas.

ABSTRACT

The determination of chemical heterogeneity among particles in a copolymer latex is an important problem, for which there are not yet well-established solutions. In this work, the chemical heterogeneity of styrene-butyl methacrylate copolymer latices was determined by centrifugation in density gradients, combined to NMR and IR spectroscopy. This system was chosen because the two respective homopolymers have about the same densities.

The latices used were prepared following three different procedures: i) simultaneous addition of the two monomers [P(SBMA)]; ii) addition of styrene, followed by methacrylate [PS/PBMA]; iii) addition of methacrylate, followed by styrene [PBMA/PS]. Particle size determination by PCS yielded an average diameter 60 - 80 nm; average zeta potential is ca. -55 mV and monomer ratio (BMA%, by NMR) is greater than that of the monomer feed current. P(SBMA) is a random atactic copolymer. The other two latices display a domain distribution, evidenced by IR, NMR, WAXS and DSC. TEM revealed that PS/PBMA particles are of the core-shell, sandwich and half-moon morphology types, in which the styrene-rich domains are always innermost.

P(SBMA) and PS/PBMA latices in isopycnic equilibrium display a single band, $\rho = 1.061 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$. PBMA/PS is resolved in two bands, $\rho = 1.070$ and 1.059 g cm^{-3} . Two polymer fractions (upper and lower) were taken from each latex sample in isopycnic equilibrium, coagulated, washed, dried and extracted with solvent. Their IR and NMR spectra were taken.

^1H -NMR spectra of lower and upper fractions of P(SBMA) and PS/PBMA are qualitatively identical but quantitatively different, showing that there are heterogeneities in the monomer ratio (resp. ca. 3 and 9%). Spectra of PBMA/PS fractions present quantitative as well as qualitative differences, in the regions associated with protons bound to the macromolecule backbone.

In P(SBMA) and PS/PBMA, the S-richer fractions are denser than the BMA-richer fractions; in PBMA/PS, the opposite is observed. This shows that there is not a simple correlation between density and chemical composition, in these latices. Lack of such a correlation is tentatively assigned to particle surface heterogeneity (and the associated changes in particle hydration) and to differences in the residual monomer concentration, in the particles.

Centrifugation in density gradients is thus a powerful separation technique to study copolymer latices, but its fullest analytical power is attained only by combining it to spectroscopic techniques.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros

Polímeros, ou macromoléculas, são materiais biológicos ou sintéticos, que podem ser de origem orgânica e inorgânica.

Um *polímero* (do grego *polys*, que significa muitos, e *meros*, que significa parte ou unidade) é uma molécula grande construída pela repetição de moléculas pequenas simples, conhecidas como *monômeros*. A unidade repetitiva (*mero*) em uma molécula de polímero é, na grande maioria dos casos, quase ou totalmente equivalente à molécula de monômero utilizado como material de partida.

O comprimento de uma cadeia de polímero é especificado pelo número de meros que esta contém. Este número é conhecido como grau de polimerização. A massa molar de um polímero é o produto da massa molar do monômero e o grau de polimerização.

Os polímeros biológicos formam a fundação da vida e inteligência, e são a principal fonte de alimento. A natureza utiliza macromoléculas para fazer materiais estruturais, adesivos, lubrificantes, sistemas de transferência e armazenagem de informação e de energia, transportadores de oxigênio, de nutrientes e de elétrons, lentes, transdutores de sinais acústicos, mecânicos e luminosos em seres vivos.

Polímeros sintéticos são os constituintes principais da grande maioria dos materiais orgânicos: plásticos, borrachas, tintas, vernizes e adesivos. A sua fabricação ocupa cerca de metade da indústria química, e a sua transformação é muito importante nas indústrias de transportes, material elétrico, de construção, comunicações, embalagens, médicas, vestuário e calçados, e demais conveniências da vida moderna.

Há uma diferença muito grande entre micro e macromoléculas orgânicas: estas podem formar blocos, filmes, tubos e outras peças monolíticas, que podem ser moldadas com grande facilidade. Daí o nome de plásticos, do grego *plastikos*, que significa adequado à moldagem.

Existem duas características microscópicas das macromoléculas, que são responsáveis por este comportamento: i) macromoléculas podem formar redes unidas por ligações covalentes, cujas dimensões são ilimitadas; ii) macromoléculas podem formar redes unidas pelo entrelaçamento de longas cadeias lineares. Nos dois casos resultam sólidos cuja coesão vem do fato de formarem *redes*. Já micromoléculas em um sólido (ou líquido) só estão ligadas aos seus vizinhos imediatos, por forças de van der Waals, por pontes de hidrogênio ou por ligações eletrostáticas.

1.2 A microestrutura de polímeros

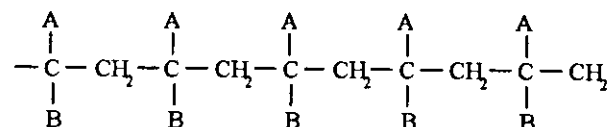
A palavra microestrutura descreve a estrutura, sequência e composição das unidades repetitivas em um polímero. Uma definição mais abrangente para este termo também deve incluir a massa molar e sua distribuição, bem como a conformação das cadeias do polímero.

Diferentes microestruturas podem ser produzidas devido ao isomerismo dos monômeros durante a sua incorporação na cadeia em crescimento de um polímero. As diferentes possibilidades de isomerismo são:

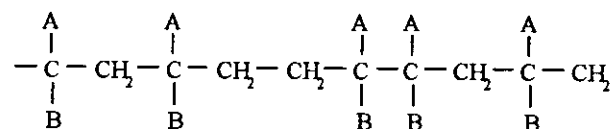
Isomerismo direcional

No caso de um monômero vinílico, por exemplo $ABC=CH_2$ com $A, B \neq H$, os monômeros podem se adicionar em duas direções levando a uma estrutura regiorregular, quando todas as unidades monoméricas são adicionadas na mesma direção, ou a uma estrutura regioirregular, quando algum monômero se insere na direção invertida.

Estrutura regiorregular



Estrutura regioirregular



Isomerismo estereoquímico

Se todos os monômeros do tipo $ABC=CH_2$ são adicionados na mesma direção durante a polimerização (adição regiorregular), haverá ainda um grau de liberdade estrutural que é fixado no momento da incorporação do monômero na cadeia. Este grau de liberdade corresponde à *configuração estereoquímica* das sucessivas unidades monoméricas.

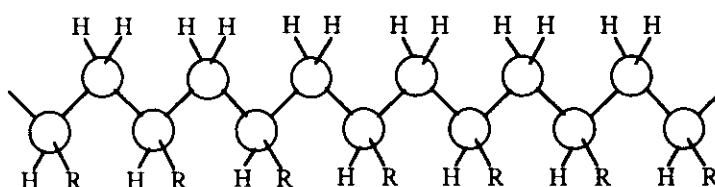
Ainda que os átomos de carbono da cadeia principal não possuam necessariamente quatro diferentes substituintes (à exceção das extremidades das cadeias) que os qualifiquem como centros assimétricos, estes podem exibir variações configuracionais devidas ao modo como são inseridos na cadeia, e são, portanto, conhecidos como *pseudoassimétricos*. Os

três possíveis arranjos estereoquímicos produzidos pela polimerização de monômeros que apresentam um carbono pseudoassimétrico são: *isotático*, *sindiotático* e *atático*.

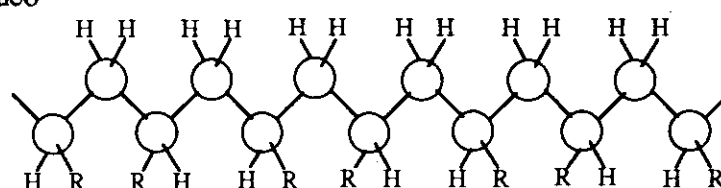
Um polímero isotático é definido como sendo aquele que apresenta um único tipo de unidade configuracional que se repete em um arranjo sequencial simples. Já o polímero sindiotático é descrito como sendo aquele no qual uma única unidade configuracional se repete de modo alternado, como um enantiômero.

Um polímero perfeitamente atático, é aquele que apresenta um número igual de diferentes unidades configuracionais distribuídas estatisticamente (aleatoriamente) ao longo de suas cadeias.

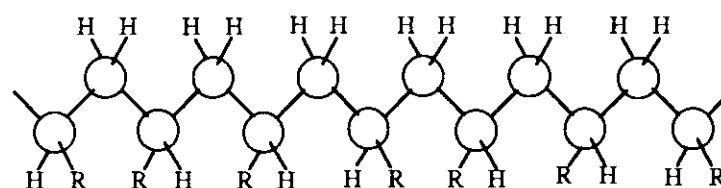
Isotático



Sindiotático



Atático



A sequência estereoquímica (estereoquência) das sucessivas unidades repetitivas em um polímero também é conhecida como *taticidade*.

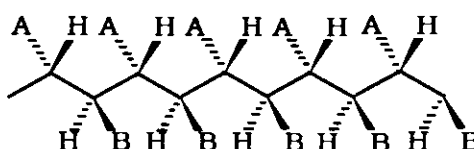
As configurações isotáticas e sindiotáticas são estruturas *estereorregulares*. As propriedades físicas dos polímeros vinílicos que apresentam estruturas estereorregulares são completamente diferentes das dos que apresentam estruturas atáticas. Assim, o polipropileno isotático cristaliza facilmente permitindo a obtenção de fibras de boa resistência, enquanto que o polipropileno atático não cristaliza e é um polímero amorfo que se rompe facilmente quando submetido a uma tensão.

Polímeros iso- e sindiotáticos cristalizam bem, porque a regularidade das cadeias permite a sua superposição. Polímeros atáticos não cristalizam.

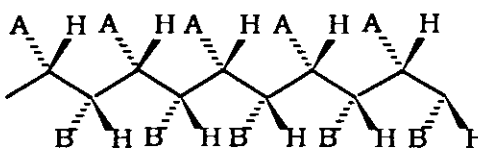
Um outro exemplo da relação entre a microestrutura e as propriedades físicas de polímeros é o fato de copolímeros de cloreto de vinilideno e acrilato de metila sindiotáticos apresentarem uma temperatura de transição vítrea (T_g) maior do que copolímeros de mesma composição, porém atáticos.

Se os monômeros vinílicos empregados são do tipo 1,2- di-substituídos, cada átomo de carbono na cadeia do polímero resultante é pseudoassimétrico. Na figura abaixo são apresentados três tipos de sequências estereorregulares.

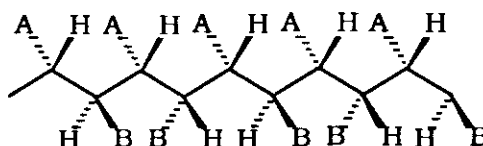
Eritrodiisotático



Treodiisotático



Dissindiotático



Nas cadeias dos polímeros sintéticos estereorregulares normalmente são encontrados "erros", ou seja, desvios de um padrão preferencial de adição. Os erros podem ser de natureza química (adição regioirregular, isomerismo das moléculas do monômero), ou de natureza estérica. Estes polímeros são então caracterizados por um certo grau de estereorregularidade. As regras de nomenclatura recomendam que sejam aplicadas denominações que se refiram à característica estrutural dominante às moléculas do polímero. Termos tais como "altamente isotático", "altamente cis", "quase completamente sindiotático", são empregados com frequência, embora sejam imprecisos.

O grau de estereorregularidade de um polímero pode ser determinado por extração com solventes, medidas de cristalinidade por difratometria de raios-X, medidas de absorção de bandas relacionadas à estereorregularidade ou cristalinidade, e por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

No presente, a técnica de RMN é a mais amplamente utilizada para a determinação da estereorregularidade de um polímero¹. A informação fornecida por este método, no entanto, é limitada a sequências de poucas unidades monoméricas, inferior a nove unidades (*nônades*) no caso do polipropileno.

A técnica de RMN permite a determinação do conteúdo de pares (*diades*) e trincas (*triades*) monoméricas adjacentes, organizadas nos possíveis arranjos:

- diades isotáticas com mesma configuração relativa (meso - *m*)
- diades sindiotáticas com configuração oposta (racêmico - *r*)
- triades isotáticas (*mm*)
- triades sindiotáticas (*rr*)
- triades atáticas ou heteroatáticas (*mr*, *rm*)

A descrição da estereosequência de polímeros vinílicos através da nomenclatura *m* (*meso*) e *r* (*racêmico*) foi proposta por Bovey².

Em geral, o número de possíveis *n*-íades para *n* ligações consecutivas é 2^{n-1} . Entretanto, nem todas são distinguíveis por RMN. Por exemplo, a tríade *rm* não pode ser diferenciada da forma *mr*, pois o deslocamento químico e as constantes de acoplamento são as mesmas para cada par de formas reversas. Assim, somente a soma de probabilidades pode ser determinada por RMN para cada par de sequências reversas.

O número de sequências distintas observáveis $N(n)$, que contém *n* unidades monoméricas, pode ser previsto pela relação proposta por Frisch³:

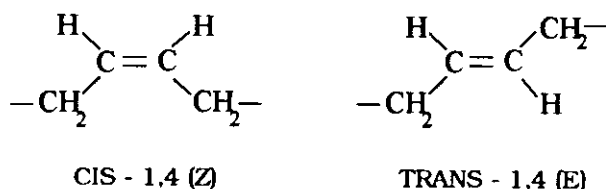
$$N = 2^{n-2} + 2^{m-1}$$

onde $m = n/2$ se *n* for um número par, e $m = (n - 1)/2$ se *n* for um número ímpar. A expectativa é de se observar 2, 3, 6, 10, 20, 36, ..., sinais de ressonância para os núcleos de carbono cujos deslocamentos químicos apresentem sensibilidade ao nível de diades, triades, tétrades, pêntades, héxades, héptades, e sequências maiores.

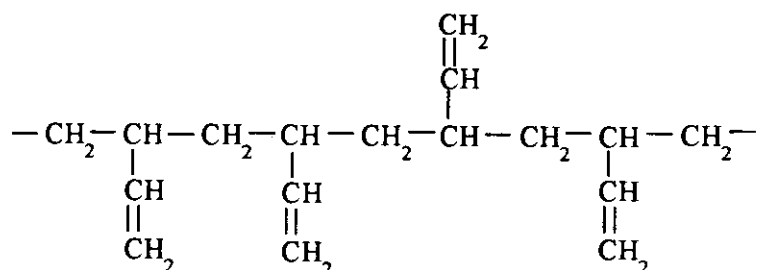
O grau de estereorregularidade de um determinado polímero é a porcentagem relativa de diades, triades, *etc.*, semelhantes que este apresenta em suas cadeias.

Isomerismo geométrico

A polimerização de dienos, como por exemplo o polibutadieno, pode produzir polímeros com diferentes estruturas geométricas. A formação das ligações entre as diferentes unidades monoméricas nas posições 1 e 4 pode produzir estruturas *cis* (Z) ou *trans* (E).



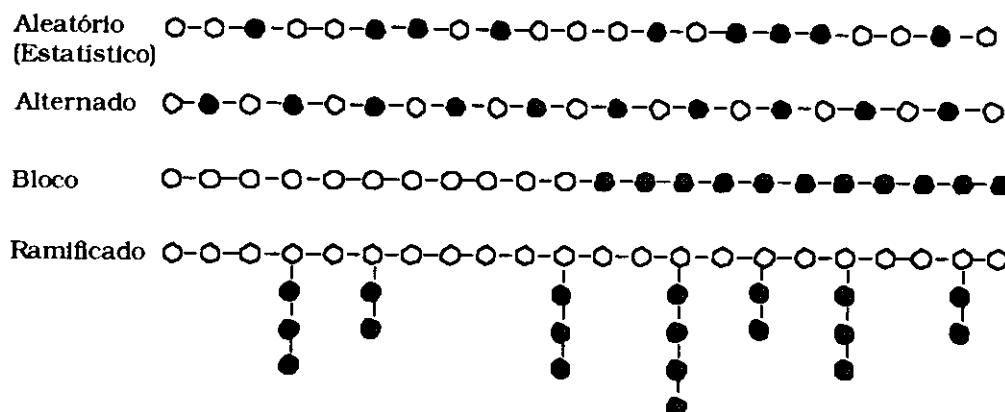
A formação das ligações nas posições 1 e 2 conduz a estruturas com as mesmas propriedades configuracionais dos polímeros vinílicos, como é o caso do 1,2-polibutadieno.



1.2.1 Microestrutura de copolímeros

A nossa discussão sobre microestrutura foi limitada até o momento a homopolímeros, que são macromoléculas obtidas através da polimerização de um único tipo de monômero. Entretanto, como é comum na natureza (proteínas, ácidos nucleicos *etc...*), dois ou mais monômeros diferentes podem ser incorporados em uma cadeia polimérica em crescimento, resultando em um copolímero.

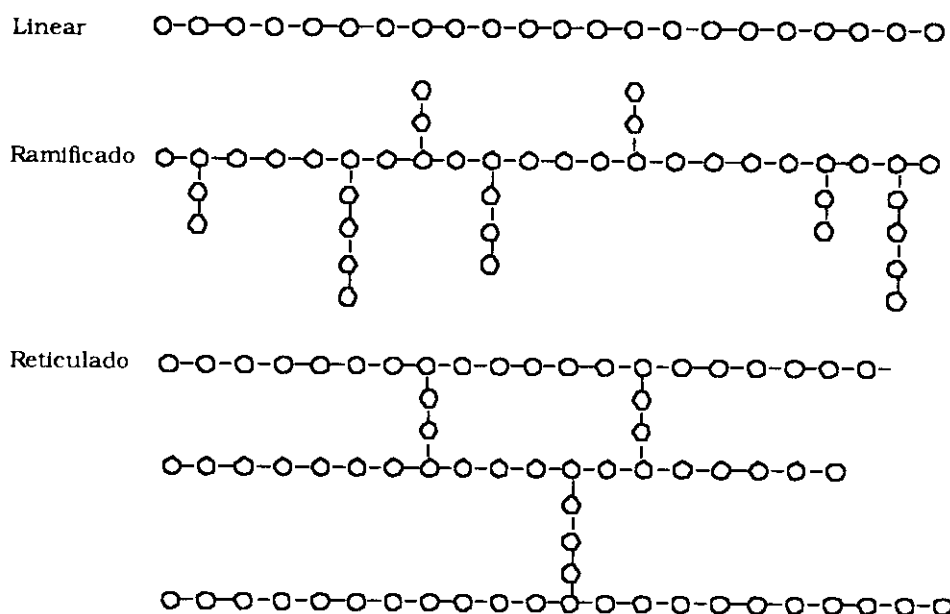
Em um copolímero as unidades comonoméricas podem ser incorporadas de maneira aleatória (estatística), alternada, em blocos (regiões da cadeia que contêm uma mesma unidade), ou ainda em estruturas ramificadas (regiões do polímero que contêm uma mesma unidade e que são perpendiculares à cadeia principal). Desse modo, a microestrutura de copolímeros além de depender da sequência dos comonômeros depende também dos efeitos de estereo e regioseqüências.



Tipos de copolímeros

1.2.2 A organização das cadeias macromoleculares

As cadeias de um polímero não são necessariamente lineares. Polímeros podem apresentar ramificações que são produzidas durante a polimerização, ou enxertadas posteriormente a esta. Polímeros também podem formar redes tridimensionais unidas por ligações covalentes, cujas dimensões são ilimitadas. Isto é conseguido através da polimerização de monômeros multifuncionais ou por reações posteriores e/ou irradiação.



Tipos de estruturas das cadeias poliméricas

1.3 Látex poliméricos

Látex poliméricos preparados por polimerização em emulsão constituem-se em sistemas de grande aplicação industrial e tecnológica^{4,5}. São amplamente utilizados na produção de filmes plásticos, materiais elásticos, couro artificial, têxteis impermeáveis, tintas, adesivos, recobrimento de papel, pneus, e mais recentemente em aplicações biomédicas e biotecnológicas⁶. São também muito utilizados como sistemas modelo em físico-química de colóides^{7,8}.

Um látex pode ser convenientemente definido como uma dispersão coloidal estável de um polímero em um meio aquoso. O polímero disperso encontra-se agregado na forma de partículas de geometria aproximadamente esférica, apresentando diâmetros típicos entre 30 e 1000 nm.

Os látex são classificados de acordo com sua origem em naturais, sintéticos e artificiais. Látex naturais são aqueles produzidos por processos metabólicos em células de certas espécies de plantas^{9,10}. Os látex sintéticos são produzidos por polimerização em emulsão de compostos insaturados polimerizáveis, em meio aquoso¹¹. Quando produzidos pela dispersão de um polímero em um líquido, os látex são chamados de artificiais⁴. O processo de obtenção de látex artificiais apresenta sérios problemas de natureza operacional e requer elevados gastos de energia. Isto torna a polimerização em emulsão a principal técnica para a produção de látex em escala industrial.

A polimerização em emulsão é uma técnica reacional utilizada para a produção de polímeros coloidais a partir de monômeros insaturados via reações iniciadas por radical livre. O sistema inicial é composto de: i) gotas de monômero dispersas na solução aquosa de um detergente, ii) monômero solubilizado nas micelas do tensoativo, e iii) monômero dissolvido na fase aquosa¹².

O principal local de polimerização é o interior das micelas contendo monômero solubilizado. A reação tem início quando um radical livre é gerado por decomposição do iniciador na fase aquosa e difunde para a micela onde pode colidir com uma molécula de monômero e ativá-la. O crescimento da cadeia ocorre às expensas do monômero contido na micela e do que migra para esta, a partir da fase aquosa.

A terminação ocorre, como no caso de polimerização homogênea, por interação de uma cadeia em crescimento com um outro radical livre presente no interior da partícula. As massas molares médias dos polímeros obtidos por polimerização em emulsão são mais elevadas do que as daqueles obtidos por polimerização radicalar homogênea. Isto ocorre porque a frequência de terminações bimoleculares em um meio homogêneo é bastante superior.

O modelo de polimerização em emulsão, sucintamente descrito acima, somente tem validade para sistemas que apresentam um único tipo de monômero, de baixa solubilidade em água e iniciador solúvel na fase aquosa¹².

A técnica de polimerização em emulsão foi desenvolvida pela Goodyear Tire and Rubber Co.¹³ no final da década de vinte. Entretanto, somente com o início do grande programa de produção de borrachas sintéticas promovido pelo governo dos Estados Unidos durante a segunda guerra mundial é que se acumulou um grande número de informações sobre tal processo, especialmente em literatura de natureza técnica.

Em 1947 Harkins¹⁴ publicou um trabalho no qual propunha, pela primeira vez, um modelo qualitativo para o mecanismo das polimerizações em emulsão. Em 1948, Smith e Ewart¹⁵, baseados na análise de dados cinéticos, elaboraram uma primeira teoria quantitativa para a polimerização em emulsão fundamentada no modelo proposto por Harkins.

1.3.1 Aspectos coloidais de látex

Estabilidade - Látex são um subgrupo de sistemas coloidais conhecidos como *sóis liófilos*¹⁶ (sol é o termo utilizado para designar qualquer sistema coloidal em que o meio de dispersão é líquido). Sua principal característica é apresentar como fase dispersa um sólido polimérico particulado insolúvel. Os fatores que determinam a estabilidade coloidal dos látex são os mesmos responsáveis pela estabilidade de qualquer sol *liófilo*. A estabilidade coloidal é determinada pelo balanço entre forças atrativas de longo alcance (forças de London e de van der Waals), e forças eletrostáticas repulsivas (provenientes de grupos superficiais ionizados ou adsorvidos).

Derjaguin e Landau desenvolveram independentemente de Verwey e Overbeek uma teoria quantitativa, conhecida como teoria DLVO, que trata a estabilidade de *sóis liófilos* em termos das variações de energia potencial que ocorrem quando as partículas se aproximam umas das outras¹⁷. Esta teoria nos permite entender que a estabilidade de *sóis coloidais* é de natureza cinética, e não termodinâmica.

Desestabilização - A dispersão das partículas de látex pode ser preparada de modo que estas mantenham-se suficientemente estáveis, a temperatura ambiente, por longos períodos de tempo, até mesmo anos. Isto é muito interessante, por exemplo, no fabrico de tintas. Entretanto, para algumas aplicações, como no caso da obtenção de filmes plásticos, é necessário poder controlar sua desestabilização (coagulação) em certas etapas do processamento.

Existem várias maneiras de se desestabilizar um látex: pela adição de substâncias químicas, (principalmente sais de metais pesados, ácidos, surfactantes, e líquidos orgânicos miscíveis com água e com polímero), por agitação mecânica, e por efeitos térmicos.

Em alguns casos, a desestabilização pode ser conseguida pela evaporação do meio de dispersão. Isto leva à coalescência das partículas se estas apresentam suficiente mobilidade superficial na temperatura de evaporação do dispersante.

A coagulação de um sol estabilizado eletrostaticamente por adição de substâncias químicas se dá por compressão da dupla camada elétrica, o que diminui o alcance das interações repulsivas, e leva, consequentemente, a uma redução da barreira de colisões entre as partículas.

1.3.2 Látex copoliméricos

Em sistemas em que estão presentes dois ou mais monômeros, de diferentes solubilidades, o número de variáveis e fatores atuantes torna mais complexa uma descrição mecanística do processo, e os látex copoliméricos assim obtidos 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*¹⁸ até Redes Interpenetrantes (IPN)¹⁹, são responsáveis por propriedades físicas únicas que não podem ser 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 uso do látex.

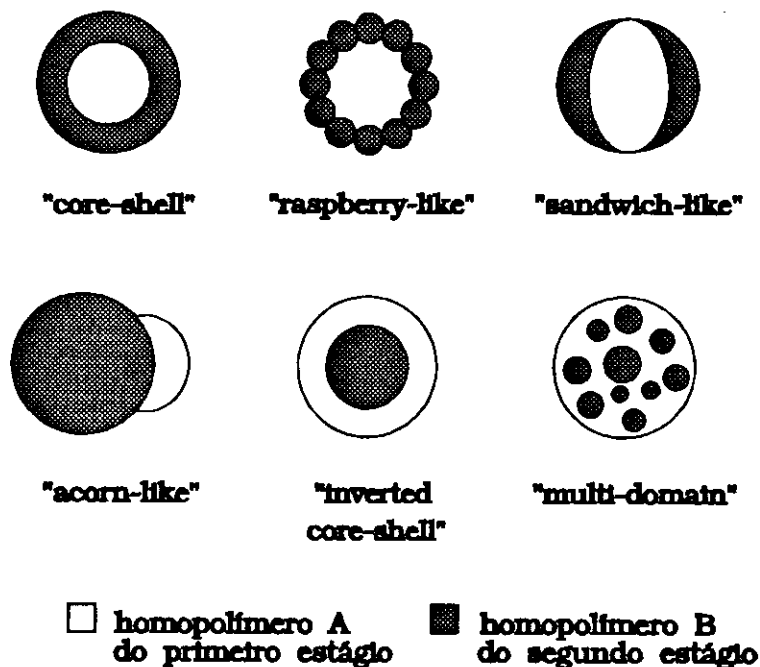
Alguns dos fatores responsáveis pela diversidade morfológica das partículas de látex foram investigados por vários autores na década passada. Dentre esses trabalhos merecem especial destaque aqueles realizados por Berg *et al.*²⁰, Dimonie *et al.*²¹, Cho e Lee²², Lee e Rudin²³, e Okubo *et al.*²⁴.

Uma análise detalhada dos trabalhos mencionados acima revela que o comportamento dos sistemas estudados, especificamente com relação às características das partículas de látex, pode ser justificado baseado na influência de fatores termodinâmicos e cinéticos.^{25, 26}

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 para o atingimento de uma morfologia de equilíbrio. Já os fatores cinéticos determinam a facilidade com que uma determinada morfologia termodinamicamente favorecida pode ser obtida.

Berg²⁰ demonstrou a importância da tensão interfacial na predição da morfologia do sistema decano/poli(metil metacrilato)/água, utilizando uma grande variedade de surfactantes para modificar as tensões interfaciais. O fator termodinâmico prevalece neste sistema devido à alta mobilidade na fase formada pelo decano.

Okubo²⁴ identificou como fatores cinéticos: a viscosidade do lugar de polimerização, a massa molar dos polímeros formados e o modo de adição dos monômeros em polimerizações em estágios.



Algumas morfologias observadas em látex copolímeros preparados em estágios

1.4 Polimerização em emulsão

A formação de um polímero se dá através de dois tipos principais de reações: polimerização por adição, que envolve reações em cadeia, e polimerização por condensação, em que cada etapa consiste na reação de dois grupos funcionais, com frequente eliminação de moléculas pequenas.

Uma terminologia mais precisa para os tipos de polimerização, baseada em seus mecanismos, seria: polimerização por reações em cadeia e polimerização em etapas, respectivamente.

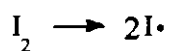
A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo no qual monômeros insaturados são dispersos em uma fase aquosa contínua com o auxílio de surfactantes e polimerizados por reações em cadeia via radicais livres. O produto final é uma dispersão coloidal do polímero em água, conhecida como látex, e cujo tamanho de partícula pode ser controlado²⁷.

Apesar do nome, nem a emulsificação dos monômeros, nem a estabilização das partículas de polímeros formadas são características essenciais da polimerização em emulsão. A característica essencial da polimerização em emulsão é a ocorrência das reações de polimerização em um grande número de partículas isoladas que contém normalmente não mais que um único radical em crescimento por partícula: isto permite que polímeros de elevada massa molar sejam formados em altas velocidades de polimerização, por contraste com as polimerizações em massa ou em solução, onde o aumento da velocidade de polimerização resulta, na grande maioria dos casos, em uma diminuição na massa molar do polímero produzido.

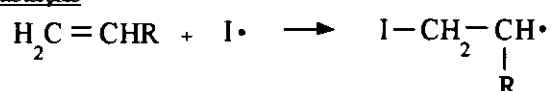
Na polimerização em emulsão são em número de quatro os possíveis lugares nos quais as três etapas da polimerização por adição radicalar (iniciação, propagação e terminação) podem ocorrer: i) na fase aquosa, ii) no interior das micelas contendo monômero solubilizado, iii) em gotas de monômero dispersas na fase aquosa, iv) no interior ou superfície de partículas em crescimento, ou pré-formadas.

A polimerização em emulsão é uma das mais importantes técnicas para a produção comercial de polímeros, e é provavelmente a mais versátil das técnicas de polimerização. Ela permite o uso de uma grande variedade de monômeros, em homo- e copolimerizações, e pode ser realizada de diversos modos, através de variações nos ingredientes e na forma como estes são adicionados, no tipo de reator, e em etapas de pós-processamento. Todas estas variáveis exercem influência nas características do produto.

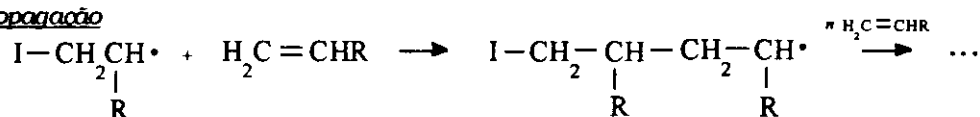
Decomposição do iniciador



Iniciação

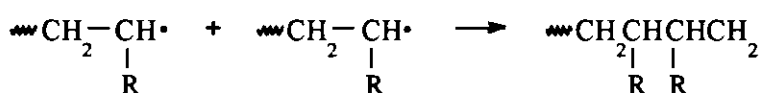


Propagação

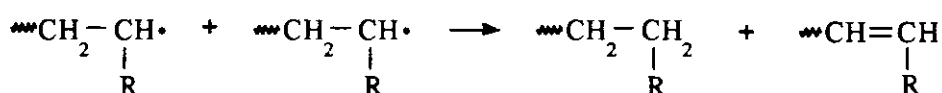


Terminação:

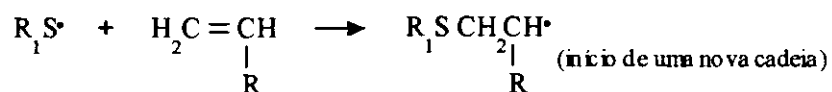
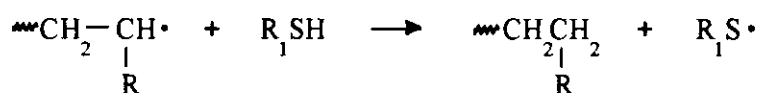
a) por combinação radicalar



b) por desproporcionamento



c) por transferência de cadeia



Principais etapas da reação de polimerização por radicais livres

1.4.1 Os reagentes

Os ingredientes básicos de toda polimerização em emulsão são: uma fase contínua formada invariavelmente por água, monômeros, surfactantes, e iniciador. A natureza e quantidade dos ingredientes empregados variam de acordo com as características do látex que se deseja produzir²⁸.

Fase contínua

Além de constituir o meio de dispersão, a fase aquosa contínua é o lugar no qual importantes eventos físicos e químicos têm lugar associados à nucleação e crescimento das partículas de látex. Nela encontram-se dissolvidas pequenas quantidades de monômeros, surfactantes, eletrólitos, e iniciador não ativado e seus resíduos. Outros ingredientes minoritários podem estar presentes em alguns sistemas, devido a uma finalidade específica, tais como: tampão, espessantes, agentes de transferência de cadeia, partículas de látex pré-formadas (*seed latex*), etc..

O transporte de *radicais oligoméricos* (cadeias de polímeros em crescimento de baixa massa molar e solúvel em água), monômeros, surfactantes, e outros ingredientes, através da fase contínua estabelecem o curso da reação e as características do látex.

A presença de espécies iônicas dissolvidas é especialmente importante porque o pH e a força iônica do meio de dispersão podem afetar seriamente a estabilidade do látex e o seu comportamento reológico.

Monômeros

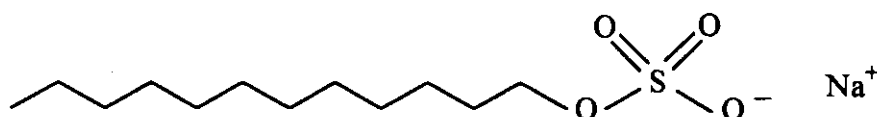
Um número muito grande de monômeros podem ser polimerizados por meio da polimerização em emulsão. Entre estes podemos destacar como os mais importantes: estireno, butadieno, cloropreno, cloreto de vinila, acetato de vinila, isopreno, acrilonitrila, etileno, e acrílicos (ésteres e amidas).

A escolha do monômero, ou de combinações de monômeros, depende fundamentalmente das características do produto que se deseja obter. Por exemplo, a copolimerização de estireno e butadieno dá origem a um látex que após a coagulação pode ser utilizado como um elastômero. Já a polimerização de um monômero acrílico apropriado dá origem a um látex que pode ser utilizado na formação de filmes plásticos transparentes, ou coloridos.

Surfactantes

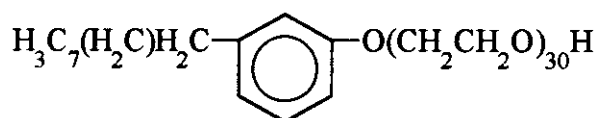
A função principal do surfactante é a formação de micelas nas quais ocorrerá a reação de polimerização. Após o término da reação, cabe aos surfactantes estabilizar as partículas de polímero formadas, o que somente é possível se estes forem capaz de diminuir a tensão

interfacial polímero/água e promover a repulsão entre as partículas. Os melhores efeitos são conseguidos através da combinação de surfactantes não-iônicos com surfactantes aniônicos e catiônicos.



