



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



1150054983



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

T/UNICAMP B73f 1

***“FORMAÇÃO DE FILMES A PARTIR DE LÁTEXES DE POLIESTIRENO,
INDUZIDA POR VAPORES DE SOLVENTES”***

Autora: Melissa Braga

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas – Março de 2003

UNIDADE	ICA
Nº CHAMADA	1011/2003
	2-2
V	EX
EDMSO BCI	54983
PROC.	16.124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/08/03
Nº CPD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

CPD 0150025-9

BIB 10 297151

B73f

Braga, Melissa

Formação de filmes a partir de látexes de poliestireno, induzida por vapores de solventes / Melissa Braga. – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Fernando Galembeck

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Látex. 2. Formação de filmes. 3. Coramento de polímeros. 4. Microscopia. I. Galembeck, Fernando. II Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*À minha mãe, pelo apoio e incentivo,
durante todos os anos de minha formação.*

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de expressar minha gratidão e apreço a todas as pessoas que de várias maneiras contribuíram para a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial para Professor Fernando Galembeck por ter sugerido o tema e pela orientação durante esses seis anos.

À Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva e ao Carlos Alberto Paula Leite que contribuíram imensamente para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos de todas as horas: Telma, Gisele, Ari, Rogério, Carla, Karen Eduardo, Emerson, Iolanda e Arthur.

Aos meus colegas de laboratório, pelas discussões, pertinentes ou não, ao assunto desta dissertação: Érico, Mauro, Carlos Costa, Amauri, Lucas, Elizabeth, Carla, Paula, Ana, André Herzog, Atilio, Michelle, Marcelo Duque, Emerson, Márcia, Marcelo Mantovani.

Aos funcionários do IQ, especialmente: Toninho, Lúcia, Nelson, Sebastião, Iveraldo, André, Bel, Rodrigo, Valdir, D. Paula, Sr. Fontana.

À Fapesp pelo auxílio financeiro.

RESUMO

“FORMAÇÃO DE FILMES A PARTIR DE LÁTEXES DE POLIESTIRENO, INDUZIDA POR VAPORES DE SOLVENTES”

Palavras-chave: látex, formação de filmes, coramento de polímeros, microscopia.

A exposição de diferentes látexes de poliestireno a vapores de solventes provoca mudanças na estabilidade assim como na morfologia das partículas e produtos associados, dependendo do látex e dos solventes empregados. Esses resultados não são previstos pelas teorias de estabilidade coloidal e foram descobertos há poucos anos.

A formação de filme no topo de dispersões do látex homopolimérico de poliestireno, PS-M, observada quando esse látex é exposto a atmosfera que contenha clorofórmio, também ocorre na exposição a atmosferas contendo outros organoclorados de baixa massa molar e que são bons solventes do polímero. O comportamento de um outro látex homopolimérico de poliestireno, o PS-11, é diferente: este sofre apenas uma coalescência parcial, não formando um filme transparente. A exposição dos látexes PS-M e PS-11 a solventes foi acompanhada por microscopia óptica e os filmes formados nessas condições foram analisados por duas microscopias de varredura por sonda: de força atômica (AFM) e de potencial elétrico (SEPM), além da microscopia eletrônica de transmissão no modo de perda de energia (ESI-TEM). Estas técnicas revelaram profundas alterações na morfologia de partículas e filmes após a exposição aos solventes e também na distribuição dos sítios eletricamente carregados.

Os sítios aniônicos do látex foram utilizados para a incorporação de substâncias hidrossolúveis ao poliestireno, sendo usados látexes de PS que formaram filmes bastante transparentes (PS-M, PS-Lev e PS-THS).

A incorporação de corantes ao PS resultou bastante satisfatória, ou seja, foram obtidos filmes coloridos e transparentes pela exposição de látex corado aos vapores de clorofórmio. Látex coagulado com sais de Fe, Cu e Ni e depois exposto aos vapores de clorofórmio não mostrou a mesma transparência e homogeneidade, o que demonstra que também as interações não-eletrostáticas entre o polímero e as espécies catiônicas incorporadas são importantes para garantir boa dispersão destas no polímero.

ABSTRACT

“POLYSTYRENE LATEX FILM FORMATION INDUCED BY ORGANIC SOLVENTS VAPORS”

Keywords: latex, film formation, polymer dyeing, microscopy

Polystyrene latex exposure to organic solvent vapors leads changes in latex stability as well as in particle morphology, depending on the latex and solvent employed. These results are not predicted by current theories of colloidal stability and they were the first described a few years ago.

Film formation on the top of PS-M latex dispersion was observed when the latex was under an atmosphere containing chloroform vapor as well as other volatile organocompounds, which are good PS solvents. Another polystyrene latex, PS-11, shows a different behavior, and does not form a transparent film, due to incomplete particle coalescence.

Latex exposure to chloroform vapors was followed by optical microscopy and the films obtained were analyzed by scanning probe microscopies (AFM-SEPM) and electron spectroscopy imaging in transmission electron microscope (ESI-TEM). These techniques revealed large modifications in the particles and film morphology, and in also in the pattern of electric domain distribution after the exposure to solvent.

The anionic sites were used to bind hydrosoluble dyes and to promote their incorporation to the polystyrene matrix after the plasticization with solvents. The resulting films are homogeneously dyed, depending on the dye concentration employed. The use of Fe, Cu and Ni salts in the same way, as the organic dyes, lead to the formation of domains with salt accumulation. This result shows that the non-electrostatic interactions between polymer and organic dye are also important to produce homogeneous films.

SÚMULA CURRICULAR

Melissa Braga

Rua dos Quinimurás, 24
Vila Miguel Vicente Cury
Campinas, SP
13081-510

Brasileira
27 anos
Solteira

Data de nascimento: 29 de fevereiro de 1976.

FORMAÇÃO

Mestrado: Química (área: Físico-Química)

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química
Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Título: “Formação de Filmes a partir de Látex de Poliestireno, Induzida por Vapores de Solventes”

Início: janeiro de 2001

Término: março de 2003

Curso superior: Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Início: janeiro de 1997

Término: dezembro de 2000

Ensino médio: Técnico em Administração de Empresas

Fundação Bradesco

Início: janeiro de 1991

Término: dezembro de 1993

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

ESTÁGIO

- Departamento de Físico-Química – Centro de Pesquisas de Paulínia, Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
Início em 01/2003 até o presente momento.
Local: Paulínia - SP

MAGISTÉRIO

- Auxiliar Didático da disciplina Química Aplicada Experimental, oferecida aos alunos do curso de Química Tecnológica da Unicamp.
Período: agosto a dezembro (2º semestre letivo) de 2002.
Local: Campinas - SP
- Professora de Química no colégio Culto à Ciência, tendo ministrado a disciplina de Físico-Química na segunda série do segundo grau.
Período: agosto a dezembro (2º semestre letivo) de 2001.
Local: Campinas - SP

BOLSAS DE ESTUDO

Bolsa de Mestrado

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp)

Período: 05/2001 a 01/2003

Orientador: Fernando Galembeck

Bolsa de Iniciação Científica

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Períodos: 06/1998 a 03/1999 e 08/1999 a 08/2000

Orientador: Fernando Galembeck

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

1. "Polymer Electrostatics: Detection and Specification of Trapped Electric Charges by Electric Probe and Analytical Electron Microscopy"
Fernando Galembeck, Carlos Alberto Paula Leite, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, Amauri José Keszler, Carlos Alberto Rodrigues Costa, Érico Teixeira Neto, Márcia Maria Rippel e Melissa Braga.
Macromolecular Symposia, M.-A. de Paoli (Ed), 189, 15-26, 2002.
2. "Scanning Electric Potential Microscopy Imaging of Polymer Latex Films: Detection of Supramolecular Domains with Nonuniform Electrical Characteristics"
Melissa Braga, Carlos Alberto Rodrigues Costa, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
Journal of Physical Chemistry B, 105, 3005-3011, 2001.
3. "Latex Fractionation by Sedimentation and Colloidal Crystalization: The Case of Poly(styrene-co-acrylamide)"
Érico Teixeira-Neto, Carlos Alberto Paula Leite, André Herzog Cardoso, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, Melissa Braga, Fernando Galembeck
Journal of Colloid and Interface Science, 231, 182-189, 2000.

