

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

“Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade de filmes de látices”

Doutorando: Amauri José Keslarek
Professor Orientador: Dr. Fernando Galembeck

Campinas
Outubro de 2002

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
K481i
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 52.540
PROC 16-224/03
C _____ D X
PREÇO R\$ 11,00
DATA 13/03/03
Nº CPD _____

CM001B0487-1

BIB ID 284913

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

K481i

Keslarek, Amauri José
Influência da variação dos agentes
emulsionantes na heterogeneidade de filmes
de látices / Amauri José Keslarek . -- Campinas,
SP: [s.n], 2002.

Orientador: Fernando Galembeck.

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

1. Latex. 2. Polímero. 3. Surfactante.
I. Galembeck, Fernando. II. Universidade
Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico este trabalho a você, Glória, uma pessoa muito importante em minha vida e
que estará sempre em meus pensamentos.
Com todo o carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fapesp pela bolsa de estudo concedida neste período.

Agradeço ao Dr. Fernando Galembeck, pela fantástica orientação prestada.

Aos colegas do grupo, Melissa, Juliane, Márcia, Elisabete, Paula, Lay Theng, Érico, Mauro, Marcelo Gandur, Marcelo Mantovani, André Herzog e Emerson pelo companheirismo e incentivo.

Um agradecimento especial a Carlos Costa e Carlos Leite pelo auxílio técnico, imprescindível para a elaboração deste trabalho, e a Maria do Carmo e Ana pela cooperação constante e eficiente ao longo de todo este período.

Agradeço à Neide Jiuliane, da Rhodia, pelas amostras de surfactante e informações fornecidas.

Agradeço a todos do Instituto de Química, incluindo-se os técnicos de outros laboratórios e o pessoal da Biblioteca e CPG.

Agradeço ao pessoal do KCPC, em Sydney, especialmente ao Dr. Robert G. Gilbert pela oportunidade de estagiar e pela boa recepção a mim dirigida.

Agradeço a Glória pela ajuda nas revisões e pelas ilustrações.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos cinco diferentes látices de poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) utilizando-se diferentes surfactantes aniônicos: um alquil éter sulfonato, um fenil poliéter fosfato e um alquil-sulfonato reativo, sendo que os dois últimos foram utilizados em conjunto. As polimerizações foram realizadas em processo semicontínuo, iniciado por persulfato ou por iniciador redox. Três látices têm baixa T_g , e são formadores de filme, e outros dois de alta T_g foram produzidos para caracterização morfológica e de composição espacial das partículas. Os filmes e as partículas foram caracterizados por técnicas de microscopia de sonda (AFM, SEPM, EFM) e eletrônica (ESI-TEM), por espectroscopia de FTIR e de ^{13}C e ^1H RMN, fracionamento zonal em gradiente de densidade, coramento por corante catiônico e determinação de brilho. Os filmes contêm domínios polares e as partículas do látex preparado com surfactante reativo e fosfato apresentam resistência à coalescência. Durante o envelhecimento destes filmes há migração de surfactante para a superfície, revelando sua incompatibilidade. A distribuição elementar nas partículas e nos filmes não é uniforme e a composição das cadeias poliméricas não é homogênea: mesmo utilizando-se processo semicontínuo, há formação de polímero também por nucleação homogênea, além da usual nucleação micelar. A remoção de compostos de baixa massa molar dos látices por meio de diálise teve influência na formação dos filmes, produzindo filme menos uniforme topograficamente e em relação a distribuição de cargas elétricas.

ABSTRACT

Five poly(styrene-butyl-acrylate-acrylic-acid) latexes were produced in this work, using different anionic surfactants: i) an alkyl-ether sulfonate and ii) the mixture of a phenyl polyether phosphate and a reactive alkyl sulfonate. The polymerization reactions were performed in a semi-continuous process, initiated by persulfate or redox initiators. Three of these latexes have low T_g and then they are film formers. The other two have high T_g and were produced as a reference, in order to be characterized concerning the morphology and spatial elemental composition. The films and particles were characterized by different probe microscopies (AFM, SEPM, EFM) and electron microscopy (ESI-TEM), by spectroscopy (FTIR, ^{13}C RMN and ^1H RMN), zonal gradient density fractionation, staining with a cationic chromophore and brightness index. The films have polar domains, and the latex particles, prepared with the reactive surfactant added to phosphate surfactant, resist to coalescence. During the ageing, these films undergo surfactant migration to the surface, revealing its incompatibility with the polymer. The elemental distribution of particles and films elemental distribution is not uniform and the polymer chain composition is not homogeneous: even though the process is semi-continuous, there is polymer formation by homogeneous nucleation in addition to the micelar nucleation. The low molecular weight components withdrawn from the latexes by dialysis influence the film formation, producing rougher films, with non-uniform electric charge distribution.

CURRICULUM VITAE

AMAURI JOSÉ KESLAREK

R. Bela Cintra, 282, apto 42

Tel. 11-3120-7004 (residência)

01415-000 São Paulo – SP)

e-mail: keslarek@terra.com.br

ESCOLARIDADE

- Bacharel em química com habilitação tecnológica, pela Universidade de Mogi das Cruzes. Término em 1989.
- Mestrado em Físico-Química Orgânica-Universidade de São Paulo (USP - São Carlos), sob orientação do Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo. Título: “Preparação e caracterização de resinas fenólicas (do tipo novolaca) com lignina organossolve”. Término em 1995.
- Doutorado em Físico-Química pela Universidade de Campinas (UNICAMP), sob orientação do Dr. Fernando Galembeck. Título: “Influência da variação dos agentes emulsionantes na heterogeneidade dos filmes de látices”. Término em Outubro de 2002.

EXPERIÊNCIAS E QUALIFICAÇÕES

Treze anos de experiência em indústria química, na Resana-Reichhold S/A, dos quais onze anos dedicados à área de Pesquisa e Desenvolvimento, onde as seguintes atividades foram desenvolvidas:

- Formulação e aplicação de látices acrílicos, vinílicos e estirenados.
- Formulação e aplicação de poliésteres insaturados.
- Transferência de escala, laboratório/planta piloto/reator industrial..
- Assistência técnica aos clientes.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- A.J. Keslarek, A.A.S. Curvelo, "O uso de lignina organossolve na síntese de resinas fenólicas do tipo novolaca", 3º Congresso Brasileiro de Polímeros da ABPol, Rio de Janeiro – RJ, Outubro/1995. Anais do 3º Congresso Brasileiro da ABPol, pág. 341.
- A.J. Keslarek, F. Galembeck, "Secagem do látex observado por ultramicroscopia", Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química -SBQ, Março/2000 Poços de Caldas – MG, Livro de resumos QC-003, 2000, v.1, pág.128.

- A.J. Keszlarék, F. Galembeck, "Particle and film heterogeneity of a paint latex", 7^o Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais (MICROMAT 2000), São Pedro, SP, Dezembro/2000. Anais do 7^o Congresso da MICROMAT, pág.10.
- A.J. Keszlarék, F. Galembeck, R.G. Gilbert, "Compartmentalization effects in paint formulations", 38th IUPAC and World Congress of Chemistry, Brisbane – Australia, July, 2001. Anals of 38th IUPAC and World Congress of Chemistry, PA-114.
- F. Galembeck, C.A.P. Leite, M.C.V.M. da Silva, C.A.R. Costa, M.M. Rippel, A.J. Keszlarék, M. Braga, "Microanálise de látices e outras partículas coloidais", 7^o Congresso Internacional de Tintas, Setembro 2001, São Paulo – SP.
- A.J. Keszlarék, C.A.P. Leite, F. Galembeck, "Latex film heterogeneity verified by using ESI-TEM", I Encontro da SBPMat., Julho/2002, Rio de Janeiro - RJ.

PUBLICAÇÕES

- A.J. Keszlarék, C.A.P. Leite, F. Galembeck, "Surfactant and Counter-Ion Distribution in Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid Dry Latex Submonolayers", submetido.
- F. Galembeck, C.A.P. Leite, M.C.V.M. da Silva, A.J. Keszlarék, C.A.R. Costa, E.Teixeira-Neto, M.M. Rippel, M. Braga, "Polymer Electrostatics: Detection and Speciation of Trapped Electric Charges by Electric Probe and Analytical Electron Microscopies.", *Macromolecular Symposia*, no prelo.
- A.J. Keszlarék, C.A.R. Costa, F. Galembeck, "Látex Film Morphology and Electrical Potential Pattern Dependence on Serum Components: A Scanning Probe Microscopy Study", *J. Coll. Interf. Sci*, 255, 107, 2002.
- A.J. Keszlarék, F. Galembeck, "The Effect of Serum Components on Styrene-Butyl acrylate Látex Film Formation: In-situ Examination by Ultramicroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 159-167, 2003.
- E.F. Souza, M.M. Rippel, A.J. Keszlarék, A. Galembeck, C.A.R. Costa, E.Teixeira-Neto, F. Galembeck, "Scanning Electric Potential (SEPM) and Electric Force (EFM) Imaging of Polymer Surfaces", submetido.
- A.J. Keszlarék, C.A.R. Costa, F. Galembeck, "Electric Charge Clustering and Migration in Latex Films: "A study by Scanning Electric Potential Microscopy", *Langmuir*, 17, 7886-7892, 2001.
- A.J. Keszlarék, F. Galembeck. "Heterogeneity of a paint latex", *Acta Microscopica*, A 9, 41-42, 2000.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AA**: Acrylic acid (ácido acrílico).
- AFM**: Atomic Force Microscopy (microscopia de força atômica).
- BA**: Butyl acrylate (acrilato de butila)
- CHDF**: Capillary hydrodinamic fractionation (fracionamento capilar hidrodinâmico).
- C_p : Concentração de monômero no interior das partículas.
- C_p^{max} : Concentração máxima de monômero no interior das partículas.
- C_w : Concentração de monômero no meio aquoso.
- C_w^{sat} : Concentração máxima de monômero no meio aquoso.
- DLVO**: Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek.
- DSC**: Differential Scanning Calorimetry (varredura diferencial de calorimetria).
- EFM**: Electric Force Microscopy (microscopia de força elétrica).
- EFTEM**: Energy Filtering Transmission Electronic Microscopy (microscopia de transmissão eletrônica com filtro de energia).
- GPC**: Gás Permeation Chromatography (cromatografia de permeação em gel).
- EO**: Etilene-Oxyde (óxido de etileno).
- ESEM**: Enviromental Scanning Electronic Microscopy (microscopia eletrônica de varredura ambiental).
- ESI**: Electronic Spectroscopic Image (imagem espectrocópica eletrônica).
- FTIR**: Fourier Transformed.Infra-Red (infravermelho com transformada de Fourier).
- J_c : grau de polimerização crítico no meio aquoso.
- M_w : Molecular Weight (massa molar).
- M_n : numeral Molecular Weight (massa molar numeral).
- N_c : Número de partículas por litro de soro.
- PBA**: Poly(butyl-acrylate) (poly (acrilato de butila)).
- PCS**: Photon Correlation Spectrometry (espectrometria de correlação de fótons).
- PS**: Polystyrene (poliestireno).
- PSD**: Particle Size Distribution (distribuição do tamanho de partículas).
- $C^{13}RMN$: Ressonância Magnética Nuclear, do carbono.
- H^1RMN : Ressonância Magnética Nuclear, do hidrogênio.
- St**: Styrene (estireno).
- SANS**: Small Angle Neutron Scattering (espalhamento de nêutrons em pequeno ângulo).
- SAXS**: Samall Angle X-ray Scattering (espalhamento de raios-X em pequeno ângulo).

SDS: sodium dodecyl Sulfate (dodecil sulfato de sódio).

SEPM: Scanning Electric Potencial Microscopy (microscopia varredura de potencial elétrico).

TBHP: terc-butyl hydro peroxyde (hidro-peróxido de tercio-butila).

TEM: Transmission Electron Microscopy (microscopia eletrônica de transmissão).

T_g: Temperatura de transição vítrea.

THF: tetra hydro furane (tetra hidro furano).

TMMF: Temperatura Mínima de Formação de Filme.

UV: Ultra-Violet (ultravioleta).

V_A: Potencial resultante das forças de atração.

V_R: Potencial resultante das forças de repulsão.

V_T: Potencial total de interação.

z: grau de polimerização.

ÍNDICE ANALÍTICO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 O látex	1
1.2 Polimerização em emulsão	2
1.2.1 Cinética de reação	2
1.2.2 Mecanismo de formação das partículas	6
1.2.2.1 Nucleação heterogênea ou micelar	6
1.2.2.2 Nucleação homogênea	14
1.2.2.3 Reação na gota de monômero	15
1.2.3 Processo semicontínuo x batelada	15
1.2.4 Polimerização em emulsão x solução	17
1.3 Estabilidade do sistema	17
1.4 Formação de filmes de látex	20
1.4.1 Desvios do modelo	22
1.4.2 Heterogeneidade em filmes de látex	24
1.5 Objetivo	25
2. PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 Preparação dos látexes	27
2.1.1 Reagentes utilizados	29
2.1.1.1 Água	29
2.1.1.2 Monômeros	29
2.1.1.3 Iniciadores	30
2.1.1.4 Surfactantes	30
2.1.1.5 Neutralização	32
2.1.2 Metodologia de síntese e formulações	32
2.1.2.1 Látex 1 e 2	32
2.1.2.2 Látex 3 e 4	33
2.1.2.3 Látex 5	34
2.2 Purificação dos látexes	35
2.3 Pós-adição de surfactante	36
2.4 Caracterização das dispersões e dos filmes	36
2.4.1 Determinação da conversão de monômeros por gravimetria	36
2.4.2 Determinação da tensão superficial	36
2.4.3 Determinação da distribuição do tamanho de partículas por PCS	37
2.4.4 Determinação do potencial zeta por espalhamento de luz eletroforético	39
2.4.5 Determinação do tamanho de partículas por CHDF	41
2.4.6 Determinação da densidade média por centrifugação zonal em gradiente de densidade	43
2.4.7 Estabilidade frente a eletrólitos	45
2.4.8 Massas molares médias	46
2.4.9 Determinação de T_g por DSC	47
2.4.10 Caracterização dos filmes s por Microscopia de sonda (AFM, SEPM e EFM)	48
2.4.10.1 Determinação dos parâmetros de rugosidade dos filmes	53
2.4.11 Caracterização dos filmes e partículas por ESI-TEM	55

2.4.12	<i>Medida de brilho</i>	57
2.4.13	<i>¹H Ressonância Magnética Nuclear</i>	58
2.4.14	<i>Quantificação e caracterização do polímero insolúvel em THF por ¹³C RMN</i>	58
2.4.15	<i>Espectroscopia no infravermelho</i>	59
2.4.16	<i>Coramento dos filmes secos com azul de metileno</i>	60
2.4.17	<i>Espectroscopia no UV visível</i>	61
3.	RESULTADOS OBTIDOS	63
3.1	Caracterização das dispersões	63
3.1.1	<i>Teor de sólidos, dimensões das partículas, potencial zeta, pH e tensão superficial</i>	63
3.1.2	<i>Estabilidade face a adição de eletrólitos</i>	65
3.1.2.1	<i>Látex 1 e 2</i>	65
3.1.2.2	<i>Látex 3 e 4</i>	67
3.1.3	<i>Temperaturas de transição vítrea</i>	68
3.1.3.1	<i>Látex 1 e 2</i>	68
3.1.3.2	<i>Látex 3 e 4</i>	74
3.1.3.3	<i>Comparação entre T_gs dos filmes e dispersões</i>	78
3.1.4	<i>Fracionamento dos látices por centrifugação</i>	80
3.1.4.1	<i>Quantificação das frações</i>	87
3.1.4.2	<i>Caracterização das frações por ¹H RMN</i>	88
3.1.4.3	<i>Caracterização das frações por espectroscopia no infravermelho</i>	91
3.1.4.4	<i>Imagens de TEM das frações inferiores (mais densas) do Látex 1, 2, 3 e 4</i>	94
3.1.5	<i>Formação das partículas</i>	96
3.1.5.1	<i>Conversão dos monômeros</i>	96
3.1.5.2	<i>Composição monomérica dos polímeros</i>	98
3.1.5.3	<i>Variação do diâmetro das partículas</i>	101
3.1.5.4	<i>Número de partículas por litro de soro</i>	102
3.1.5.5	<i>Distribuição do tamanho de partículas</i>	103
3.1.5.6	<i>Massas molares média</i>	105
3.1.5.7	<i>Quantificação e caracterização de material insolúvel em THF</i>	107
3.1.6	<i>Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar das partículas por ESI-TEM</i>	112
3.1.6.1	<i>Látex 1</i>	112
3.1.6.2	<i>Látex 3</i>	117
3.2	Caracterização dos filmes	123
3.2.1	<i>Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar dos filmes por ESI-TEM</i>	123
3.2.1.1	<i>Látex 2</i>	123
3.2.1.2	<i>Látex 4</i>	128
3.2.2	<i>Análise de brilho da superfície dos filmes</i>	139
3.2.3	<i>Topografia e padrão de distribuição de potencial elétrico junto à superfície dos filmes, por microscopias de sonda</i>	140
3.2.3.1	<i>Látex 2</i>	140
3.2.3.2	<i>Látex 4</i>	149
3.2.3.3	<i>Parâmetros de rugosidade dos filmes do Látex 2 e 4</i>	154

3.2.4 <i>Identificação de domínios hidrofílicos por coramento com azul de metileno</i>	159
3.2.4.1 <i>Látex 2</i>	159
3.2.4.2 <i>Látex 4</i>	168
4. DISCUSSÃO GERAL	175
5. CONCLUSÕES	181
6. REFERÊNCIAS	185

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Os látices¹

Os látices despertam atualmente grande interesse dos pesquisadores, pois são matérias-primas básicas para fabricação de uma grande variedade de produtos industriais, tais como tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, borrachas e termoplásticos, entre outros. Com a atual tendência de redução de uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, os látices ganham destaque devido à sua base aquosa, não causando os efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos.

Muitas indústrias têm obtido excelentes resultados nas formulações de produtos utilizando os látices, porém os conhecimentos com relação à morfologia e morfogênese das partículas e filmes ainda têm muitas lacunas. Os látices têm a vantagem de serem formados por polímeros com alta massa molar em um meio de baixa viscosidade, devido a sua natureza coloidal,² o que contribui para se obter um bom nivelamento dos filmes. No entanto, observa-se que certos filmes apresentam problemas como a baixa resistência à intempérie, à hidrólise, à abrasão, baixo brilho, etc. Estes problemas podem estar relacionados às heterogeneidades, não só das partículas dos látices, como também dos filmes produzidos, devido aos eventos que ocorram durante a formação dos filmes.

A aplicação de novas técnicas de microscopia eletrônica, microscopia de sonda e microscopia óptica desenvolvidas nos últimos 20 anos têm permitido a observação de características até então imperceptíveis dos filmes, permitindo identificar suas

heterogeneidades morfológicas e de composição química. Conhecendo-se mais profundamente estas características, os trabalhos de formulação de látices para tintas e revestimentos poderão vir a ser menos empíricos do que são atualmente.

1.2 - Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão tem algumas vantagens e desvantagens técnicas em relação à polimerização em solução ou em massa. Entre as vantagens pode-se citar: i) a formação de polímero com alta massa molar e baixa viscosidade, devido à sua natureza coloidal; ii) velocidade de polimerização superior; iii) fácil controle de temperatura, pois o polímero é produzido disperso em sistema aquoso e a água tem alta capacidade de calor; iii) alta conversão de monômeros e, portanto, baixo teor de monômero residual; iv) não contém solvente orgânico, o que reduz sua carga poluente; v) possibilidade de múltiplas reações de polimerização, em paralelo ou consecutivas, propiciando diferentes morfologias de partículas ou arquiteturas mesoscópicas, como por exemplo caroço-casca. Como desvantagens tem-se: i) devido à grande quantidade de aditivos, a qualidade do produto final pode ficar comprometida; ii) a polimerização é bastante complexa pois o processo é heterogêneo, envolvendo pelo menos duas fases (a mudança de um ingrediente ou uma variável no processo muda muitas propriedades); iii) a separação do polímero da fase aquosa é muitas vezes desejável ou essencial para a aplicação do produto final, o que aumenta os gastos de produção.

1.2.1 - Cinética de reação³

Os látices são normalmente produzidos por reações radiculares, utilizando-se

iniciadores que produzem radicais-livres, seja por decomposição térmica ou por oxi-redução.

A seguir estão apresentadas as três etapas da reação, por decomposição térmica do iniciador.

Iniciação

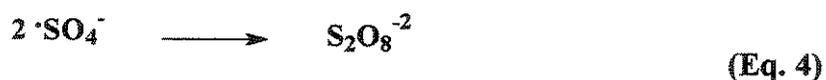
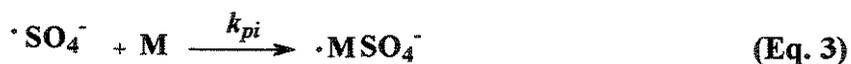
O iniciador, aqui representado por um componente totalmente solúvel em água, o persulfato de sódio, amônio ou potássio, se decompõe em elevadas temperaturas, formando radicais livres:



onde k_d é a constante cinética de decomposição do persulfato. A velocidade de decomposição é sensível à temperatura, sendo os parâmetros de Arrhenius para decomposição do persulfato os seguintes:⁴

$$k_d(\text{persulfato}) = 8.10^{15} \text{s}^{-1} e^{(-135\text{kJ/mol})/RT} \quad (\text{Eq. 2})$$

Os radicais hidrossolúveis formados por decomposição do iniciador podem seguir dois caminhos: i) podem rapidamente ser capturados por moléculas de monômero que estão solubilizadas no meio aquoso, formando oligorradicais; ii) podem se recombinar, uma vez que não há nenhuma barreira energética para a reação inversa de recomposição do persulfato.



A recombinação e outros processos de captura dos radicais diminuem a eficiência do

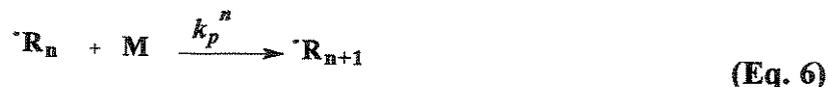
iniciador, sendo o coeficiente de velocidade de formação dos radicais oligoméricos assim determinado:

$$d[\text{MSO}_4]/dt = 2fk_d[\text{SO}_4] \quad (\text{Eq. 5})$$

onde f é a eficiência do iniciador e varia de 0,2 a 0,7, dependendo das condições de reação, e k_d é a constante cinética de decomposição do iniciador (eq. 1).

Propagação

A formação de longas moléculas por adição de unidades de monômero tem a seguinte equação para reação de propagação:



A reação inversa tem moderada barreira energética e a constante cinética k_p para um determinado monômero não depende do tamanho da cadeia e do grupo terminal da cadeia em propagação. A taxa de propagação representada pelo consumo do monômero $[\text{M}]$ é dada por:

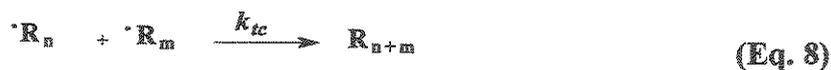
$$d[\text{M}]/dt = -k_p[\text{M}][\text{R}\cdot], \quad (\text{Eq. 7})$$

onde $\text{R}\cdot$ é a cadeia em crescimento.

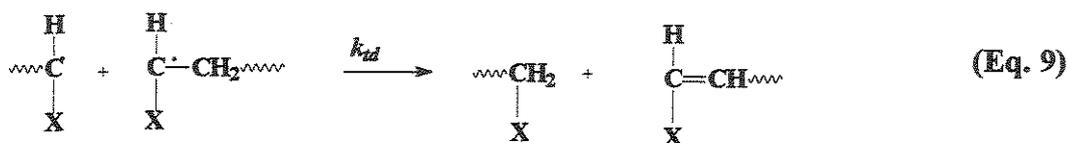
Terminação

A terminação pode ocorrer por recombinação ou, com menor probabilidade, por

desproporcionamento. No caso de terminação por recombinação não há barreira de energia, e o par de radicais livres envolvido forma rapidamente uma ligação covalente, segundo uma cinética limitada pela difusão:



No caso de desproporcionamento, o átomo de hidrogênio é transferido de um radical para outro, resultando em duas cadeias com terminações diferentes, uma saturada e outra insaturada:



A barreira de energia para a reação de desproporcionamento é bastante alta, o que a torna menos frequente que a de recombinação.⁵

A taxa de reação de terminação portanto será assim definida:

$$d[\text{R}^{\cdot}]/dt = -2k_t[\text{R}^{\cdot}]^2, \quad (\text{Eq. 10})$$

onde k_t é a soma das constantes cinéticas de terminação por combinação e por desproporcionamento, $k_t = k_{tc} + k_{td}$ e $[\text{R}^{\cdot}]$ é a concentração molar das cadeias em crescimento.

Outra possibilidade de terminação de uma cadeia em crescimento é a de transferência de cadeia, na qual o elétron é transferido de uma cadeia em crescimento para um monômero e/ou para outra cadeia. Este é, inclusive, um recurso bastante utilizado nas sínteses de polímeros em geral, por adição de um agente transferidor de cadeia, normalmente um tiol, que limita o crescimento das cadeias, fornecendo produtos com menor Mw.



Nos meios onde nenhum agente transferidor de cadeia é utilizado, a ocorrência de transferência de cadeia é mínima ou nula, com exceção dos casos de alguns monômeros que possam apresentar essa característica, como o acetato de vinila e, com menor frequência, o acrilato de butila, que possuem H ligado a carbono terciário, mais lábil e propenso à transferência. O polímero poderá então formar cadeias ramificadas ou cruzadas, o que altera profundamente suas características termo-mecânicas.⁶

1.2.2 - Mecanismo de formação das partículas⁷

1.2.2.1 - Nucleação heterogênea ou micelar

O modelo pioneiro de polimerização em emulsão, proposto em 1947 por Harkins,⁸ é ainda válido para os sistemas formados por monômeros hidrofóbicos. Segundo este modelo de nucleação micelar, uma polimerização em batelada pode ser dividida em 3 intervalos distintos e pode ser descrita como segue:

Intervalo I: normalmente a concentração de surfactante (ou emulsionante) numa

polimerização em emulsão está acima da concentração micelar crítica (cmc), o que significa que ao mesmo tempo estas moléculas apresentam-se individualmente solubilizadas e também organizadas em forma de micelas, com diâmetros médios de 5 nm, de modo a reduzir a energia total. Os monômeros (que são na sua maioria hidrofóbicos) apresentam-se neste intervalo em forma de gotas, com diâmetros bem superiores aos das micelas formadas por surfactante, em torno de 5 μm , que se mantêm em suspensão devido à agitação. No entanto, uma parcela do monômero se encontra dentro das micelas formadas pelo surfactante e uma pequena parte encontra-se solubilizada em água (mesmo os monômeros altamente hidrofóbicos têm alguma solubilidade em água (c_w^{sat}), como por exemplo o estireno, o acrilato de butila e o metacrilato de metila que a 50° C tem $c_w^{sat} = 4,3 \times 10^{-3}$, $6,4 \times 10^{-3}$ e $1,5 \times 10^{-1}$ mol.dm⁻³, respectivamente). Esta solubilidade varia com a temperatura, sendo que, para o estireno por exemplo, vale a seguinte função:

$$\ln c_w^{sat}/\text{mol.dm}^{-3} = -1,514 - 1259/T(\text{K}), \quad (\text{Eq. 12})$$

o que representa um aumento de sua solubilidade em água de aproximadamente 2,5 vezes, entre 20 e 70° C.

Um esquema representando o Intervalo I do modelo de Harkins está apresentado na Fig. 1.

Os radicais formados por decomposição do iniciador são hidrossolúveis, o que dificulta sua entrada no meio monomérico, seja nas gotas de monômero ou nas micelas que contém monômeros no interior. Portanto, a formação de oligorradicais é muito mais provável no meio

aquoso, do que no meio monomérico.

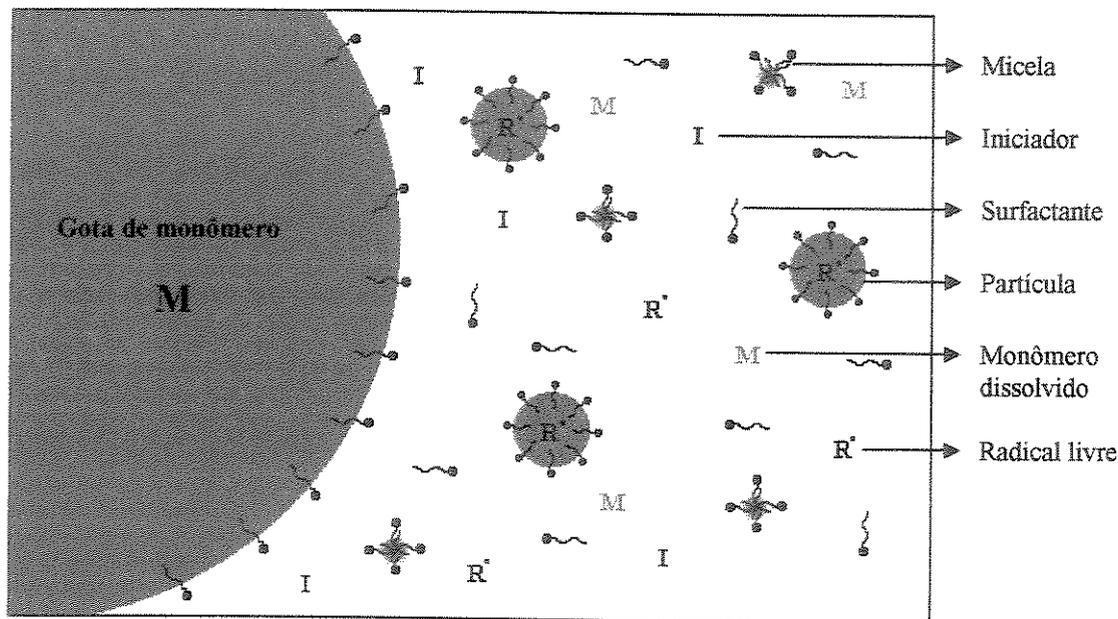


Fig. 1: Esquema representando o Intervalo I de uma polimerização em emulsão ab-initio.

Ao contrário do que ocorre com os radicais primários, os oligorradicais têm uma barreira energética moderada para a reação inversa e seu tempo de vida é extremamente curto, podendo haver logo a terminação com outro radical primário ou com outro oligorradical, ao mesmo tempo em que ocorre uma pequena propagação com outras moléculas de monômero. Esta propagação dos radicais monoméricos ocorre no meio aquoso até que a cadeia atinja certo grau de polimerização (z) no qual as cadeias passem a ter atividade superficial. Para além deste ponto, os oligorradicais tornam-se insolúveis em água (para o estireno, por exemplo, $z=3$), formando micelas, por agregação de moléculas de surfactante que estão solubilizadas na água (as micelas são estruturas muito dinâmicas, sendo que uma molécula de surfactante não-reativo não permanece em uma micela por mais de 10^{-6} segundos), ou então migrando para uma micela pré-formada. Nestas micelas, cuja concentração de monômero é muito superior à do meio aquoso, o oligorradical propaga-se rapidamente formando uma longa cadeia

polimérica. Estão então formadas as partículas primárias do látex.



A partir daí, os oligorradicais formados subseqüentemente no meio aquoso terão três destinos: terminação na fase aquosa, entrada em uma partícula pré-existente ou formação novas partículas. O Intervalo I costuma ser bastante curto e se encerra quando termina a formação de novas partículas e os novos oligorradicais formados entram preferencialmente nas partículas pré-formadas, ao invés de formar novas partículas primárias. Isto ocorre quando o número de partículas dispersas (N_c) é suficientemente grande (10^{16} - 10^{18} .dm⁻³ de água) e estatisticamente favorável para captura dos radicais. N_c pode ser calculado como segue:

$$N_c = m_p / (4/3\pi r_u^3 d_p), \quad (\text{Eq. 16})$$

onde m_p é a massa do polímero, r_u é o raio da partícula não intumescida, e d_p é a densidade do polímero.

Já no caso dos iniciadores do tipo redox, um mecanismo bem mais complexo é proporcionado e muito pouco compreendido. Segundo Ignác Capek⁹, a formação de radicais de iniciadores solúveis em óleo pode ocorrer nos seguintes lugares: i) nas micelas contendo monômero no seu interior, de onde os radicais formados desorvem para a fase aquosa; ii) na fase aquosa, onde os radicais são gerados pela fração do iniciador hidrofóbico que está

dissolvida na água. Neste caso o crescimento das cadeias do polímero ocorre na fase aquosa, por formação de oligorradicais e nas micelas contendo monômero ou partículas intumescidas com monômero, por entrada de radicais. A concentração de radicais no sistema depende da desorção e transferência de radicais das partículas, da terminação nos meios aquoso e monomérico e da re-entrada destes radicais nas partículas. Um detalhe importante refere-se à ausência de interação eletrostática entre os radicais não-iônicos e partículas com carga superficial: estes radicais teriam então maior liberdade para entrar e sair de uma micela ou partícula. que os radicais iônicos.

O Intervalo I, que também é conhecido como intervalo de nucleação, é caracterizado portanto: i) pela formação, redução do número e extinção das micelas formadas pelo surfactante, contendo monômero em seu interior; ii) pela presença de monômeros em forma de gotas; iii) pela formação e aumento do número de partículas de polímero (N_C) e iv) pelo aumento do diâmetro destas partículas (nota: sempre os diâmetros de partículas serão relacionados ao estado não-intumescido).

Intervalo II: este intervalo inicia-se quando a formação de novas partículas está cessada, não havendo mais a presença de micelas. Os monômeros que estão concentrados em gotas passam a migrar para o interior das partículas em crescimento, fazendo-as “inchar” até o limite determinado pela tensão interfacial, à medida que a propagação avança, mantendo-as intumescidas com uma concentração (c_p) aproximadamente constante. O valor de c_p nos intervalos I e II, onde há presença de monômeros em gotas pode ser obtido usando-se a equação de Morton¹⁰:

$$\ln(1-\phi_p) + \phi_p + \chi \phi_p^2 + (2\Gamma V_s M)/(r_u RT) \phi_p^{1/3} = 0, \text{ e} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$C_p = (1-\phi_p)d_M/M_0, \quad (\text{Eq. 18})$$

onde Γ é a tensão interfacial entre as partículas do látex e a fase aquosa, ϕ_p é a fração de polímero nas partículas intumescidas, $V_s M$ é o volume molar de monômero (numa aproximação $V_s M = M_0/d_M$), χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins do par polímero-monômero e r_u é o raio da partícula não intumescida. No entanto, Antonietti *et al*¹¹ propuseram modificações na equação de Morton, pois verificaram desvios quando os diâmetros das partículas eram inferiores a 50 nm e com alta densidade de carga.

No caso de mistura de monômeros, a composição monomérica dentro das partículas será igual à observada nas gotas de monômeros, independente da temperatura, composição polimérica da partícula e composição monomérica.¹² Essa concentração máxima de monômero no interior das partículas (c_p^{sat}) é bem superior a sua concentração em água, apresentando valores para o estireno, acrilato de butila e metacrilato de metila de 5,5, 5,0 e 6,6 mol.dm⁻³, respectivamente, o que corresponde frações poliméricas em torno de 0,35-0,40, em massa.

No Intervalo II, considerando-se as pequenas dimensões das partículas e a baixa viscosidade em seu interior, proporcionada pela plastificação do polímero pelo monômero, dificilmente haverá mais que uma cadeia em crescimento no interior de cada partícula. Isso faz com que a massa molar seja bastante alta, nos dois primeiros intervalos. Eventualmente, pode também haver transferência de cadeia, com a conseqüente formação de um radical monomérico. Este radical pode continuar a propagação ou pode também migrar para a fase aquosa em um evento que, apesar de pouco freqüente, não deve ser desconsiderado.¹³ Um

esquema representando o Intervalo II do modelo de Harkins está apresentado na Fig. 2.

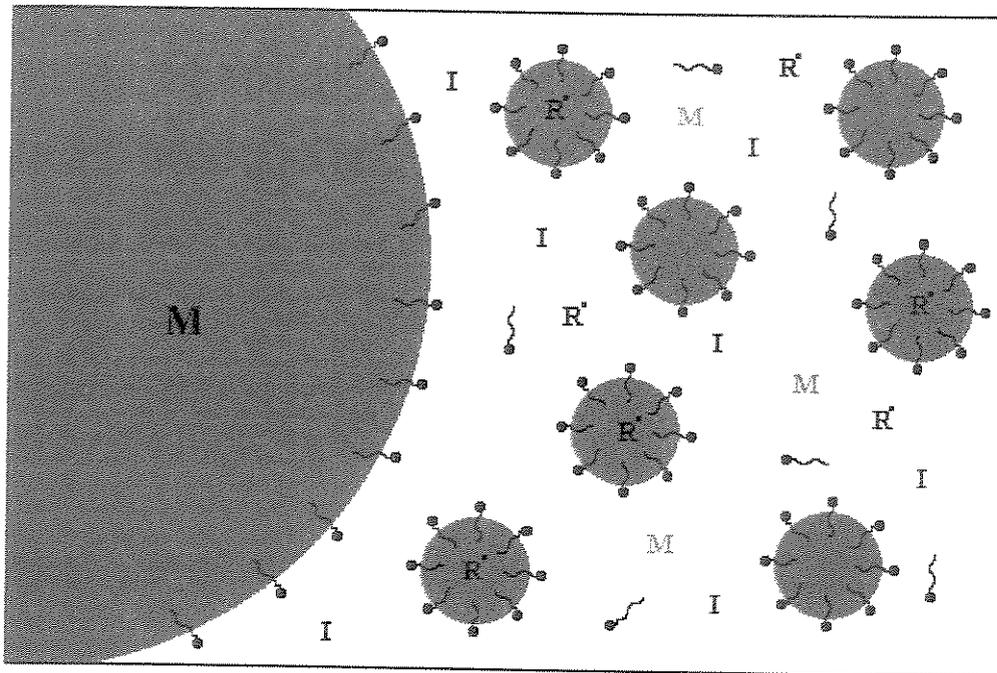


Fig. 2: Esquema representando o Intervalo II de uma polimerização em emulsão ab-initio.

O Intervalo II termina quando todo o monômero armazenado em gotas tiver sido migrado para as partículas em crescimento. Pode ser portanto caracterizado: i) pela ausência de micelas; ii) pela manutenção do número de partículas (N_c); iii) pelo aumento do diâmetro das partículas e iv) pela redução da quantidade de monômero em gotas, até a sua completa extinção (c_p constante).

Intervalo III: neste intervalo todo o monômero está dentro das partículas e, à medida em que a propagação avança, o monômero é convertido e a fração de polímero aumenta (c_p diminui). Com isso, a viscosidade no interior das partículas também aumenta e a velocidade de polimerização diminui, devido à redução da quantidade de monômero. Como ocorre redução da difusão das cadeias, a ocorrência de terminação também diminui, além disso, na medida em

que o diâmetro das partículas cresce, a frequência de dessorção de radicais monoméricos se reduz, tendo como resultado a presença de mais de uma cadeia em crescimento e, conseqüentemente, a redução da massa molar média. Porém, em condições extremas nas quais a partícula possui T_g superior à temperatura de polimerização (poliestireno em C_p^{max} tem T_g de aproximadamente 50°C), pode-se observar o “Efeito Trommsdorff” ou “Efeito gel”, onde há súbito aumento na velocidade de polimerização, devido à grande concentração de cadeias em crescimento, sendo sua velocidade determinada pela capacidade de difusão das pequenas cadeias em crescimento no gel. Portanto este intervalo é caracterizado principalmente pela ausência de micelas e monômeros em gotas, pela constância do número de partículas e pelo aumento do diâmetro das partículas. O esquema demonstrado na Fig. 3 representa o Intervalo III do modelo de Harkins.

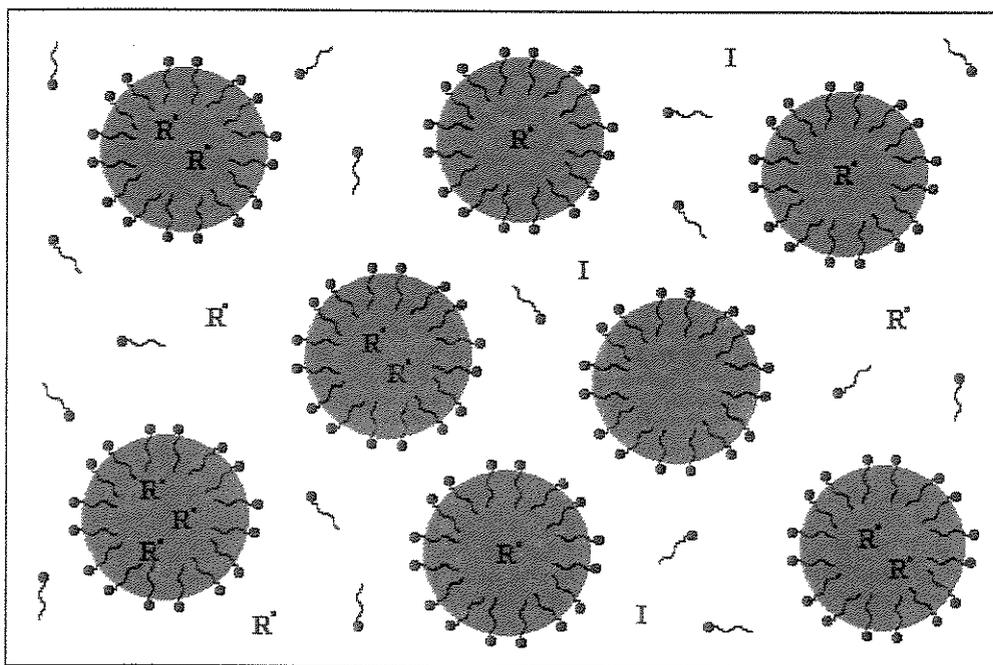


Fig. 3:Esquema representando o Intervalo III de uma polimerização em emulsão ab-initio.

1.2.2.2 - Nucleação homogênea

Segundo Fitch e Tsai,¹⁴ desvios do previsto na nucleação micelar podem ocorrer quando se utilizam monômeros menos hidrofóbicos. A nucleação homogênea ou secundária ocorre na fase aquosa, onde longas cadeias poliméricas são formadas por propagação de radicais. Quando estas cadeias atingem um certo grau de polimerização (j_{crit}), sofrem colapso e agregam-se formando novas partículas. Estas partículas primárias possuem baixa densidade superficial de carga e, por consequência, baixa repulsão eletrostática. As colisões provocadas pelo movimento térmico levam à coagulação, fusão e aumento da densidade de carga, conforme está ilustrado na Fig. 4.

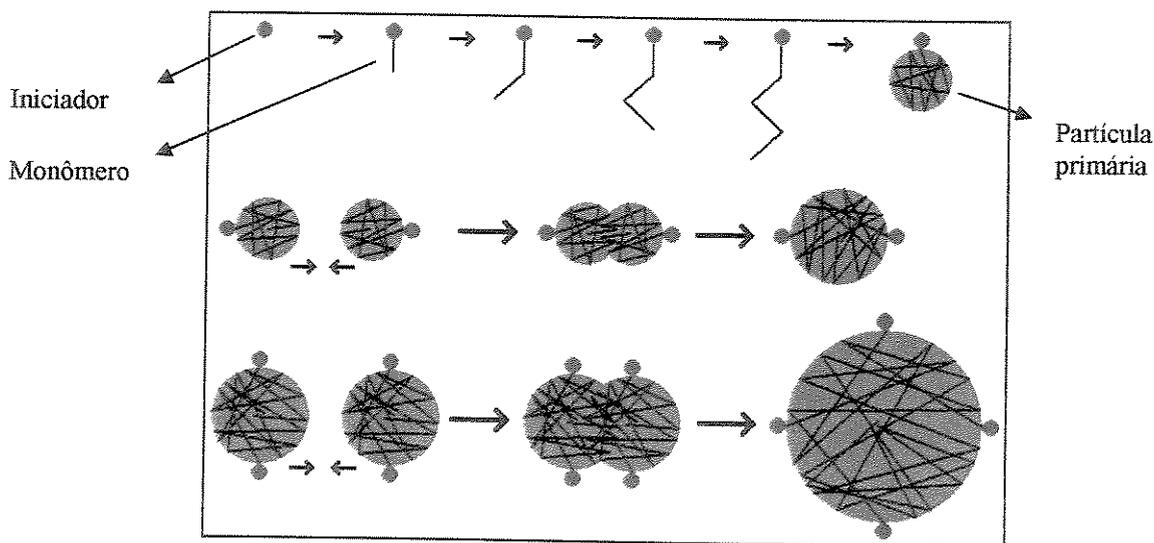


Fig. 4: Nucleação homogênea e coagulação das partículas formadas por nucleação homogênea

A nucleação homogênea pode ocorrer paralelamente à nucleação micelar,¹⁵ o que é detectado pela distribuição bimodal do diâmetro de partículas. Por essa razão trabalhos realizados para verificação da nucleação homogênea utilizam sementes, na sua grande maioria, que são partículas pré-formadas e monodispersas. Usa-se um monômero com alguma

solubilidade em água, polimerizado na segunda fase.¹⁶ Processos ab-initio semicontínuos e com alta fração polimérica (características de sistemas de produção de látex), que normalmente proporcionam partículas polidispersas, são evitados nestes trabalhos devido à dificuldade de fracionamento destas subpopulações e as eventuais interferências que as altas frequências de colisões possam causar.

1.2.2.3 - Reação na gota de monômero

Quando um iniciador hidrofóbico é utilizado, existe uma probabilidade finita de ocorrência da propagação nas gotas de monômero. Para que isso ocorra é necessário que essas gotas tenham pequenas dimensões, o suficiente para capturar radicais, competindo com as partículas primárias e micelas.¹⁷ O que se observa, no entanto é que as partículas que normalmente se obtém em polimerização em emulsão são bem menores que as gotas de monômero, demonstrando que o principal sítio de reação é o interior das partículas primárias e micelas, e não as gotas de monômero.

1.2.3 - Processo semicontínuo x batelada

Nos casos de copolimerizações, a diferença de reatividade r_i , entre os monômeros torna-se importante.

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (\text{Eq. 20})$$

onde k_{11} e k_{22} são respectivamente as constantes de velocidade de adição de monômeros do mesmo tipo, formando uma seqüência homopolimérica; k_{12} e k_{21} são as constantes de velocidade de adição de diferentes monômeros formando uma sequencia copolimérica.

A constante de reatividade r_i e a alimentação dos monômeros controlam juntos a composição do polímero. Na produção de copolímeros pelo processo de batelada a composição do polímero é controlada pelas constantes de reatividade dos monômeros utilizados. Caso r_i e r_j não apresentem valores próximos, o copolímero será mais rico no monômero mais reativo, nos instantes iniciais.

No caso de produção em batelada de um polímero contendo estireno e acrilato de butila, por exemplo, cujas constantes de reatividade $r_{estireno}$ e $r_{acrilato\ de\ butila}$, têm valores, dependendo da fonte, de 1,23 a 0,44 e de 0,29 a 0,11, respectivamente,¹⁸ inicialmente o polímero terá em sua composição uma quantidade superior de estireno, que é o mais reativo. À medida que diminuir a quantidade do estireno, o acrilato de butila, começará a ser incorporado em maior quantidade à cadeia.¹⁹ Sob baixa conversão, a fração molar instantânea do polímero será governada pela equação:²⁰

$$F_i = (r_i f_i^2 + f_j) / (r_i f_i^2 + 2 f_i f_j + r_j f_j^2), \quad (\text{Eq. 21})$$

onde f_i e f_j são respectivamente as frações molares dos monômeros i e j na mistura de reação e r_i e r_j são respectivamente as constantes de reatividade dos monômeros i e j .

Já no processo semicontínuo, os monômeros são adicionados lentamente, de modo que

não haja grande quantidade de monômero disponível no sistema, mantendo-se a conversão instantânea próxima de 100%. Neste caso, a composição do polímero é controlada pela alimentação, ou seja, o copolímero terá a todo o momento a mesma composição monomérica que a corrente de alimentação, e a distribuição dos monômeros na cadeia será aleatória.

1.2.4 - Polimerização em emulsão x solução

Em uma polimerização homogênea em solução ou em massa, os radicais formados têm acesso direto um ao outro (embora esse acesso dependa do tamanho da cadeia). Em uma polimerização em emulsão o sítio de reação é restrito às partículas, e um radical em uma partícula não terá nenhum acesso direto ao radical de uma outra partícula sem a intervenção de eventos de transferência de fase. Essa compartimentalização dos radicais torna a velocidade de polimerização em emulsão superior à da polimerização em solução, devido à menor ocorrência de reações de terminação, resultando em um polímero com massa molar elevada disperso em um meio de baixa viscosidade.

1.3 - Estabilidade do sistema

Os látices em geral são produzidos utilizando-se como estabilizantes compostos anfífilicos, não-iônicos ou aniônicos e, com menor frequência, catiônicos. Devido a sua característica anfífilica, estes compostos devem permanecer na superfície das partículas, proporcionando uma estabilidade coloidal, seja de origem estérica quando os surfactantes utilizados forem não iônicos, seja eletrostática, quando iônicos ou ambas, quando se usa um par de estabilizantes ou um estabilizante eletroestérico.

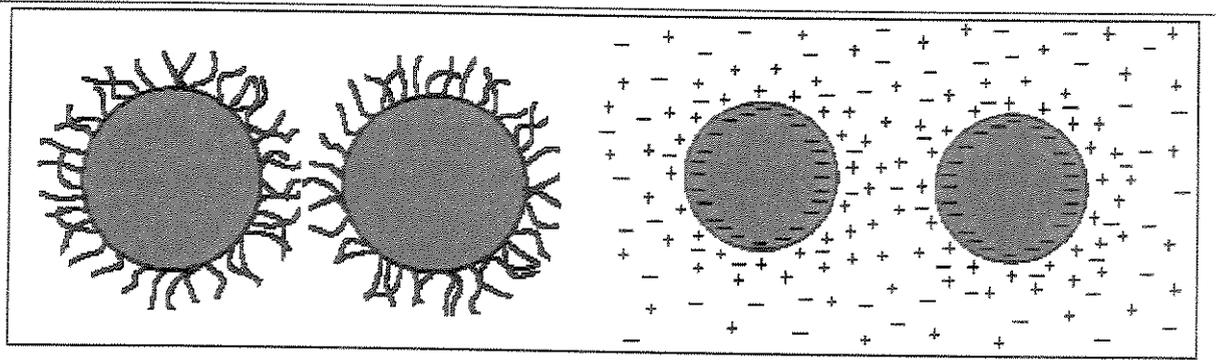


Fig. 5: Repulsões entre partículas: repulsão estérica causada por surfactante não-iônico polimérico (à esquerda) e repulsão eletrostática causada por surfactante iônico (à direita).

A teoria DLVO (dos autores, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek),²¹ que é a teoria de estabilidade coloidal mais importante, prevê que as interações entre partículas carregadas são resultados de forças de atração de van der Waals (V_A) e de forças de repulsão eletrostática (V_R). A energia total de interação entre duas esferas é dada por V_T , conforme a equação:²²

$$V_T = (\epsilon a \Psi_0^2) / 2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) - Aa / 12H^6 \quad (\text{Eq. 22})$$

onde A é conhecida como constante de Hamaker, que é característica do material que constitui as partículas; esta constante fornece informações sobre as interações entre duas partículas e o meio que as separa; a é raio das esferas; ϵ é a permissividade do meio; Ψ é o potencial elétrico de superfície; κ corresponde ao inverso do comprimento de Debye, que é definido como a “espessura” da dupla camada elétrica e H é a distância entre as esferas.

A variação do potencial de superfície com a distância entre placas planas resulta no perfil apresentado na Fig. 6.

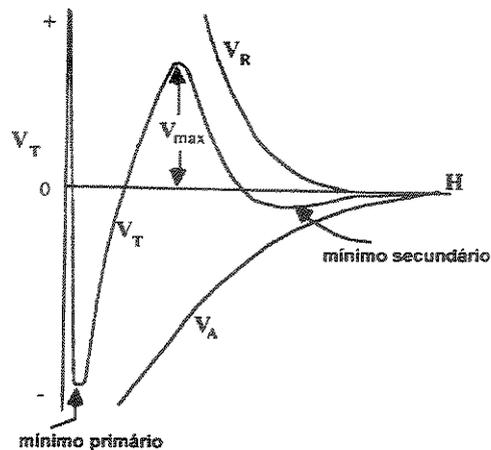


Fig. 6: Variação da energia livre de interação entre duas esferas

Observa-se na Fig. 6 que existe a possibilidade de haver agregação entre as partículas, tanto no mínimo secundário como no mínimo primário, sendo que no primeiro caso, a agregação é reversível (floculação, segundo Overbeek), diferenciando-se da coagulação, que é um processo irreversível, pois o potencial é muito pronunciado, dificultando a reversão das partículas em um coágulo.

Diversos desvios da teoria DLVO estão descritos na literatura científica desde a década de 70, como por exemplo o que foi verificado por Hachisu *et al.*^{23,24} e mais recentemente por outros pesquisadores japoneses.^{25,26,27} Um desses desvios é a co-existência de múltiplas fases numa dispersão coloidal com baixa força iônica, onde se observam “buracos” com ausência de partículas, fases onde as partículas encontram-se ora orientadas, semelhante a um retículo cristalino, onde o coeficiente de difusão é bastante reduzido, ora distribuídas ao acaso. Uma revisão destes comportamentos foi feita por Ise *et al.*²⁸ Outros desvios importantes são fenômenos coletivos, envolvendo partículas e contra-íons, que resultam, por exemplo, na tendência à aproximação de partículas de mesma carga, a grandes distâncias.²⁹

Estes comportamentos podem influenciar a formação de filmes de látex. Jim *et al*³⁰ verificaram que, quando se misturam dois látex com baixa T_g (formadores de filme a temperatura ambiente) com semelhantes potenciais da superfície de cisalhamento, ou potencial zeta (ζ), as partículas ficam aleatoriamente distribuídas, porém quando a diferença de potencial é maior, ocorre heterocoagulação e as partículas com potencial menor formam “clusters”.