Surfactante iônico típico: dodecil sulfato de sódio (SDS)

Um surfactante não-iônico é composto de uma longa cadeia alquílica hidrofóbica ligada a uma cadeia polar oxigenada, tipicamente poli(óxido de etileno).



Surfactante não-iônico típico: nonil fenol etoxilado com 30 unidade de etileno glicol

Os surfactantes aniônicos estabilizam as partículas de polímeros através da repulsão de carga da dupla camada iônica das partículas em solução, enquanto o surfactante não-iônico estabiliza partículas de látex, por repulsão estérica, através das restrições impostas por alças (*loops*: subcadeias iniciando na superfície e retornando a ela, formando um laço) e segmentos de cadeia (*trains*: segmentos em contato com o substrato) formados sobre a superfície das partículas.

Existe um grande número de surfactantes disponíveis comercialmente, e a seleção destes para o uso em polymerizações em emulsão pode ser feita com base no balanço hidrofílico-lipofílico (HLB). No sistema HLB um valor numérico entre 1 e 20 é atribuído a um surfactante, com base na contribuição de grupos pertencentes a sua molécula²⁹. O limite inferior da escala indica solubilidade em óleo, e o superior solubilidade em água. Modelos lineares simples são utilizados para se atribuir valores de HLB a misturas de surfactantes.

Na polimerização em emulsão os surfactantes são utilizados para a solubilização de óleo em água, e posterior estabilização das partículas. Neste caso o valor de HLB recomendado deve se situar entre 8 e 18¹¹.

A polimerização em emulsão sem o uso de surfactante (*soap free emulsion polymerization*) pode ser realizada com monômeros de solubilidade em água tão baixa como aquela do estireno (0,0032% a 25°C), desde que seja empregado um iniciador capaz de introduzir grupos iônicos terminais na cadeia do polímero capazes de estabilizar

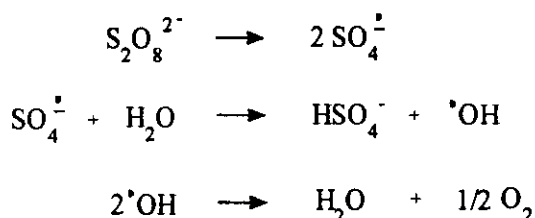
eletrostaticamente as partículas de látex. A polimerização em emulsão livre de surfactante é vantajosa quando o objetivo é obter um modelo bem caracterizado para o uso em experimentos sobre estabilidade coloidal, etc.. Neste caso é desejável que a superfície das partículas seja isenta de outras substâncias. Quando um surfactante é empregado em sua preparação ele não é removido completamente através de processos de purificação do látex (p.ex.: diálise), de modo que o mais simples é evitar completamente o seu uso. Entretanto, látex livres de surfactante são necessariamente diluídos e consequentemente de pouco interesse para aplicações comerciais.

Quando o surfactante é empregado, sua natureza e concentração afetam primariamente o número de partículas de látex formadas, o que por sua vez determina a velocidade de polimerização.

Iniciador

Os iniciadores são substâncias que apresentam ligações químicas sensíveis a cisões homolíticas, por aquecimento ou por reações de oxi-redução, sendo capazes de gerar, desse modo, radicais livres. Os iniciadores podem ser solúveis em água (ex.: persulfatos) ou em óleo (ex.: peróxidos orgânicos).

Os sais de peroxidissulfatos (persulfatos) são utilizados com mais frequência em iniciações por decomposição térmica. A decomposição dos persulfatos de sódio, potássio e amônio, ocorre na faixa de 40 a 80°C. Cada molécula produz dois radicais que podem ser $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ou $\cdot\text{OH}$ ³⁰.



Sequência de reações de decomposição térmica do iniciador persulfato

A combinação de agentes oxidantes e redutores, que são capazes de gerar radicais livres a baixas temperaturas, é particularmente recomendada para a obtenção de polímeros de elevada massa molar e baixo grau de ramificação.

Os sistemas redox mais utilizados são formados por um persulfato e sais de ferro II:



Esse tipo de sistema é geralmente empregado com um segundo agente de redução (glicose, frutose, tetraetilenopentamina) para a regeneração do íon ferroso.

1.4.2 O mecanismo

A teoria qualitativa da polimerização em emulsão em batelada (batch) é devida aos grupos de Fikentscher³¹ e Harkins¹⁴. O processo pode ser dividido em três intervalos distintos: intervalo I (nucleação das partículas); intervalo II (crescimento das partículas); e intervalo III (período de decréscimo na concentração de monômeros e efeito gel).

No **intervalo I** o sistema é inicialmente composto por uma fase aquosa contínua e monômeros dispersos na forma de gotas com tamanhos de 1 a 10 μm . A fase aquosa contém o iniciador, o surfactante, pequena quantidade de monômero dissolvido, eletrólitos, e, em alguns casos, outros ingredientes minoritários tais como agentes tamponantes e de transferência de cadeia.

As concentrações usualmente utilizadas de surfactante situam-se acima da concentração micelar crítica (cmc)³² e, portanto, este encontra-se principalmente associado na forma de micelas. Também são encontradas moléculas de surfactantes dissolvidas na água e nas várias interfaces presentes no sistema.

A maior parte do monômero encontra-se localizada nas gotas dispersas, porém, alguma quantidade encontra-se solubilizada no interior hidrofóbico das micelas, e dissolvido na fase aquosa.

A decomposição do iniciador na fase aquosa gera radicais primários que reagem com o monômero dissolvido na água levando à formação de radicais oligoméricos. Quando um destes radicais oligoméricos consegue adentrar uma micela ele propaga-se rapidamente devido a reações com o monômero solubilizado, iniciando assim a formação das partículas de polímero.

Em um sistema típico de polimerização em emulsão, como o descrito acima, existem cerca de 10^{13} gotas de monômero dispersas na fase aquosa por litro de emulsão, com tamanho médio de 3 μm , contra 10^{18} micelas (formadas por aproximadamente 100 moléculas de surfactante cada), com diâmetros entre 5 e 10 nm. A área interfacial total das micelas é superior em três ordens de grandeza à área das gotas de monômero. Consequentemente, a probabilidade de que um radical oligomérico venha a se difundir para as gotas de monômero é muito inferior à de que este difunda-se para as micelas, e assim a polimerização ocorre quase que exclusivamente em seu interior.

As micelas não ativadas se desintegram e se dissolvem na fase aquosa. Apenas uma pequena fração das micelas originais forma partículas de polímero. Com cerca de 15% de conversão do monômero a polímero, todas as micelas não ativadas desaparecem. As gotas de monômero só desaparecem com cerca de 60 a 80% de conversão.

Na medida em que a polimerização progride as micelas são gradualmente convertidas em partículas de polímero intumescidas com monômero, e com diâmetros médios próximos a $0,1\mu\text{m}$ e concentração de 10^{17} partículas por litro. Simultaneamente ocorre um incremento da área total interfacial no sistema.

Quando todas as micelas são consumidas, principalmente pela adsorção do surfactante em áreas interfaciais novas que estão sendo continuamente formadas, e a concentração do mesmo na fase aquosa torna-se inferior à cmc, a nucleação das partículas de polímero, via *nucleação micelar*, é cessada. No fim do intervalo I, tal como está ilustrado na Figura 1, há uma rápida diminuição na concentração de surfactante livre (que é constante e igual à cmc durante o intervalo I, devido ao equilíbrio micelar), e um aumento brusco na tensão interfacial, a partir de seu valor inicialmente estacionário.

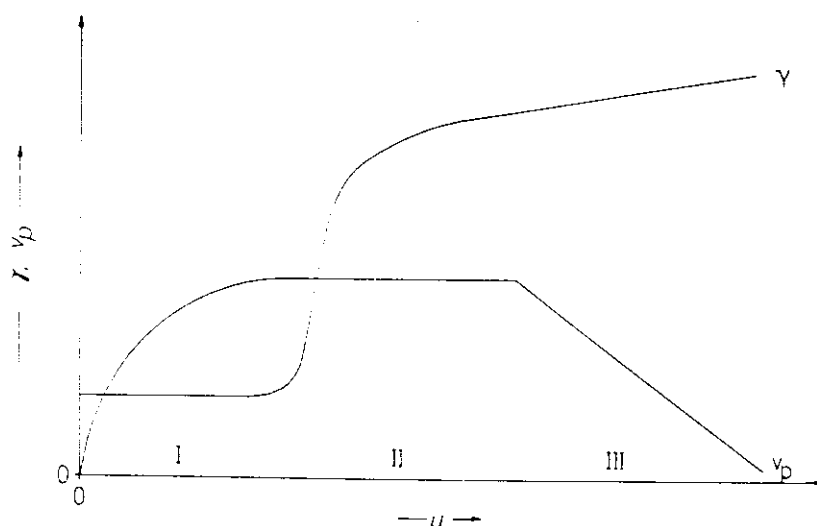


Figura 1 - Gráfico típico da velocidade global de polimerização, V_p , e tensão interfacial, γ_p , em função do grau de conversão, u , durante as três fases da polimerização em emulsão.

No caso da polimerização de um monômero de solubilidade em água relativamente elevada, os radicais oligoméricos formados na fase aquosa crescem até um grau de polimerização crítico que os tornam insolúveis no meio. Isto acarreta a sua precipitação e formação de uma partícula primária, ou sua captura por uma partícula pré-existente. Este processo de formação de partícula é conhecido como *nucleação homogênea*.

Na nucleação homogênea o papel do surfactante é estabilizar as partículas de polímero pré-existent. O período de nucleação continua até que todos os radicais oligoméricos formados sejam capturados por partículas pré-existent, e conseqüentemente não haja mais formação de novas partículas.

Em muitos casos de polimerização os mecanismos de formação de partícula por nucleação micelar ou homogênea estão ambos presentes. A dominância de um mecanismo sobre o outro depende não somente da solubilidade do monômero em água, mas também da quantidade de surfactante empregada, em relação à cmc. Por exemplo, a polimerização em emulsão de estireno em batelada na presença de surfactantes acima de sua cmc é um caso clássico de nucleação micelar durante o Intervalo I, mas em concentrações de surfactante abaixo da cmc, ou até mesmo na sua ausência a polimerização dependerá inteiramente da nucleação homogênea.

Normalmente, a formação de partículas por iniciação nas gotas de monômeros não é considerada importante. A base desta afirmativa reside no fato de ser observado um número 1.000 vezes maior de partículas de látex no produto final do que de gotas de monômero inicialmente dispersas¹¹. Isto deve-se à baixa velocidade de absorção de radicais em seu interior, em comparação a outras velocidades de formação.

A iniciação da reação no interior das partículas ocorre quando são utilizados látex pré-formados. Esta técnica é conhecida como polimerização em emulsão por semeadura (*seeded emulsion polymerisation*)³³. Uma variação desta técnica consiste na formação de sementes de látex no curso normal de uma polimerização realizada em estágios, com adição sequencial de monômeros³⁴. O primeiro monômero adicionado forma partículas semente nas quais (em sua superfície ou interior) é polimerizado, geralmente, um outro monômero. Esta técnica é particularmente útil para a obtenção de partículas estruturadas e com tamanhos uniformes (monodispersas).

O intervalo II da polimerização em emulsão é conhecido como etapa de crescimento das partículas. Nesta etapa, o número de partículas permanece constante (na ausência de coagulação), bem como a concentração de monômero $[M]_p$ no interior das partículas de látex, como resultado do suprimento que chega a estas, por difusão, a partir das gotas de monômero dispersas na fase aquosa. Em função da elevada tensão interfacial (polímero/água e monômero disperso/água) e do transporte de massa muito rápido associado, estabelece-se um equilíbrio em relação à transferência de monômero, das gotas para as partículas, com o potencial químico do monômero igualando-se nas três fases:

gotas, partícula e água. A concentração de monômero no interior das partículas de polímero é termodinamicamente limitada devido à energia livre requerida para o aumento de sua área superficial.

Durante o intervalo II, a velocidade de polimerização permanece constante, podendo aumentar lentamente com o tempo em função do efeito Trommsdorff-Norrish. Este efeito, também conhecido como efeito gel, consiste no aumento da viscosidade da partícula de látex devido a formação de um grande número pontos de entrelaçamentos (*entanglement*) entre as cadeias de polímero.

Na medida em que cresce o tamanho das partículas de polímero, sua área interfacial aumenta a valores que usualmente não podem ser saturados pela quantidade de surfactante empregada.

O intervalo II termina quando as gotas de monômero desaparecem. A transição do intervalo II para o intervalo III ocorre em conversões tão mais baixas quanto mais solúvel for o monômero na fase aquosa.

O intervalo III da polimerização em emulsão é a etapa final do processo. Neste intervalo, o único reservatório de monômero para a polimerização nas partículas de látex passa a ser a fase aquosa. Ocorre então um decréscimo na concentração de monômero no interior das partículas, e uma consequente diminuição na velocidade de polimerização. Entretanto, subsequentemente a este período, tem sido verificado com frequência um aumento na velocidade de polimerização devido ao efeito gel; efeito este que evidentemente se torna mais pronunciado neste intervalo.

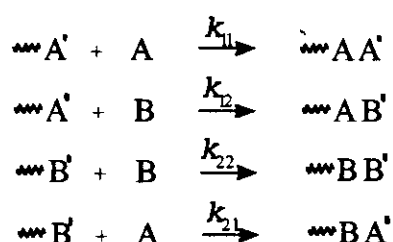
As reações no intervalo III ocorrem em presença de uma elevada concentração de polímero, tornando mais provável o surgimento de ramificações, e até mesmo de reticulações entre as cadeias macromoleculares. Este fato é especialmente importante na produção de elastômeros, onde a ocorrência destas reações não é desejada. Neste caso, a qualidade do produto pode ser controlada pelo emprego de agentes de transferência de cadeia, baixas temperaturas no reator, e limitação do grau de conversão.

Existem na literatura excelentes artigos de revisão que tratam da cinética da polimerização em emulsão, descrevendo detalhadamente os eventos associados a cada um dos três intervalos descritos acima^{11,35,36}. Uma área de pesquisa certamente promissora em látex sintéticos é a modelagem e simulação de processos de homo- e copolimerizações em emulsão^{37,38,39}.

1.4.3 Copolimerização em emulsão

A teoria da copolimerização⁴⁰ diz que se dois monômeros diferentes A e B são copolimerizados, a velocidade de copolimerização é geralmente menor que a velocidade de formação do homopolímero correspondente, e a composição do copolímero resultante não é uma função simples da concentração relativa dos monômeros utilizados, mas depende muito mais das propriedades de reatividade individual de cada monômero.

Considerando-se um par de monômeros A e B, a reação de adição entre ambos pode-se dar por quatro arranjos diferentes, cada qual com uma velocidade característica.

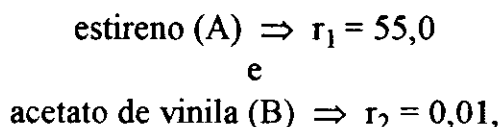


Se a constante de velocidade da reação k_{11} para a formação da cadeia for maior que k_{12} e correspondentemente, se k_{22} é maior que k_{21} , então as reações onde há formação de homopolímero são predominantes e teoricamente a probabilidade de se obter uma mistura de polímeros será maior do que a de se obter um copolímero.

Se as constantes k_{12} e k_{21} forem maiores que k_{11} e k_{22} , então, independentemente das razões da mistura dos monômeros, um copolímero com alterações ao longo da cadeia poderá se formar.

As razões k_{11}/k_{12} e k_{22}/k_{21} são conhecidas como valores de reatividade relativa r_1 e r_2 . Elas expressam a facilidade preferencial com que um ou outro monômero é adicionado a uma cadeia copolimérica em crescimento. Um valor de $r > 1$ indica que o radical polimérico reage mais rapidamente com seu próprio monômero, do que com o comonômero.

Tomando como exemplo:



de acordo com estes dados, a ligação de um B a um A* é muito improvável, e a ligação de um B a um B* é muito lenta, face à ligação de A a A*. Isto explica porque é praticamente impossível sintetizar um copolímero de estireno e acetato de vinila.

Um $r < 1$ indica que o radical polimérico reage seletivamente com o comonômero.

Se $r_1 \cong r_2 \cong 1$ indica que a reatividade de ambos os monômeros com seus radicais poliméricos são iguais. Neste caso as unidades monoméricas serão distribuídas estatisticamente ao longo das cadeias do polímero.

Se os valores de r_1 e r_2 aproximam-se de zero, ocorre uma pronunciada tendência para a formação de um copolímero do tipo alternado de razão molar de 1:1.

A composição de monômeros presentes nas várias fases do sistema reacional é significativamente diferente da composição de alimentação. Isto faz com que a copolimerização em emulsão seja dependente não só da reatividade relativa dos monômeros, mas também do coeficiente de partição entre a fase aquosa e as partículas de polímero.

Um fenômeno frequente no curso de reações de copolimerização é a variação gradual na composição química dos copolímeros formados. Isto ocorre porque, em geral, os monômeros apresentam diferenças de reatividade química. O monômero mais reativo desaparece mais rapidamente do reator de polimerização deixando uma concentração relativa maior do monômero menos reativo, que irá polimerizar posteriormente. Isto implica que os primeiros copolímeros formados são mais ricos no monômero mais reativo, enquanto que os últimos apresentam uma elevada proporção do monômero menos reativo. Em casos extremos pode haver uma variação da composição bastante pronunciada, abrangendo até mesmo os homopolímeros correspondentes, e ocasionando separação de fases e morfologias heterogêneas de partículas⁴¹.

A distribuição de composição química de copolímeros formados por estireno e metacrilato de metila polimerizados em emulsão foi determinada por German e van Doremale^{42,43}, através de cromatografia em camada delgada. Os autores encontraram variações significativas na composição do copolímero em função da razão dos monômeros empregada na alimentação. Entretanto, a correlação entre a distribuição de composição química e a provável heterogeneidade de composição das partículas de látex não pode ser obtida por este método, já que são analisadas soluções do sólido polimérico coagulado.

Reatores semi-contínuos, com adição programada do monômero mais reativo, têm sido utilizados para modificar o curso natural de reações de copolimerização em batelada. A adição de monômeros pode ser programada tanto para minimizar, quanto para maximizar variações na composição do copolímero⁴⁴.

1.4.4 Tipo e modo de operação dos reatores

As condições experimentais de síntese por polimerização em emulsão para a obtenção de um látex com propriedades desejadas dependem de um grande número de fatores tais como: geometria do reator, tipo de reação, velocidade de agitação, temperatura de reação, etc.

A polimerização em emulsão pode ser realizada em reatores tipo batelada (*batch*), semi-contínuos e contínuos. O tipo de reator e o modo como ele é operado pode ser muito significativo para a cinética da polimerização e as características do látex produzido⁴⁴. Os modos de operação são:

- ⇒ **batelada**, quando todos os ingredientes são colocados no início da operação e o produto é removido após o término da reação;
- ⇒ **semi-contínuo**, quando alguns componentes da receita não são colocados na carga inicial sendo adicionados depois de maneira programada. Estas adições posteriores frequentemente envolvem parte da carga do monômero e, algumas vezes, incluem outros ingredientes como água, emulsificantes e iniciador;
- ⇒ **contínuo**, quando os reagentes são adicionados e os produtos são removidos continuamente numa velocidade constante.

1.4.5 As vantagens do processo

As principais vantagens da polimerização em emulsão em relação a outros métodos de síntese de polímeros em meio homogêneo, são enumerados a seguir:

- i) o calor produzido pelas reações exotérmicas de polimerização pode ser facilmente dissipado através da fase aquosa.
- ii) a velocidade de polimerização é usualmente superior à obtida em processo equivalente, realizado em massa.
- iii) as massas molares médias dos polímeros produzidos por este método são superiores às dos polímeros produzidos em massa e solução.
- iv) o polímero é obtido na forma de partículas dispersas, o que facilita o seu manuseio.
- v) as massas molares são facilmente controladas através do emprego de agentes de transferência de cadeia.

vi) o sistema permanece completamente fluido durante todo o curso da reação, sendo possível controlar a tendência à coagulação das partículas

vii) o processo e o produto resultantes utilizam como meio de dispersão a água, ao invés de solventes orgânicos, o que minimiza as precauções de segurança e diminui os riscos de agressão ao meio-ambiente. Este fato é atualmente um dos mais importantes fatores que justificam o constante aumento na produção de polímeros por este processo.

viii) é possível a obtenção de partículas estruturadas, cujas morfologias são responsáveis por propriedades físicas únicas.

Em relação ao outro método existente para a produção de polímeros em meio heterogêneo, que é a polimerização em suspensão, há várias vantagens e desvantagens de cada um, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre os processos de polimerização em meio heterogêneo.

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Suspensão	Baixa viscosidade Isolamento do polímero é fácil Bom controle térmico Pode formar partículas de tamanho tal que sejam diretamente utilizáveis	Sensível à velocidade de agitação Controle difícil do tamanho de partícula Possível contaminação (ag. de suspensão) Lavagem, secagem e compactação são necessárias
Emulsão	Altas massas molares e elevada velocidade de polimerização Operável com uma grande variedade de polímeros (borrachas e plásticos) Bom controle do tamanho de partículas, podendo-se obter tamanhos pequenos 100% de conversão possível Látex pode ser utilizado diretamente, em tintas, adesivos e outros produtos Baixa viscosidade Bom controle térmico	Remoção de surfactantes, emulsificantes e coagulantes podem ser necessárias Lavagem, secagem e compactação podem ser necessárias Alto nível de impurezas residuais pode levar à degradação de propriedades do polímero Alto custo

1.5 Caracterização

A caracterização de sistemas macromoleculares tem muitas peculiaridades. Historicamente, a caracterização de substâncias macromoleculares de ocorrência natural, principalmente borracha natural, permitiu o entendimento da relação entre a estrutura molecular e as propriedades físicas e químicas, e possibilitou a criação de novos produtos sintéticos com base nestes conceitos.

A caracterização de polímeros envolve o conhecimento da estrutura molecular, das massas molares médias e da distribuição da massa molar, da organização das cadeias macromoleculares, do grau e distribuição de ramificações, miscibilidade, e das suas propriedades térmicas, óticas, mecânicas e elétricas, nos estados sólido, fundido e em solução. Quando se trata de copolímeros, é preciso conhecer ainda a distribuição de monômeros entre as cadeias e ao longo destas.

Em geral, os esforços para a caracterização de um polímero são orientados para um objetivo específico. Por exemplo, quando um novo tipo de polímero é produzido deve-se determinar prioritariamente a composição, massa molar e as propriedades físicas mais importantes, tais como a densidade e solubilidade.

Existem excelentes artigos de revisão⁴⁵ e livros^{46,47}, que tratam especificamente da caracterização de polímeros.

1.5.1 Estrutura molecular

Existe um grande número de técnicas espectroscópicas e químicas para a caracterização da estrutura molecular primária de um polímero, isto é, da natureza e do modo como estão arrançadas as unidades monoméricas nas cadeias macromoleculares.

As principais técnicas utilizadas são as espectroscopias no infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear (RMN).

A espectroscopia no infravermelho é a ferramenta espectroscópica preferida para a caracterização de polímeros devido a disponibilidade e custo relativamente baixo da instrumentação básica. As amostras podem ser preparadas de diversas maneiras (pastilha, filme, fita, etc.). Os dados obtidos podem ser manipulados por várias técnicas como subtração de espectros, análise de fatores, deconvolução espectral, e podem também ser usados quantitativamente.

O espectro infravermelho de polímeros é bastante simples considerando-se o grande número de átomos envolvidos. A análise vibracional de polímeros fornece informações sobre três importantes características estruturais:

- a composição química,
- a estrutura configuracional e conformacional, e
- as forças interatômicas associadas às ligações de valência ou interações intermoleculares.

Os avanços na instrumentação e técnicas de processamento de dados, tal como os aparelhos de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), têm proporcionado maior poder de análise a esta técnica. Entretanto, na grande maioria das aplicações, a espectrometria de ressonância magnética nuclear proporciona uma análise mais completa, muito embora hajam limitações referentes a solubilidade e quantidade de amostra disponível, o que é contornável quando se emprega a espectroscopia IV.

A espectrometria de RMN é uma técnica poderosa e versátil, utilizada em sólidos e soluções poliméricas, e que permite a observação qualitativa e quantitativa da estrutura de polímeros. A mobilidade e flexibilidade de cadeias poliméricas e, em alguns casos, a cristalinidade e formação de redes também podem ser observadas.

Vários tipos de núcleos podem ser observados, mas o carbono-13 (^{13}C) e o próton (^1H) são os mais utilizados em polímeros.

A ressonância magnética nuclear de prótons tem sido largamente utilizada para identificar e quantificar espécies monoméricas utilizadas na síntese de polímeros. Os espectros de RMN de prótons dos polímeros apresentam alargamento e superposição de sinais. Apesar desta desvantagem em relação aos espectros de monômeros, a RMN de prótons pode ser utilizada com sucesso para fornecer informações sobre a composição, taticidade e configuração de polímeros¹.

A ressonância magnética nuclear de carbono-13 é frequentemente mais preferida que a RMN de prótons em trabalhos com polímeros devido à grande separação espectral dos deslocamentos químicos do carbono-13 (0 a 200 ppm) em relação aos deslocamentos químicos do próton (0 a 10 ppm). Estes espectros são interpretados mais facilmente que o espectro de prótons e podem ser obtidos em solução com largura de linha de 2 a 10 Hz quando é utilizada a técnica de desacoplamento de prótons.

A partir do número e área relativa das linhas observadas num espectro de RMN, a estereoregularidade ou taticidade de um polímero pode ser avaliada quantitativamente e comparada aos modelos estatísticos de polimerização, tais como os modelos Bernouilliano, Markoviano e outros¹.

1.5.2 Organização molecular

As cadeias macromoleculares de um sólido polimérico podem estar dispostas estatisticamente, sem nenhuma ordem supramolecular. Neste caso, o polímero é dito

amorfo, ou não-cristalino. Pode haver alinhamento de cadeias, devido ao estiramento ou à ação de um campo; neste caso o polímero continua sendo não-cristalino, mas é birrefringente e mostra reflexões peculiares, em um difratograma de raios-X. Um terceiro caso, raro, é o de monocristais poliméricos. O quarto caso, muito importante e comum, é o de polímeros em que coexistem segmentos de cadeias em regiões ordenadas (formando domínios cristalinos) com segmentos desordenados; este é o caso dos polímeros semi-cristalinos, de grande importância tecnológica. Finalmente, existem também mesofases poliméricas, liotrópicas bem como termotrópicas, formando os polímeros líquido-cristalinos, de grande importância atual.

Há dois fatores principais para uma maior ou menor tendência ao ordenamento de cadeias: a configuração da cadeia polimérica e a intensidade das interações entre cadeias.

As principais técnicas utilizadas para a caracterização da organização molecular são: espalhamento e difração de raios-X, métodos térmicos, RMN de sólidos, espalhamento de nêutrons, e espalhamento de luz a baixo ângulo⁴⁵.

O método de espalhamento de raios-X é uma das técnicas mais antigas e mais utilizadas para o estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios-X incidente em um material é parcialmente absorvido, parcialmente espalhado, e o restante é transmitido sem modificação. O espalhamento dos raios-X ocorre como um resultado da interação com os elétrons no material. Os raios-X espalhados de diferentes elétrons sofrem interferência entre si e podem até produzir um padrão de difração. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo de espalhamento dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material⁴⁸.

As técnicas de espalhamento de raios-X mais comuns são o espalhamento de raios-X a alto ângulo (WAXS = *wide-angle X-ray scattering*), e espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS = *small-angle X-ray scattering*). Em termos gerais, WAXS é utilizado para obter informações estruturais na escala de 1 nm ou menor e SAXS na escala de 1-1000 nm⁴⁸.

A relação de Bragg, escrita como $d = \lambda / 2 \cdot \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação, e θ o ângulo de intensidade máxima de espalhamento, pode ser utilizada para se estimar a escala de tamanho d da estrutura responsável pelo máximo de intensidade espalhada⁴⁸.

O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de halos alargados, que entretanto podem oferecer informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo⁴⁸.

1.5.3 Temperatura de transição vítrea

Em temperaturas muito baixas, polímeros sólidos são rígidos, duros, quebradiços, vítreos; em temperaturas mais altas, são viscoelásticos. A diferença entre um estado e outro, do ponto de vista molecular, está na mobilidade das cadeias poliméricas.

Há um tipo de transição muito importante em polímeros, que não merece muita atenção em outros sólidos (exceto em vidros e alguns metais): é a *transição vítrea*. A temperatura de transição vítrea é aquela na qual um polímero passa de um estado vítreo a um estado viscoelástico.

A transição vítrea não é uma transição de fase termodinâmica. O estado viscoelástico (borrachoso) é atingido por aquecimento da amostra até a temperatura de transição vítrea (T_g): as amplitudes de vibração dos átomos provocam a dilatação do sólido; este aumento de volume permite o aumento do volume livre, isto é, do espaço que não é ocupado por átomos, no interior do sólido. Tendo um volume livre maior os segmentos de cadeias podem movimentar-se mais. As cadeias podem então exercer a sua *flexibilidade*, mudando de uma para outra conformação em resposta às solicitações externas que sofra. Além disso, as cadeias (e outras moléculas) podem *difundir* dentro do sólido, migrando.

O conhecimento de T_g é fundamental para qualquer aplicação de um polímero, porque nesta temperatura muitas características mecânicas, elétricas, e de permeabilidade são bastante alteradas.

Pela sua natureza cinética, T_g depende da *escala de tempo* das perturbações aplicadas ao polímero, de acordo com a teoria WLF⁴⁹.

Por esta razão, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) é utilizada extensivamente em laboratórios de polímeros, industriais e de pesquisa, para caracterização de materiais e monitoramento e controle de qualidade dos produtos. Uma curva de DSC de um polímero a velocidades de aquecimento e resfriamento constantes mostra os principais eventos térmicos. A temperatura de transição vítrea de um polímero pode ser obtida por calorimetria diferencial de varredura. Quando se deseja comparar resultados, é conveniente assegurar-se que todas as amostras tenham a mesma história térmica; isto pode ser feito através de um procedimento idêntico para todas as amostras.

1.5.4 Caracterização de látex poliméricos

No caso de látex, além das características do polímero é necessário o conhecimento das propriedades que estão relacionadas à natureza coloidal deste material. As características relacionadas aos aspectos coloidais são: a morfologia, tamanho e distribuição das partículas, composição química e carga elétrica da sua superfície, a

estabilidade química e coloidal, as propriedades reológicas, e a fração volumétrica ocupada pelo polímero no látex.

As características relacionadas ao meio de dispersão são: a natureza do componente principal (solvente), e a natureza e concentração de espécies dissolvidas (surfactantes, sais, iniciador).

Tamanho de partícula

O tamanho e a forma das partículas influenciam muitas outras propriedades do sistema. Os sistemas formados por partículas monodispersas têm grande importância nos modelos de comportamento coloidal. Contudo, a maioria das dispersões coloidais de interesse científico e tecnológico consistem de partículas que diferem acentuadamente em tamanho.

Existe um número grande de técnicas disponíveis para a determinação do tamanho e dos parâmetros de distribuição de tamanho das partículas³². No caso específico de partículas de látex, as técnicas mais utilizadas são a microscopia eletrônica de transmissão, e o espalhamento dinâmico de luz³².

No caso de partículas vítreas, a microscopia eletrônica de transmissão é empregada com mais frequência, pois permite uma determinação visual da forma, tamanho e distribuição das partículas. A visualização das partículas permite a observação de pontes interpartículas, de partículas de morfologias anômalas, e de frações de partículas menores resultantes de nucleação secundária.

Para a obtenção de uma distribuição de tamanho das partículas por microscopia eletrônica de transmissão que tenha significado estatístico é necessário medir, tipicamente, 3.000 partículas. Se os látex analisados forem esféricos e relativamente monodispersos, este número pode ser bastante reduzido, sendo comum a utilização de *ca* 150 partículas.

O espalhamento dinâmico de luz, também conhecido como espectroscopia de correlação de fótons (PCS-*Photon Correlation Spectroscopy*), ou ainda por espalhamento de luz quasi-elástico (QELS-*Quasi-Elastic Light Scattering*), está baseado na medida do coeficiente de difusão das partículas em uma dispersão diluída, através da obtenção da função de autocorrelação para o sistema analisado⁵⁰. O tamanho das partículas é obtido empregando-se a relação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta a}$$

onde: D = coeficiente de difusão, k = constante de Boltzmann, T = temperatura, η = viscosidade do meio de dispersão, a = raio da partícula esférica.

Morfologia das partículas

Embora as partículas de látex possam ser pequenas, estas podem exibir variações na composição, o que pode ter grandes implicações nas aplicações do material. Um exemplo notável é o plástico ABS, copoli(estireno-butadieno-acrilonitrila). Este terpolímero é produzido exclusivamente por polimerização em emulsão, e é constituído por partículas bifásicas. Uma semente de polibutadieno é produzida inicialmente, e intumescida com uma mistura de acrilonitrila e estireno, que são polimerizados em um segundo estágio. Devido à incompatibilidade entre o copolímero poli[estireno-co-(acrilonitrila)] e o polibutadieno, há separação de fase no interior das partículas, na medida em que estas são produzidas. Quando o látex final é coagulado, seco, e moldado, uma matriz vítrea é obtida, na qual partículas borrachosas de tamanho controlado encontram-se dispersas. Este material é apropriado à confecção de artigos de alta performance, que requerem elevada resistência a impacto.

A técnica utilizada para se investigar a morfologia interna das partículas de látex é a microscopia eletrônica de transmissão, com o auxílio frequente de corantes seletivos.

Superfície da partícula e potenciais elétricos

Látex poliméricos, assim como outros colóides liofóbicos, são estabilizados em relação à coagulação devido a cargas elétricas presentes na superfície das partículas. Uma outra possibilidade é a adsorção de surfactantes não-iônicos ou de moléculas de polímeros na superfície das partículas. Esses dois mecanismos são conhecidos como *estabilização eletrostática* e *estérica*, respectivamente.

Os grupos superficiais portadores de carga têm origem na adsorção de moléculas de surfactantes, e de grupos iônicos terminais das cadeias dos polímeros, que são introduzidos por fragmentos do iniciador ou por copolimerização de comonômeros funcionais (p. ex. ácido acrílico).

A determinação da magnitude da carga elétrica superficial é tarefa importante para o conhecimento e predição das propriedades do material.

Os potenciais superficiais são determinados experimentalmente por aparelhos de mobilidade eletroforética. Esta técnica consiste na observação da velocidade de migração de partículas individuais iluminadas por laser no interior de um tubo capilar contendo a solução de um eletrólito, e sob a influência de um campo elétrico. A velocidade das partículas também pode ser determinada por espectroscopia de correlação de fótons. Neste

caso, a cela eletroforética é colocada no compartimento de espalhamento do aparelho de PCS.

A natureza da superfície das partículas de látex também pode ser estudada por titulação potenciométrica e condutométrica⁵¹, e por técnicas de infravermelho⁵².

A distribuição de composição química em látex poliméricos

Para o desenvolvimento, produção, aplicação, e predição das propriedades e desempenho do produto, a determinação da distribuição de composição química e da heterogeneidade das partículas de látex é importante.