4. "Latex Surface and Bulk Coagulation Induced by Solvent Vapors"
Melissa Braga, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, André Herzog Cardoso, Fernando Galembeck
Journal of Colloid and Interface Science, 228, 171-177, 2000.
5. "Latex Coagulation Induced by Alcohol Vapors: an Unusual Factor for Colloidal Instability"
Fernando Galembeck, Melissa Braga, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, André Herzog Cardoso
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 164, 217-225, 2000.

PATENTE

"Processo para Coramento de Látex para Produção de Poliestireno Colorido"
Melissa Braga e Fernando Galembeck
Patente requerida em 02/2002, nº 201.940-0

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

1. "Coagulação de Látex Induzida por Vapores de Álcoois: um Fator Incomum da Estabilidade Coloidal"
Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, Melissa Braga, André Herzog Cardoso, Fernando Galembeck
22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Poços de Caldas – SP, maio de 1999.
2. "Formação de Filmes e Coagulação de Látex Induzidas por Vapores de Solventes"
Melissa Braga, Maria do Carmo Vasconcelos Medeiros da Silva, Fernando Galembeck
23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Poços de Caldas – SP, maio de 2000.
3. "Coalescência de Látex Homopoliméricos de Poliestireno Induzidas por Vapores de Clorofórmio"
Melissa Braga, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Poços de Caldas – SP, maio de 2002.
4. "Charge Mapping in Látex Films Prepared under Chloroform Atmosphere"
Melissa Braga, Carlos Alberto Paula Leite, Fernando Galembeck
1º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais
Rio de Janeiro – RJ, julho de 2002.

5. “Incorporação de Corantes Catiônicos Hidrofílicos a Poliestireno”
Melissa Braga, Fernando Galembeck
15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
Natal – RN, novembro de 2002.

Lista de Símbolos e Siglas

PS = poliestireno

T_g = temperatura de transição vítrea

SDS = sodium dodecylsulfate

C(t) = função de auto-correlação

Γ = constante de decaimento da função de auto-correlação

D = coeficiente de difusão das partículas

q = vetor de luz espalhada

n = índice de refração

θ = ângulo de detecção da luz espalhada

λ = comprimento de onda da luz

k_B = constante de Boltzmann

η = viscosidade

d = diâmetro hidrodinâmico das partículas

PCS = photon correlation spectroscopy

ψ_o = potencial de superfície

ψ_d = potencial de Stern

ζ = potencial eletrocinético ou potencial zeta

κ = parâmetro de Debye-Hückel

μ_e = mobilidade eletroforética

ε = constante dielétrica

GPC = gel permeation chromatography

\bar{M}_n = massa molar numérica média

\bar{M}_w = massa molar ponderada média

P = polidispersão

HPLC = high performance liquid chromatography

MMD – molecular mass distribution

THF = tetraidrofurano

IV = infravermelho

DSC = differential scanning chromatography
CCD = charged coupled device
TEM = transmission electron microscopy
ESI = electron spectroscopy imaging
AFM = atomic force microscopy
SEPM = scanning electric potential microscopy
AC = alternate current
DC = direct current
UV = ultravioleta
DLS = dynamic light scattering
C = coulomb
 ν = estiramento
 ΔH_m = entalpia de mistura
 ϕ = volume parcial
 δ = parâmetro de solubilidade
G = energia livre de Gibbs
S = entropia
 χ_{FH} = parâmetro de Flory-Huggins
cal = calorias
cc = campo claro
V = volts
TMFF = temperatura mínima de formação de filmes
 $\langle \bar{x} \rangle$ = distância de penetração do solvente no polímero

ÍNDICE ANALÍTICO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Látex</i>	1
1.2. <i>Estabilidade Coloidal</i>	1
1.3. <i>Formação de Filme e Coalescência</i>	5
1.3.1. <i>Agentes coalescentes</i>	8
1.4. <i>Objetivos</i>	9
2. PARTE EXPERIMENTAL	10
2.1. <i>Síntese dos Látexes</i>	10
2.1.1. <i>Polimerização em Emulsão</i>	10
2.1.2. <i>Preparação dos Látexes</i>	12
2.2. <i>Água e Vidraria</i>	16
2.3. <i>Espalhamento Dinâmico de Luz</i>	16
2.4. <i>Potencial Zeta</i>	18
2.5. <i>Cromatografia de Permeação em Gel</i>	23
2.6. <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	25
2.7. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	25
2.8. <i>Exposição do Látex a Vapores de Solventes</i>	26
2.9. <i>Registro de Imagens</i>	26
2.10. <i>Centrifugação em Gradiente de Densidade</i>	27
2.11. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Perda de Energia</i>	30
2.12. <i>Microscopia de Força Atômica e de Potencial Elétrico</i>	33
2.13. <i>Coramento do Látex</i>	36
2.14. <i>Espectroscopia na Região do Visível</i>	36

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1. <i>Caracterização dos Látexes</i>	38
3.1.1. Tamanho de Partícula e Potencial Zeta.....	38
3.1.2. Distribuição das Massas Molares	41
3.1.3. Espectros de Infravermelho.....	42
3.1.4. Temperatura de Transição Vítrea	44
3.2. <i>Exposição dos Látexes a Atmosfera Saturada de Solvente</i>	47
3.3. <i>Secagem de Gotas das Dispersões em Atmosfera Saturada de Clorofórmio</i>	52
3.3.1. Secagem de Gotas de Outros Látexes em Atmosfera de Clorofórmio.....	58
3.4. <i>Caracterização dos Látexes Expostos a Atmosfera de Solvente.....</i>	59
3.4.1. Densidade.....	59
3.4.2. Mapeamento Elementar	67
3.4.3. Topografia e Mapas de Potencial Elétrico	78
3.5. <i>Incorporação de Corantes Hidrossolúveis ao Poliestireno Empregando Látex.....</i>	86
3.5.1. Coramento de Outros Látexes de Poliestireno	91
3.5.2. Variação da Quantidade de Corante no Polímero.....	96
3.5.3. Espectroscopia na Região do Visível dos Filmes Corados	99
3.5.4. Dissolução do Polímero Corado em Solventes Orgânicos.....	105
3.5.5. Mapas Elementares do Látex e do Filme Corado com Azul de Metileno.....	108
3.5.6. Topografia e Mapas de Potencial Elétrico do Filme Corado	113
3.5.7. Dessorção do Corante	116
3.6. <i>Incorporação de Sais ao Poliestireno.....</i>	119
4. DISCUSSÃO GERAL.....	123

5. CONCLUSÕES	128
6. REFERÊNCIAS	129

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Látex*

Látexes poliméricos preparados por polimerização em emulsão constituem-se em sistemas de grande aplicação industrial e tecnológica.[1,2] São amplamente utilizados na produção de filmes plásticos, materiais elásticos, couro artificial, têxteis impermeáveis, tintas, adesivos, papéis revestidos, pneus e em aplicações biomédicas e biotecnologia. Podem ser convenientemente definidos como uma dispersão coloidal estável de um polímero em meio aquoso. O polímero disperso encontra-se agregado na forma de partículas de geometria aproximadamente esférica, apresentando diâmetros típicos entre 30 e 1000 nm.[3]

A determinação da heterogeneidade de composição química entre partículas de látex é um problema importante, para cuja solução só recentemente surgiram metodologias bem estabelecidas, que vêm permitindo o entendimento da sua relação com as propriedades físico-químicas do látex. Além das características do polímero, é necessário o conhecimento das propriedades que estão relacionadas a aspectos coloidais como a morfologia, tamanho e distribuição das partículas, composição química e carga elétrica da superfície, a estabilidade química e coloidal e propriedades reológicas.[4]

1.2. *Estabilidade Coloidal*

Uma dispersão coloidal na qual a fase dispersa permanece como partículas individualizadas por uma longa escala de tempo (meses ou mesmo anos) é dita coloidalmente estável.[5] Sendo uma dispersão liofóbica, é termodinamicamente instável, pois possui a tendência de se agregar, diminuindo assim a área superficial.

A estabilidade de colóides é um tema central na ciência de superfícies e de colóides, e muitos esforços têm sido feitos na tentativa de elucidar fatores relevantes, assim como desenvolver os modelos e teorias que permitam compreender e manipular as interações coloidais em processos industriais como coagulações inesperadas em reatores e problemas de estabilidade excessiva no uso e descarte dos produtos de polimerização em emulsão.