1.4 - Formação de filmes de látex

A formação de filmes de látex é um assunto bastante discutido nos últimos tempos, devido principalmente à importância que tem em suas aplicações finais, seja em tintas, adesivos, revestimentos, etc. Muitas patentes têm sido registradas, no que se refere às alterações nas composições das tintas e/ou polímeros, para se obter melhores resultados quanto à resistência química, à água e quanto à uniformidade de superfície do filme seco. Alguns exemplos são: látex contendo azo componente polimérico para aumento da resistência a manchas³¹, látex polimerizados com surfactantes reativos,³² ou com inclusão de compostos nitrogenados, como a uréia³³, o que confere maior adesão em superfícies úmidas, entre outros. Devido à sua complexidade, que envolve várias etapas, a modelagem de um mecanismo global de secagem é muito difícil. Vários artigos têm sido publicados, utilizando diversas técnicas, como TEM/EFTEM (microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia), ESEM (microscopia eletrônica de transmissão ambiental), AFM (microscopia de força atômica), SAXS (espalhamento de raio X em pequeno ângulo), SANS (espalhamento de nêutrons em pequeno ângulo), elipsometria, etc. Alguns trabalhos de revisão do assunto foram publicados

recentemente,^{34,35,36,37} sendo que o artigo de J.L. Keddie apresenta uma lista com a maioria das técnicas utilizadas nos últimos anos.

Dentre a maioria dos pesquisadores há um certo consenso da existência de 4 estágios durante a secagem de um filme de látex. O esquema apresentado na Fig. 7 mostra o perfil de uma dispersão espalhada num substrato plano de vidro, onde podemos identificar os 4 estágios mencionados. O filme seca das bordas (lado esquerdo) para o centro (lado direito), com o deslocamento de uma frente de secagem, que é a interface entre a fase dispersa e o filme seco. Os quatro estágios que ocorrem simultaneamente nesta região, são caracterizados como segue:

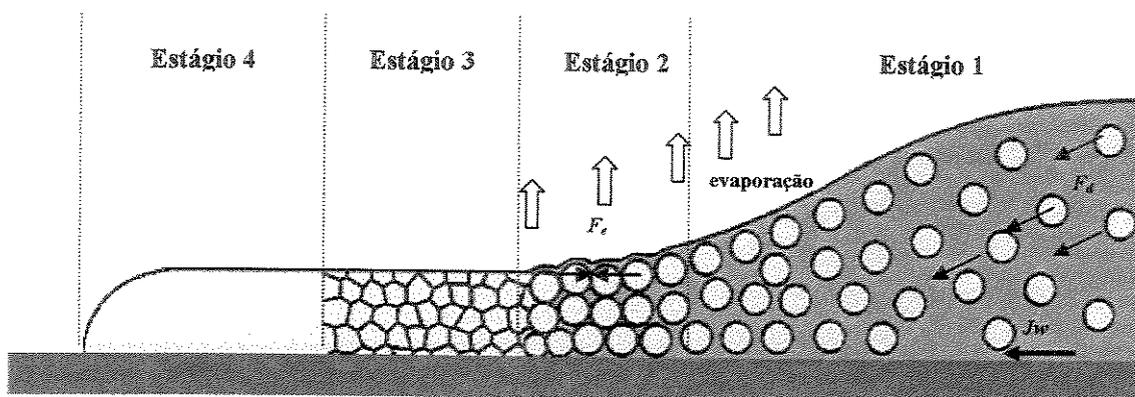


Fig. 7: Estágios observados durante a secagem e formação de filme de látex.

- i) Estágio 1, quando as partículas estão dispersas no meio, separadas por repulsão eletrostática e/ou estérica, o que lhes proporciona estabilidade coloidal. Neste estágio as partículas são transportadas da camada líquida mais espessa para a “frente de secagem”, pela força hidrodinâmica (F_d) causada pelo fluxo hidrodinâmico (J_w) que por sua vez é causado pela maior taxa de evaporação do solvente na camada mais fina.³⁸
- ii) Estágio 2, quando há grande aproximação entre as partículas devido à grande perda de

água; as partículas entram em contato entre si e se comprimem pela ação da força lateral capilar de imersão (F_e). Nesta região as partículas permanecem em estado de gel, onde ainda permanece a água nos interstícios entre as partículas. Pode-se ainda observar a formação de uma pele superficial, devido a aglomerações que eventualmente ocorrem entre as partículas junto à superfície.

iii) Estágio 3, que ocorre somente se a secagem for realizada acima da temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Nesta etapa as partículas se deformam plasticamente ou mesmo elasticamente, por ação da adesão capilar, e sofrem sinterização, forçando a saída de água contida nos interstícios, fazendo com que o filme torne-se opticamente claro, mesmo quando contém componentes imiscíveis.

iv) Estágio 4, que ocorre somente em temperaturas acima da T_g , no qual as membranas das partículas se rompem, há interdifusão das cadeias poliméricas e expulsão das substâncias imiscíveis com o polímero para as interfaces com o ar e com o substrato.

1.4.1 - Desvios do modelo

Os efeitos da tensão superficial, das tensões interfaciais e de pressão capilar na formação de filmes são reconhecidos há décadas,^{39,40,41} mas as publicações mais recentes demonstram que pode haver variáveis que interferem nessas forças, tornando difícil uma descrição unificada da formação de filmes. A composição superficial das partículas é um fator que pode modificar o mecanismo de secagem. Medidas de stress osmótico em látex⁴² demonstraram que partículas com cadeias hidrofílicas superficiais tendem a oferecer maior

resistência à desidratação, o que prolonga o tempo de secagem e retarda a formação do filme. Em outro trabalho⁴³ observou-se que partículas com diferentes diâmetros adsorvem compostos em sua superfície (contra-íons, oligômeros, sub-micropartículas, etc) de diferentes maneiras, alterando, desta forma, sua capacidade de coalescência, mesmo em temperaturas favoráveis, isto é, acima da TMFF e T_g .

Utilizando-se de técnica de SANS e TEM Joanicot *et al*⁴⁴ demonstraram que, em látex copolímeros de poliestireno e acrilato de butila, espalhado em substrato de vidro ou quartzo, há ordenamento das partículas na fase ainda dispersa, desde que haja baixa força iônica no meio, que as partículas sejam monodispersas e que a concentração em volume seja superior a 20%. Nestas condições as partículas tendem a formar uma fase cristalina, antes da secagem, apresentando ordenamento geométrico cúbico de face centrada (fcc). Porém este ordenamento não ocorre se a força iônica for alta ($>10^{-2}$ M). Semelhantemente He e Donald⁴⁵ observaram adensamentos ordenados na fase dispersa, e relataram que o aumento da força iônica altera o ordenamento, originando a presença de agregados fractais no filme seco.

Um outro fator é a possibilidade de plastificação das partículas, que até então não foi percebido pelas técnicas correntes de determinação de T_g e TMFF executadas em filmes secos. Esta plastificação poderia advir da própria água contida no interior das partículas, da movimentação de suas cadeias formando domínios mais e menos flexíveis, e outros fatores.

1.4.2 - Heterogeneidade em filmes de látex

A formação de um filme contínuo é necessária para a obtenção de uma superfície bem revestida. Isto requer, conforme visto no esquema acima, um empacotamento eficiente das partículas, sua deformação e a interdifusão das cadeias do polímero. Para prevenir a coagulação das partículas antes da sua aplicação, alguns aditivos são utilizados, como os estabilizantes, antiespumantes, agentes coalescentes, etc. Segundo Kientz e Holl⁴⁶ os surfactantes utilizados como estabilizantes podem ter três diferentes destinos depois da formação do filme: i) podem dissolver no polímero, plastificando-o; ii) podem formar domínios separados no interior dos filmes ou migrar para as interfaces do filme com o ar ou com o substrato, formando “ilhas”; iii) podem formar uma camada contínua na superfície do filme. Nos casos de separação das fases, cada fase mantém suas propriedades peculiares.

A concentração de aditivos nas interfaces do filme pode modificar a adesão do filme ao substrato ou as propriedades de superfície do filme, como a sua estabilidade, pegajosidade, refletividade e molhabilidade. Essas concentrações nas interfaces podem se alterar por vários fatores, como o tipo do substrato, a composição monomérica, etc. Urban *et al*⁴⁷ estudaram por meio de espectroscopia de ATR-FTIR a presença e as formas de associação de surfactante na superfície de filmes de látex de poli-(estireno-co-acrilato de butila) estabilizado com pequena quantidade de ácido metacrílico, na interface com o substrato (PTFE e Hg) e com o ar. Os resultados apresentados demonstram que o surfactante SDOSS (dioctil-sulfosuccinato de sódio) pode estar presente em três formas: não associado, associado com água e associado a grupos carboxila do ácido metacrílico. Quanto maior a tensão superficial do substrato, maior a

migração do surfactante para a interface do polímero com o substrato, a fim de compensar a alta tensão interfacial. Quando se utiliza um substrato de baixa tensão superficial, o PTFE, a diferença de tensão superficial entre o substrato e a água da dispersão favorece a migração dos grupos SO_3Na^+ para as interfaces F/A e F/S, de modo a reduzir as tensões interfaciais. Na medida em que a água evapora, a concentração de surfactante se reduz na interface com o substrato e aumenta na interface com o ar. O oposto ocorre quando o substrato utilizado é de alta tensão superficial, o Hg líquido. Neste caso, a concentração de surfactante na interface do filme com o substrato aumenta, permanecendo mais alta quando o filme já está seco. Outra constatação foi a seguinte: quanto menor a quantidade de estireno no copolímero, menor a taxa de migração do surfactante para as interfaces, mostrando que a compatibilidade entre o polímero e o surfactante também afeta a migração para as superfícies.

As propriedades de filmes poliméricos de base aquosa são, por essa razão, bastante dependentes do tipo, quantidade e distribuição dos aditivos, além da natureza do polímero e do substrato.

1.5 - Objetivo

O objetivo deste trabalho é demonstrar que diferentes composições de surfactantes aniônicos empregados durante a preparação de látices de poli-(estireno-co-acrilato de butil-co-ácido acrílico), proporcionam heterogeneidades morfológicas e de composição química, tanto nas partículas como nos filmes produzidos.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos látices

As sínteses dos polímeros foram realizadas pelo método de polimerização em emulsão, utilizando a técnica de pré-emulsão, em reator de vidro com tampa removível de três bocas laterais e uma central, com capacidade de 1 L, contendo uma haste de agitação de aço inox com duas palhetas do tipo turbina na boca central. Nas bocas laterais foram montados um termômetro de mercúrio, um funil de separação para a adição controlada da “pré-emulsão” e uma junção em “Y” para acoplar um condensador de vapores resfriado por água e uma bureta, para a adição controlada da solução do iniciador. Para o aquecimento do reator foi utilizado um banho de água, cujo aquecimento é controlado por um termostatizador. Uma fotografia do equipamento está apresentada a seguir, na Fig. 8.

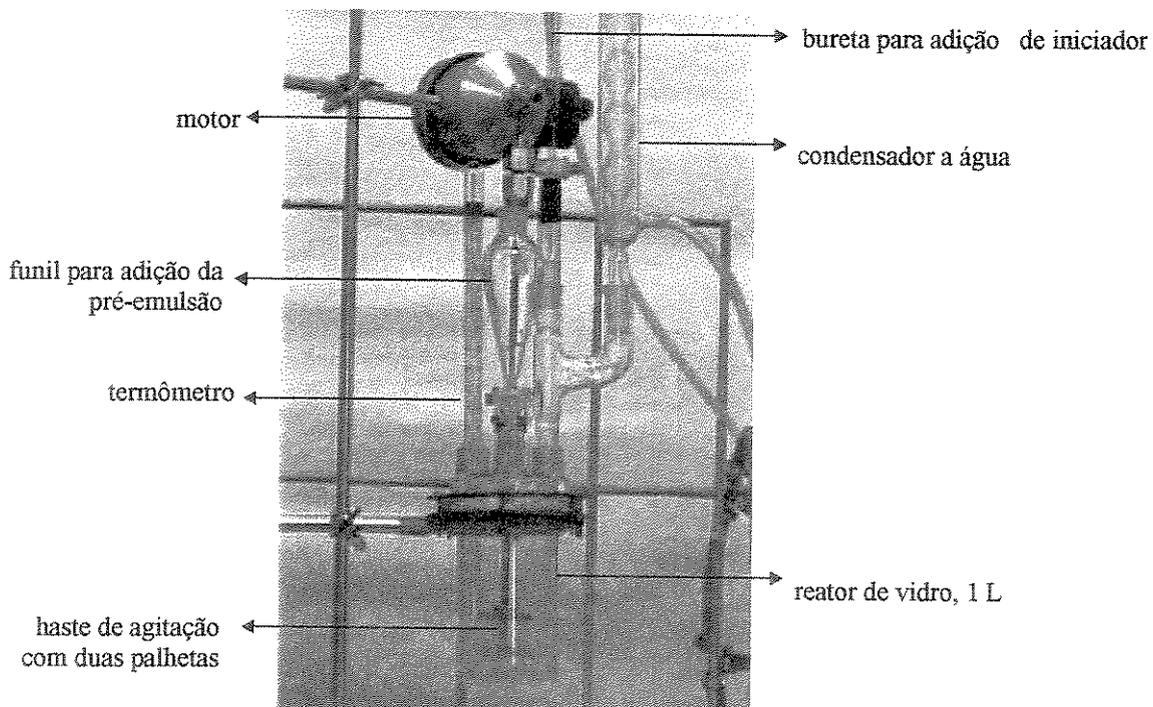


Fig. 8: Equipamento utilizado nas sínteses dos polímeros

Para cada tipo de surfactante utilizado, ou conjunto de surfactantes, existem duas formulações. A diferença entre elas está na proporção entre os monômeros, estireno e acrilato de butila. Esta diferença existe para que fossem obtidos polímeros com diferentes temperaturas de transição vítrea.

As proporções monoméricas utilizadas para se obter um valor de T_g desejado para um copolímero podem ser calculadas de um modo aproximado através da equação de Fox.⁴⁸ No caso de dois monômeros:

$$1/T_g = x_{(a)}/T_{g(a)} + x_{(b)}/T_{g(b)} \quad (\text{Eq. 23})$$

onde $T_{g(a)}$ e $T_{g(b)}$ são respectivamente as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros a e b, em K e $x_{(a)}$ e $x_{(b)}$ são as frações em massa dos monômeros a e b.

Uma vez que o homopolímero de estireno tem $T_g=373$ K, o homopolímero de acrilato de butila tem $T_g=219$ K e o homopolímero de ácido acrílico possui $T_g=379$ K⁴⁹ as proporções monoméricas utilizadas nas formulações do Látex 1 e 3 e do Látex 2, 4 e 5 estão calculadas para fornecer temperaturas de transição vítrea próximas de 318 e 283 K, respectivamente. Com esses valores de T_g , na temperatura ambiente média de 295 K os dois primeiros látices não são formadores de filmes e os outros são formadores de filmes.

2.1.1 - Reagentes utilizados

2.1.1.1 - Água

A água utilizada nas sínteses dos látices foi deionizada em aparelho Milli-Q® plus. Após a deionização a água apresentou condutividade elétrica menor que $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, verificada utilizando-se condutivímetro da Micronal B-330, a 25°C .

2.1.1.2 - Monômeros

O acrilato de butila, fornecido pela Basf, foi utilizado como recebido, passando apenas por peneiramento em malha $105 \mu\text{m}$.

O ácido acrílico, fornecido pela Laporte Chemicals, foi utilizado como recebido, tendo também sofrido peneiramento em tela de $105 \mu\text{m}$ antes do uso.

O estireno, fornecido pela Basf, foi purificado por destilação sob pressão reduzida e fluxo de N_2 .

Estes monômeros foram escolhidos pelo fato de serem largamente utilizados nas formulações de látices produzidos industrialmente. Esta escolha baseia-se na relação custo/benefício, uma vez que os monômeros são responsáveis por até 90% do custo de um látex comercial. A seguir estão apresentadas as estruturas dos monômeros utilizados (Fig. 9)

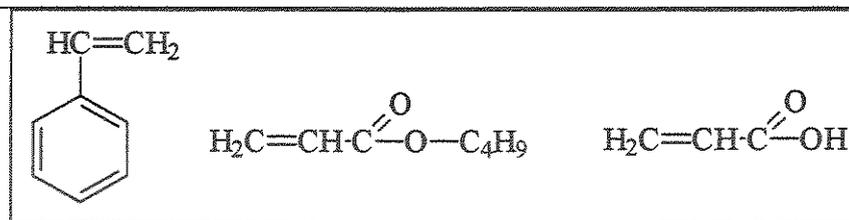


Fig. 9: Estruturas do estireno, acrilato de butila e ácido acrílico, na sequência da esquerda para a direita.

2.1.1.3 - Iniciadores

O persulfato de sódio ($S_2O_8^{2-}$) Na^+ , grau técnico, foi fornecido pela Peroxyde Chimie, o ácido ascórbico, grau P.A. foi fornecido pela Vetec, o TBHP (hidroperóxido de tércio-butila, C_4H_9OOH) a 70% de pureza em massa (Trigonox AW-70), foi fornecido pela Akzo e o hidróxi-metano sulfonato de sódio (HMSS), cuja fórmula é CH_3NaO_3S , grau técnico, foi fornecido pela Basf. Todos estes reagentes foram utilizados como recebidos.

2.1.1.4 - Surfactantes

Os Látices 1 e 2 foram preparados utilizando-se um surfactante aniônico, o dodecil difenil-éter-dissulfonato de sódio (Rhodacal DSB, da Rhodia). Trata-se de um surfactante muito utilizado nas formulações de látices destinados a formulações de tintas para construção civil. Possui dois grupos sulfonato de sódio ligados aos anéis aromáticos e uma cadeia alifática contendo doze carbonos, ligada a um dos anéis. Apresenta-se na forma líquida contendo 45% de ativos, m/m em água. A estrutura molecular do Rhodacal DSB está apresentada na Fig. 10.

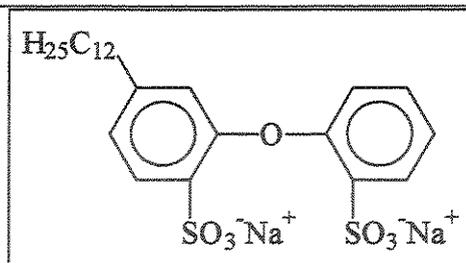


Fig. 10: Estrutura molecular do Rhodacal DSB.

Para os Látices 3, 4 e 5 utilizou-se um conjunto de 2 surfactantes. Um é o Sipomer Cops I, um surfactante reativo, também conhecido como surfômero (surfactante+monômero) que, devido à presença de dupla ligação na cadeia alifática, participa da cadeia polimérica permanecendo covalentemente ligado. Este surfactante possui caráter aniônico, proporcionado pelo grupo sulfonato, e apresenta-se na forma líquida com concentração de 40% m/m em água. Já o Rhodafac RE-610 é um surfactante polimérico aromático com um fosfato na extremidade de uma cadeia de fenil poli-(óxido de etileno) com 9 moles de EO e apresenta-se na forma líquida a 100% de ativos. As estruturas moleculares dos dois surfactantes utilizados nas sínteses dos Látices 3, 4 e 5 estão apresentadas na Fig. 11.

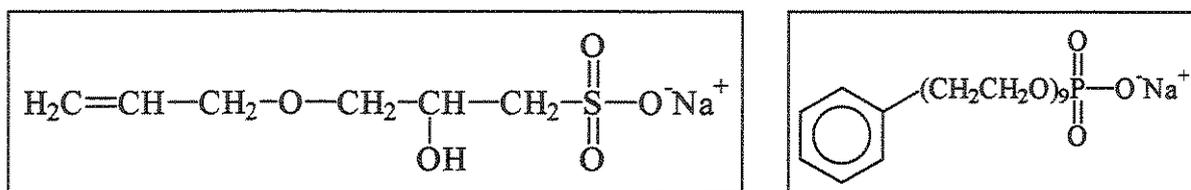


Fig. 11: Estruturas moleculares dos surfactantes Sipomer Cops I (à esquerda) e Rhodafac RE-610 à (direita).

Para a escolha destes surfactantes utilizou-se os seguintes critérios: i) os elementos fósforo e enxofre do Rhodafac RE-610 e do Sipomer Cops-I, respectivamente, poderiam ser diferenciados em mapeamentos elementares, permitindo-nos verificar suas distribuições espaciais nos filmes; ii) o uso de surfactantes reativos tem aumentado muito nos últimos

tempos, nas formulações de látex para aplicação em tintas. A principal razão é a de proporcionar grande aumento da estabilidade coloidal das dispersões, mesmo quando utilizados em pequenas quantidades; iii) diferentemente do Rhodacal DSB, o Rhodafac RE-610 possui, além do grupo iônico fosfato, que confere estabilidade à partícula por repulsão eletrostática, uma cadeia (EO)_n que é bastante hidrofílica e estabiliza as partículas por repulsão estérica.

2.1.1.5 - Neutralização

Para neutralização das dispersões utilizou-se hidróxido de amônio (Synth) a 28-30% de concentração em massa. Para evitar problemas de aglomerações que ocorrem devido à alta concentração local do hidróxido de amônio durante a adição, o reagente foi diluído a 15%. A adição foi feita agitando-se constantemente os látices. O potenciômetro utilizado para a determinação do pH foi um Micronal B-274.

2.1.2 - Metodologia de síntese e formulações

2.1.2.1 - Látex 1 e 2

Para um rendimento de 400 gramas de dispersão, fez-se inicialmente a adição de aproximadamente 40% da água da formulação ao reator (água deionizada pelo sistema MilliQ), aquecimento a 75° C com purga de N₂ na superfície para retirada de ar e agitação de 300-350 rpm. À parte foi preparada a pré-emulsão, misturando-se inicialmente 46% da água da formulação em um béquer com 80% do surfactante (Rhodacal DSB). Após

homogeneização adicionou-se os monômeros estireno, acrilato de butila e ácido acrílico e manteve-se sob agitação com auxílio de barra magnética até o fim do processo. Em outro béquer preparou-se uma solução de aproximadamente 84% do agente iniciador, neste caso o persulfato de sódio. Ao reator contendo a água a 75° C, adicionou-se os 20% restantes do surfactante e, em seguida, os 16% restantes do persulfato de sódio. Homogeneizou-se por 10 minutos e iniciaram-se as adições simultâneas da pré-emulsão e da solução do agente iniciador, sendo os períodos de adições de 4 horas e 4,5 horas, respectivamente. Após o término da adição do iniciador, iniciou-se as adições de soluções a 10% de TBHP e de hidroximetano sulfonato de sódio simultaneamente em 30 minutos, para eliminação do monômero residual. Esfriou-se sob agitação até a temperatura ambiente e peneirou-se em malha de 105 µm, retendo-se os coágulos formados. Neutralizou-se com amônia sob agitação até pH 7,5-8,0.

O Látex 2 foi produzido em duplicata, sendo denominados Látex 2 e Látex 2b.

2.1.2.2 - Látex 3 e 4

A quantidade de surfactante fosfatado utilizada nos Látices 3 e 4 foram calculadas para dar o dobro do número de moles do Rhodacal DSB, utilizado nos Látices 1, 2 e 5, acrescentando-se mais 1/3 desta quantidade em surfômero.

O sistema de iniciação nas sínteses dos Látices 3 e 4 foi também alterado em relação aos Látices 1 e 2. Ao invés de se utilizar o método de decomposição térmica do persulfato, optou-se por utilizar o método de óxi-redução, para se garantir que todo o enxofre e fósforo

presentes nas partículas, bem como nos filmes poliméricos, sejam oriundos dos dois surfactantes. Os iniciadores escolhidos foram o tercio-butil hidroperóxido (TBHP) a 70% (Trigonox AW-70) e o ácido ascórbico.

O processo de polimerização foi semelhante ao utilizado para as sínteses dos Látices 1 e 2, com exceção do modo de adição dos iniciadores redox, que foram adicionados separadamente, dissolvidos a 10% em água deionizada. A temperatura de reação foi mantida entre 60 e 65° C. O tempo de adição da pré-emulsão foi prolongado para 5 horas e o dos iniciadores para 5,5 horas, visando melhor controle de temperatura. Ao final das adições manteve-se o produto sob agitação por mais 60 minutos a 60-65° C. Esfriou-se até a temperatura ambiente e neutralizou-se, utilizando hidróxido de amônio, até pH 8. As dispersões foram então peneiradas em malha de polipropileno de 105 µm.

O Látex 4 foi produzido em duplicata, sendo denominados Látex 4 e Látex 4b. Devido ao aumento excessivo da viscosidade, que inviabilizou a continuidade do processo de síntese, a formulação do Látex 3 foi modificada e a sua síntese foi replicada com maior quantidade de água na pré-emulsão, calculada prevendo-se no final um teor de sólidos de 37%, ao invés de 47%.

2.1.2.3 - Látex 5

Uma outra formulação foi produzida com o intuito de se verificar a influência dos surfactantes e do iniciador no mecanismo de formação de partículas. O Látex 5 possui a formulação semelhante ao Látex 4, no entanto o sistema de iniciação foi alterado: a dupla de

iniciadores redox foi substituída por persulfato de sódio, mantendo-se a mesma temperatura de reação.

A relação dos reagentes utilizada nas sínteses dos Látexes 1, 2, 3, 4 e 5 está apresentada na Tab. 1.

Tabela 1- Quantidade dos reagentes utilizados na polimerização dos Látexes 1, 2, 3, 4 e 5.

Reagentes	Quantidade (g)				
	Látex 1	Látex 2	Látex 3	Látex 4	Látex 5
Água deionizada	202,5	202,5	329,1	212,5	212,5
Rhodacal DSB	11,0	11,0			
Sipomer Cops I			2,0	2,0	2,0
Rhodafac RE-610			9,0	9,0	9,0
Estireno (St)	133,4	88,6	133,4	88,6	88,6
Acrilato de butila (BA)	57,2	102,1	57,2	102,1	102,1
Relação molar St/BA	0,74/0,26	0,52/0,48	0,74/0,26	0,52/0,48	0,52/0,48
Ácido acrílico	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Ácido ascórbico			2,9	2,9	
Persulfato de sódio	1,7	1,7			1,7
TBHP	1,0	1,0	1,7	1,7	
HMSS	1,0	1,0			
Amônia	13,2 mL	12,5 mL	14,7 mL	12,8 mL	

2.2 - Purificação dos látexes

Após as preparações, alíquotas das dispersões foram dialisadas para eliminação de componentes de baixa massa molar: o monômero residual, oligômeros e eletrólitos. Para tal acondicionou-se as dispersões em sacos de membranas de celulose e estas foram colocadas em

recipientes com água deionizada, que era substituída a cada 24 horas até que a água de diálise apresentasse condutividade menor que $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, determinada a 25°C , utilizando-se um condutivímetro Micronal B-330. Esse processo levou aproximadamente 3 semanas para se completar.

2.3 – Pós-adição de surfactante

Com o objetivo de verificar a influência de alguns surfactantes nas propriedades do filme seco, adições de dodecil sulfato de sódio (SDS) e do próprio Rhodacal DSB foram feitas ao Látex 2 dialisado. Os surfactantes foram diluídos em água deionizada, para reduzir sua concentração, visando facilitar a incorporação, e adicionados ao látex, sob vigorosa agitação e lentamente para evitar formação de aglomerados.

2.4 - Caracterização das dispersões e dos filmes

2.4.1 - Determinação da conversão dos monômeros por gravimetria

Os componentes não-voláteis dos látices foram quantificados por gravimetria colocando-se em placas de Petri com diâmetros de 50 mm entre 1,8 e 2,2 gramas das dispersões, secas em estufa a $110\pm 1^\circ \text{C}$ por 2 horas.

2.4.2 - Determinação da tensão superficial

As tensões superficiais dos Látices 2 e 4, dialisado e original foram obtidas utilizando-

se o método do anel. O tensiômetro utilizado foi o Fisher 20, da Fisher Scientific Co, com um anel de platina-irídio de diâmetro aproximado de 6 cm. As amostras foram previamente diluídas a 33% com água deionizada e a temperatura foi estabilizada a 20 +/- 1° C. Foram obtidas médias de três determinações.

2.4.3 - Determinação do diâmetro médio das partículas por espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

Estas análises foram efetuadas no aparelho ZetaPlus (Brookhaven). Esta técnica de determinação do diâmetro médio das partículas por espalhamento dinâmico de luz baseia-se nas flutuações na intensidade da luz espalhada pelas partículas, em função do tempo.⁵⁰

Partículas quando dispersas em um meio mantêm movimento aleatório constante, o movimento Browniano, devido aos constantes choques com as moléculas do meio e entre elas próprias. As partículas maiores se movimentam mais lentamente que as partículas menores, apresentando um menor coeficiente de difusão. Nesta técnica, um feixe de laser incide sobre a amostra e observa-se a flutuação de intensidade da luz espalhada, proporcionada pela mobilidade das partículas. As intensidades de espalhamento são detectadas a 90° em relação ao feixe incidente de laser ($\lambda=633$ nm, 12 mW), em séries temporais com resolução de microssegundos. Através de uma função de auto-correlação $C(\tau)$ determina-se o coeficiente de difusão (D):

$$C(\tau) = \langle I(t_0) \times I(t_0 + \tau) \rangle \quad (\text{Eq. 24})$$

Onde $I(t_0)$ e $I(t_0+\tau)$ são respectivamente as intensidades de luz espalhadas nos tempos t_0 e $(t_0+\tau)$ e

$$C(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B \quad (\text{Eq. 25})$$

onde A é uma constante óptica e Γ é relacionado com a relaxação da flutuação por:

$$\Gamma = Dq^2 \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\mu_2 = (D^2 - D^{*2})q^4 \quad (\text{Eq. 27})$$

onde D é o coeficiente difusional translacional, D^* é o coeficiente difusional médio ($D = \Sigma NM^2$), q é o vetor de espalhamento, e μ_2 é proporcional à variação das intensidades dos coeficientes de distribuição difusionais. A magnitude e unidade de μ_2 não são usadas diretamente para calcular a distribuição de tamanhos. Entretanto, distribuições com a mesma largura relativa podem ter diferentes significados. Por esta razão, a largura relativa é definida como:

$$\text{Polidispersão} = \mu_2 / \Gamma \quad (\text{Eq. 28})$$

A polidispersão não tem unidade, é próxima de zero (entre 0,000 e 0,020) para amostras monodispersas e pequena (entre 0,020 e 0,080) para amostras pouco dispersas, aumentando com o grau da dispersão.

O valor q é função do ângulo de espalhamento (90°), do comprimento de onda do laser ($0,670 \mu\text{m}$), e do índice de refração relativo ($\eta_{\text{partículas}}/\eta_{\text{solvente}}$) (1,5). A equação resultante é dada por:

$$q = 2\pi n \lambda_0^{-1} 2 \text{ sen } (\theta/2) \quad (\text{Eq. 29})$$

Para partículas esféricas:

$$D = k_B T / 3\pi\eta(t)d \quad (\text{Eq.30})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $\eta(t)$ é a viscosidade do líquido em que a partícula está se movendo e d é o diâmetro da partícula e

$$D^* = (Nm^2D / \Sigma Nm^2) \quad (\text{Eq.31})$$

onde N é o número de partículas e m é a massa da partícula.

2.4.4 - Determinação do potencial zeta (ζ) por espalhamento de luz eletroforético⁵¹

O potencial zeta (ζ), que é o potencial elétrico na superfície de cisalhamento das partículas (região de corte entre a parte difusa e a superfície das partículas na qual incluem-se íons, contra-íons, e outros componentes mais fortemente adsorvidos, apresentado na Fig. 12) é obtido aplicando-se um campo elétrico à dispersão, utilizando-se eletrodos de ouro. Há mobilidade das partículas em direção à carga contrária à da partícula com velocidade

proporcional ao potencial da superfície de cisalhamento. Esse fenômeno, conhecido como eletroforese, permite o cálculo de ζ utilizando-se a equação de Smoluchowski, que utiliza a mobilidade eletroforética:

$$\mu = \varepsilon \cdot \zeta / \eta \quad (\text{Eq. 32})$$

onde ε é a permissividade do meio e η é a sua viscosidade.

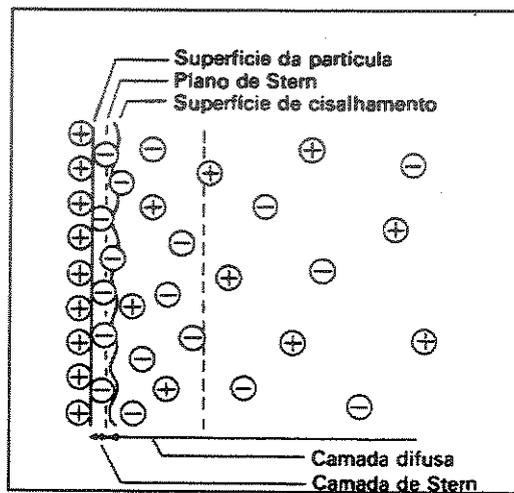


Fig. 12: Esquema da dupla camada elétrica de uma partícula

O cálculo pode ser feito através da equação de Henry, dada por,

$$\mu_e = (2\varepsilon\zeta/3\eta) f(\kappa a) \quad (\text{Eq. 33})$$

onde $f(\kappa a)$ é um fator de correção, dependente da força iônica do meio e do tamanho das partículas, pois κ^{-1} corresponde ao inverso do comprimento de Debye, que é definido como a “espessura” da dupla camada elétrica, e a é o raio da partícula. Este fator de correção é introduzido, portanto, quando a atmosfera iônica que rodeia as partículas causa uma diminuição significativa da mobilidade eletroforética, pois os contra-íons que rodeiam uma

partícula tendem a se mover no sentido oposto ao das partículas, dentro do campo elétrico.

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

$$f(\kappa a) = (3/2) - [4,5/(\kappa a)] + [37,5/(\kappa a)^2] - [330/(\kappa a)^3] \quad (\text{Eq. 34})$$

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

Em uma solução aquosa de um eletrólito simétrico a 25° C, κ pode ser expresso como:

$$\kappa = 0,328 \times 10^{10} (cz^2/\text{mol.dm}^{-3})^{1/2} \text{m}^{-1} \quad (\text{Eq. 35})$$

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

Como as análises, neste caso, foram efetuadas em soluções de KCl a 10^{-3} M, na qual a espessura da dupla camada elétrica é de cerca de 10 nm, os cálculos foram feitos usando a equação de Smoluchowski, pois os valores de κa ficam entre 6 e 12.

As análises foram efetuadas utilizando-se também o aparelho ZetaPlus (Brookhaven), em ângulo de detecção de 15° à temperatura de 25° C, em frações volumétricas do látex inferiores a 10^{-4} .

2.4.5 - Determinação da distribuição do tamanho de partículas por CHDF (Fracionamento

As distribuições do tamanho de partículas foram determinadas usando a técnica CHDF⁵² (capillary hydrodynamic fractionation). A técnica baseia-se no fracionamento que partículas de diferentes diâmetros sofrem devido à variação da velocidade do fluxo contínuo em um capilar. O perfil de velocidade do líquido em escoamento lamelar no capilar tem a forma parabólica e a velocidade aproxima-se de zero próximo da parede do capilar e é máxima no centro, conforme ilustrado na Fig. 13. As partículas menores transitam mais freqüentemente que as maiores na camada de exclusão, próxima à parede do tubo, deslocando-se com menor velocidade linear média.

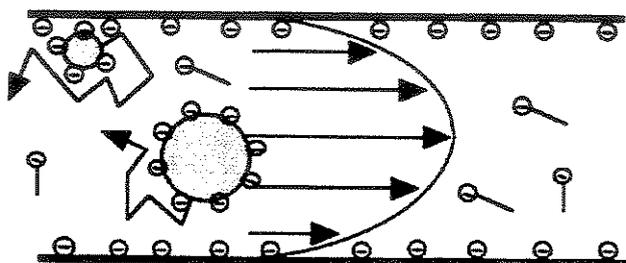


Fig. 13: Ilustração de um capilar usado na técnica de CHDF

O equipamento utilizado foi o CHDF 1100 da Matec Applied Sciences da University of Sydney, Australia, operando a 500 MPa e fluxo de 140 mL.min⁻¹ com um detector de UV. A calibração foi feita usando amostra de látex de poliestireno monodisperso (92 nm). Antes da injeção, as amostras foram diluídas a frações volumétricas de aproximadamente 10⁻⁴. A fase líquida é constituída de água e uma pequena quantidade de surfactante aniônico (abaixo da cmc), neste caso o dodecil sulfato de sódio, para se evitar eventuais interações eletrostáticas entre as paredes do capilar e as partículas. Uma pequena quantidade de formaldeído é também

utilizada para se evitar proliferação de fungos.

2.4.6 - Determinação da densidade média através de centrifugação zonal em gradiente de densidade, associada à densitometria de espalhamento de luz

A técnica de centrifugação zonal em gradiente de densidade permite separar as subpopulações das partículas do látex, devido as suas diferenças de dimensões e densidade,⁵³ centrifugando-se uma amostra da dispersão em um gradiente de densidade de uma substância inerte (sacarose, polímero, sais, etc.).⁵⁴

Sistemas coloidais dificilmente são monodispersos; sob centrifugação em um gradiente de densidade, partículas com diâmetros menores sedimentam mais lentamente que partículas com diâmetros maiores, quando suas densidades são iguais. Obtêm-se, desta forma, informações a respeito dos diâmetros das partículas medindo-se a velocidade de sedimentação. A densidade das partículas é determinada através da verificação da posição de suas subpopulações no equilíbrio isopícnico, que é atingido após períodos mais longos de centrifugação. Em condição isopícnica, a separação ocorre apenas por diferenças de densidade. Analisando-se a intensidade do espalhamento da luz ao longo do eixo de densidade, obtém-se a distribuição das subpopulações das partículas do látex. Pode-se também colher as amostras destas subpopulações e analisá-las separadamente por outras técnicas, como espectroscopias, microscopias, etc.

Para a separação zonal em gradiente de densidade utilizou-se um gradiente em que o mínimo de densidade se refere à água pura e o máximo à solução de sacarose a 20% em

massa, preparada pouco antes da centrifugação. A Fig. 14 mostra uma fotografia do misturador que foi utilizado para a preparação do gradiente. No recipiente do lado direito coloca-se a água deionizada pura, do lado esquerdo coloca-se a solução de sacarose, neste caso a 20% em massa, separados por uma válvula. Do lado esquerdo, há uma saída com tubo plástico que é acoplado a uma bomba peristáltica (Labconco), cuja vazão foi regulada para 1 mL por minuto. No momento em que a bomba é acionada, abre-se a válvula que separa os dois recipientes contendo a solução de sacarose e a água pura. Devido à redução do nível do lado da solução de sacarose, este recipiente passa a receber água pura, que é rapidamente misturada sob agitação da barra magnética. O gradiente de densidade é então formado em tubo plástico de centrifugação, de policarbonato, mantendo-se sempre a saída da solução logo acima da superfície, de modo a não haver perturbação do gradiente e mistura das suas camadas.

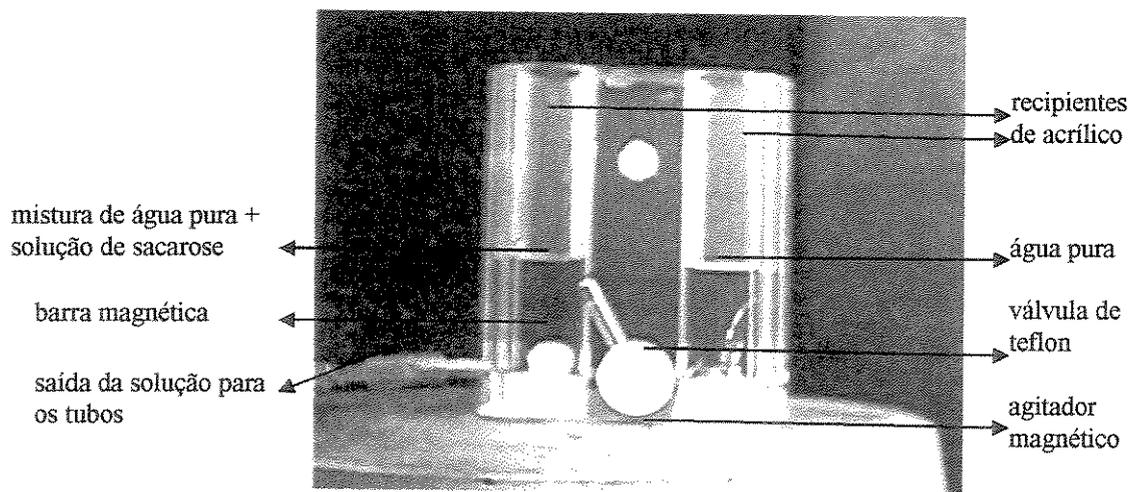


Fig. 14: Equipamento utilizado para a preparação de gradiente de densidade

Duas amostras de 400 μL de cada dispersão foram centrifugadas, sendo que uma delas sedimentou até se obter uma boa separação entre as subpopulações, e a outra foi centrifugada até se atingir o equilíbrio isopícnico.

A centrífuga utilizada para a centrifugação dos látices em gradiente de sacarose foi a Sorvall RC3B. Utilizou-se rotação de 4000 rpm e a temperatura de 25° C. Os tubos utilizados para a centrifugação são da Sorvall número 3243, de policarbonato, com 16 mL de capacidade, medindo 18 mm de diâmetro e 100 de comprimento.

Após serem centrifugadas, as amostras foram filmadas, utilizando-se câmera CCD Sony modelo SSC-C350 e suas imagens foram capturadas utilizando-se software AverTV. O nível de cinza ao longo dos eixos dos tubos foi determinado utilizando-se os softwares Image Pro-Plus versão 4.0 e Origin, versão 5.0.

2.4.7 – Estabilidade frente a adição de eletrólitos

A estabilidade de um sistema coloidal é muito influenciada pela força iônica do meio. Quando a concentração de eletrólitos aumenta no sistema, a parte difusa da dupla camada elétrica das partículas, que serve como barreira de repulsão eletrostática, mantendo as partículas afastadas umas das outras, contrai-se permitindo a aproximação das partículas e a sua coagulação.

Um dos meios de se verificar a estabilidade coloidal das partículas é através da medida de resistência à coagulação por sais. A formação de aglomerados é percebida através do aumento da turbidez da dispersão; uma vez que o espalhamento de luz varia com o tamanho das partículas, conforme já foi comentado na *Seção 2.4.3*, uma curva de turbidez da dispersão vs. concentração de sal fornece o ponto crítico, conhecido como *ccc* (concentração crítica de coagulação).⁵⁵ Neste ponto há mudança abrupta na inclinação da curva, quando a aglomeração

ocorre com maior velocidade.

A estabilidade a eletrólitos foi verificada através do aumento da turbidez da dispersão do látex em função da quantidade de solução de NaCl adicionada. As dispersões dialisadas foram diluídas até uma fração volumétrica entre $2,0 \times 10^{-3}$ e $1,5 \times 10^{-3}$. Amostras de 2 mL destas dispersões foram colocadas em uma cubeta espectrométrica de quartzo com uma mini barra magnética agitando a 500 rpm. Leituras de absorvância de luz a 600 nm eram realizadas a cada 2 segundos. Adições de 100 μL de uma solução a 3 ou 5 mol.L^{-1} de NaCl foram feitas a cada 60 segundos até observar-a mudança na inclinação da curva de absorvância vs. tempo.

O espectrofotômetro utilizado para a análise foi o Hewlett Packard 8552A Diode Array Spectrophotometer.

2.4.8 - Massas molares médias

As massas molares médias foram obtidas através de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando como equipamento o sistema modular Waters (bomba HPLC Waters 510, detector de índice de refração diferencial Waters 410, e colunas lineares Ultrastyrigel com diâmetro médio de poro de 7 μm e faixa de permeação de 2.000 a 4.000.000 g.mol^{-1}). A fase móvel foi o tetrahydrofurano (THF), grau HPLC, com vazão de 1 mL.min^{-1} . A temperatura da coluna e do detector foi fixada em 40° C. As amostras foram previamente secadas em dessecador sob pressão reduzida e temperatura ambiente, e dissolvida em THF em concentrações próximas a 1 mg. mL^{-1} e injetadas utilizando-se seringas com filtros. A curva de calibração utilizada no cálculo das massas molares médias foi obtida usando padrões de

poliestireno monodispersos (Tosoh Corporation). Os valores de M_w , M_n e $P(M_w/M_n)$ foram calculados usando-se o próprio software da Waters, Millennium Chromatography Manager V 2.15.

2.4.9 - Determinação das T_g s por Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando-se um analisador térmico TA 2000 (TA Instruments). A calibração do equipamento é feita periodicamente utilizando-se índio como padrão.

As dispersões foram acondicionadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas e foram submetidas a um resfriamento a -80°C , um aquecimento até 110°C , mantidas por um período de 15 minutos seguido de um novo resfriamento a -80°C e um novo aquecimento a 110°C .

Para a análise dos filmes secos, foram preparados filmes de aproximadamente $40\ \mu\text{m}$, secados a $18-22^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 40-60%, sobre um substrato de vidro e, posteriormente acondicionado em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas, sendo repetidos os procedimentos de resfriamento e aquecimento descritos acima.

Em todos os casos, as massas das amostras variaram entre 10 e 12 mg. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de $10^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte de nitrogênio.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram determinadas tomando-se o ponto

situado na meia altura entre duas linhas tangentes traçadas entre as linhas de base, antes e após a transição⁵⁶, utilizando-se o próprio software da TA Instruments, TA 2000 General Analysis Utility Program.

2.4.10 - Caracterização dos filmes por Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Varredura de Potencial Elétrico (SEPM) e Microscopia de Força Elétrica (EFM)

O aparelho utilizado foi um Topometrix Discoverer modelo TMX-2010, com software da própria Topometrix versão 4.01. As imagens de topografia e contraste de potencial elétrico são obtidas simultaneamente. Na microscopia de força atômica⁵⁷ no modo não contato, ideal para superfícies moles ou frágeis que podem ser danificadas pela sonda, esta oscila sobre a superfície da amostra, em distâncias entre 10 e 100 nm, na sua frequência natural de ressonância mecânica. Quando a sonda se aproxima da superfície, forças de van der Waals entre a sonda e a amostra mudam a constante de mola efetiva da sonda, resultando na variação da frequência natural de ressonância e, conseqüentemente da amplitude e fase do sinal. No modo de contato⁵⁸ as forças interatômicas de curto alcance são determinadas medindo as deflexões quase estáticas do “cantilever” (ou viga em balanço) que tem uma constante de mola conhecida. Apesar de as forças de van der Waals de longo alcance estarem também presentes no modo de contato, elas não contribuem para a imagem em escala atômica. Aumentando a separação entre a sonda e a amostra, permanecem somente as forças de interação de longo alcance, isto é, as forças de van der Waals propriamente ditas, as eletrostáticas e forças dipolares magnéticas. Como a magnitude das forças de longo alcance, para separações relativamente grandes é, em geral, menor que aquela das forças interatômicas de curto alcance,

o método de detecção de força de interação no modo de operação de não-contato é normalmente diferente do de contato. Obrigando o cantilever a vibrar perto de sua frequência de ressonância por meio de um piezoelétrico, em vez de medir as suas deflexões quase-estáticas, medem-se as variações na frequência de ressonância que resultam da interação entre a sonda e a amostra. As sondas comumente têm formato piramidal, extremamente pontiagudas (diâmetro menor que 20 nm), e são de silício, montadas em armações de 225 μm de comprimento (ponteiras de baixa frequência de ressonância) ou de 125 μm no caso de ponteiras de alta frequência de ressonância. A constante de mola é da ordem de 24 a 100 N/m. À temperatura ambiente, o mínimo gradiente de forças detectável é da ordem de 10^{-4} N/m, que corresponde a uma força de 5×10^{-13} N para uma separação $d = 10$ nm, entre a ponta da sonda e a superfície⁵⁹. Um esquema do equipamento de AFM está apresentado na Fig. 15.

A microscopia de varredura de potencial eletrostático (SEPM) fornece informações sobre o campo eletrostático presente sobre a superfície da amostra. O princípio utilizado para medir a diferença de potencial entre a sonda e a amostra é análogo ao método do capacitor vibrante, ou método de Kelvin, no qual a oscilação da distância entre duas placas paralelas, na frequência ω , resulta em uma corrente $i(t)$ dada por:

$$i(t) = V_{pc}\omega\Delta C \cos\omega t \quad (\text{Eq. 36})$$

onde V_{pc} é a diferença de potencial de contato entre as duas placas, e ΔC é a variação na capacitância.

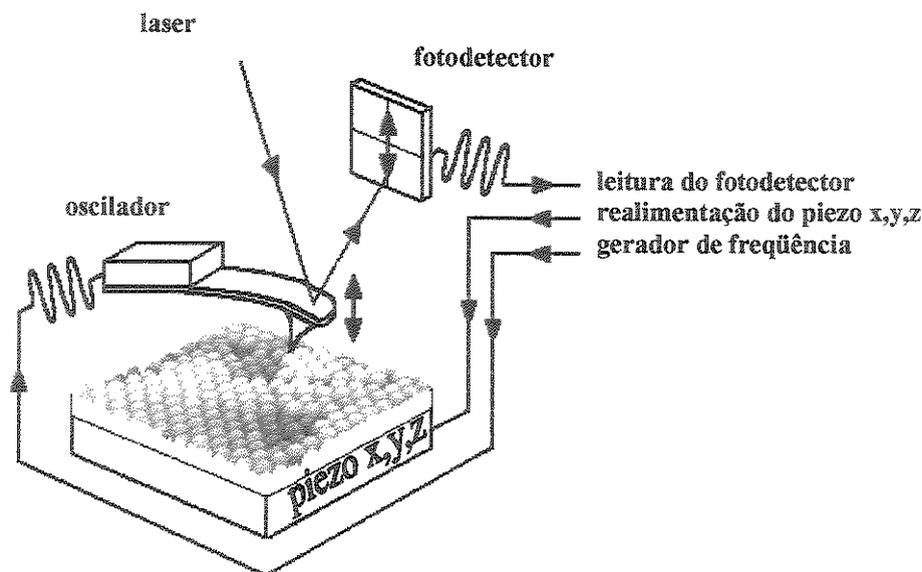


Fig. 15: esquema de um equipamento de AFM.

Para determinar o valor de V_{pc} , é aplicado um potencial DC à sonda até anular o campo elétrico entre as placas e zerar a corrente $i(t)$. No SEPM a força eletrostática é analisada ao invés da corrente: para cada ponto da imagem, uma voltagem adicional é aplicada entre a sonda e a amostra até que o campo elétrico entre elas se anule, zerando a força eletrostática. Esta voltagem corresponde ao potencial de superfície.^{60,61}

Um sistema padrão de aquisição de imagens por força atômica sem contato é utilizado para a aquisição da imagem topográfica da superfície. Simultaneamente um segundo oscilador insere um sinal elétrico AC na sonda, em uma frequência cerca de 10 kHz abaixo da frequência do primeiro oscilador, que está ajustada na frequência de oscilação natural da ponteira (entre 40 e 70 kHz). As sondas, que são recobertas de material condutor, geralmente platina, durante uma oscilação livre vibram mecanicamente na frequência do primeiro oscilador e possuem um sinal elétrico AC na frequência do segundo oscilador. O sinal de leitura do fotodetector, com as informações das interações sonda/amostra, é desacoplado nas

freqüências originais através de dois amplificadores tipo “*lock-in*”. As cargas presentes na superfície da amostra defasam o sinal de leitura da vibração mecânica na freqüência do sinal elétrico AC. O circuito de realimentação polariza-a com uma tensão DC superposta ao sinal AC, para anular a diferença de potencial entre a sonda e a amostra, mantendo a fase do sinal AC constante. A monitoração do nível DC durante uma varredura fornece um mapa do potencial elétrico na superfície.

Esta técnica distingue materiais com diferentes potenciais de superfícies, localiza partículas carregadas na superfície, cargas em materiais dielétricos, circuitos integrados, domínios ferroelétricos, partículas carregadas em polímeros, potencial eletrostático em amostras biológicas etc. Um esquema do equipamento de SEPM está apresentado na Fig. 16.

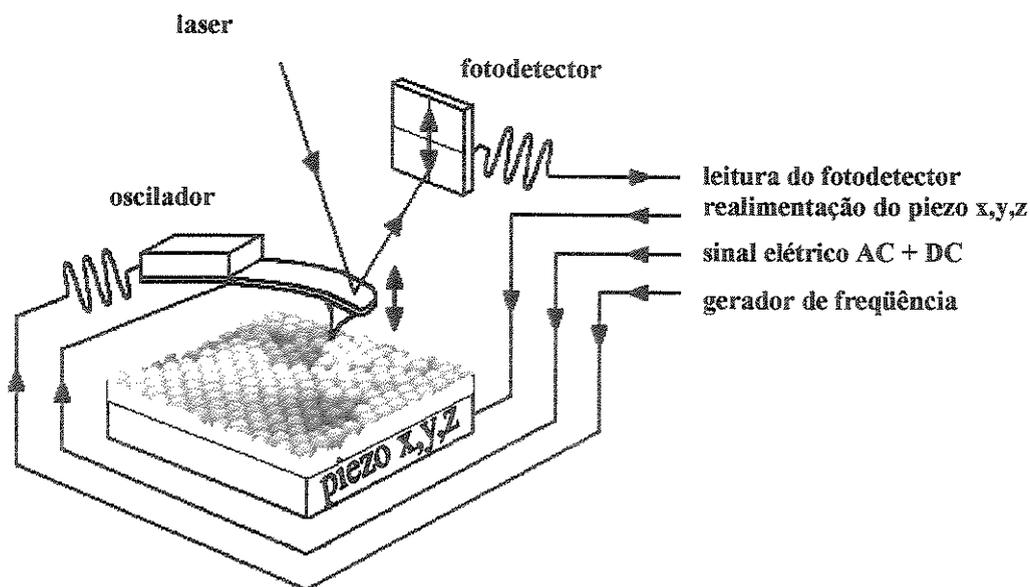


Fig. 16: Esquema de um equipamento de SEPM.