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 na fase aquosa e na polimérica.

A análise da 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, DSC) de caracterização somente podem fornecer propriedades médias do sistema, pois entre a preparação e análise as partículas são coaguladas. Dessa maneira, são perdidas as informações relativas ao modo como a composição química e a heterogeneidade de carga, por exemplo, estão distribuídas entre diferentes partículas. Atualmente, a centrifugação em gradientes de densidade é a única técnica que possibilita a observação da distribuição de composição química e da heterogeneidade das partículas de látex, particularmente quando associada a técnicas espectroscópicas de IV e RMN.

1.6 Centrifugação em gradientes de densidade

1.6.1 Teoria de sedimentação

A sedimentação é um processo de transferência de matéria devido à ação de uma força gravitacional. A velocidade de sedimentação depende não somente da natureza das partículas, mas também da natureza do meio no qual as partículas estão suspensas, e do campo a que estas estão submetidas.

Embora os tamanhos de partícula possam variar bastante, como por exemplo de proteínas pequenas até células inteiras, os parâmetros que afetam a sedimentação são os mesmos independentemente do tamanho. Um fator importante que afeta a sedimentação de partículas é a viscosidade do meio. Em 1856, Sir Gabriel Stokes propôs que a força

friccional, F , que atua sobre uma partícula esférica rígida de raio, r_p , está relacionada à viscosidade, η , através da equação:

$$F = 6 \pi \eta r_p \frac{dr}{dt} \quad \text{Equação 1}$$

onde: dr/dt é a velocidade de sedimentação da partícula em cm/s. Entretanto, durante a sedimentação as partículas não experimentam somente a força gravitacional, mas também a força de empuxo, que reflete a diferença de densidade entre o meio (ρ_m) e as partículas (ρ_p). A Equação 1 torna-se:

$$(\rho_p - \rho_m) V \cdot g = 6 \pi \eta r_p \frac{dr}{dt} \quad \text{Equação 2}$$

Se assumirmos que as partículas são esféricas, o seu volume pode ser expresso em função do raio, e a Equação 2 pode ser reescrita como:

$$\frac{4}{3} \pi r_p^3 (\rho_p - \rho_m) g = 6 \pi \eta r_p \frac{dr}{dt} \quad \text{Equação 3}$$

Na prática, a força centrífuga que faz com que as partículas se afastem do eixo de rotação é muito maior que a força gravitacional da Terra. É comum então expressar a força centrífuga em relação ao campo gravitacional terrestre através da seguinte equação:

$$\text{Força centrífuga relativa} = \frac{\omega^2 r}{g} \quad \text{Equação 4}$$

onde r é a distância radial entre a partícula e o eixo de rotação da centrífuga em cm, e ω é a velocidade angular em radianos/segundo. Substituindo esta relação na Equação 3, e simplificando, obtém-se a relação para a velocidade de sedimentação:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2 r_p^2 (\rho_p - \rho_m) \omega^2 r}{9 \eta} \quad \text{Equação 5}$$

da Equação 5 pode ser visto que:

1. a velocidade de sedimentação de uma dada partícula é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula ($d = 2.r_p$).
2. a velocidade de sedimentação é proporcional à diferença entre a densidade das partículas e a densidade do meio líquido ($\rho_p - \rho_m$).
3. a velocidade de sedimentação é zero quando a densidade das partículas é igual a densidade do meio líquido ($\rho_p = \rho_m$).
4. a velocidade de sedimentação diminui quando a viscosidade do meio líquido aumenta.
5. a velocidade de sedimentação aumenta quando o campo inercial aumenta.

Esta equação é válida somente para partículas esféricas ideais. Em sistemas reais, os desvios da idealidade podem ser muito acentuados, sendo necessárias certas correções para a forma geométrica das partículas. No caso de macromoléculas com estrutura semelhante a um bastão, o coeficiente de atrito (f) pode ser dez vezes superior ao coeficiente de uma partícula esférica ($f_0 = 6\pi\eta r_p$). Para levar este fator em consideração, a Equação 5 é modificada da seguinte forma:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2 r_p^2 (\rho_p - \rho_m) \omega^2 r}{9 \eta (f/f_0)} \quad \text{Equação 6}$$

O campo de força relativo ao campo gravitacional da terra (RCF - *Relative Centrifugal Force*) empregado durante a centrifugação é definido pela Equação 4. Entretanto, na prática, é mais conveniente expressar a força centrífuga relativa em termos de revoluções por minuto (r.p.m.), N , o que faz com que a Equação 4 possa ser reescrita da seguinte forma:

$$\text{RCF} = 11,18 \cdot r \cdot \left(\frac{N}{1000} \right)^2 \quad \text{Equação 7}$$

onde r é a distância entre a partícula e o centro de rotação em cm; e N o número de rotações por minuto.

A velocidade de sedimentação por unidade de campo inercial é definido como coeficiente de sedimentação, s :

$$s = \frac{1}{\omega^2 r} \cdot \frac{dr}{dt} \quad \text{Equação 8}$$

O coeficiente de sedimentação é uma relação entre uma velocidade e uma aceleração. Para uma mesma aceleração, as partículas com maior coeficiente terão velocidade mais elevada. O coeficiente de sedimentação é normalmente expresso em svedberg (s), unidade equivalente a 10^{-13} segundos.

É comum referir-se a coeficientes de sedimentação de uma partícula em condições padrão, isto é, em água a 20°C. Assim:

$$s_{20,w} = \frac{2}{g} \cdot \frac{\rho_p - \rho_{20,w}}{\eta_{20,w}} \cdot r_p^2 \quad \text{Equação 9}$$

1.6.2 Métodos de centrifugação

Existem 3 principais tipos de fracionamento centrífugo:

- i) centrifugação diferencial
- ii) sedimentação zonal em gradiente de densidade
- iii) sedimentação em gradiente de densidade isopícnico

A **centrifugação diferencial** (Fig. 2c) é o método mais utilizado para fracionamento de material por tamanho. O material a ser fracionado é inicialmente distribuído uniformemente em um meio de densidade homogênea. A separação é tanto mais eficiente quanto maior for a diferença nas velocidades de sedimentação das partículas. Após a centrifugação o fundo do tubo fica enriquecido nas partículas maiores da mistura.

A eficiência do fracionamento das partículas de acordo com o seu tamanho e forma pode ser melhorado utilizando-se a **centrifugação zonal** (Fig. 2a) através de um gradiente de densidade. Esta técnica envolve a deposição da amostra sobre o topo de um gradiente pré-formado (Fig. 2a lado esquerdo), e a centrifugação resulta em uma série de zonas de partículas que sedimentaram em diferentes velocidades, devido à diferenças em tamanho e densidade (Fig. 2a lado direito).

A **sedimentação isopícnica** (Fig. 2b) é uma técnica de equilíbrio na qual as partículas são separadas com base em suas densidades de flutuação, independentemente do tempo de centrifugação e do tamanho e forma das partículas, embora estes parâmetros determinem a velocidade na qual o equilíbrio é atingido ($\partial\mu/\partial r = 0$) e a largura da banda formada nesta posição. É importante considerar que a densidade de flutuação efetiva de qualquer partícula é uma função da densidade real (ou do volume parcial específico) e seu grau de solvatação. A quantidade de água que solvata as partículas depende da natureza de sua superfície, e da atividade da água disponível no gradiente.

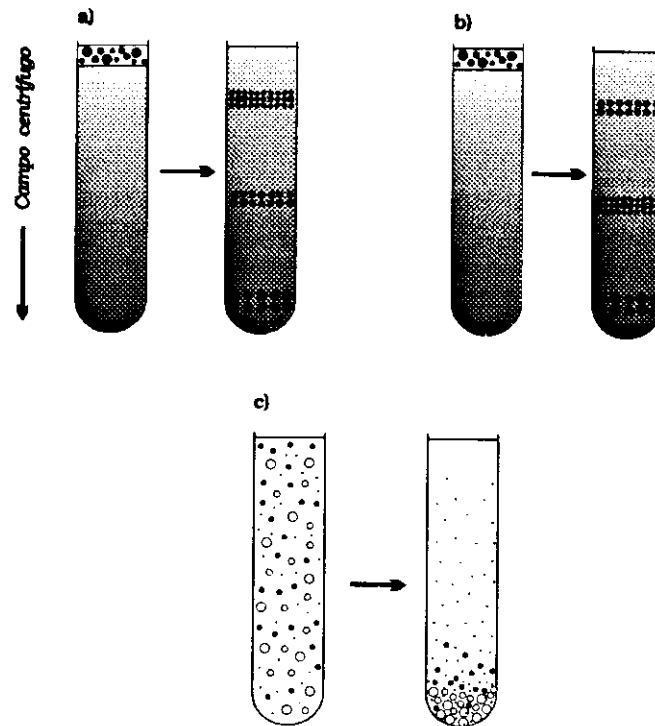


Figura 2 - Esquema de separação de uma amostra contendo partículas de diferentes velocidades de sedimentação: a) centrifugação zonal em gradiente de densidade pré-formado; b) centrifugação isopícnica em gradiente de densidade pré-formado; c) centrifugação diferencial.

1.6.3 Centrifugação zonal isopícnica

Em contraste com os experimentos de velocidade de sedimentação zonal, em que a separação é atingida por diferenças de massa das partículas, experimentos isopínicos separam partículas por diferenças em densidade.

Quando uma mistura de partículas de diferentes densidades de flutuação é centrifugada até o equilíbrio em um gradiente de densidade, cada componente da mistura migra até seu ponto isopícnico característico, produzindo uma zona que apresenta uma distribuição gaussiana, em gradientes lineares, com o máximo da banda centrado na região cuja densidade é igual à densidade das macromoléculas ou partículas⁵³:

$$C_r = C_{r_0} \exp \left(- \frac{\omega^2 \cdot r_0 \cdot M \cdot \bar{v} \cdot (d\rho/dr)_{r_0} \cdot (r - r_0)^2}{2RT} \right) \quad \text{Equação 10}$$

onde: C_r = concentração do polímero em um ponto do gradiente; M = massa molar do polímero; $\bar{v}$ = volume molar parcial específico do polímero; dp/dr ; inclinação do gradiente; R = constante universal dos gases; e T = temperatura Kelvin. O índice θ refere-se à posição correspondente ao centro da banda no equilíbrio.

Quando há interações entre solutos, e as taxas de reação são mais rápidas que a taxa de sedimentação, são produzidas zonas simétricas alargadas com valores errôneos de densidade, caso as interações não sejam consideradas. Reações lentas levam a formação de múltiplas zonas.

Na centrifugação isopícnica em gradiente de densidade dois parâmetros podem ser medidos, a densidade de flutuação e a largura da banda. A largura da banda depende da homogeneidade e peso das partículas na zona.

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. Em uma faixa grande de densidade, frequentemente utilizada, a relação entre o índice de refração e a densidade é linear, podendo ser descrita pela relação $\rho = a \cdot \eta - b$; onde a e b são constantes válidas para cada gradiente, em condições determinadas.

1.6.4 Preparação dos gradientes

Existem dois métodos para a formação de gradientes de densidade:

1. *in situ*, que consiste na preparação de misturas uniformes da amostra que será fracionada com a solução formadora de gradiente. A mistura é então centrifugada até que um gradiente de equilíbrio seja formado por redistribuição do material do gradiente no campo e os componentes da amostra alcancem sua posição isopícnica.
2. formação prévia do gradiente de densidade e posterior deposição da amostra ou zona a ser fracionada no topo do gradiente. Neste caso, o gradiente é preparado no tubo de centrifugação, pelo uso de um equipamento formador de gradiente.

Com gradientes pré-formados, a amostra é usualmente introduzida como uma zona estreita no topo do gradiente. Neste caso, o tempo em horas gasto para se atingir o equilíbrio isopícnico é dado por⁵⁴:

$$t(h) = \frac{2,53 \times 10^{11} (\rho_p - 1) \cdot [\ln(r_p - r_t) / r_t + 4,61]}{N^2 r_p s_{20,w} \cdot d\rho/dr} \quad \text{Equação 11}$$

onde: r_p e r_t são a distância em cm do eixo de rotação ao centro da zona no equilíbrio, e ao topo do gradiente, respectivamente. Os demais parâmetros já foram introduzidos anteriormente.

Em gradientes pré-formados, o tempo requerido para as partículas atingirem o equilíbrio é menor do que em experimentos com gradientes formados *in situ*.

1.6.5 Poder de resolução dos gradientes⁵⁵

A resolução entre componentes no equilíbrio é determinada pelas larguras (σ) e recobrimentos (*overlap*) das zonas. Estas larguras são normalmente definidas por suas larguras de banda (largura a 2/3 de sua altura máxima):

$$\sigma = \left(\frac{RT}{M \cdot \bar{v} \cdot \omega^2 \cdot r_{\Theta} (d\rho/dr)_{re}} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 12}$$

A resolução radial é proporcional ao recíproco de $(d\rho/dr)\omega^2$. Diminuindo-se a velocidade (ω), melhora-se a resolução, porém aumenta o tempo para atingir o equilíbrio ($t_{eq} \propto 1/\omega^4$). Por esta razão, o melhor é utilizar um gradiente de pequena inclinação, mas isto pode levar a maior superposição das extremidades das zonas, porque o quadrado da largura é inversamente proporcional ao gradiente ($(\sigma^2 \propto 1/(d\rho/dr))$).

A massa contida por zona é proporcional a σ^2 e inversamente proporcional a $(d\rho/dr)$; daí, que grandes massas suportadas por gradientes pouco íngremes levam ao aumento da largura e, conseqüentemente, reduzem a resolução dos componentes. As condições ótimas para obter o melhor conjunto destes parâmetros interdependentes e conflitantes devem ser procuradas caso a caso.

Na prática, duas zonas de partículas serão bem separadas se o espaçamento entre os dois picos é igual ou maior que o dobro de suas larguras. Se o espaçamento for menor haverá recobrimento, embora a separação possa ser aceitável para algumas finalidades. A

resolução de duas zonas gaussianas pode ser definida como a distância entre zonas dividida pela soma das larguras das zonas ($\lambda = \Delta x / (\sigma_1 + \sigma_2)$).

Os parâmetros que exercem influência no poder de resolução, e são, portanto, capazes de proporcionar uma separação entre zonas de partículas que diferem em densidade de flutuação são:

- ⇒ massa de partículas em cada zona
- ⇒ homogeneidade das partículas em cada zona
- ⇒ natureza de qualquer interação partícula-solvente
- ⇒ inclinação ($d\rho/dr$) do gradiente sobre o intervalo em densidade no qual as partículas formam bandas
- ⇒ velocidade do rotor

1.6.6 Gradientes

Um dos compostos mais utilizados para a formação de gradientes de densidade é a sacarose. A sacarose é um dissacarídeo que pode sofrer hidrólise ácida em pH menor que 3. As hidroxilas tornam a sacarose bastante hidrofílica. As moléculas de sacarose são altamente hidratadas em meio aquoso; assim, pode-se obter soluções com densidade de até $1,39 \text{ g/cm}^3$. Em tais soluções, as macromoléculas, particularmente ácidos nucleicos, são parcialmente desidratados, e bandas de densidade mais alta são obtidas com estes compostos do que em meio aquoso. Soluções de sacarose são frequentemente utilizadas para a obtenção de gradientes com densidades na faixa de $1,00$ a $1,20 \text{ g/cm}^3$.

1.6.7 Aplicações

A invenção da ultracentrífuga na década de 20 marcou, de certo modo, o início da biologia molecular. Pela primeira vez, foi possível medir sem ambiguidades as massas molares e a heterogeneidade de substâncias macromoleculares. Esse instrumento foi aperfeiçoado e é agora utilizado rotineiramente para a separação e purificação de substâncias macromoleculares, análise de misturas, e determinação de massas molares e dimensões.

Merece especial citação o trabalho de Meselson e Stahl⁵⁶, que utilizando a técnica de centrifugação isopícnica em gradiente de densidade, conseguiram elucidar o mecanismo de replicação semiconservativa do ácido desoxirribonucleico (ADN).

A aplicação de técnicas de centrifugação em gradientes de densidade ao estudo de látex poliméricos é relativamente escassa. Mächtle⁵⁷ e Lange⁵⁸ utilizaram a ultracentrifugação em gradiente de densidade para a obtenção de perfis de densidade e separação de diferentes partículas de látex. Mais recentemente, Mächtle utilizou a

ultracentrifugação em gradiente de densidade, combinada a análise dinâmico-mecânica (DMA) para a determinação da distribuição de grupos polares no *serum* (fase contínua) e nas partículas de látex⁵⁹.

Galembeck e colaboradores verificaram a eficácia da centrifugação em gradiente de densidade em baixa velocidade na separação de agregados de látex de poliestireno coagulado⁶⁰, e no estudo da cinética deste processo⁶¹. Mais recentemente, também foi demonstrada a eficácia na detecção da heterogeneidade de látex de poliestireno e poli[estireno-co-(ácido acrílico)], na presença de sais em concentrações inferiores a concentração de coagulação crítica⁶².

1.7 Objetivo

O objetivo desta tese é a determinação da heterogeneidade de densidade e de composição química dos látex de estireno-metacrilato, por centrifugação em gradiente de densidade, associada a espectroscopia de ressonância magnética nuclear e no infravermelho.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtenção dos látex

Os látex foram obtidos por polimerização em emulsão de estireno e de metacrilato de butila, utilizando-se os reagentes enumerados na Tabela 2. Foram feitos três tipos de preparação, que diferem pela forma de adição dos monômeros: i) adição simultânea dos dois monômeros; ii) adição de estireno, seguida de adição de metacrilato; iii) adição de metacrilato, seguida de adição de estireno.

Tabela 2. Reagentes e respectivas quantidades utilizadas na obtenção dos látex.

Reagentes	Massa (g)
Sistema surfactante	
Água bidestilada	165,00
RENEX 300 ^a (Ultraquímica)	2,40
Dodecil sulfato de sódio (Merck)	1,00
Monômeros	
Estireno (Estireno do Brasil)	41,70
Metacrilato de butila (Polysciences)	56,90
Ácido acrílico (Riedel-de Haën)	5,12
Iniciador	
Persulfato de sódio Na ₂ S ₂ O ₈ (Vetec)	0,45
Água bidestilada	40,00
Outros	
Hidróxido de sódio (Merck)	0,40

a = nonilfenol etoxilado com 30 unidades de etileno glicol

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico, exceto o estireno e o Renex, de grau técnico.

Os ensaios de polimerização foram realizados em um vaso de polimerização do tipo *kettle* de 500 ml, equipado com condensador, termômetro, agitador, tomada de gás e imerso em um banho termostatzado. As etapas principais da síntese do látex formado por adição simultânea dos monômeros [aqui representado por P(SBMA)], e do látex formado por adição sequencial, de estireno seguido de metacrilato (PS/PBMA) podem ser vistas nas Figuras 3 e 4. O látex formado pela adição de metacrilato seguido de estireno (PBMA/PS), foi obtido por procedimento análogo ao descrito na Figura 4, invertendo-se apenas a ordem de adição dos monômeros.

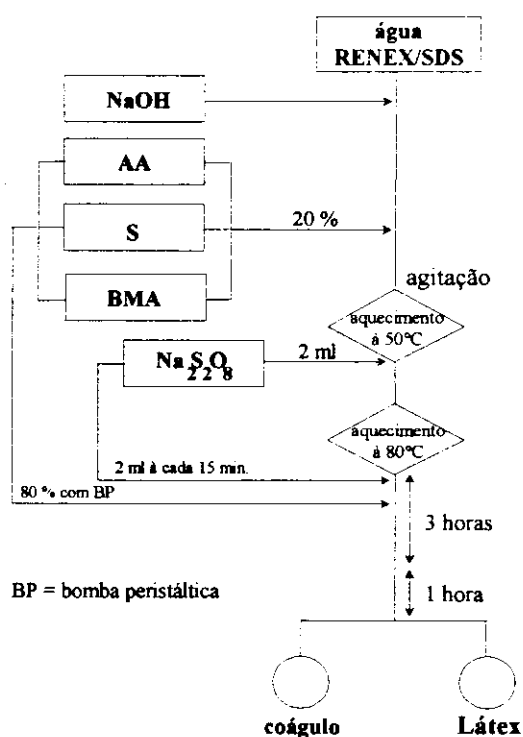


Figura 3 - Fluxograma de síntese do latex P(SBMA).

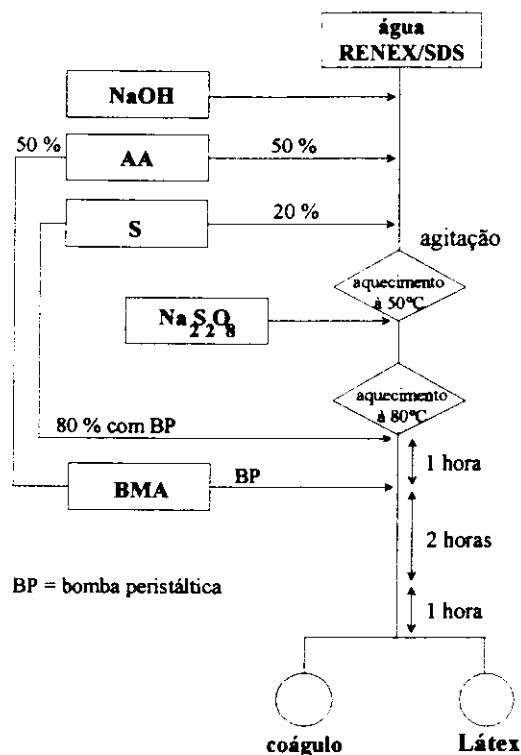


Figura 4 - Fluxograma de síntese do latex PS/PBMA.

2.2 Caracterização

Após a preparação, os látex foram filtrados e dialisados com água destilada utilizando-se uma membrana de celofane (celulose regenerada) até que a condutividade da água de diálise fosse inferior a 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Parte do látex foi armazenada na forma de dispersão, parte foi liofilizada.

Espalhamento de Luz Dinâmico: o diâmetro médio das partículas de látex dialisado, e sua polidispersidade foram obtidos através de medidas de espalhamento de luz em um aparelho Coulter N4MD, a um ângulo de detecção da luz espalhada fixo em 90°, na temperatura de 25°C.

As amostras analisadas encontravam-se na forma de dispersão diluída, com fração volumétrica inferior a 10^{-4} .

Espectroscopia no Infravermelho: os espectros infravermelhos foram obtidos de filme dos polímeros em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer 1600. Os filmes foram preparados a partir de soluções dos látex liofilizados em clorofórmio, com concentração de 20 mg/ml, por evaporação do solvente sobre janela de KBr.

Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN^1H) e Carbono 13 (RMN^{13}C): os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian Gemini 300, operando na frequência de 300,08 MHz para próton, e 75,46 MHz para carbono 13. Os espectros de RMN^{13}C foram obtidos com desacoplamento de prótons, através do uso da sequência WALTZ-16.

As amostras foram analisadas na forma de soluções dos polímeros em clorofórmio deuterado (CDCl_3), com concentração de 20 mg/ml, a temperatura ambiente e utilizando como padrão interno o tetrametil silano (TMS).

As condições geralmente utilizadas na obtenção dos espectros foram: RMN^1H - tempo de aquisição de 2,73 s, intervalo entre pulsos de 2,0 s, e ângulo de nutação de 90°; RMN^{13}C - tempo de aquisição de 0,8 s, intervalo entre pulsos de 3,0 s, e ângulo de nutação de 45°.

O tempo de relaxação spin-rede (T_1) 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 e carbonos correspondentes.

Espalhamento de Raios-X: as curvas de espalhamento de raios-X a alto ângulo das amostras de látex liofilizado foram obtidas em um difratômetro Shimadzu XD-3A, utilizando-se as seguintes condições: corrente de 20 mA, fonte de cobre $K\alpha$ $\lambda = 1,5418$ Å, varredura (2θ) = 5 - 50°, registro 1°/cm. Não foram utilizadas correções para espalhamento incoerente e do ar.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): as curvas de DSC das amostras de látex liofilizado foram obtidas em um analisador térmico DuPont 9900 equipado com módulo DSC 910. As massas das amostras analisadas situaram-se entre 2 e 3 mg, e a velocidade de aquecimento utilizada foi de 10°C por minuto, em atmosfera de nitrogênio.

Microscopia Eletrônica de Transmissão: as micrografias eletrônicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss EM 902. As amostras foram preparadas depositando gotas de dispersão diluída de látex (1%) sobre telas de cobre (400 mesh) cobertas com parlódio/carbono e secando ao ar. De cada amostra foram fotografados ao menos três campos.

Foram também preparadas amostras coradas com tetróxido de rutênio, durante 15 minutos, seguindo método proposto por Trent⁶³. Para período de coramento de até duas horas, Trent e colaboradores⁶⁴ verificaram que RuO_4 cora mais intensamente o poliestireno que o polimetacrilato de butila, obtendo-se assim um alto contraste, que diferencia estes polímeros.

Mobilidade Eletroforética: a carga elétrica superficial das partículas de látex foi determinada através de medidas de mobilidade eletroforética em um aparelho Coulter DELSA 440 (pertencente a Indústrias de Papel Simão S.A.), a um ângulo de detecção da luz espalhada fixo em 34,2°, na temperatura de 25°C. Cada amostra de látex dialisado foi analisada na forma de dispersão diluída em duas diferentes concentrações de eletrólito, no caso KCl 10^{-2} e 10^{-3} M.

Centrifugação em Gradientes de Densidade:

a) Formação, linearidade e estabilidade dos gradientes: os gradientes de densidade foram preparados a partir de soluções aquosas de sacarose P.A., com concentrações de 8% ($\rho_{20^\circ C} = 1,0299$) e 22% ($\rho_{20^\circ C} = 1,0899$) p/p, utilizando-se uma cela formadora de gradiente de duas câmaras⁵⁴, com áreas da seção transversal iguais, e conectada a uma bomba peristáltica (Figura 5).

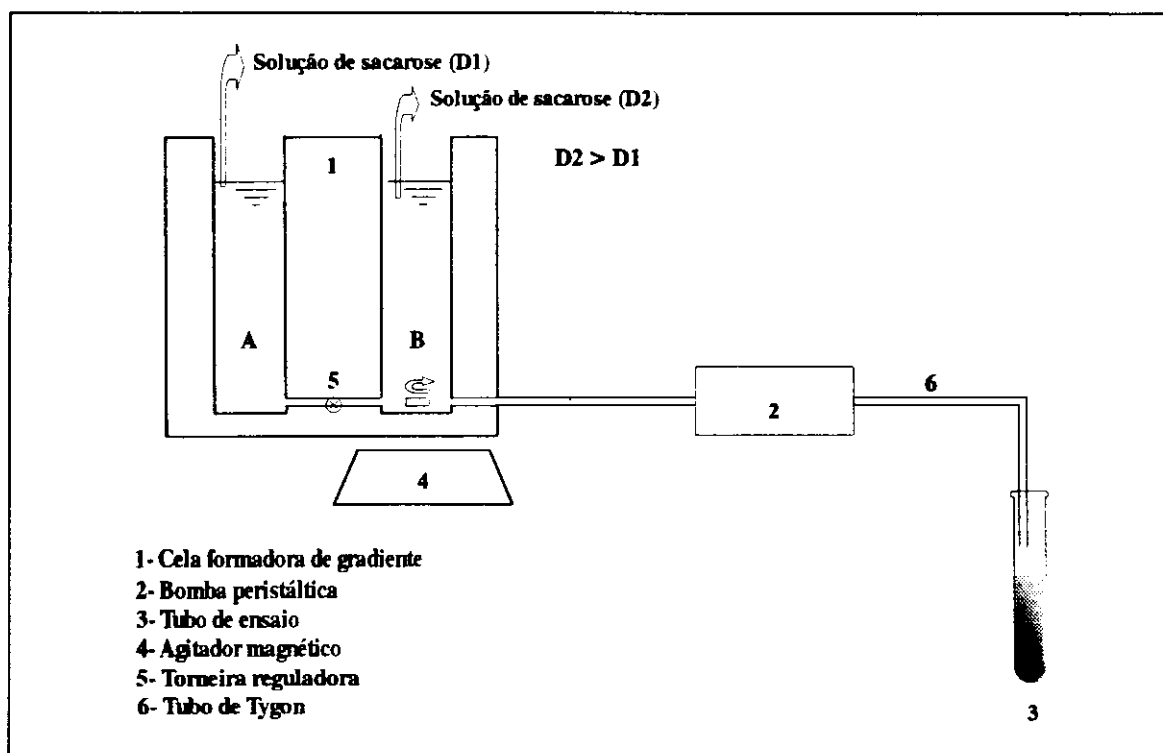


Figura 5 - Esquema do gerador de gradientes de densidade.

Uma das câmaras (A) contém a solução de sacarose de menor densidade (D_1), e a outra (B) a solução mais densa (D_2), que se comunica com o tubo de centrifugação onde o gradiente será recolhido. Esta comunicação é feita por um tubo de PVC transparente (Tygon) de 1/32 polegadas de diâmetro interno ($\sim 0,8$ mm) e 3/32 polegadas de diâmetro externo ($\sim 2,4$ mm), com cerca de 50 cm de comprimento.

O tubo de Tygon deve ficar encostado nas paredes do tubo de ensaio e próximo a interface da solução do gradiente, de modo que o líquido possa escoar lentamente sem perturbar a superfície do gradiente.

Com uma boa agitação que garanta a homogeneidade da solução em B em qualquer instante, e com o uso de uma bomba peristáltica que permite trabalhar com fluxo de saída constante, são obtidos gradientes lineares de densidade no interior do tubo de ensaio, com densidades crescentes do topo ao fundo do tubo.

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 linear com a concentração. Neste caso, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\rho = a\eta - b$$

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

O gráfico apresentado na Figura 6 mostra a relação entre a densidade e a posição correspondente a diferentes alturas no tubo de centrifugação, para dois gradientes recém preparados em duplicata.

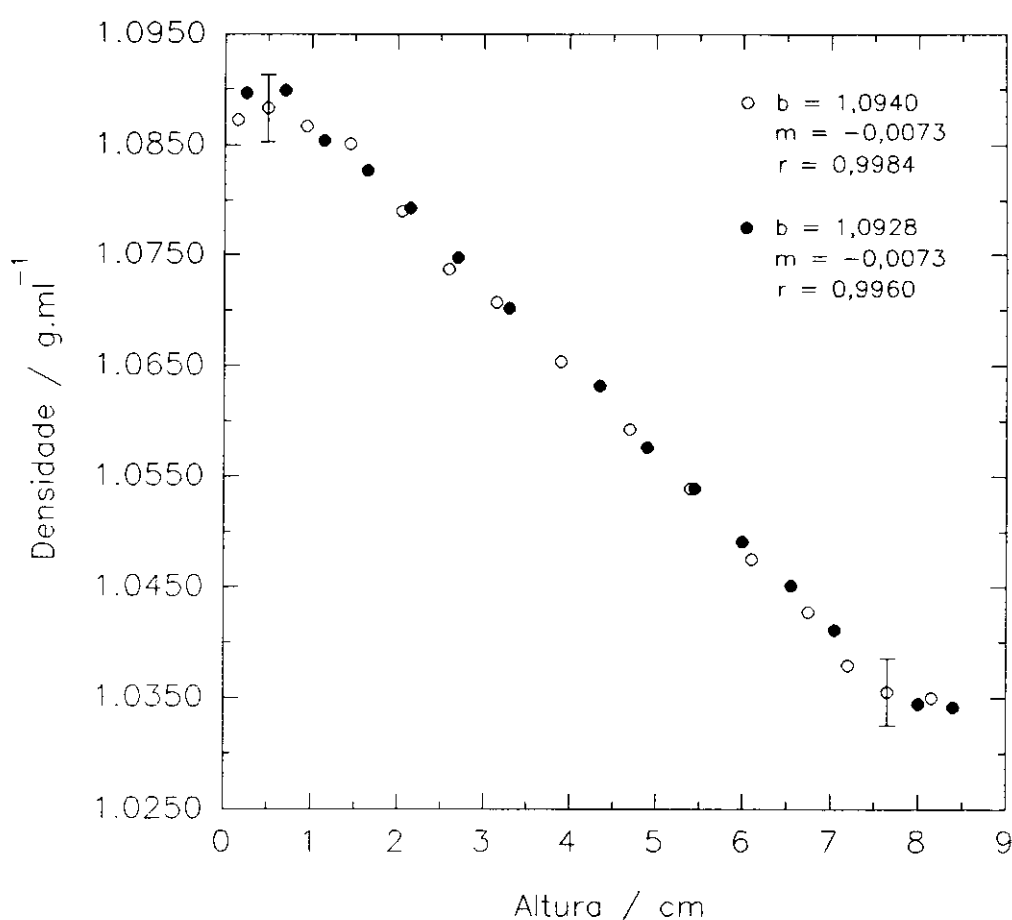


Figura 6 - Curva de densidade versus posição para dois gradientes de sacarose recém preparados, a partir de soluções aquosas de sacarose com concentrações de 8 e 22% p/p. Os parâmetros b , m e r foram obtidos por regressão linear e são, respectivamente, a intercessão com o eixo Y, a inclinação e o coeficiente de correlação da melhor reta.

A reprodutibilidade das densidades de gradientes produzidos a partir das mesmas concentrações de sacarose iniciais foi determinada por Moita Neto⁶⁵ como sendo de $\pm 3,2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

A modificação de gradientes de densidade, com e sem amostra, em função do tempo, foi avaliada depois de 72 e 96 horas de centrifugação a 3500 rpm e 25°C. Em cada caso foram preparadas duplicatas, sendo um dos gradientes fracionado logo após a preparação e o outro depois de transcorrido o tempo previsto. O índice de refração das alíquotas foi então medido e convertido a valores de densidade. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 7 e 8.