Há 52 anos, *Derjaguin e Landau* [6] e *Verwey e Overbeek* [7] combinaram conceitos de dupla camada elétrica de Stern e Gouy-Chapman com interações de London e van der Waals [8-11] na teoria *DLVO*. De acordo com essa teoria, a estabilidade é governada por dois tipos de forças entre duas partículas coloidais similares imersas em um meio polar (especialmente aquoso): forças atrativas de van der Waals e repulsivas provenientes da dupla camada elétrica. A teoria *DLVO* tem sido constantemente revista, pois estudos experimentais em cinética de coagulação revelaram discrepâncias substanciais entre o que foi teoricamente previsto e muitos dados obtidos experimentalmente. Esse fato levou a vários aperfeiçoamentos da teoria inicialmente proposta e a considerar que outras forças de interação são também importantes (além das forças de van der Waals e eletrostáticas), além do efeito da heterogeneidade das superfícies (tanto devido à forma irregular da superfície quanto à heterogeneidade na densidade de cargas nessa superfície), [12-14] o fato de íons na dupla camada não serem cargas pontuais, [15,16] interações hidrodinâmicas [5,17] etc. A teoria *DLVO* é ainda bastante discutida em literatura e constantemente estão sendo adicionados termos adicionais a ela, visando explicar melhor a estabilidade coloidal. [18-21]

O comportamento coloidal de uma dispersão de partículas de látex está diretamente relacionado com as propriedades da superfície das partículas que por sua vez depende do método empregado na síntese das partículas. Em polimerização em meio aquoso, na presença ou na

ausência de surfactante provoca a formação de grupos polares na superfície da partícula, derivados do iniciador usado. Alguns exemplos típicos são:

- Ácidos fracos, $-C(O)OH$, originados de peróxido de hidrogênio, ácido bisazocianopentanóico ou reações paralelas que ocorrem quando se emprega persulfato, e quando se usa monômeros carboxílicos, como ácidos acrílico, maleico e itacônico.
- Ânions de ácidos fortes, como o sulfato, $-O-SO_3^-$, obtido quando se parte do persulfato.
- Não-iônicos, como os grupos $-OH$, originado do peróxido de hidrogênio, hidrólise dos grupos sulfato e iniciadores redox.

Além disso, quando emulsificantes são empregados na preparação, eles podem permanecer adsorvidos quimicamente ou fisicamente nas partículas. Polímeros não-iônicos e polieletrólitos adicionados à dispersão também são adsorvidos. É possível assim, criar uma grande variedade de partículas de látex com uma variedade de propriedades e, partindo desse princípio, é possível reconhecer uma série de forças entre partículas, mesmo homopoliméricas mas como as mostradas na Figura 1, e descritas a seguir:[5,22,23]

- (1) *Estabilidade eletrostática.* As partículas em uma dispersão coloidal apresentam normalmente um excesso de cargas positivas ou negativas. Isso faz com que partículas com cargas iguais se repilam ao se aproximarem.
- (2) *Estabilização estérica.* Resulta da presença de um polímero liofílico adsorvido na superfície da partícula. À medida que as partículas se aproximam camadas adsorvidas começam a se interpenetrar, causando um efeito osmótico pelo aumento da concentração local das espécies adsorvidas e também um efeito entrópico causado pela perda de um certo grau de liberdade, pelas cadeias, acumuladas junto à superfície.

- (3) *Estabilização eletrostérica.* Ocorre quando a contribuição estérica e eletrostática estão presentes na mesma unidade estabilizadora, como por exemplo, em um polieletrólito, que pode garantir ao sistema uma maior estabilidade na presença de eletrólitos.[24]
- (4) *Estabilização por depleção.* Se o polímero adicionado à dispersão é fracamente adsorvido nas partículas, ficando assim em solução, sua presença entre as partículas gera uma repulsão adicional. Uma aproximação entre duas partículas forçaria o polímero a sair e criar assim um domínio de solvente puro, o que é um fenômeno termodinamicamente desfavorável.
- (5) *Estabilização por forças de hidratação.* O solvente pode se organizar perto da interface de um modo diferente do que faz na solução, criando uma barreira à aproximação das partículas. Trata-se de uma interação repulsiva de curto alcance, da ordem de separação da ordem de nanômetros ou angstroms.[25]

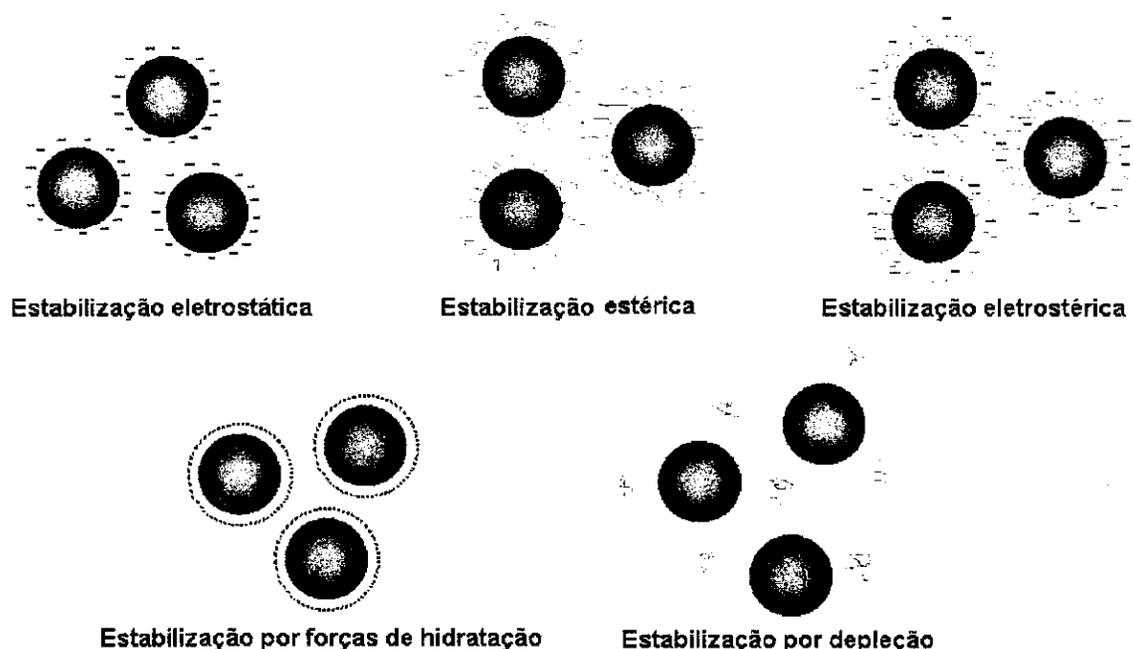


Figura 1: Representação esquemática de forças de estabilização.

1.3. Formação de Filme e Coalescência

Quando uma dispersão de látex é depositada sobre um substrato deixando a água evaporar, há a formação de um filme homogêneo se existirem condições apropriadas. Na literatura, esse processo é identificado pela palavra-chave “formação de filmes”.[26] Ironicamente, um grande esforço é feito na síntese do látex para manter as partículas separadas ou levemente floculadas, para se obter uma dispersão estável. No entanto, durante a formação do filme, essas mesmas partículas devem superar a repulsão mútua para formarem um filme contínuo. Não é surpresa que muito freqüentemente estabilizantes e emulsificantes influenciem o processo de formação de filmes retendo a memória da estrutura do látex e afetando a estrutura do filme e suas propriedades de adesão, plasticidade e permeabilidade, entre outras.[27]

Os termos “formação de filme” e “coalescência” de colóides poliméricos ou látexes muitas vezes se confundem, embora alguns autores não lhes atribuam os mesmos significados.[28-30] É comum na literatura a definição desses dois termos como sendo um processo no qual uma dispersão de partículas submicrométricas dispersas em água é transformada em um filme polimérico contínuo, transparente e não poroso. Esse processo é termodinamicamente favorecido pela diminuição da área das interfaces partícula-água ou partícula-ar.