Outra técnica que também fornece contrastes de sinais elétricos é a de EFM (microscopia de força elétrica). O contraste de imagem é obtido por diferenças de potencial

elétrico da superfície. Para isto, sondas de silício são revestidas com platina metálica, e cada ponto da amostra é varrido em duas distâncias acima da superfície: 10 nm e 60 nm. No primeiro caso (10 nm) a resposta da sonda é dominada por forças de van der Waals, mas na segunda altura (a 60 nm) as interações eletrostáticas predominam, devido à sua menor dependência com a distância. Quando a sonda cruza com uma região eletricamente carregada a carga é induzida na sonda resultando em mudanças no gradiente de força entre a sonda e a superfície. Isto causa uma mudança na constante de mola efetiva e na frequência de ressonância da sonda. A mudança na frequência de ressonância modifica o sinal da fase, que é detectado por um amplificador do tipo “lock-in”.^{62,63} Portanto, o sinal de EFM é medido pela variação do sinal de fase. Esta técnica é semelhante à técnica do eletrodo oscilante para estudo de monocamadas: ambos usam um eletrodo separado da amostra por um espaço de ar. A maior diferença entre estas técnicas é o modo de detecção utilizado, pois o EFM usa uma detecção de fase.

Todas estas técnicas apresentam resoluções sub-micrométricas e são úteis no estudo de rugosidade de filmes de látex, dos padrões obtidos por motivo da secagem, presença de flóculos, fissuras, etc.; os contrastes de sinais elétricos podem ajudar no entendimento dos mecanismos de secagem, que se diferenciam por produzirem distribuições não-uniformes de eletrólitos e surfactantes iônicos.

A preparação da amostra é uma grande vantagem nestes tipos de microscopia, pela sua simplicidade e rapidez. A grande preocupação deve ser a de se utilizar um substrato plano, que não interfira na análise da topografia. Normalmente utiliza-se folhas de mica recém-clivada ou

vidro opticamente polido. No presente caso, devido a maior espessura da amostra (em torno de 40 μm) optou-se por utilizar substrato de vidro, sobre o qual 20 μL da amostra foram depositados em uma área de 20 x 20 mm e secados sob condições controladas de temperatura (18-20° C) e umidade relativa do ar (40-60%).

2.4.10.1) Deteminação dos parâmetros de rugosidade superficial

Uma forma de se quantificar a rugosidade de superfície é através da determinação dos parâmetros de rugosidade média das imagens topográficas. Utilizando-se os recursos do software da Topometrix, as seguintes variáveis foram determinadas.

1) Variação máxima entre a base e o topo na imagem (Z_{max}).

2) A altura média (\bar{Z}) que é definida como a soma de todos os valores de altura (Z_i) dividido pelo número de pontos (N):

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (\text{Eq. 37})$$

3) A rugosidade média (R_a), que é a média da variação da altura medida a partir da altura média:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| Z_i - \bar{Z} \right| \quad (\text{Eq. 38})$$

4) R_{rms} , que é definido como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados da distância vertical dos pontos do valor médio da altura da imagem.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Z_i - \bar{Z} \rangle^2} \quad (\text{Eq. 39})$$

5) A relação entre a área superficial e área projetada (A_s/A_p), na qual A_p é definida como a distância no eixo X multiplicada pela distância no eixo Y e a A_s é calculada usando as coordenadas dos eixos X, Y e Z de cada pixel.

Uma outra forma de expressar a rugosidade de superfície é através da determinação da dimensão fractal,⁶⁴ obtida através de diversos métodos de cálculo.⁵⁹

O algoritmo usado para o cálculo da dimensão fractal (D_s) da superfície foi o “método dos lagos”,⁶⁵ utilizando-se \bar{Z} como o plano de intersecção. Neste método, a dimensão fractal é obtida pela inclinação da reta da relação de área das “ilhas” criadas pela formação dos lagos vs o perímetro destas ilhas.

Além do método dos lagos, as dimensões fractais foram determinadas pela análise dos perfis de linha, usando-se o “método de contagem de caixas”,⁶⁶ (apresentado como D_L). Neste método a dimensão fractal é calculada pela inclinação da curva da relação entre o número de caixas ocupadas pela linha vs a área destas caixas.

2.4.11 - Caracterização de filmes e partículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão(TEM) e ESI-TEM (imagem por espectroscopia de perda de energia de elétrons)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, operando com aceleração de elétrons de 80 kV. A técnica baseia-se na emissão de elétrons que atingem a amostra e a imagem obtida reflete os diversos tipos de interações que os elementos da amostra apresentam com estes elétrons. Ao atingirem a amostra os elétrons podem ser espalhados elástico ou inelásticamente. No primeiro caso não há perda da energia cinética, apenas há desvio da trajetória. Já no segundo caso perde-se energia por diversas maneiras: excitação de fônons, emissão de elétrons secundários, emissão de raio X, ionização das camadas internas, etc.

A imagem de campo-claro é semelhante a uma chapa de raios-X, onde as áreas escuras são mais densas e retêm mais elétrons. Utilizando-se elétrons inelásticamente espalhados, obtém-se imagens de perda de energia de elétrons (ESI). Neste modo, cada tipo de elemento que compõe a amostra é responsável por uma determinada faixa de perda de energia dos elétrons. Os elétrons são defletidos por um conjunto de espelho eletrostático e prisma magnético, que faz uma seleção de elétrons com energias bem definidas, fornecendo, dessa forma, mapas da distribuição dos elementos na amostra.⁶⁷ Um esquema do microscópio com filtro de energia de elétrons está apresentado na Fig. 17.

Para a preparação das amostras são utilizadas telas de cobre e sobre estas é depositado um filme muito fino (em torno de 10 nm) de nitrato de celulose (paralódio), para dar

sustentação à amostra, e ainda sobre o parlódio é depositado um filme condutor de carbono. Só depois se deposita em torno de 10 μL de amostra, em frações volumétricas em torno de 10^{-4} , para não formar um filme muito espesso, caso contrário, o contraste não será percebido. A amostra é então secada ao ar sob condições controladas de temperatura ($18\text{-}20^\circ\text{C}$) e umidade relativa do ar ($40\text{-}60\%$) e analisada no mínimo após 24 horas.

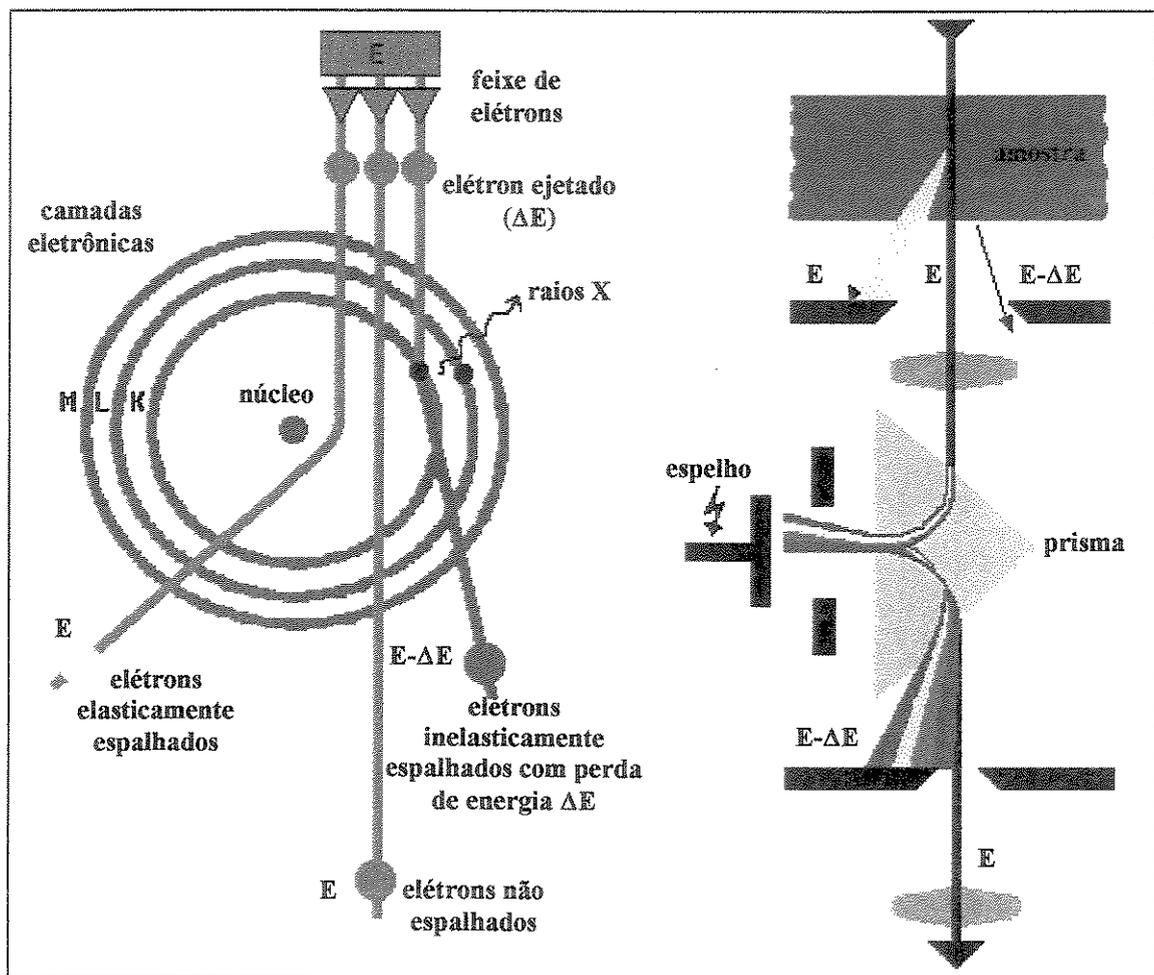


Fig. 17: Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia.

As imagens de elementos relevantes das partículas e dos filmes dos latices foram obtidas usando elétrons monocromáticos correspondentes à excitação dos elétrons das camadas K do carbono, nitrogênio, sódio e oxigênio, e camada L do enxofre e fósforo, com

abertura de janela seletora de 15 eV. As energias correspondentes às bordas de absorção dos elementos em 284 eV para C, 401 eV para N, 1090 eV para Na, 532 eV para O, 165 eV para S, e 132 eV para P foram selecionados para posicionamento das janelas. As imagens foram adquiridas por uma câmera CCD (Proxan), e digitalizada (1024 x 1024 pixels, 8 bits) por um software de processamento de imagem analySIS[®] (Soft Imaging System), em um computador do tipo PC. A câmera é conectada ao computador por uma entrada paralela RS-232. A técnica “three window exponential” foi usada para subtrair a linha de base para cada imagem de elemento, exceto para o P, onde foi usada a técnica “3 window white line”. O modo de subtração da linha de base é diferentemente escolhido para cada elemento devido às características de cada região espectral.⁶⁸ Diferenças observadas nos espectros entre várias aquisições são consequência da variação da espessura da amostra, da sua composição química, da concentração e característica de cada elementos.

2.4.12 - Medida de brilho

Os filmes dos látices de aproximadamente 50 μm de espessura e área de 10 x 5 cm, espalhados em substrato de vidro foram submetidos a medidas de brilho utilizando-se o aparelho Beta Gloss (Beta Industries). Este equipamento possui abertura de 4,4 mm, onde um feixe de luz visível é incidido na amostra e a luz refletida é coletada a 90° ou 45°, em um LCD de 10 mm de segmento sólido. A faixa de medida é de 0-10, sendo que o extremo superior da faixa é de máximo brilho (especular) e o inferior o de ausência de brilho. Foram feitas 10 medidas em toda a área dos filmes.

2.4.13 - ^1H RMN- Ressonância Magnética Nuclear

A composição monomérica dos filmes dos látices foi obtida por ^1H NMR. Para a aquisição dos espectros das amostras intermediárias, durante a síntese dos látices, alíquotas dos látices foram secados em estufa a 60°C por 24 horas, dissolvidos em clorofórmio a 2,5% em massa e os componentes solúveis em água foram extraídos da solução por adição de água deionizada, agitação e separação da fase aquosa. Este procedimento foi repetido por cinco vezes. As amostras foram secadas novamente sob vácuo e novamente diluídas a 2,5% em massa, mas desta vez em clorofórmio deuterado (Merck), pureza 99,9%. Os espectros foram adquiridos em espectrômetro Bruker AC-200 MHz, em temperatura ambiente e usando solução de propil-fenil-cetona em CDCl_3 como padrão.

No caso das amostras que foram centrifugadas em gradiente de densidade e posteriormente dialisadas, os látices foram secados sob vácuo e dissolvidos em clorofórmio deuterado a 2% em massa. O equipamento utilizado para a aquisição dos espectros foi o Varian Gemini 300 MHz.

2.4.14 - Determinação da quantidade de polímero insolúvel em THF e sua caracterização por ^{13}C RMN no estado sólido

Para se determinar a quantidade de polímero insolúvel em THF, amostras de 10 g do Látex 2 e 4 foram secados em estufa a 60°C por 48 horas. Estes filmes foram colocados em 100 mL de THF grau PA e mantidos sob agitação por 10 horas. A amostra foi peneirada em malha de 105 μm e a parte retida foi secada novamente por 24 horas a

60° C.

As amostras secas do gel insolúvel e do polímero solúvel foram caracterizadas por ^{13}C RMN no estado sólido a 0° C, usando um aparelho Bruker MSL200, com sonda sólida de 1x7 mm.

2.4.15 - Espectroscopia no infravermelho

Foram realizados ensaios utilizando-se técnicas de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa e por transmissão. A análise por reflectância difusa é um método bem adequado para análise de filmes, mesmo com espessuras micrométricas. Seca-se um filme da dispersão de látex sobre pequenas cavidades de um porta-amostra de alumínio, no qual incide o feixe de luz infra-vermelho. O resultado reflete mais a composição superficial do filme ou do filme todo, se sua espessura for inferior ao comprimento de onda da radiação. A análise por transmissão foi feita ou por deposição de solução das amostras em THF sobre a janela de NaCl ou por fixação do filme seco, também sobre janela de NaCl. No caso de amostras em solução ou dispersão aquosa, elas foram previamente secadas em dessecador sob pressão reduzida e solubilizadas posteriormente em THF e secadas novamente nas mesmas condições. O tempo de secagem foi mantido fixo em 30 minutos, temperatura ambiente e pressão de 10 mm Hg.

O aparelho utilizado foi o Nicolet 520, com resolução 4 cm^{-1} , sendo realizadas 64 corridas por espectro.

2.4.16 - Coramento dos filmes secos para identificação de domínios hidrofílicos⁶⁹

Devido a dificuldade de análise espectroscópica de superfície com resolução espacial, uma alternativa para se verificar a heterogeneidade superficial dos filmes de látices é o seu coramento. O azul de metileno, corante hidrofílico totalmente solúvel em água, tem a característica de ser adsorvido por grupos polares, devido à sua característica iônica. O seu caráter catiônico proporciona interações eletrostáticas com domínios de caráter aniônico, e a variação da intensidade da cor, pode refletir as variações de hidroflicidade, de um ponto a outro do filme. A estrutura molecular do azul de metileno está apresentada na Fig. 18.

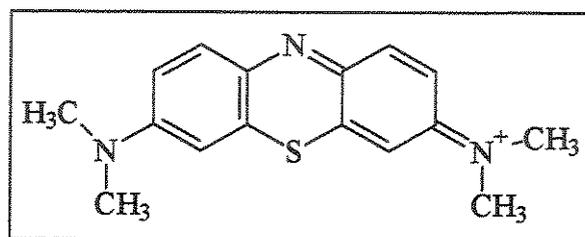


Fig. 18: Estrutura molecular do azul de metileno

A solução de azul de metileno utilizada para o coramento foi preparada por dissolução do corante em água deionizada, à temperatura ambiente, sob agitação com barra magnética por 30 minutos. Após este tempo a solução foi peneirada utilizando-se tela de polipropileno de 105 μm , para se retirar eventuais aglomerados. A concentração utilizada foi de 18 mg de azul de metileno para 180 ml de água deionizada, ou seja $3,1 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$. Nestas concentrações o azul de metileno apresenta-se nas formas monomérica e dimérica, em associações do tipo face-com-face.⁷⁰

O coramento foi feito imergindo-se o filme seco, preparado pelo menos 24 horas antes,

sob condições controladas de temperatura e umidade relativa, juntamente com o substrato de vidro na solução de azul de metileno. Manteve-se o filme imerso por 30 minutos em condições estáticas, e retirou-se o excesso enxaguando o filme com água deionizada corrente.

2.4.17 - Espectroscopia no UV visível

Os espectros de UV visível foram obtidos em equipamento Hewlett Packard 8552A Diode Array Spectrophotometer.

3 - RESULTADOS OBTIDOS

3.1 - Caracterização das dispersões

Todos os látices, com exceção do Látex 5, apresentaram bons resultados de síntese quanto à conversão de monômeros e formação de coágulos. A quantidade de coágulos retidos no filtro ficou entre 2 e 3 gramas, o que representa menos que 1,6% m/m em relação aos monômeros. No caso do Látex 5 houve agregação das partículas após 3 horas de reação, devido à baixa eficiência do iniciador, (persulfato de sódio) na temperatura de reação, inviabilizando sua continuidade.

3.1.1 - Teor de sólidos, dimensões das partículas, potencial zeta, pH e tensão superficial

Os teores de sólidos (determinados por gravimetria), dimensões das partículas (por PCS), potencial zeta (por medidas eletroforéticas), pH e tensão superficial (pelo método do anel) das dispersões estão apresentados na Tab. 2.

Tabela 2- % sólidos, diâmetro de partículas, potencial zeta, pH e tensão superficial dos látices.

	Látex 1	Látex 2	Látex 2b	Látex 3	Látex 4	Látex 4b	Látex 5*
Teor de sólidos ($\pm 1\%$)	48	47	47	38	47	47	19
Conversão (%)	100	98	98	100	98	98	38
Diâmetro efetivo (nm)	108 \pm 0,9	132 \pm 0,6	113 \pm 0,7	241 \pm 2,2	236 \pm 2,1	153 \pm 0,6	133 \pm 2,3
Potencial zeta (mV)	-71 \pm 4	-66 \pm 3		-82 \pm 2	-73 \pm 2		
PH	8,5	8,3	8,1	8,1	8,1	8,2	3,5
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)		37,7			36,4		
		50,6 [#]			46,9 [#]		

*Última alíquota retirada antes de haver agregação (após 3 horas de processo).

Látex dialisado

Observa-se que em geral a conversão de monômeros foi bem sucedida para os látices. Baixos teores de sólidos foram obtidos nos casos do Látex 5, pois a amostra é de uma etapa intermediária (3 horas de processo) e do Látex 3 que, devido a problemas de alta viscosidade em ensaios preliminares, foi produzido com maior quantidade de água, visando reduzir a viscosidade e por isso tem menor teor de sólidos.

O diâmetro efetivo das partículas do Látex 1 e 2 é inferior ao do Látex 3 e 4. Observa-se, no entanto, que suas duplicatas, os Látices 2b e 4b apresentaram diâmetros efetivos inferiores aos Látices 2 e 4. Isso é resultado da mudança do equipamento, pois pequenas alterações no desenho do reator e do agitador podem provocar alterações na cinética de polimerização e formação de coágulos.⁷¹

Os Látices 1, 2, 3 e 4 apresentaram potencial de superfície negativo, entre -66 e -82 mV. Isto se justifica pelo uso de surfactante aniônico em todas as formulações. No entanto, duas características podem ser notadas: os potenciais mais negativos são os dos látices mais rígidos e os látices que utilizaram o par de surfactantes Sipomer Cops-I + Rhodafac RE-610. Isto deve proporcionar maior estabilidade às partículas, devido a maior repulsão eletrostática entre as partículas,⁷² quando comparado aos Látices 1 e 2.

Os látices apresentaram valores de tensão superficial muito próximos e inferiores ao valor da água (73 N.m^{-1}).⁷³ Esses valores são maiores para os látices dialisados, resultado da retirada de surfactante da dispersão durante a diálise. Entretanto, os valores de tensão superficial dos látices dialisados indicam que a remoção de surfactantes é ainda incompleta.

3.1.2 - Estabilidade face a adição de eletrólitos

3.1.2.1 - Látex 1 e 2

As curvas de titulação turbidimétrica dos Látices 1 e 2 estão apresentadas nas Figs. 19 e 20. As adições de 100 μL da solução de NaCl a 3 mol.L^{-1} foram feitas a cada 60 segundos. Observa-se que a estabilidade a eletrólitos de ambos os látices é praticamente a mesma. Até se adicionar 400 μL de solução 3 mol.L^{-1} , o que resulta numa força iônica de 0,50 mol.L^{-1} , as dispersões mantiveram a turbidez constante, enquanto que após a quarta adição houve uma tendência de aumento da turbidez, o que é resultado da agregação das partículas. Segundo Ottewill,⁷⁴ a teoria DLVO prevê que em forças iônicas acima de 10^{-2} mol.L^{-1} dispersões de látex tornam-se instáveis, levando a aglomerações. Neste caso pode-se dizer que os Látices 1 e 2 são bastante estáveis na presença de eletrólitos.

Um detalhe importante é o ligeiro aumento da turbidez entre as adições da solução de sal observado no caso do Látex 1, o que pode ser um efeito de coagulação de uma fração de partículas presentes no sistema, com estabilidade inferior à média. Já a redução de turbidez observada no caso do Látex 2 e outros látices apresentados adiante, é efeito de diluição das dispersões.

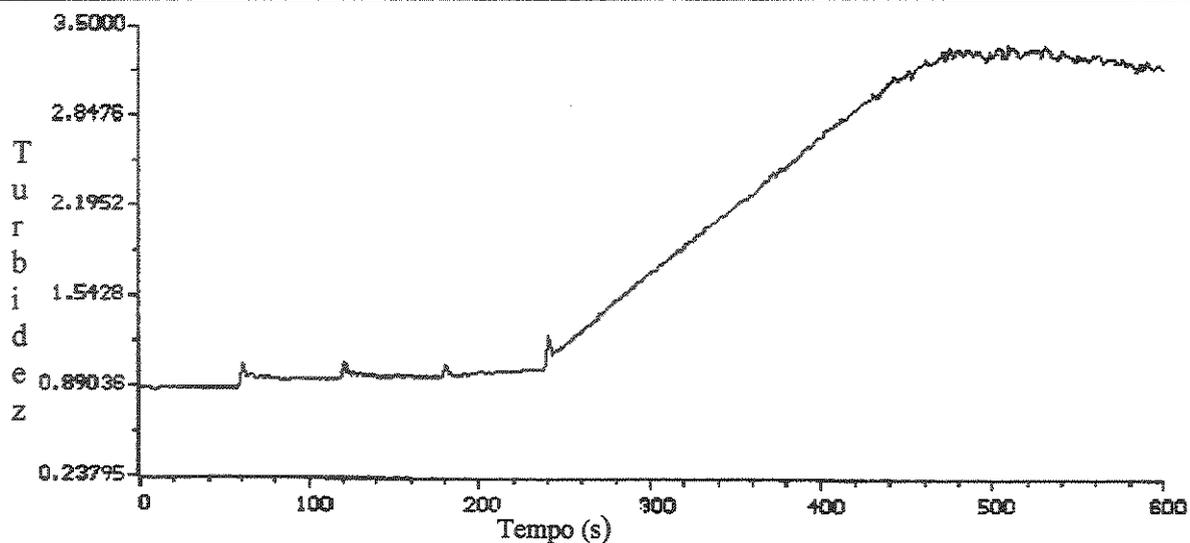


Fig. 19: Curva de titulação turbidimétrica do Látex 1. Adições de 100 μL da solução a 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl foram feitas a cada 60 segundos.

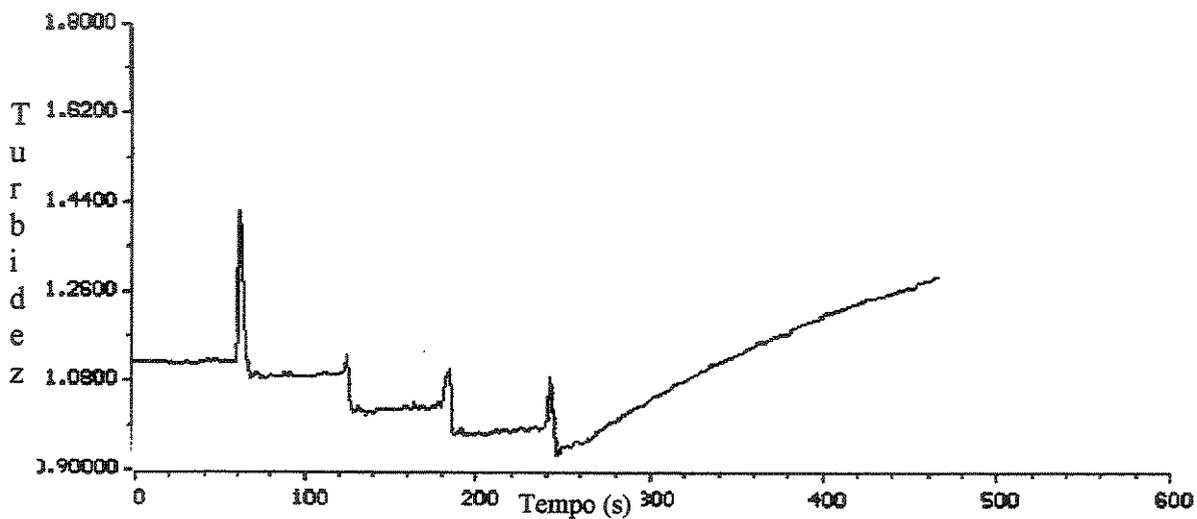


Fig. 20: Curva de titulação turbidimétrica do Látex 2. Adições de 100 μL da solução a 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl foram feitas a cada 60 segundos.

3.1.2.2 - Látex 3 e 4

As curvas de titulação turbidimétrica dos Látices 3 e 4 estão apresentadas nas Figs. 21 e 22. As adições de 100 μL da solução de NaCl a 5 mol.L^{-1} foram feitas a cada 60 segundos. A concentração nestes casos foi maior que a utilizada nos Látices 1 e 2 em razão da maior estabilidade destes látices e da capacidade limitada da cubeta espectrométrica.

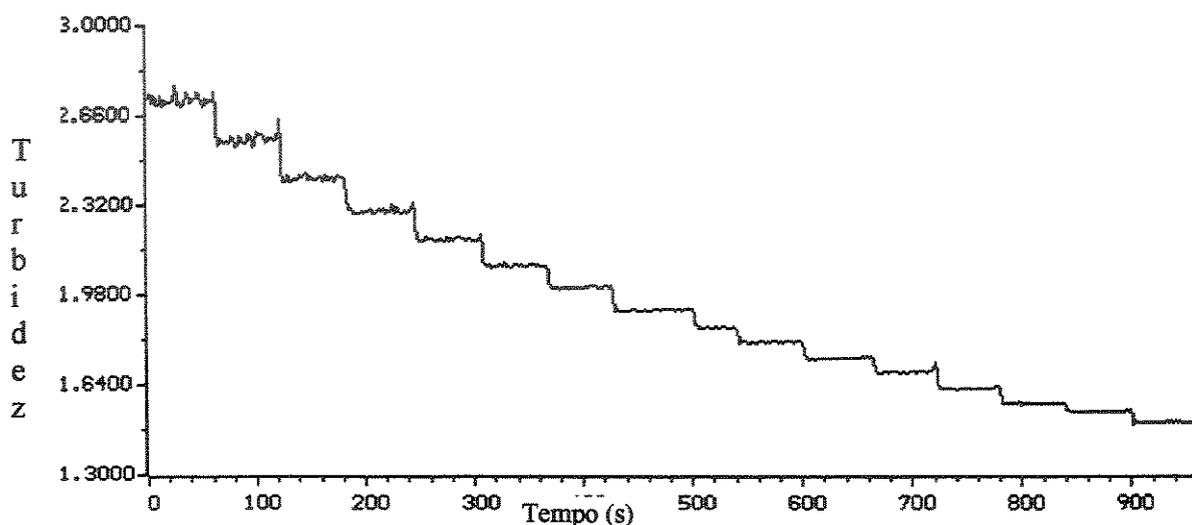


Fig. 21: Curva de titulação turbidimétrica do Látex 3. Adições de 100 μL da solução a 5 mol.L^{-1} de NaCl foram feitas a cada 60 segundos.

Os Látices 3 e 4 apresentaram estabilidade superior à do Látex 1 e 2. Não se obteve aumento da turbidez no Látex 3, até o limite permitido pelo volume da cubeta espectrométrica, o que significa que este látex possui estabilidade até força iônica de 2,1 mol.L^{-1} . Já em relação ao Látex 4, houve possibilidade de adição de 700 μL da solução de NaCl, a 5 mol.L^{-1} , correspondendo a força iônica 1,3 mol.L^{-1} .

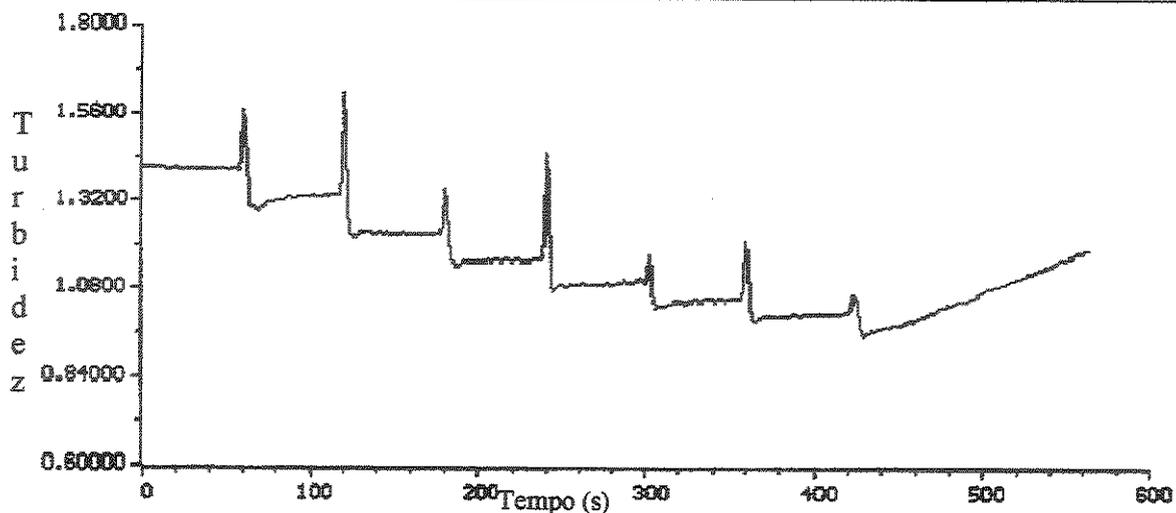


Fig. 22: Curva de titulação turbidimétrica do Látex 4. Adições de 100 μL da solução a 5 mol.L^{-1} de NaCl foram feitas a cada 60 segundos.

Resumindo-se portanto, todos os látices apresentaram boa estabilidade contra a adição de eletrólitos, pois não houve coagulação significativa até força iônica de 10^{-2} M. O par de surfactantes (Rhodafac RE-610 e Sipomer Cops-I) proporciona estabilidade superior às partículas comparado com o surfactante Rhodacal DSB. Isto está de acordo com a expectativa, segundo a qual valores de potencial de superfície das partículas mais negativos (vide Tab. 2) proporcionam maior estabilidade.

3.1.3 - Temperaturas de transição vítrea (T_g)

3.1.3.1 - Látex 1 e 2

As temperaturas de transição vítrea das dispersões e dos filmes dos látices não-dialisados e dialisados foram determinados por DSC. No caso das dispersões, as curvas do primeiro e segundo aquecimentos e do resfriamento estão apresentadas com diferentes cores.

Já no caso dos filmes, não houve alteração significativa entre primeiro e segundo aquecimentos, por essa razão apenas as curvas do segundo aquecimento estão apresentadas.

Os resultados obtidos nos ensaios de DSC das dispersões e dos filmes do Látex 1 dialisado e não-dialisado estão apresentados nas Figs. 23, 24 e 25.

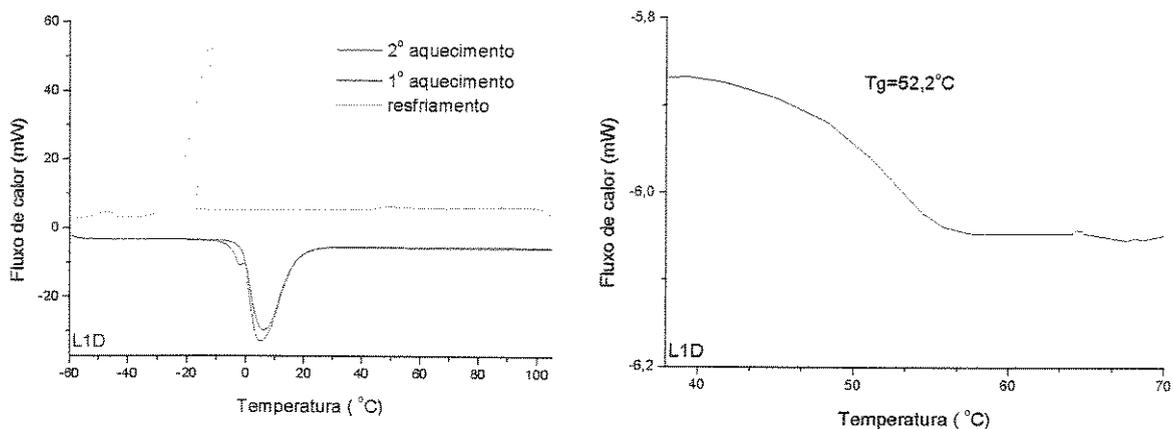


Fig. 23: Curvas DSC da dispersão do Látex 1 dialisado. À direita ampliação da curva do 2° aquecimento.

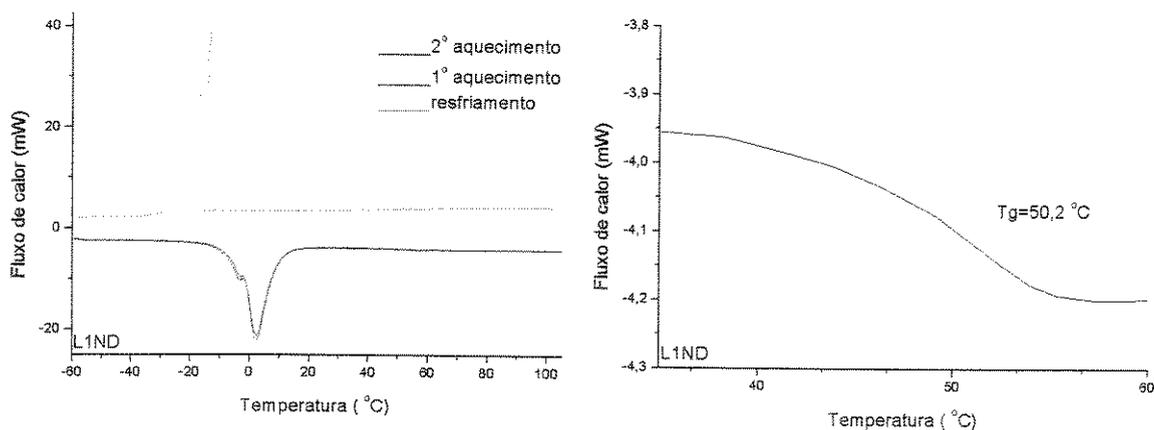


Fig. 24: Curvas DSC da dispersão do Látex 1 não-dialisado. À direita, ampliação da curva do 2° aquecimento.

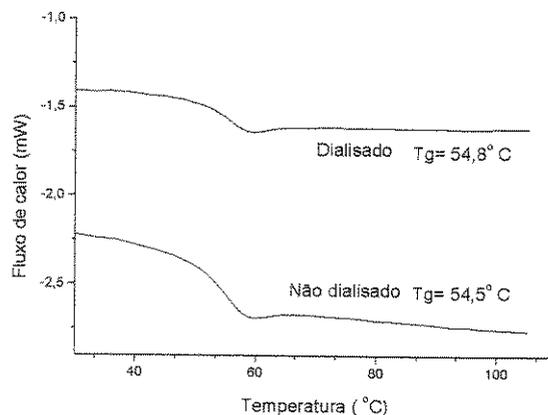


Fig. 25: Curvas DSC dos filmes do Látex 1 não-dialisado e dialisado.

Os resultados obtidos nos ensaios de DSC das dispersões e dos filmes do Látex 2 dialisado e não-dialisado estão apresentados nas Fig. 26 e 27. No caso do Látex 2 não se pode determinar a T_g da dispersão, pelo fato de a mudança na linha de base se superpor ao pico de descongelamento da água.

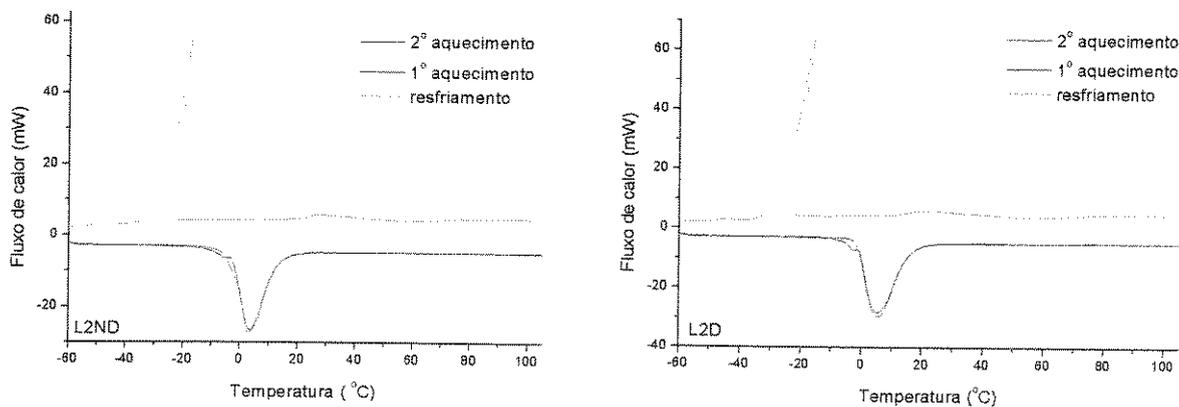


Fig. 26: Curvas DSC da dispersão do látex 2 dialisado (à direita) e não-dialisado (à esquerda).

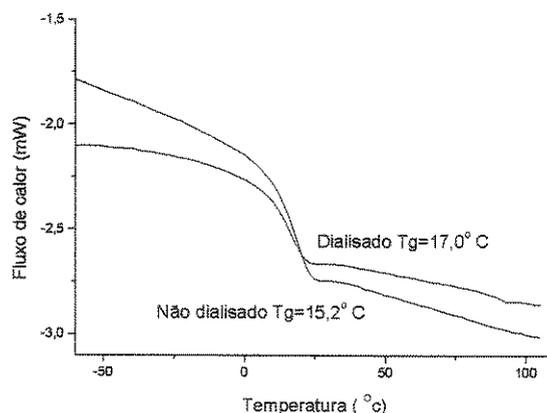


Fig. 27: Curvas DSC dos filmes do látex 2 não-dialisado e dialisado.

Observa-se nas curvas DSC das dispersões, no primeiro aquecimento, que existem 2 picos endotérmicos correspondentes à fusão da água sendo um pouco abaixo de 0° C e outro pouco acima de 0° C. Esta é uma característica de sistemas aquosos que já foi relatada, por exemplo por Lee *et al.*,⁷⁵ que em um dispersões de hidrogel, determinaram a existência de três diferentes tipos de água. O pico endotérmico de menor temperatura corresponde a "água congelável ligada" (água Y) que está presente nas interfaces dos blocos formados pelas cadeias moleculares; o segundo pico endotérmico em temperatura superior corresponde à "água livre" (água X) que não tem interação com a cadeia molecular. Subtraindo-se a área correspondente a estes dois picos do que seria obtida considerando-se a água total do sistema, determina-se a "água ligada não congelável" (água Z), que seria a água enclausurada nas cadeias moleculares. Yamauchi e Hasegawa⁷⁶ relacionaram as variações destes picos com o tamanho da cadeia hidrofílica de polietilenoglicol. Os autores concluíram que é possível estabelecer uma correlação entre os picos de água ligada congelável, da água livre e a concentração de PEG. Os autores determinaram que os picos de água ligada só aparecem com DP superior a 9. Mais recentemente Kurita *et al.*⁷⁷ determinaram essa característica também em

látex de poliestireno, e verificaram a influência que diferentes concentrações de surfactantes e iniciadores promoviam. Segundo estes autores, a interação da água com uma partícula de látex ocorre conforme o esquema mostrado na Fig. 28.

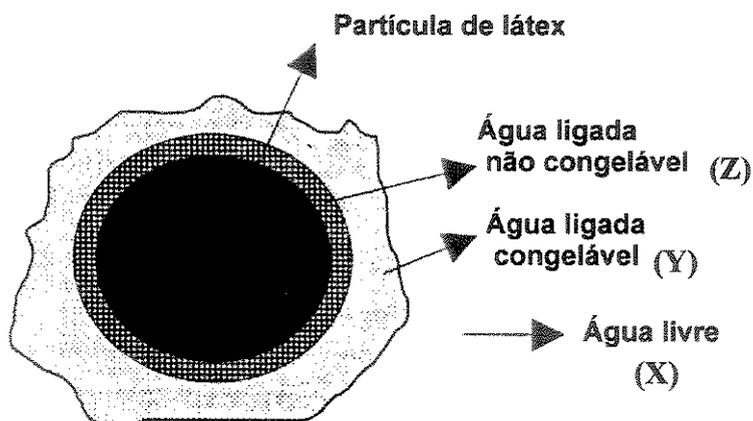


Fig. 28: Esquema adaptado com os três tipos de água presentes na superfície de uma partícula de látex, segundo Kurita.

Resultados deste grupo⁷⁸ mostram que há encolhimento das partículas de látex de poli(estireno-co-acrilamida) sob feixe intenso de elétrons, durante mapeamento elementar por ESI-TEM e diminuição da quantidade de oxigênio, oriunda da água, que se evapora sob feixe de elétrons. Propomos então uma modificação no modelo de Kurita, no qual a água não congelável, alojada nos interstícios das cadeias, se localize não só próxima à superfície da partícula, como também no seu interior, mesmo que o polímero apresente composição monomérica de característica hidrofóbica.

Considerando-se que o valor de calor de fusão da água seja de $359,2 \text{ J/g}$ ⁷² e conhecendo-se o teor de sólidos dos látices utilizados para os ensaios, (Látex 1 dialisado=35,3%, Látex 1 não-dialisado= 48,1%, Látex 2 dialisado=33,5% e Látex 2 não-

dialisado= 33,2%), pode-se calcular a quantidade de cada tipo de água, apresentado na Tab. 3.

Tabela 3: Resultados das curvas de DSC do Látex 1 e 2, dialisados e não-dialisados, primeiro e segundo aquecimentos. O pico I é a primeira banda (à esquerda) e o pico II é a segunda banda (à direita) que aparecem nos aquecimentos.

		Látex 1 dialisado	Látex 1 não-dialisado	Látex 2 dialisado	Látex 2 não-dialisado
1° AQUECIMENTO	Pico I				
	Fluxo de calor	2,1 J/g	1,6 J/g	1,3 J/g	0,9 J/g
	Temperatura	-2,3° C	-3,8° C	-2,9° C	-5,6° C
	Pico II				
	Fluxo de calor	152,7 J/g	96,1 J/g	158,8 J/g	130,7 J/g
	Temperatura	6,0° C	2,2° C	5,3° C	3,1° C
	% água X	65,7	51,6	66,5	55,4
	% água Y	0,9	0,8	0,5	0,4
	% água Z	33,4	47,6	33,0	44,2
2° AQUECIMENTO	Pico I				
	Fluxo de calor	ausente	0,9 J/g	ausente	ausente
	Temperatura		-3,6° C		
	Pico II				
	Fluxo de calor	161,1 J/g	98,2 J/g	163,8 J/g	134,5 J/g
	Temperatura	4,8° C	2,2° C	5,3° C	3,1° C
	% água X	69,3	52,6	68,5	56,0
	% água Y	0	0,51	0	0
	% água Z	30,7	46,9	31,5	44,0

Verifica-se que todos os látices estão bastante intumescidos, retendo entre 30 e 47% da água do sistema no interior das partículas. Os picos referentes à água Y (das interfaces,

congelável) não aparecem, ou estão reduzidos no segundo aquecimento, que é atribuído à aglomeração das partículas ocorrida no primeiro aquecimento (sendo, inclusive, visualmente observadas), com conseqüente redução da área interfacial.

Observa-se que os Látices 1 e 2 não-dialisados apresentam quantidade maior de água Z (ligada e não congelável) que seus correspondentes dialisados, indicando que a diálise dos látices remove parte da água que está contida no interior das partículas, devido ao arraste de componentes hidrofílicos de baixa massa molar, que permaneciam solvatados.

3.1.3.2 - Látex 3 e 4

Da mesma forma que o apresentado anteriormente, as curvas DSC das dispersões e dos filmes do Látex 3 dialisado e não-dialisado estão apresentadas nas Figs. 29, 30 e 31.

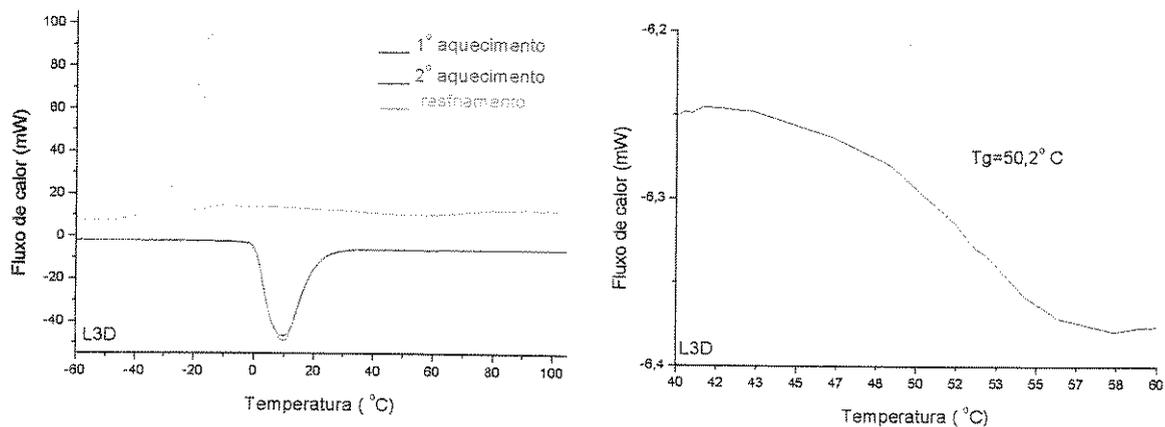


Fig. 29: Curvas DSC da dispersão do Látex 3 dialisado. À direita ampliação da curva do 2º aquecimento.

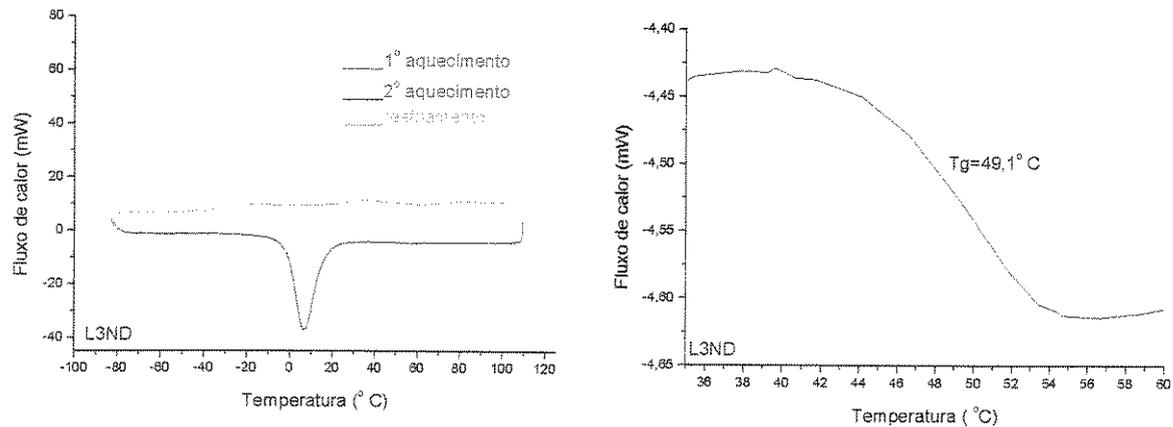


Fig. 30: Curvas DSC da dispersão do Látex 3 não-dialisado. À direita ampliação da curva do 2º aquecimento

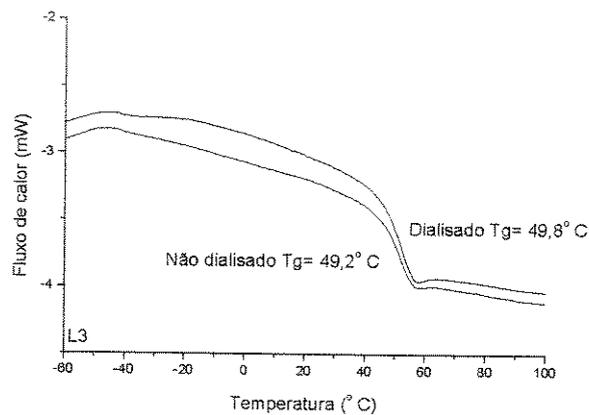


Fig. 31: Curvas DSC dos filmes do Látex 3 não-dialisado e dialisado.

Látex 4

Os resultados obtidos nos ensaios de DSC das dispersões de Látex 4 dialisado e não-dialisado estão apresentados nas Figs. 32 e 33.

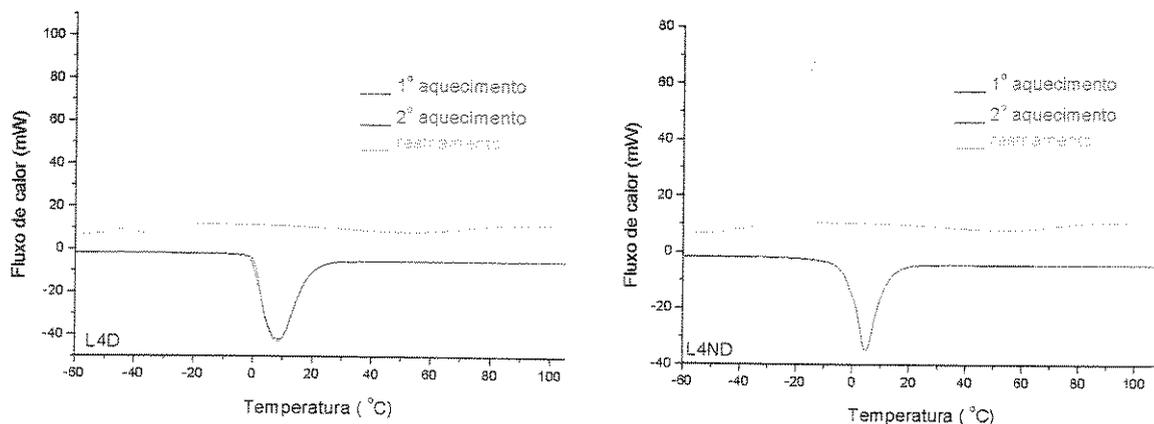


Fig. 32: Curvas DSC da dispersão do látex 4 dialisado (à esquerda) e não-dialisado (à direita).

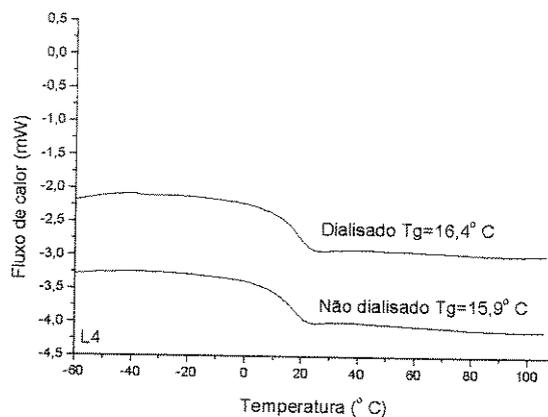


Fig. 33: Curvas DSC dos filmes do látex 4 dialisado e não-dialisado

No caso do Látex 3 e 4 não se observa a presença do pico I, que apareceu no primeiro aquecimento do Látex 1 e 2. As energias atribuídas à fusão da água ficam praticamente inalteradas comparando-se o primeiro e o segundo aquecimentos (Tab. 4). A distribuição da água foi calculada considerando-se novamente o calor de descongelamento da água como $359,2 \text{ J.g}^{-1}$ e a concentração de água nas dispersões, obtidas a partir de seus teores de sólidos: Látex 3 dialisado=18,7%, Látex 3 não-dialisado=37,6%, Látex 4 dialisado=28,1% e Látex 4 não-dialisado=47,2%.

Verifica-se que, diferentemente do que foi obtido com os Látexes 1 e 2, quase a totalidade da água do Látex 3 e 4 está na sua forma livre (água X). A exceção é o Látex 4 não-dialisado, que possui 13% da água em sua forma ligada não congelável (água Z), no entanto, esta quantidade é cerca de 1/3 do que foi determinado nos Látexes 1 e 2, evidenciando que as partículas do Látex 3 e 4 são menos intumescidas que as partículas do Látex 1 e 2.

A exemplo do que foi verificado nos Látexes 1 e 2, as amostras dialisadas são menos intumescidas que as amostras não-dialisadas.

Tabela 4: Resultados das curvas de DSC do Látex 3 e 4, dialisados e não-dialisados, primeiro e segundo aquecimentos.