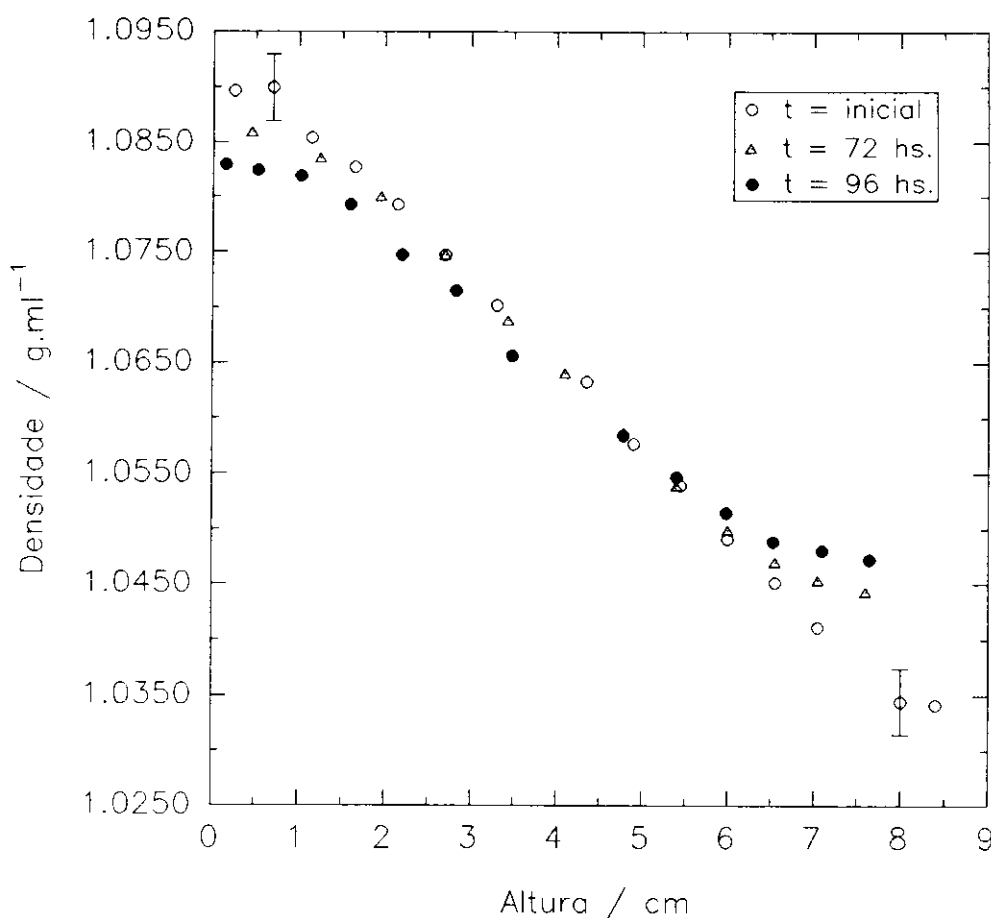


Figura 7 - Curva de densidade versus posição para gradientes de sacarose preparados a partir de soluções de concentrações iguais (8 e 22% p/p), em diferentes tempos de centrifugação, a 3500 rpm e 25°C.

Observa-se do gráfico apresentado na Figura 7 que os gradientes de densidade permanecem lineares, embora sua inclinação sofra uma diminuição com o tempo de centrifugação (esta é da ordem de 25% para tempos de centrifugação de 96 horas). As densidades verificadas na região central do gradiente sofrem alterações menores, portanto

deve-se gerar o gradiente de modo que as bandas fiquem no centro do tubo de ensaio na posição isopícnica.

A alteração da inclinação do gradiente com o tempo de centrifugação é um fenômeno conhecido, e devido à difusão das moléculas do soluto no interior do gradiente.

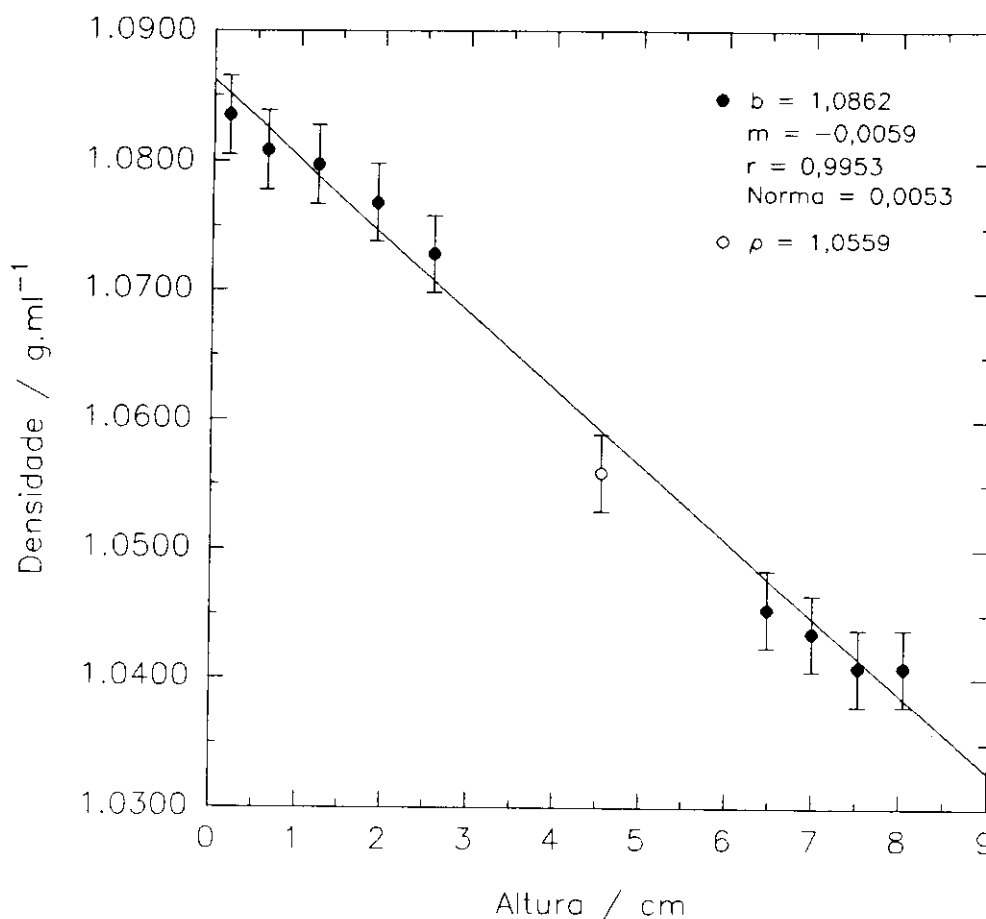


Figura 8 - Curva de densidade versus posição para um gradiente de sacarose (8 - 22% p/p) contendo 250 μ l do látex PS/PBMA (10% p/p) após 96 horas de centrifugação, a 3500 rpm e 25 ° C. Os pontos escuros foram obtidos através de medidas de índice de refração, e o ponto claro, correspondente a densidade da banda formada na região central do gradiente, foi obtido através de uma medida direta de densidade em um densímetro Anton Paar DMA 60/602.

Observa-se do gráfico apresentado na Figura 6 que a presença da banda de látex não provoca alteração na linearidade do gradiente, e que a diminuição da inclinação (~20%) é da mesma ordem de grandeza da que foi verificada no gradiente centrifugado nas mesmas mesmas condições, porém sem amostra. Podemos então concluir que a quantidade de amostra empregada nos experimentos de centrifugação não provoca perturbações na

linearidade e estabilidade dos gradientes de sacarose pré-formados, nas condições estudadas.

b) Centrifugação, registro das bandas e fracionamento: foram aplicados volumes de 250 μ l dos látex, de concentração de 10% p/p, no topo dos gradientes com o auxílio de um pipetador automático e levados à centrifugação a 3500 rpm e 25°C, em uma centrífuga refrigerada Sorvall RC-3B.

Uma vez atingido o equilíbrio de sedimentação, após aproximadamente 96 horas, cada amostra é examinada em um fotômetro de luz espalhada (Figura 9), construído neste laboratório⁶⁶. O tubo de ensaio contendo a amostra no gradiente é varrido verticalmente, na velocidade de 0,20 cm/s, 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.

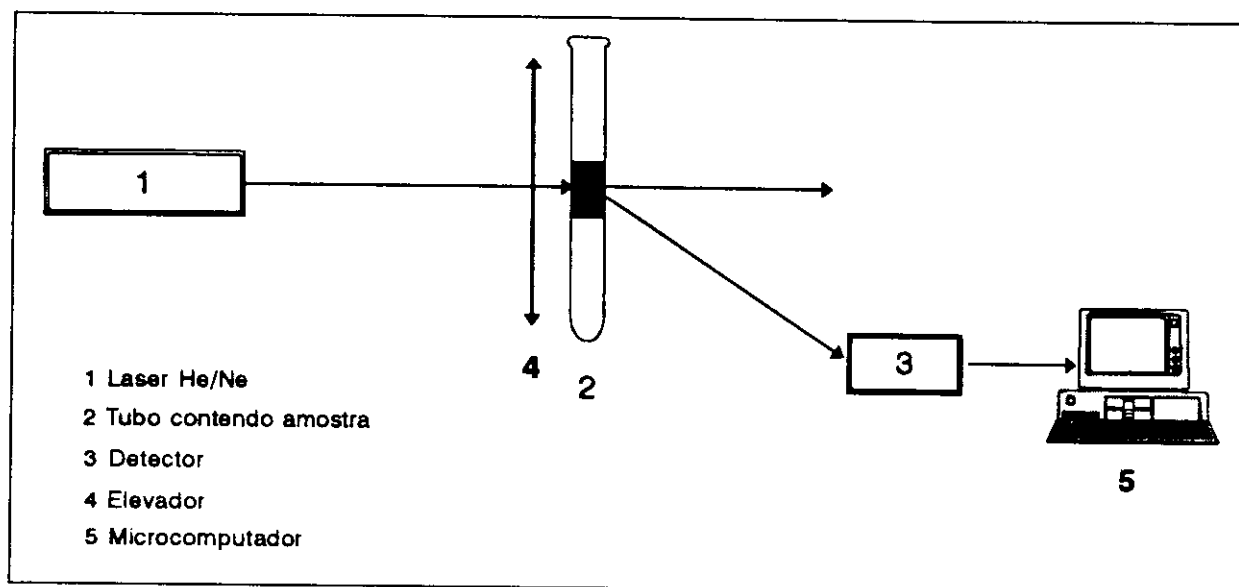


Figura 9 - Esquema da montagem para registro de varredura de espalhamento de luz.

Das bandas de látex em equilíbrio isopícnico foram colhidas duas frações, uma superior de menor densidade (fs), e outra inferior de maior densidade (fi). O látex contido em cada fração foi coagulado com solução aquosa de NaCl 2M. O material coagulado foi lavado com água destilada até extração completa da sacarose.

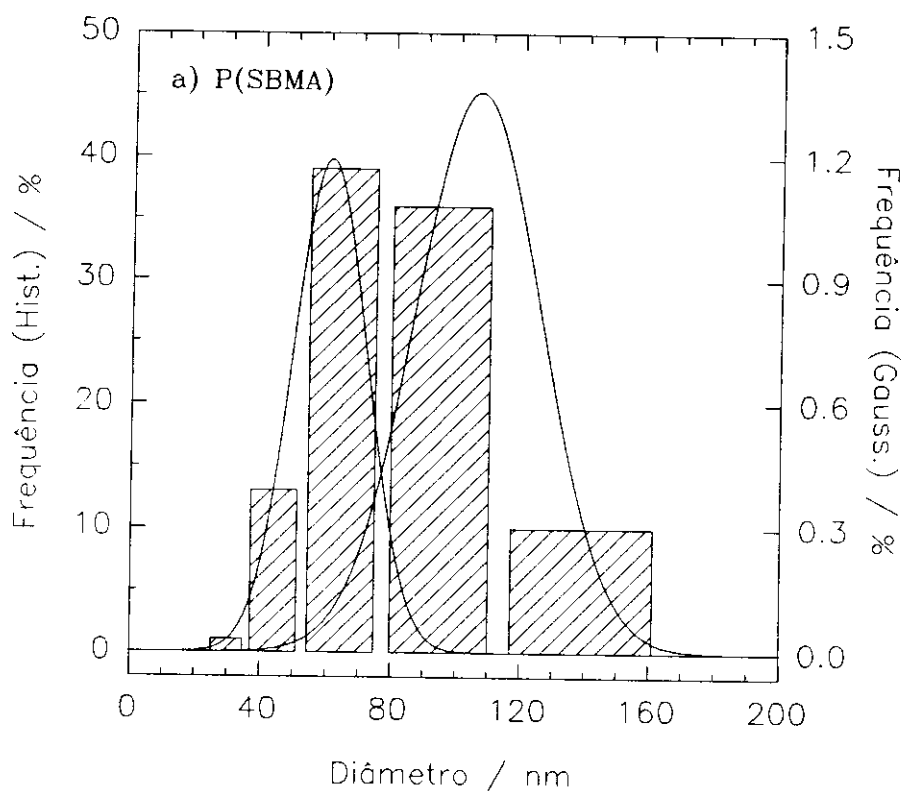
Após secas, as frações foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e submetidas às análises espectroscópicas de RMN¹H e ¹³C em um espectrômetro Varian Gemini 300, e por espectroscopia no infravermelho em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer 1600.

Os espectros infravermelhos foram obtidos de filmes dos polímeros, preparados a partir de soluções das frações em CDCl₃, por evaporação do solvente sobre janela de KBr.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espalhamento dinâmico de luz

O aparelho de espalhamento dinâmico de luz forneceu histogramas de frequência vs. tamanho de partícula para as três amostras de látex. Os histogramas estão apresentados na Figura 10.



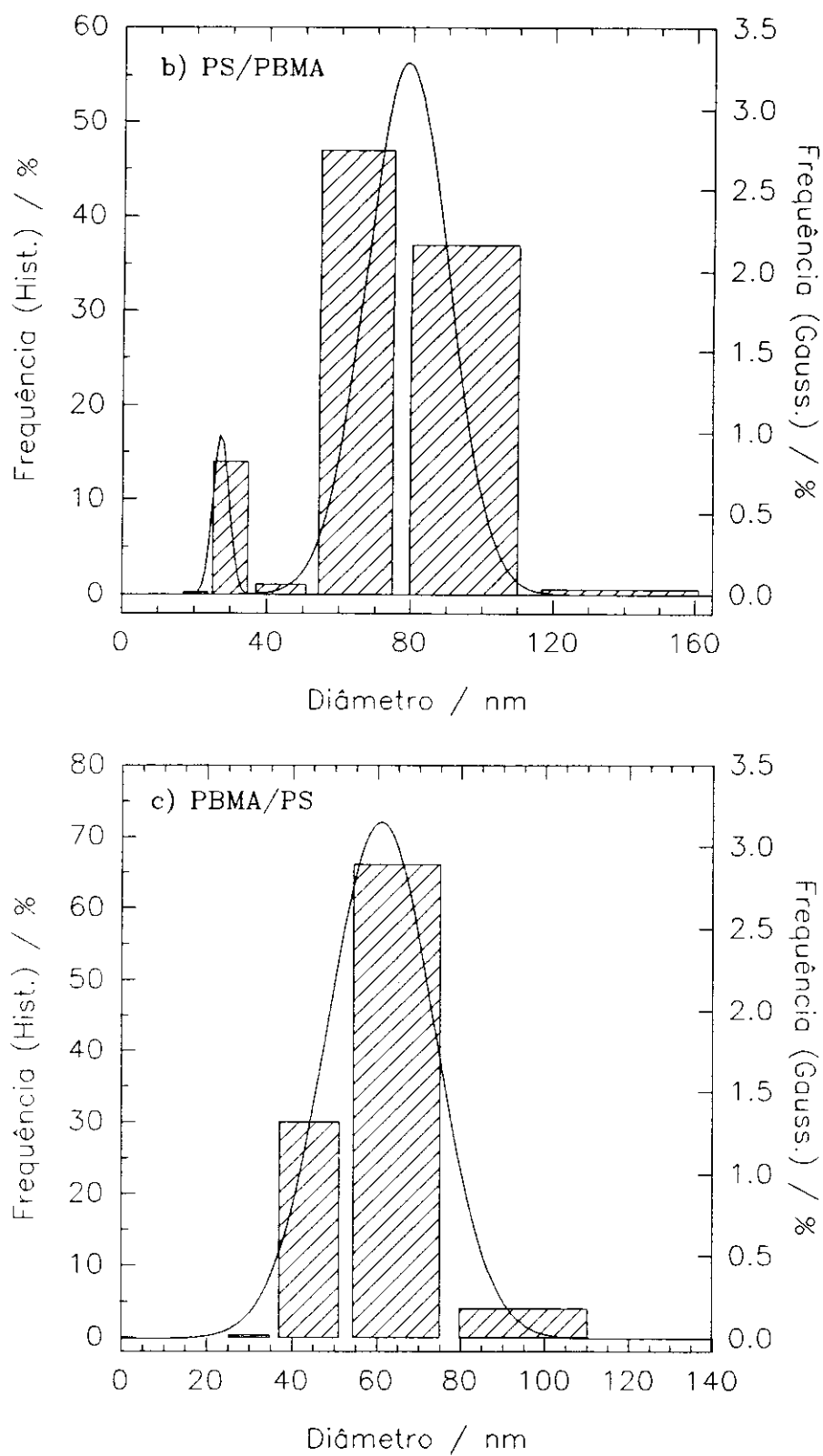


Figura 10 - Histogramas de frequência vs. tamanho de partícula dos látex: a) P(SBMA), b) PS/PBMA, e c) PBMA/PS.

Com base nestes resultados foi calculado o diâmetro médio numérico, D_n (1), o diâmetro médio ponderado por massa, D_w (2), e a polidispersão, P (3), das partículas de látex⁶⁷. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$D_w = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i D_i^6}{\sum n_i D_i^3}} \quad (2)$$

$$P = \frac{D_w}{D_n} \quad (3)$$

onde: n_i = frequência da população i ; e D_i = diâmetro de partícula da população i .

Tabela 3 - Diâmetros médio numérico, médio ponderado por massa e polidispersão das amostras de látex.

Amostra	D_n	D_w	P
P(SBMA)	81	129	1,59
PS/PBMA	71	90	1,27
PBMA/PS	60	69	1,17

Foram ainda realizadas deconvoluções dos histogramas de distribuição de tamanho de partícula de cada amostra de látex. Os resultados obtidos também estão apresentados na Figura 10. Este procedimento foi utilizado para se obter a moda e o desvio padrão das distribuições, bem como para melhor descrever a distribuição de tamanho de partículas de amostras que se apresentaram nitidamente como polimodais. O modelo assumido para realizar a deconvolução é o da distribuição normal ou Gaussiana. Este modelo foi adotado por ser, de longe, o mais comumente empregado na descrição da distribuição de tamanho de partículas³².

Os valores das modas e desvio padrão correspondente a cada amostra, e obtidos através do procedimento descrito estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Moda e desvio padrão das Gaussianas obtidas por deconvolução dos histogramas de distribuição de tamanho de partícula.

Amostra		Moda (nm)	Desvio Padrão (nm)
P(SBMA)	1° Gaussiana	61	27
	2° Gaussiana	106	46
PS/PBMA	1° Gaussiana	27	5
	2° Gaussiana	79	27
PBMA/PS		61	30

Os diâmetros médios das partículas de látex das três amostras são de ca. 100 nm ou menores, situando-se próximo ao limite inferior da faixa usual de tamanho de partículas de látex.

O valor encontrado para a polidispersão das três amostras nos permite concluir que os látex apresentam uma larga distribuição de tamanho de partículas. Considera-se como monodisperso um sistema que apresenta polidispersão inferior a 1,05⁶⁷.

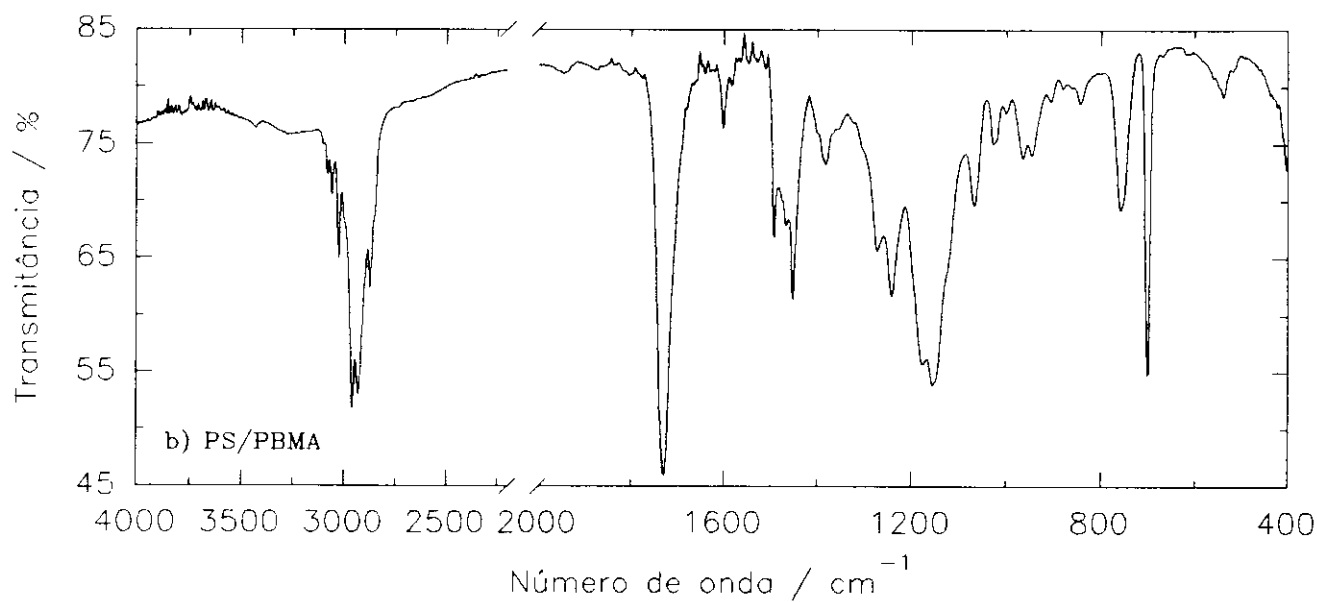
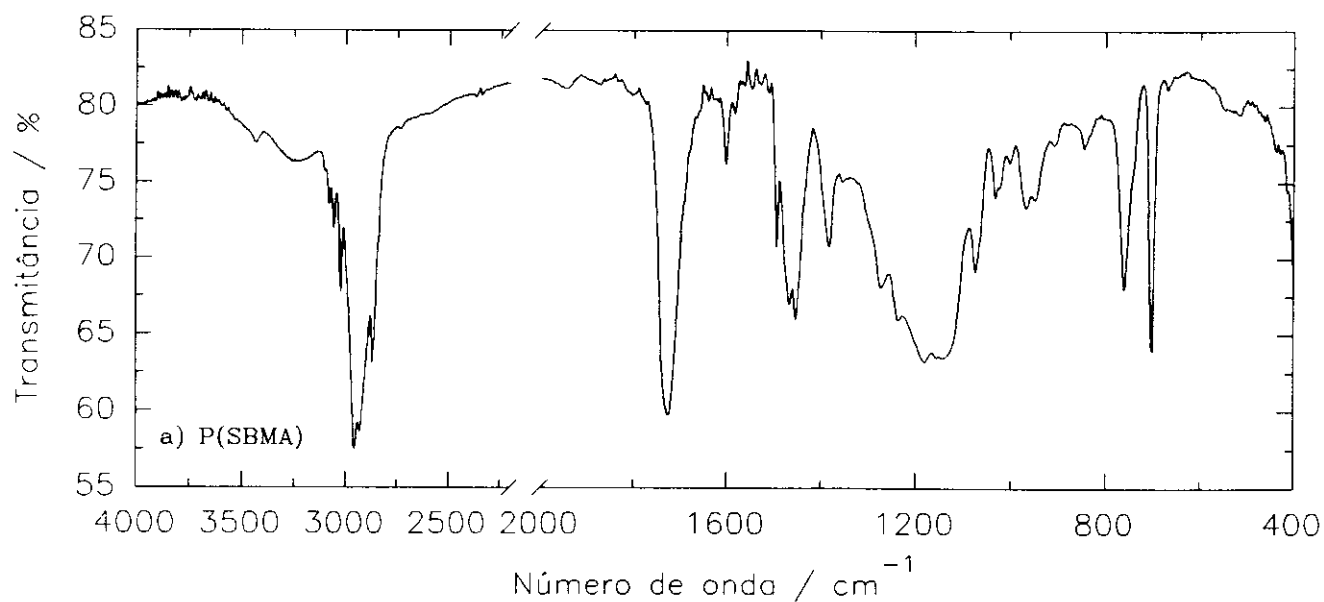
A polidispersão dos látex produzidos em estágios, PS/PBMA e PBMA/PS, é significativamente inferior a polidispersão encontrada para o látex produzido em um único estágio, P(SBMA).

O procedimento de deconvolução das distribuições de tamanho de partícula dos látex nos permitiu encontrar uma distribuição bimodal para as amostras P(SBMA) e PS/PBMA. O látex PBMA/PS, cujo índice de polidispersão é o menor das três amostras (Tabela 3), apresentou uma distribuição unimodal.

Distribuições polimodais são características de sóis coloidais em cujo processo de síntese ocorreram diferentes períodos de nucleação³².

3.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros infravermelhos das amostras de látex estão apresentados na Figura 11. Estes podem ser praticamente interpretados como uma sobreposição dos espectros dos homopolímeros (Figura 12), e são bastante semelhantes entre si.



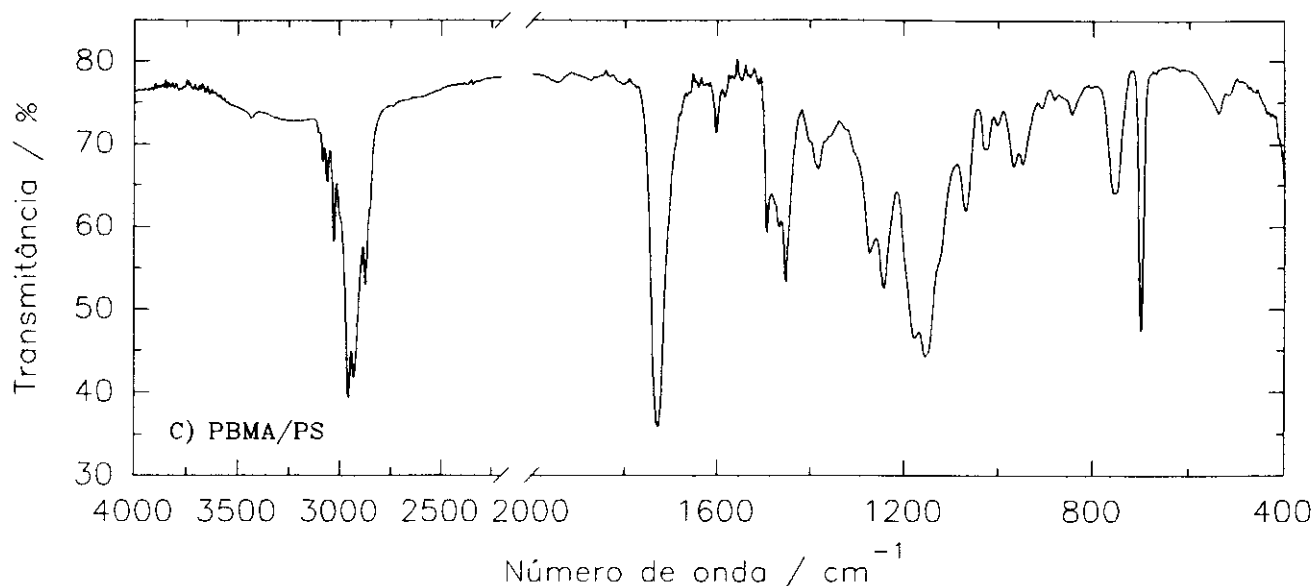


Figura 11 - Espectros infravermelhos dos látex: a) P(SBMA), b) PS/PBMA, e c) PBMA/PS.

As atribuições correspondentes as bandas de absorção mais importantes são apresentadas em termos da contribuição dos espectros dos homopolímeros:

Tabela 5 - Atribuições dos espectros infravermelhos dos polímeros poliestireno e polimetacrilato de butila.

Poliestireno⁶⁸ Posição / cm⁻¹	Atribuição
3029	deformação axial de ligações C-H em anel aromático
1602, 1493 e 1450	vibrações de esqueleto envolvendo deformação axial das ligações C-C do anel aromático.
1070 e 1027	deformação angular no plano das ligações C-H do anel aromático
760	deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático
700	deformação angular fora do plano das ligações C-C do anel aromático
Polimetacrilato de butila⁶⁹	
2960	deformação axial de ligações C-H de metilas
1730	estiramento de ligações C=O
1465 e 1460	deformação angular assimétrica de ligações C-H de grupos metila e deformação angular simétrica de ligações C-H de grupos metilenos
1380	deformação angular simétrica de ligações C-H de grupos metila
1240 e 1165	estiramento assimétrico e simétrico do grupo éster C-O-C
1117 e 1064	estiramento de ligações C-C pertencentes a cadeia principal

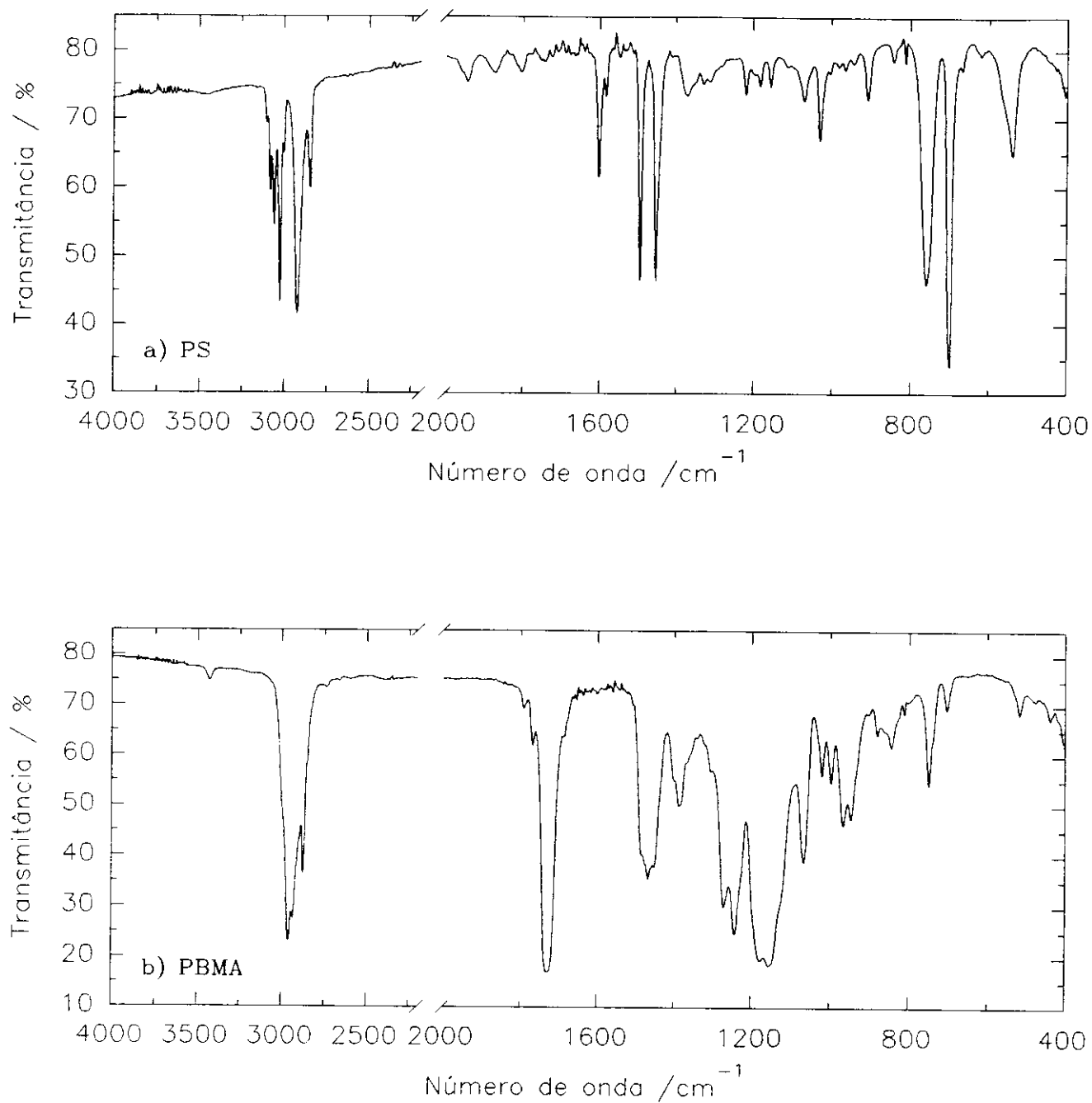


Figura 12 - Espectros infravermelhos dos homopolímeros: a) poliestireno (PS), e b) polimetacrilato de butila (PBMA).

O aspecto mais importante dos espectros é observado na região entre 1300 e 1050 cm^{-1} . Os espectros dos látex PS/PBMA e PBMA/PS (Figura 11, b e c), produzidos por polimerização em estágios apresentam nesta região uma resolução semelhante a exibida pelo copolímero bloco correspondente (Polymer Standard Science⁷⁰, Figura 13) e pelo homopolímero polimetacrilato de butila (Figura 12b), mais precisamente, dois dubletos em aproximadamente 1260 e 1150 cm^{-1} . O mesmo não ocorre com o látex P(SBMA) (Figura 11a) que apresenta um alargamento de bandas significativo nesta região. Este fato pode ser justificado considerando-se ser este um copolímero estatístico, em cuja cadeia há uma grande diversidade de sítios C-C, resultando que as absorções que ocorrem nesta região (estiramentos do grupo C-O-C e estiramentos esqueléticos C-C e C-C-O) apresentem deslocamentos devido à diversidade de ambientes químicos. Este comportamento é devido às absorções das unidades de polimetacrilato, isto porque as bandas de absorção das unidades de poliestireno em copolímeros são muito pouco afetadas pelo tipo de ambiente⁷¹. É muito provável que a estrutura das bandas nesta região esteja associada a uma conformação específica das cadeias de polimetacrilatos. Na copolimerização com outros monômeros as sequências de polimetacrilato podem ter dimensões reduzidas, dependendo do processo de síntese, o que impede a obtenção de conformações semelhantes as exibidas pelos homopolímeros metacrílicos. A ocorrência deste comportamento é verificada em um grande número de copolímeros metacrílicos⁷¹.

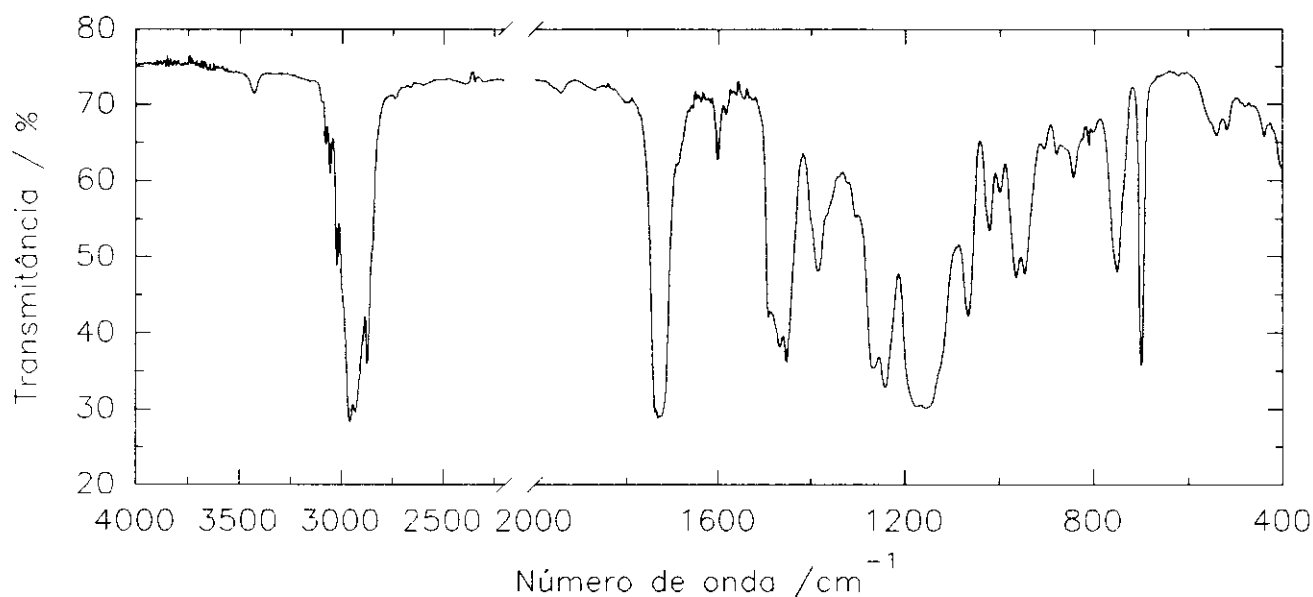


Figura 13 - Espectro infravermelho do copolímero poliestireno-bloco-polimetacrilato de butila.