Os modelos propostos para a formação de filmes dividem este processo em 3 estágios, ilustrados na Figura 2, os quais levam em conta todos os eventos, desde a evaporação da água a partir do momento em que a dispersão é depositada sobre uma superfície, até o final do processo, com a formação de um filme contínuo.[26,31]

Estágio 1. A água evapora da superfície do látex, aumentando a concentração do látex. A taxa de evaporação é a mesma de uma solução diluída de surfactante e eletrólito, que é bastante

parecida com o *serum* do látex. Este estágio é o mais lento de todos e segue até que o polímero tiver alcançado 60-70% da fração de volume.

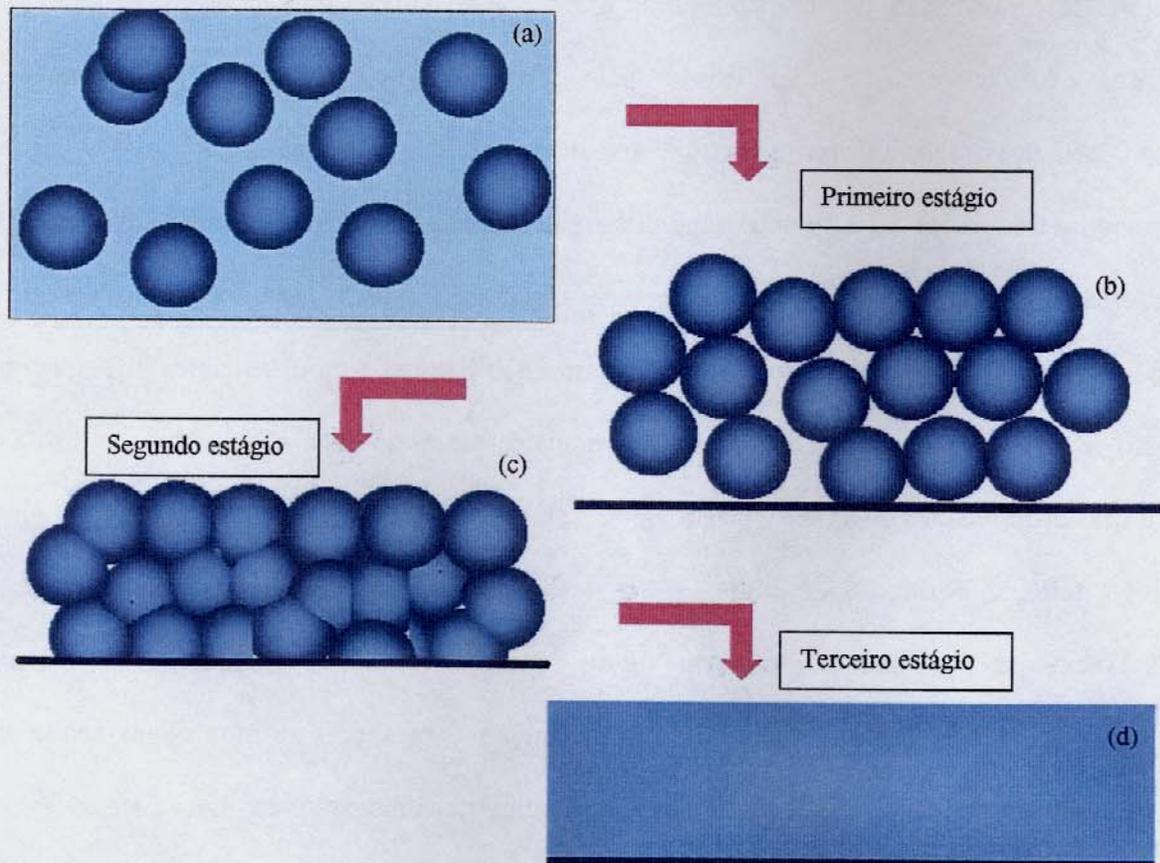


Figura 2: Representação resultados das etapas do processo de formação de filmes a partir da dispersão do látex: (a) Partículas poliméricas dispersas em água, (b) arranjo desordenado de partículas, (c) partículas empacotadas e deformadas e (d) filme homogêneo coalescido.

Estágio 2. Inicia-se quando as partículas começam a ter contatos irreversíveis. Forças capilares e de van der Waals passam a superar repulsões eletrostáticas e/ou estéricas. Elas fazem com que as fronteiras e as formas iniciais das partículas sejam perdidas e o material polimérico preencha todos os espaços. Nesse estágio, as interfaces entre as partículas ainda existem. A taxa de evaporação por unidade de área de água no látex mantém-se constante, mas a taxa global de

evaporação diminui enormemente durante este estágio. A redução da taxa de evaporação faz com que se obtenha um filme de melhor qualidade, permitindo que as partículas se empacotem de uma forma mais ordenada antes que a floculação ocorra. No caso de um ordenamento de partículas há a formação de um cristal tridimensional (ou macrocristal), porém existem casos em que o empacotamento não ocorre de uma forma ordenada, proporcionando um arranjo desordenado ou vítreo.[32]

Estágio 3. O terceiro passo, chamado de maturação, corresponde ao desaparecimento dessas interfaces por interdifusão do polímero. Propriedades mecânicas e permeabilidade do filme são drasticamente alteradas nessa etapa. Há a formação de um filme contínuo e a água restante deixa o filme escoando pelos canais entre as partículas ou por difusão através do próprio polímero. Nesse estágio o filme de látex se torna mais homogêneo e atinge suas propriedades mecânicas requeridas para o uso.

O grau de transformação dos filmes no terceiro estágio é que determina as boas propriedades mecânicas dos filmes: a interdifusão de cadeias poliméricas entre as partículas adjacentes, leva à formação de um filme sem vazios em sua estrutura e em que as partículas originais não são distinguidas.[33]

A estrutura do filme e o tempo para sua formação dependem das características do látex como a natureza do polímero, tamanho de partícula e a sua distribuição, morfologia das partículas, natureza e quantidade do surfactante, e também dependem das condições experimentais como a temperatura e a taxa de evaporação de água.[34,35]

Nos casos polímeros de alta T_g , esse processo sofre pequenas alterações na segunda etapa, ou seja, não há a deformação de partículas a temperatura ambiente, havendo a necessidade de aquecimento para permitir a interdifusão das cadeias poliméricas entre as partículas. Isso

conseqüentemente provocará uma alteração na taxa de evaporação de água, o que afeta, principalmente as condições no segundo estágio da formação de filmes.[36]

Uma outra forma de promover a união entre as partículas é adicionar à dispersão pequenas quantidades de substâncias como solventes orgânicos, que quando usados com esse propósito, são chamados de agentes coalescentes.[37]

1.3.1. Agentes coalescentes

Em 1958 Voyutskii [38] sugeriu que somente o contato físico entre as partículas de látex não produziria um filme contínuo e coeso em um processo de coalescência. É também necessário que segmentos de cadeias poliméricas se difundam de uma partícula para outra, formando assim um contínuo. Partindo dessas idéias, muito se especulou a respeito chegando-se a identificar vários fatores que podem influenciar o processo de difusão, como a presença de cosurfactantes e de agentes coalescentes, entre outros.[39,40] Os solventes orgânicos também podem ser considerados agentes coalescentes, isto é, responsáveis pela coalescência dos látex poliméricos proporcionando condições favoráveis à difusão das cadeias poliméricas entre as partículas ou acelerando esse processo, e sendo depois eliminado em função de sua alta volatilidade.

Tipicamente, um agente coalescente pode ser adicionado a uma dispersão para facilitar a deformação de partículas de látex, reduzindo a Tg do polímero. Atua deixando as partículas menos rígidas, porém depois de formado o filme pode agir de duas maneiras diferentes: permanecendo definitivamente no filme ou saindo do filme (mas depois de permanecer o tempo necessário para atuar). Neste último caso, deve-se considerar também a volatilidade desse agente e a sua capacidade de difundir para outras superfícies contíguas ao filme, assim como a capacidade do solvente em diminuir a estabilidade da dispersão.[26,41]

É comum, por exemplo, na indústria de tintas, adicionar componentes orgânicos voláteis ao látex. Sullivan investigou a remoção desses compostos orgânicos voláteis, concluindo que a

remoção dependia da massa molar e polaridade: quanto mais polar um composto, mas este se divide entre o meio hidrofóbico e a água que está evaporando e assim, menos solvente residual resta no filme.[42]

Estudos recentes deste laboratório mostraram que vapores de solventes orgânicos podem coagular látexes, aumentar a sua estabilidade frente a sais [43] e também induzir a formação de filmes em dispersões,[44] dependendo do látex e do solvente empregados. Sendo assim, verificou-se que vapores de solventes orgânicos também podem atuar como agentes coalescentes, constatação que foi também feita posteriormente por Peckan e colaboradores, que através de estudos de fluorescência analisaram a mobilidade das cadeias poliméricas durante o processo de formação de filmes a partir de látexes em atmosfera saturada de solvente.[45]

1.4. Objetivos

Solventes orgânicos afetam diferentemente o comportamento de látexes homopoliméricos preparados segundo diferentes procedimentos. Esse comportamento inesperado pode ser atribuído às diferenças na composição química e microquímica das partículas, como por exemplo, a presença de resíduos de surfactantes e iniciadores que foram empregados na síntese. Esta dissertação descreve a formação de filmes desses látexes e apresenta informações microscópicas e microquímicas que permitem interpretar os comportamentos observados.