		Látex 3 dialisado	Látex 3 não-dialisado	Látex 4 dialisado	Látex 4 não-dialisado
1°	Pico II				
	Fluxo de calor	286,9 J/g	221,3 J/g	254,6 J/g	164,5 J/g
	Temperatura	9,3° C	6,6° C	5,3° C	4,7° C
A Q U E C	% água X	98,2	98,7	98,6	86,7
	% água Y	0	0	0	0
	% água Z	1,8	1,3	1,4	13,3
2°	Pico II				
	Fluxo de calor	289,8 J/g	221,3 J/g	255,7 J/g	165,1 J/g
	Temperatura	9,6° C	2,2° C	8,3° C	4,7° C
A Q U E C	% água X	99,2	98,7	99,0	87,0
	% água Y	0	0	0	0
	% água Z	0,8	1,3	1,0	13,0

3.1.3.3 - Comparações entre as T_g s obtidas com as formas dispersas e filmes

As T_g s obtidas através dos ensaios com as dispersões e com os filmes secos apresentam algumas diferenças. Conforme comentado anteriormente, as T_g s das dispersões do Látex 2 e 4 não puderam ser determinadas pois a transição coincide com o pico endotérmico de fusão da água. Todas as T_g s determinadas estão apresentadas na Tab.5.

Tab. 5: T_g s obtidas por DSC dos látices e de seus filmes secos.

	Látex 1 dialisado	Látex 1 não- dialisado	Látex 2 dialisado	Látex 2 não- dialisado	Látex 3 dialisado	Látex 3 não- dialisado	Látex 4 dialisado	Látex 4 não- dialisado
T_g (°C) dispersão	52,2	50,2			50,2	49,1		
T_g (°C) filme	54,8	54,5	17,0	15,2	49,8	49,2	16,4	15,9

A partir destes resultados, verifica-se que:

- 1) As proporções monoméricas utilizadas na preparação dos látices proporcionaram polímeros com T_g s próximas aos valores desejados: formadores de filme (Látices 2 e 4) e não formadores de filme (Látices 1 e 3) a temperatura ambiente.
- 2) No caso do Látex 1 as dispersões dialisada e não-dialisada apresentam valores de T_g menores que os filmes secos, indicando que há plastificação das partículas pela água. No caso do látex não-dialisado essa diferença é maior, o que pode ser atribuído ao efeito de plastificação dos componentes solúveis de baixa massa molar do soro do látex.
- 3) No Látex 2, a T_g do filme produzido com o látex não-dialisado é menor que a do

dialisado, indicando que os componentes do soro permanecem no filme seco, plastificando-o.

Esse efeito é menos pronunciado na versão rígida, o Látex 1.

4) No caso do Látex 3, ao contrário do que foi obtido com o Látex 1, as T_g s das dispersões têm valores muito próximos à dos filmes secos, o que demonstra que não há plastificação do polímero pela água e componentes solúveis.

5) A diferença entre a T_g do filme do Látex 4 dialisado e do não-dialisado é inferior à observada no Látex 2, indicando que os componentes do soro (mais especificamente o surfactante) têm menor efeito de plastificação no filme seco.

Em resumo, verificou-se que os látices produzidos com o surfactante Rhodacal DSB (Látices 1 e 2) são mais intumescidos pela água que os produzidos com o par de surfactantes Sipomer Cops I e Rhodafac RE-610 (Látices 3 e 4). A água contida no interior das partículas plastifica o polímero, resultando em menor T_g . Parte desta água é removida na diálise dos látices, sendo o caso extremo observado no Látex 4, que praticamente perdeu toda a água contida no interior.

Também observou-se que o surfactante Rhodacal DSB tem maior efeito plastificante no polímero que o Rhodafac RE-610. Isso é uma evidência de maior compatibilidade do primeiro.

3.1.4 - Fracionamento dos látices por centrifugação em gradiente de densidade

As dispersões dialisadas do Látex 1, 2, 3 e 4 foram fracionadas utilizando-se o método de centrifugação (4000 rpm) em gradiente de densidade, sendo os limites de gradiente para todos os casos os seguintes: água pura no topo do tubo e solução de sacarose a 20% em massa no fundo do tubo. Estas concentrações representam respectivamente densidades de 0,98 e 1,08 g.cm⁻³. As amostras foram centrifugadas até o equilíbrio isopícnico, sendo que os tempos de observação e centrifugação variaram de uma amostra para outra. Frações das dispersões no transiente foram colhidas utilizando-se micropipetas e a sacarose foi retirada por ultrafiltração, utilizando-se células com membrana de acetato de celulose. Os diâmetros efetivos das partículas foram determinados por PCS e as composições monoméricas dos polímeros destas frações foram determinados por espectroscopias no infravermelho e ¹H RMN.

Látex 1

O Látex 1 foi fracionado nas condições descritas acima, sendo que uma nítida separação de duas subpopulações foi obtida após 3 horas de centrifugação. Na Fig. 34, estão apresentadas as fotografias dos tubos durante a aproximação ao equilíbrio e em equilíbrio isopícnico, juntamente com os respectivos densitogramas. As setas marcam os pontos de amostragem no transiente. A banda superior, que é bem mais larga que a inferior, foi amostrada no topo e no fundo, gerando as frações 1 e 2. A banda inferior foi denominada fração 3.

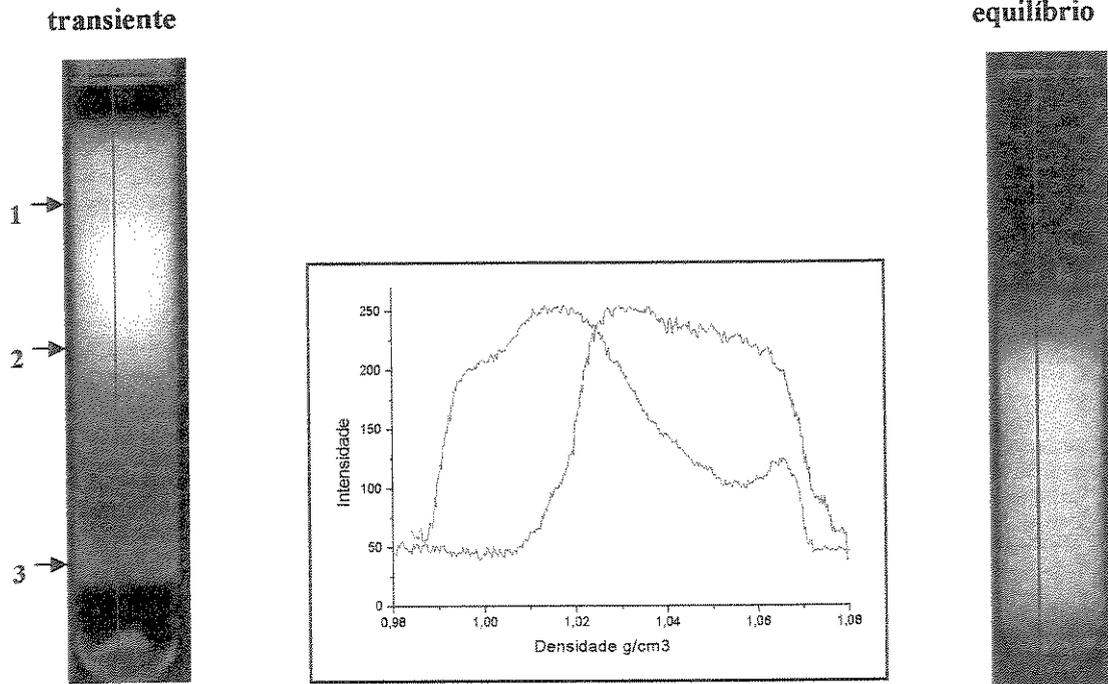


Fig. 34: Fotografias dos tubos após centrifugação do Látex 1; após 3 horas de centrifugação (à esquerda) e em equilíbrio isopícnico (à direita). No centro estão os densitogramas, sendo que a curva azul foi obtida da imagem do tubo no transiente e a curva vermelha no equilíbrio. As setas indicam os locais das amostragens.

Verifica-se na Tab. 6 que o diâmetro médio das partículas separadas do transiente do Látex 1 varia em ordem crescente da fração 1 para a 3. Esta última possui partículas com dimensão média bem superior às das frações 1 e 2 e sua polidispersão (definida na *Secção 2.4.3*) é também superior.

O equilíbrio isopícnico foi obtido após 24 horas de centrifugação, quando não mais se observou mudança nas posições das bandas. Observa-se uma larga distribuição de densidades, entre $1,02$ e $1,07 \text{ g.cm}^{-3}$. A banda inferior, verificada na amostra transiente (identificada como fração 3) possui densidade bem próxima ao limite superior observado no equilíbrio isopícnico, próxima a $1,07 \text{ g.cm}^{-3}$. Com isso conclui-se que a maior velocidade de sedimentação desta fração é devida, além do maior diâmetro das partículas, à sua maior densidade.

Tabela 6- Diâmetro efetivo de partículas, polidispersão e relação molar das frações dos Látices 1, 2, 2b, 3, 4 e 4b

Látex	Fração	Diâmetro efetivo (nm)	Polidispersão	Relação molar St/(BA+AA)	Densidade no equilíbrio (g.cm ⁻³)
Látex 1	1	75	0,096		1,02-1,07
	2	101	0,093		
	3	326	0,182		
Látex 2	1	84	0,029	0,51/0,49	1,02-1,07
	2	143	0,046		
	3	292	0,206	0,18/0,82	
Látex 2b	1	108	0,040		1,02-1,07
	2	122	0,038		
	3	281	0,179		
Látex 3	1	155	0,096		1,04-1,06
	2	319	0,065		
	3	328	0,139		
Látex 4	1	125	0,05	0,52/0,48	1,03-1,06
	2	222	0,025		
	3	269	0,149	0,14/0,86	
Látex 4b	1	148	0,060		1,03-1,06
	2	154	0,030		
	3	182	0,141		

Látices 2 e 2b

Os Látices 2 e 2b foram também fracionados e as fotografias com os tubos durante a aproximação ao equilíbrio e em equilíbrio isopícnico estão apresentadas na Fig. 35, bem como seus respectivos densitogramas.

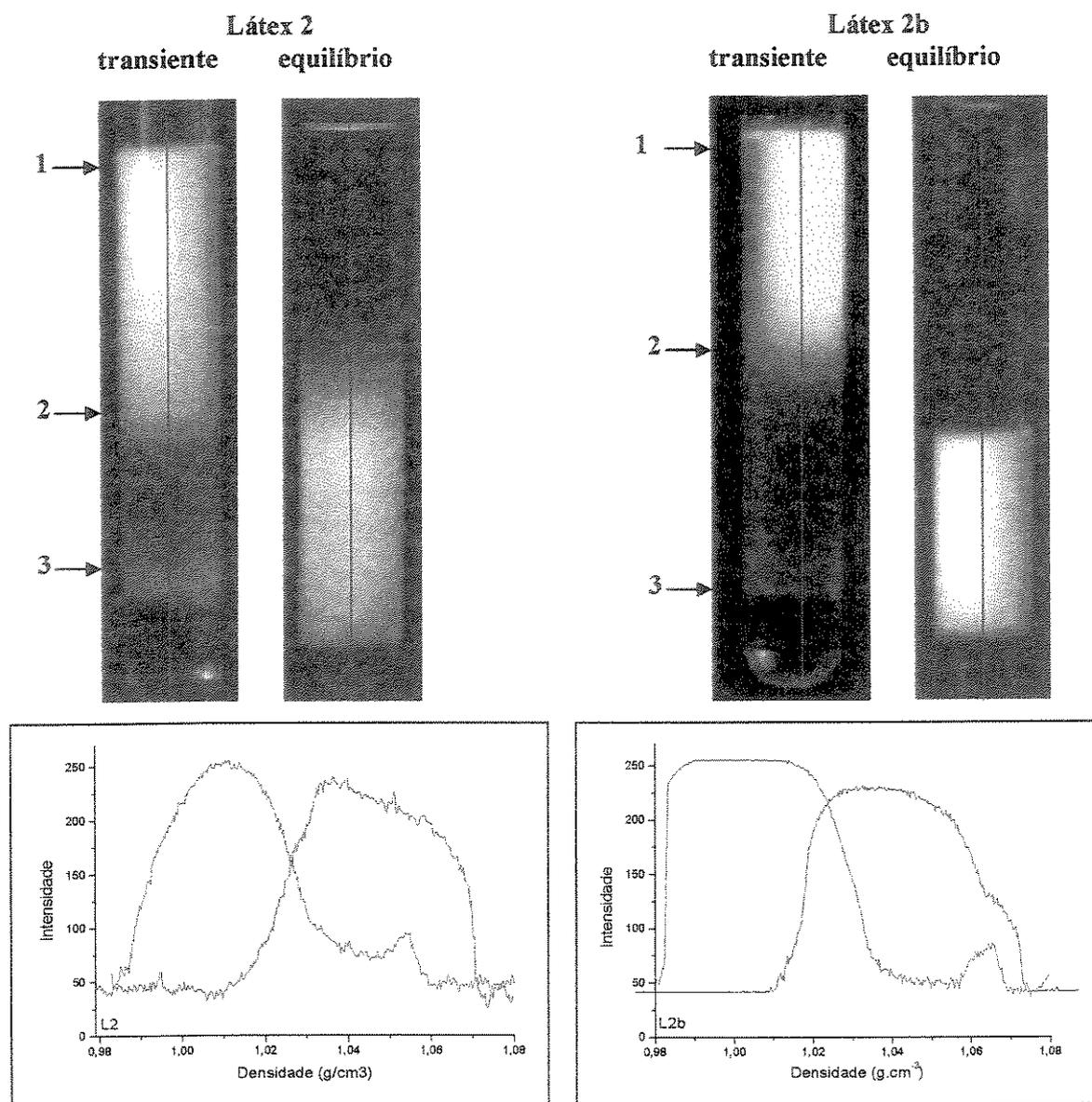


Fig. 35: Fotografias dos tubos após centrifugação do Látex 2 (à esquerda) e Látex 2b (à direita), após 3 horas de centrifugação e em equilíbrio isopícnico. As setas indicam os locais das amostragens. Abaixo estão os respectivos densitogramas, sendo que a curva azul foi obtida da imagem do tubo no transiente e a curva vermelha no equilíbrio.

A exemplo do que ocorreu com o Látex 1, foram também observadas separações de duas subpopulações após 3 horas de centrifugação, em ambos os látices, sendo as bandas superiores bem mais largas que as inferiores. Novamente verifica-se que as partículas aumentam de diâmetro nas frações conforme as posições marcadas de 1 para 3 e que a fração

3 apresenta maior polidispersão comparada às frações 1 e 2 em ambos os casos (vide Tab. 6).

O equilíbrio isopícnico para ambos os látices foi alcançado após 24 horas de centrifugação. Verifica-se novamente que, em ambos os látices, há uma grande distribuição de densidade, entre 1,02 e 1,07 g cm⁻³.

Látex 3

Na Fig. 36 estão apresentadas as fotografias dos tubos com o Látex 3 centrifugados, durante a aproximação ao equilíbrio (por 2 horas de centrifugação) e em equilíbrio isopícnico (após 12 horas de centrifugação) e seus correspondentes densitogramas.

Neste caso não se observou com muita nitidez a separação de bandas na amostra do transiente. No entanto, verifica-se na Tab. 6 que, da mesma forma que os látices anteriores, houve fracionamento, sendo que também a fração 3 possui diâmetro e polidispersão superior ao das frações 1 e 2. Essa dificuldade de se obter a separação da banda pode advir da maior polidispersão do Látex 3 em relação aos demais látices.

No equilíbrio isopícnico percebe-se que a faixa de distribuição de densidade é bem mais estreita que a observada nos casos do Látex 1, 2 e 2 b, com as partículas mais concentradas na faixa de 1,04-1,06 g.cm⁻³.

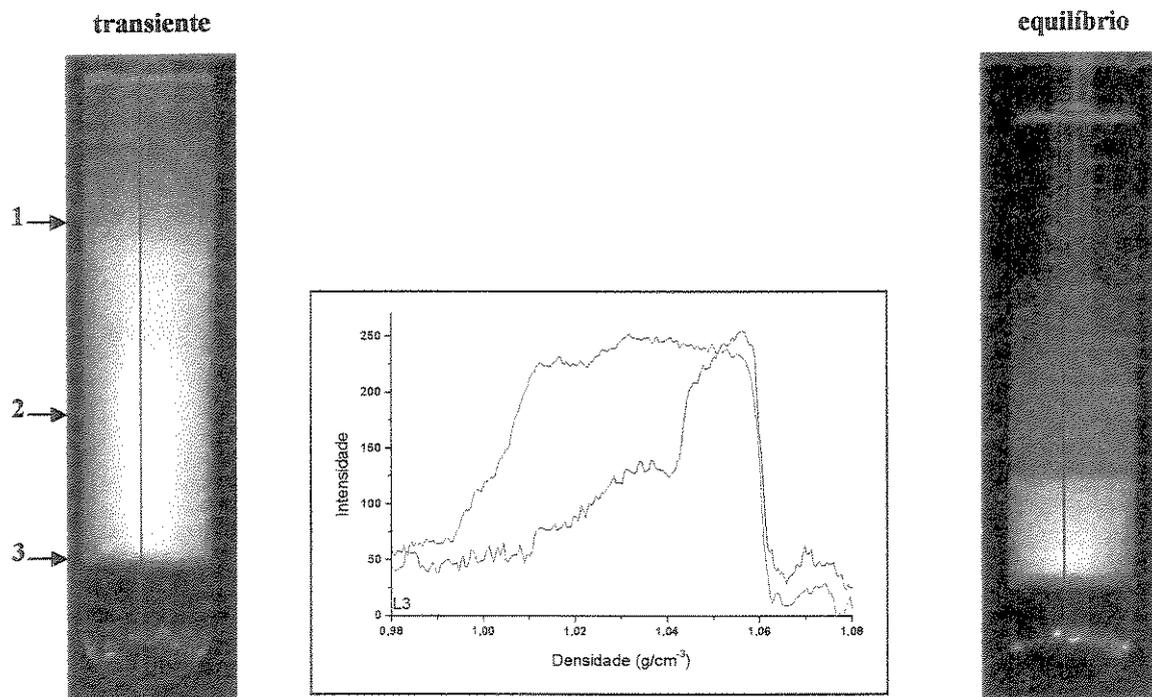


Fig. 36: Fotografias dos tubos após centrifugação do Látex 3, após 2 horas (à esquerda) e em equilíbrio isopícnico (à direita). As setas indicam os locais das amostragens. No centro estão os densitogramas, sendo que a curva azul foi obtida da imagem do tubo no transiente e a curva vermelha no equilíbrio.

Látex 4 e 4b

Na Fig. 37 estão resultados referentes aos Látices 4 e 4b. As fotografias com os tubos transientes e em equilíbrio mostram que, a exemplo do que ocorreu com Látex 1 e 2, há separação de duas subpopulações após 2 horas de centrifugação. Novamente verifica-se que fração inferior (fração 3) possui maior dimensão e polidispersão que as frações 1 e 2.

O equilíbrio isopícnico em ambos os casos foi obtido após 24 horas de centrifugação. Embora apresentando alguma diferença, ambos os látices possuem bandas mais estreitas no equilíbrio, quando comparados aos Látices 2 e 2b, e suas densidades estão na faixa de 1,03 a 1,065 unidades.

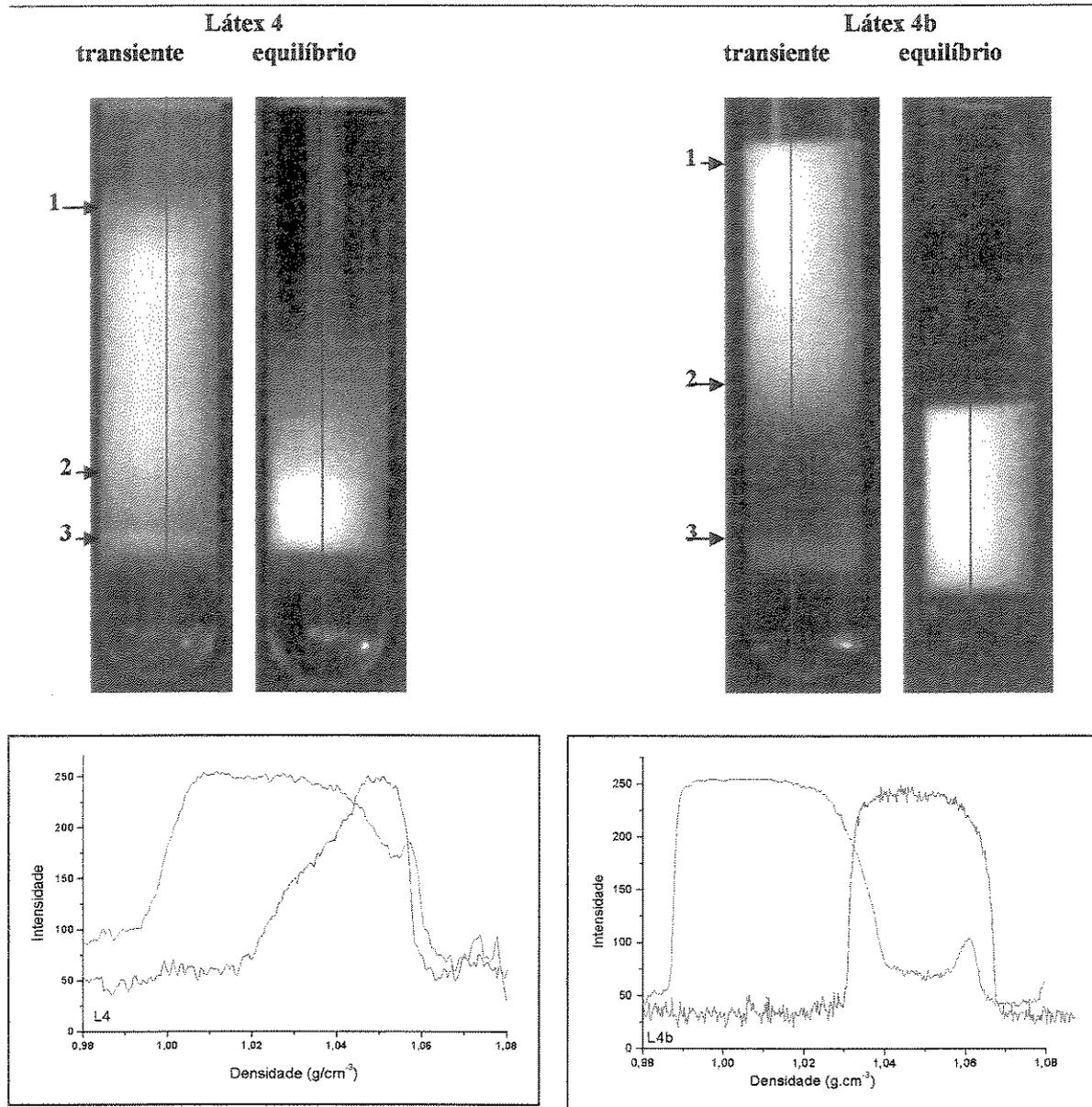


Fig. 37: Fotografias dos tubos após centrifugação do Látex 4 (à esquerda) e Látex 4b (à direita), após 2 horas e em equilíbrio isopícnico. As setas indicam os locais das amostragens. Abaixo estão os respectivos densitogramas, sendo que a curva azul foi obtida da imagem do tubo no transiente e a curva vermelha no equilíbrio.

Resume-se, portanto, os resultados obtidos por centrifugação em gradiente de densidade, da seguinte forma:

- i) Todas as amostras apresentaram separação de subpopulações durante a centrifugação, o que significa que todos os látices são heterogêneos. A diferença na composição monomérica

entre os Látices 1 e 2 e os Látices 3 e 4 não alterou esta característica;

- ii) As frações inferiores que se separam antes do equilíbrio isopícnico possuem diâmetro, polidispersão e densidade superior à média.

- iii) No equilíbrio isopícnico, os Látices 1, 2 e 2b apresentam faixa de densidades mais larga que os Látices 3, 4 e 4b. Isto demonstra que o tipo de surfactante utilizado para a estabilização do látex interfere na capacidade de intumescimento das partículas. O Rhodacal DSB proporciona partículas mais intumescidas que o par de surfactantes Rhodafac RE-610 e Sipomer Cops-I, resultando em maior faixa de distribuição de densidade e menor densidade relativa.

Estes resultados estão em concordância com o que foi observado na *Seção 3.1.3* onde se verificou que os Látices 1 e 2 possuem maior quantidade de água no interior das partículas (água Z) comparados aos Látices 3 e 4. Isso é uma demonstração clara de haver maior intumescimento das partículas do Látices 1, 2 e 2b comparadas com as partículas do Látex 3, 4 e 4b, o que pode acarretar maior plastificação do polímero.

3.1.4.1 - Quantificação das frações

As subpopulações dos Látices 2b e 4b, que foram fracionadas durante a centrifugação em gradiente de densidade, foram isoladas e quantificadas gravimetricamente, secando-se em estufa a 105° C até massa constante. A fração 3 do Látex 2b representa 8,5% em massa em relação do total de sólidos. No caso do Látex 4b esta proporção é inferior, de 3,6%.

3.1.4.2 - Caracterização das frações por ^1H RMN

As frações secas do Látex 2b e 4b foram diluídas em clorofórmio deuterado e espectros de ^1H RMN foram obtidos, para determinação de suas composições monoméricas. Os espectros estão apresentados nas Fig. 38 e 39.

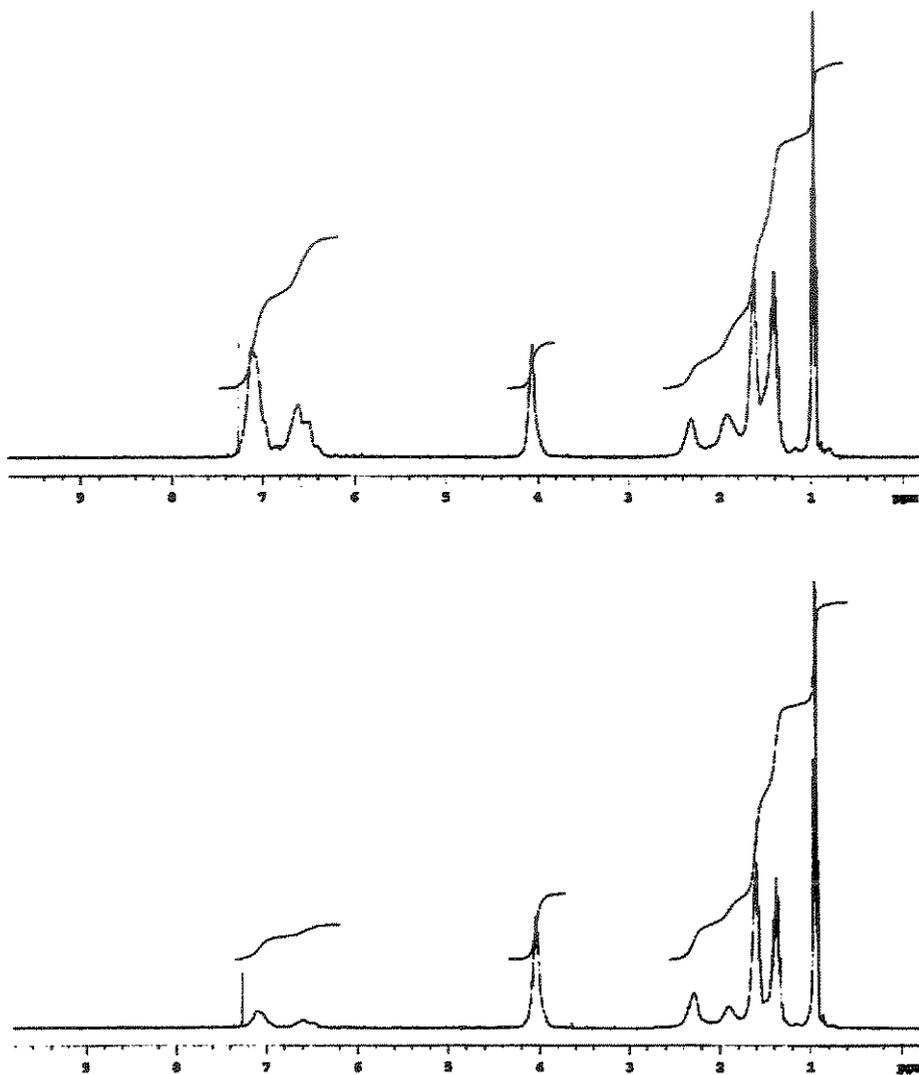


Fig. 38: Espectros de ^1H RMN das frações do Látex 2. Acima a fração 1+2 e abaixo a fração 3.

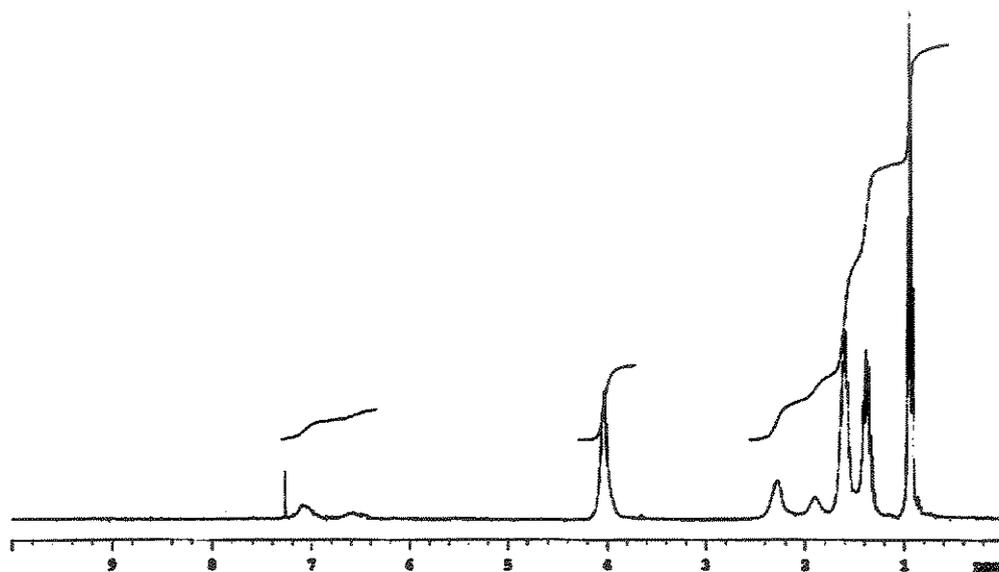
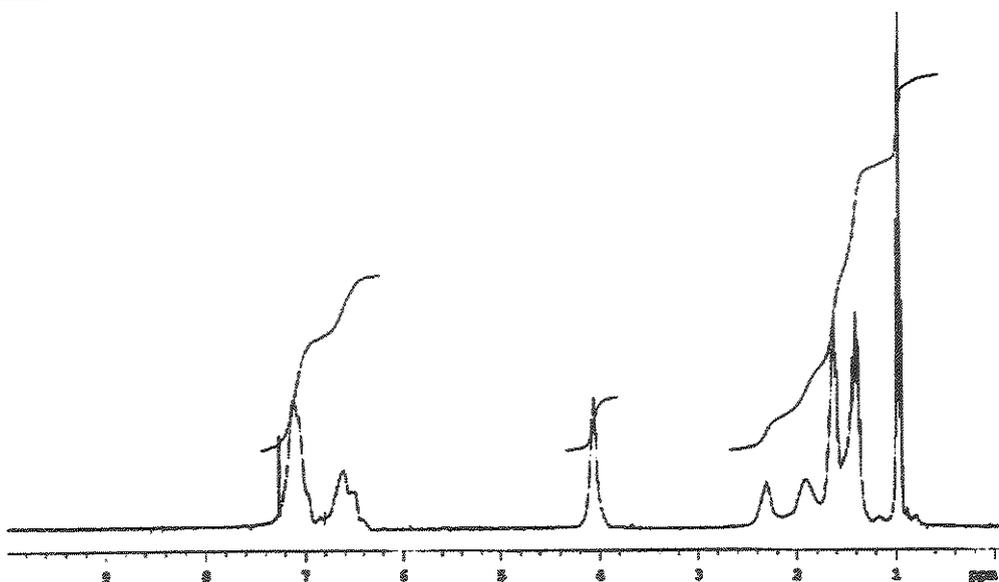


Fig. 39: Espectros de ^1H RMN das frações do Látex 4. Acima a fração 1+2 e abaixo a fração 3.

Os quatro espectros apresentaram deslocamentos químicos de prótons fenílicos das unidades de estireno na região compreendida entre 6,4-7,2 ppm e prótons de grupos $-\text{OCH}_2$ das unidades de acrilato de butila do copolímero na região de 3,8-4,2 ppm. Os deslocamentos dos prótons pertencentes à porção alifática das unidades de estireno são observados na faixa de 2,06-2,40 ppm, enquanto os prótons dos grupos metileno estão em 1,23-2,05 ppm e dos grupos

metila são detectados em 0,80-1,05 ppm. Para o cálculo das composições monoméricas integrou-se a área de picos de ressonância referentes aos cinco prótons fenílicos de estireno (5ASt), entre 6,4 e 7,2 ppm e a área dos picos de ressonância referentes aos prótons alifáticos do acrilato de butila e estireno que aparecem entre 0,80 e 2,40 ppm, sendo portanto (9ABA+3ASt).⁷⁹ As proporções molares do estireno nas frações 1+2 e 3 dos látices foram então obtidas como $ASt/(ABA+ASt)$ e estão apresentadas na Tab. 6.

Verifica-se que as bandas inferiores (fração 3) do Látex 2b e 4b possuem quantidade superior de monômero acrílico quando comparados com a soma das frações 1 e 2, o que proporcionou um polímero com densidade maior que a média.

A presença de subpopulações com maior quantidade de monômero menos hidrofóbico é uma forte evidência de ocorrência de nucleação homogênea que pode ter ocorrido durante a polimerização dos látices. Na nucleação homogênea, os monômeros menos hidrofóbicos que estão em maior quantidade na água, sofrem iniciação e a reação se propaga no meio aquoso até atingir sua concentração crítica (J_{crit}), quando as cadeias colapsam e formam novas partículas. Estas partículas se agregam umas às outras até que o potencial elétrico superficial seja suficiente para proporcionar estabilidade coloidal. Uma parcela dos oligômeros pode permanecer estável no meio aquoso.¹⁴

O sistema redox (o caso do Látex 4b) produziu menor quantidade de polímero formado por nucleação homogênea (3,6% contra 8,5% no caso do Látex 2b), indicando que, neste caso nucleação micelar é mais preponderante. Isto pode ser explicado pelo fato de o iniciador persulfato de potássio, utilizado no Látex 2b, possuir total solubilidade em água, ao contrário

do TBHP, que foi utilizado no Látex 4b. Este é insolúvel na água, dificultando a iniciação e a propagação no meio aquoso.

3.1.4.3 - Caracterização das frações por espectroscopia no infravermelho

As frações do Látex 2 e 4 foram também caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, utilizando-se a técnica de reflectância difusa. Os espectros dos filmes das frações estão apresentados nas Fig. 40 e 41.

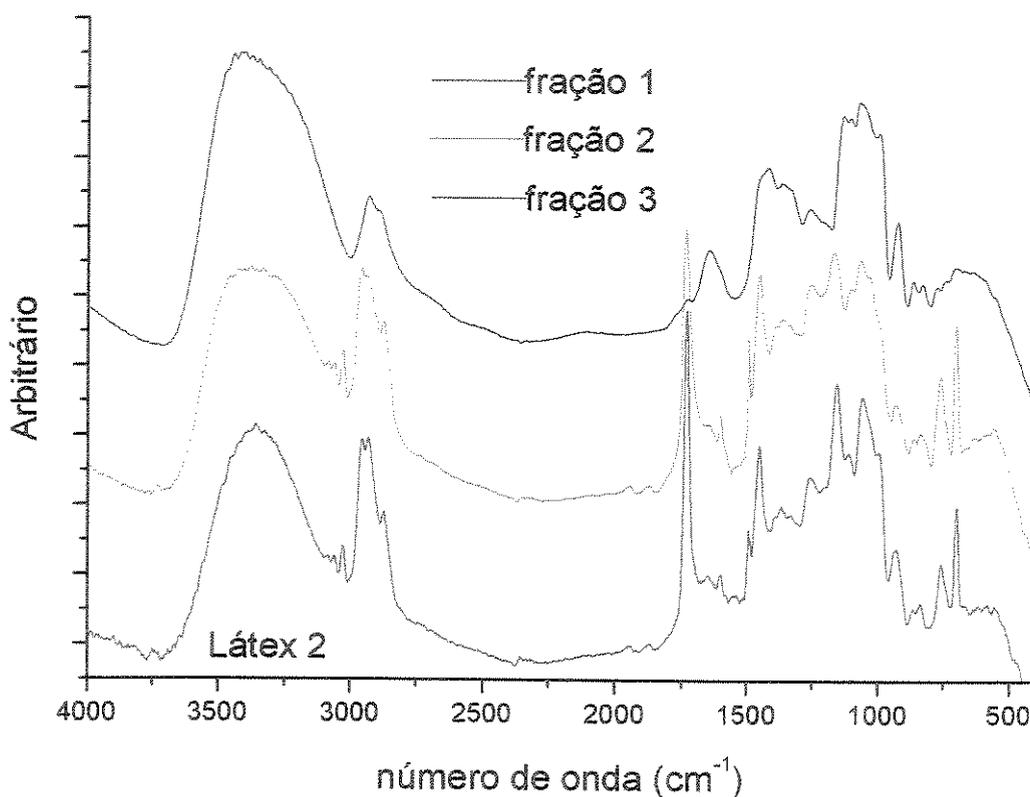


Fig. 40: Espectros no infravermelho das frações do Látex 2.

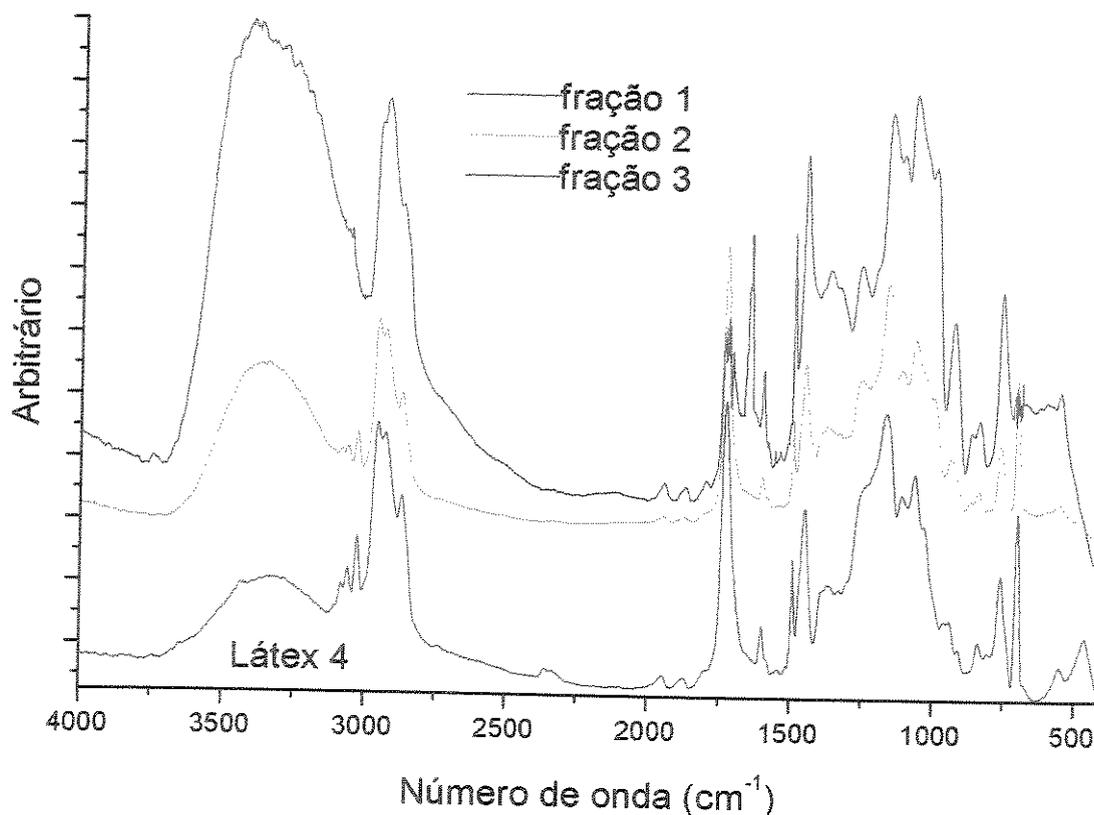


Fig. 41: Espectros no infravermelho das frações do Látex 4.

Observam-se nos espectros na região do infravermelho das frações do Látex 2 e 4, grandes diferenças entre as intensidades normalizadas das principais bandas (Tab. 7). Os espectros das frações 3 (que sedimentam mais rapidamente) de ambos os látexes diferem muito das frações 1 e 2. As bandas que se referem aos grupos C-H do anel aromático e vibrações do anel aromático aparecem de forma reduzida em 3060 cm^{-1} nos espectros destas frações, ficando sobrepostas em outras bandas, sinalizando portanto, menor quantidade de estireno em sua composição. As bandas relacionadas a ésteres também aparecem com intensidades extremamente reduzidas. Isso pode ser devido ao deslocamento provocado pela maior proporção de carboxilas na amostra, gerando pontes de hidrogênio, originando bandas em

1640 cm^{-1} . A maior intensidade da banda larga entre 2400 e 3500 cm^{-1} , que aparece nas frações 3 dos látices e que se refere a pontes de hidrogênio, confirma essa informação.

Tabela 7: Valores de absorvância das bandas dos espectros adquiridos dos filmes secos do Látex 2 e 4, frações 1, 2 e 3.

ν (cm^{-1})	Atribuições ^{80,81,82}	Látex 2			Látex 4		
		Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 1	Fração 2	Fração 3
3700-2400	Estiramento de O-H, c/ pontes de H	0,71	0,68	0,96	0,28	0,50	0,80
3084 3061 3027	Estiramento de C-H aromático	0,42 0,44 0,52	0,41 0,40 0,43		0,27 0,33 0,43	0,22 0,24 0,29	
2956 2934 2874	Estiramento de C-H alifático	0,77 0,74 0,61	0,64 0,63 0,49	0,49 c/ombro	0,80 0,77 0,57	0,64 0,61 0,41	0,67 c/ ombro
1730	Estiramento de C=O de ésteres	0,68	0,67	0,06	0,93	0,88	0,29
1647	Estiramento de C=O do ácido carboxílico			0,23			0,48
1493	Estiramento axial de C=C do anel aromático	0,30	0,20		0,42	0,47	0,45
1453	Estiramento de C=C do anel aromático	0,41	0,39	0,31	0,59	0,50	0,60
1267	Estiramento dos grupos S=O	0,14	0,13	0,99			
1170	Estiramento de P=O				0,90	0,75	0,65
1160	Estiramento dos grupos S=O	0,23	0,17				
1120	Estiramento de P-O-C				0,64	0,47	0,57
1066	Estiramento de P-O-C				0,69	0,57	0,68
1094-997	Estiramento do sistema S-O-C	0,17	0,23	0,45			
943	Estiramento de P-O				0,24	0,19	0,26
760	Estiramento fora do plano de C-H do anel aromático	0,28	0,21		0,39	0,22	0,30
701	Estiramento de C-H do anel aromático	0,39	0,32		0,59	0,43	0,12

Estes resultados estão em conformidade com os resultados de espectroscopia de H^1 RMN, apresentados anteriormente, e confirmam a maior quantidade de monômero acrílico na fração 3 de ambos os látices, causada pela nucleação homogênea. O fato de aparecer maior

contribuição de ácido acrílico, comparado ao acrilato de butila, é devida ao fato de se utilizar a técnica de reflectância difusa, o que ressalta uma maior contribuição dos componentes mais abundantes na superfície do filme. Uma vez que o ácido acrílico é mais hidrofílico, sua presença é mais provável na superfície do polímero, resultando na banda que aparece em 1647 cm^{-1} .

3.1.4.4 - *Imagens de TEM das frações inferiores (mais densas) do Látex 1, 2, 3 e 4*

As imagens de campo-claro das frações 3 (inferiores, no transiente) do Látex 1, 2, 3 e 4 estão apresentadas na Fig. 42.

Nestas micrografias verifica-se que mesmo os látices de alto T_g médio (Látex 1 e 3) apresentam-se parcialmente coalescidos, ou as partículas estão achatadas, sinal de que esta fração é mais rica no monômero que contribui para reduzir a temperatura de transição vítrea, nestes casos, o acrilato de butila.

Nas imagens dos Látices 2 e 4 aparece grande quantidade de material não particulado depositado no substrato, formando um filme contínuo. Isto é resultado da deposição do soluto do soro do látex. A imagem do Látex 2 apresenta uma ruptura deste filme devido provavelmente à contração sofrida na secagem, sendo a parte mais clara o substrato de parlódio. Uma característica comum de ambas as amostras é que, além de um filme contínuo, há a presença de partículas heterogêneas, formadas por componentes de diferentes densidades eletrônicas, o que é verificado pelo contraste das imagens.

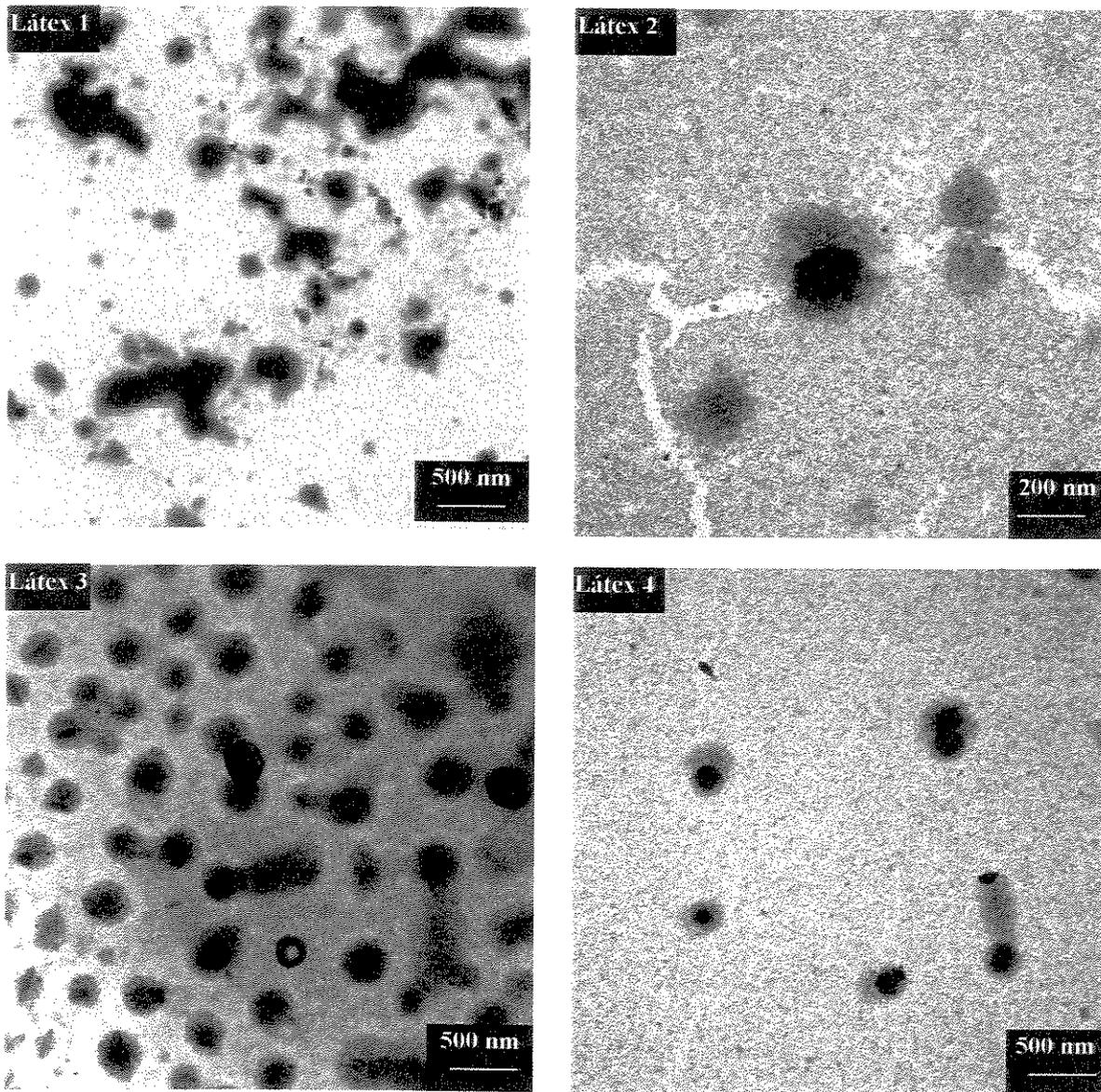


Fig. 42: Imagens de campo-claro das frações 3 do Látex 1, 2, 3 e 4.

Em resumo, estes resultados, mostram que, para todos os látices houve formação de partículas por nucleação homogênea. As subpopulações formadas pela nucleação homogênea possuem maior dimensão e densidade média e são mais ricas em acrilato de butila e ácido acrílico. A maior ocorrência foi no caso dos látices iniciados por persulfato, devido à sua maior solubilidade em água.

Os látices produzidos com o surfactante Rhodacal DSB possuem maior faixa de distribuição de densidade (verificado após centrifugação dos látices em gradiente de densidade até o equilíbrio), sinalizando maior intumescimento por água, a exemplo do que foi verificado com os termogramas de DSC.

3.1.5 - Formação das partículas

As heterogeneidades dos látices observadas nas seções anteriores requerem uma investigação na formação das partículas durante o processo. Para isso, alíquotas do Látex 2b, 4b e 5, foram retiradas do reator em diferentes tempos de polimerização, resfriadas rapidamente para interromper a reação e caracterizadas como segue.

3.1.5.1 - Conversão dos monômeros

A conversão de monômeros em polímero em função do tempo para os três látices (Látex 2b, 4b e 5), determinada por gravimetria, secando-se as amostras em estufa a 60° C por 24 horas, está apresentada na Fig. 43. Inicialmente a conversão de monômeros no Látex 2b atinge níveis superiores ao observado no Látex 4b. Aos 30 minutos, enquanto a conversão instantânea, do Látex 2b é de aproximadamente 80%, a do Látex 4b é de 22%. Essa diferença diminui após 1 hora de processo, quando o Látex 2b passa a ter conversão de 99%, e o Látex 4b de 88%. Após 2 horas ambos os látices apresentaram conversão próxima a 100%.

O Látex 5, que foi produzido com a mesma formulação do Látex 4 mas usando-se persulfato de sódio como iniciador e temperatura de 60°C, apresentou a menor conversão ao

longo do processo, devido a baixa formação de radicais livres do iniciador, resultado da grande energia livre de Arrhenius para decomposição do persulfato.⁸³

$$k_d(\text{persulfato}) = 8.10^{15} \text{ s}^{-1} e^{(-135 \text{ kJ/mol})/RT} \quad (\text{Eq. 40})$$

A meia vida ($\ln 2/k_d$) para persulfatos a 80°C é aproximadamente 2 horas e aumenta para 36 horas a 60°C. Por essa razão, polímeros iniciados por persulfato são geralmente produzidos em temperaturas superiores a 75°C. Após 3 horas de reação, o Látex 5 aglomerou-se.

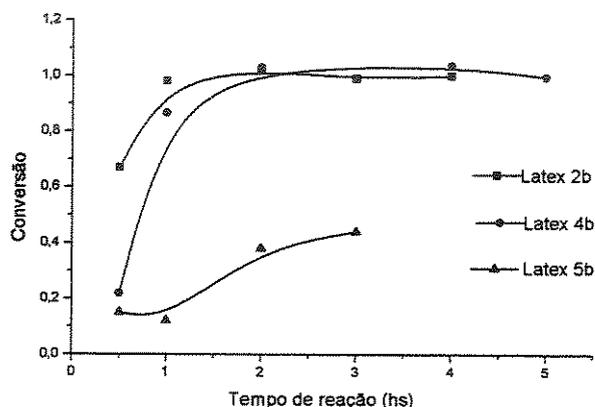


Fig. 43: Conversão instantânea dos monômeros nos Látexes 2b, 4b e 5.

Processos semicontínuos são adotados em sínteses de polímeros visando manter uma quantidade mínima de monômero no sistema, por razões que serão discutidas posteriormente. Nos três casos apresentados, apesar de se utilizar processos semicontínuos e iniciadores convencionais, observou-se baixa conversão instantânea do polímero nos instantes iniciais. Conversões instantâneas próximas a 100% só ocorreram após a primeira hora de alimentação, nos casos do Látex 2b e 4b.

O Intervalo II do modelo de Harkins (*Seção 1.2.2.1*), que se inicia quando a nucleação de partículas já está cessada, encerra-se quando a totalidade do monômero presente no sistema estiver absorvida no interior destas partículas (extinção do monômero em forma de gotas), que equivale a concentrações (C_p^{sat}) de 5,5 e 5,0 mol.dm⁻³, respectivamente de estireno em poliestireno e acrilato de butila em poli(acrilato de butila), o que representa conversões entre 35 e 40%. Pode-se, portanto afirmar que no caso do Látex 2b, o Intervalo II está encerrado antes da primeira amostragem, efetuada aos 30 minutos; visto que sua conversão instantânea foi superior a 60%. Já em relação ao Látex 4b, este intervalo encerra-se entre 30 e 60 minutos de processo, quando a conversão instantânea passa de 20% para 85%. O excesso de monômero no sistema (concentrações superiores a C_p^{sat}) pode ocasionar diferenças na composição e morfologia das partícula, assuntos que serão discutidos adiante.

3.1.5.2 - Composição monomérica dos polímeros

A composição monomérica das amostras intermediárias dos látices foi determinada por ¹H RMN e as proporções monoméricas obtidas por integração das áreas dos espectros, através de procedimento de cálculo apresentado na *Seção 3.1.4.2*, estão apresentados na Fig. 44.