A espectroscopia no infravermelho nos fornece evidências de que os látex PS/PBMA e PBMA/PS são formados ou por partículas homopoliméricas de poliestireno e polimetacrilato de butila, ou por partículas copoliméricas destes dois polímeros, porém com uma distribuição de domínios muito acentuada; enquanto que o látex P(SBMA) é formado por cadeias copoliméricas do tipo estatística.

3.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

3.3.1 Espectroscopia de RMN ^1H

Os espectros de RMN ^1H das amostras dos polímeros estão apresentados na Figura 14.

De modo semelhante ao observado por espectroscopia no infravermelho, os espectros de RMN ^1H dos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS são indistinguíveis, e podem ser interpretados como uma soma dos espectros dos homopolímeros; já o polímero P(SBMA) apresentou um espectro bastante diferente da simples soma dos espectros dos homopolímeros.

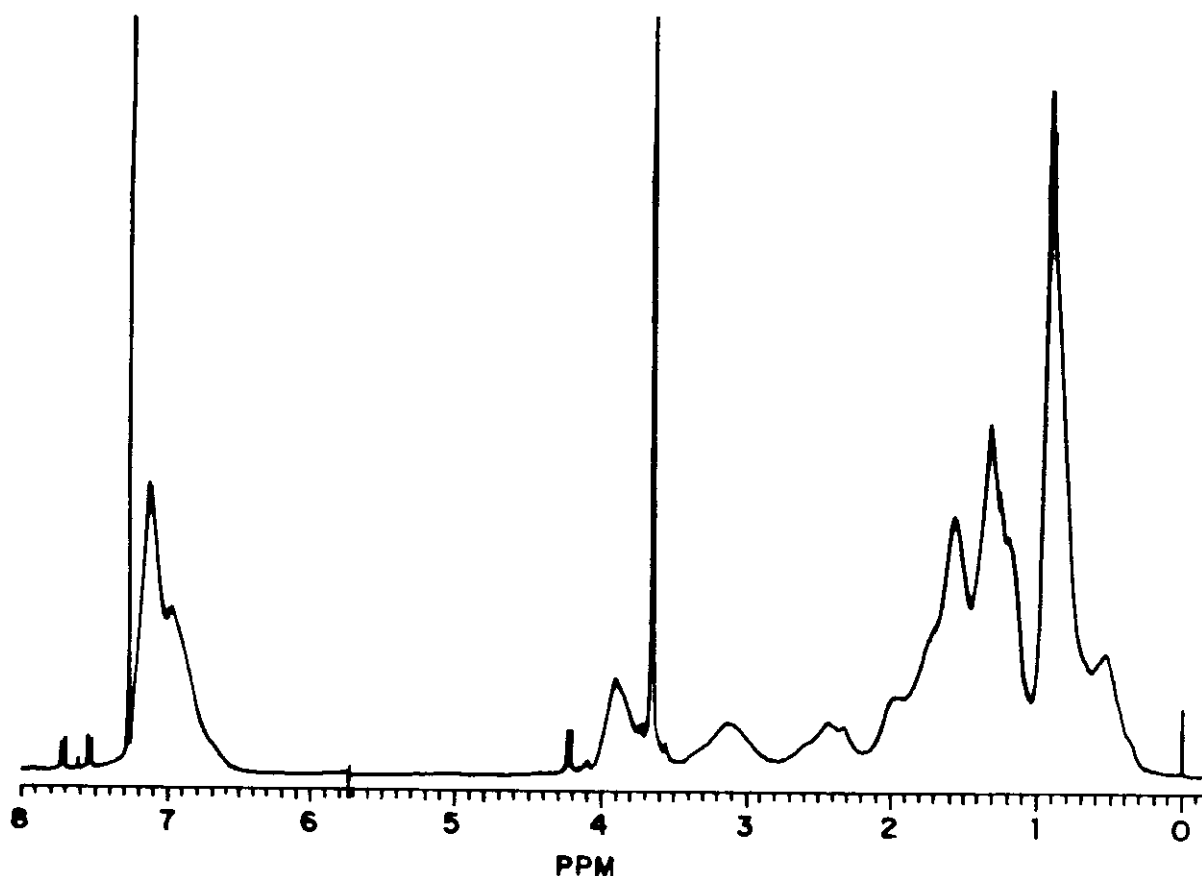


Figura 14 a) - Espectro de RMN ^1H do polímero P(SBMA).

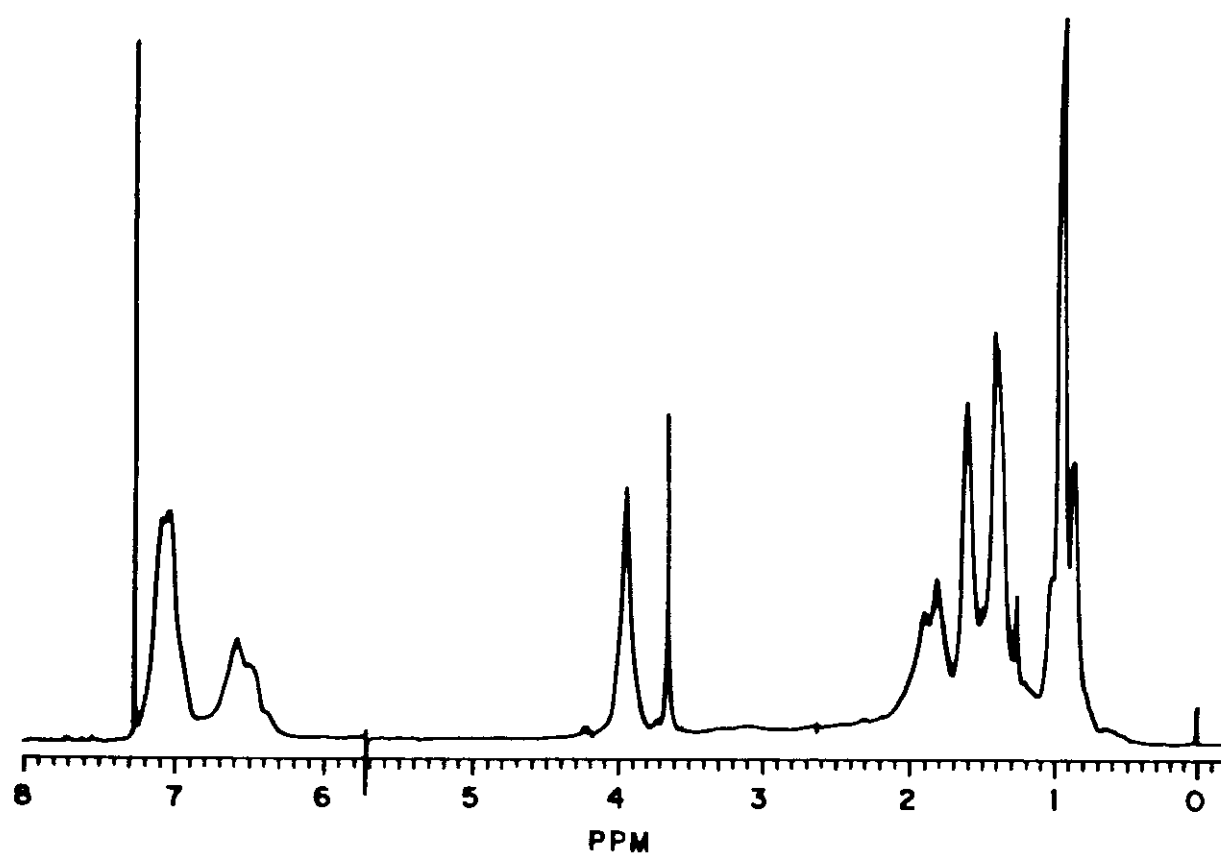


Figura 14 b) - Espectro de RMN ^1H do polímero PS/PBMA.

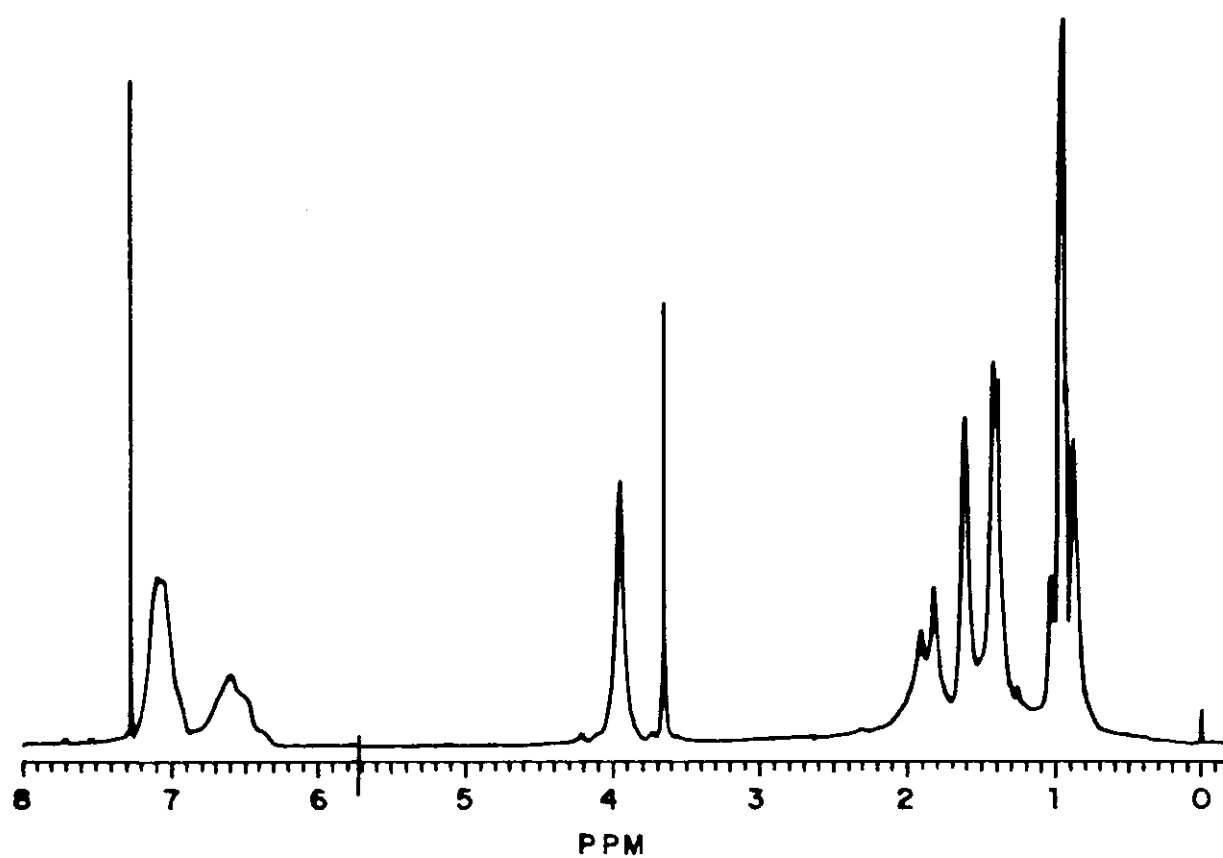
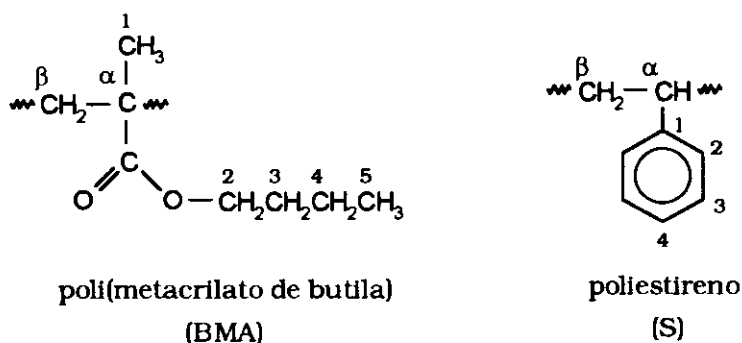


Figura 14 c) - Espectro de RMN ^1H do polímero PBMA/PS.

Para facilitar a discussão a seguir as unidades monoméricas que constituem os polímeros serão citadas segundo a seguinte convenção:



As atribuições dos sinais de ressonância são feitas com base na comparação entre os espectros dos homopolímeros poliestireno⁷² e polimetacrilato de butila⁷³, e dos copolímeros^{74,75}.

Os prótons metílicos ligados aos carbonos 1 e 5 da unidade de metacrilato de butila (BMA) são responsáveis pelo multipeto entre 0,80 e 1,10 ppm nos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS. Já no polímero P(SBMA) os prótons ligados ao carbono 1 são responsáveis pelo pico largo centrado em 0,55 ppm, e os prótons ligados ao carbono 5 permanecem como um multipeto entre 0,80 e 1,00 ppm.

Os prótons metilênicos ligados ao carbono 4 do BMA apresentam absorção sobreposta com os prótons metilênicos ligados ao carbono β da unidade de estireno (S) na forma de um multipeto entre 1,30 e 1,50 ppm, nos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS, e entre 1,05 e 1,50 ppm no polímero P(SBMA).

Os prótons metilênicos ligados ao carbono 3 do BMA apresentam um pico largo centrado em 1,61 ppm nas três amostras.

Os prótons metilênicos ligados ao carbono β do BMA apresentam um pico largo centrado em 1,81 ppm, que se sobrepõe parcialmente a absorção do próton ligado ao carbono α do S, também na forma de um pico largo centrado em 1,91 ppm, nas amostras PS/PBMA e PBMA/PS. Já na amostra P(SBMA), estes prótons pertencentes a cadeia principal do copolímero têm seus sinais de absorção bastante alargados, pouco intensos, e distribuídos entre aproximadamente 1,60 e 2,30 ppm. Este fato é resultado de um grande número de deslocamentos químicos muito próximos não resolvidos, que acreditamos serem devidos a uma grande diversidade de sequências de comônômeros e estereosequências presentes neste copolímero.

Os prótons oximetilênicos ligados ao carbono 2 são responsáveis por uma absorção na forma de um pico largo centrado em 3,94 ppm nas amostras PS/PBMA e PBMA/PS. Já na amostra P(SBMA) a absorção devida a estes prótons é desdobrada em três picos largos distintos, centrados em 3,90, 3,12 e 2,43 ppm. Este desdobramento é atribuído a cotaticidade de tríades do tipo estireno-metacrilato-estireno (S-BMA-S) que são de ocorrência esperada em copolímeros estatísticos⁷⁶. O desdobramento da absorção dos prótons oximetilênicos em três picos confirma que este copolímero é do tipo estatístico, e que este apresenta todas as três possíveis estereosequências relacionadas a tríade S-BMA-S, que são: co-sindio (3,90 ppm), co-hetero (3,12 ppm) e co-iso (2,43 ppm) (Figura 15). Esta proposição está baseada em trabalhos anteriores sobre os sistemas estireno-metacrilato de metila⁷⁴ e estireno-metacrilato de etila⁷⁵.

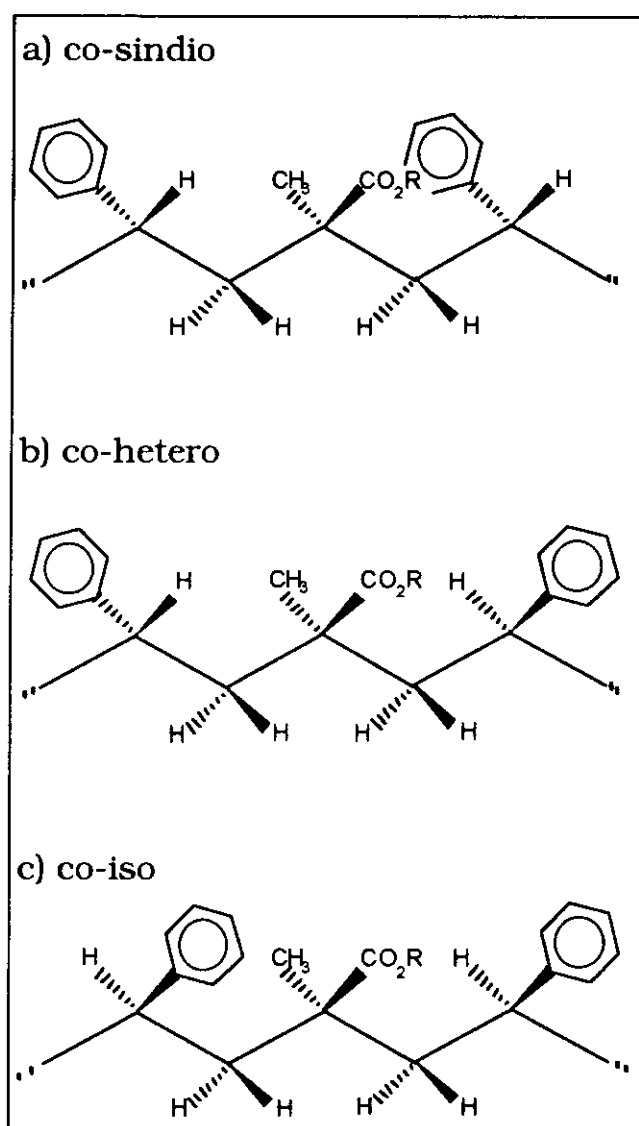


Figura 15 - Representação das três sequências configuracionais possíveis em tríades do tipo S-BMA-S.

Este comportamento está relacionado com a proximidade dos prótons oximetilênicos dos anéis fenílicos das unidades vizinhas de estireno. Quando estes prótons estão situados entre dois anéis fenílicos do mesmo lado da cadeia (co-iso) ocorre o fenômeno de proteção devido ao efeito conhecido como corrente dos anéis⁷⁷ (ring-current shielding), e a absorção é deslocada para uma região de campo alto. Quando os dois anéis estão situados do lado oposto da cadeia (co-sindio) tem-se a situação de maior desproteção dos prótons oximetilênicos, e a absorção ocorre em campo baixo. A absorção intermediária corresponde a um anel situado do mesmo lado na cadeia e outro do lado oposto (co-hetero).

A área sob cada um dos três picos é aproximadamente igual, o que indica que não há a predominância de um dos tipos de estereosequência neste copolímero.

Os prótons aromáticos pertencentes à unidade de estireno são responsáveis por dois picos bem resolvidos nos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS. A razão entre as áreas destes picos é de aproximadamente 3:2. O pico centrado em 7,09 ppm é devido aos prótons meta e para, enquanto que o pico centrado em 6,59 ppm é devido aos prótons orto. A absorção de ambos os picos é deslocada para uma região de campo alto em comparação com alquilbenzeno simples e estireno, cujas absorções ocorrem a deslocamentos químicos superiores a 7,00 ppm. Esta proteção incomum a todos os prótons aromáticos, e especialmente em relação aos prótons orto, é verificada no poliestireno homopolimérico⁷⁷, e em copolímeros nos quais existam grandes blocos homopoliméricos de estireno⁷⁸. Nesta última categoria, a resolução da absorção dos prótons aromáticos em dois picos distintos é utilizada para se estimar o tamanho dos blocos homopoliméricos de estireno⁷⁸.

A origem da proteção dos prótons aromáticos está também relacionada ao efeito de corrente dos anéis aromáticos das unidades de estireno.

No polímero P(SBMA) a absorção dos prótons meta e para, centrada em 7,14 ppm, é bastante sobreposta a absorção dos prótons orto, centrada em 6,99 ppm. O desaparecimento da resolução das absorções dos prótons aromáticos neste caso, é devido a separação imposta aos anéis fenílicos de diferentes unidades de estireno pelo intercalamento com unidades de metacrilato. Isto resulta que principalmente os prótons orto não possam experimentar a proteção devida ao efeito de corrente dos anéis, e sua absorção não é deslocada para uma região de campo mais alto, como no caso das outras amostras.

Nos espectros de RMN das três amostras são observados ainda dois picos finos e bastante intensos que não são devidos a nenhuma das duas unidades monoméricas. Um deles, situado a 7,27 ppm é atribuído a uma pequena quantidade de clorofórmio não deuterado presente no solvente. O outro, está localizado em 3,65 ppm e é devido aos prótons oximetilênicos de um dos surfactantes utilizados na síntese, o RENEX (nonil fenol etoxilado com trinta unidades de etileno glicol), que muito embora tenha sido empregado em pequena quantidade apresenta cento e vinte prótons deste tipo por molécula. Isto

significa também que mesmo após a diálise uma quantidade considerável de surfactante permanece associado as partículas de látex.

A partir dos espectros de RMN ^1H é possível ainda calcular a composição química dos látex. Este cálculo é feito integrando-se a região do espectro entre 6,4 e 7,4 ppm referente aos sinais dos prótons do anel aromático das unidades de estireno, e a região entre 0 e 5,0 ppm referentes aos sinais dos prótons da cadeia principal das unidades de estireno e dos prótons do monômero metacrílico. A razão (R) entre as áreas da região de prótons fenílicos e não-fenílicos pode ser escrita como:

$$R = \frac{5.x}{[(1-x).14 + 3.x]} \quad (4)$$

onde: x é a fração molar de estireno presente no copolímero; 5, 3 e 14 são, respectivamente, o número de prótons fenílicos, o número de prótons de estireno na cadeia principal e o número de prótons do monômero metacrílico. Simplificando esta equação nós podemos obter a seguinte relação:

$$x = \frac{14.R}{(5 + 11.R)} \quad (5)$$

que nos permite obter diretamente a proporção de estireno no copolímero⁷⁹.

A composição química dos diferentes látex, expressa em fração molar porcentual dos monômeros estireno e metacrilato, está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição dos látex.

Amostra	S % Mol		BMA % Mol	
	adicionado	obtido*	adicionado	obtido*
P(SBMA)	50	(40,6 ± 1,9)%	50	(59,4 ± 1,9)%
PS/PBMA	50	(48,5 ± 1,9)%	50	(51,5 ± 1,9)%
PBMA/PS	50	(44,8 ± 1,9)%	50	(55,2 ± 1,9)%

* Para cada amostra foram realizadas duas determinações.

A Tabela 6 revela que todas as três preparações apresentam uma maior proporção de monômero metacrílico presentes nas cadeias dos polímeros, do que a utilizada na reação. Este fato pode ser justificado pela diferença de reatividade relativa entre os dois monômeros (r_1 estireno = 0,540 e r_2 metacrilato de butila = 0,640 à temperatura de 70°C⁸⁰) associada ao provável não alcance de 100 % de conversão dos monômeros à polímeros.

A espectroscopia de RMN ^1H nos fornece evidências mais precisas de que as partículas dos látex PS/PBMA e PBMA/PS podem ser formadas por grandes blocos homopoliméricos; enquanto que o látex P(SBMA) é constituído de cadeias copoliméricas nas quais os diferentes monômeros estão distribuídos estatisticamente. Neste caso, foi observado ainda que não existe um tipo de sequência configuracional predominante em tríades estireno-metacrilato-estireno ao longo das cadeias deste copolímero.

3.3.2 Espectroscopia de RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^{13}C das amostras dos polímeros estão apresentados na Figura 16. As respectivas atribuições estão apresentadas nas Tabelas 7 e 8.

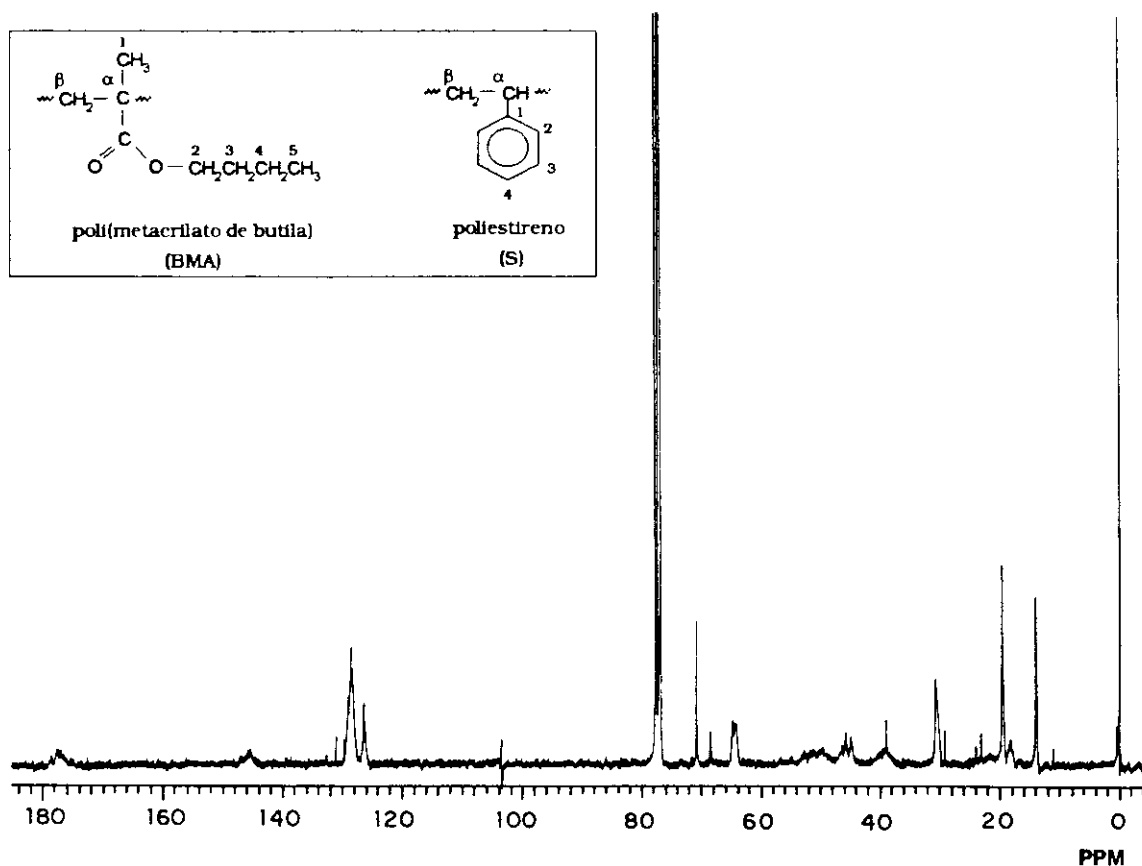


Figura 16 a) - Espectro de RMN ^{13}C do polímero P(SBMA).

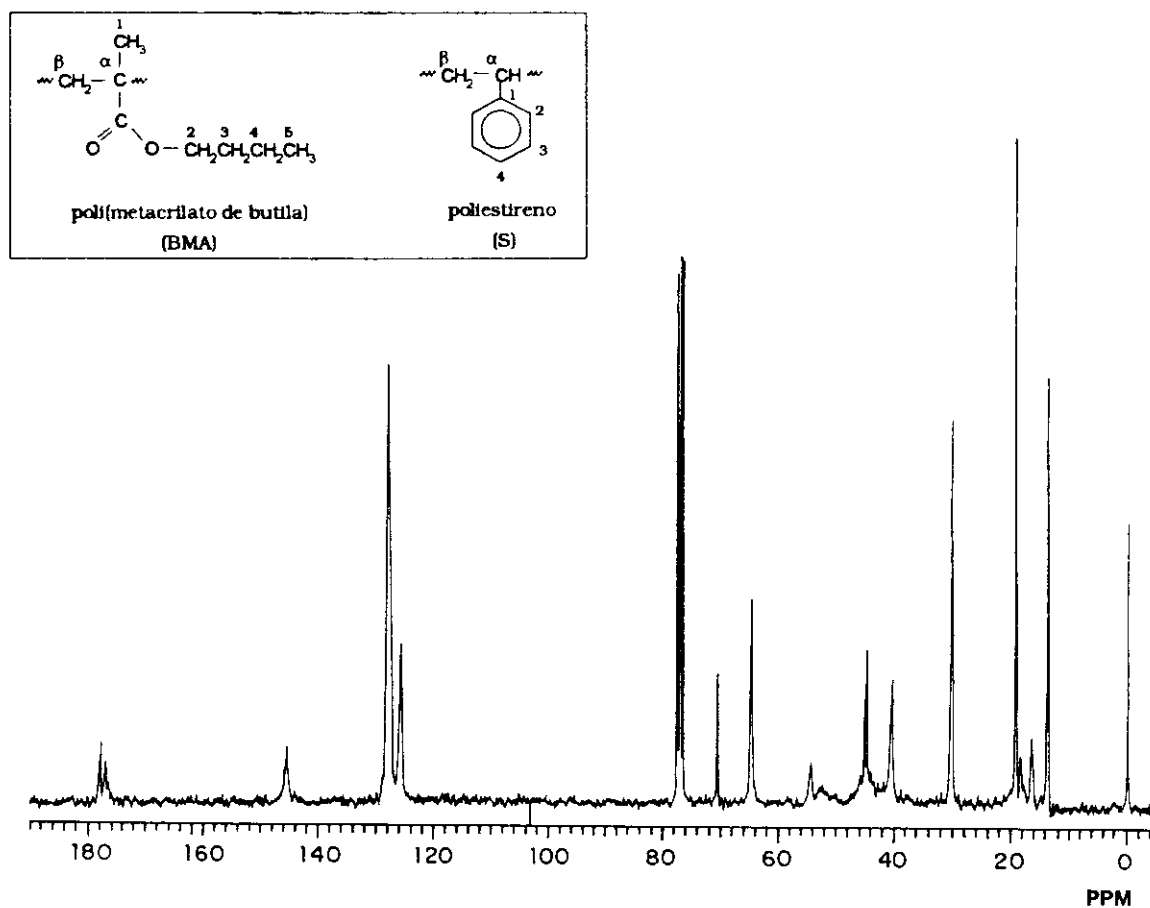


Figura 16 b) - Espectro de RMN ^{13}C do polímero PS/PBMA.

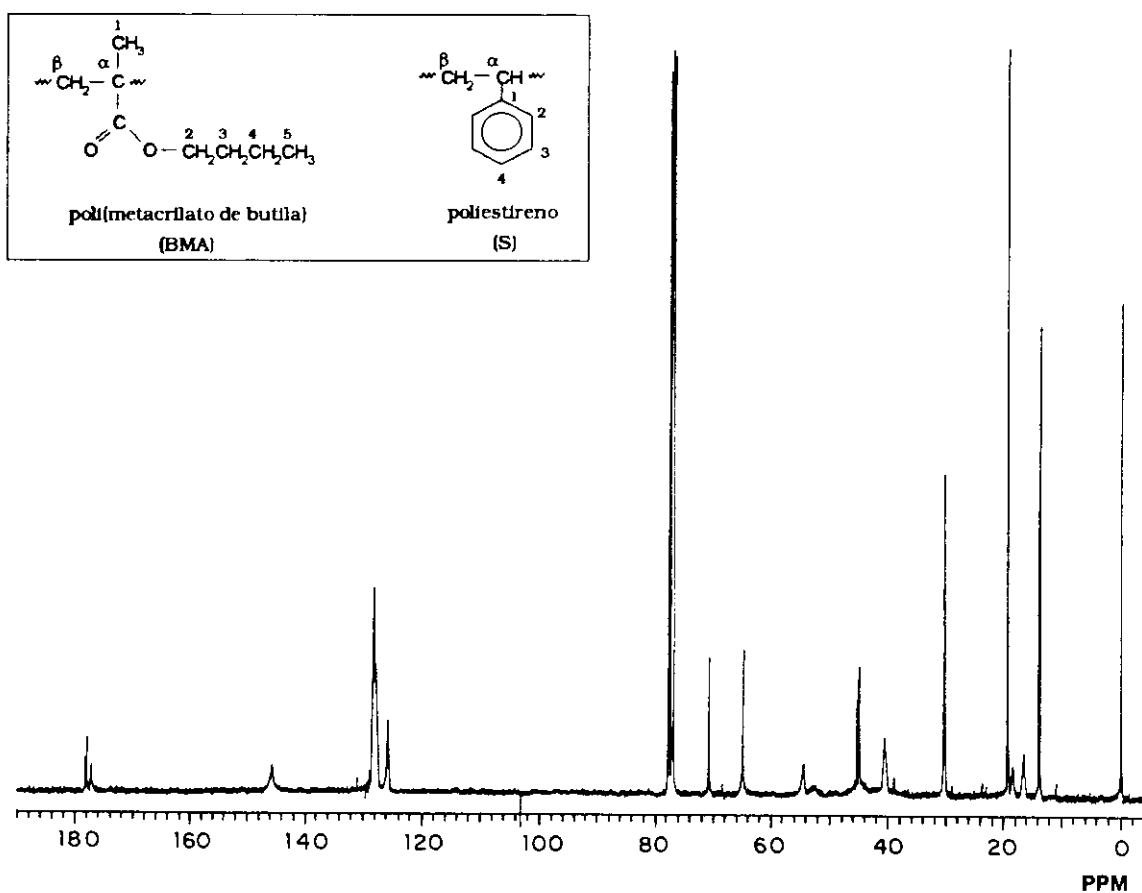


Figura 16 c) - Espectro de RMN ^{13}C do polímero PBMA/PS.

Tabela 7 - Atribuições dos sinais do espectro de RMN ^{13}C do polímero P(SBMA) (Figura 16a).

Deslocamento Químico (ppm)	Atribuição	Observações
143,5 - 147,5	C1 (S)	Multipleto, sensível a taticidade
127,0 - 130,0	C2, C3 (S)	Dois picos largos não resolvidos
125,5 - 126,8	C4 (S)	Um pico largo
37,0 - 41,0	C α , C β (S)	Um pico largo
174,5 - 179,0	C=O (BMA)	Multipleto, sensível a taticidade
63,7 - 65,1	C2 (BMA)	Multipleto
47,0 - 55,0	C β (BMA)	Um pico muito largo, pouco intenso
44,7; 45,8; 46,4	C α (BMA)	Três multipletos, sensível a taticidade
29,9 - 31,0	C3 (BMA)	Multipleto
19,4	C4 (BMA)	Singleto
19,0 - 14,2	C1 (BMA)	Dois picos largos
13,8	C5 (BMA)	Singleto

Tabela 8 - Atribuições dos sinais dos espectros de RMN ^{13}C dos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS (Figura 16 b e c).

Deslocamento Químico (ppm)	Atribuição	Observações
145,0 - 147,0	C1 (S)	Multipleto, sensível a taticidade
127,0 - 129,0	C2, C3 (S)	Dois picos largos não resolvidos
125,4 - 126,7	C4 (S)	Um pico largo
40,0 - 41,1	C α , C β (S)	Um pico largo, com ombro, não resolvido
176,8 - 178,5	C=O (BMA)	Multipleto, sensível a taticidade
64,8	C2 (BMA)	Um pico
51,5 - 55,4	C β (BMA)	Dois multipletos, sensível a taticidade
44,9; 45,2; 45,8	C α (BMA)	Três picos, sensível a taticidade
30,3	C3 (BMA)	Um pico fino*
19,4	C4 (BMA)	Um pico fino
16,6; 18,5	C1 (BMA)	Dois picos largos, sensível a taticidade
13,7	C5 (BMA)	Um pico fino*

* vistos em grande ampliação percebe-se que são dois picos finos quase totalmente sobrepostos.