Resíduos de iniciador provenientes da síntese deixam grupos eletricamente carregados ligados às cadeias poliméricas e, portanto, íons de cargas opostas podem se ligar ionicamente ao polímero através dessas cargas presentes nas partículas. Esta dissertação demonstra a possibilidade de incorporação de substâncias hidrossolúveis catiônicas ao poliestireno empregando látexes com cargas negativas em suas partículas, avaliando os resultados através de ensaios de caracterização por microscopia e espectroscopia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntese dos Látexes

2.1.1. Polimerização em Emulsão

Polimerização em emulsão é um processo de reação heterogênea no qual monômeros insaturados estão dispersos em uma fase contínua, estabilizado por um sistema emulsificante, e a iniciação ocorre via radical livre.[46] Desse modo, os ingredientes para uma polimerização em emulsão típica incluem: i) a fase contínua, geralmente água; ii) monômero(s), iii) emulsificantes e/ou estabilizantes e iv) sistema de iniciação, que estão distribuídos como ilustrado na Figura 3. Os reagentes, a maneira pela qual são introduzidos no reator, a forma do reator, a agitação de seu conteúdo, o procedimento de operação e os processos de pós-reação influenciam nas características do produto.

O processo de polimerização em emulsão pode ser dividido em três fases, sendo elas:[47]

- (1) *Iniciação*. O começo consiste de uma fase aquosa contendo o iniciador, eletrólitos, gotículas do monômero, com pequenas quantidades de monômero e de emulsificantes dissolvidos em água, pois estes últimos já estão na sua grande maioria formando micelas. Há então a formação de um radical orgânico que se incorpora às micelas de monômeros e aí se propaga. A difusão de moléculas de monômero para a micela ocorre através da fase aquosa, por isso a reação deve ocorrer sob agitação vigorosa para garantir uma satisfatória emulsificação do monômero. A conversão nessa fase é de 2-10%.
- (2) *Propagação*. A reação ocorre através da polimerização dentro das partículas através da reposição do monômero por difusão a partir das gotículas de emulsão que atuam como reservatório de monômeros. A sua concentração nas partículas de polímero é termodinamicamente limitada, pois requer um aumento de energia livre necessária para expandir

a área superficial das partículas coloidais. Em determinado momento, as gotículas do monômero irão desaparecer e a difusão do monômero para as partículas sofrerá uma paralisação, marcando o final desta fase.

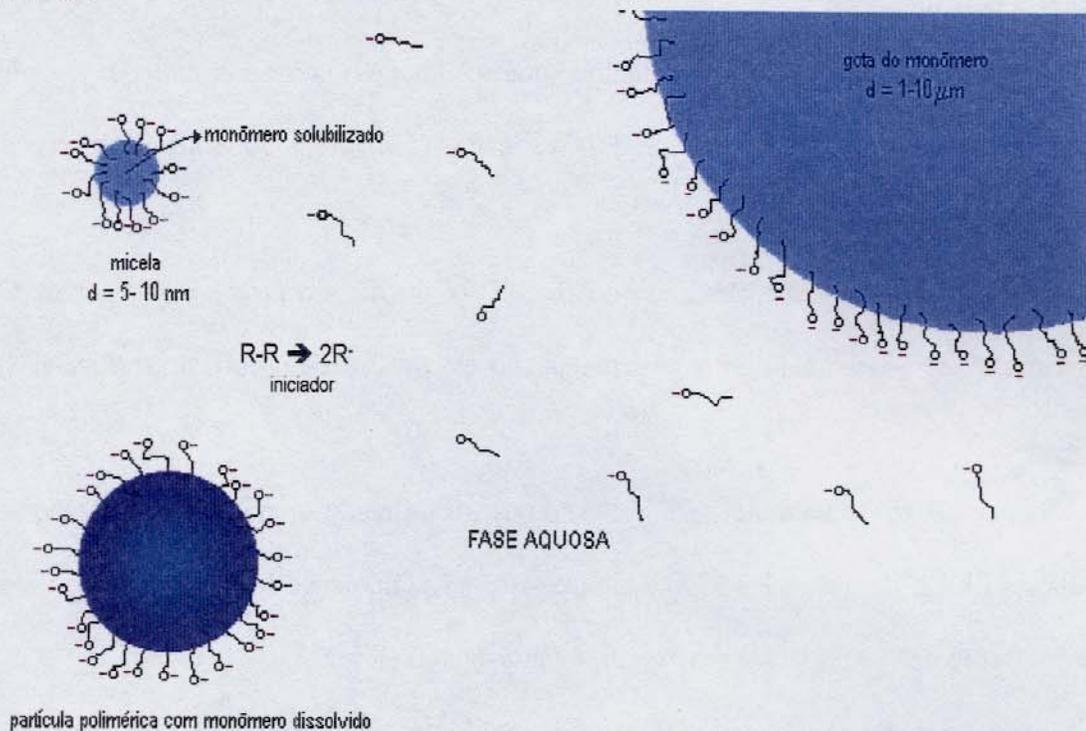


Figura 3: Representação da distribuição dos componentes em um processo de polimerização em emulsão.

(3) *Terminação.* A conversão total do monômero no começo desse estágio varia consideravelmente entre diferentes sistemas de monômero, para o estireno é tipicamente de 40%. As partículas presentes na fase aquosa são formadas principalmente pelo polímero, e o monômero se acha dissolvido nas partículas poliméricas e na fase aquosa. A velocidade da reação de polimerização inicialmente sofre um decréscimo em função da diminuição da concentração do monômero. No entanto aumenta novamente no final do estágio, pois há o aumento na viscosidade das partículas do polímero, que leva a uma diminuição da velocidade de terminação. O produto

final é composto então por partículas de látex, que são esféricas por terem sido originadas pelo crescimento a partir de micelas isotrópicas.

2.1.2. Preparação dos Látexes

Foram empregados neste trabalho quatro látexes homopoliméricos de poliestireno designados pelas siglas PS-M, PS-11, PS-Lev e PS-THS, preparados seguindo procedimentos descritos na literatura.

O monômero estireno (Estireno do Brasil) foi purificado previamente por destilação em pressão reduzida e atmosfera de N₂ e armazenado em um frasco escuro no *freezer* a -15°C até a sua utilização.

O persulfato de potássio (Química Moura) foi utilizado como iniciador de polimerização nos látexes PS-M, PS-Lev e PS-THS e, no látex PS-11, a iniciação foi do tipo redox empregando-se ácido ascórbico (Carlo Erba) e peróxido de hidrogênio (Sigma).

Os surfactantes empregados foram três, sendo um deles aniônico, o laurilsulfato de sódio (Quimis) e dois não-iônicos, polioxietileno-30-nonilfenoletoxilado (Ultra) e polioxietileno-23-lauril éter (Sigma), cujos nomes comerciais são Renex 300 e Brij 35, respectivamente.

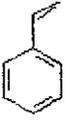
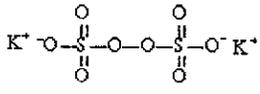
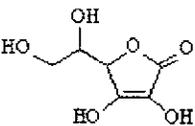
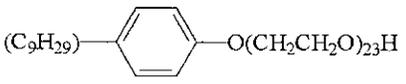
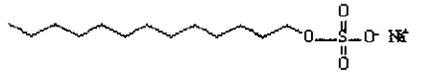
Os reagentes empregados na síntese, assim como as quantidades empregadas em cada um dos quatro látexes estão relacionados na Tabela 1 e as fórmulas desses reagentes estão apresentadas na Tabela 2.