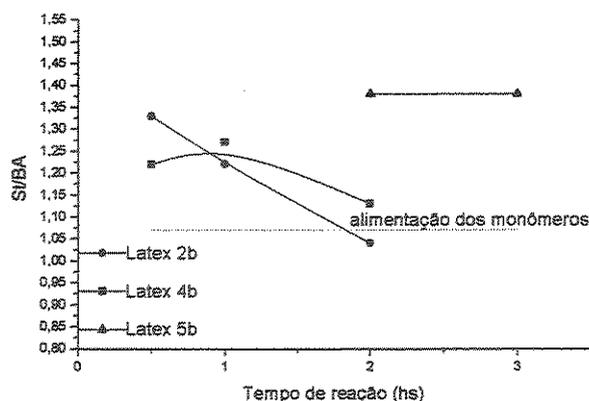


Fig. 44- Composição monomérica (molar) dos látices em função do tempo.

Todos os látices apresentaram alta relação molar entre estireno e acrilato de butila (St/BA) no início da polimerização, superior à proporção encontrada na alimentação dos monômeros. O caso extremo é observado no Látex 5, que além da alta quantidade de estireno na composição, apresentou igual relação de St/BA nos dois tempos de amostragem usados.

A constante de reatividade r_1 e a alimentação dos monômeros controlam juntos a composição do polímero. Se a alimentação dos monômeros for rápida ou o processo for de batelada (“flooded condition”) a composição do polímero é controlada pelas constantes de reatividade dos monômeros; por outro lado, se a alimentação é lenta, como se admite no caso de processos semicontínuos (“starved conditions”), a composição do polímero é controlada pela alimentação. No presente caso, no estágio inicial de polimerização, o sistema reacional parece estar inundado de monômeros, visto que a conversão instantânea é baixa (Fig. 43). Nestas condições, espera-se a formação de um polímero mais rico em estireno, uma vez que as constantes de reatividade r_1 and r_2 ($r_1 = k_{11}/k_{12}$ and $r_2 = k_{22}/k_{21}$) para estireno / acrilato de butila são, dependendo da fonte, de 1,23 a 0,44 para r_1 e de 0,29 até 0,11 para r_2 , respectivamente.⁸⁴ Utilizando-se a média dos valores de constantes de reatividade para ambos os monômeros, a

razão molar do copolímero St/BA em “flooded conditions” e baixa conversão (não superior a 8%) seria de aproximadamente 1,5 sob estas condições, de acordo com a equação:²⁰

$$F_i = (r_i f_i^2 + f_j) / (r_i f_i^2 + 2 f_i f_j + r_j f_j^2), \quad (\text{Eq. 41})$$

onde f_i e f_j são respectivamente as frações molares dos monômeros i e j na mistura de reação e r_i e r_j são respectivamente as constantes de reação dos monômeros i e j .

No entanto observa-se que o Látex 4b (iniciado por oxi-redução) apresentou menor excesso de estireno nos primeiros 30 minutos quando comparado ao Látex 2b. Esta pequena diferença na relação de St/BA para os Látexes 2b e 4b nos 30 minutos iniciais é surpreendente, visto que teoricamente⁸⁵ a composição monomérica dentro das partículas intumescidas (principal sítio de reação) é a mesma que nas gotas de monômero, independentemente da temperatura, da composição polimérica das partículas e da composição monomérica.

Uma possível explicação para este fato seria a de que a polimerização estivesse ocorrendo também nas gotas de monômero. O fato de o iniciador (TBHP) ser solúvel no monômero e o ácido ascórbico ser solúvel em água, pode levar à formação de radicais e polimerização na interface das gotas.⁹ Como o acrilato de butila é menos hidrofóbico que o estireno, um gradiente de concentração (interface da gota de monômero com água, mais rica em monômero acrílico que no interior da gota) é provável, o que resulta nesta maior quantidade de monômero acrílico no Látex 4b em relação ao Látex 2b, nos primeiros 30 minutos de processo.

Resumindo-se, para os dois Látices, 2b e 4b, tem-se a formação inicial de polímero mais rico em estireno, que com o passar do tempo caminha para uma relação mais próxima àquela encontrada na alimentação. Com isso houve a formação de blocos ricos em estireno, no início da polimerização, e posteriormente de blocos ricos em acrilato de butila, até que a conversão instantânea atingiu valores próximos a 100%, quando a distribuição aleatória na cadeia polimérica tornou-se real.

3.1.5.3 - Variação do diâmetro das partículas

Medidas de diâmetro médio de partículas usando a técnica de CHDF em função do tempo de reação estão apresentadas na Fig. 45.

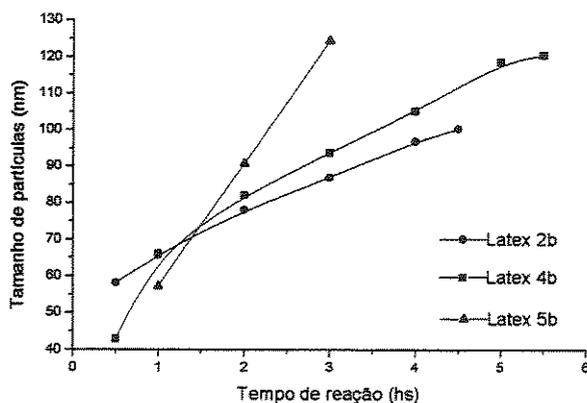


Fig. 45: Variação do tamanho de partículas em função do tempo de reação do Látex 2b, 4b e 5, determinada por CHDF.

Os resultados demonstram diferentes padrões de crescimento para os três sistemas: i) Os Látices 2b e 5 mostram crescimento linear, porém com maior inclinação no Látex 5; ii) O Látex 4b apresenta dois nítidos patamares na curva de crescimento, com redução da inclinação da curva após 1 hora de polimerização. Isto se deve à passagem para o Intervalo III do modelo de Harkins. Nos intervalos que antecedem o Intervalo III, há a presença de monômero tanto

dentro das partículas (c_p^{sat}) como nas gotas. As partículas permanecem saturadas de monômero; quanto maior o tamanho da partícula, maior é a quantidade de monômero em seu interior, o que faz com que a taxa de crescimento da partícula seja alta. A passagem para o Intervalo III se caracteriza pela extinção do monômero em gotas e redução de sua concentração no interior das partículas; por essa razão, uma menor taxa de crescimento do diâmetro das partículas pode ser observada a partir deste ponto, lembrando que o diâmetro medido pela técnica de CHDF é o de partículas não intumescidas pelo monômero, pois a amostra é diluída até concentrações muito baixas e se encontra na presença de surfactante, o que facilita a difusão de monômero para a fase aquosa. Já no caso do Látex 5, o Intervalo III não foi alcançado.

3.1.5.4 - Número de partículas por litro de soro (N_c)

Uma forma apropriada de interpretação dos dados é o número de partículas por litro de soro (N_c), calculado utilizando-se a Eq. 16 e apresentado na Fig. 46.

Observa-se, no caso do Látex 2b que não há aumento no número de partículas em nenhum dos períodos verificados, o que significa que o Intervalo I do modelo de Harkins já está encerrado antes dos 30 minutos iniciais (o Intervalo I termina quando não há formação de novas partículas).⁸⁶ Já no caso do Látex 4b o Intervalo I se prolonga até pelo menos a primeira hora.

No caso do Látex 5, N_c é extremamente baixo, resultado da baixa nucleação causada pela baixa eficiência do iniciador. Com uma grande quantidade de monômero em forma de

gotas, os poucos oligorrádicaes formados se propagam no meio monomérico, desestabilizando o sistema.

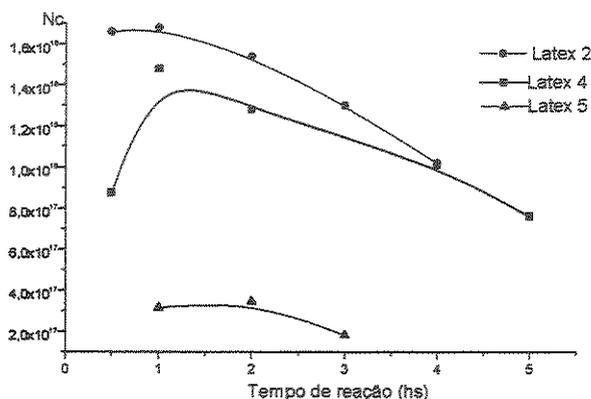


Fig. 46: Variação de N_c em função do tempo.

Um detalhe importante é que os dois látices (Látex 2b e 4b) apresentaram redução de N_c em função do tempo. Estes resultados permitem concluir que o crescimento do diâmetro médio das partículas é devido não somente à conversão do monômero alimentado continuamente, como também à agregação de partículas, provocada pela sua instabilidade coloidal e plasticidade, nas condições críticas de uma polimerização. Esta agregação é limitada pelo aumento da densidade iônica superficial.

3.1.5.5 - Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas (PSD) verificada por CHDF nos três látices (Látex 2b, 4b e 5) durante a polimerização mostrou-se monomodal em todas as amostragens. Foram verificadas amostras com 30 minutos, 120 minutos e final, nos casos do Látex 2b e 4b e após 60, 120 e 180 minutos no caso do Látex 5 (vide Fig. 47). Estes resultados sugerem a existência de um só mecanismo de nucleação de partículas para os três látices.

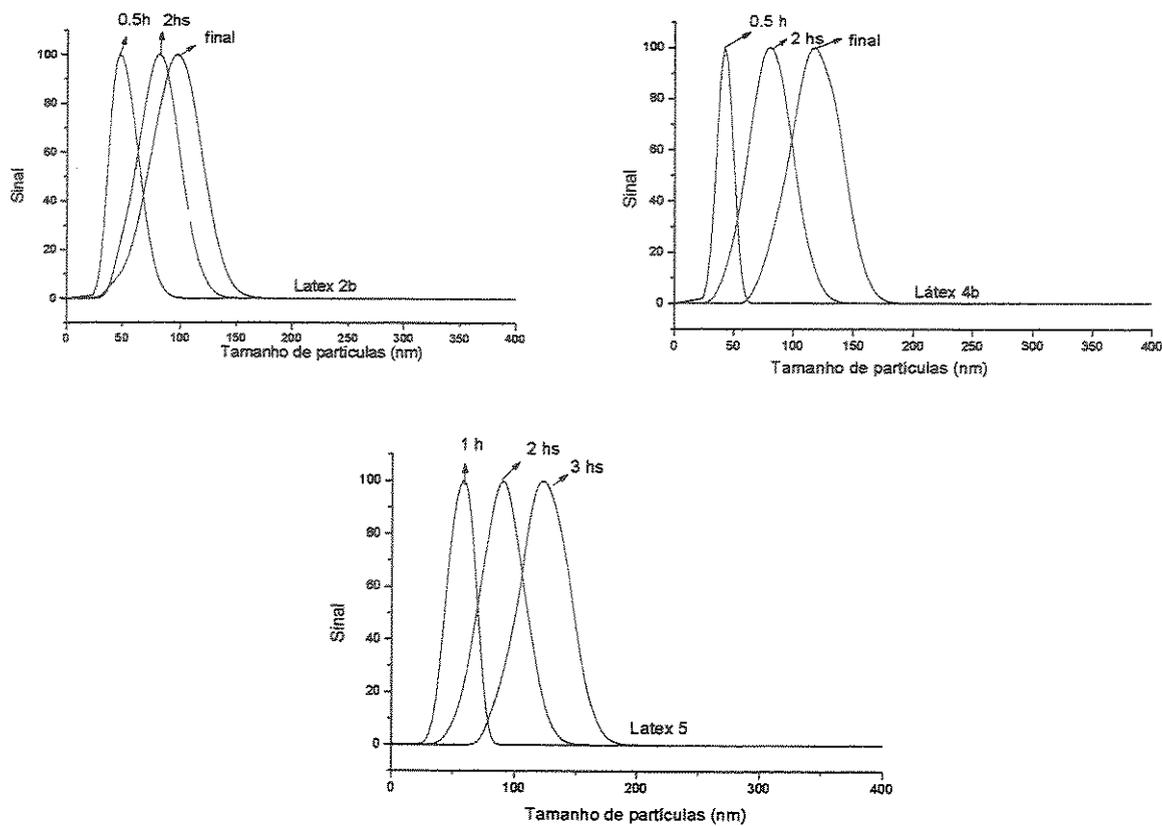


Fig. 47: Distribuição do tamanho de partículas ao longo das polimerizações do Látex 2b, 4b e 5.

A ocorrência de nucleação homogênea é usualmente percebida quando PSD é multimodal.⁸⁷ No entanto, conforme foi descrito na *Seção 3.1.4*, associando-se a técnica de PCS à técnica de fracionamento por centrifugação zonal em gradiente de densidade, foi possível obter o fracionamento, separação e identificação de subpopulações nos látices. Esta é a primeira vez que se usa esta associação para identificar a nucleação homogênea durante a produção de látex. Sua vantagem está no fato de que o fracionamento ocorre não somente devido à diferença de dimensões das partículas, como também devido à heterogeneidade de composição, o que leva a uma diferença de densidade. O baixo número de partículas formado pela nucleação homogênea torna difícil sua identificação por meio de técnicas convencionais

de determinação de PSD isoladamente, tais como CHDF e PCS, que podem levar a conclusões equivocadas.

3.1.5.6 - Massas molares

Os resultados obtidos nos ensaios de GPC do Látex 2b, 4b e 5 estão apresentados nas Fig. 48-50. A fase móvel utilizada foi o THF.

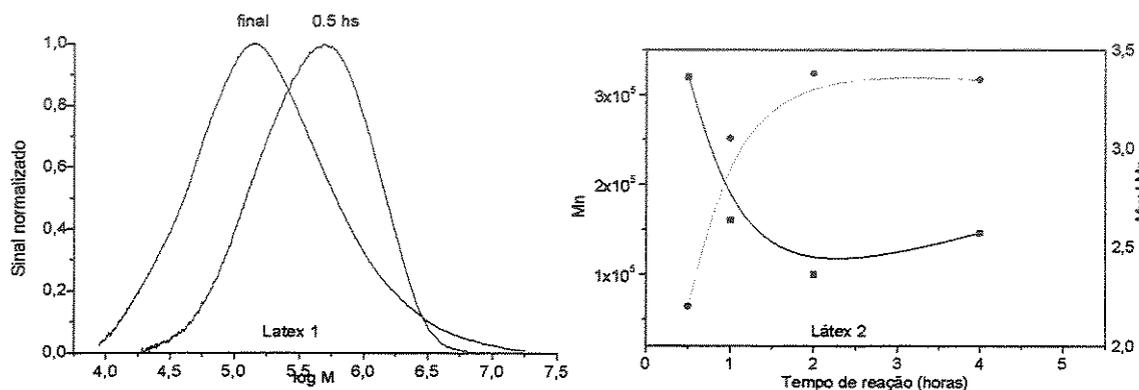


Fig. 48: À esquerda distribuição de Mw em amostra colhida após 0,5 hora de reação e na amostra final do Látex 2b. À direita M_n (—) e M_w/M_n (---) em função do tempo.

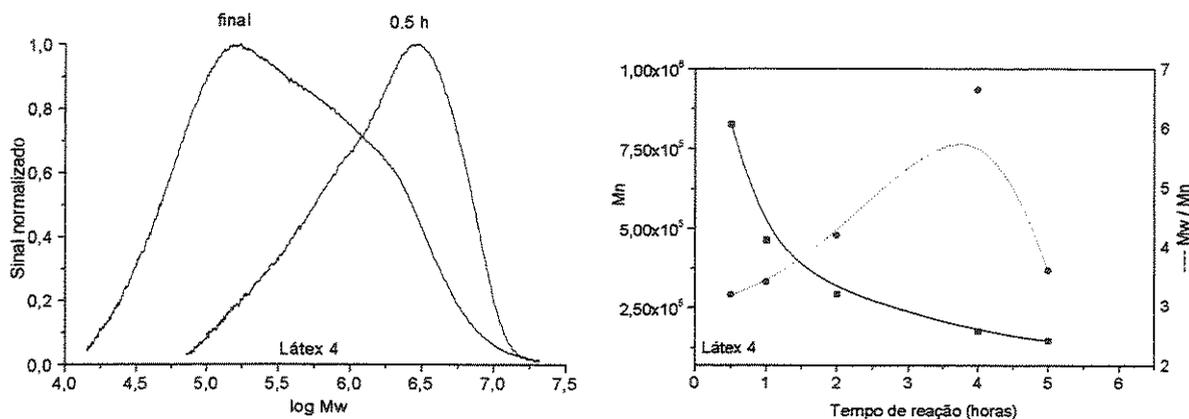


Fig. 49: À esquerda distribuição de Mw em amostra colhida após 0,5 hora de reação e na amostra final do Látex 4b. À direita M_n (—) e M_w/M_n (---) em função do tempo.

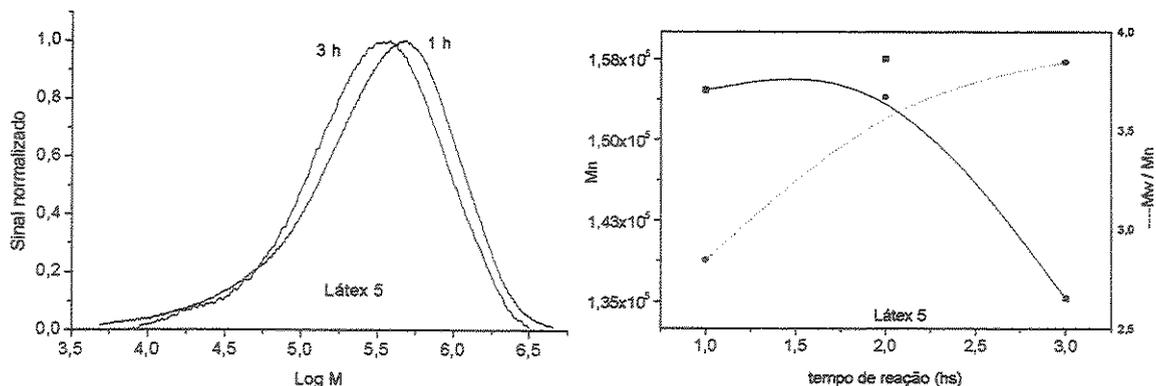


Fig. 50: À esquerda distribuição de Mw em amostra colhida após 1 e 3 horas de reação do Látex 5. À direita Mn (□) e Mw/Mn (---) em função do tempo.

Os Látices 2b e 4b apresentaram grande variação da massa molar durante a polimerização. Inicialmente Mw é de 7×10^5 e $2,6 \times 10^6$ nos Látices 2b e 4b, respectivamente, diminuindo rapidamente até $4,9$ e $5,3 \times 10^5$ nas 2 primeiras horas e permanecendo aproximadamente constante até o final do processo. Esta redução de Mw ao longo do tempo é devida ao aumento da concentração de radicais livres dentro das partículas, que ocorre com o aumento da conversão e também em consequência do aumento do tamanho das partículas. Com a redução da quantidade de monômero livre, verificada na conversão instantânea (Fig. 43), a viscosidade no interior das partículas aumenta, reduzindo a velocidade de difusão dos radicais e, em consequência disso, a presença de mais de um radical em cada partícula se torna possível. O Látex 5 não apresentou variação significativa de Mw e Mn com o tempo, resultado da sua baixa conversão devido à baixa eficiência de produção de radicais-livres nas condições apresentadas. As valores de massa molar do Látex 2b, 4b e 5 das amostras inicial e final estão apresentadas na Tab.8.

Tab. 8: Distribuição de massa molar média dos Látexes 2b, 4b e 5

	Látex 2b		Látex 4b		Látex 5	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Mw (g/mol)	$7,1 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^5$
Mn (g/mol)	$3,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$
Polidispersividade	2,2	3,3	3,2	3,6	2,7	3,8

O Látex 4b apresentou maior massa molar que os Látexes 2b e 5. Essa diferença é devida a um ombro que aparece na curva de distribuição de Mw (Fig. 49). Uma das razões para tal poderia ser a transferência de cadeia e conseqüente ramificação das cadeias poliméricas ocorrida durante sua polimerização. A transferência pode resultar na formação de ramificações de cadeias, que por sua vez podem produzir reticulações, através da formação de ligações entre-cadeias. O Látex 4 seria mais suscetível à ramificação devido ao maior fluxo de radicais livres (entradas e saídas das partículas) pois, ao contrário do que ocorre com o radical formado por persulfato, o radical formado por TBHP não tem carga iônica e, portanto não apresenta repulsão eletrostática com as partículas. Estas transferências podem ocorrer em presença de acrilato de butila, por abstração do próton mais lábil do grupo CRH.⁸⁸ Por outro lado, verifica-se que a formação de polímero com maior massa molar ocorre já no início do processo, quando a conversão ainda é baixa e, portanto, a transferência de cadeia é muito improvável.

3.1.5.7 - Quantificação e caracterização de material insolúvel em THF

Consistente com a hipótese de formação de cadeias entrecruzadas no Látex 4b, verificou-se que uma pequena parte do polímero é insolúvel em THF. Como se pode observar

na Tab. 9, a fração de polímero insolúvel em THF do Látex 2b é inferior ao obtido com o Látex 4 (0,074 e 0,22% respectivamente), embora haja uma variação muito grande nestas medidas. Esta variação, por sua vez, indica que os domínios reticulados devem ter uma extensão significativa, o que justificaria a dificuldade em se obter amostras mais uniformes. O Látex 5 não apresentou quantidade significativa de gel.

Tab. 9: Quantidade de gel insolúvel em THF nos Látices 2b e 4b

N° da determinação	% de gel (m/m)					Média
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	
Látex 2b	0,045	0,028	0,180	0,023	0,095	0,074±0,03
Látex 4b	0,100	0,320	0,088	0,370	0,220	0,220±0,05

Para se verificar a hipótese de formação de cadeias entrecruzadas, utilizou-se espectroscopia no infravermelho e de ^{13}C RMN no estado sólido, obtidos com as amostras secas do gel insolúvel e do polímero solúvel em THF. Os espectros estão apresentados na Fig. 51.

A aquisição em modo CP (polarização cruzada), com tempo de contato de 2 ms, mais indicado para estruturas rígidas, pode intensificar as bandas, principalmente em ligações de C-H, pois o sinal de H é transferido para C. Por outro lado não é possível obter dados quantitativos de materiais não homogêneos, como neste caso, devido à diferença do tempo de relaxação dos vários tipos de carbono.⁸⁹

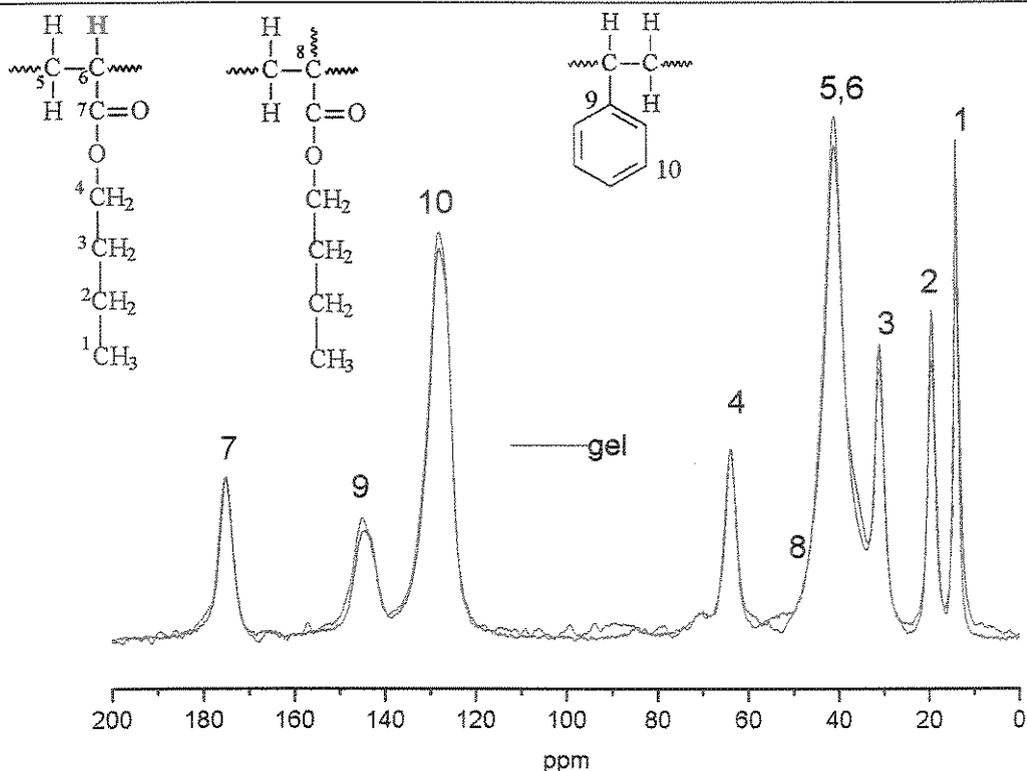


Fig. 51: Espectros de ^{13}C RMN do gel insolúvel em THF e do polímero solúvel do Látex 4 seco.

A banda atribuída ao carbono quaternário, na hipótese de formação de estruturas tridimensionais estaria presente em 47,2-48,4 ppm. Observa-se, no entanto, que esta banda (local marcado no espectro com o número 8) não está nítida em nenhum dos espectros, o que sugere a ausência deste tipo de estrutura nas amostras. Por outro lado, verifica-se que o gel insolúvel apresenta maior quantidade de carbono relacionado ao grupo alifático (marcados nos espectros com os números 1, 2, 3 e 4). Já a intensidade das bandas relacionadas a ambos os tipos de grupos (5 e 6) e das bandas relacionadas ao grupo aromático (9 e 10) a intensidade no espectro do polímero solúvel é maior. Estes resultados são uma evidência da formação de domínios contendo maior quantidade de monômero alifático, o ácido acrílico ou o acrilato de butila.

Para se verificar essa hipótese, espectros no infravermelho das amostras insolúvel e solúvel foram obtidos e estão apresentados na Fig. 52.

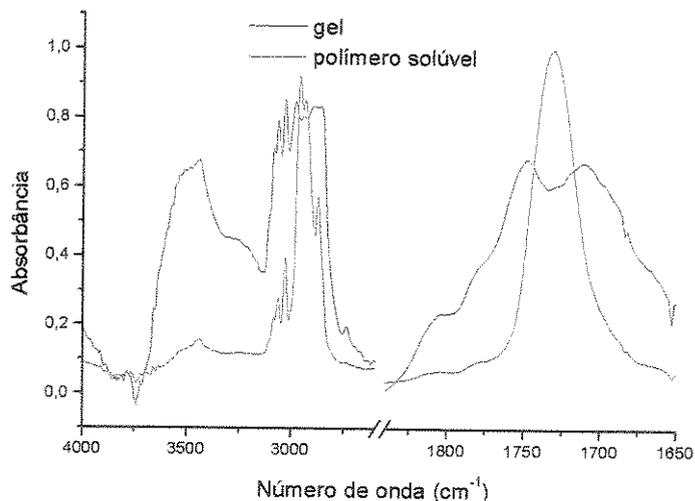


Fig. 52: Espectros no infravermelho das amostras solúvel e insolúvel em THF do Látex 4b.

O desdobramento da banda em 1730 cm^{-1} , que é atribuída ao grupo éster, em duas bandas e a maior intensidade da banda entre 3750 e 3000 cm^{-1} , atribuída a grupos O-H, com pontes de hidrogênio, são evidências da maior presença de carboxilas na amostra do polímero insolúvel⁹⁰. Observa-se também que as bandas que se referem ao anel aromático entre 3027 e 3034 cm^{-1} também aparecem bastante intensas no gel, sinal de maior concentração de estireno. Isso sinaliza que há uma maior proporção de ácido acrílico e estireno na cadeia polimérica desta amostra, em relação ao acrilato de butila.

O parâmetro de solubilidade (δ) do THF (que tem classificação de polaridade média) é de $18,6\text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$; os homopolímeros de estireno (PS) e acrilato de butila (PBA) possuem $\delta = 18,5$ e $18,9\text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$, respectivamente⁹¹ e no caso do poli(ácido acrílico)⁹²

$\delta = 30,4 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$. Estes valores são um indicativo de que o poli(ácido acrílico), ao contrário do PS e do PBA, tem baixa solubilidade em THF. Portanto, a maior quantidade de ácido acrílico no polímero forma cadeias mais hidrofílicas, fazendo com que haja redução da solubilidade do polímero em THF, criando domínios insolúveis. A razão pela qual o Látex 4 tem maior quantidade de gel será discutido na *Seção 4*.

Portanto, a presença de entrecruzamento por consequência de transferência de cadeia não foi evidenciada. A razão para o ombro observado na distribuição de Mw no caso do Látex 4b é devida, mais provavelmente, à presença de gel na solução injetada. Mesmo que esta solução tenha sido filtrada, micro-géis insolúveis podem permanecer na amostra, interferindo nos resultados de GPC. Isso foi mais evidente no Látex 4 devido à maior quantidade de polímero insolúvel em THF.

Resumidamente, os resultados indicam:

- i) Os látices possuem heterogeneidades de composição monomérica. No início há maior incorporação de estireno ao polímero, que vai reduzindo ao longo do tempo.
- ii) O crescimento das partículas dos látices se dá também por agregação, que ocorre durante todo o processo.
- iii) A formação de partículas por nucleação homogênea não foi detectada por técnicas isoladas de análise de distribuição de tamanho de partículas, devido à pequena população. A associação da técnica de centrifugação em gradiente de densidade a PCS, espectroscopia e

microscopia produziu evidências muito fortes da formação de polímero no meio aquoso.

3.1.6 - Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar das partículas por ESI-TEM

Os látices não formadores de filme (alta T_g) foram produzidos nesta tese, como já foi comentado anteriormente, com o intuito de se verificar a morfologia e distribuição elementar das partículas. Estes látices têm relação molar estireno/acrilato de butila mais elevada, para se obter partículas mais “duras”, que não sofram alterações morfológicas (deformação e coalescência) durante a secagem, permitindo fazer ensaios e observações que seria impossível com as partículas dos látices formadores de filme.

3.1.6.1 - Látex 1

Uma imagem de campo-claro de partículas do Látex 1 está apresentada na Fig.53.

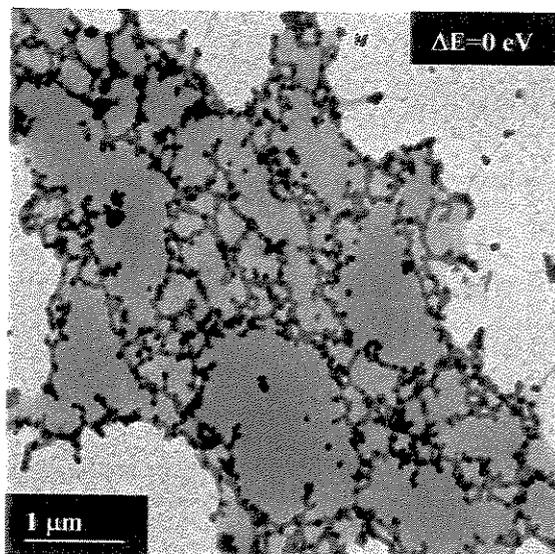


Fig. 53: Micrografia de campo-claro obtida em TEM do Látex 1.

As partículas apresentam forma quasi-esféricas e estão parcialmente coalescidas, mas com baixa conectividade (predominantemente dois ou três). Verifica-se que houve depósito de material não particulado no substrato (a mancha cinzenta diagonal na imagem), cobrindo boa parte da área da micrografia, que contrasta com a região externa constituída de parlódio/carbono. Isto é uma evidência da presença de substâncias solúveis em água, que se depositaram no substrato durante a secagem do látex.

Na Fig. 54 estão apresentadas imagens de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e de elétrons inelasticamente espalhados (20eV), atribuída à região de baixa energia (excitação coletiva), de uma outra região da mesma amostra. Observa-se nitidamente no centro da imagem de campo-claro que entre as partículas esféricas densas há material não-particulado, de menor densidade. A área delimitada foi utilizada para mapeamento elementar apresentado posteriormente, nesta mesma seção.

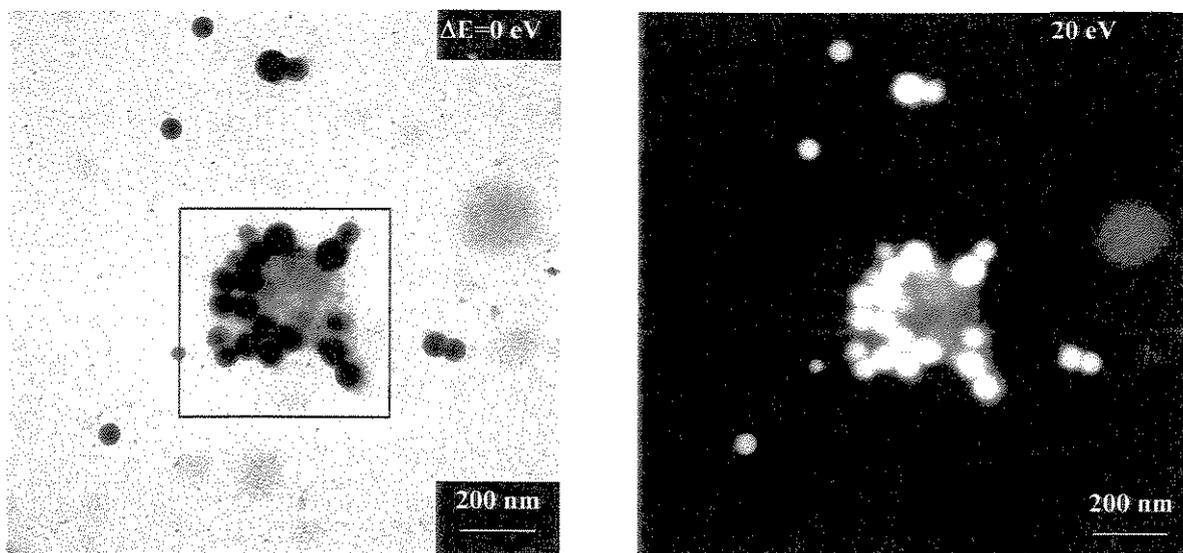


Fig. 54: Imagens de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e EFTEM (20eV) de partículas secas do Látex 1.

Uma imagem de $\Delta=20$ eV (região de baixa energia) é importante para certificar-se de que os filmes não são excessivamente espessos para uso da técnica de ESI-TEM. A amostra é primeiro observada usando elétrons com $\Delta E = 0$ eV, e então observada novamente usando elétrons com $\Delta E = 20$ eV. Nesta imagem verifica-se que há um contraste invertido com relação à imagem de campo-claro, o que significa que um número significativo de elétrons inelasticamente espalhado atravessa o filme.⁹³ Os elétrons incidentes com energia de 80 kV apresentam caminho livre médio superior a 160 nm para a ocorrência de espalhamento elástico em carbono, em hidrocarbonetos⁹⁴ e algumas centenas de nanômetros para espalhamento inelástico.⁹⁵ Portanto o resultado obtido na imagem de $\Delta=20$ eV é esperado.

Os mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), enxofre (S), sódio (Na) e nitrogênio (N) da área delimitada na imagem da Fig. 54 estão apresentados nas Fig. 55 e 56. Ao lado de cada mapa estão os correspondentes espectros, já com o “background” subtraído.

O mapa de carbono (C) apresenta brilho intenso nas partículas esféricas e menor no filme central, resultado esperado devido à espessura da amostra. No entanto, verifica-se que no interior do filme menos denso não-particulado existe uma região (indicada por setas nas imagens de C e O) com dimensões próximas à das partículas, onde há pouco brilho na imagem de C, mas que aparece com brilho intenso no mapa de oxigênio e brilho pouco uniforme no mapa de Na. Nos outros elementos esta região aparece com pouco brilho, concluindo-se, portanto, ser um domínio pobre em C e rico em O e Na. Pode ser devido a um contaminante inorgânico ou mesmo pode ser um domínio mais rico em monômero acrílico. Não se pode distinguir as fronteiras das partículas no mapa de oxigênio, como ocorre no de carbono, o que demonstra a existência de material rico em O, no espaço entre as partículas.

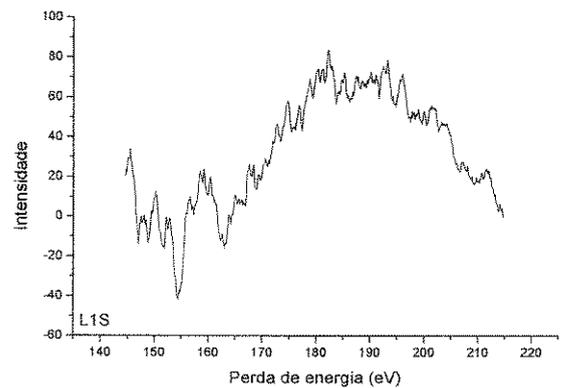
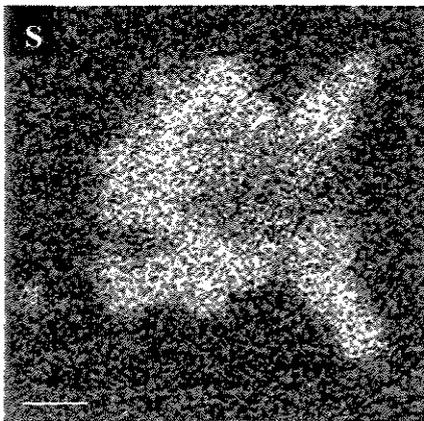
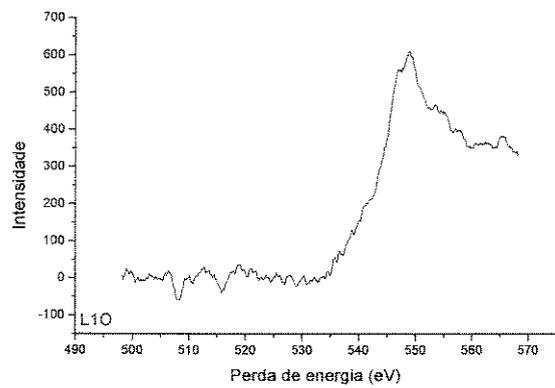
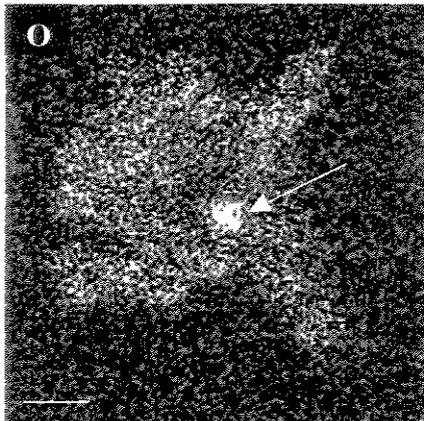
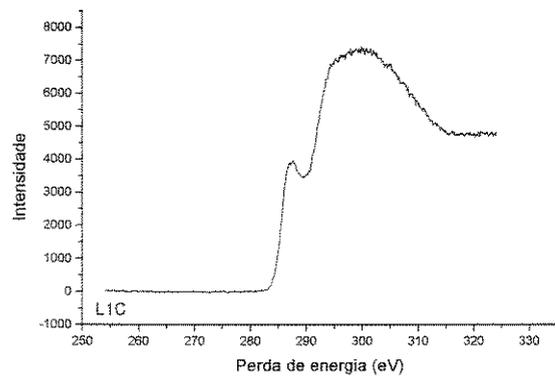
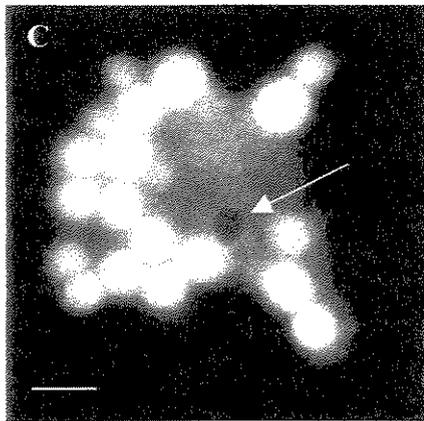


Fig. 55: Mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S) de partículas do Látex I com os respectivos espectrogramas de perda de energia. As barras correspondem a 100 nm.

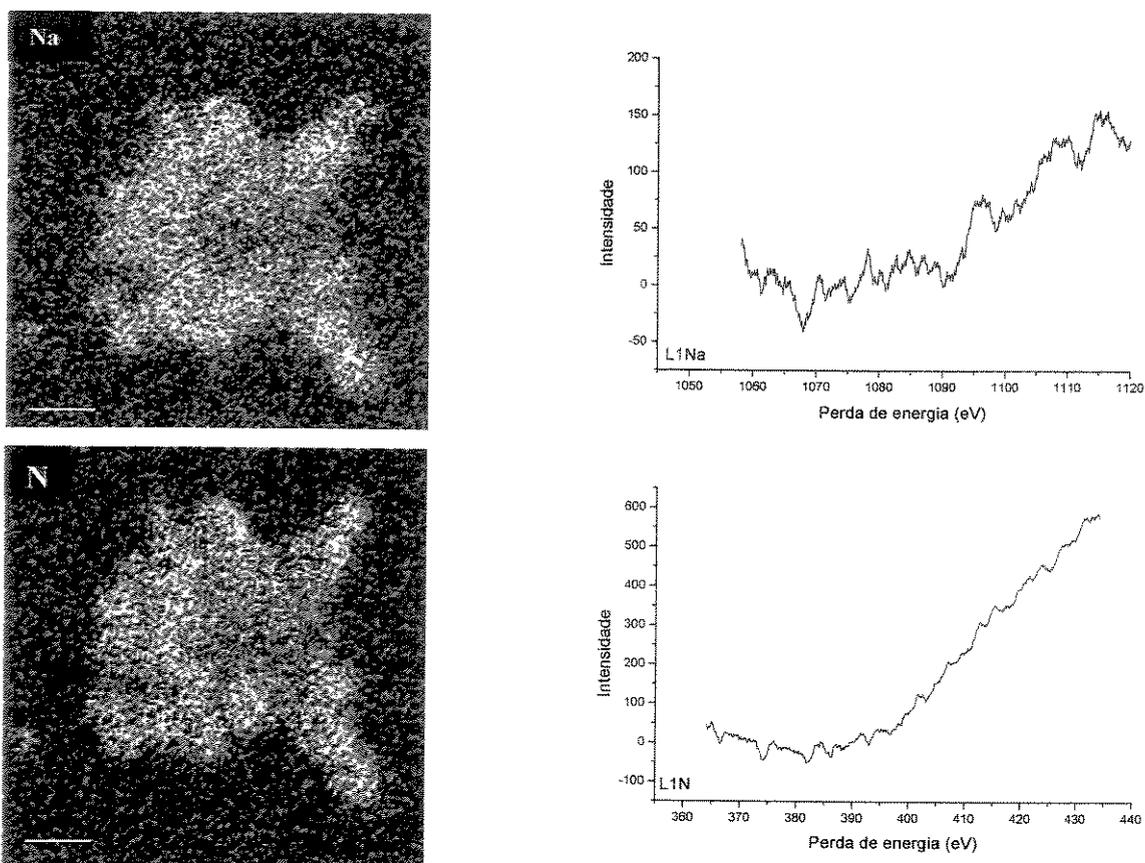


Fig. 56: Mapas elementares de sódio (Na) e nitrogênio (N) de partículas do Látex I com os respectivos espectrogramas de perda de energia. As barras representam 100 nm.

No mapa de enxofre, que é atribuído ao surfactante ou ao pseudo-surfactante (resíduo do iniciador persulfato de sódio), verifica-se distribuição bastante uniforme deste elemento. No filme central o brilho é menor que nas esferas (resultado da espessura), não sendo observado o mesmo forte contraste que aparece na imagem de C. O mesmo padrão de distribuição do enxofre se observa nos mapas de N e Na, atribuídos respectivamente aos contra-íons de NH_4^+ e Na^+ , revelando homogeneidade de composição entre as partículas, mas também uma grande heterogeneidade no interior de cada partícula.

Imagens de campo-claro das partículas do Látex 3 estão apresentadas nas Figs. 57 e 58. Assim como no Látex 1, as partículas do Látex 3 são quasi-esféricas, com grande dispersão de diâmetros e não estão coalescidas. Observa-se que houve também deposição de material não-particulado no substrato, no entanto esta quantidade é bem inferior à observada no Látex 1.

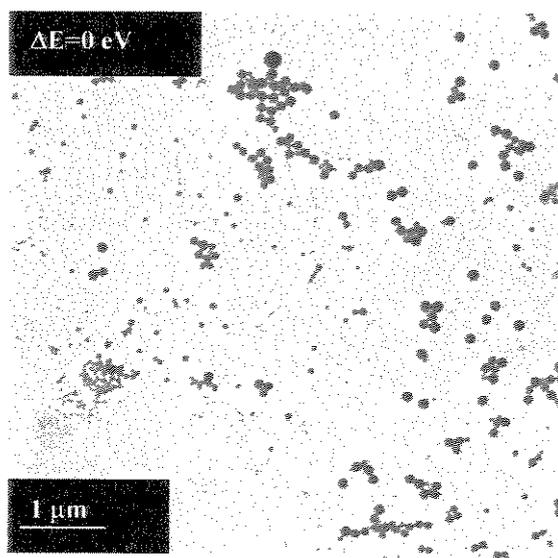


Fig. 57: Micrografia de TEM em campo-claro ($\Delta E=0$ eV) de partículas do Látex 3.

A Fig. 58 mostra, além de uma imagem de campo-claro, uma imagem obtida com elétrons espalhados inelasticamente (20 eV), onde novamente se verifica que houve inversão do contraste em relação à imagem de campo-claro, mais intensamente nas partículas pequenas e nas bordas das partículas grandes. A área delimitada foi utilizada para os mapeamentos elementares.

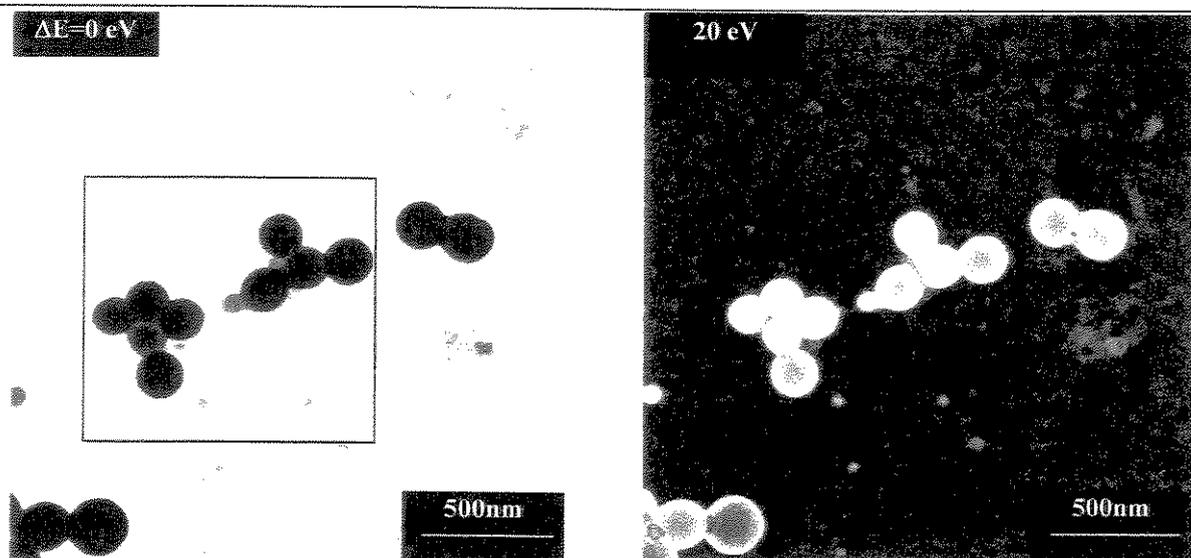


Fig. 58: Micrografias de TEM em campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e EFTEM (20 eV) de partículas do Látex 3. A área delimitada foi utilizada para mapas elementares.

Os mapas de carbono (C), oxigênio (O), fósforo (P), enxofre (S), sódio (Na) e nitrogênio (N) estão apresentados nas Fig. 59 e 60. Ao lado dos mapas estão os respectivos espectros.

O mapa de carbono apresenta sinal mais intenso no interior das partículas, resultado da maior espessura nesta região. O mapa de O mostra uma distribuição uniforme pelas partículas. Observa-se novamente que, ao contrário do que foi visto no mapa de carbono, o sinal de oxigênio se estende para além das partículas, impedindo a visualização de suas fronteiras.

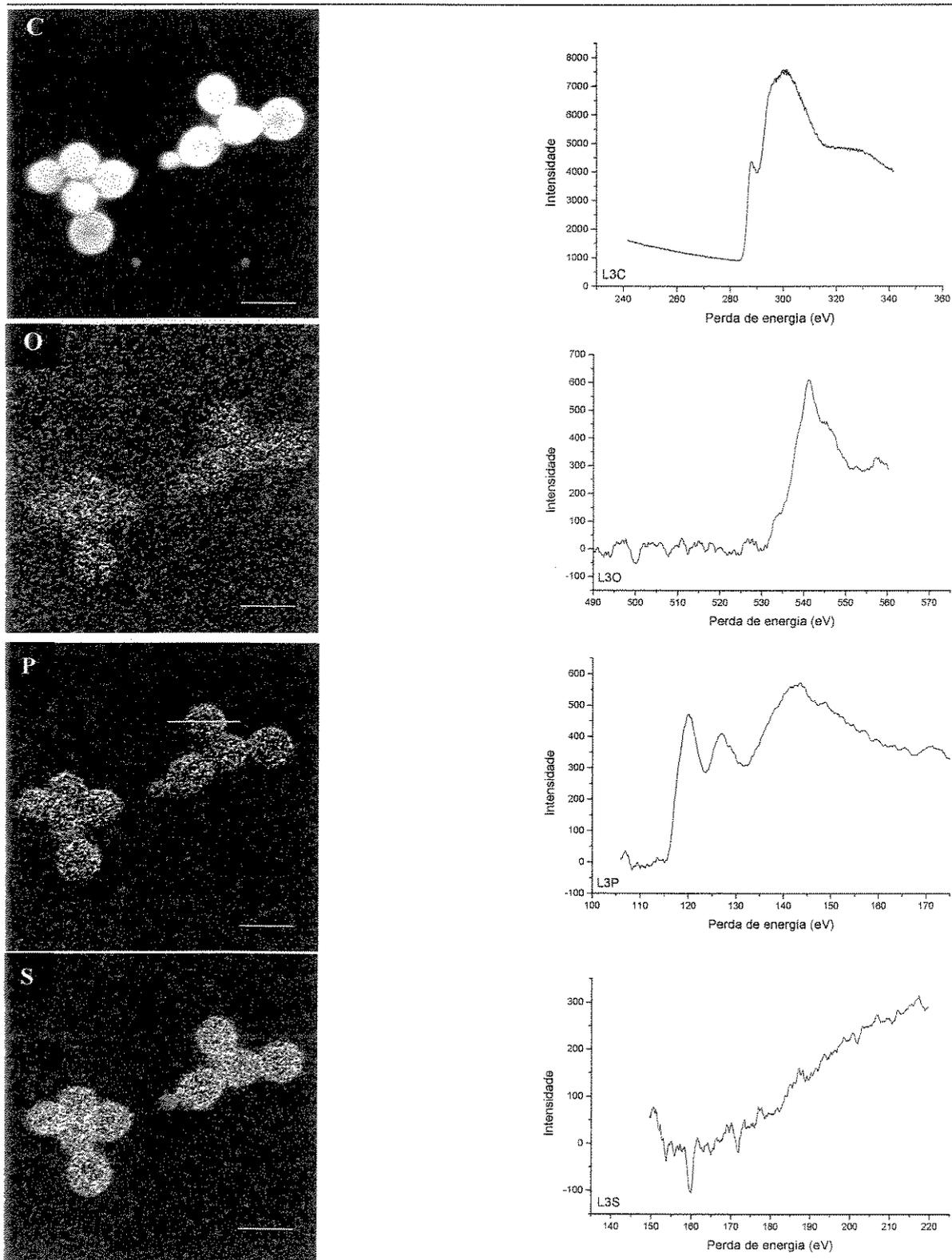


Fig. 59: Mapas elementares de carbono (C), oxigênio (O), fósforo (P) e enxofre (S) das partículas do Látex 3 com os respectivos espectrogramas de perda de energia. A linha amarela no mapa de P foi tracejada para se obter o densitograma apresentado na Fig. 60. As barras brancas representam 200 nm.

Com relação aos elementos provenientes dos surfactantes, no mapa de enxofre, oriundo do surfactante reativo, verifica-se distribuição bastante uniforme por toda a partícula. Por outro lado o fósforo, presente no surfactante não-reativo, forma pequenas aglomerações, que aparecem como pontos mais brilhantes. Estes pontos estão distribuídos por toda a partícula, embora com maior quantidade nas regiões próximas à superfície, como se pode averiguar no densitograma de nível de cinza, traçado ao longo de uma partícula (Fig. 60). O contraste de brilho entre as partículas e o substrato no mapa de fósforo é bem menor que no mapa de S, indicando que maior concentração relativa de surfactante reativo nas partículas, com relação ao soro.

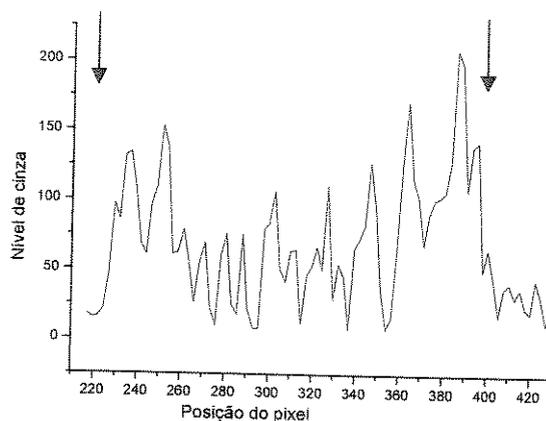


Fig. 60: Densitograma ao longo de uma partícula, assinalada no mapa de fósforo do Látex 3. As setas indicam os limites referentes à área da partícula.

Os mapas dos elementos que compõem os contra-íons, sódio e nitrogênio estão apresentados na Fig. 61. Observa-se que o sódio, proveniente dos surfactantes, está distribuído por todas as partículas e também é detectado no substrato, enquanto que o nitrogênio, oriundo da amônia usada na neutralização, concentra-se na superfície das partículas.