A exemplo da RMN¹H, são observados um tripleto em 77 ppm atribuído ao clorofórmio deuterado utilizado como solvente, e um pico fino em 70 ppm atribuído ao carbono oximetilênico do surfactante nonil fenol etoxilado com 30 unidades de etileno glicol.

Novamente, e de modo análogo ao observado por espectroscopia no Infravermelho e de RMN¹H, os espectros de RMN¹³C dos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS são muito semelhantes, e podem ser interpretados como uma soma dos espectros dos homopolímeros. Já o polímero P(SBMA) apresentou um espectro diferente da simples soma dos espectros dos homopolímeros. A principal diferença entre o espectro de RMN¹³C da amostra P(SBMA) e as demais, consiste no alargamento das absorções dos átomos pertencentes à cadeia principal deste copolímero, bem como das absorções referentes a outros carbonos, das duas unidades, sensíveis a taticidade. Este alargamento é devido a um grande número de deslocamentos químicos muito próximos não resolvidos, que tem origem na proximidade entre diferentes unidades monoméricas. Esta proximidade é resultado da incorporação aleatória dos monômeros nas cadeias deste copolímero durante a síntese.

Assim, a informação mais importante que pode ser obtida do espectro de RMN¹³C de um copolímero estatístico consiste na determinação das sequências das unidades comonoméricas, e das estereosequências correspondentes. No espectro do polímero P(SBMA) esta informação pode ser obtida das absorções do carbono carbonílico e do carbono α -metílico das unidades de metacrilato, e do carbono aromático C1 das unidades de estireno. Entretanto, estas absorções ocorrem sempre na forma de multipletos complexos, mesmo nos homopolímeros correspondentes, o que torna sua análise muito difícil, ainda que ao nível de tríades.

O aspecto geral do espectro de RMN¹³C da amostra P(SBMA) corrobora as informações espectroscópicas anteriores, principalmente de RMN¹H, de que este seja um copolímero do tipo estatístico.

Os espectros de RMN¹³C dos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS são caracterizados pela ausência de alargamento e de sobreposição das absorções das diferentes unidades monoméricas. Desse modo, os espectros podem ser interpretados como sendo aproximadamente uma soma dos espectros dos homopolímeros, e este é o padrão característico de copolímeros bloco ou ramificados. Nesse caso, a informação mais importante que pode ser obtida dos espectros de RMN¹³C refere-se a configuração stereoquímica das sucessivas unidades monoméricas que compõe cada bloco homopolimérico.

No caso do poliestireno as absorções do carbono fenílico C1 e 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^{81,82}.

As absorções do carbono fenílico C1 correspondentes às amostras PS/PBMA e PBMA/PS são apresentadas em maior detalhe na Figura 17.

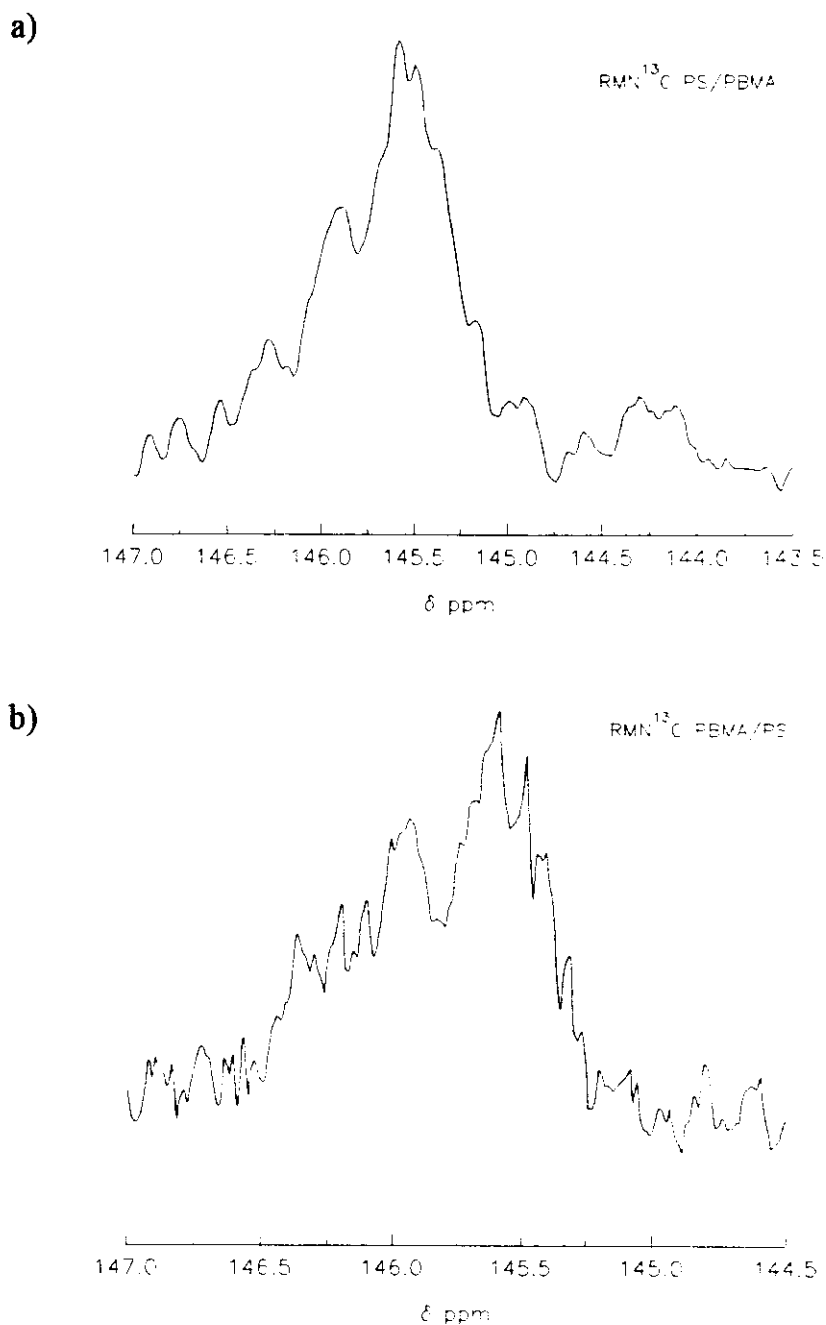


Figura 17 - Espectros de RMN ^{13}C expandidos dos polímeros: a) PS/PBMA e b) PBMA/PS, correspondentes a absorção do carbono fenílico C(1) da unidade de estireno.

A característica principal das absorções do carbono fenílico C1, nos dois polímeros, consiste nestas ocorrerem na forma de multipletos complexos, muito semelhantes, resultado de um grande número de deslocamentos químicos muito próximos não resolvidos.

Este padrão 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 configuração pântade mmmm. O poliestireno sindiotático também mostra um pico único em 145,13 ppm, correspondente a pântade rrrr ou a tríade rr⁸³.

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 héxades, 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 bloco homopolimérico de poliestireno é atático e, pela forma do multipeto correspondente às absorções do carbono fenílico C1, este apresenta uma quantidade predominante de sequências sindiotáticas⁸⁴.

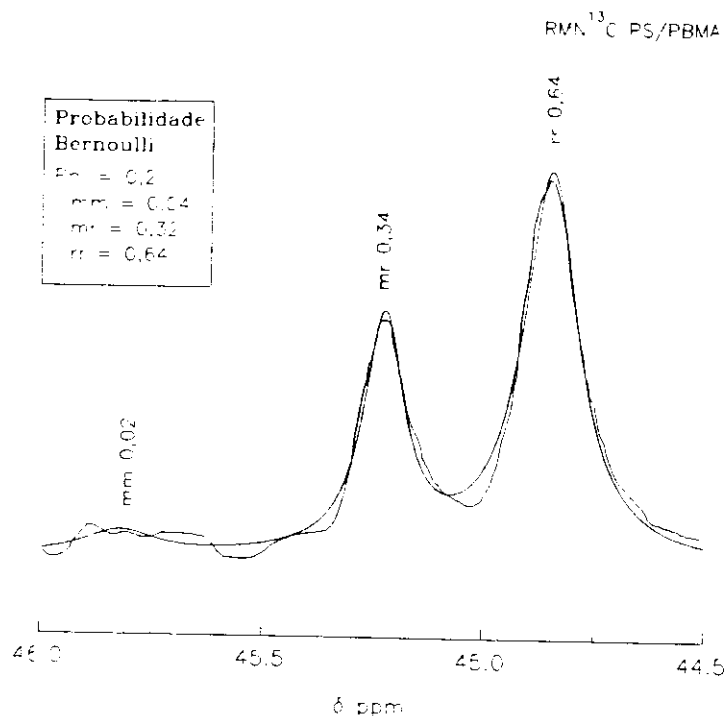
No caso do polimetacrilato de butila as absorções devidas ao carbono carbonílico, e ao carbono metilênico da cadeia principal, são sensíveis a taticidade e apresentam resolução ao nível de pântades e tétrades respectivamente. Já as absorções do carbono α -quaternário, também sensíveis a taticidade, apresentam resolução ao nível de tríades. Isto torna sua análise mais simples, uma vez que neste caso somente três combinações são distinguíveis que são: mm (isotático), mr/rm (atático) e rr (sindiotático).

As absorções do carbono α -quaternário correspondentes às amostras PS/PBMA e PBMA/PS são apresentadas na Figura 18. As atribuições das sequências configuracionais⁸⁵, e as frações das áreas integradas normalizadas de cada pico também estão apresentadas nesta figura sobre as absorções correspondentes.

O procedimento utilizado para se obter as áreas de cada um dos três picos consistiu na digitalização desta parte do espectro de RMN¹³C, e posterior deconvolução dos sinais em três funções Lorentzianas através de um processo de adequação não-linear executado pelo algoritmo de Marquardt-Levenberg⁸⁶ em um microcomputador do tipo IBM PC-AT.

As áreas relativas dos picos correspondentes a absorção do carbono α -quaternário estão diretamente relacionadas com a proporção de ocorrência das três possíveis sequências de tríades. Desse modo, estas podem conter informação sobre o mecanismo de propagação das cadeias deste bloco homopolimérico.

a)



b)

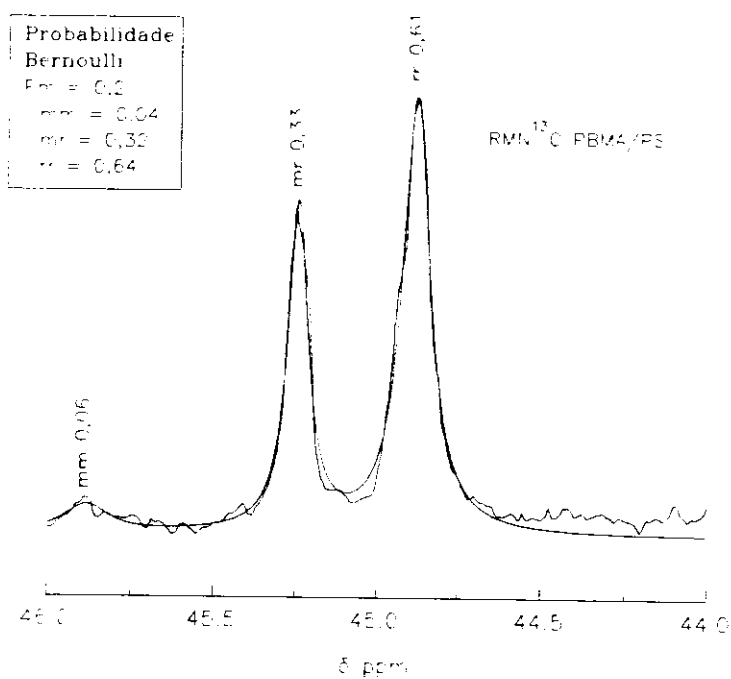


Figura 18 - Espectros de RMN ^{13}C expandidos dos polímeros: a) PS/PBMA) e b) PBMA/PS, correspondentes a absorção do carbono α -quaternário da unidade de metacrilato de butila.

Um dos modelos de estatística de polimerização utilizado com maior frequência é o modelo de Bernoulli¹. Este modelo baseia-se no fato de que a adição de uma molécula de monômero a uma cadeia polimérica em crescimento é independente de sua configuração estereoquímica. Desde que duas adições sucessivas de monômeros são requeridas para a formação de uma tríade, as probabilidades de formação das três possíveis sequências são:

$$\begin{aligned} [mm] &= P_m^2 \\ [mr] &= 2 \cdot P_m (1 - P_m) \\ [rr] &= (1 - P_m)^2 \end{aligned}$$

onde: $[mm]$, $[mr]$ e $[rr]$ correspondem as proporções das tríades isotática, atática e sindiotática, diretamente mensuráveis dos espectros de RMN; e P_m designa a probabilidade com que uma cadeia polimérica irá incorporar uma molécula de monômero na mesma configuração de sua última unidade, ou, em outras palavras, designa a probabilidade com que uma díade mm será produzida.

Um gráfico contendo a relação entre as probabilidades das diferentes tríades para valores de P_m entre 0 e 1 está apresentado na Figura 19. Neste gráfico a proporção entre as diferentes tríades encontradas nas amostras PS/PBMA e PBMA/PS também encontram-se plotadas.

Para um polímero bernoulliano as probabilidades de ocorrência das tríades rr , mr e mm , devem permanecer sobre uma linha vertical na Figura 19, correspondendo assim a um valor único de P_m . Este comportamento é satisfeito, com boa aproximação, pelas amostras PS/PBMA e PBMA/PS, excetuando-se os pontos correspondentes a tríade mm , que devem apresentar um erro relativo maior em função de sua pequena ocorrência.

Os valores teóricos esperados das probabilidades das diferentes tríades para um P_m de 0,2 também são fornecidos na Figura 18. Neste ponto, torna-se clara a validade de nossa proposição de que o bloco homopolimérico de polimetacrilato de butila presente nos diferentes látex pode ser descrito em relação a configuração de suas cadeias pela estatística bernoulliana. O valor médio de P_m que satisfaz as áreas relativas dos sinais correspondentes às diferentes tríades é de 0,2, nas duas amostras. Este valor é ligeiramente superior ao encontrado por Pham⁸⁷, de 0,17, para o PBMA produzido por polimerização radicalar.

A espectroscopia de RMN¹³C proporcionou uma análise detalhada da estrutura dos polímeros que compõe os diferentes látex. No caso do látex P(SBMA) a forma geral do espectro confirma as informações mais detalhadas obtidas por RMN¹H de que este

copolímero é constituído por cadeias nas quais os diferentes monômeros estão distribuídos estatisticamente.

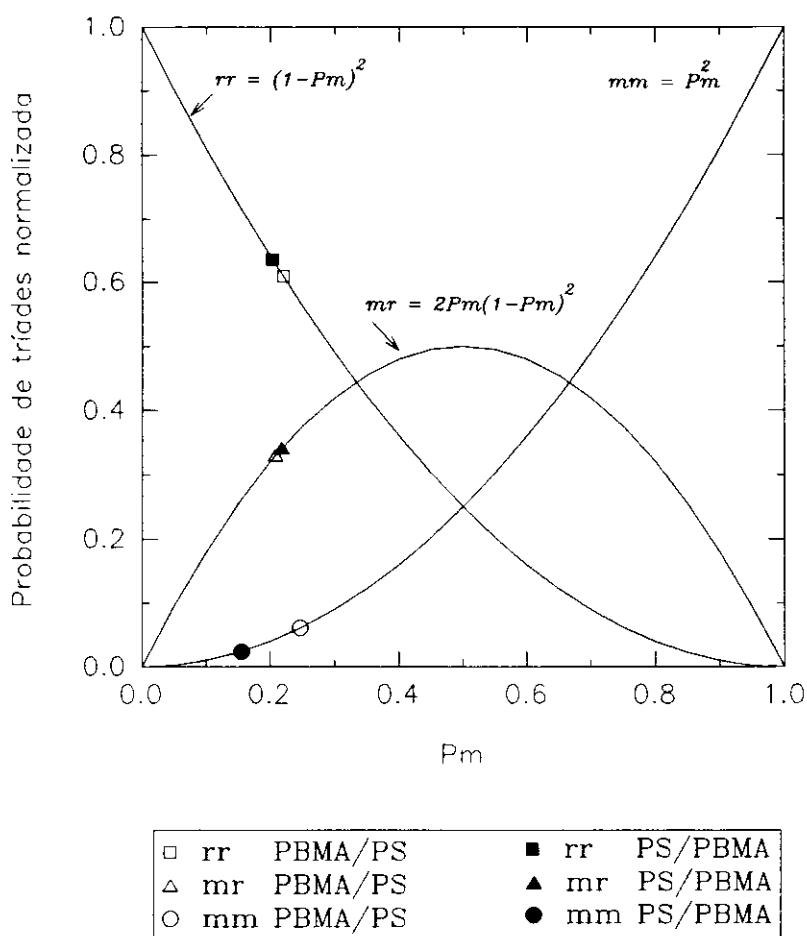


Figura 19 - Probabilidades de triades isotática [mm], atática [mr], e sindiotática [rr], em função de P_m . As linhas contínuas correspondem a expectativa teórica, e os pontos aos resultados obtidos dos espectros de RMN¹³C das amostras PS/PBMA e PBMA/PS.

A complexidade das absorções sensíveis a sequências comonoméricas não nos permitiu, neste momento, uma análise mais acurada, e complementar as informações de RMN¹H, do espectro de RMN¹³C deste copolímero.

No caso dos látex PS/PBMA e PBMA/PS os espectros de RMN¹³C nos forneceram duas importantes informações: i) o padrão dos espectros é compatível com partículas de látex formadas por blocos homopoliméricos de poliestireno e polimetacrilato de butila; ii) os dois blocos homopoliméricos apresentam uma estrutura configuracional muito semelhante nas duas amostras, sendo caracteristicamente atáticos, com predominância de sequências sindiotáticas. Esta configuração era esperada pois é característica de polímeros olefinicos quando produzidos por polimerização via reações iniciadas por radicais livres⁸⁴.

3.4 Espalhamento de raios-X

As curvas de espalhamento de raios-X das amostras dos polímeros estão apresentadas na Figura 20.

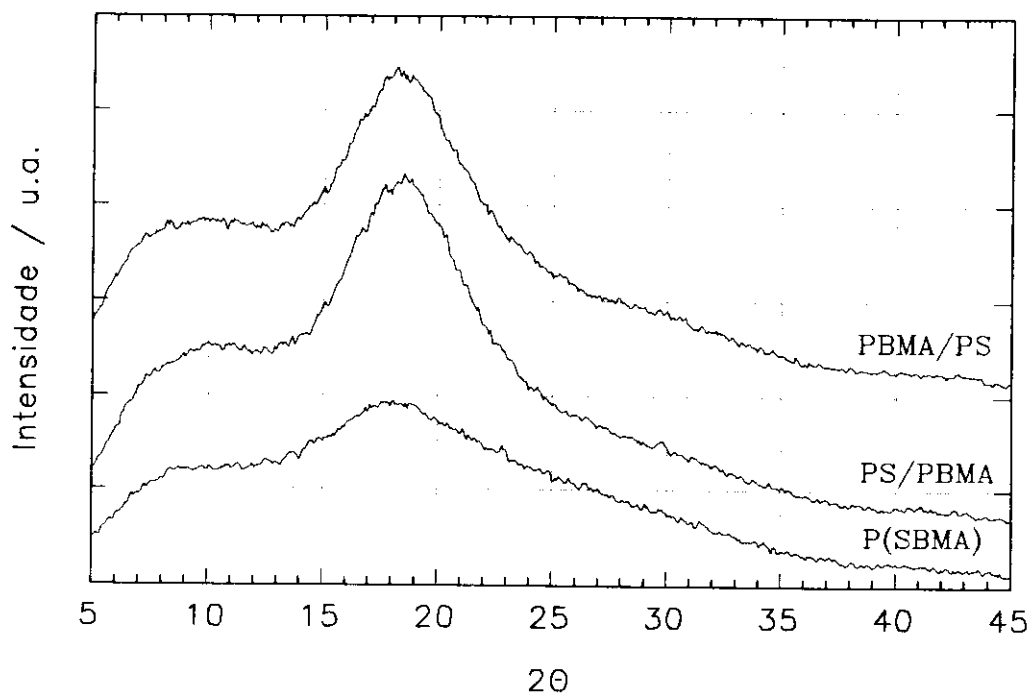


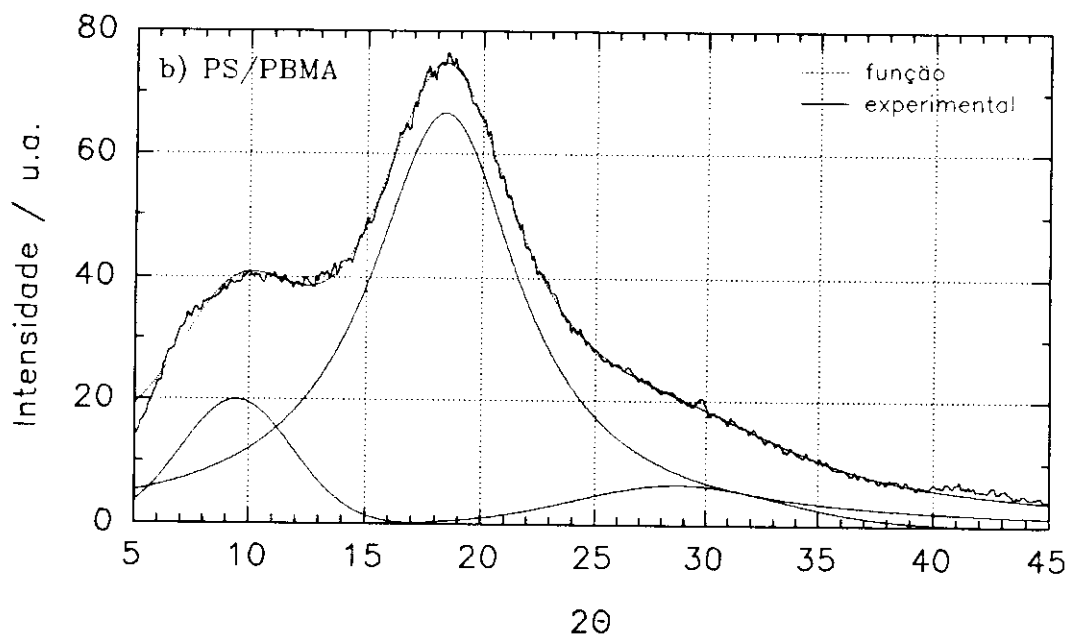
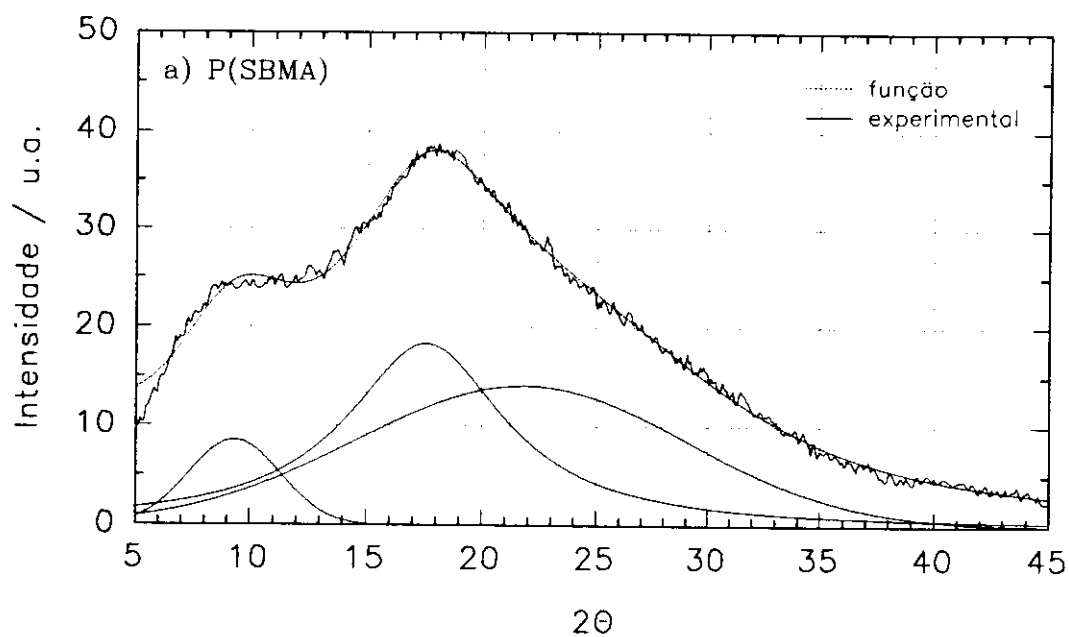
Figura 20 - Curvas de espalhamento de raios-X das amostras dos polímeros.

Nesta figura podemos perceber claramente que as amostras produzidas pela adição sequencial dos monômeros apresentam curvas com melhor resolução e são praticamente indistinguíveis entre si. Já a curva correspondente a amostra P(SBMA) apresenta menor resolução e é bastante distinguível das outras duas.

Não foram observados picos de difração, apenas halos. Este resultado condiz com uma estrutura não-cristalina para os polímeros obtidos por liofilização das amostras de látex. Entretanto, 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^{88,89}. Tal fato se reflete na ocorrência de máximos de interferência nas curvas de espalhamento dos polímeros.

O padrão de espalhamento de raios-X na região de 2θ entre 5 e 45° observado para as três amostras 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. O resultado deste procedimento, aplicado às diferentes amostras, está na Figura 21. Nesta figura estão representadas as curvas de espalhamento experimentais, a função $I(x)$ resultante do procedimento de adequação, e as funções componentes decompostas.



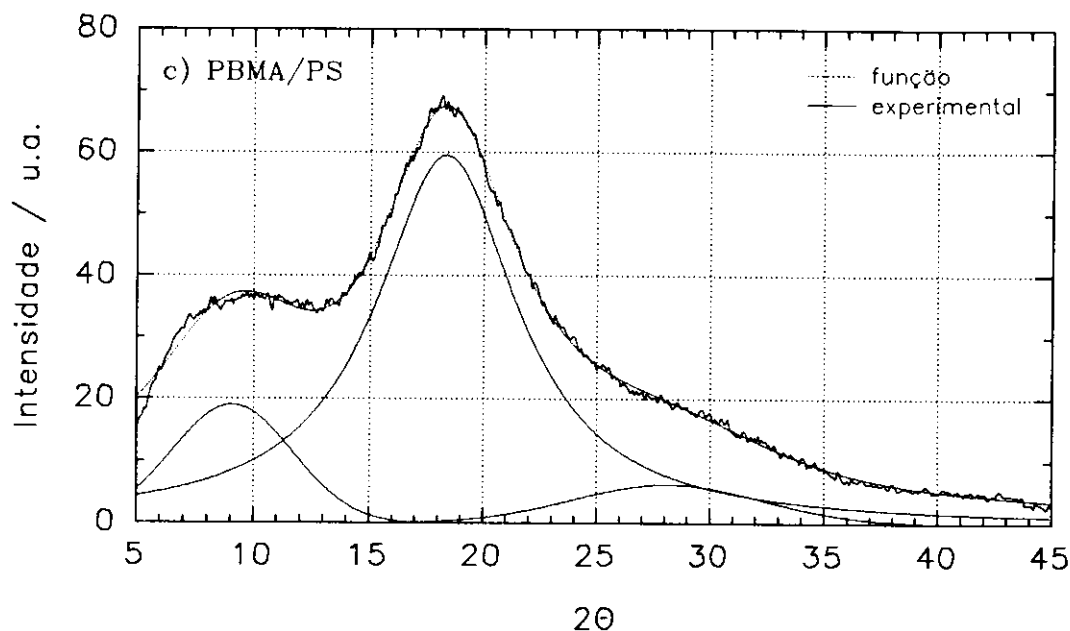


Figura 21 - Deconvoluções das curvas de espalhamento de raios-X dos polímeros: a) P(SBMA), b) PS/PBMA, e c) PBMA/PS.

O padrão de espalhamento para as amostras pôde então ser descrito pela soma de duas funções Gaussianas e uma Lorentziana:

$$I(x) = A_1 \exp \left\{ -[(x-x_1)/\sigma_1]^2 \right\} + \frac{A_2}{\{1+[(x-x_2)/\sigma_2]^2\}} + A_3 \exp \left\{ -[(x-x_3)/\sigma_3]^2 \right\} \quad (6)$$

onde os parâmetros não conhecidos A_1 , A_2 e A_3 correspondem as amplitudes dos máximos de espalhamento; x_1 , x_2 , e x_3 a posição, em 2θ , associada aos máximos; σ_1 , σ_2 e σ_3 são valores proporcionais a largura a meia altura das funções que descrevem os halos individualmente.

Os parâmetros não conhecidos foram obtidos através de regressão não-linear, utilizando-se o algoritmo de Marquardt-Levenberg⁸⁶, processada em um microcomputador IBM PC-AT.

A escolha da equação 6 para descrever as curvas de espalhamento enquanto uma combinação de duas Gaussianas e uma Lorentziana, baseia-se em ser esta combinação a

que produziu o menor somatório dos quadrados dos resíduos (diferença ponto a ponto entre a função calculada e a curva experimental).

A distinção entre o padrão de espalhamento observado para a amostra produzida pela adição simultânea dos monômeros P(SBMA), e o padrão observado para as amostras produzidas pela adição em etapas, PS/PBMA e PBMA/PS, tornou-se mais evidente após a deconvolução. Observa-se: i) a ocorrência de um primeiro halo de espalhamento, a ângulo mais baixo, cujas intensidades e posição de máximo de espalhamento em 2Θ , são praticamente iguais nos três casos (Figura 21); ii) a ocorrência de um segundo halo de espalhamento, cuja posição do máximo é praticamente igual no três casos, mas cuja intensidade é significativamente inferior no caso do polímero P(SBMA); iii) a ocorrência de um terceiro halo cuja posição do máximo, intensidade, e a largura a meia altura são bastante diferentes entre o polímero P(SBMA) e os polímeros PS/PBMA e PBMA/PS.

A correlação entre os halos observados com elementos de estrutura presentes nos polímeros é difícil, sendo especificamente escassa, senão inexistente, a literatura referente a copolímeros⁸⁸.

As atribuições que se seguem estão baseadas em trabalhos referentes a homopolímeros^{90,91}, e nas curvas de espalhamento de raios-X do poliestireno e do polimetacrilato de butila (Figura 22).

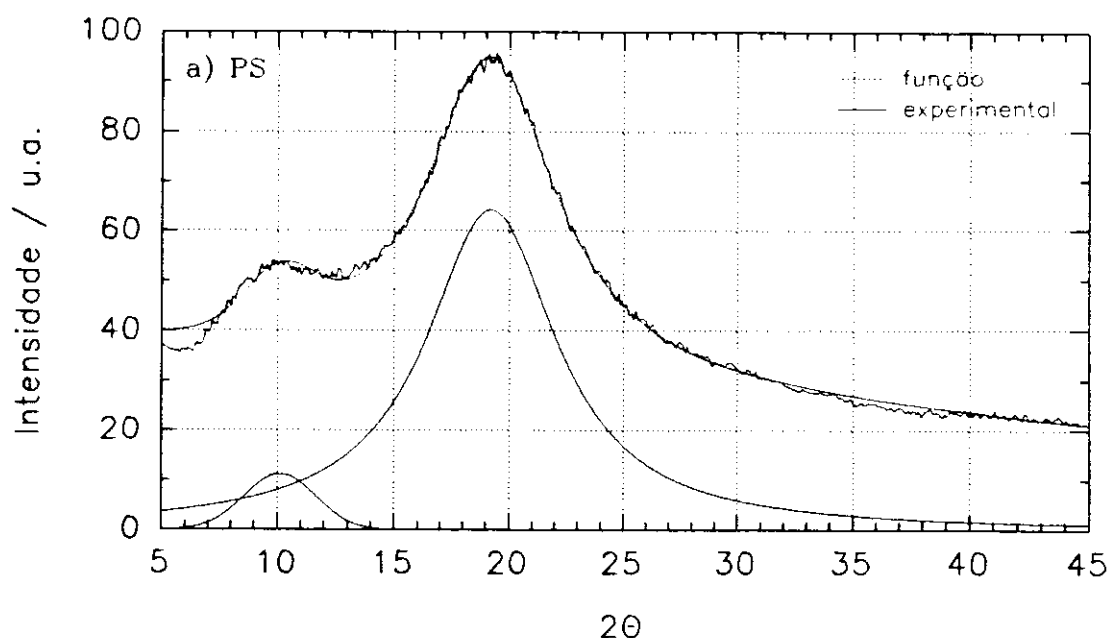


Figura 22 a) Curva de espalhamento de raios-X do poliestireno.

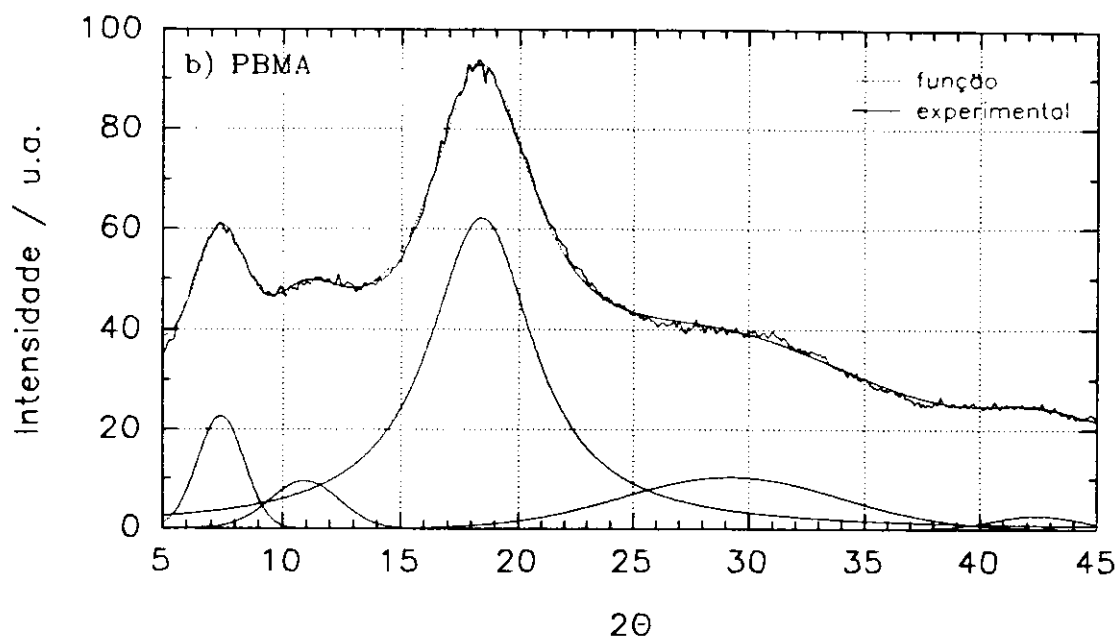


Figura 22 b) Curva de espalhamento de raios-X do polimetacrilato de butila.

O primeiro halo 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.