Os ensaios de polimerização foram realizados no aparato mostrado na Figura 4, que é composto por um vaso de polimerização do tipo *kettle* de 500 mL, equipado com condensador, termômetro, agitador e tomada de gás, a qual proporciona um fluxo constante de N₂ durante as reações. A temperatura do reator foi controlada ($\pm 2^\circ\text{C}$), imergindo-o em um banho termostatizado de água.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos látexes e as respectivas quantidades empregadas.

<i>Látex</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Massa / g</i> <i>*Volume / μL</i>
PS-M	água deionizada	250
	estireno	104
	lauril sulfato de sódio (SDS)	0,5
	Brij 35	0,5
	K ₂ S ₂ O ₈	0,5
PS-THS	água deionizada	245
	estireno	5,3
	K ₂ S ₂ O ₈	0,3
PS-11	água deionizada	220
	estireno	20
	Renex 300	2,5
	ácido ascórbico	0,051
	H ₂ O ₂	100*
PS-Lev	água deionizada	190
	estireno	49,4
	Renex 300	1,1
	NaHCO ₃	0,35
	K ₂ S ₂ O ₈	0,37

Tabela 2: Fórmulas dos reagentes empregados na síntese dos látexes de poliestireno.

<i>Monômero</i>	<i>Iniciadores</i>	<i>Surfactantes</i>
 estireno	 persulfato de potássio	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$ Brij 35
	  ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio	 Renex 300
	 SDS	

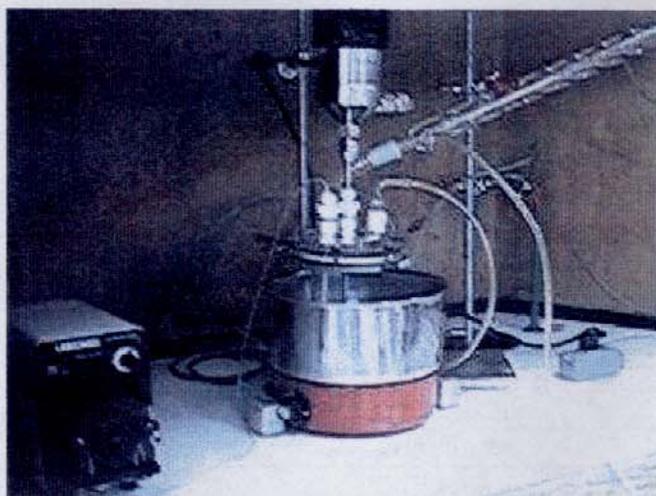


Figura 4: Foto da aparelhagem montada para a síntese dos látexes.

- PS-M

Adicionou-se 250 mL de água na qual os surfactantes Brij 35 e SDS juntamente com o iniciador $K_2S_2O_8$ estavam dissolvidos e iniciou-se o aquecimento e agitação a 270 rpm, adicionando inicialmente 10% do total do volume de estireno. Quando a temperatura atingiu 40°C, iniciou-se a adição do restante do estireno. Ao ser atingida a temperatura de 70°C, manteve-se a temperatura constante e foi aumentada a velocidade de adição de estireno. Terminada a adição do monômero, aguardou-se mais uma hora nessa temperatura para desligar o aquecimento do banho. Substituiu-se então a água quente do banho por água a temperatura ambiente e, quando a dispersão atingiu 40°C, foi interrompida a agitação, o fluxo de N_2 e também a circulação de água.[48] A duração da síntese foi de 10 horas. O rendimento foi de 48% e o teor de sólidos da dispersão foi de 15%.

Os outros látexes foram preparados no laboratório em trabalhos anteriores, usando procedimentos descritos na literatura.

- PS-11

O surfactante Renex 300 dissolvido em 190 mL de água a temperatura de 40°C. Esse conteúdo foi transferido para o frasco *kettle* e a temperatura foi aumentada para 60°C. Iniciou-se a adição lenta do monômero estireno à mistura com agitação a 200 rpm, mantendo essa agitação por aproximadamente 20 minutos. O ácido ascórbico e o peróxido de hidrogênio dissolvidos em 10 mL de água foram então adicionados ao sistema, mantendo a temperatura a 60°C por um período de 3 horas.[49] O tempo total da reação foi de 10 horas. O rendimento foi de 86% e o teor de sólidos da dispersão foi de 7,7%.

- PS-Lev

O surfactante Renex 300 e bicarbonato de sódio foram dissolvidos em 190 mL de água e então transferidos para o *kettle* e aquecido a 75°C. Neste estágio adicionou-se lentamente o monômero estireno e emulsionou-o por 20 minutos com agitação. A velocidade de agitação foi mantida constante a 350 rpm durante toda a polimerização. O iniciador, persulfato de potássio, dissolvido em 10 mL de água foi então adicionado ao sistema.[49] A polimerização foi conduzida a temperatura de 80°C por 18 horas. A síntese apresentou um rendimento de 99% com 20% de teor de sólidos na dispersão.

- PS-THS

Adicionou-se 245 mL de água no *kettle* e em seguida todo o estireno sob agitação a 350 rpm. O iniciador persulfato de potássio dissolvido em 10 mL de água foi então adicionado.[50] Manteve-se a agitação a 350 rpm e a polimerização foi conduzida a temperatura de 80°C por 12 horas. O rendimento foi de 56%, com 1,1% de teor de sólidos na dispersão.

2.1.3. Purificação dos látexes

Todos os látexes foram filtrados com uma tela de aço de 200 mesh para remover coágulos maiores. Para a remoção do excesso do surfactante, monômero não polimerizado e eletrólitos, os látexes foram dialisados contra água deionizada, por um período máximo de dois meses, usando sacos de membrana de celulose. Foi usado um volume de água superior a dez vezes o volume de látex contido no interior dos sacos de diálise, com substituição diária de água, até que a condutividade permanecesse inalterada por 48 horas. Após a purificação, as amostras foram diluídas em água deionizada até a concentração de sólidos desejada.

2.2. *Água e Vidraria*

A água deionizada usada no preparo das amostras, diluição e na diálise foi obtida de um sistema Millipore Milli-Q Plus. A vidraria depois de lavada com detergente e água, foi exposta à corrente de vapor produzido por um ebulidor de vidro contendo água destilada, para enxágüe.

As cubetas usadas nas medidas eram feitas de acrílico, exceto na presença de solventes orgânicos, quando se empregou cubetas de quartzo. Os tubos utilizados na centrifugação foram de policarbonato com capacidade para 14 mL e as ponteiras de polietileno das micropipetas foram descartadas após o seu uso.

2.3. *Espalhamento Dinâmico de Luz*

A técnica de espalhamento de luz dinâmico mede as flutuações da intensidade da luz de um feixe posicionado a uma distância fixa de um recipiente, contendo um número grande de partículas que espalham luz. Uma vez que as partículas estão se movimentando aleatoriamente no líquido, sofrendo movimento Browniano, a distância que as ondas espalhadas viajam até o detector varia em função do tempo. A luz, que é composta por ondas eletromagnéticas sofre

interferências construtiva ou destrutiva dependendo das distâncias viajadas até o detector, o que resulta em flutuações de intensidade.[51]

As flutuações de intensidade de espalhamento da luz espalhada estão relacionadas com as velocidades das partículas, ou seja, partículas menores movem-se mais rapidamente que as maiores, fornecendo flutuações de decaimento mais rápidas, sendo o inverso válido para as partículas maiores.