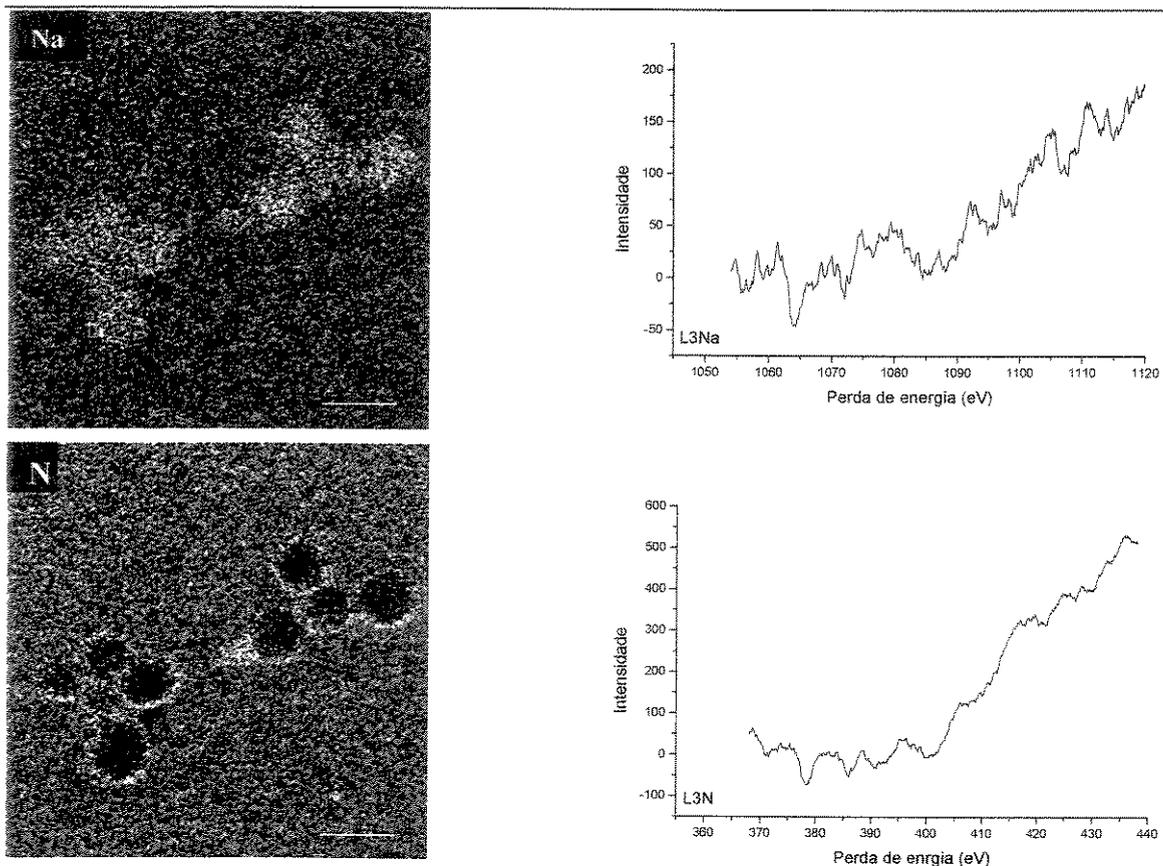


Fig. 61: Mapas elementares de sódio (Na) e nitrogênio (N) das partículas do Látex 3 com os respectivos espectrogramas de perda de energia. As barras representam 200 nm.

Isto poderia ser explicado pelo fato de o látex ser neutralizado no final do processo, quando as partículas já estão formadas, enquanto que o sódio é alimentado continuamente durante a polimerização. Por outro lado, verifica-se que o Látex 1 não apresentou essa diferença entre os mapas de Na e N, mostrando uma distribuição uniforme para ambos os elementos por toda a partícula.

Portanto, a diferença nos surfactantes usados nas duas preparações (Látex 1 e 3, que apresentam aproximadamente a mesma T_g) altera as propriedades superficiais das partículas alterando, inclusive, a capacidade de sorção de íons amônio e sua difusão no interior das

partículas. Com estes resultados pode-se supor que no interior das partículas do Látex 3 o polímero esteja na forma protonada e na superfície esteja na forma ionizada. Já no caso do Látex 1 isso não ocorre.

Juntos, os resultados obtidos com as micrografias e mapas elementares das partículas do Látex 1 e 3 (alto T_g não formadores de filme), mostram de forma geral que:

- i) Em acordo com os resultados obtidos anteriormente com as versões de baixa T_g (*Seção 3.1.4*), o Látex 1 apresenta maior quantidade de polímero solúvel em água (mais rico em monômero acrílico) que o Látex 3, formando um filme contínuo no substrato. O fato de ter um iniciador solúvel em água leva à formação de maior quantidade de polímero da fração de baixa T_g , embora o valor da T_g média seja superior à temperatura ambiente.
- ii) Há heterogeneidades entre as partículas e no filme não particulado, onde domínios ricos em O são pronunciados.
- iii) O surfactante reativo está mais concentrado no polímero do que solubilizado na água. O surfactante fosfatado apresenta-se mais concentrado na superfície das partículas, enquanto que o surfactante reativo está mais bem distribuído.
- iv) Diferentemente do que ocorre no Látex 1, o polímero no interior das partículas do Látex 3 pode não estar ionizado. O contra-íon NH_4^+ foi localizado somente na superfície destas partículas.

3.2 - Caracterização dos filmes

Os filmes formados por secagem dos látices formadores de filme (Látex 2 e 4) foram caracterizados por diversas técnicas que estão apresentadas a seguir.

3.2.1) Micrografias eletrônicas e mapeamento elementar dos filmes por ESI-TEM

3.2.1.1 - Látex 2

A Fig. 62 apresenta uma imagem de campo-claro de uma submonocamada formada pela deposição e secagem do Látex 2.

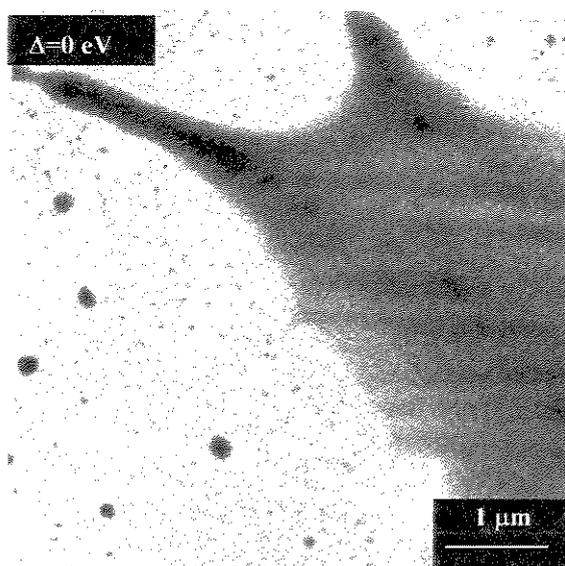


Fig. 62: Micrografia obtida em TEM (campo-claro) do Látex 2.

Observa-se a formação de um filme contínuo bastante uniforme, em que se alternam camadas mais e menos espessas. Observa-se também manchas discretas atribuídas às partículas que se deformaram espalhando-se sobre o filme e secando separadamente. No entanto, percebe-se que este látex tem grande facilidade de coalescência.

Na Fig. 63 estão as imagens de campo-claro e $\Delta E=20$ eV obtidas em outra região da mesma amostra.

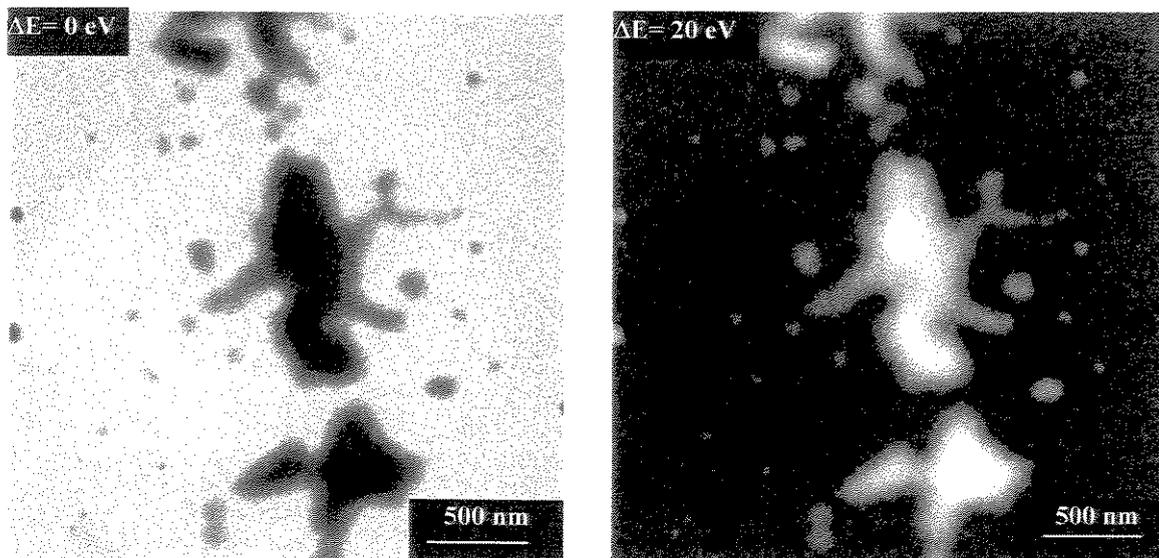


Fig. 63: Imagens de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e EFTEM (20 eV) do filme do Látex 2.

Percebe-se novamente pela imagem de campo-claro que as partículas estão bem coalescidas, formando uma submonocamada bastante uniforme. Observa-se também alguns pontos discretos onde as partículas se deformaram individualmente. Na imagem de EFTEM, o contraste novamente aparece invertido, um indicativo de que a espessura da amostra permite o uso da técnica de ESI-TEM. Entretanto há pontos mais escuros no interior dos filmes na imagem da região de baixa energia, indicando haver heterogeneidades importantes.

A Fig. 64 apresenta os mapas elementares de carbono (C) e oxigênio (O) e a Fig. 65 os mapas de enxofre (S), sódio (Na) e nitrogênio (N) no mesmo campo apresentado na imagem da Fig. 63. Ao lado dos mapas estão os espectros correspondentes.

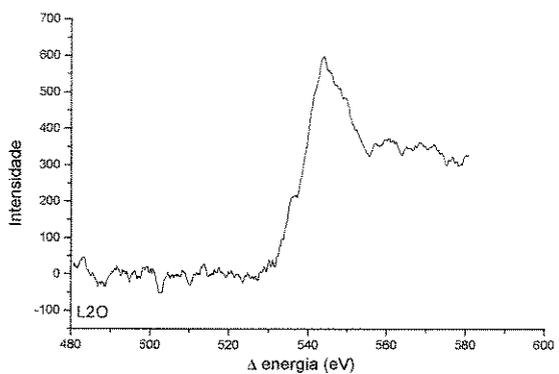
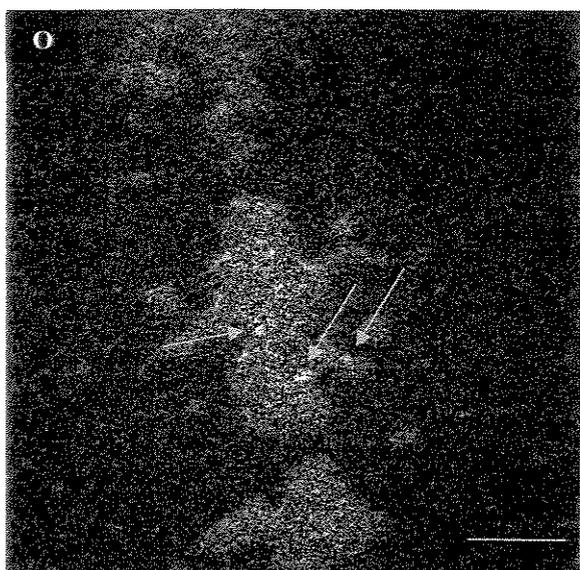
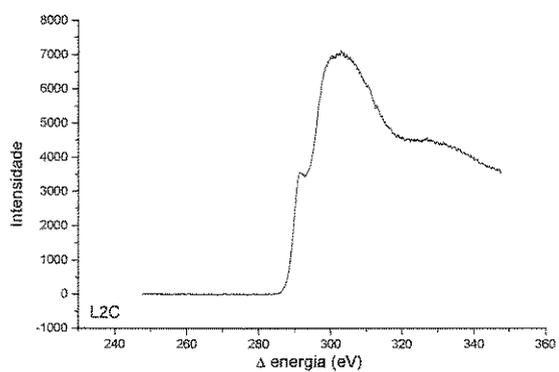
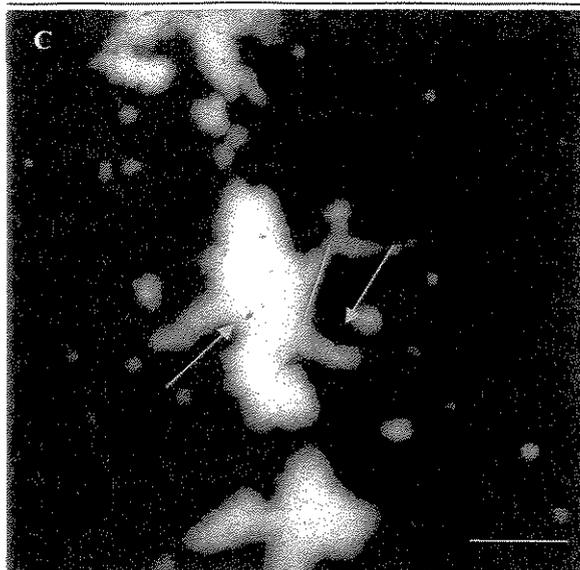


Fig. 64: Mapas elementares de carbono (C) e oxigênio (O) do filme do Látex 2 com os respectivos espectrogramas de perda de energia. As barras representam 500 nm.

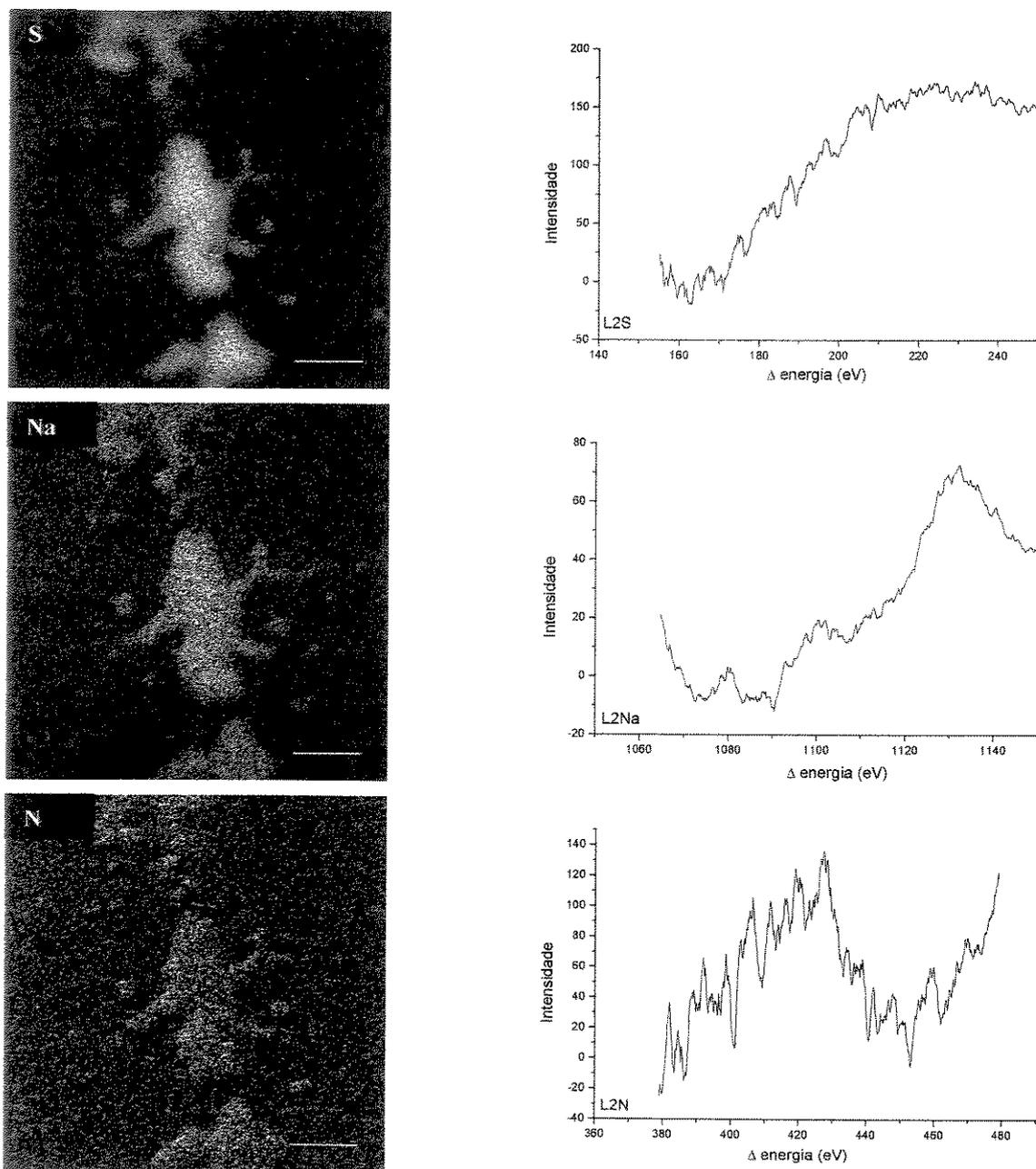


Fig. 65: Mapas elementares de sódio (Na) e nitrogênio (N), do filme do Látex 2 com os respectivos espectrogramas de perda de energia. As barras representam 500 nm.

O mapa de carbono apresenta um sinal intenso e bastante uniforme no filme. Isto é razoável tendo em vista que se trata do elemento mais abundante da amostra. No entanto, verifica-se que no interior do filme existem alguns pontos com menor brilho (marcados com

setas amarelas) e alguns contornos em toda a extensão do filme com menor brilho, resultando em formas que se assemelham às fronteiras entre as partículas, tendo inclusive aproximadamente suas dimensões. Esta característica, comum com a imagem da região de baixa energia, pode significar que, apesar da imagem de campo-claro mostrar um filme uniformemente formado, ainda não há completa difusão entre as partículas, sendo as fronteiras entre elas mais pobre no elemento C que a sua vizinhança.

No mapa de oxigênio, verifica-se uma distribuição homogênea de brilho pelo filme e que o contraste entre o filme e o substrato é menor que no mapa de C. As fronteiras entre as partículas que aparecem no mapa de C não se repetem no mapa de O, porém aparecem no centro do filme alguns pontos mais brilhantes que coincidem com as regiões escuras do mapa de carbono (setas amarelas), indicando uma concentração maior de compostos oxigenados nestes domínios.

No mapa de enxofre (Fig. 65), que é atribuído ao surfactante ou ao pseudo-surfactante (resíduo do iniciador persulfato de sódio), verifica-se distribuição não-uniforme no filme e baixa intensidade no substrato. A área da região brilhante é, neste caso, inferior à observada no mapa de oxigênio e os pontos mais escuros que aparecem no mapa de carbono (mais brilhantes no mapa de oxigênio) não apresentam contraste significativo de brilho no mapa de enxofre, concluindo-se que se tratam de domínios mais ricos em acrílico. O alto contraste filme/substrato no mapa de S indica que o surfactante residual e os resíduos do iniciador persulfato estão mais presentes no polímero que no soro, o que é uma evidência da compatibilidade do polímero com o surfactante.

Os mapas de sódio, oriundo do surfactante, e nitrogênio, oriundo do grupo amônio, utilizado para a neutralização do látex, (Fig. 65) diferem um pouco na distribuição: o sódio parece ter maior afinidade com o polímero, uma vez que o contraste filme/substrato é muito superior ao observado no mapeamento de nitrogênio.

3.2.1.2 - Látex 4⁹⁶

Na Fig. 66 está uma imagem de campo-claro de uma submonocamada produzida por secagem do Látex 4. Esta imagem mostra algumas partículas isoladas do látex junto com pequenos domínios de material denso ao lado de formas indefinidas e filmes contínuos formados por coalescência das partículas. Observam-se também domínios de maior densidade que são acumulados nas bordas das partículas e dos filmes.

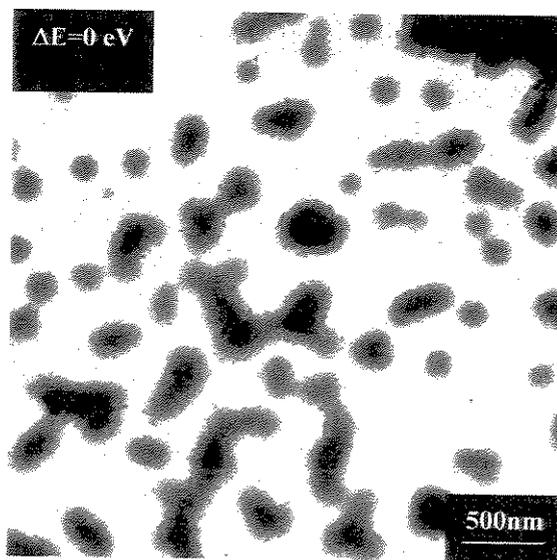


Fig. 66: Imagem de campo-claro do filme do Látex 4.

Na Fig. 67 estão imagens de campo-claro ($\Delta E=0 \text{ eV}$) e de elétrons inelasticamente espalhados (20 eV) de uma outra região da mesma amostra, onde se pode visualizar melhor partículas individuais deformadas e domínios de alta densidade formados próximos às suas

bordas (indicado com setas). Desta imagem de campo-claro concluímos que as partículas são achatadas sobre o filme de pariódio/carbono, pois aparecem com diâmetros de aproximadamente 350 nm, enquanto que o diâmetro efetivo das partículas (determinado por PCS, da dispersão aquosa) é de apenas 240 nm. Isso significa que a espessura média deve ser de 68 nm, o que permite o uso da técnica de ESI-TEM. A imagem de 20 eV verificada no mesmo campo, confirma esta informação, visto que se apresenta com contraste invertido em relação à imagem de campo-claro. Outra característica desta imagem é que alguns “spots” brilhantes aparecem tanto nos domínios densos formados próximo às bordas das partículas como nos elementos pequenos, densos e isolados (seta branca).

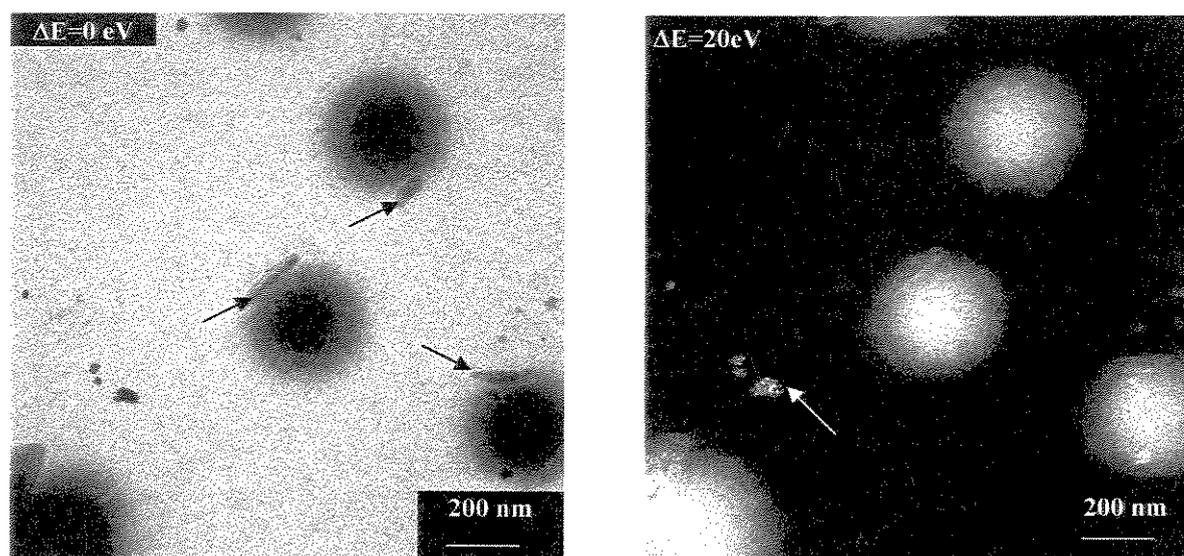


Fig. 67: Imagens de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e EFTEM (20eV) do filme do Látex 4.

Os mapas de enxofre (S) e fósforo (P) estão apresentados na Fig. 68, na mesma região da imagem de campo-claro apresentada na Fig. 67, deslocada um pouco para baixo no mapa de fósforo. Verifica-se contraste oposto entre eles. A concentração de fósforo no interior das partículas é muito menor que no substrato. As estruturas densas formadas nas bordas das partículas apresentam brilho bastante intenso, indicando que possuem alta concentração de

fósforo. Como o único componente do látex que contém fósforo é o surfactante não-reativo Rhodafac RE-610, conclui-se que está havendo segregação deste surfactante, sinal de sua incompatibilidade com o polímero. Isso ocorre porque as camadas hidrofílicas externas das partículas formadas pelo surfactante fosfatado, que proporcionam estabilidade às partículas em seu estado coloidal, sofrem ruptura com a secagem do látex e deformação das partículas, segregando-se. Este surfactante com cadeia EO hidrofílica não tem compatibilidade com o polímero, separando-se e acumulando-se em domínios próximos às bordas dos filmes ou partículas.

Com relação à distribuição de enxofre, não se verifica grande intensidade de brilho no substrato. Nas estruturas formadas próximo às bordas, verifica-se ausência deste elemento, porém na interface destas estruturas com as partículas observa-se uma linha bastante brilhante, indicando um acúmulo de enxofre. O brilho aumenta gradativamente das bordas para o interior das partículas, resultado da maior espessura no centro, o que indica que o surfactante sulfonato, que está ligado à cadeia polimérica por ligações covalentes, está mais uniformemente distribuído pelo filme.

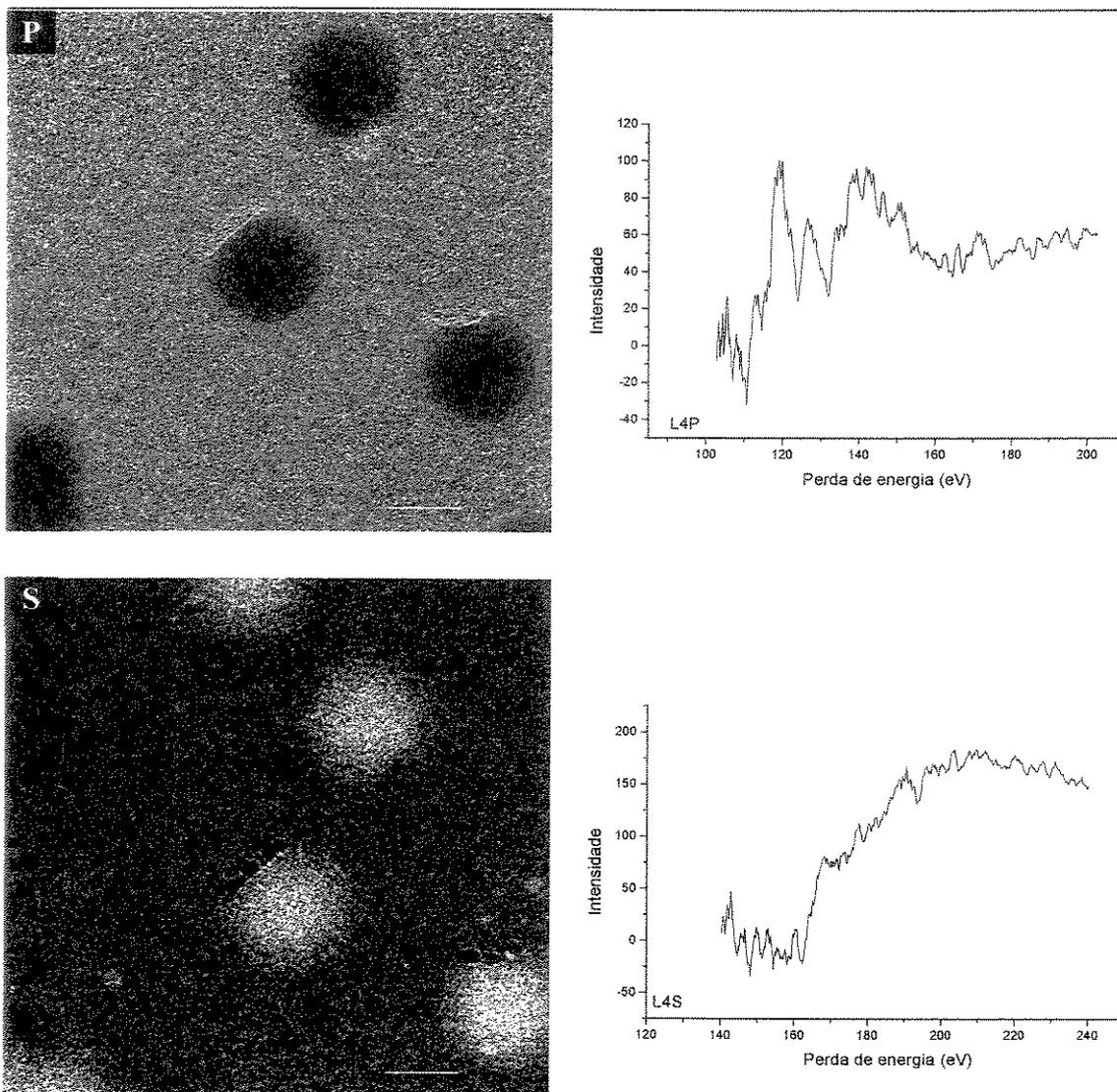


Fig. 68: Mapas elementares de fósforo (P) e enxofre (S) do filme do Látex 4 e os respectivos espectrogramas de perda de energia. As barras representam 200 nm.

Resultados semelhantes foram obtidos pelos grupos de El-Aasser⁹⁷ (por medidas de ângulo de contato e titulometria) e Asua (por AFM),⁹⁸ que também observaram a fixação do surfactante reativo às partículas, razão pela qual o seu uso normalmente proporciona aumento da estabilidade do látex.

A Fig. 69 mostra imagens de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e mapas de carbono (C) e oxigênio (O) de um outro campo. A região amostrada foi trocada para se minimizar os danos

causados pela longa exposição ao feixe de elétrons. Observa-se na imagem de campo-claro que o padrão observado na Fig. 67 se repete, apresentando novamente um domínio diferenciado na borda do filme da partícula achatada (indicado com seta).

O mapa de oxigênio (Fig. 69) indica uma distribuição do elemento pelo substrato em nível compatível com o do interior da partícula, embora na partícula a intensidade seja superior. Verifica-se ainda que há pontos mais brilhantes localizados no interior do domínio denso próximo à borda, o que significa alta concentração de oxigênio, que pode ser atribuída ao fato de este ser um elemento abundante no surfactante fosfatado.

O mapa de carbono apresenta uma distribuição bastante uniforme no interior do filme, com pequena redução da intensidade nas bordas. Já na região densa próxima à borda da partícula, verifica-se grande redução de brilho, onde a intensidade parece ser muito próxima à do substrato. Para se verificar detalhadamente a mudança na distribuição de carbono, espectros de perda de energia de elétrons (EELS) foram adquiridos em pequenas áreas de um novo campo (Fig. 70 e 71).

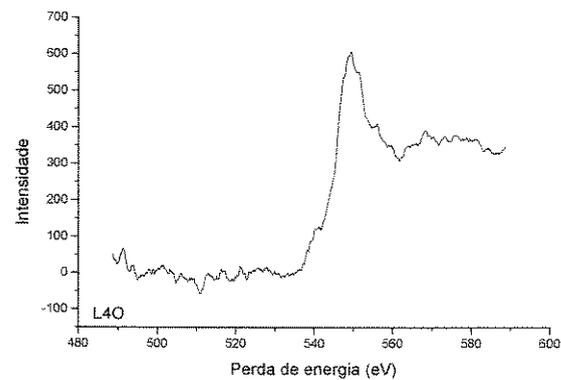
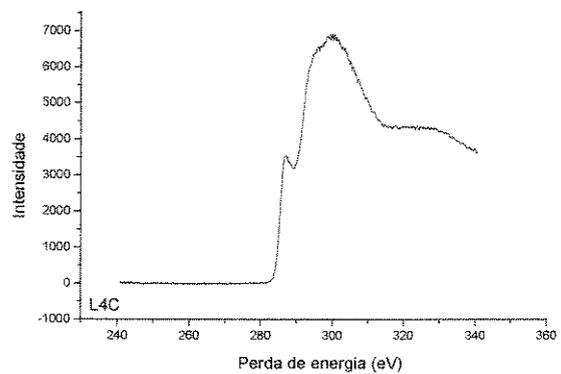
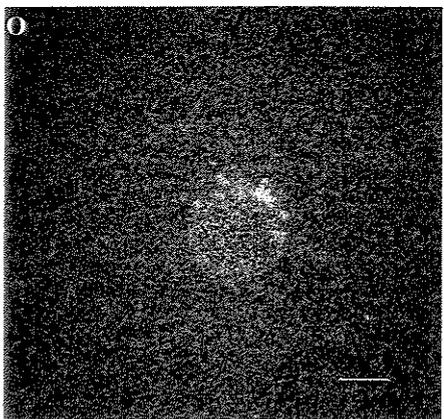
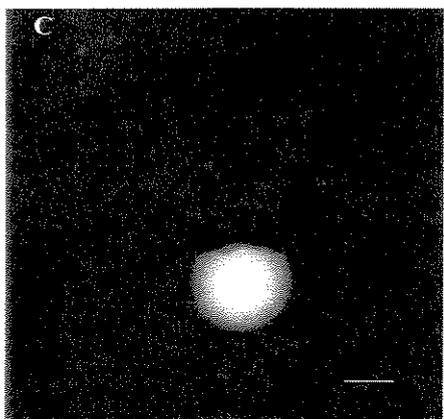
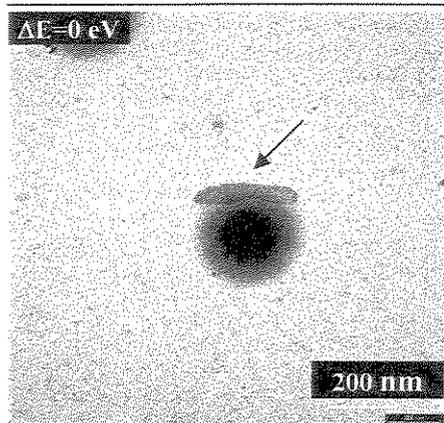


Fig. 69: Imagens de campo-claro ($\Delta E=0 \text{ eV}$) e mapas elementares de carbono (C) e oxigênio (O) de partículas do Látex 4 e os respectivos espectrogramas de perda de energia.

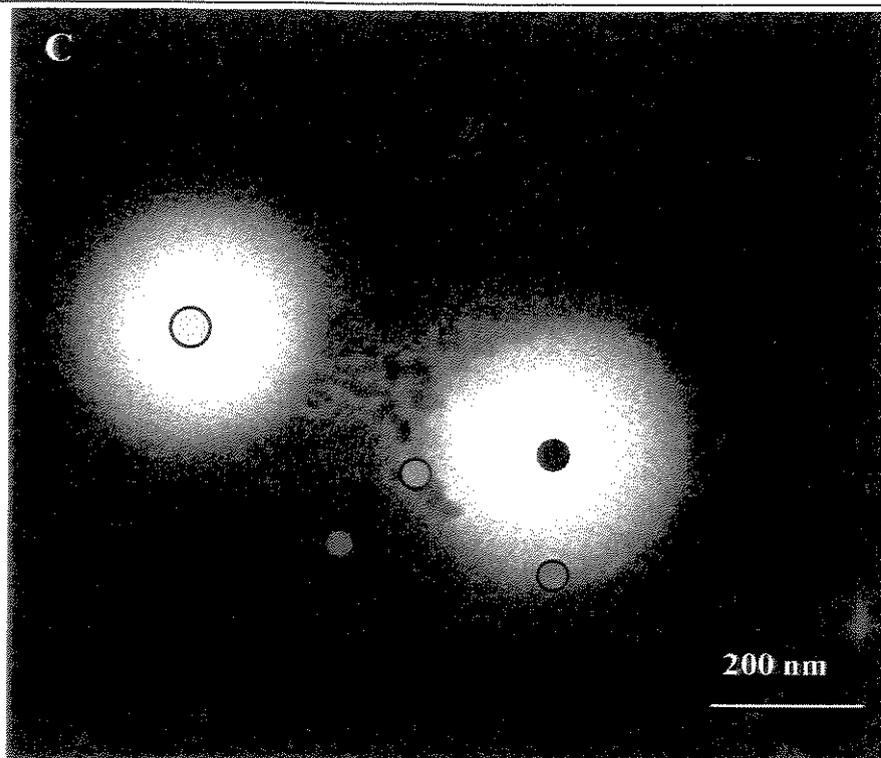


Fig. 70: Imagem mostrando o campo com partículas do Látex 4 onde espectros de EELS foram obtidos.

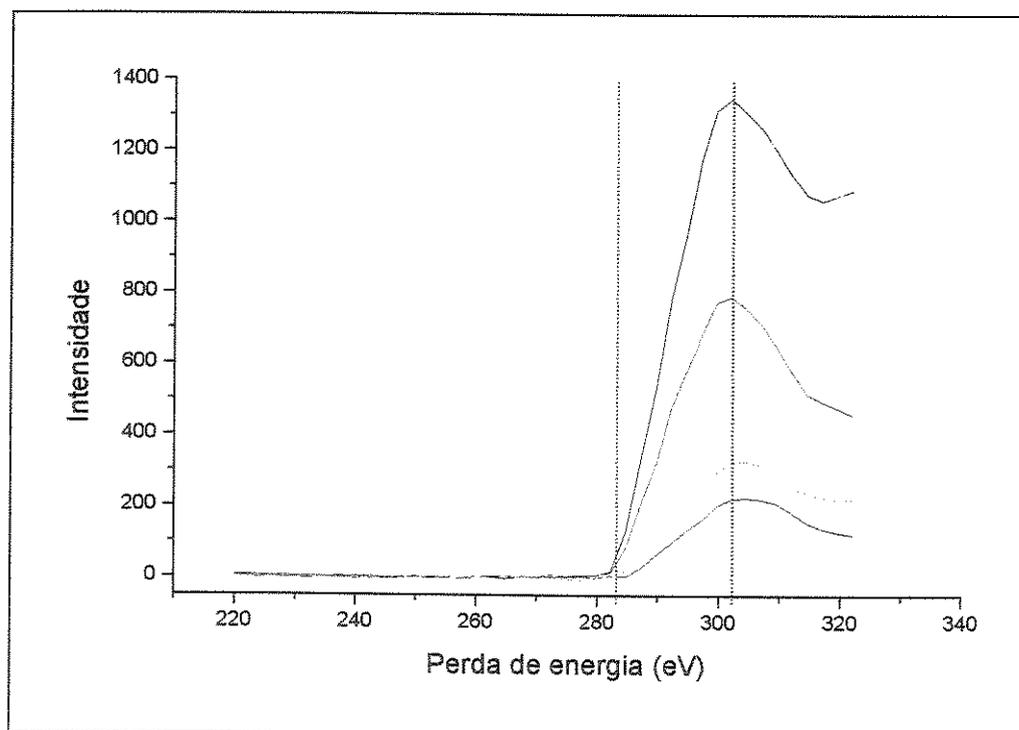


Fig. 71: Espectros EELS de carbono obtidos nos campos apresentados na Fig. 69. As cores das linhas são as mesmas que a dos círculos assinalados.

Os dois espectros obtidos no centro da partícula (pontos amarelo e preto) são idênticos, dentro do erro experimental, mas os espectros obtidos nas bordas das partículas (pontos rosa e verde) e do substrato (ponto vermelho) são bastante diferentes. A absorção de carbono da estrutura segregada na borda da partícula (ponto verde) tem intensidade pouco superior à do substrato. O espectro obtido em outro ponto (rosa), na borda do filme, apresenta diferenças em relação aos espectros adquiridos no centro das partículas. A intensidade do pico é menor e a forma da linha abaixo de 310 eV é diferente de todos os outros. Verifica-se que a borda de absorção está deslocada para maiores valores de perda de energia (cerca de 3 eV) no caso do espectro obtido na borda da partícula, o que é uma evidência de que a composição do polímero presente nesta região possui diferenças significativas em relação à do centro, pois a mudança do ambiente químico onde o carbono está pode alterar sua característica de perda de energia. Isto não surpreende, uma vez que camadas externas de partículas copoliméricas têm distribuição de monômeros diferente da distribuição na região central.⁹⁹ No presente caso, sabe-se que a relação de monômeros nos primeiros instantes de polimerização difere da relação obtida em estágios posteriores, sugerindo que a composição de monômero muda, de um para outro ponto da partícula.

Na Fig. 72 estão apresentados dois pares de imagens, de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e respectivos espectrogramas de perda de energia e mapas elementares de nitrogênio (N) e sódio (Na). Estas imagens foram adquiridas em dois diferentes campos da mesma amostra.

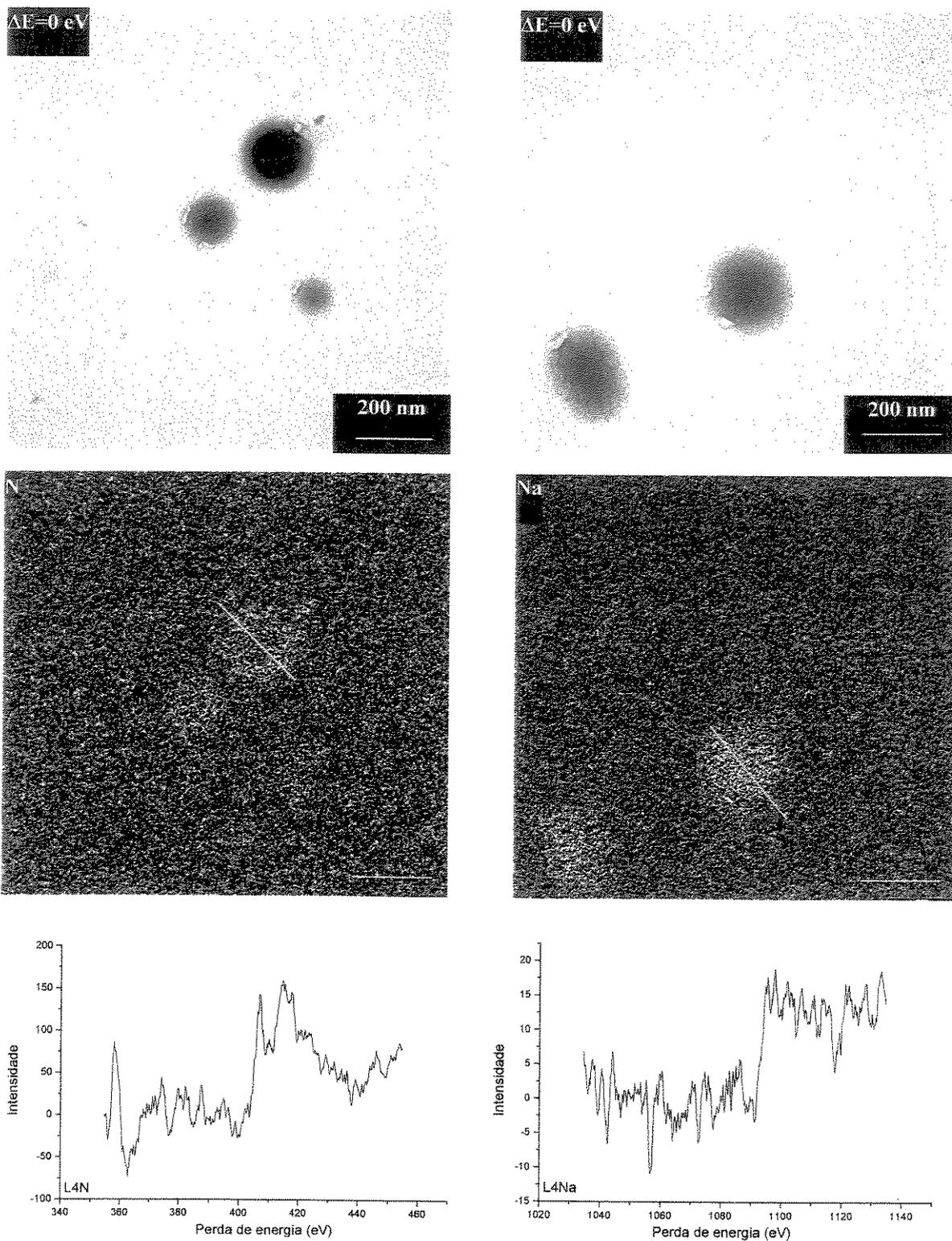


Fig. 72 - Imagens campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e respectivos espectrogramas de perda de energia e mapas de nitrogênio (N), e sódio (Na) do filme do Látex 4. As linhas amarelas foram traçadas para se obter os densitogramas (apresentados na Fig. 73). As barras brancas representam 200 nm.

A exemplo do que foi verificado nos mapas de Na e N das partículas rígidas do Látex 3, na *Seção 3.1.6.2* (versão de alta T_g deste látex), os mapas de nitrogênio e sódio das partículas do Látex 4 demonstram, embora com menor nitidez, que o nitrogênio também está mais concentrado na borda do filme, apresentando brilho superior ao observado no interior da partícula. Isso é mais bem observado nos densitogramas de nível de cinza traçados ao longo das partículas, apresentados na Fig. 73. Os domínios ricos em Na parecem ser distribuídos uniformemente por toda a partícula. O N está mais esparsos, seus pontos de maior acumulação predominam junto às bordas das partículas. Os dois elementos estão presentes no substrato.

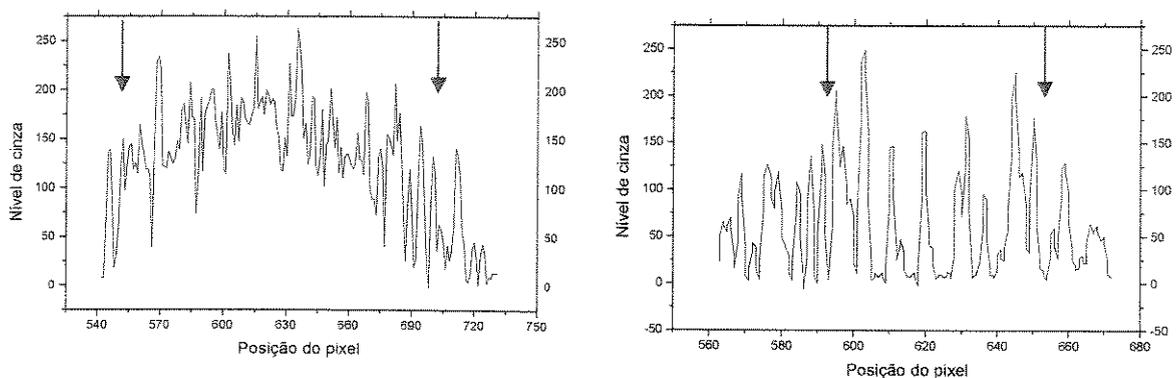


Fig.73: Densitogramas das partículas nos mapas de Na (à esquerda) e N (à direita) de partículas do Látex 4. As setas indicam os limites referentes à área das partículas.

Uma imagem de campo escuro, formada por elétrons difratados ou espalhados em grande ângulo, está apresentada na Fig. 74.

Desta imagem percebe-se que existe difração de elétrons no domínio que se localiza próximo à borda da partícula e em outras pequenas estruturas espalhadas no background (vide setas), que são as regiões mais brilhantes da imagem. A difração de elétrons demonstra que o

material presente próximo à borda das partículas é cristalino. O brilho menos intenso observado na parte amorfa da amostra é devido ao tamanho da objetiva, que não permite a seleção apenas de elétrons coerentemente difratados.

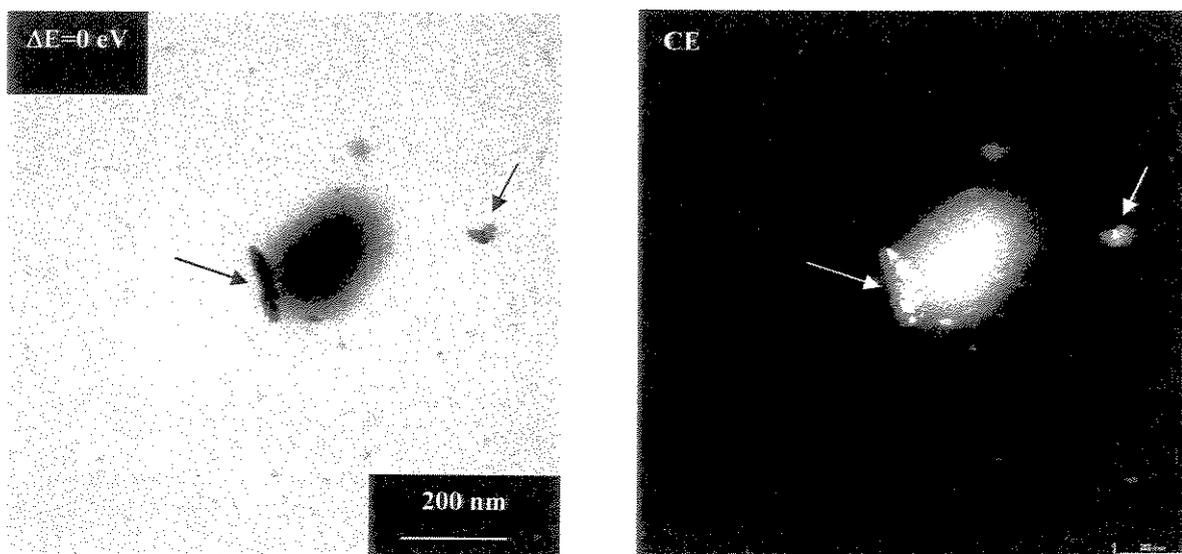


Fig. 74: Imagem de campo-claro ($\Delta E=0$ eV) e respectiva imagem de elétrons difratados em campo escuro (CE) do filme do Látex 4.

Os resultados obtidos com as micrografias e mapas elementares das partículas do Látex 2 e 4 podem ser assim resumidos:

- i) No caso do Látex 2, apesar do filme parecer compacto e uniforme na imagem de campo-claro, as fronteiras entre as partículas ainda não estão totalmente rompidas, apresentando domínios mais ricos em monômero acrílico.
- ii) O surfactante utilizado no Látex 2 (Rhodacal DSB) se mostrou bastante compatível com o polímero, apresentando-se razoavelmente uniforme na sua distribuição.

iii) O surfactante não-reativo fosfatado, utilizado no Látex 4, é incompatível com o polímero, acumulando-se nas bordas dos filmes e das partículas deformadas. Já o surfactante reativo apresenta-se bem distribuído pelo polímero.

iv) A sorção do contra-íon NH_4^+ (do reagente de neutralização) para o interior da partícula é menor no Látex 4 comparado ao Látex 2. Essa diferença já tinha sido verificada nas versões de alta T_g destes látices, o Látex 1 e 3.

3.2.2 - Análise de brilho da superfície dos filmes

Filmes do Látex 2 e 4 foram preparados em substratos de vidro, com extensões aproximadas de 5 x 15 cm e 50 μm de espessura (secos). Os resultados de análises de brilho da superfície destes filmes após 2 horas de secagem e após envelhecimento (mais de 6 meses após a secagem) estão apresentados na Tab. 9. Foram feitas dez leituras em dois diferentes ângulos (45° e 90° em relação à superfície), em toda a extensão dos filmes.

Tab. 9: Brilho dos filmes do Látex 2 e 4.

Ângulo	Original		Dialisado		Original envelhecido	
	45°	90°	45°	90°	45°	90°
Látex 2	8,2	8,5	4,3	4,9	8,2	8,3
Látex 4	6,2	6,3	6,1	5,8	3,5	3,3

Com estes resultados fica evidente a superioridade de brilho do filme do Látex 2 original e que esta propriedade não se altera com o tempo. Por outro lado, verifica-se que a

diálise do látex foi extremamente prejudicial para o brilho do filme, que é próximo à metade do original. Já em relação aos filmes do Látex 4, tanto o dialisado quanto o original têm brilho intermediário, no entanto este brilho diminui radicalmente com o tempo, ficando abaixo do brilho do filme do Látex 2 dialisado.

3.2.3 - Topografia e padrão de distribuição de potencial elétrico junto à superfície dos filmes, por microscopias de sonda

3.2.3.1 - Látex 2¹⁰⁰

Filme produzido com o látex original

O filme produzido pela secagem do Látex 2 foi analisado por AFM/EFM, 2 horas após sua secagem a 20-22°C e sob umidade relativa de 40-60%. Os resultados obtidos na varredura efetuada na área periférica de um filme de 20 x 20 mm está apresentado na Fig. 75. Observou-se que as partículas estão coalescidas e que a topografia é formada por elevações e vales com desniveis de até 390 nm. Em uma varredura feita em menor escala (Fig. 76), verifica-se que a variação topográfica coincide parcialmente com a variação do sinal elétrico, que não ultrapassa 72 mV.