O segundo e terceiro halo são atribuídos a distância média entre os grupos laterais substituintes; fenila no caso do poliestireno, e butoxi carbonila no caso do metacrilato.

O ângulo correspondente aos máximos de intensidade de espalhamento dos três 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 equação⁹²:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \cdot \frac{\lambda}{\text{Sen } \Theta} \quad (7)$$

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 Bragg⁹³. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Distância média entre as cadeias dos polímeros, e entre os grupos substituintes, e suas respectivas distribuições, em angstroms.

Amostra	$\langle R \rangle$ cadeias (Å)	HW (Å)	$\langle R \rangle$ subst. 2º halo (Å)	HW (Å)	$\langle R \rangle$ subst. 3º halo (Å)	HW (Å)
P(SBMA)	11,9	5,1	6,3	2,5	5,1	3,7
PS/PBMA	11,7	6,2	6,0	2,1	3,9	1,2
PBMA/PS	12,2	7,3	6,1	2,1	4,0	1,1

A distância média de separação entre as cadeias poliméricas encontrada nas três amostras é muito próxima. O mesmo ocorre com a sua distribuição em torno do valor médio, expresso por HW (Tabela 9).

Pode-se concluir que o grau de empacotamento das cadeias poliméricas, nas três amostras, é independente do modo como as unidades monoméricas estão distribuídas ao longo das cadeias.

A distância média de separação entre os grupos laterais substituintes correspondentes ao segundo halo também é muito próxima, nas três amostras, o mesmo ocorrendo com HW.

Uma observação importante referente ao segundo halo consiste na diminuição da intensidade máxima de espalhamento correspondente a este halo no polímero P(SBMA) comparativamente aos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS, em mais de 70% (Figura 21).

Os homopolímeros correspondentes, poliestireno e polimetacrilato de butila, possuem grupos laterais substituintes nos quais a distância média de separação contribui para o espalhamento de raios-x nesta posição (Figura 22).

A diminuição na intensidade máxima de espalhamento observada na amostra P(SBMA) pode ser explicada pelo desaparecimento dos elementos de estrutura intramoleculares responsáveis pelo espalhamento nesta posição, devido a distribuição aleatória dos monômeros nas cadeias deste copolímero.

A distância média de separação entre os grupos substituintes correspondentes ao terceiro halo é igual nos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS, o mesmo ocorrendo com HW. Já o polímero P(SBMA) apresentou uma distância média maior, e uma distribuição de

distância, HW, proporcionalmente muito superior em relação ao encontrado nos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS (Figura 21 e Tabela 9).

O espalhamento de raios-x correspondente a este terceiro halo é devido majoritariamente a contribuição do grupo lateral de metacrilato de butila (Figuras 21 e 22). Nos polímeros PS/PBMA e PBMA/PS o espalhamento verificado nesta posição é devido aos blocos homopoliméricos de PBMA. Já no polímero P(SBMA) o deslocamento da posição do máximo de espalhamento, e o alargamento deste halo, também devem-se a distribuição aleatória dos monômeros nas cadeias deste copolímero. Esta distribuição provoca o aumento das distâncias entre os grupos substituintes devido ao intercalamento com outro monômero, e também pode provocar o surgimento de novos elementos intramoleculares que possivelmente devem contribuir para o espalhamento nesta posição. Do mesmo modo, o alargamento do halo pode ser explicado devido a grande diversidade de sítios formados pela distribuição aleatória dos monômeros.

Foram realizadas ainda reconstituições das curvas de espalhamento de raios-x dos copolímeros. O procedimento utilizado consistiu na combinação linear das curvas de espalhamento dos homopolímeros correspondentes através da seguinte relação:

$$I(\text{copol.}) = a I(\text{PS}) + b I(\text{PBMA}) \quad (8)$$

onde: $I(\text{copol.})$ = função resultante da combinação linear das curvas de espalhamento dos homopolímeros que melhor se adequa à reconstituição da curva de espalhamento do copolímero; $I(\text{PS})$ e $I(\text{PBMA})$ são, respectivamente, as curvas de espalhamento dos homopolímeros PS e PBMA; e a e b são coeficientes que representam a contribuição de cada homopolímero à função $I(\text{copol.})$. Os coeficientes a e b foram obtidos por processo iterativo.

O resultado deste procedimento pode ser visto na Figura 23.

Para concluir, o padrão de espalhamento de raios-x a alto ângulo obtido para os polímeros PS/PBMA e PBMA/PS (não apresentado), pode ser descrito, com boa aproximação, como uma combinação linear das curvas de espalhamento dos homopolímeros correspondentes. Neste caso, somente foram observados desvios a ângulos menores, o que pode ser justificado se considerarmos que a Θ maiores estão associadas distâncias que são fixadas por ligações químicas, o que não ocorre a Θ menores, que depende fundamentalmente de distâncias intermoleculares.

Este mesmo modelo não se mostrou adequado à descrição do padrão de espalhamento do copolímero P(SBMA).

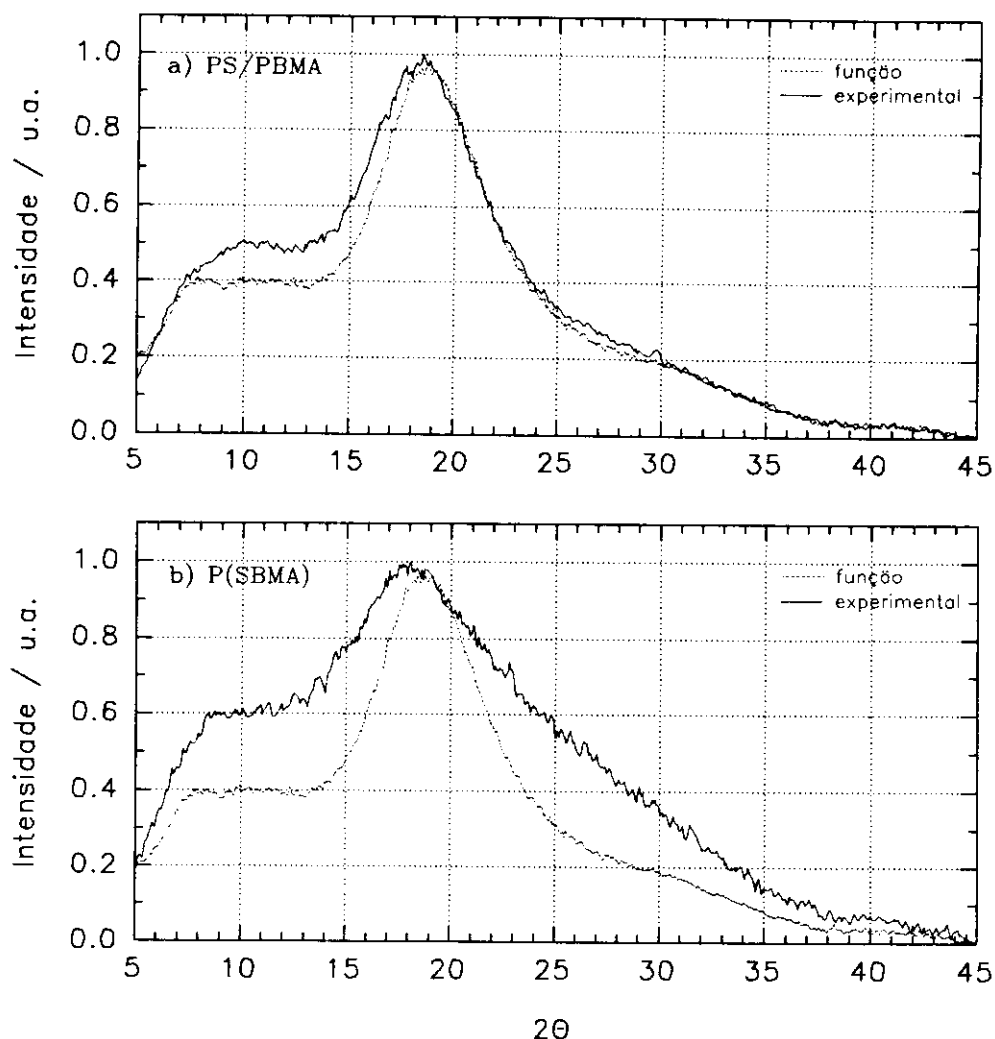


Figura 23 - Curva de espalhamento de raios-X para os polímeros a) PS/PBMA e b) P(SBMA), e as curvas resultantes da combinação linear dos difratogramas dos homopolímeros, com coeficientes a e b de 0,59 e 0,41 para PS/PBMA, e 0,62 e 0,38 para P(SBMA).

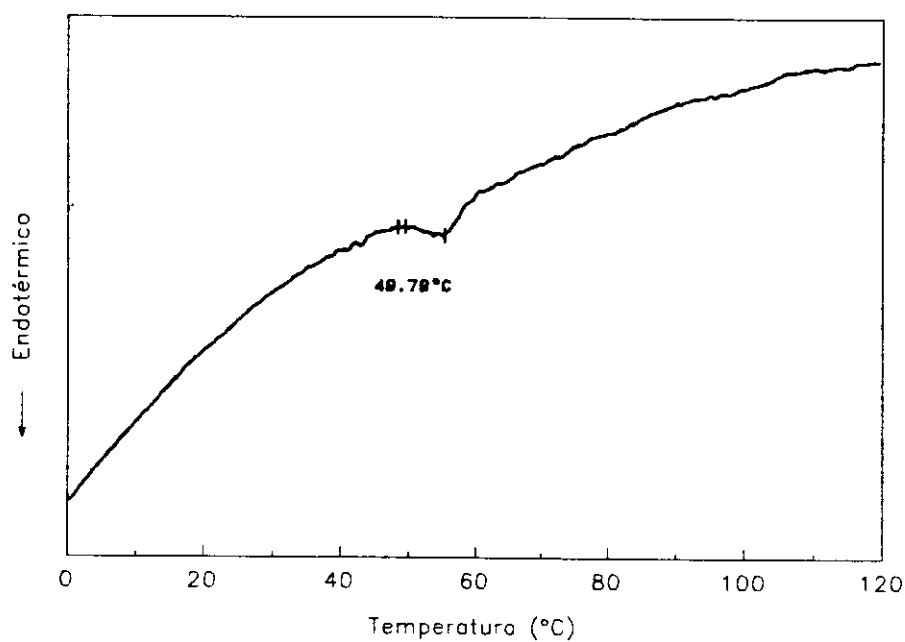
O modelo de combinação linear adequa-se bem a copolímeros do tipo bloco, uma vez que suas cadeias poliméricas são constituídas pela soma de grandes blocos homopoliméricos. Já copolímeros do tipo estatístico são constituídos por cadeias poliméricas bastante diferentes das cadeias homopoliméricas. Isto justifica o grande desvio observado em relação ao modelo de combinação linear.

Os resultados de espalhamento de raios-x corroboram as evidências proporcionadas pela espectroscopia no infravermelho, e de ressonância magnética nuclear, de que as partículas dos látex PS/PBMA e PBMA/PS podem ser formadas por domínios acentuados dos homopolímeros PS e PBMA; enquanto que as partículas do látex P(SBMA) são formadas por copolímeros do tipo estatístico.

3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC das amostras P(SBMA) e PS/PBMA estão apresentadas na Figura 24.

a)



b)

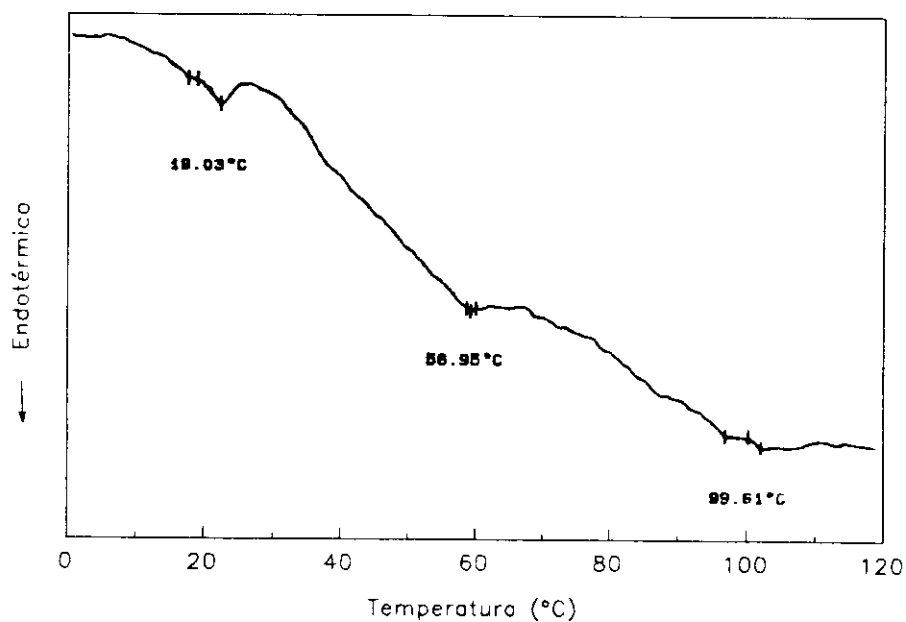


Figura 24 - Curvas de DSC dos polímeros: a) P(SBMA) e b) PS/PBMA.

A curva de DSC referente à amostra P(SBMA) apresentou uma única temperatura de transição vítrea, T_g , em 49,8°C. Esta temperatura situa-se entre as T_g dos homopolímeros atáticos correspondentes, que é de 20°C para o polimetacrilato de butila, e 100°C para o poliestireno⁹⁴.

A ocorrência de uma única T_g para esta amostra concorda com a nossa conclusão de que este seja um copolímero do tipo estatístico.

A temperatura de transição vítrea de copolímeros estatísticos pode ser prevista, em muitos casos, por relações aditivas simples. As duas relações mais utilizadas, a de Fox (9) e a de Gibbs-DiMarzio (10), são funções da composição do copolímero, e da temperatura de transição vítrea dos homopolímeros correspondentes.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{g_a}} + \frac{W_b}{T_{g_b}} \quad (9)$$

$$T_g = N_a \cdot T_{g_a} + N_b \cdot T_{g_b} \quad (10)$$

onde: T_g é a temperatura de transição vítrea do copolímero em Kelvin; N_a , N_b e W_a , W_b são as frações molar e de massa das diferentes unidades monoméricas; e T_{g_a} e T_{g_b} são as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros correspondentes em graus Kelvin.

As equações de Fox e Gibbs-DiMarzio admitem que o grau de liberdade de rotação de ligações químicas, e o volume livre com que uma dada unidade monomérica contribui em um copolímero são os mesmos com que esta unidade contribuiria na formação do homopolímero.

É possível então comparar a temperatura de transição vítrea do copolímero P(SBMA) com o valor estimado pelas equações de Fox e Gibbs-DiMarzio. Isto é feito utilizando-se os valores da composição monomérica deste copolímero que estão apresentados na Tabela 6, e as T_g dos homopolímeros correspondentes.

A T_g estimada pela equação de Fox é de 315,6 K ou 42,6°C, já a T_g estimada pela equação de Gibbs-DiMarzio é de 325,5 K ou 52,5°C.

Desvios negativos de T_g previstos pela equação de Fox, em relação ao observado experimentalmente, são verificados com frequência em copolímeros formados por monômeros vinílicos α -dissubstituídos ($-\text{CH}_2\text{-CXY}$) e α -monossustituídos ($-\text{CH}_2\text{-CHY}$)⁹⁵.

Este fato é atribuído a grande dependência entre T_g e as diversas sequências configuracionais presentes nestes sistemas, que podem apresentar, cada qual, valores diferentes de T_g .

A equação de Gibbs-DiMarzio proporcionou uma aproximação melhor, e uma diferença de apenas 2,7°C em relação ao valor obtido experimentalmente; ainda que esta equação também não considere a dependência entre T_g e as diversas sequências configuracionais presentes neste copolímero, tal como demonstrado pela espectroscopia de RMN.

A amostra PS/PBMA apresentou três temperaturas de transição vítrea. Duas dessas transições ocorreram a aproximadamente 20 e 100°C, valores correspondentes as T_g dos homopolímeros. Foi observado ainda uma outra T_g na temperatura de cerca de 60°C. Esta transição pode ser atribuída a ocorrência de uma camada intersticial entre os blocos homopoliméricos neste látex, e/ou pela ocorrência de uma certa quantidade de copolímero estatístico. Látex copoliméricos do tipo "*core-shell*" podem apresentar camadas intersticiais de até 7 nm de espessura, e cuja T_g difere da T_g dos homopolímeros^{96,97}.

A ocorrência de duas T_g nas temperaturas correspondentes as T_g dos homopolímeros corrobora nossas observações anteriores de que o látex PS/PBMA é formado por domínios de poliestireno e polimetacrilato de butila.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias dos látex estão apresentadas na Figura 25. As partículas individuais são esféricas, mas deformam-se nos agregados, o que indica que têm T_g baixo, ou que pelo menos um dos componentes que elas contêm tem T_g baixo. Isto foi confirmado por DSC.

A Figura 25d mostra o látex PS/PBMA corado com tetróxido de rutênio. A morfologia predominante é do tipo *core-and-shell*, sendo que os domínios de poliestireno (centro mais escuro das partículas) formam os "caroços". Esta micrografia confirma os resultados apresentados anteriormente de que as partículas deste látex são copoliméricas e formadas por grandes blocos homopoliméricos estruturados. A morfologia obtida nesta preparação é bastante interessante, porque ela é um dos requisitos para a obtenção de elastômeros termoplásticos, por polimerização em emulsão⁹⁸.

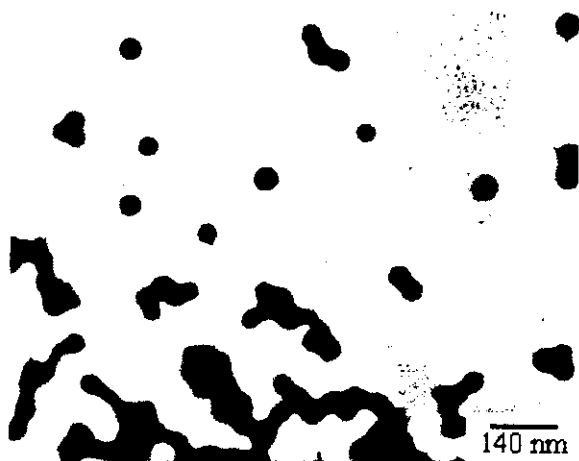


Figura 25 a) - Micrografia eletrônica de transmissão do látex P(SBMA).



Figura 25 b) - Micrografia eletrônica de transmissão do látex PS/PBMA.

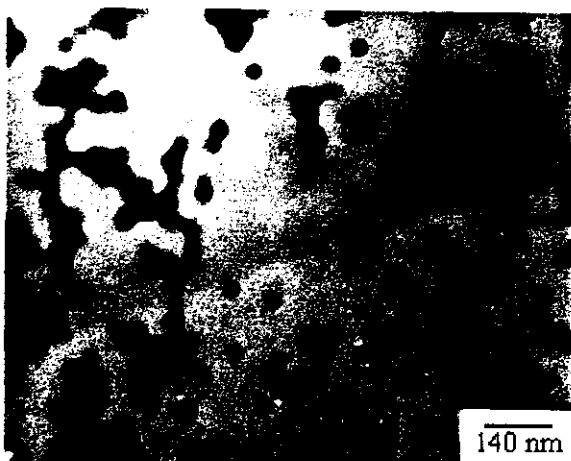


Figura 25 c) - Micrografia eletrônica de transmissão do látex PBMA/PS.

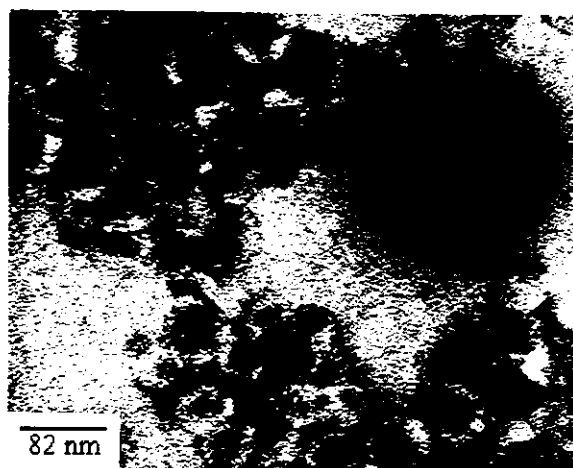


Figura 25 d) - Micrografia eletrônica de transmissão do látex PS/PBMA corado com RuO_4 .

3.7 Mobilidade eletroforética

Os valores dos potenciais elétricos da superfície das partículas de látex, expressos em potenciais zeta (ζ) estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Potencias Zeta das amostras de látex.

Amostra	Potencial Zeta (mV)			
	0,01 M KCl		0,001 M KCl	
	ζ	SD ^a	ζ	SD
P(SBMA)	-55	46	-61	27
PS/PBMA	-53	38	-52	32
PBMA/PS	-58	36	-49	27

a = desvio padrão

Os valores médios dos potenciais ζ são todos negativos, e o desvio padrão de ζ das partículas é muito elevado, o que evidencia a grande heterogeneidade de carga que estas apresentam. O fator determinante da carga elétrica superficial das partículas de látex parece ser a natureza e concentração do iniciador empregado, tal como constatado por Brouwer⁹⁹, bem como a presença de comonômeros capazes de produzir espécies carregadas através da ionização de átomos pertencentes a grupos característicos (ácidos, aminas, amidas...).

O tamanho médio das partículas de látex não tem influência sobre este resultado pois, como apresentado na Tabela 3, situam-se muito próximos.

3.8 Centrifugação em gradiente de densidade

Os perfis densitométricos obtidos por centrifugação zonal em gradientes de densidade das amostras de látex, no equilíbrio isopícnico, estão apresentados na Figura 26. Estes perfis revelam a existência de heterogeneidade de densidade das partículas de látex. Os látex P(SBMA) e PS/PBMA mostram as bandas isopícnicas mais estreitas, cobrindo densidades de $\rho = 1,061 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. O látex PBMA/PS foi resolvido em duas bandas, cujas densidades nos pontos máximos são $\rho = 1,070$ e $\rho = 1,059 \text{ g/cm}^3$.

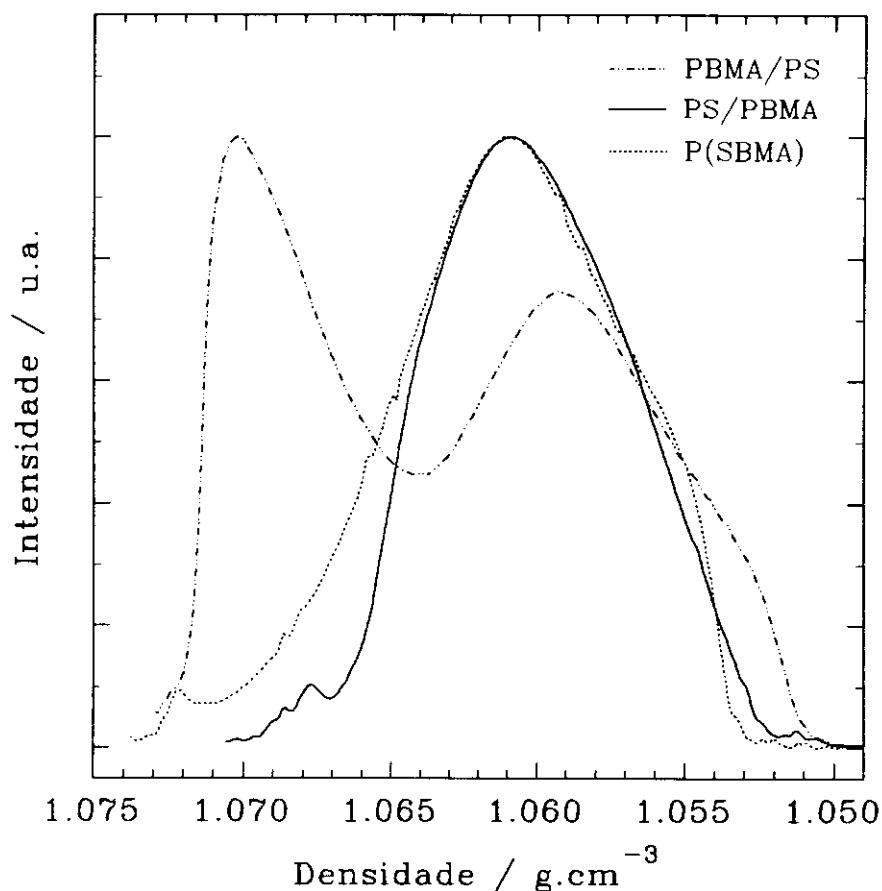


Figura 26 - Densitogramas de espalhamento de luz dos látex na condição isopícnica.

Das bandas de látex em equilíbrio isopícnico foram colhidas duas frações, uma superior de menor densidade (fs), e outra inferior de maior densidade (fi). Estas frações foram submetidas a análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear, e no infravermelho, com o intuito de serem obtidas informações sobre as partículas separadas isopícnicamente.

Os espectros de RMN ^1H das frações dos látex são apresentados na Figura 27.

Não foram observadas diferenças qualitativas entre os espectros de RMN ^1H das frações superior e inferior dos látex P(SBMA) e PS/PBMA. Já no látex PBMA/PS foram encontradas diferenças referentes aos sinais em torno de 1,8 e 1,3 ppm, que correspondem aos prótons das diferentes unidades monoméricas pertencentes a cadeia principal do polímero ($\beta\text{-CH}_2$ (BMA) e $\alpha\text{-CH}$ e $\beta\text{-CH}_2$ (S)). Entretanto, neste momento, não podemos precisar sua origem, que parece não ser devida a diferentes sequências configuracionais já que os espectros de RMN ^{13}C das frações (não apresentado) não exibiram diferenças nas absorções dos átomos de carbono sensíveis a taticidade.

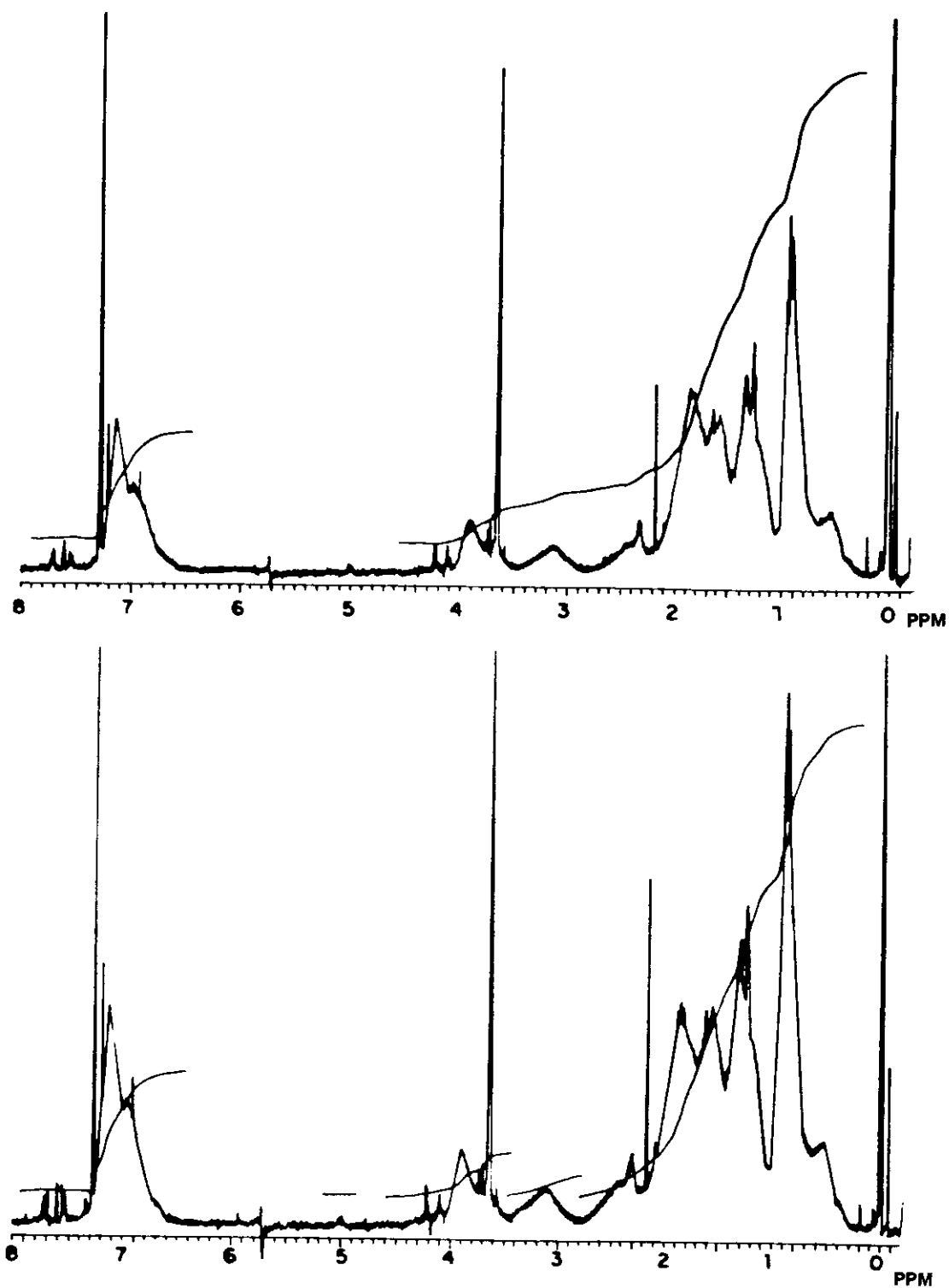


Figura - 27 a) Espectros de RMN ^1H das frações superior e inferior do látex P(SBMA)

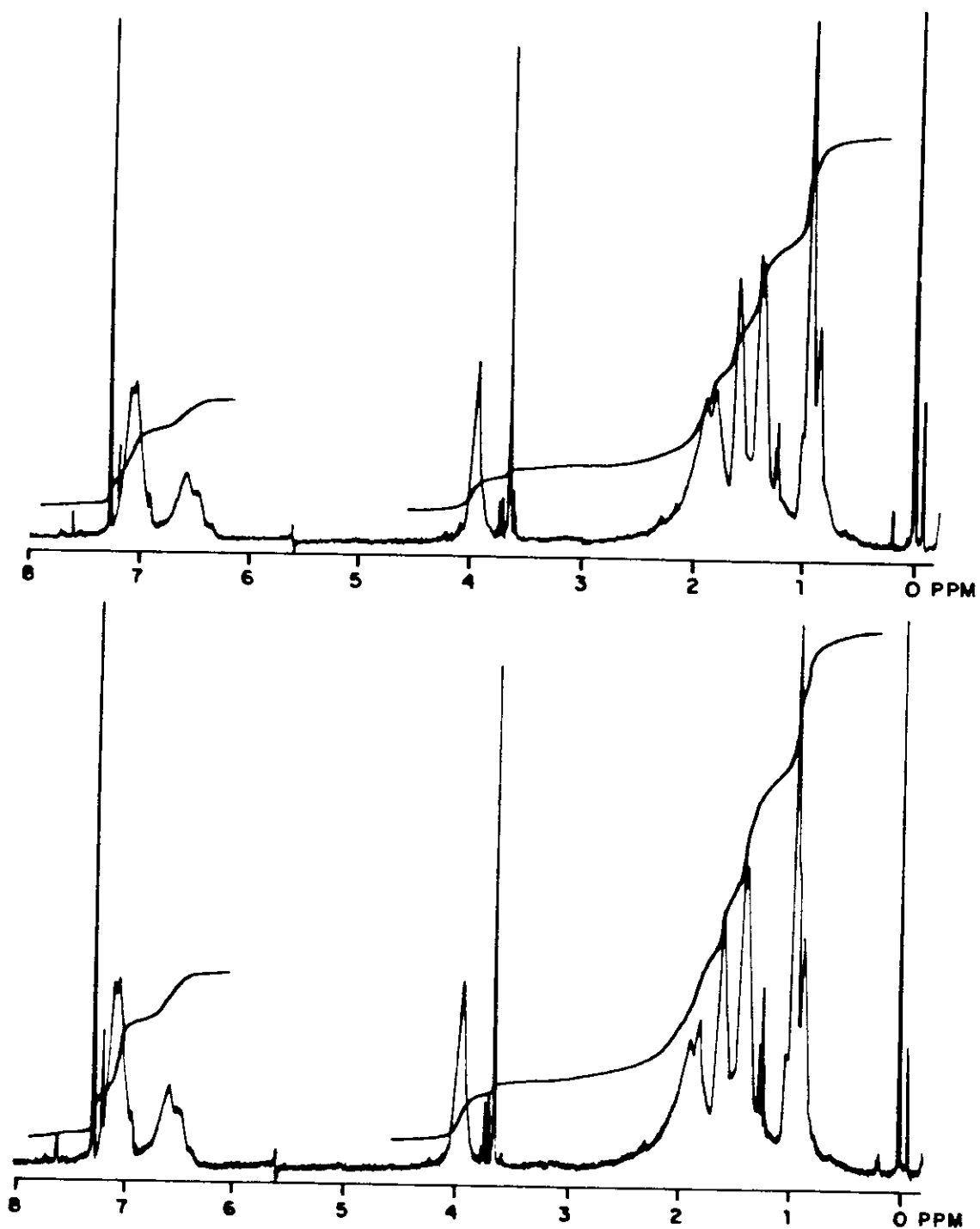


Figura - 27 b) Espectros de RMN ^1H das frações superior e inferior do látex PS/PBMA.