As medidas de intensidade da luz resolvidas no tempo são usadas para calcular uma função de auto-correlação $C(t)$, t sendo o tempo de decaimento ou o tempo transcorrido após um instante tomado como referência. À medida que t aumenta, perde-se correlação entre as intensidades da luz determinadas em momentos diferentes, e a função se aproxima do ruído de fundo, representado pela constante B , mas para tempos curtos a correlação é alta. Entre esses dois limites, a função decai exponencialmente, de uma forma mais lenta para as partículas maiores e mais rapidamente para menores. Considerando uma dispersão monodispersa de partículas rígidas globulares, a função de auto-correlação pode ser representada por:

$$C(t) = A e^{-2\Gamma t} + B \quad \text{(Equação 1)}$$

em que A é uma constante óptica determinada pelo desenho do equipamento e Γ é a função que está relacionada com as relaxações das flutuações, a qual pode ser escrita como:

$$\Gamma = Dq^2 \quad [\text{rad/s}] \quad \text{(Equação 2)}$$

sendo que D é o coeficiente de difusão das partículas e q é o vetor de onda da luz espalhada, que é dado por:

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \right) \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad \text{(Equação 3)}$$

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

Os aparelhos utilizados para medir tamanho de partículas são dotados de um programa que encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos da função de auto-correlação experimental, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ (ou um conjunto de valores $\Gamma_1, \Gamma_2...$) e ao substituir esse valor na Equação 2, encontra-se um valor para D . [52] Finalmente, substituindo D na Equação 4 encontra-se o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta(t)d} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (\text{Equação 4})$$

Na Equação 4 k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $\eta(t)$ é a viscosidade do líquido no qual a partícula está se movimentando e d é o diâmetro da partícula, que em um sistema diluído se movimenta independentemente das demais. Esse diâmetro é chamado de efetivo e representa um valor médio de diâmetro de partículas, calculado a partir da intensidade de luz espalhada. [52]

A determinação do diâmetro das partículas foi feita por espectroscopia de correlação de fótons (PCS) em um aparelho Brookhaven ZetaPlus. As determinações foram efetuadas em um ângulo fixo de 90° , empregando um laser com $\lambda=670$ nm. A concentração das amostras variou entre 0,02-0,005% e as análises foram feitas à temperatura de 25°C , usando um tempo de contagem de 2 minutos para cada uma das medidas feitas em triplicata.

2.4. Potencial Zeta

Todas as substâncias adquirem uma superfície eletricamente carregada quando colocadas em contato com um meio polar através de diversos mecanismos. [3] Essa superfície carregada influencia a distribuição dos íons vizinhos no meio polar, ou seja, íons de carga oposta (contra-

íons) são atraídos para a superfície e íons de carga oposta são repelidos (co-íons). Somando esse fato ao movimento térmico, resulta uma dupla camada elétrica formada por uma superfície carregada e um excesso de contra-íons neutralizando co-íons distribuídos de uma maneira difusa no meio polar. Stern (1924) propôs que a dupla camada elétrica seja formada por duas regiões separadas por um fronteira (plano de Stern): uma mais interna, que inclui os íons fortemente adsorvidos e uma região difusa na qual os íons estão distribuídos de acordo com a influência das forças elétricas e o movimento aleatório térmico. Os íons adsorvidos são ligados à superfície por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals suficientemente fortes para se sobreponem à agitação térmica. Os centros desses íons hidratados adsorvidos marcam o plano de Stern e os íons cujos centros se localizam além do plano de Stern constituem a parte difusa da dupla camada elétrica, como ilustrado na Figura 5.

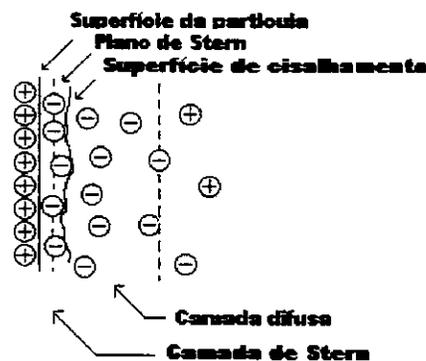


Figura 5: Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern.

O potencial muda de ψ_0 (potencial da superfície) para ψ_d (potencial de Stern), na camada de Stern, e decai de ψ_d para zero na camada difusa.

Medidas eletrocinéticas dependem do potencial na superfície de cisalhamento, que é chamado de potencial eletrocinético ou ζ (zeta). Usa-se frequentemente a eletroforese, um fenômeno eletrocinético em que se mede a velocidade de movimento de uma partícula dispersa, contendo carga elétrica e sua dupla camada elétrica sob a influência de um campo elétrico.

Desse modo, o potencial zeta pode ser considerado como sendo a diferença de potencial em um meio essencialmente uniforme, entre um ponto distante da superfície de qualquer partícula e um ponto no plano de cisalhamento, fornecendo informações valiosas, porém nem sempre quantitativas, da adsorção de íons na interface partícula-líquido. A carga elétrica em uma partícula afeta drasticamente a interação de partículas dispersas e portanto a estabilidade da dispersão, o que torna o potencial zeta uma ferramenta de grande interesse para caracterizar dispersões.

O potencial zeta de partículas dispersas é geralmente calculado a partir da mobilidade eletroforética, a mobilidade da partícula em um campo elétrico, que é a relação entre a velocidade linear da partícula e o campo. A relação entre potencial zeta e a mobilidade depende do modelo teórico escolhido. Não existe substância padrão com um determinado potencial zeta, nem nenhum método conhecido para calcular esse valor independentemente de uma medida de mobilidade, quando se usa uma técnica eletroforética.

Existem dois modelos clássicos para o cálculo do potencial zeta: o de Smoluchowski e o de Hückel.[53] O primeiro admite que uma partícula está migrando em um líquido estacionário, sob a influência de um campo elétrico uniforme, que a dupla camada elétrica na sua interface com o líquido é representada pelo modelo da camada rígida e a forma da partícula não é considerada. Esse modelo só é válido quando: i) o tamanho da dupla camada, expressa por κ^{-1} , sendo κ o parâmetro de Debye-Hückel, é pequeno em relação ao raio, a , da curvatura da

partícula, o que significa que κa deve ser grande e ii) a partícula não é condutora, a condutividade é pequena e não perturba o campo elétrico externo. Dentro dessas limitações, a equação de Smoluchowski é válida para todas as formas de partículas. Desse modo, para $\kappa a \gg 1$:

$$\mu_e = \varepsilon \zeta / \eta \quad (\text{Equação 5})$$

em que μ_e é a mobilidade eletroforética, ε é a constante dielétrica do meio da dispersão, ζ é o potencial zeta e η é a viscosidade do meio.

Hückel formulou sua equação baseada no fato de que o campo externo age na carga da partícula e causa a sua migração. No entanto, o campo elétrico força os contra-íons que estão dissolvidos a migrarem na direção oposta, resultando em um fluxo de líquido oposto ao da partícula. Desse modo, a partícula não migra em um líquido estacionário, mas em um fluxo de líquido oposto, que retarda o movimento da partícula. Esse é o caso em que a partícula é bem menor que a espessura da dupla camada elétrica (κa é pequeno) e as condutividades da partícula e do meio líquido são iguais. A equação de Hückel se aplica somente em partículas esféricas.

Ainda pela lei de Hückel, para $\kappa a \ll 1$ tem-se que:

$$\mu_e = (2\varepsilon \zeta) / (3\eta) \quad (\text{Equação 6})$$

Para a maioria das partículas coloidais de interesse dispersas em água ou em líquidos altamente polares é impossível satisfazer o limite de Hückel e também o modelo de Smoluchowski. Por exemplo, a maioria dos colóides possui tamanho variando de 100 a 1.000 nm. Portanto, em 10^{-3} KCl, κa irá variar de 10 a 100.

De modo geral, a mobilidade está relacionada com o potencial zeta através da seguinte equação:

$$\mu_e = (2\varepsilon \zeta) / (3\eta) f(\kappa a) \quad (\text{Equação 7})$$

em que $f(\kappa a)$ é um fator de correção, que depende da força iônica do meio e do tamanho das partículas.[54]

O fator de correção é introduzido quando a atmosfera iônica que rodeia as partículas causando 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 de 10^{-3} M de um eletrólito 1:1, tem-se que,

$$f(\kappa a) = 3/2 - 4,5/(\kappa a) + 37,5/(\kappa a)^2 - 330/(\kappa a)^3 \quad (\text{Equação 8})$$

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

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

$$\kappa = 0,328 \times 10^{10} \left(\frac{cz^2}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \right)^{4/2} m^{-1} \quad (\text{Equação 9})$$

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

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

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

O potencial zeta foi medido no mesmo aparelho usado para a determinação do diâmetro da partícula (Brookhaven Zeta Plus), usando eletrodos de paládio. As amostras eram diluídas em

solução de KCl (Merck) de 10^{-3} mol.L⁻¹ para ajustar a condutância elétrica de dispersões dos látexes.