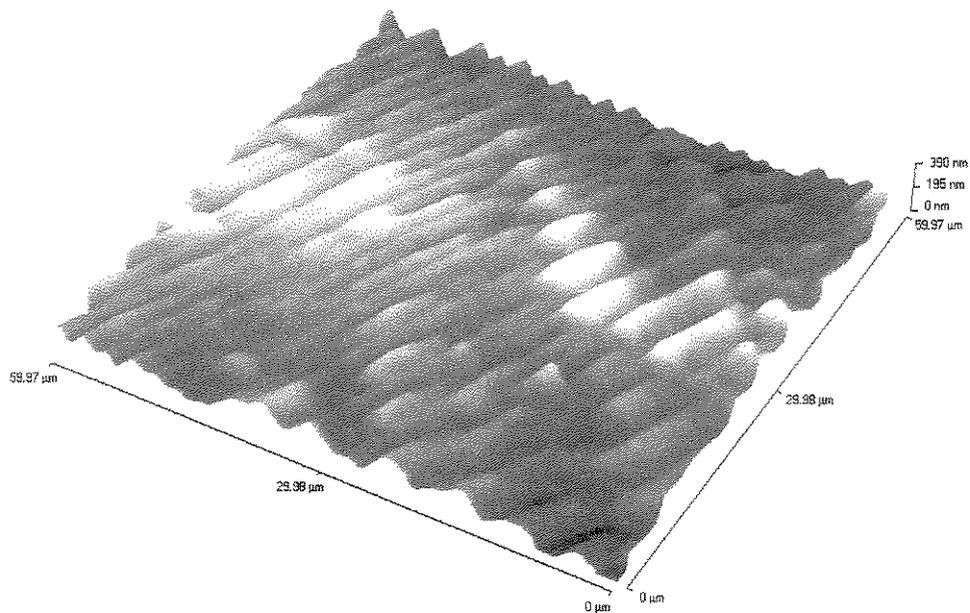


Fig. 75: Micrografia de AFM em 3D obtida por varredura no modo não-contato na área periférica do filme do Látex 2.

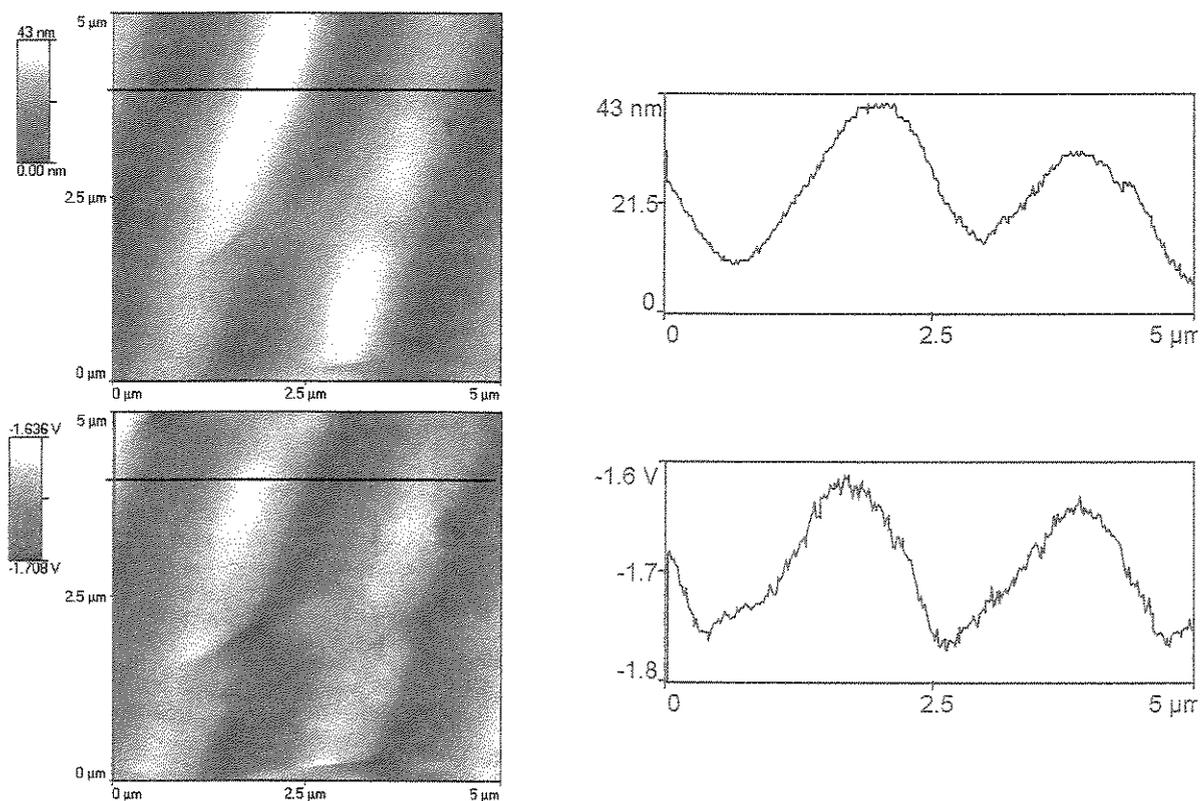


Fig. 76: Micrografias de AFM (acima) e EFM (abaixo) obtidas por varredura no modo não-contato na área periférica do filme do Látex 2. A linha traçada indica o local onde os dados de rugosidade e variação de potencial elétrico (apresentados ao lado) foram obtidos.

Diferentemente da área periférica, no centro do filme (Fig. 77) observa-se uma topografia mais plana, com alguns pontos mais elevados que atingem no máximo 16 nm. A coalescência do filme está completa pois partículas individuais não são observadas, em toda a extensão da micrografia.

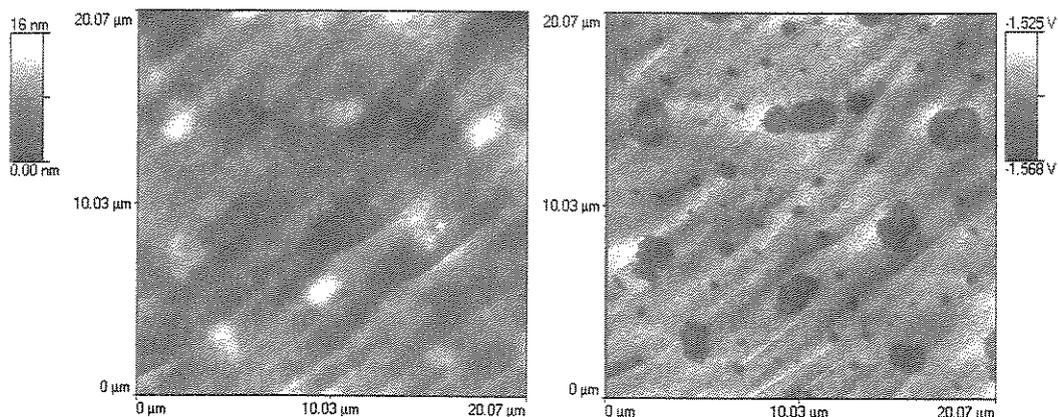


Fig. 77: Micrografias de AFM (esquerda) e EFM (à direita) obtidas por varredura no modo não-contato em área central do filme produzido por secagem do Látex 2.

Comparando-se as Figs. 76 e 77, verifica-se que as relações de potencial elétrico com a topografia são inversas: na área periférica, áreas mais elevadas têm potencial mais positivo enquanto que na área central o oposto ocorre. Os pontos mais elevados no centro do filme, com larguras aproximadas de 2 μm , apresentam um potencial mais negativo, cuja variação chega a 27 mV. Entretanto, a correlação entre potencial e altura do pixel é apenas parcial, já que há também domínios com potencial mais negativo que não correspondem à elevação na topografia, conforme se confere na imagem cuja varredura foi feita em menor escala, apresentada na Fig. 78.

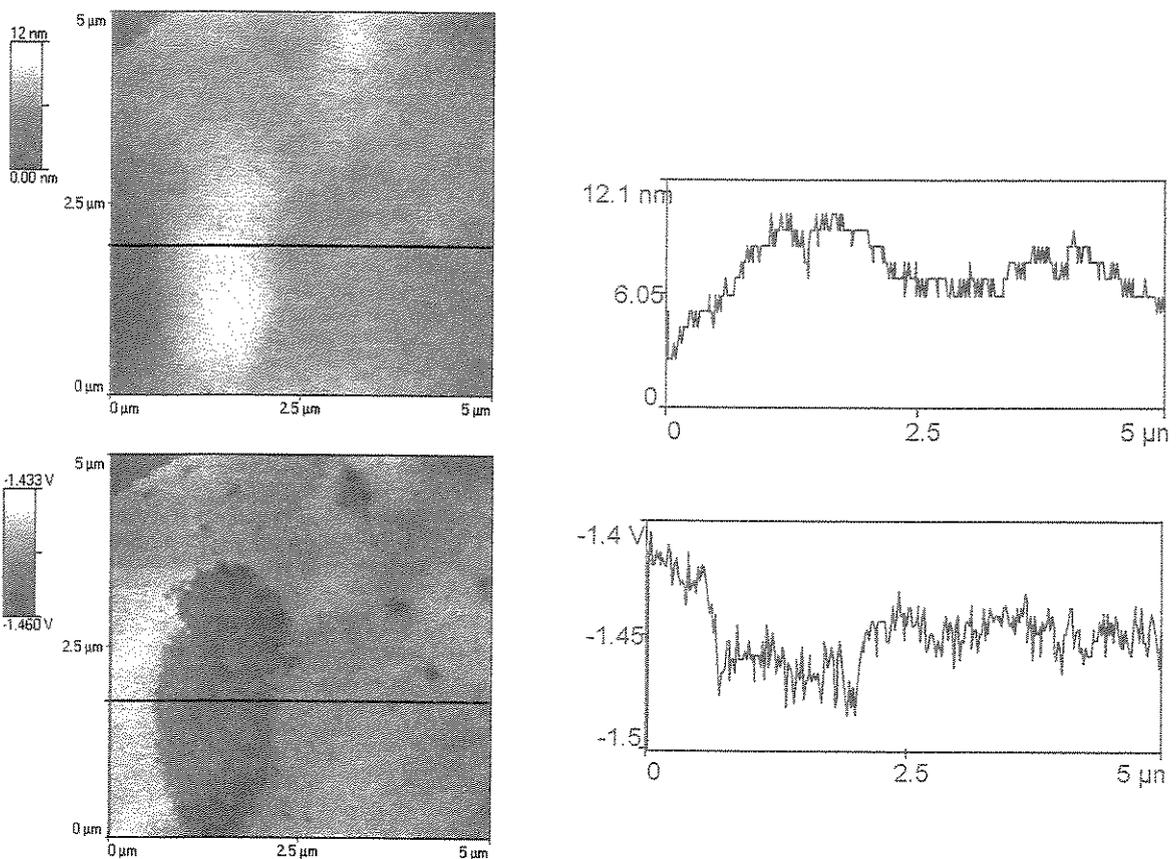


Fig. 78: Micrografia de AFM obtidas por varredura no modo não-contato na área central do filme do Látex 2. A linha traçada indica o local onde os dados de rugosidade e variação de potencial elétrico (apresentados ao lado) foram obtidos.

Estas áreas aproximadamente elípticas são atribuídas à exsudação do excesso de surfactante para a superfície do filme, que ocorre devido ao fato do filme secar das bordas para o centro. A água remanescente da secagem se acumula na região central, último lugar a secar, fazendo com que essa região fique saturada de compostos solúveis na água (sais e surfactante). Efeito semelhante foi obtido anteriormente por Juhué *et al.*,¹⁰¹ que verificaram exsudação de componentes anfífilicos compatíveis com filme polimérico acrílico.

Filme produzido com o Látex 2 dialisado

O filme de 20 x 20 mm produzido com o Látex 2 dialisado também foi examinado e as micrografias de AFM e EFM obtidas na região central do filme estão apresentadas nas Figs. 79 e 80.

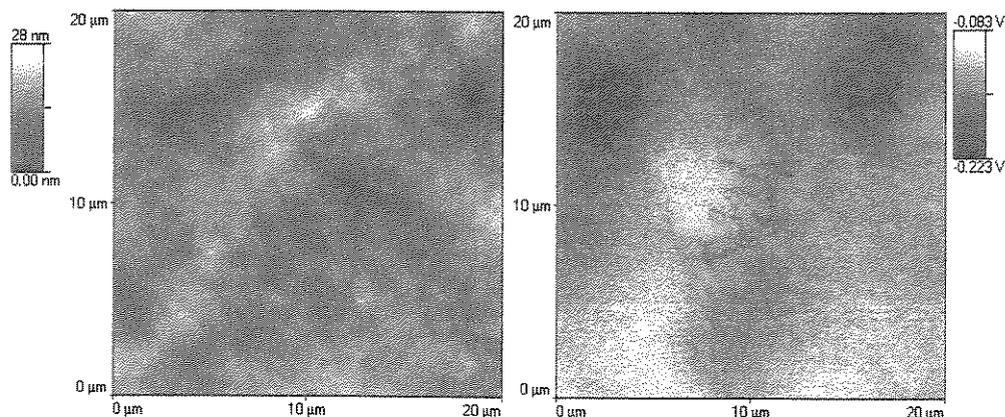


Fig. 79: Micrografia de AFM e EFM obtidas por varredura no modo não-contato na região central do filme do Látex 2 dialisado.

Ao contrário do que foi observado no látex original, não há diferenças significativas entre a área central e a periférica. O filme possui baixa rugosidade, mas não apresenta um padrão de elevações e vales. A variação do potencial elétrico é superior à verificada no filme do látex original, chegando a 62 mV, destacando-se algumas estruturas formadas na superfície do filme, com potencial elétrico mais negativo. Estas estruturas são melhor visualizadas na imagem em menor escala apresentada na Fig. 80, com os respectivos perfis de variação de topografia e potencial elétrico.

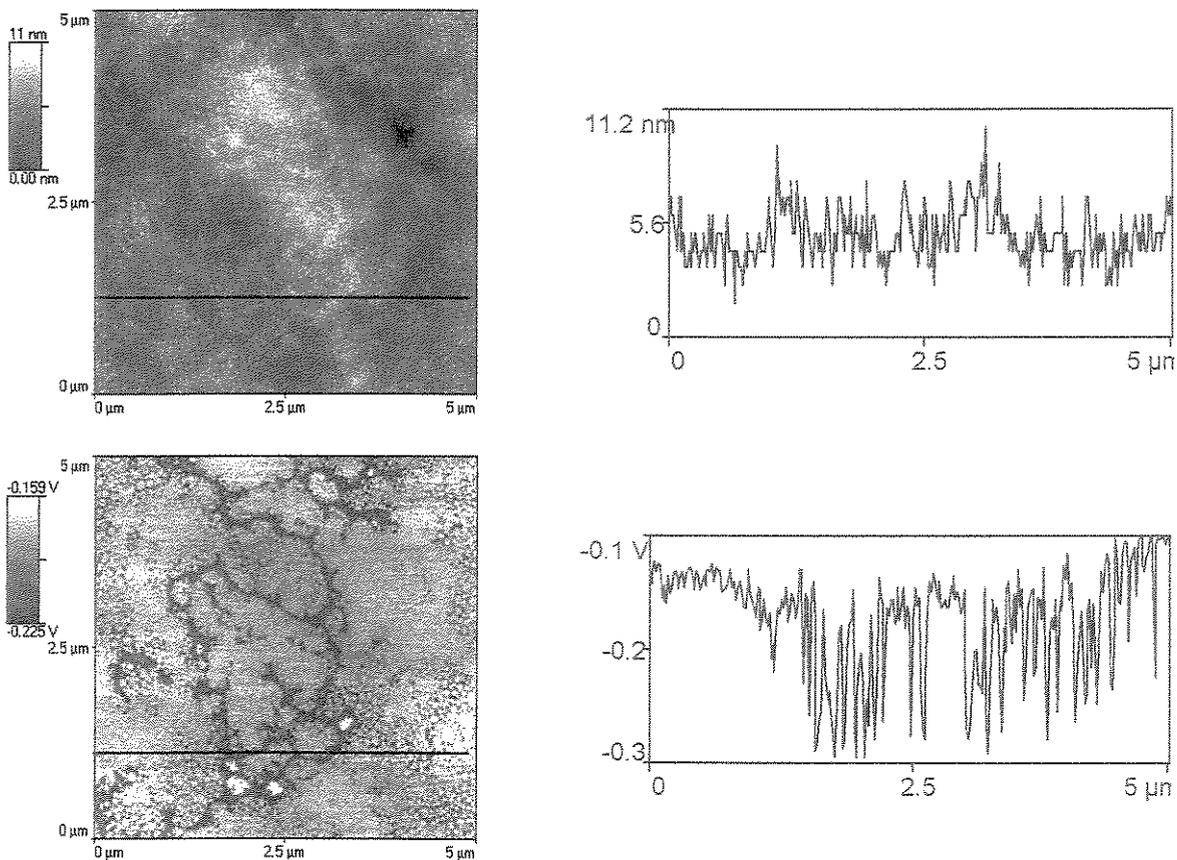


Fig. 80: Micrografia de AFM (acima) e EFM (abaixo) obtidas por varredura no modo não-contato na área central do filme do Látex 2 dialisado. A linha traçada indica o local onde os dados de variação de topografia e potencial elétrico (apresentados ao lado) foram obtidos.

Em varreduras de áreas menores, observa-se com mais detalhes que o filme dialisado possui partículas incompletamente coalescidas, que podem ser vistas na imagem topográfica de $2 \times 2 \mu\text{m}$ (Fig. 81).

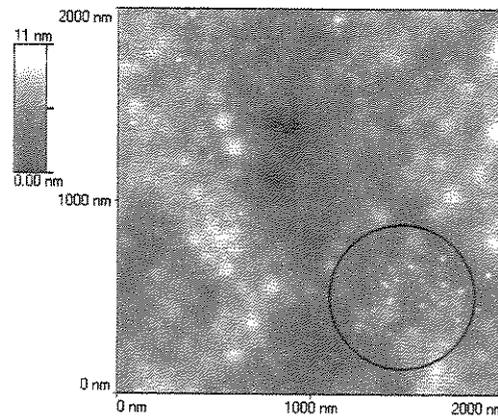


Fig. 81: Micrografia de AFM obtida por varredura no modo não-contato no filme do Látex 2 dialisado

Na área indicada com um círculo verifica-se a presença de partículas com tamanhos próximos a 50 nm. Em toda a extensão aparecem regiões circulares com várias dimensões, entre 100 e 300 nm. Estes resultados indicam que a diálise do látex interfere na formação do filme. Embora o filme obtido pelo látex dialisado esteja bastante plano, com variação topográfica de 11 nm no máximo, verifica-se que a difusão do polímero não é perfeita, pois contornos das partículas são ainda visíveis na superfície, levando à conclusão que os componentes presentes no soro promovem a difusão das partículas. A razão para este fato será discutida a seguir.

Sinterização úmida x sinterização seca

A razão para a diferença observada nos filmes dos látices dialisado e não dialisado pode estar relacionada à sinterização. A sinterização seca ocorre quando a secagem do látex segue o modelo apresentado na Fig. 7, ou seja, na medida em que a água evapora, as partículas se aproximam umas de outras, “empacotando-se” e permanecendo em “estado de gel” (estágio 2), onde seus movimentos térmicos são limitados e há água confinada nos interstícios entre as

partículas. Em condições de empacotamento randômico, assumindo que não haja deformação das partículas, a fração de água confinada no filme é próxima de 0,36¹⁰². Sob forte pressão capilar, as partículas se sinterizam, expulsando a água dos interstícios, momento em que o filme se torna opticamente claro.

Na sinterização úmida, as partículas não passam pelo estágio 2 do modelo de secagem, ou seja, elas se sinterizam ainda com concentração elevada de água, não permanecendo em “estado de gel”. Routh e Russel¹⁰³ estabeleceram que a sinterização úmida ocorre se a evaporação da água for lenta ou se o módulo elástico do polímero for baixo, em altas temperaturas, enquanto que sinterização seca ocorre em temperaturas mais baixas, quando o módulo é alto e a deformação das partículas é lenta quando comparada com o tempo de evaporação. Recentemente o grupo de Keddie,¹⁰⁴ com base em um trabalho preliminar,¹⁰⁵ utilizou microscopia de ressonância magnética (MRM) para monitorar a distribuição de água no filme durante a secagem do látex. Os autores estabeleceram que a existência de regiões com partículas “empacotadas” e o seu tempo de permanência é uma função de vários fatores, como tensão superficial do meio, tamanho das partículas, taxa de evaporação, etc. Estes fatores alteram a pressão capilar reduzida (p_c), e quanto menor o seu valor, menos tempo as partículas permanecem nas regiões “empacotadas”.

Em experimentos utilizando ultramicroscopia,¹⁰⁶ verificou-se que durante a secagem, o Látex 2 não-dialisado apresentou características de “sinterização úmida”, enquanto que o Látex 2 dialisado apresentou características de sinterização seca. A sinterização sêca pôde ser caracterizada através da verificação da presença de regiões com alto espalhamento de luz e

baixa movimentação de partículas, que se atribuiu às regiões com partículas em “estado de gel” (expressão usada por J. L. Keddie). Esta região separava duas outras, uma com grande movimentação de partículas (dispersão) e outra com ausência de espalhamento de luz (filme seco e transparente).

Essa diferença pode ter sido causada pela maior plasticidade do látex não-dialisado. Conforme comentado anteriormente na *Seção 3.1.3*, a diálise do Látex 2 removeu parte da água do interior das partículas, que passou de 44% para 31,5% (Tab. 3). O efeito da remoção da água do interior das partículas do Látex 2 no valor de sua T_g na forma dispersa não pode ser averiguado, pois os picos de descongelamento da água e da transição do polímero coincidem. No entanto, um paralelo pode ser traçado com sua versão mais “dura”, o Látex 1. Verificou-se que, da mesma forma que o Látex 2, houve perda de água do interior das partículas com a diálise, que passou de 46,9% para 30,7% (Tab. 3). Essa redução da quantidade de água no interior das partículas aumentou a T_g do látex na sua forma dispersa, que passou de 50,2° C para 52,2° C (Tab. 5).

A diferença de comportamento entre os dois látices, (dialisado e não-dialisado) durante a secagem pode ser, portanto, devida à diferentes quantidade de água contida no interior das partículas. Como a água plastifica o polímero, o látex não-dialisado, que tem maior quantidade de água no interior, certamente tem menor T_g que o látex dialisado. A maior plasticidade do polímero facilita a deformação e compactação das partículas, reduzindo seu módulo elástico, promovendo, desta forma, a sinterização úmida e colaborando para a formação de um filme mais uniforme e homogêneo.

Filme produzido com o látex original

O filme produzido pelo Látex 4 foi analisado por AFM e SEPM. Algumas características de superfície foram inesperadas, tendo em vista que se trata de um látex formador de filme, com T_g inferior à temperatura ambiente. Micrografias obtidas após 2 horas da secagem do látex, na região central do filme, estão apresentadas nas Figs. 82 e 83.

Verifica-se que as partículas não perderam a identidade imediatamente após a secagem da dispersão, pois as fronteiras entre elas estão ainda visíveis. Estas fronteiras apresentam potencial elétrico mais positivo que o potencial observado no centro das partículas, indicando que houve um acúmulo de cargas positivas nestas regiões. Apesar de se perceber as fronteiras entre as partículas, o filme é transparente ($T > 99\%$) e bastante plano, com desnível máximo de apenas 35 nm em uma varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}$. A transparência do filme por si só não é, portanto, um indicativo da completa interdifusão das cadeias, o que pode comprometer as propriedades mecânicas dos filmes, proporcionando filmes com baixa resistência mecânica e às intempéries.

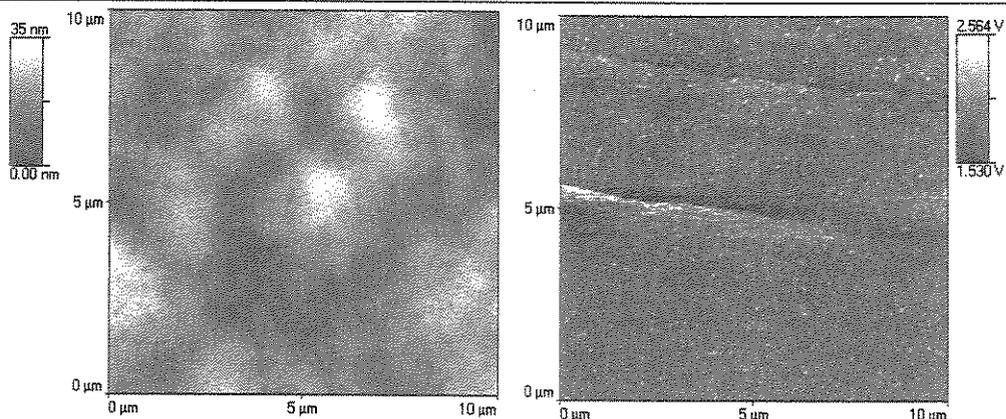


Fig. 82: Micrografias de AFM/SEPM obtidas por varredura no modo não-contato na região central do filme do Látex 4, 2 horas após a secagem.

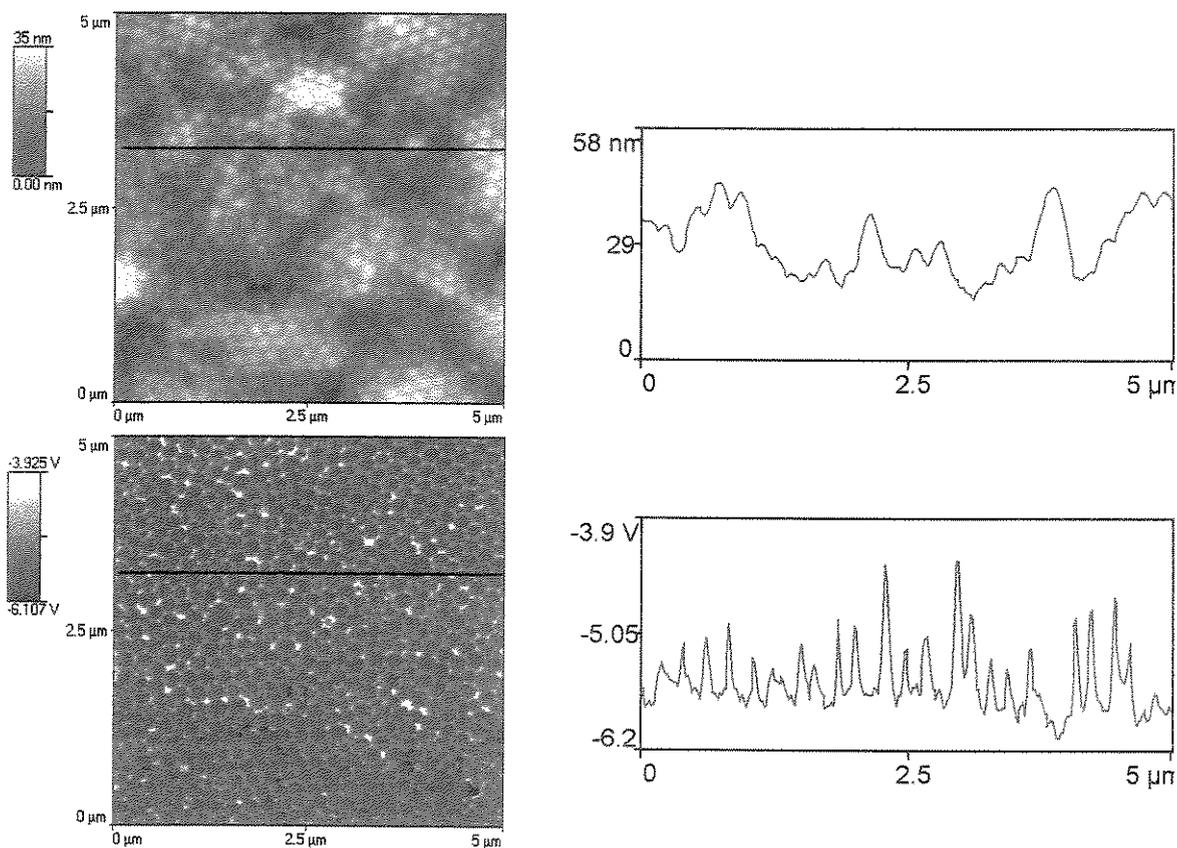


Fig. 83: Micrografias de AFM (acima) e SEPM (abaixo) obtidas por varredura no modo não-contato na região central do filme do Látex 4. A linha traçada indica o local onde os dados de rugosidade e variação de potencial elétrico (apresentados ao lado) foram obtidos.

A Fig. 83 apresenta uma varredura mais ampliada do mesmo filme, onde se observa melhor as fronteiras entre as partículas e que elas apresentam formas hexagonais, resultado da

pressão capilar exercida durante a secagem, visível principalmente na imagem de SEPM. A diferença de potencial elétrico no filme é superior ao verificado em todos os filmes do Látex 2, superando 2 V em uma varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Essas fronteiras entre as partículas podem ser vistas em toda a extensão do filme, porém algumas diferenças foram observadas entre a região periférica e o centro do filme. As imagens apresentadas na Fig. 84 são de topografia e SEPM de uma região do centro e da borda do mesmo filme. Nestas imagens topográficas utilizou-se um recurso de simulação de iluminação por software, a 90° da esquerda para a direita. Este recurso auxilia na observação de algumas características.

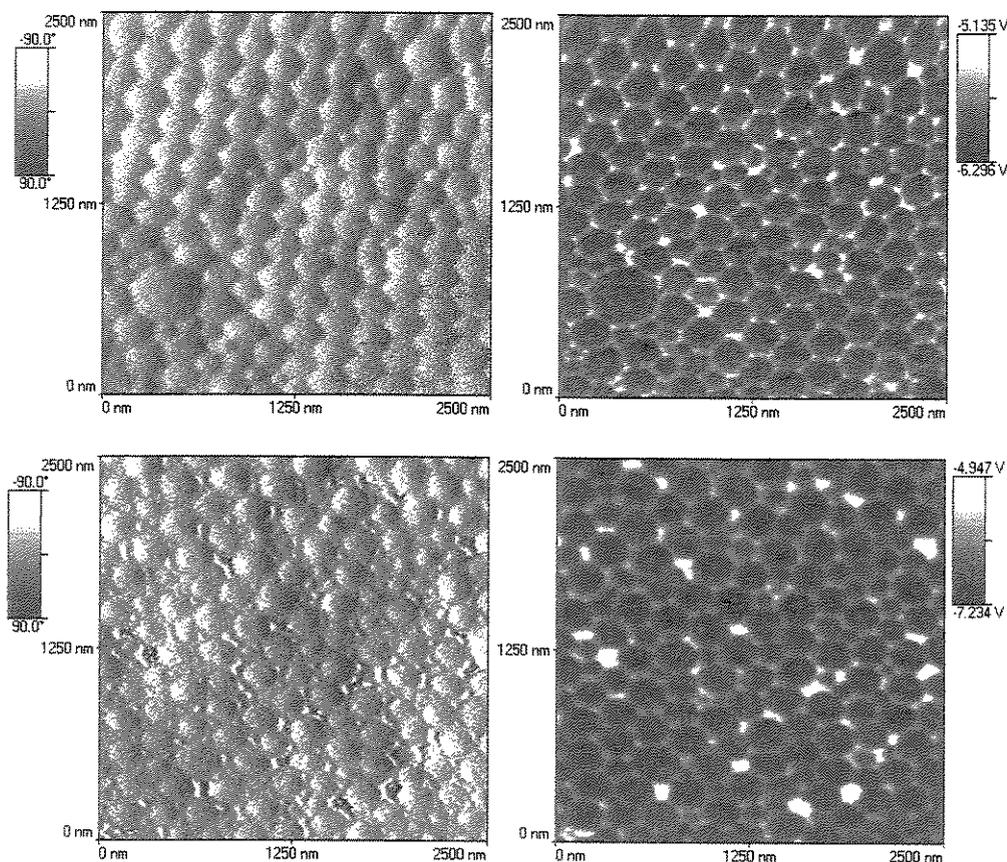


Fig. 84: Imagens topográficas do filme do Látex 4 com simulação de iluminação (à esquerda) e suas respectivas imagens de SEPM (à direita), sendo região central do filme (acima) e borda do filme (abaixo).

Observa-se na micrografia da borda do filme alguns detalhes que não são vistos na micrografia do centro do filme: as partículas estão menos ordenadas, as fronteiras entre as partículas são menos nítidas e existem algumas cavidades no filme nas regiões entre-partículas, que apresentam potencial elétrico mais positivo. Observa-se também que a variação total de potencial elétrico é mais de 50% superior à observada no centro do filme.

Este filme foi armazenado em dessecador e novas varreduras foram feitas após um e três meses de secagem.

Após um mês (Fig. 85), o filme está ainda mais plano, com variação máxima de 11 nm, no entanto as fronteiras entre-partículas são ainda distinguíveis, um sinal de que não houve completa interdifusão do polímero.

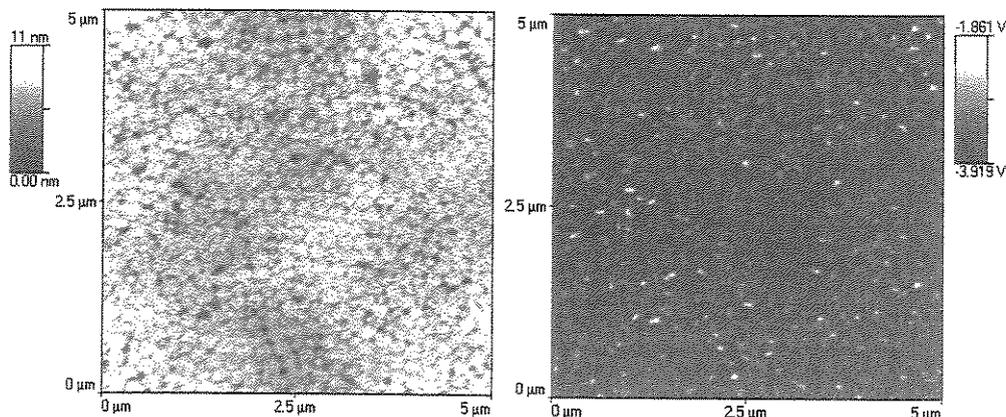


Figura 85: Micrografias de AFM (à esquerda) e SEPM (à direita) obtidas por varredura no modo não-contato no filme produzido por secagem do Látex 4, um mês após a secagem.

Após 3 meses as fronteiras entre partículas desaparecem, o filme está muito plano e estruturas se formam na sua superfície. Estas estruturas possuem forte contraste elétrico e coincidem parcialmente com a topografia, sendo que as regiões mais altas têm menor potencial elétrico.

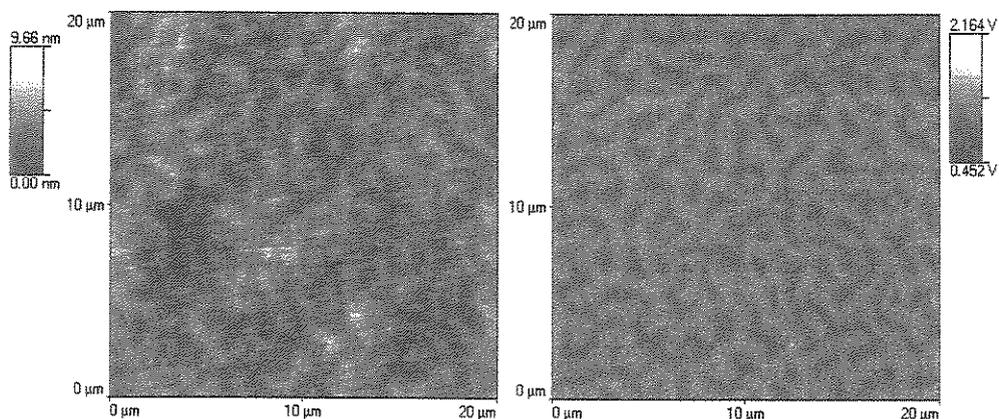


Figura 86: Micrografias de AFM (à esquerda) e SEPM (à direita) obtidas por varredura no modo não-contato no filme produzido por secagem do Látex 4, três meses após a secagem.

Sabendo-se da incompatibilidade do surfactante fosfatado, não reativo, com o polímero (*vide Seção 3.2.1.2*), pode-se atribuir estas estruturas à migração deste surfactante para a superfície do filme, formando domínios com potenciais elétricos mais negativos, devido à sua característica aniônica.

Uma varredura em menor escala está apresentada na Fig. 87, onde se verifica mais facilmente que nas regiões mais altas há acúmulo de domínios com potenciais mais negativos, na imagem de SEPM. A variação máxima do potencial é próxima de 1 V.

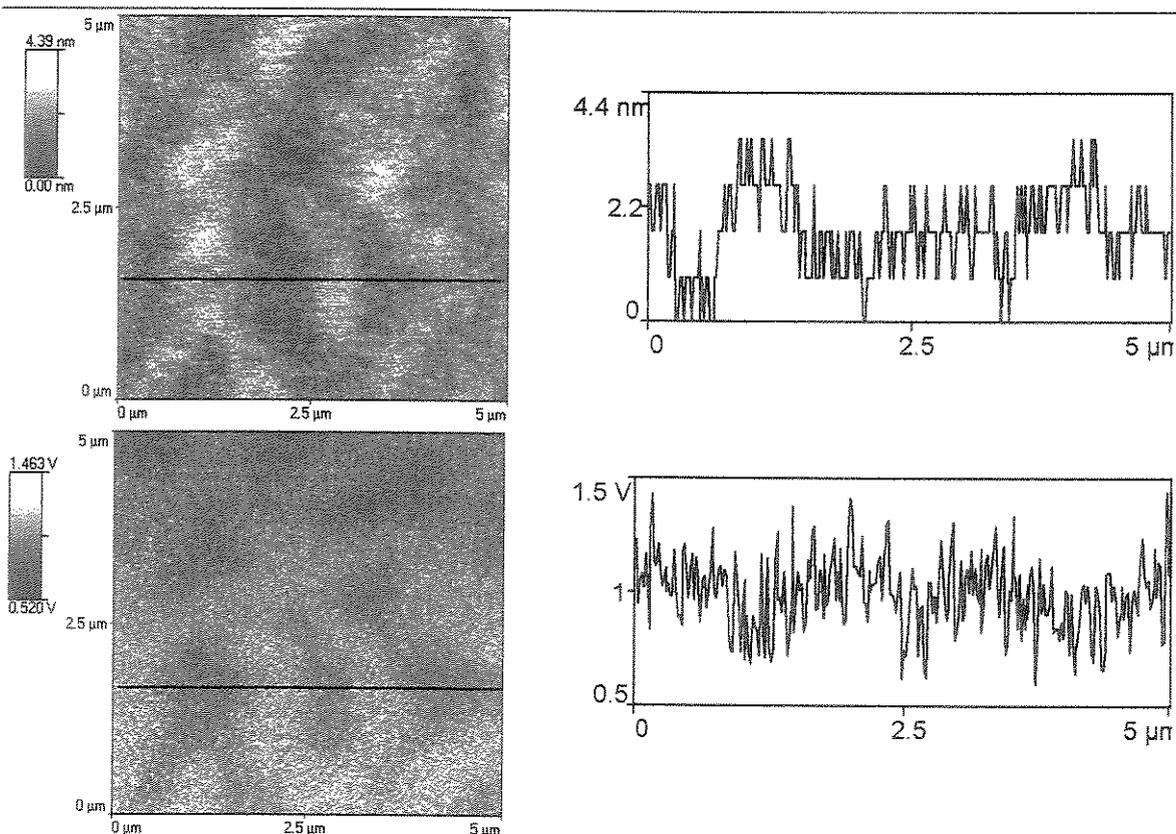


Fig. 87: Micrografias de AFM (acima) e SEPM (abaixo) obtidas por varredura no modo não-contato no filme do Látex 4 após 3 meses da secagem. A linha traçada indica o local onde os dados de rugosidade e variação de potencial elétrico (apresentados ao lado) foram obtidos.

3.2.3.3 - Parâmetros de rugosidade dos filmes do Látex 2 e 4

Os parâmetros de rugosidade foram determinados para os filmes do Látex 2 original e dialisado e para o Látex 4 recém-preparado e envelhecido (após 3 meses de secagem), utilizando-se sempre as varreduras de $5 \times 5 \mu\text{m}$ (Figs. 76, 80, 83 e 87). Os dados, cujos detalhes estão na *Seção 2.4.10.1*, estão apresentados na Tab 10 e foram obtidos usando-se o software da Topometrix.⁶⁶

Tab. 10: Parâmetros de rugosidade dos filmes do Látex 2 e 4.

Parâmetro	Látex 2 original	Látex 2 dialisado	Látex 4 recente	Látex 4 envelhecido
\bar{Z} (nm)	23,5	5,0	16,8	1,8
Z_{max} (nm)	42,8	11,3	35,0	4,39
R_a (nm)	8,13	1,52	4,3	0,60
R_{rms} (nm)	9,50	1,92	5,4	0,81
A_s/A_p	1,010	1,014	1,005	1,010
D_s (superfície)	2,03	2,82	2,40	2,87
D_L (perfil da linha)	1,17	1,47	1,37	1,60
Brilho	8,2	4,3	6,2	3,3

A altura máxima (Z_{max}) das superfícies dos filmes vai de 4 a 43 nm, sendo que o filme da região periférica do Látex 2 é o mais rugoso enquanto que o do Látex 4 envelhecido é o mais plano.

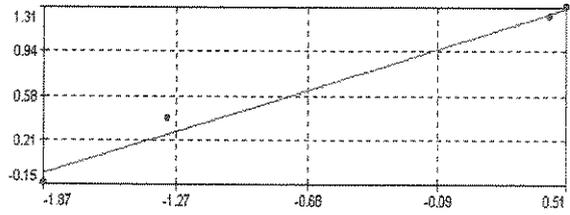
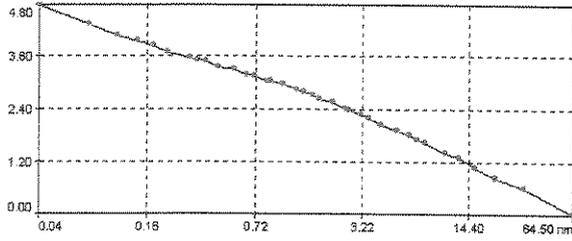
Os parâmetros R_a and R_{rms} , que são os mais utilizados para representação de variação da rugosidade, possuem valores diretamente proporcionais à Z_{max} , entre 0,60 e 9,5 nm. Portanto, considerando-se estes parâmetros, a rugosidade do Látex 2 original seria pelo menos duas vezes superior aos demais filmes.

Já a relação A_s/A_p apresentou variações muito pequenas para todos os filmes e o valor mais distante da unidade foi de 1,014, do Látex 2 dialisado.

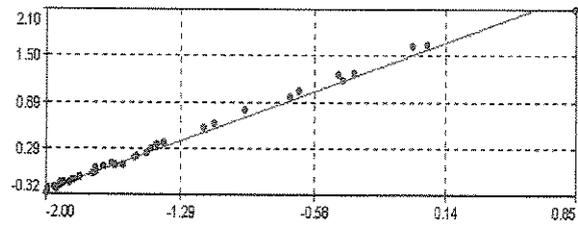
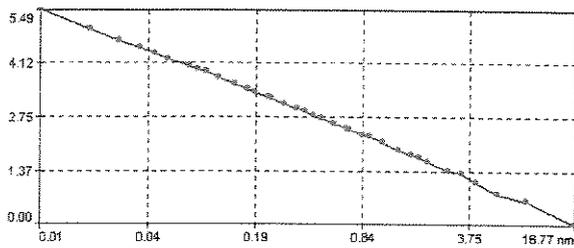
O brilho superficial de um filme é relacionado inversamente com sua rugosidade, sendo que o parâmetro mais utilizado para representá-la é o R_{rms} .¹⁰⁸ Comparando-se os valores de brilho superficial dos filmes, cujos resultados obtidos em leituras a 45° estão reproduzidos na Tab. 10, com os parâmetros de rugosidade verificados (R_{rms} , R_a e A_s/A_p), não se observa nenhuma relação entre estas propriedades, ou seja, o filme com a superfície mais brilhante tem parâmetros de rugosidade superiores.

Uma outra forma de se calcular a rugosidade de superfícies é através da determinação de sua dimensão fractal (*Seção 2.4.10.1*). As dimensões fractais do perfil de linha (D_L), utilizando-se o método da “contagem de caixas” e da superfície (D_S), utilizando-se o “método dos lagos” dos filmes foram calculadas e os gráficos gerados estão apresentados nas Figs. 88 A e 88 B, respectivamente. No caso da análise do perfil da linha, a inclinação das curvas varia conforme o tamanho e quantidade das “caixas” preenchidas (gráficos de Richardson). No segundo caso, com o método dos “lagos”, a inclinação da curva varia conforme o perímetro e área das “ilhas” resultantes da formação dos lagos. Os valores de D_S e D_L estão também apresentados na Tab 10.

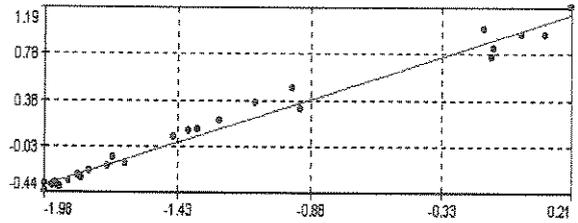
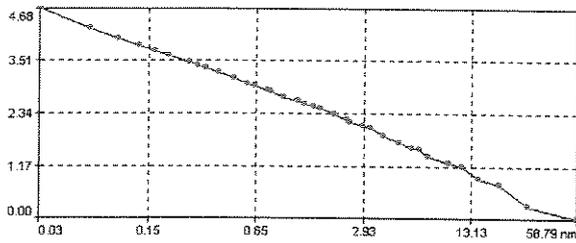
LÁTEX 2 ORIGINAL



LÁTEX 2 DIALISADO



LÁTEX 4 ORIGINAL



LÁTEX 4 ORIGINAL ENVELHECIDO

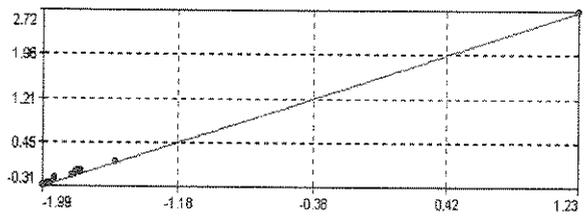
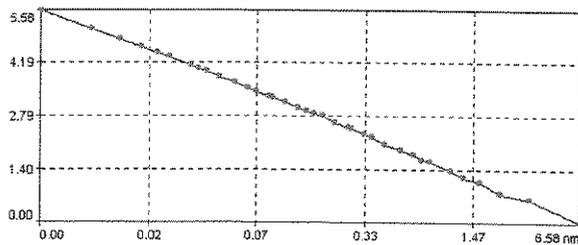


Fig. 88 A: Dimensão fractal do perfil da linha (D_L), sendo Log da contagem de caixas (eixo Y) em função de Log do tamanho das caixas (nm) (eixo X).

Fig. 88 B: Dimensão fractal da superfície (D_S), sendo Log do perímetro (μm) (eixo Y) em função de Log da área (μm^2) (eixo X)

Observa-se que os valores de dimensão fractal do perfil da linha (D_L) e de superfície (D_S) possuem boa correlação entre si, mas não com os parâmetros de rugosidade R_a e R_{rms} . No caso do filme do Látex 2 original, D_L e D_S têm os menores valores de todos os filmes, 1,17 e 2,03, respectivamente, enquanto que R_a , R_{rms} o apontam como o filme mais rugoso. O oposto ocorre com o Látex 2 dialisado, que possui altos valores de dimensão fractal (1,47 e 2,82) e baixos valores de R_a e R_{rms} .

No caso do Látex 4, o filme envelhecido tem valores de R_a e R_{rms} inferiores ao filme recém-preparado, mas suas dimensões fractais D_L e D_S são superiores às de todos os filmes verificados.

Portanto, os filmes do Látex 2 dialisado e Látex 4 envelhecido possuem irregularidades em escala nanométrica enquanto que o filme do Látex 2 original e Látex 4 original (com valores intermediários), possuem topografia mais regular em escala nanométrica, porém mais complexa em escala maior, apresentando maior brilho. A dimensão fractal é, portanto, uma característica morfológica mais importante para o brilho que a rugosidade média.

Juntos estes resultados indicam que:

i) O filme do Látex 2 é mais uniforme na distribuição elétrica, com maior variação topográfica, principalmente na região periférica. Mesmo assim é o filme que apresentou maior brilho.

ii) No caso do Látex 2, a diálise compromete a uniformidade do filme. A morfologia e o

padrão de distribuição das cargas elétricas do filme são completamente diferente nos filmes do Látex 2 original e do Látex 2 dialisado, mostrando que os constituintes do soro do látex têm um grande efeito no nivelamento da superfície do filme, na distribuição de cargas e na uniformidade do filme (partículas incompletamente coalescidas e domínios iônicos são observados no filme do látex dialisado).

iii) No caso do Látex 4, verificou-se a completa coalescência das partículas acontece somente após 3 meses da secagem. A migração de surfactante para a superfície foi verificada após esse período, e é atribuído à incompatibilidade de surfactante com o polímero. Isto está de acordo com os resultados de mapas obtidos por ESI-TEM (vide *Seção 3.2.1.2*), que mostrou domínios ricos em fósforo nas bordas dos filmes e partículas.

iv) A dimensão fractal apresentou melhor relação com o brilho do filme que outros parâmetros comumente utilizados para se quantificar a rugosidade.

3.2.4) Identificação de domínios hidrofílicos por coramento com azul de metileno

3.2.4.1) Látex 2

Filmes de 50 μm do Látex 2 original e dialisado foram preparados em substrato de vidro. Após 24 horas da secagem esses filmes foram corados com uma solução de azul de metileno. Esse procedimento foi repetido após 6 meses, tempo esse em que o látex ficou mantido sob refrigeração, abaixo de 10° C (para conservação). Este látex é denominado Látex 2 envelhecido, no texto que segue.

Para facilitar a identificação, os filmes terão as seguintes siglas: LONE (filme produzido com o látex original não envelhecido), ou seja, o filme foi preparado logo após a síntese do látex; LDNE (filme produzido com o látex dialisado não envelhecido), ou seja, o filme foi produzido com o látex dialisado, logo após sua diálise; LOE (filme produzido com o látex original envelhecido), filme preparado com o látex original, mas seis meses após sua síntese e LDE (filme produzido com o látex dialisado envelhecido), filme preparado com o látex dialisado, seis meses depois da diálise.

As imagens dos filmes LONE e LDNE corados com azul de metileno estão apresentadas na Fig. 89.

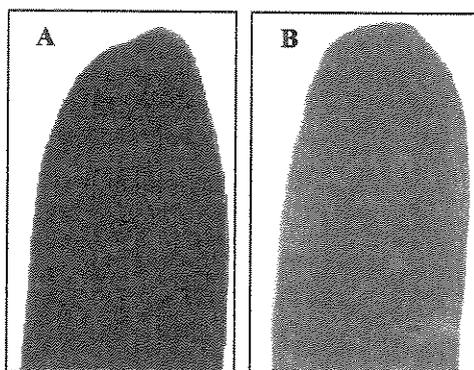


Fig. 89: Filmes do Látex 2 corados com azul de metileno: A) LONE, B) LDNE.

Observa-se que ambos os filmes, LONE e LDNE apresentaram tonalidade avermelhada, sendo que o LONE foi mais uniforme e intensamente corado que o filme LDNE.

Os filmes LOE e LDE corados com azul de metileno estão apresentados na Fig. 90.

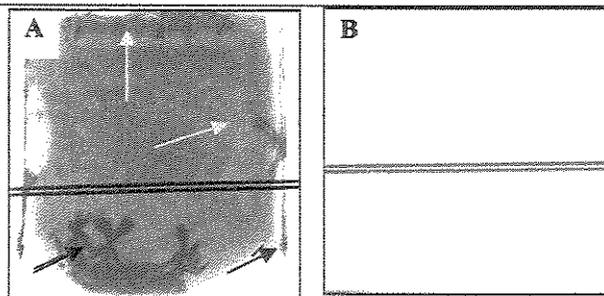


Fig. 90: Filmes do Látex 2 corados com azul de metileno, sendo: A) LOE, B) LDE. As linhas horizontais foram colocadas abaixo do substrato para mostrar a transparência dos filmes.

No caso dos filmes produzidos com os látexes envelhecidos, verifica-se que o LDE não absorve o corante. Já no filme LOE a absorção foi bastante reduzida, quando comparado ao filme não-envelhecido (LONE). Observa-se também que o filme LOE sofreu intumescimento em algumas regiões durante o processo de coramento (setas pretas indicam regiões onde houve intumescimento). Estas regiões absorvem mais corante porque a solução penetra na interface filme/substrato. Na área onde não houve intumescimento, percebe-se algumas regiões com menor intensidade de azul (indicadas por setas amarelas), intercaladas com áreas de maior intensidade.

As diferenças de tonalidade e intensidade de cor entre os filmes podem ser mais facilmente observadas através dos espectros de absorção de UV visível que estão apresentados na Fig. 91, juntamente com o espectro da solução de azul de metileno.

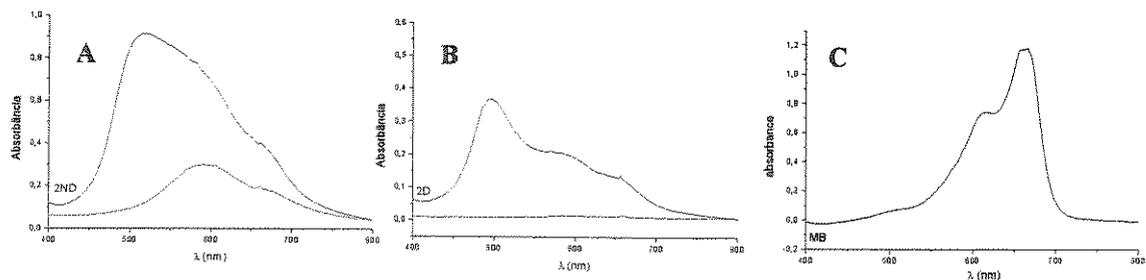


Fig. 91: Espectros de absorção na região de UV visível dos filmes do Látex 2 corados com azul de metileno. A) LONE (vermelho) e LOE (azul); B) LDNE (vermelho) e LDE (azul); C) espectro da solução de azul de metileno em água.