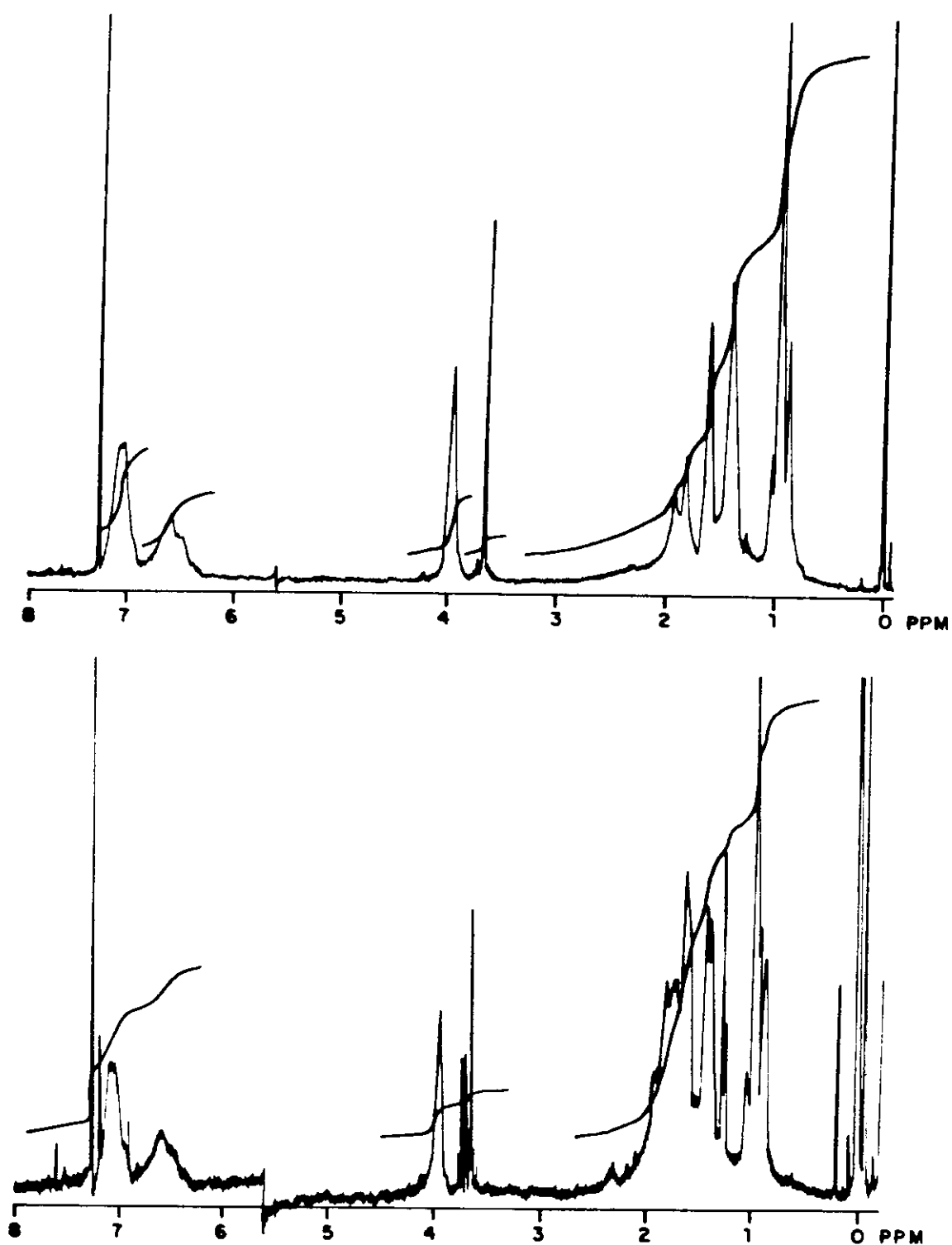


Figura - 27 c) Espectros de RMN ^1H das frações superior e inferior do látex PBMA/PS.

Pode-se calcular destes espectros dados sobre a composição química das frações de látex. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição (%) das frações dos látex estireno-metacrilato.

Amostra	S (% mol)		BMA (% mol)	
	f.sup.	f.inf.	f.sup.	f.inf.
P(SBMA)	37,8	39,6	62,2	60,4
PS/PBMA	41,7	45,4	58,3	54,6
PBMA/PS	44,1	40,6	55,9	59,4

A análise dos resultados apresentados na Tabela 11 revela o seguinte: o látex produzido por adição simultânea dos monômeros P(SBMA), apresentou uma composição porcentual em estireno muito semelhante nas frações analisadas. Os látex produzidos por adição sequencial dos monômeros, PS/PBMA e PBMA/PS, apresentaram composição porcentual em estireno diferentes nas frações superior e inferior. Essa diferença entre as proporções de estireno é de aproximadamente 9% nas duas amostras. Observa-se ainda, que há mais estireno na fração inferior do látex PS/PBMA do que na fração superior. Porém, a fração inferior do látex PBMA/PS apresenta menos estireno que a superior. Conclui-se que não há, para esses látex, uma relação direta entre a composição química e a densidade das frações.

Das mesmas frações foram obtidos espectros no infravermelho. Estes estão apresentados na Figura 28.

Não foram observadas diferenças qualitativas entre os espectros infravermelhos das frações superior e inferior dos três látex.

A partir destes espectros foram calculadas as razões entre a área da banda de absorção em torno de 1730 cm^{-1} , devida ao estiramento de ligações C=O das unidades de metacrilato de butila, 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 nos fornece uma informação sobre a composição relativa das diferentes unidades monoméricas presentes nas frações analisadas. Os resultados obtidos por este procedimento estão apresentados na Tabela 12.

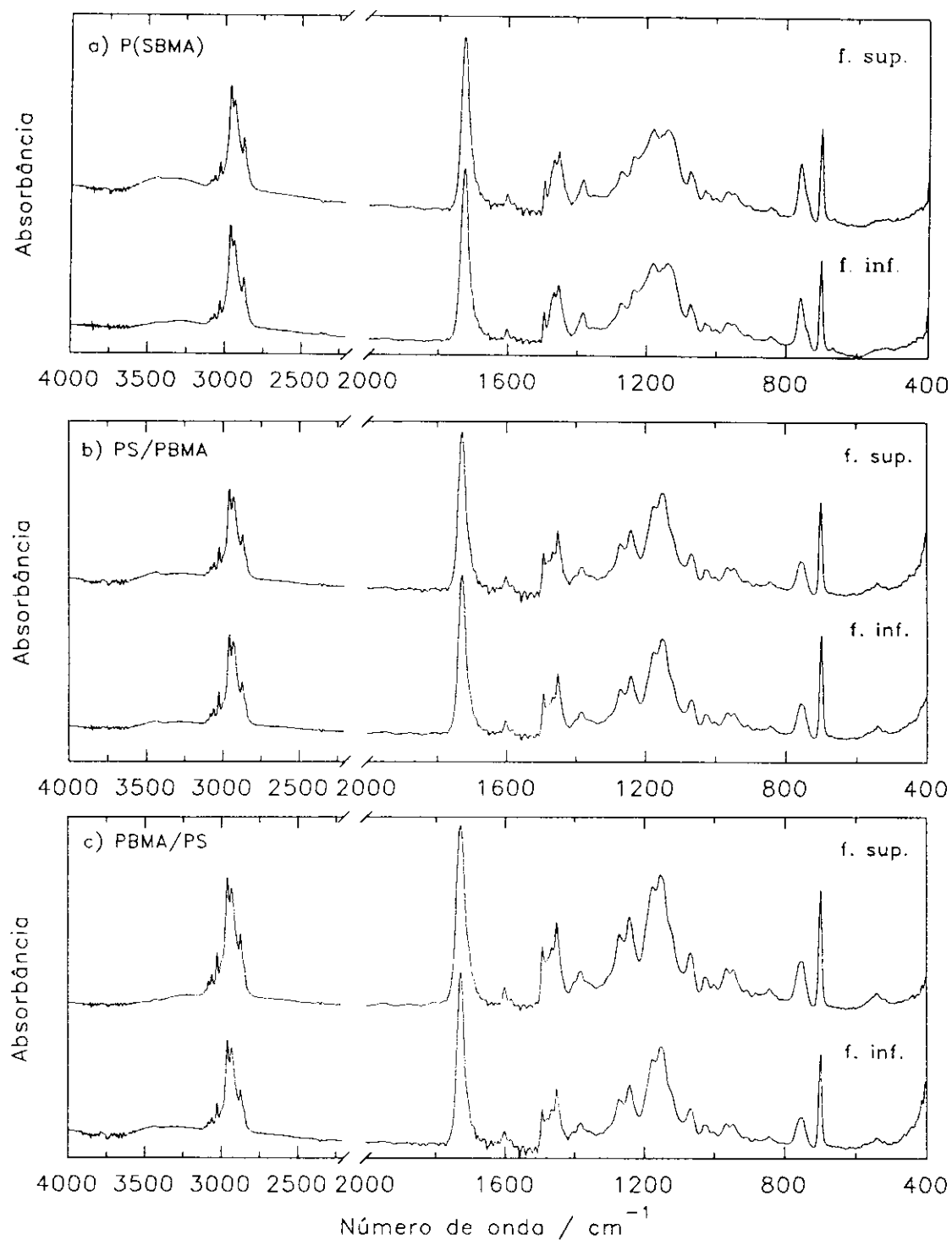


Figura 28 - Espectros infravermelhos das frações superior e inferior dos látex:
a) P(SBMA), b) PS/PBMA, e c) PBMA/PS.

Tabela 12 - Razões entre as absorvâncias integradas no infravermelho a 1730 e 700 cm^{-1} para as frações superior e inferior dos diferentes látex.

Amostra	Razão A_{1730}/A_{700}	
	fração superior	fração inferior
P(SBMA)	5,80	5,76
PS/PBMA	4,58	4,03
PBMA/PS	4,31	4,83

Os resultados obtidos da espectroscopia no infravermelho concordam com aqueles obtidos pela análise dos espectros de RMN, corroborando assim as conclusões mencionadas anteriormente.

A ausência de correlação entre a densidade e a composição química das partículas de látex, nos três casos, é um resultado inesperado.

A banda no equilíbrio isopícnico do látex P(SBMA) cobre uma variação de densidade de aproximadamente 0,0024 g/cm^3 (Figura 26). Entretanto, as frações superior e inferior analisadas apresentam uma composição química muito próxima, o que parece não justificar inteiramente a distribuição de densidade verificada para as partículas deste látex.

O látex PS/PBMA apresentou a banda isopícnica mais estreita, cobrindo uma faixa de densidade de aproximadamente 0,02 g/cm^3 . A distribuição de densidade mais homogênea observada para este látex não encontrou, porém, relação com a distribuição de composição química, já que as frações analisadas apresentaram uma variação significativa da proporção estireno/metacrilato, sendo as partículas de maior densidade mais ricas em estireno.

O látex PBMA/PS apresentou o perfil de densidade mais heterogêneo, formado por dois picos largos resolvidos. Isto significa que esta amostra contém dois tipos de partículas com densidades distintas. A análise das frações revelou que a diferença de composição química entre estas é da mesma ordem de grandeza da que foi observada no látex PS/PBMA, porém com uma grande diferença, as partículas mais densas, neste caso, são mais ricas no monômero metacrílico.

Com base no exposto acima, fica evidente que não há, nos três casos, uma relação direta entre a distribuição de densidade e a heterogeneidade de composição química para estes látex.

Este resultado contradiz a proposição de Lange¹⁰⁰, em um dos poucos trabalhos já publicados sobre a caracterização de látex através de técnicas de centrifugação. Neste trabalho é proposto um método rápido de separação de partículas de látex em gradientes de

densidade, formados exclusivamente por difusão através de ultracentrifugação. Segundo o autor, a obtenção da distribuição de densidades é suficiente para a determinação da distribuição de composição química ou heterogeneidade das partículas de látex. Esta conclusão neste caso é prejudicada pela impossibilidade de se analisar a composição química das partículas separadas, já que a simples interrupção do experimento, e manuseio da cela de ultracentrifugação são suficientes para a destruição do gradiente e consequentemente da banda formada. Esta limitação aplica-se basicamente à determinação da heterogeneidade de composição química de copolímeros, cujas variações de densidade são pequenas e fortemente influenciadas por variáveis do processo de síntese. Entretanto, a separação de misturas de látex homopoliméricos com densidades previamente conhecidas e bastante diferentes, foram realizadas de modo muito eficiente no trabalho de Lange.

O método de centrifugação em baixa velocidade (2.000 a 6.000 rpm) que nós utilizamos em nossos experimentos, se apresenta por um lado a desvantagem de longos tempos de centrifugação para que o equilíbrio seja alcançado, por outro permite facilmente o fracionamento das partículas separadas, e a possibilidade inigualável de submetê-las a análises posteriores, enquanto dispersão, e do polímero obtido por coagulação das partículas. As técnicas de centrifugação em alta velocidade (18.000 a 25.000 rpm), e ultracentrifugação (40.000 a 80.000 rpm) proporcionam tempos bastante inferiores para que o equilíbrio seja atingido, mas não permitem que as partículas separadas sejam analisadas posteriormente, o que além de ser uma grande limitação para o entendimento do sistema, pode induzir a conclusões equivocadas se baseadas exclusivamente no perfil de distribuição de densidades.

Para explicar a distribuição de densidade das partículas nas três amostras de látex, é importante ressaltar, de início, que a densidade de flutuação efetiva de qualquer partícula é uma função da densidade real (determinada por seu volume parcial específico) e seu grau de solvatação no meio que constitui o gradiente. Sendo assim, além da composição química outros fatores estruturais relacionados com o sólido polimérico particulado, e a natureza de sua superfície determinarão a densidade efetiva da partícula, e consequentemente a posição de equilíbrio no gradiente.

Os fatores estruturais reconhecidamente mais importantes são: a composição química, configuração e conformação das cadeias do polímero.

A presença de resíduos de monômero não polimerizado e de moléculas do iniciador presentes no interior das partículas de látex também podem levar a mudanças de densidade.

Em relação à superfície, à presença e natureza de grupos localizados na interface polímero/líquido determinarão o grau de solvatação das partículas. Estes grupos superficiais são provenientes do iniciador utilizado (por exemplo, o ácido forte OSO_3^- do persulfato), da adição de comonômeros funcionais (p.ex.: ácido acrílico) e também devidos à adsorção de tensoativos.

Foi verificado que a composição química isoladamente não pode responder pela heterogeneidade de densidade das partículas. Também a configuração e conformação das cadeias do polímero não parecem ser responsáveis por esta heterogeneidade, já que não foram encontradas evidências nos espectros de RMN¹H e ¹³C (este último não apresentado) e no infravermelho de que as frações difiram com relação a estes parâmetros.

Resta-nos então considerar dois fatores de heterogeneidade: primeiro, que a possível distribuição heterogênea de grupos e moléculas na superfície das partículas conduziriam a uma solvatação diferencial destas, e conseqüentemente a uma diferenciação em densidade, o que justificaria os perfis observados. Um outro fator importante que também pode contribuir para modificações diferenciadas na densidade das partículas é a presença de resíduos de monômeros dissolvidos em seu interior. A perda de monômero por volatilização leva a alterações morfológicas nas partículas¹⁰¹ e tem, portanto, efeito análogo.

No momento, os resultados que possuímos não nos permite fazer uma opção preferencial e única quer pelo modelo de solvatação, ou pelos efeitos causados por resíduos de monômero não polimerizado, para justificar a heterogeneidade de densidade das partículas de látex.

A técnica de centrifugação em gradiente de densidade é, atualmente, a única que permite o fracionamento analítico e preparativo de látex poliméricos, com alta resolução. Ela fornece duas "impressões digitais" de um látex: uma é representada pelos perfis de velocidade de sedimentação, que por sua vez são dependentes da densidade, raio e da forma das partículas. A outra é representada pelo perfil de distribuição no equilíbrio isopícnico, que depende só da densidade. Por isto, esta técnica tem para látex a mesma importância que as cromatografias líquidas de permeação em gel e de adsorção têm para com macromoléculas em solução.

A centrifugação em gradientes de densidade tem um vasto arcabouço teórico, estabelecido e verificado experimentalmente nos últimos cinquenta anos principalmente por pesquisadores das áreas de Biofísica e Físico-Química Biológica. Por isto, a análise de resultados pode ser feita com grande segurança, muitas vezes à simples vista dos perfis de sedimentação, outras vezes dependendo de procedimentos de cálculo relativamente complexos.

No presente trabalho foi demonstrada a facilidade com que se separa partículas de características muito próximas, em composição química, densidade, forma e tamanho. Esta demonstração tem um antecedente em trabalho anterior deste laboratório¹⁰², em que foram estudados produtos industriais (tintas e adesivos). Naquele caso, a falta de informação sobre a natureza e características de cada látex impediu que as suas "impressões digitais", representada pelo perfil de distribuição de densidades de suas partículas no equilíbrio, fossem analisados em maior detalhe, o que foi feito no caso presente.

4 CONCLUSÕES

- Os látex P(SBMA), PS/PBMA e PBMA/PS, apresentaram tamanho médio de partícula na faixa de 60 a 80 nm, carga elétrica superficial negativa e composição química mais rica em monômero metacrílico do que em estireno, em relação à composição de alimentação na polimerização.
- O látex preparado pela adição simultânea dos monômeros tem suas partículas formadas por copolímeros do tipo estatístico.
- Os látex preparados por polimerização em estágios apresentam uma distribuição de domínios bem acentuada, que tem certa semelhança com o que é observado em copolímeros do tipo bloco, ainda que as dimensões dos diferentes domínios nas partículas não sejam tão bem definidas e uniformes quanto nesta classe de copolímeros.
- Látex de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)] têm graus de heterogeneidade química que dependem da metodologia utilizada na sua preparação; esta é maior no caso de látex obtidos por adição sequencial do que no caso de látex obtidos por adição simultânea dos monômeros.
- As partículas mais densas de látex de estireno-metacrilato de butila podem ser mais ricas em um ou outro dos monômeros, dependendo do método de preparação dos látex.
- Não foi encontrada nestes látex, uma relação direta entre a distribuição de densidades e a composição química de suas partículas.
- A centrifugação isopícnica em gradientes de densidade é uma técnica simples, exequível e de baixo custo, que permite a caracterização de látex poliméricos fornecendo grande quantidade de informações a respeito de sua heterogeneidade química, em um alto grau de detalhe. Ela permite a separação e análise de partículas cuja composição química e dimensões são muito próximas, de uma maneira que não é igualada por nenhuma outra técnica ou conjunto de técnicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.E. Tonelli, "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: the Conformational Connection", VCH Publishers, New York, 1989.
2. F.A. Bovey, "Polymer Conformation and Configuration", Academic Press, New York, 1969.
3. H.L. Frisch, C.L. Mallows, F.A. Bovey, "On the Stereoregularity of Vinyl Polymer Chains", *J. Chem. Phys.*, **45**, pp. 1565-1577, 1966.
4. D.C. Blackley, "Latices", in: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.) "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 8, pp. 647-677, John Wiley & Sons, New York, 1987.
5. A. Klein, "Latex Technology", in: R.E. Kirk, D.F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd, Vol.14, pp. 82-97, John Wiley & Sons, New York, 1981.
6. Abstracts, 7th International Conference in Surface and Colloid Sciences, Compiègne, France, 1991.
7. Faraday Discussions of the Chemical Society N°65, "Colloid Stability", The Chemical Society, London, 1978.
8. R.M. Fitch, "Colloids", in: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 3, pp. 727-746, John Wiley & Sons, New York, 1985.
9. F. Lynen, U. Henning, "Über den biologischen Weg zum Naturkautschuk", *Angew. Chem.*, **22**, pp. 820-829, 1960.
10. Y. Tanaka, H. Sato, A. Kageyu, "Structure and Biosynthesis Mechanism of Natural *Cis*-Polyisoprene from Goldenrod", *Rubber Chem. Technol.*, **56**, pp. 299 -303, 1983.
11. G.W. Poehlein, "Emulsion Polymerization", in: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 6, pp. 1-51, John Wiley & Sons, New York, 1986.
12. C.E. McCoy Jr, "The Role of the Surfactant in Emulsion Polymerization", *Official Digest*, pp. 327-348, April, 1963.
13. R.P. Dinsmore, U.S. Pat. 1,732,795 (Oct. 22, 1929), Goodyear Tire and Rubber Co, USA.
14. W.D. Harkins, "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, pp. 1428-1444, 1947.

15. W.V. Smith, R.H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Chem. Phys.*, **16**, 6, pp. 592-599, 1948.
16. D.J. Shaw, "Introdução à química dos colóides e de superfícies", pp. 1-11, Edgard Blücher, São Paulo, 1975.
17. J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces: with Applications to Colloidal and Biological Systems", pp. 187-191, Academic Press, London, 1987.
18. J-E.L. Jönsson, H. Hassander, L.H. Jansson, B. Törnell, "Morphology of Two-Phase Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Latex Particles Prepared under Different Polymerization Conditions", *Macromolecules*, **24**, pp. 126-131, 1991.
19. Z. Lincheng, L. Xincuo, L. Tianchang, "Study of the Synthesis and Properties of PBA/PS/PMMA Latex Interpenetrating Polymer Networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, pp. 891-900, 1991.
20. J. Berg, D. Sundberg, B. Kronberg, "Microencapsulation of Emulsified Oil Droplets by in-Situ Polymerization", *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **54**, pp. 367-369, 1986.
21. V.L. Dimonie, M.S. El-Asser, J.W. Vanderhoff, "Particle Morphology of Composite Latexes Prepared by Seeded Emulsion Polymerization", *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **58**, pp. 821-826, 1988.
22. I. Cho, K-W. Lee, "Morphology of Latex Particles Formed by Poly(methyl Methacrylate)-Seeded Emulsion Polymerization of Styrene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, pp. 1903-1926, 1985.
23. S. Lee, A. Rudin, "Effects of Surfactants and Polymerization Methods on the Morphology of Particles Formed in "Core-Shell" Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene", *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, pp. 655-661, 1989.
24. M. Okubo, Y. Katsuta, T. Matsumoto, "Rupture of Anomalous Composite Particles Prepared by Seeded Emulsion Polymerization in Aging Period", *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, **18**, pp. 481-486, 1980.
25. Y-C. Chen, V. Dimonie, M.S. El-Aasser, "Interfacial Phenomena Controlling Particle Morphology of Composite Latexes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, pp. 1049-1063, 1991.
26. M. Okubo "Control of Particle Morphology in Emulsion Polymerization", *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **35/36**, pp. 307-325, 1990.
27. R.M. Fitch, "A Practical Guide to the Control of Latex Particle Size and its Distribution in Emulsion Polymerization", in: G.W. Poehlein, R.H. Otewill, J.W. Goodwin (Ed.), "Science and Technology of Polymer Colloids", NATO ASI Series n°68, Martinus Nijhoff Publishers, 1983.

28. J.W. Vanderhoff, "The Making of a Polymer Colloid", in: G.W. Poehlein, R.H. Otewill, J.W. Goodwin (Ed.), "Science and Technology of Polymer Colloids", NATO ASI Series nº68, Martinus Nijhoff Publishers, 1983.
29. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", pp. 537-539, 5th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
30. A. Rudin, "The Elements of Polymer Science and Engineering", pp. 246, Academic Press, Orlando, 1982.
31. H. Finkentscher, "Emulsionspolymerisation und technische Auswertung", *Angew. Chem.*, **51**, pp. 433, 1938. b) H. Finkentscher, H. Gerrens, H. Schuller, "Emulsionspolymerisation und Kunststoff-Latices", *Angew. Chem.*, **72**, pp. 856-864, 1960.
32. R.J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", Vol. 1, Oxford, Belfast, 1991.
33. S. Chen, S. Lee, "Seeded Latex Polymerizations: Studies on the Particle Growth Mechanism of Latex Particles", *Polymer*, **33**, 7, pp. 1437-1444, 1992.
34. S. Lee, A. Rudin, "The Mechanism of Core-Shell Inversion in Two-Stage Latexes", *J. Polym. Sci.: Part A*, **30**, pp. 865-871, 1992.
35. D. H. Napper, R.G. Gilbert, "Polymerization in Emulsions", in: G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, "Comprehensive Polymer Science", Vol. 4, pp. 171-218, Pergamon Press, London, 1989.
36. A.E. Hamielec, H. Tobita, "Polymerization Process", in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology, Vol. A21, VCH Publishers, pp. 305-428, Würzburg, 1992.
37. K. Fontenot, F.J. Schork, "Simulation of Mini/Macro Emulsion Polymerisations I. Development of the Model", *Polym. React. Eng.*, **1**(1), pp. 75-109, 1992-93.
38. D.M. Lange, G.W. Poehlein, "Modeling of Styrene - Carboxylic Acid Monomer Emulsion Copolymerization in a Series of Seed - Fed Continuous Stirred Tank Reactors", *Polym. React. Eng.*, **1**(1), pp. 41-73, 1992-93.
39. A. E. Hamielec, J.F. MacGregor, "Modelling Copolymerizations - Control of Composition, Chain Microstructure, Molecular Weight Distribution, Long Chain Branching and Crosslinking", in: K.H. Reichert, W. Geiseler (Ed.), "Polymer Reaction Engineering", pp. 22-71, Hanser Publishers, Munich, 1983.
40. G.E. Ham, "Theory of Copolymerization", in: G.E. Ham (Ed.), "Copolymerization", pp. 1-65, Wiley-Interscience, New York, 1964.
41. S.C. Misra, C. Pichot, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, **17**, pp. 567-572, 1979.

42. G.H.J. van Doremaele, A.M. van Herk, A.L. German, "Chemical Composition Distribution of Styrene-Methyl Acrylate Emulsion Polymer", *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **35/36**, pp. 231-248, 1990.
43. G.H.J. van Doremaele, F.H.J.M. Geerts, L.J. van de Meulen, A.L. German, "Molar Mass Chemical Composition Distributions of Styrene-Methyl Acrylate Copolymers Prepared by Solution or Emulsion Polymerization", *Polymer*, **33**, pp. 1512-1518, 1992.
44. G.W. Poehlein, "Mechanisms and Kinetics of Emulsion Polymerisation", in: R. Buscall, T. Corner, J.F. Stageman (Eds.), "Polymer Colloids", pp. 45-68, Elsevier, London, 1985.
45. W. J. Freeman, "Characterization of Polymers", : in: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed, Vol. 3, pp. 290-327, John Wiley & Sons, New York, 1985.
46. J.I. Kroschwitz (Ed.), "Polymer Characterization and Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1990.
47. E. Schröder, G. Müller, K-F. Arndt, "Polymer Characterization", Hanser Publishers, Munich, 1989.
48. R-J. Roe, "X-Ray Diffraction", in: J.I. Kroschwitz (Ed.), "Encyclopedia of Polimer Science and Engineering", Vol.17. , pp. 943-990, John Wiley & Sons, New York, 1989.
49. M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, pp. 3701-3707, 1955.
50. R. Zimehl, G. Lagaly, J. Ahrens, "Some Aspects of Polymer Colloids I. Preparation and Properties of Different Types of Latex Particles", *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 10, pp. 924-933, 1990.
51. B.R. Vijayendran, "Effect of Carboxylic Monomers on Acid Distribution in Carboxylated Polystyrene Latices", *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, pp. 893-901, 1979.
52. K.W. Evanson, T.A. Thorstenson, M.W. Urban, "Surface and Interfacial FTIR Spectroscopy Studies of Latexes. II. Surfactant-Cópolymer Compatibility and Mobility of Surfactants", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, pp. 2297-2307, 1991.
53. K.E. van Holde, "Bioquímica Física", pp. 74-92, Edgard Blücher, São Paulo, 1975.
54. B.D. Hames, "Choice of Conditions for Density Gradient Centrifugation", in: D. Rickwood (Ed.) "Centrifugation: A Practical Approach", pp. 45-93, IRL Press, Oxford, 1987.
55. S.P. Spragg, "The Bases of Centrifugal Separations", in: G.D. Birnie, D. Rickwood (Ed.), "Centrifugal Separations in Molecular and Cell Biology", pp. 7-32, Butterworths, London, 1978.

56. M. Meselson, F.W. Stahl, "The Replication of DNA in *E. coli*", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **44**, pp. 671-682, 1958.
57. H. Lange, "Schenelle Dichtgradienten-Zentrifugation dispergierten Teilchen", *Colloid Polym. Sci.*, **258**, pp. 1077-1085, 1979.
58. W. Mächtle, "Schenelle dynamische H₂O/Percoll-Dichtgradienten für Mikropartikel in der analytischen Ultrazentrifuge", *Colloid Polym. Sci.*, **265**, pp. 270-282, 1984.
59. A. Zosel, W. Heckmann, G. Ley, W. Mächtle, "Chemical Heterogeneity in Emulsion Copolymers: Structure and Properties of Latex Particles and Films", *Adv. Org. Coat. Sci. Technol. Ser.*, **11**, pp. 15-22, 1989.
60. M.C. Pires Costa, F. Galembeck, "Polystyrene Latex Fractionation and Particle Size Determination: The Use of Density Gradients in a Low-Speed Centrifuge", *Colloid Surf.*, **33**, pp. 175-184, 1988.
61. M.M. Takayasu, F. Galembeck, "Polystyrene Latex Coagulation: A Study Using Centrifugation in Density Gradients", *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, pp. 16-22, 1993.
62. J.M. Moita Neto, A.L. Herzog Cardoso, A.P. Testa, F. Galembeck, "Heterogeneity in Polymer Latices: Detection by Zonal Centrifugation", *submetido à Langmuir*.
63. J.S. Trent, "Ruthenium Tetroxide Staining of Polymers: New Preparation Methods for Electron Microscopy", *Macromolecules*, **17**, pp. 2930-2931, 1984.
64. J.S. Trent, J.I. Scheinbeim, P.R. Couchman, "Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy", *Macromolecules*, **16**, pp. 589-598, 1983.
65. J.M. Moita Neto, "Síntese e caracterização de látex poliestirênicos por centrifugação em gradiente de densidade", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.
66. M.M. Takayasu, "Cinética de coagulação de látex de poliestireno", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1990.
67. R.L. Schild, M.S. El-Aasser, G.W. Poehlein, J.W. Vanderhoff, "Preparation and Characterization of Polystyrene Latexes with the Ionic Comonomer 2-Acrylamido-2 Methyl Propane Sulfonic Acid", in: P. Becher, M.N. Yudenfreund (Ed.), "Emulsions, Latices, Dispersions", pp. 99-128, Marcel Dekker, New York, 1978.
68. C.Y. Liang, S. Krimm, "Infrared Spectra of High Polymers. VI. Polystyrene", *J. Polym. Sci.*, **27**, pp. 241-254, 1958.
69. A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, G. Wasai, T. Makimoto, "Infrared Spectra of Poly(butyl acrylates)", *Macromol. Chem.*, **49**, pp. 76-111, 1961.

70. D.F. Siqueira, "Soluções de Copolímero Bloco em um Solvente Seletivo", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1992.
71. D. O. Hummel, F. Scholl, "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", Vol. 2, Part b/I, pp. 155-159, Carl Hanser Verlag, Munich, 1988.
72. F. A. Bovey, F.P. Hood III, E.W. Anderson, L.C. Snyder, "Polymer NMR Spectroscopy. XI. Polystyrene and Polystyrene Model Compounds", *J. Chem. Phys.*, **42**, 11, pp. 3900-3910, 1965.
73. G.S. Kapur, A.S. Brar, "Reactivity Ratio and Sequence Determination of Ethyl Methacrylate-Butyl Methacrylate Copolymers by NMR Spectroscopy", *Indian J. of Chem.*, Vol. **30A**, pp. 493-496, 1991.
74. S.A. Heffner, F.A. Bovey, L.A. Verge, P.A. Mirau, A.E. Tonelli, "Two-Dimensional ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymers", *Macromolecules*, **19**, pp. 1628-1634, 1986.
75. J.C.J.F. Tacx, G.P.M. Van der Velden, A.L. German, "Investigation of the Intramolecular Structure of Styrene-Ethylmethacrylate Copolymers by ^1H - and ^{13}C -NMR: Reassignment of ^1H -NMR Spectra" *J. Polym. Sci.*, Part A, **26**, pp. 1439-1456, 1988.
76. A.R. Katritzky, D.E. Weiss, "Polymer Microstructure and ^{13}C NMR", *Chem. Brit.*, **45**, pp. 45-61, 1976.
77. F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Cap. 1, pp. 25-28, Academic Press, New York, 1972.
78. V.D. Mochel, "Nuclear Magnetic Resonance-Analog Computer Method for Block Styrene", *Macromolecules*, **2**, 5, pp. 537-540, 1969.
79. G.L. Hardgrove, D.A. Tarr, G.L. Miessler, "Polymers in the Physical Chemistry Laboratory", *J. Chem. Educ.*, **67**, 11, pp. 979-981, 1990.
80. J.W. Vanderhoff in: E.H. Riddle, "Monomeric Acrylic Esters", pp. 94, Reinhold, New York, 1954.
81. H.J. Harwood, T. Chen, F. Lin, "75-MHz ^{13}C NMR Studies on Polystyrene and Epimerized Isotactic Polystyrenes", in: J.C. Randall (Ed.), "NMR and Macromolecules", pp. 197-222, American Chemical Society, Washington DC, 1984.
82. H. Sato, Y. Tanaka, "NMR Spectra of Styrene Oligomers and Polymers", in: J.C. Randall (Ed.) "NMR and Macromolecules", pp. 181-196, American Chemical Society, Washington DC, 1984.
83. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, "Crystalline Syndiotactic Polystyrene", *Macromolecules*, **19**, pp. 2465-2466, 1986.

84. F.A. Bovey, "Structure of Chains by Solution NMR Spectroscopy", in: C. Booth, C. Price (Ed.), *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1, pp. 339-375, Pergamon Press, UK, 1989.
85. I. Goñi, M. Gurruchaga, M. Valero, G.M. Guzmán, "Determination of the Tacticity of Polymethacrylates Obtained from Graft Copolymers", *Polymer*, **33**, 14, pp. 3089-3094, 1990.
86. W.P. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, "Numerical Recipes: the Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, USA, 1992.
87. Q.T. Pham, R. Petiaud, H. Waton, M.F. Llauro, "Proton and Carbon nmr Spectra of Polymers", Vol. 3, John Wiley & Sons, London, 1984.
88. G.R. Mitchell, "X-Ray Scattering from Non-crystalline and Liquid Crystalline Polymers", in: C. Booth, C. Price (Ed.), *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1, pp. 687-729, Pergamon Press, UK, 1989.
89. Y.S. Lipatov, "Colloid Chemistry of Polymers", pp. 12-29, Elsevier, Amsterdam, 1988.
90. M. May, "Methods of Characterization and Measurement of Molecular Orientation", *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **58**, pp. 23-42, 1977.
91. A.H. Windle, "X-Ray Scattering Measurements of Order in Non-crystalline Polymers", *Pure Appl. Chem.*, **57**, 11, pp. 1627-1638, 1985.
92. H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", pp. 791-859, John Wiley & Sons, New York, 1974.
93. A.F. Halasa, G.D. Wathen, W.L. Hsu, B.A. Matrana, J. M. Massie, "Relationship between Interchain Spacing of Amorphous Polymers and Blend Miscibility as Determined by Wide-Angle X-Ray Scattering", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, pp. 183-190, 1990.
94. J. Brandrup, E.H. Immergut (Ed.), "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 1975.
95. N.W. Johnston, "Sequence Distribution-Glass Transition Effects", *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C14**(2), pp. 215-250, 1976.
96. W-D. Hergeth, J. Lange, "Spectroscopy Investigations on Polymeric Core-Shell Systems", *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **52**, pp. 283-288, 1991.
97. W-D. Hergerth, U.-J. Steinau, H.-J. Bittrich, H. Tanneberger, "A DSC Study of PVAC-PMMA Two-Stage Emulsion Polymers", *Colloid Polym. Sci.*, **268**, pp. 991-994, 1990.
98. S.L. Aggarwal, "Introduction and Overview", in: M.J. Folkes (Ed.), "Processing, Structure and Properties of Block Copolymers", pp. 1-28, Elsevier, London, 1985.

99. W.M. Brouwer, R.L.J. Zsom, "Polystyrene Latex Particle Surface Characteristics", *Colloids Surf.*, **24**, pp. 195-208, 1987.
100. H. Lange, "Rapid Density Gradient Centrifugation of Polymer Latices", in: D.R. Basset, A.E. Hamielec (Ed.), "Emulsions Polymers and Emulsion Polymerization", pp. 239-249, Whashington DC, 1981.
101. R.A. Cox, M.C. Wilkinson, J.M. Creasey, A.R. Gooddall, J. Hearn, "Study of the Anomalous Particles Formed during the Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene", *J. Polym. Sci., Part A*, **15**, pp. 2311-2319, 1977.
102. A.A. Winkler-Hechenleitner, F. Galembeck, "Fractionation of Latex-Based Adhesives and Paints by Isopycnic Centrifugation", *Sep. Sci. Technol.*, **25**(3), pp. 293-308, 1990.