Algumas observações podem ser feitas nos espectros de absorção na região de UV visível:

- i) O ruído que aparece em 656 nm é característico do equipamento utilizado, uma vez que a lâmpada de deutério possui picos de emissão, sendo um deles nesse comprimento de onda.¹⁰⁹
- ii) A solução de azul de metileno puro apresenta um máximo de absorção em 665 nm, que é atribuído ao monômero, e um ombro em 605 nm, atribuído a formas associadas das moléculas do azul de metileno.¹¹⁰ Em soluções de concentração superior a $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$, este corante associa-se parcialmente em arranjos do tipo face-com-face, que minimizam sua interação hidrofóbica com a água. Quando desprotonado, o que ocorre em meio alcalino, o azul de metileno tende a absorver em menores comprimentos de onda, em torno de 570 nm.^{111,112}
- iii) Comparando-se os filmes produzidos com os látices não envelhecidos (LONE e

LDNE) corados, verifica-se que, embora com intensidades diferentes, ambos apresentam bandas próximas a 520 nm e ombros próximos a 605 e 665 nm.

iv) Comparando-se os filmes produzidos com os látices envelhecidos (LOE e LDE) corados, percebe que o primeiro não apresenta a banda em 520 nm, permanecendo um máximo em 605 nm e um ombro próximo a 665 nm. Já o filme LDE não é corado pelo azul de metileno.

Portanto, a presença de um máximo de absorção em aproximadamente 520 nm (responsável pela tonalidade avermelhada do filme) nos dois filmes LDNE e LONE e a ausência desse pico nos filmes LDE e LOE, indicam que o envelhecimento do látex alterou sua composição, reduzindo a capacidade de absorção do corante pelo filme, e mudando a natureza dos sítios responsáveis pela absorção.

O fato de o azul de metileno ter característica catiônica é um indicativo de que o componente presente no filme responsável pela absorção em 520 nm é aniônico, pois a retenção do corante ao filme ocorre por interação eletrostática. Este componente não foi extraído do látex recém-preparado com a diálise, pois o filme LDNE também tem um pico de absorção neste comprimento de onda. Portanto pode-se afirmar que se trata de um componente macromolecular ou que esteja ligado às cadeias moleculares por ligação covalente.

Alterações das propriedades de látices ao longo do tempo são facilmente percebidas, seja pela redução da viscosidade ou perda da estabilidade, mas não se encontram muitas informações disponíveis a respeito de suas causas, na literatura. Uma das poucas menções é a

de Fitch *et al.*,^{113,114} que verificaram que grupos sulfatos presentes no látex são hidrolisados, formando álcoois e ácido sulfúrico. Esta alteração provoca redução do pH e perda da estabilidade das partículas ao longo do tempo.

Pós-adições de surfactantes

Para se verificar se a hidrólise do sulfato foi a causa da alteração ocorrida no Látex 2, pós-adição de surfactantes, dodecil sulfato de sódio (SDS) e Rhodacal DSB, foram feitas ao Látex 2 dialisado envelhecido, gerando duas novas amostras (*vide detalhes da preparação na Seção 2.3*). Para 10 g de látex a 33,5% de sólidos as quantidades de surfactantes adicionadas foram de 0,19 g de Rhodacal DSB e 0,20 g de SDS. Foi, portanto, mantida a mesma proporção em massa usada na polimerização, no caso do Rhodacal DSB e, no caso do SDS, esta quantia foi aumentada para se manter o número de equivalentes, uma vez que o SDS possui um grupo fosfato por molécula, enquanto que o Rhodacal DSB possui dois grupos sulfonatos.

Os filmes com os látices que sofreram pós-adição de surfactante foram então estendidos em placas de vidro, secos por 24 horas e corados com azul de metileno. Os resultados estão apresentados na Fig. 92 e os respectivos espectros de absorção no UV visível estão na Fig. 93, obtidos nas regiões demarcadas nos filmes.

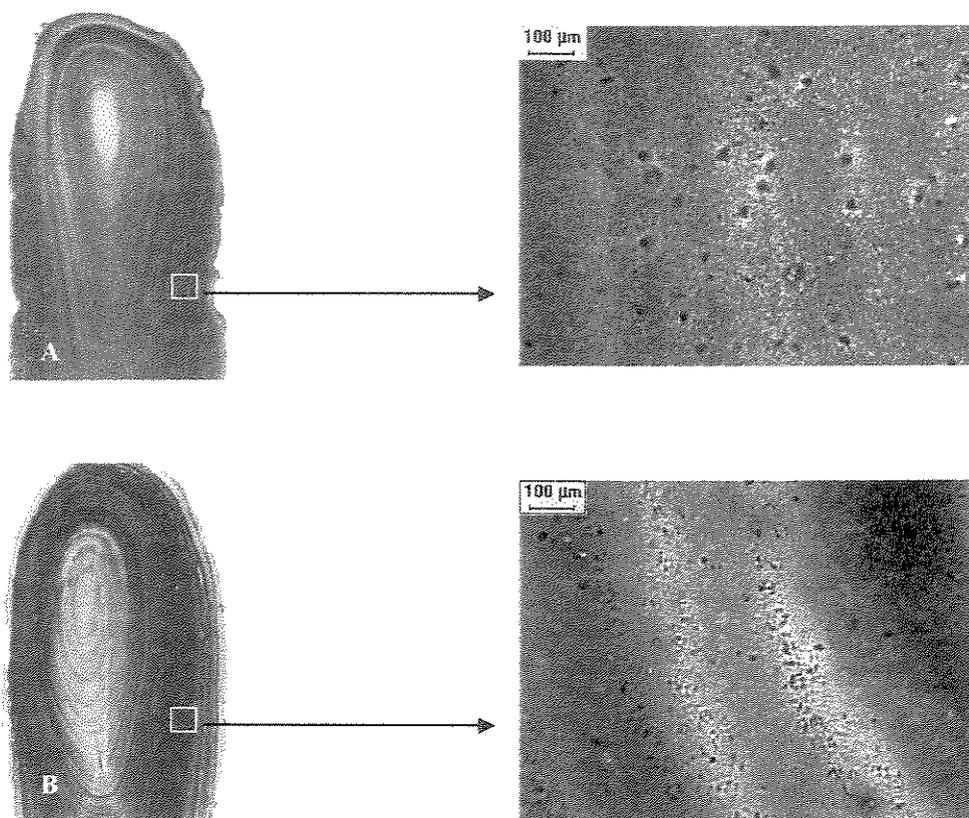


Fig. 92: Filmes corados com azul de metileno, produzidos com Látex 2 dialisado envelhecido com pós-adição de surfactantes: Rhodacal DSB (A) e SDS (B). Ao lado estão aumentos das áreas demarcadas

Os dois filmes mostram-se fortemente corados, mas de maneira pouco uniforme. O filme produzido com o látex que sofreu pós-adição de Rhodacal DSB (A), apresenta um máximo de absorção em torno de 605 nm e um ombro em torno de 665 nm. Isso mostra que o surfactante Rhodacal DSB restaura a capacidade de absorção do corante, do filme.

O filme produzido com o látex que sofreu pós-adição de SDS apresentou, além das absorções em 605 e 665 nm, um máximo de absorção em torno de 520 nm, indicando que o grupo sulfato presente no SDS, que proporciona tonalidade avermelhada ao filme, é o responsável por esse pico. Esta absorção também foi observada nos filmes produzidos com os látices não-envelhecidos, LONE e LDNE, o que é um indicativo da presença de grupos sulfato

nestes filmes.

Essa tonalidade avermelhada pode ser associada ao fenômeno de metacromasia,¹¹⁵ que ocorre quando um grande número de moléculas do corante se associa com ânions, por interação eletrostática até a saturação e, acima disso, há interação por elétrons π , ocorrendo o hipocromismo. Essa associação leva a absorções em menores comprimentos de onda, comparado com as absorções do azul de metileno.

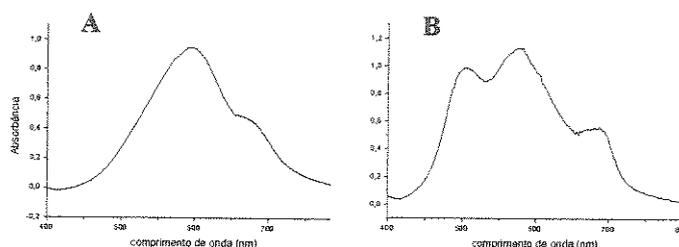


Fig. 93: Espectros de absorção no UV visível, obtidos na região demarcada na Fig. 92.

Consistente com esta afirmação estão os espectros no infravermelho apresentados na Fig. 94, obtidos dos filmes LDNE e LDE e dos surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e Rhodacal DSB. Verifica-se a presença da banda em 1068 cm^{-1} , que é atribuída ao grupo sulfato, no espectro do filme do látex não-envelhecido (LDNE) e no espectro do SDS. Por outro lado esta banda está ausente nos espectros do filme do látex envelhecido (LDE) e do surfactante Rhodacal DSB, o que comprova que o filme produzido com o látex não-envelhecido possui os grupos sulfato e que a hidrólise destes grupos provoca a alteração do látex ao longo do tempo.

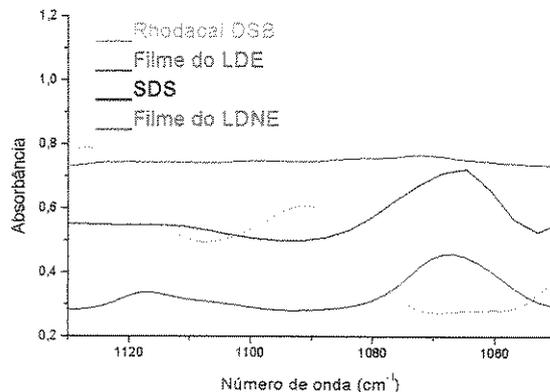


Fig. 94: Espectros no infravermelho dos filmes LDNE, LDE e dos surfactantes Rhodacal DSB e SDS.

Observação dos filmes em escala microscópica

Na Fig. 95, estão apresentadas as imagens microscópicas com luz polarizada dos filmes corados produzidos com os látices que sofreram pós-adições de surfactantes, dos mesmos campos mostrados na Fig. 92 (os mais ampliados). Na micrografia com luz polarizada, o filme produzido com o látex que teve pós-adição de Rhodacal DSB aparece totalmente negro, portanto não apresenta birrefringência. Já no caso do filme produzido com pós-adição de SDS, verifica-se formação de estrias e outras estruturas birrefringentes na superfície.

Estes resultados indicam que o Rhodacal DSB está mais uniformemente distribuído no filme que o SDS, que migra para a superfície, formando domínios birrefringentes. Resultados semelhantes foram obtidos por Lambla *et al*^{116,117} que, utilizando técnicas espectrométricas e espectroscópicas, verificaram maior tendência de migração de SDS para a superfície de filmes formados por látices acrílicos, comparado a um surfactante semelhante ao Rhodacal DSB.

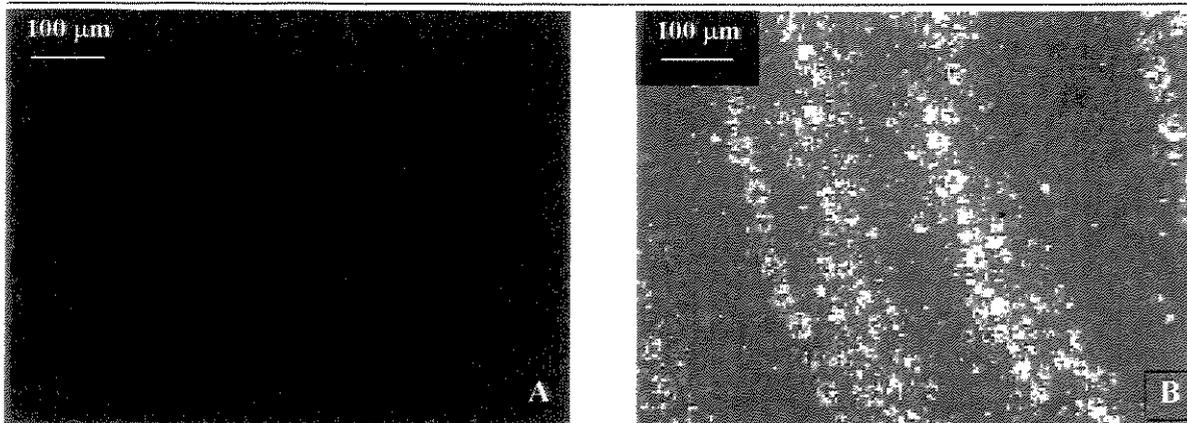


Fig. 95: Micrografias com luz polarizada dos filmes produzidos com pós-adição de Rhodacal DSB (A) e SDS (B), corados com azul de metileno.

3.2.4.2) *Látex 4*

Os filmes do *Látex 4* não dialisado e dialisado foram preparados em placa de vidro e corados da mesma forma descrita anteriormente. Estes filmes apresentam padrões diferentes dos verificados nos filmes do *Látex 2*. A Fig. 96 mostra o filme do *Látex 4* não dialisado após o coramento, destacando-se duas regiões com maior aumento.

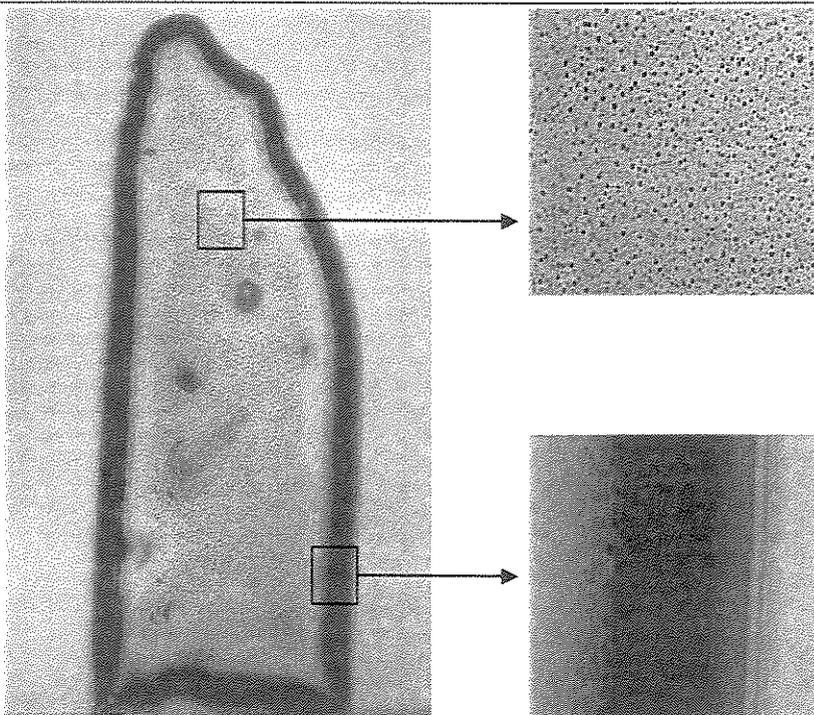


Fig. 96: Filme do Látex 4 após o coramento com azul de metileno. Do lado direito zoom das regiões demarcadas.

Observa-se forte absorção de corante na borda do filme e pequenos pontos corados esparsos no centro. Os espectros de absorção (UV-vis) da borda e do centro do filme corado (área fora do ponto corado) e da solução de azul de metileno usada no banho de coramento estão apresentados na Fig. 97.

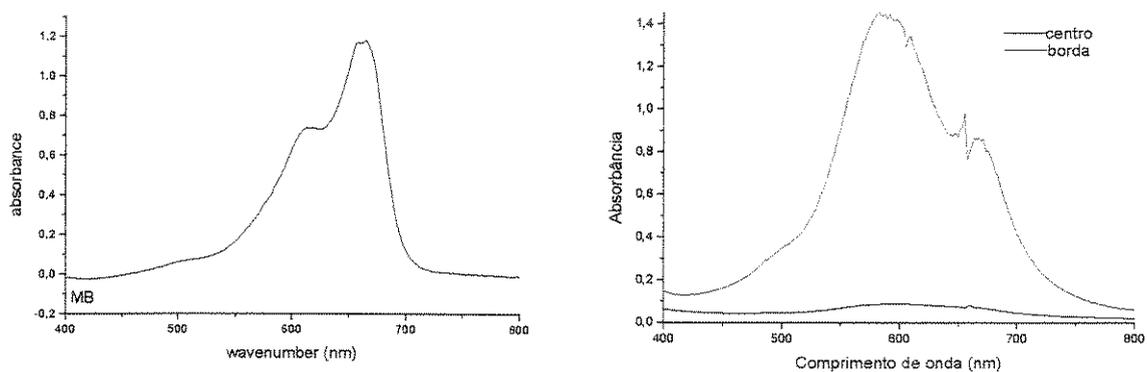


Fig. 97: Espectros de absorção na região do UV-vis da solução de azul de metileno (à esquerda) e do filme do Látex 4 corado (à direita).

Um máximo de absorção em 605 nm e um ombro em torno de 665 nm no filme corado, que foi ligeiramente influenciado pelo ruído, foram observados. Estes picos de absorção coincidem com os picos de absorção do azul de metileno puro, invertendo-se apenas suas intensidades. A maior intensidade do pico em 605 nm indica que o azul do metileno está em maior quantidade na sua forma associada do que monomérica.

O filme produzido com o Látex 4 dialisado não absorveu o corante demonstrando novamente que os componentes do soro do látex alteram as características iônicas do filme.

Ao contrário do que ocorreu com o Látex 2, o envelhecimento do Látex 4 não trouxe modificações nas características de absorção de corante pelo filme. Isso significa que não houve modificações químicas no látex com o decorrer do tempo, até porque este látex não contém grupos sulfatos, sensíveis à hidrólise.

Micrografia com luz polarizada

As micrografias apresentadas na Fig. 98, obtidas com luz polarizada, mostram que nas regiões coradas do filme formaram-se estruturas fortemente birrefringentes. Estas estruturas estão em profundidades de aproximadamente 20 μm abaixo da superfície e se formaram durante o processo de coramento, pois o mesmo filme observado sob luz polarizada, antes do coramento, não as contém.

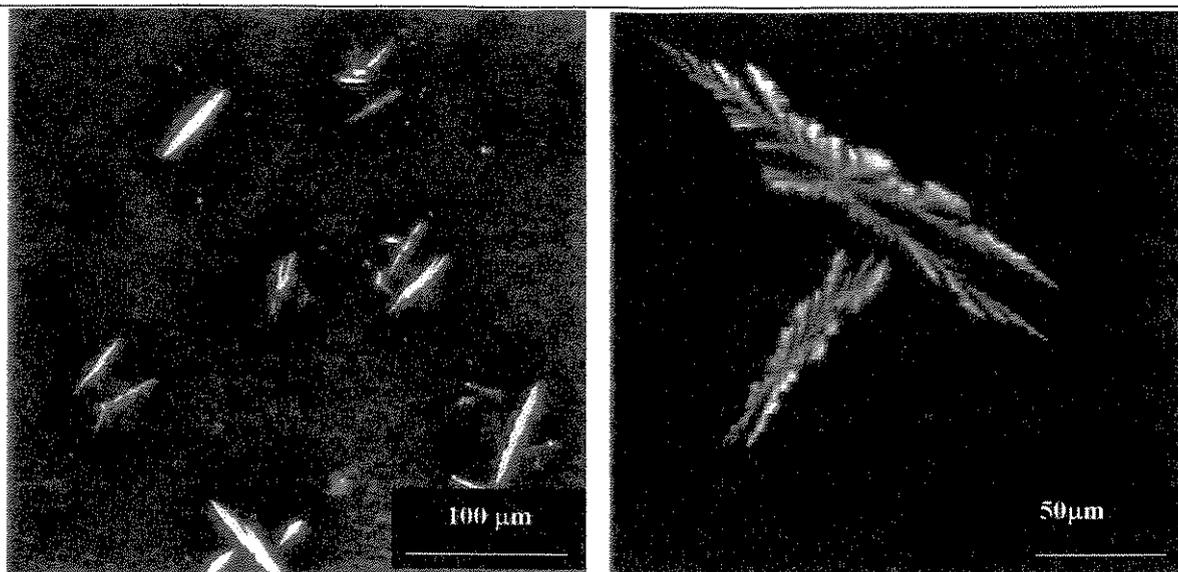


Fig. 98: Imagens em dois aumentos, sob luz polarizada, mostram estruturas cristalinas no interior do filme do Látex 4 corado com azul de metileno. A localização destas estruturas coincide com os pontos corados, como se percebe na imagem à esquerda.

Isto pode ser explicado da seguinte forma: conforme verificado nas micrografias de AFM apresentadas na *Seção 3.2.3.2*, este látex apresenta certa resistência à coalescência, ou seja, as fronteiras das partículas não desaparecem imediatamente após a secagem, levando cerca de três meses para uma completa dispersão dos grupos iônicos no filme. Quando o filme é submerso na solução de azul de metileno, há infiltração da solução para o interior do filme e o surfactante, confinado nas regiões entre as partículas, se organiza nas formas apresentadas na micrografia, se associando ao azul de metileno. As razões pela qual isso ocorre com maior intensidade nas bordas do filme serão discutidas a seguir.

Espectros dos filmes na região do infravermelho

Os espectros obtidos na região do infravermelho (2000 a 400 cm^{-1}) de duas regiões do filme do Látex 4 (borda e centro, demarcados no filme) estão apresentados na Fig. 99 e o

espectro do Rhodafac RE-610 está na Fig. 100. Para se evitar eventuais alterações provocadas pelo processo de coramento, os filmes foram imersos no banho de coramento até a metade de sua altura e espectros foram obtidos de regiões contíguas às áreas coradas. Isto é representativo, tendo em vista que o coramento produz zonas bem definidas geometricamente.

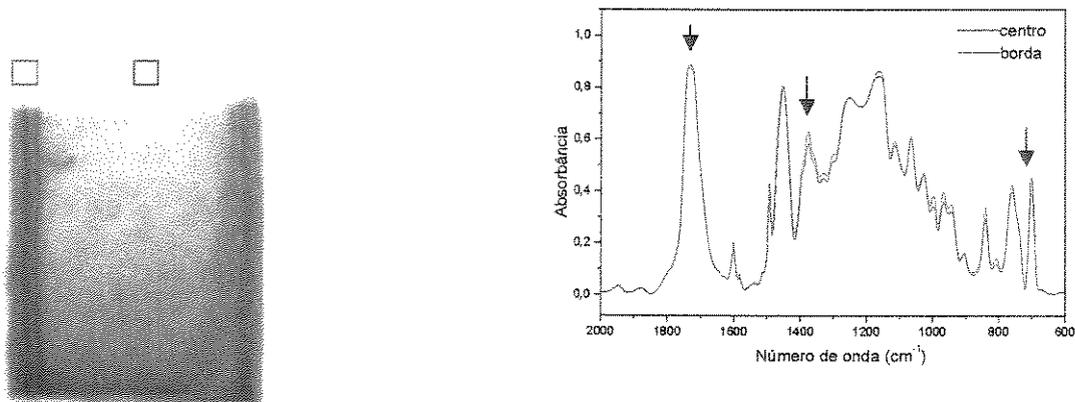


Fig. 99: Filme do Látex 4 corado em parte com azul de metileno e espectros no infravermelho da região entre 2000 e 400 cm^{-1} adquiridos nas áreas demarcadas.

Observa-se que não há diferenças muito significativas nas intensidades das bandas entre a região mais corada (borda do filme) e a região menos corada (no centro). As bandas que poderiam identificar diferenças na composição monomérica do polímero, de éster (relacionada ao monômero acrílico, que aparece em 1727 cm^{-1}) e a do anel aromático monosubstituído (relacionada ao estireno, que aparece em 701 cm^{-1}) aparecem com intensidades muito próximas entre os dois espectros. Verifica-se que a banda em 701 cm^{-1} é ligeiramente mais intensa no espectro do centro, enquanto que a bandas em 1727 cm^{-1} possuem exatamente a mesma intensidade. A banda que aparece em torno de 1373 cm^{-1} , que é característica de grupos fosfato, aparece ligeiramente mais intensa no espectro da borda do

filme, o que pode significar uma quantidade superior de surfactante fosfatado nesta região.

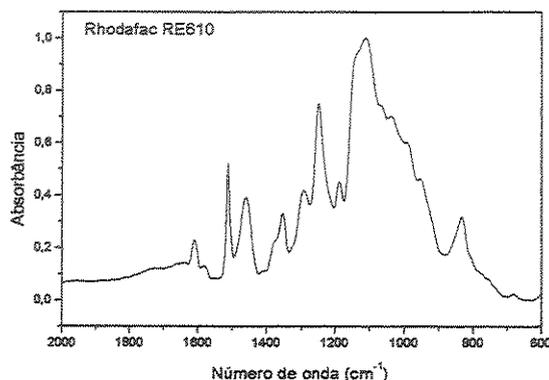


Fig. 100: Espectro no infravermelho do surfactante Rhodafac RE-610.

Portanto, apesar das diferenças serem pequenas, os espectros no infravermelho mostram uma concentração superior de estireno na região central do filme, e uma quantidade inferior de surfactante.

Uma outra razão que pode ter levado à maior absorção do corante nas bordas pode ser explicado com a Fig. 84. Verificou-se que na região da borda do filme as partículas se empacotaram de forma menos regular que no centro, deixando defeitos no filme que aparecem como cavidades entre-partículas, com potencial elétrico fortemente positivo. Esses defeitos, que também aparecem no centro, porém em número bastante inferior, podem ter sido criados devido ao fato de o filme secar das bordas para o centro. Na região das bordas a secagem se inicia imediatamente após o espalhamento da dispersão no substrato e, por essa razão, as partículas das bordas não têm tempo hábil para se organizar, proporcionando um filme mais poroso. A solução do azul de metileno penetra nestas cavidades e interage com o surfactante confinado no interior do filme, uma vez que a migração do surfactante para a superfície é lenta (cerca de três meses), conforme se verificou na micrografia de AFM/SEPM apresentada na

Com os resultados obtidos com o coramento dos filmes do Látex 2 e 4, tem-se, portanto o seguinte resumo:

- i) Os grupos sulfato são responsáveis pela tonalidade avermelhada dos filmes do Látex 2 corados com o azul de metileno. Eles estão ligados covalentemente às cadeias poliméricas, razão pela qual não são removidos com a diálise. No entanto o sulfato é mais susceptível à hidrólise, que ocorre com o tempo, produzindo mudanças no látex e reduzindo a capacidade de absorção de corante pelos filmes.

- ii) Mesmo sendo altamente compatível com o polímero, o surfactante Rhodacal DSB apresenta distribuição não uniforme, proporcionando diferença no coramento do filme.

- iii) No caso do Látex 4, a maior absorção do azul de metileno nas bordas dos filmes é atribuída à porosidade do filme, caracterizada pelas cavidades observadas nas micrografias de AFM. O menor grau de ordenamento de partículas e a resistência que elas apresentam à coalescência deixa defeitos no filme, que permitem a entrada da solução de azul de metileno no interior do filme. O surfactante que está confinado no interior do filme se associa ao azul de metileno, formando as estruturas verificadas nas micrografias de luz polarizada, que aparecem em quantidade bem superior na região da borda.

4 – DISCUSSÃO GERAL

Os látices produzidos comercialmente em larga escala nas indústrias geralmente se caracterizam por terem alta fração polimérica, por serem polidispersos e utilizarem diversas composições monoméricas, de modo a se obter características específicas. Por essas razões os mecanismos de formação de partículas destes látices são bastante complexos, tornando difícil sua investigação e modelagem. Os resultados obtidos nesta tese, contribuem para a elucidação de algumas questões:

- i) Associando diferentes técnicas, foi possível detectar a formação de partículas por nucleação homogênea, em uma fração do látex. Verificou-se ainda que essa formação não é incomum, pois ocorreu em todos os látices produzidos. Este é o primeiro relato de observação de nucleação homogênea em sistema ab-initio e polidisperso e esta é a primeira vez em que a técnica de centrifugação zonal em gradiente de densidade foi aplicada para caracterizá-la;
- ii) A grande diferença de reatividade entre os monômeros causa uma diferença de composição monomérica no polímero em relação à alimentação, no início do processo, que leva a uma distribuição monomérica não aleatória.

Juntos, estes resultados mostram a existência de duas fontes de heterogeneidade de composição monomérica dos polímeros capazes de influenciarem a performance do filme, uma vez que estão sendo formados domínios mais e menos hidrofílicos. Um caso especial é o do filme do Látex 2 que, apesar de parecer compacto e uniforme na imagem de campo-claro, ainda mostra que as fronteiras entre as partículas não estão totalmente rompidas, apresentando

domínios mais ricos em monômero acrílico. Portanto, embora se trate de um polímero de baixa T_g , a interdifusão das partículas produzindo o filme é incompleta.

O uso de surfactantes reativos (surfômeros), tem se intensificado muito nos últimos anos. Estes surfactantes, que são utilizados em conjunto com outros surfactantes não-reativos, têm a característica de aumentar a estabilidade dos látices. Verificou-se neste trabalho, através de mapeamento elementar por ESI-TEM (*Seções 3.1.6.2 e 3.2.1.2*), que nos Látices 3 e 4, que utilizaram o surfactante reativo Sipomer Cops I, este apresentou-se uniformemente distribuído, tanto pelas partículas (no caso do látex “duro”) como pelo filme (no caso do látex “mole”). Resultados semelhantes foram obtidos pelos grupos de El-Aasser¹¹⁸ (por medidas de ângulo de contato e titulação) e Asua (por AFM),¹¹⁹ que verificaram a fixação do surfactante reativo às partículas e nenhum aumento de sua concentração na superfície do filme, por ocasião da formação do filme, um indicativo de que não houve migração para a interface com o ar, como geralmente ocorre no caso dos surfactates não reativos. Por outro lado, o surfactante não-reativo fosfatado mostrou-se incompatível com o polímero, acumulando-se nas bordas dos filmes e das partículas, detectado através dos mapas elementares de fósforo.

A técnica de ESI-TEM exige que as amostras sejam extremamente finas, com espessuras inferiores a 200 nm, o que no presente caso se limita a monocamadas de partículas. Já nos ensaios de AFM/SEPM, camadas mais espessas podem ser utilizadas, da ordem de dezenas de micrometros. As imagens de AFM/SEPM do Látex 4 (*Seção 3.2.3.2*) revelaram que as interfaces das partículas do Látex 4 eram visíveis no filme até 3 meses após a secagem e que o interior das partículas eram eletricamente mais negativos que as bordas. Após três

meses, um novo padrão topográfico e uma nova distribuição de domínios de cargas elétricas se formaram na superfície do filme, evidenciando a mobilidade das espécies carregadas. Segundo Urban e Zhao,¹²⁰ o surfactante pode ficar confinado no interior de filmes espessos durante um certo período após a secagem. Durante o processo de secagem as partículas do látex entram em contato entre si, na medida em que a água evapora. Sob pressão capilar, as partículas são deformadas e o surfactante presente em sua superfície se agrega formando um filme contínuo. Depois de algum tempo, o surfactante migra para a superfície do filme, com uma conseqüente redução de energia total do sistema. Combinando essa informação com os resultados de AFM/SEPM e ESI-TEM obtidos com o Látex 4, pode-se afirmar que a migração do surfactante fosfatado não-reativo no filme de aproximadamente 50 μm (que foi utilizado para os ensaios de AFM/SEPM) foi bastante lenta. O surfactante ficou retido nos espaços entre as partículas por um período de até três meses, após o qual migrou para a superfície, formando os padrões observados no filme envelhecido.

Surfactantes poliméricos, do tipo Rhodafac RE-610, têm característica de causar impedimento estérico, dificultando a sorção e desorção de componentes de baixa massa molar nas partículas. Um exemplo deste comportamento foi verificado por Coen *et al*,¹²¹ que usando surfactantes poliméricos não-iônicos detectou o efeito de impedimento à entrada de radicais-livres, formados pela decomposição do iniciador, em partículas de poliestireno pré-formadas (sementes). Esse efeito ocasionou aumento da proporção de polímero formado por nucleação homogênea. Os mapeamentos elementares das partículas e dos filmes do Látex 3 e 4 apresentados nesta tese mostram que o surfactante polimérico fosfatado, além de incompatível com polímero, altera as características de sorção das partículas. Verificou-se através dos

mapas de N, atribuído ao contra-íon da amônia (NH_4^+), maior concentração deste elemento nas bordas das partículas quando comparadas ao centro (*Seções 3.1.6.2 e 3.2.1.2*). Observou-se também que no caso do látex de maior T_g , (Látex 3) a diferença de concentração de N entre o centro e a borda é mais acentuada.

A neutralização dos látices é feita em temperatura ambiente, no final do processo, quando as partículas já estão formadas. Com os resultados obtidos nos mapeamentos de N dos Látices 3 e 4, percebe-se que não há difusão do N, oriundo do NH_4^+ , para o interior das partículas. Este impedimento é causado pelo surfactante polimérico, o Rhodafac RE-610. Uma vez que o cátion NH_4^+ não está sendo sorvido pela partícula, é muito provável que um ânion deva sofrer ainda maior impedimento, pois acrescenta-se também o efeito de repulsão eletrostática, uma vez que o surfactante possui caráter aniônico. Portanto é bastante razoável propor que o polímero no interior da partícula não esteja neutralizado, pois não deve ter havido difusão de íons hidróxido para o seu interior.

O fato das partículas do Látex 4 terem uma distribuição de N pouco mais uniforme que o Látex 3 pode ser devida a maior mobilidade das cadeias e do surfactante no seu interior. A temperatura de neutralização é superior à T_g do Látex 4 e inferior à do Látex 3, o que pode propiciar maior difusão dos componentes no interior das partículas no primeiro caso.

Na *Seção 3.1.5.7* verificou-se que o Látex 4 apresentou maior quantidade de polímero insolúvel em THF que o Látex 2. Verificou-se também que esta fração insolúvel é mais rica em ácido acrílico que a fração solúvel. A falta de neutralização no interior das partículas do Látex 4 comentada nos parágrafos anteriores pode ser a responsável pela maior quantidade de

gel insolúvel em THF. Como o polímero tem a tendência de se apresentar “emaranhado”, com fortes ponte de hidrogênio, na forma não-ionizada, supõe-se que no caso do Látex 4 esse efeito seria mais pronunciado pelo fato de que no interior das partículas o polímero não estar neutralizado, o que não ocorre com o Látex 2.

A literatura dá pouca atenção aos resíduos dos iniciadores utilizados nas polimerizações em emulsão. Numa das poucas menções, Eckersley e colaboradores¹²² verificaram que medidas de energia superficial da superfície de um filme de látex acrílico produzido sem surfactante, eram menores do que se esperava. Os autores verificaram por ATR-FTIR que a causa foi a migração de oligômeros de pseudo-surfactante para a superfície (resíduo do iniciador persulfato). Nesta tese verificou-se que a presença de grupos sulfato em um látex (que utilizou o persulfato como iniciador, o Látex 2), ligados à extremidade das cadeias do polímero, altera significativamente as características de coramento dos filmes por azul de metileno. A quantidade molar dos agentes iniciadores do tipo persulfato, normalmente utilizada nas formulações de látex, é da mesma ordem de grandeza da dos grupos surfactantes. De fato, no Látex 2 o número de moles do iniciador é importante, da ordem de aproximadamente 30% dos moles do surfactante. Adiciona-se a isso o fato de os grupos sulfato serem altamente dissociáveis, até em condições de pH inferior a 3,¹²³ o que dá aos sulfatos uma característica de forte atividade superficial, contribuindo para a estabilização do látex tanto quanto o próprio surfactante.

As alterações (de estabilidade e viscosidade) que o látex sofre com o decorrer do tempo são, portanto, afetadas pelas modificações que ocorrem dentro das partículas e na sua

superfície, por várias causas, inclusive por hidrólise do iniciador. Essas alterações são importantes porque limitam o tempo de vida dos produtos. O uso de diferentes classes de iniciadores pode ser um caminho para se evitar tais comportamentos.

Os aditivos anfífilicos normalmente utilizados na polimerização de látex por emulsão interferem muito nas propriedades do filme formado, segregando-se na superfície e tornando-a heterogênea. Isto interfere nas características de filmes de tintas fabricadas com esse látex, promovendo uma série de problemas: variações locais de intensidade de cor, de tonalidade, existência de sítios mais hidrofílicos que tornam o filme mais sensível à absorção de água, redução da adesão ao substrato, etc. Portanto, controlar a segregação dos compostos anfífilicos é um caminho para se obter um filme mais uniforme e de maior qualidade.

Os compostos solúveis encontrados no soro dos látices têm influência na formação do filme. A maior diferença verificada nesta tese foi a apresentada na *Seção 3.2.3.1*, onde a diálise do látex levou a formação de um filme mais rugoso, com menor brilho e distribuição de potencial elétrico menos uniforme. Verificou-se que as partículas do látex dialisado têm menor quantidade de água no interior, o que reduziu sua plastificação, modificando o mecanismo de secagem do filme. A remoção de água se dá pela remoção de compostos hidrofílicos do interior das partículas, especialmente surfactante e sais que são solvatados pela água. Diminuindo-se a quantidade de íons do soro, que atravessam a membrana de celulose para a água repostada diariamente, os compostos hidrofílicos desorvem do interior das partículas, levando junto parte da água de solvatação.

5 – CONCLUSÕES

1- Todos os látices preparados apresentaram boa estabilidade face à adição de eletrólitos. O par de surfactantes Rhodafac RE-610 (fenil poli-(óxido de etileno) fosfato) e Sipomer Cops-I (1-alil óxido-2-hydroxipropano sulfonato de sódio) foi mais eficiente (quanto à estabilidade) que o Rhodacal DSB (dodecil difenil-éter-disulfonato de sódio).

2- Ao contrário do surfactante fosfatado, o Rhodacal DSB plastifica o polímero. Os látices preparados com este surfactante são mais intumescidos pela água que os produzidos com o par de surfactantes Sipomer Cops I e Rhodafac RE-610. A água contida no interior das partículas plastifica o polímero, resultando em menor T_g . Parte desta água é removida do interior das partículas na diálise dos látices, junto com compostos hidrofílicos solvatados de baixa massa molar.

3- O surfactante fosfatado polimérico (Rhodafac RE-610) apresenta-se mais concentrado na superfície das partículas, enquanto que o surfactante reativo (Sipomer Cops-I) e o dodecil difenil-éter-dissulfonato de sódio (Rhodacal DSB) estão mais bem distribuídos no seu interior.

4- Houve formação de partículas por nucleação homogênea em todos os látices. As partículas das subpopulações formadas pela nucleação homogênea têm maior diâmetro e densidade média e são mais ricas em acrilato de butila e ácido acrílico do que a média da população. A maior ocorrência de nucleação homogênea foi no caso do látex iniciado por persulfato, devido à sua maior solubilidade em água.

5- Heterogeneidades de composição monomérica foram provocadas por nucleação

homogênea e também pela maior incorporação de estireno ao polímero, no início do processo, devido à sua maior reatividade, quando comparada ao acrilato de butila.

6- O filme do Látex 2, produzido com o surfactante dodecil difenil-éter-disulfonato de sódio (Rhodacal DSB) e iniciação por persulfato é mais uniforme na distribuição de cargas elétricas, mas apresenta maior variação topográfica, principalmente na região periférica do filme seco. Mesmo assim, é o filme que apresentou maior brilho.

7- Os constituintes do soro do Látex 2, removidos na diálise, têm um grande efeito no nivelamento da superfície do filme, na distribuição de cargas e na uniformidade do filme.

8- No caso do Látex 4, que foi produzido com o par de surfactantes Rhodafac RE-610 (fenil poli-(óxido de etileno) fosfato) e Sipomer Cops-I (1-alil óxido-2-hydroxipropano sulfonato de sódio), as fronteiras entre as partículas ainda persistem por algum tempo após a secagem. Três meses depois, a migração de surfactante para a superfície foi verificada e é atribuída à sua incompatibilidade com o polímero.

9- A dimensão fractal das linhas de perfil topográfico e da superfície dos filmes apresentou melhor correlação com o brilho que outros parâmetros comumente utilizados para se quantificar a rugosidade, como R_{rms} e R_s : os filmes mais brilhantes são os de menor dimensão fractal e R_{rms} e R_s mais elevados.

10- Os grupos sulfato, provenientes de resíduos do iniciador persulfato e ligados às extremidades de cadeias, são responsáveis pela tonalidade avermelhada dos filmes do Látex 2

corados com o azul de metileno. Estes grupos são lentamente hidrolisados, reduzindo a capacidade de adsorção de corante pelos filmes.

11- No caso do Látex 4, a maior absorção do azul de metileno nas bordas dos filmes é atribuída a defeitos em maior número nesta região do filme. A solução do corante penetra pelas cavidades do filme e o surfactante, que está confinado no interior, se associa ao azul de metileno.

Como sugestão de continuidade, alguns pontos deste trabalho poderiam ser mais aprofundados, como a verificação e caracterização da formação de partículas por nucleação homogênea ao longo do processo de reação, utilizando-se a técnica de centrifugação zonal em gradiente de densidade e o mapeamento elementar das partículas.

6 – REFERÊNCIAS

- 1 D.C. Blackley. "Latices", [in]: H.F. Mark, J.I. Kroschwitz (Ed.) "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 647-677.
- 2 A.W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*", 5^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
- 3 I. Piirma, "*Emulsion Polymerization*", New York, Plenum, 1982, p. 51-54.
- 4 E.J. Behrman, J.O. Edwards, *Rev. Inorg. Chem.*, **2**, 179, 1980.
- 5 X. Li, R. Salovey, *J. Polym. Sci. A*, **38**, 1323, 2000.
- 6 A. Zosel, G. Ley, *Macromolecules*, **26**, 2222, 1993.
- 7 R.G. Gilbert, "*Emulsion Polymerization - A Mechanistic Approach*", Academic Press, San Diego, 1997.
- 8 W.C. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428, 1947.
- 9 I. Capek, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **91**, 295, 2001.
- 10 M. Morton, S. Kaizerman, M.W.J. Altier, *J. Coll. Sci.*, **9**, 300, 1954.
- 11 K. Tauer, H. Kaspar, M. Antonietti, *Coll. Polym. Sci.*, **278**, 814, 2000.

-
-
- 12 I.A. Maxuel, J. Kurja, G.H.J. van Doremaele, A.L. German, *Makromol. Chem.*, **193**, 2065, 1992.
- 13 B.R. Morrison, B.S. Casey, I. Lacik, G.L. Leslie, D.F. Sangster, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D.H. Napper, *J. Polym. Sci A*, **32**, 631, 1994.
- 14 R.M. Fitch, "*Polymer Colloids – A Comprehensive Introduction*", Academic Press: San Diego, 1997, p. 7-21.
- 15 L. Vorwerg, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **33**, 6693, 2000.
- 16 E.M. Coen, R.G. Gilbert, B.R. Morrison, H. Leube, S. Peach, *Polymer*, **39**, 7099, 1998.
- 17 J. Ugelstad, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **11**, 503, 1973.
- 18 J. Brandrup, E.H. Immergut, eds. "*Polymer Handbook*", 3a ed., Wiley-Interscience: New York, 1989, Chap. II, p.215.
- 19 G. Chambard, B. Klumperman, A. L. German, *Polymer*, **40**, 4459, 1999.
- 20 E.F.J. Verdurmen-Noël, Tese de doutorado, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands, 1994.
- 21 E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*", Elsevier, Amsterdam, 1948.
- 22 B. Derjaguin, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 203, 1940.
-

-
-
- 23 S. Hachisu, S. Yoshimura, *Nature*, **283**, 188, 1980.
- 24 A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi, S. Hachisu, *J. Coll. Interf. Sci.*, **44**, 330, 1973.
- 25 K. Ito, H. Nakamura, H. Yoshida, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6955, 1988.
- 26 I.S. Sogami, N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6320, 1984.
- 27 T. Muramoto, K. Ito, H. Kitano, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3592, 1997.
- 28 N. Ise, T. Konishi, B.V.R. Tata, *Langmuir*, **15**, 4176, 1999.
- 29 J.Z. Wu, D. Bratko, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz, *Physical Review E*, **62**, 5273, 2000.
- 30 Q. Liao, L. Chen, X. Qu, X. Jin, *J. Coll. Interf. Sci.*, **227**, 84, 2000.
- 31 H. Inukai, E. Muramoto, A. Lida, (Toa Gosei Chemical Industry Co. Ltd, Japan), JP 11246826, Set, 1999.
- 32 L. Phan, R. Farwaha, (National Starch and Chemical Investment Holding Co., USA), EP 942048, Set, 1999.
- 33 B. Singh, (Cytec Technology Co., USA), EP 928820, Jul, 1999.
- 34 J.L. Keddie, *Mat. Sci. Eng. R.* **21**, 101, 1997.
- 35 J.R. Feng, M.A. Winnik, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, **2**, 192, 1997.
-

-
-
- 36 F. Dobler, Y. Holl, *Trends Polym. Sci*, **4**, 145, 1996.
- 37 P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, **6**, 383, 2001.
- 38 A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 1303, 1996.
- 39 D.P. Sheetz, *J. Appl. Polym. Sci*, **9**, 3759, 1965.
- 40 G.L. Brown, *J. Polym. Sci. A*, **22**, 423, 1956.
- 41 J.W. Vanderhoff, E.B. Bradford, W.K. Carrington, *J. Polym. Sci. A*, **41**, 155, 1973.
- 42 C.B. Gonnet, L. Belloni, B. Cabane, *Langmuir*, **10**, 4012, 1994.
- 43 A.H. Cardoso, C.A.P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir*, **14**, 3187, 1998.
- 44 M. Joanicot, K. Wong, J. Marquet, Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, P. Lindner, L. Rios, B. Cabane, *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **81**, 175, 1990.
- 45 C. He, A.M. Donald, *Langmuir*, **12**, 6250, 1996.
- 46 E. Kientz, Y. Holl, *Coll. Surf. A*, **78**, 255, 1993.
- 47 L.R. Martin, M.W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1983, 1996.
- 48 T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123, 1956.
- 49 Cap. III, p.139 da ref. 18.

50 H.C. van de Hulst, "*Light Scattering by Small Particles*" Dover Publications Inc., New York, 1981.

51 R.J. Hunter, "*Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*", Academic Press, London, 1981.

52 J.G. Dos Ramos, C.A. Silebi, *J. Coll. Interf. Sci.*, **135**, 165, 1990.

53 J.M.M. Neto, A.L.H. Cardoso, A.P. Testa, F. Galembeck, *Langmuir*, **10**, 2095, 1994.

54 C.A. Price, "*Centrifugation in Density Gradients*", Academic Press, New York, 1982.

55 J. Overbeek, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **15**, 251, 1982.

56 "*General Analysis Utility Program Manual*", TA Instruments, New Castle, DE, p. 85-89, 1992.

57 G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**; 930, 1986.

58 Extraído do site www.nanos.cbpf.br.

59 C.A.R. Costa, Dissertação de Mestrado, IQ, USP-São Carlos, 2000.

60 M. Nonnenmacher; M.P. O'Boyle; K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921, 1991.

61 J.W. Hong; Z.G. Khim; A.S. Hou; P. Sang-Il, *Appl. Phys Lett.*, **69**, 19, 1996.

-
-
- 62 H. Bluhm, A. Wadas, R. Wiesendanger, K.-P. Meyer, L. Szczesniak, *Phys. Rev. B*, **55**, 4, 1997.
- 63 B.D. Terris, J.E. Stern, D.Rugar, H.J. Mamin, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 374, 1990.
- 64 B.B. Mandelbrot, "*The Fractal Geometry of Nature*", W.H. Freeman & Co, New York, 1983.
- 65 J.M. Gomez-Rodriguez, A.M. Baro, R.C. Salvarezza, *Vac. Sci. Technol. B* **10**, 495 1991.
- 66 *SPMLab Software Reference Manual*, Topometrix Corp., USA, 1996, p. 81-86.
- 67 R.F. Egerton "*Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*", Plenum Press, New York, 1986.
- 68 L. Reimer, U. Zepke, J. Moesch, St. Schulze-Hillert, M. Ross-Messemer, W. Probst, E. Weimer, "*EELS Spectroscopy: A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation of Electron Spectroscopic Images*", Carl Zeiss, Oberkochen, 1992.
- 69 R.A. Costa, L. Coltro, F. Galembeck, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **180**, 85, 1990.
- 70 J. Bujdák, P. Komadel, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9065, 1997.
- 71 M. Zabitur, J.M. Asua, *Polymer*, **42**, 5979, 2001.

72 Cap.6 da ref. 51.

73 R.C. Weast “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC Press, Boca Raton, 1979, p. F-45.

74 R.H. Ottewill “The stability and Instability of Polymer Latices”, [in] I.Piirma, (Ed.) “*Emulsion Polymerization*”, Academic Press: New York, 1982, pag. 7.

75 H.B. Lee; M.S. John; J.D. Andrade, *J. Colloid Interf. Sci.*, **51**, 225, 1975.

76 T. Yamauchi; A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1653, 1993.

77 O. Kurita; R. Fujita; O. Isikawa; K. Tsuruoka, *Colloids and Surfaces*, **153**, 471, 1999.

78 E.Teixeira-Neto; C.A.P.Leite, A.H.Cardoso; M.C.V.M. Silva; M. Braga; F. Galembeck, *J. Colloid Int. Sci.*, **231**, 182, 2000.

79 G.V.R. Reddy, V.S. Joseph, K.C. Mani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 398, 2000.

80 L. J. Bellamy, “*The Infrared Spectra of Complex Molecules*”, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1961.

81 J. Cross (ed), “Anionic Surfactants - Chemical Analysis”, [in] “*Surfactant Science Series*”, Marcel Dekker Inc., New York, p.102.

82 IR Mentor Sadtler Division 2.0.

83 E.J. Behrman, J.O. Edwards, *Rev. Inorg. Chem.*, **2**, 179, 1980.

84 Cap. II, p.215 da ref. 18

85 I.A. Maxwell, *Makromol. Chem.*, **193**, 2065, 1992.

86 J.L. Gardon, *J. Polym. Sci. A*, **6**, 2853, 1968.

87 Pág. 56 da ref. 7.

88 P.A. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2822, 1998.

89 J.L. Koenig, “*Spectroscopy of Polymers*”, ACS Professional Reference Book, Washington, 1992, Cap. 8, p. 198-227.

90 C.J. Pouchert, “*The Aldrich Library of Infrared Spectra*”, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 3^a ed., p. 1579-1580.

91 Cap. IV da ref. 18.

92 H-Y. Choi, D-Y. Lee, J-Y. Lee, J-H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **78**, 639, 2000.

93 Informação do Dr. W. Probst (LEO-Zeiss Elektronenmikroskopie GmbH)

94 D.E. Newbury, “Electron Beam-Specimen Interactions in the Analytical Electron Microscopy” [in] D.C. Joy, A.D. Romig Jr., J.I. Goldstein, (Eds.), “*Principles of Analytical Electron Microscopy*”, Plenum Press, New York, 1986, p. 8.

-
-
- 95 S. Klotz, J.von Seggern, M. Kunz, H.J. Cantow, *Polym. Commun.*, **31**, 332, 1990.
- 96 A.J. Keslerek, C.A.P. Leite, F. Galembeck, "Surfactant and Counter-Ion Distribution in Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid Dry Latex Submonolayers", submetido.
- 97 X. Wang, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **39**, 3093, 2001.
- 98 S. Lam, A.C. Hellgren, M. Sjoberg, K. Holmberg, H.A.S. Schoonbrood, M.J. Unzue, J.M. Asua, K. Tauer, D.C. Sherrington, A.M. Goni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 187, 1997.
- 99 M.S. El-Aasser, R. Hu, V.L. Dimonie, L.H. Sperling, *Colloids and Surfaces A*, **153**,: 241, 1999.
- 100 A.J. Keslerek, C.A.R. Costa, F. Galembeck, *J. Coll. Interf. Sci.*, **255**, 107, 2002.
101. D. Juhué, Y. Wang, J.Lang, O. Leung, M.C. Goh, M.A. Winnik, *J. Polym. Sci. B*, **33**, 1123, 1995.
- 102 W.B. Russel, *Phase Transitions*, **21**, 127, 1990.
- 103 A.F. Routh, W.B. Russel, *Langmuir*, **15**, 7762, 1999.
- 104 J.M. Salamanca, E. Ciampi, D.A. Faux, P.M. Glover, P.J. McDonald, A.F. Routh, A.C.I.A. Peters, R. Satguru, J.L. Keddie, *Langmuir*, **17**, 3202, 2001.
- 105 A.F. Routh, W.B. Russel, *AIChE Journal*, **44**, 2088, 1998.

-
-
- 106 A.J. Keslerek, F. Galembeck, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 159, 2003.
- 107 A.J. Keslerek, C.A.R. Costa, F. Galembeck, *Langmuir*, **17**, 7886, 2001.
- 108 V. Darrort, M. Troyon, J. Ebothe, C. Bissieux, C. Nicollin, *Thin Solid Films*, **265**, 52, 1995.
- 109 HP Service Handbook PN 08452-90004, p. 4-27.
- 110 M.G. Neumann, F. Gessner, V.A. Oliveira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3551, 1990.
- 111 Q. Liu, Q. Jiao, *Spectroscopy Letters*, **31**, 913, 1998.
- 112 K. Bergman; C.T. O'Konski, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2169, 1963.
- 113 pág.156-158 da ref. 14.
- 114 R.M. Fitch, C. Gajria, P.J. Tarcha, *J. Coll. Interf. Sci.*, **71**, 107, 1979.
- 115 Q. Liu, Q. Jiao, *Spectroscopy Letters*, **31**, 913, 1998.
- 116 C.L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla, *J. Coll. Interf. Sci.*, **128**, 437, 1989.
- 117 C.L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla, *Coll. Polym. Sci.*, **265**, 823, 1987.
- 118 X. Wang, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **39**, 3093, 2001.

-
-
- 119 S. Lam, A.C. Hellgren, M. Sjoberg, K. Holmberg, H.A.S. Schoonbrood, M.J. Unzue, J.M. Asua, K. Tauer, D.C. Sherrington, A.M. Goni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 187, 1997.
- 120 Y. Zhao, M.W. Urban, *Macromolecules*, **33**, 2184, 2000.
- 121 E.M. Coen, R.G. Gilbert, B.R. Morrison, H. Leube, S. Peach, *Polymer*, **39**, 7099, 1998.
- 122 S.T. Eckersley, R. O'Daiskey, A. Rudin, *J. Coll. Interf. Sci*, **152**, 455, 1992.
- 123 T. Katayama; E.I. Takai; R. Kariyama; Y. Kanemasa, *Anal. Biochem.*, **88**, 382, 1978.