2.5. *Cromatografia de Permeação em Gel*

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma forma de cromatografia líquida na qual as moléculas são separadas de acordo com seu tamanho ou mais corretamente, seu volume hidrodinâmico em solução. O procedimento envolve injeção de uma solução diluída de polímero em um fluido contínuo de solvente, passando através de uma coluna de partículas microporosas de gel empacotadas. A separação das moléculas ocorre por penetração preferencial de moléculas de diferentes tamanhos através dos poros. Moléculas pequenas são capazes de penetrar mais facilmente por poros em relação a moléculas de tamanhos maiores, desse modo, sua velocidade de passagem através da coluna é menor.[55]

Durante o processo de síntese, há uma distribuição de tamanhos de cadeias, o que torna impossível caracterizar um polímero por um simples peso molecular, por isso se diz que o material é polidisperso, e que, portanto, a massa da molécula do polímero só pode ser descrita através de uma distribuição de massa molar (MMD-molecular mass distribution). Em casos como o do poliestireno, a interpretação desses dados é facilitada, pois se trata de um homopolímero linear, em que somente um tipo de unidade repetitiva está presente e as unidades do monômero são ligadas entre si, para formar cadeias lineares.[56]

Os dois principais valores para caracterizar sistemas polidispersos são a massa molar média numérica (\overline{M}_n) e a média ponderada (\overline{M}_w). Suponha que uma dispersão é classificada em uma série de categorias na qual existam n_i partículas de massa molecular M_i . Assim, a massa molecular média numérica pode ser escrita como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i M_i \quad (\text{Equação 10})$$

Outra alternativa para definir a média é a contribuição de cada massa na média, chamada de peso (w). Isso resulta na massa molecular média ponderal:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (\text{Equação 11})$$

Para qualquer polímero é facilmente mostrado que $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ e a razão $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ fornece uma medida simples da extensão da MMD, que é chamada de polidispersão, e tem valor igual a 1 para polímeros monodispersos.[56]

As curvas de distribuição de massa molar dos polímeros foram obtidas através de cromatografia de permeação em gel, usando um sistema modular Waters: bomba HPLC Waters 510, detector de índice de refração diferencial Waters 410, colunas lineares American Polymer Standards e tetraidrofurano (Tedia) como fase móvel, com vazão de 1 mL.min⁻¹. A temperatura da coluna e do detector foi fixada em 40°C. As amostras analisadas foram dissolvidas em THF, com concentração de 1 mg.mL⁻¹, e a solução foi filtrada através de membranas de acetato de celulose (Millipore), com diâmetro médio de poro de 0,5 µm. A curva de calibração utilizada no cálculo das massas molares médias foi obtida usando padrões de poliestireno monodispersos (Tosoh Corporation). Os valores de massa molar numérica média, massa molar ponderal média e polidispersão foram calculados a partir de distribuição de massa molar usando o software Millennium Chromatography Manager V 2.15 (Waters Corporation).

2.6. Espectroscopia de Infravermelho

Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas existe em seu estado vibracional fundamental com as frequências de vibração características de grupos funcionais existentes nas moléculas. Elas são sensíveis ao ambiente em que está a molécula, às configurações das cadeias e à sua estrutura. Por isso, a espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito usada para análise de polímeros e para fornecer detalhes da sua estrutura.[57]

Do látex seco em estufa a 50°C e mantido em dessecador até a análise, preparou-se pastilha de KBr como suporte para análise no espectrofotômetro Bomem MB Series 102, na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

2.7. Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma das técnicas mais populares para se medir a temperatura de transição vítrea de polímeros. O instrumento contém recipientes metálicos, um contendo a amostra polimérica e outro uma substância de controle, que são aquecidos com aquecedores elétricos individuais. A temperatura de cada recipiente é monitorada por um sensor térmico. Se a amostra repentinamente absorve calor durante uma transição, essa mudança será detectada pelo sensor, que iniciará um fluxo de corrente para compensar essa perda.[58]

DSC é uma técnica amplamente usada para determinação de temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão ou temperatura de cristalização de polímeros e é um instrumento que também pode ser empregado para determinar tempo de relaxação de polímeros,[59] propor mecanismos de cristalização e se tratando de dispersões, para examinar superfície de látex, como o trabalho de Kurita e colaboradores para investigar água adsorvida.[60]

Os látexes foram secos a 50°C em estufa até se observar que se encontravam na forma de um pó fino. O látex seco foi então armazenado em dessecador até sua análise. Cerca de 5 a 7 mg de cada amostra foram submetidas a aquecimento e resfriamento à taxa de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de N₂ no analisador térmico TA 2000 (TA instruments). As temperaturas de transição vítrea dos polímeros foram determinadas tomando-se o valor da temperatura correspondente ao ponto situado na meia altura entre duas linhas tangentes traçadas sobre as linhas de base antes e após a transição. Esse procedimento foi realizado usando o software do aparelho TA 2000 General Analysis Utility Program (TA Instruments).

2.8. Exposição do Látex a Vapores de Solventes

Para verificar o efeito da exposição aos solventes, alíquotas de látex de (~2 mL) e de solvente (~4 mL) foram colocadas separadamente em pequenos béqueres de vidro (capacidade máxima de 5 mL), que foram deixados abertos dentro de um frasco de vidro vedado (volume de 250 mL), com a amostra de látex em contato com uma atmosfera saturada de vapor de solvente, como mostrado na Figura 6. Quando se tratava de amostras para microscopias eram depositadas gotas sobre um substrato, deixando-a secar nessa atmosfera. A quantidade de látex nesse caso e o seu teor de sólidos variou de acordo com a análise para a qual a amostra seria submetida. O volume de solvente era completado quando o tempo de exposição superava 2 dias. A temperatura da sala foi mantida a 23±2°C.

2.9. Registro de Imagens

As imagens dos tubos centrifugados, do processo de formação de filmes e dos próprios filmes foram registradas com duas câmeras CCD: Sony SSC-C350 e Hitachi KP C550, acopladas

em um microscópio Edmund a lentes Computar TEC-M55, 55 mm, F 2.8. As imagens foram gravadas em fitas VHS e digitalizadas através do software AverTV (AverMedia).

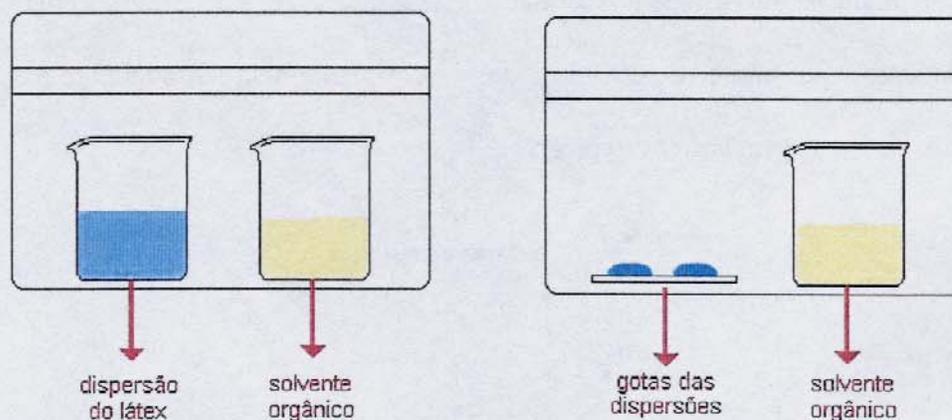


Figura 6: Representação esquemática da exposição dos látex a vapores de solventes. À direita, a secagem de gotas para a análise por microscopia e à esquerda a exposição de uma quantidade maior da dispersão (aproximadamente 2 mL) contida em um béquer de 5 mL. Nos dois casos existe um segundo béquer contendo o solvente orgânico (cerca de 4 mL).

2.10. Centrifugação em Gradiente de Densidade

Os gradientes de densidade podem ser preparados a partir de soluções de materiais que são mais ou menos densos que a água. Em gradientes aquosos, as propriedades dos solutos devem ser: alta solubilidade em água, densidade alta, baixa viscosidade, inércia química e transparência.[61] Os mais empregados são sacarose, Ficoll (polímero de sacarose), sorbitol e cloreto de cézio.[62]

Um gradiente linear de densidade é gerado a partir de dois cilindros iguais, contendo uma solução inicial e uma solução final. Os dois cilindros se comunicam através de sua base e o compartimento contendo a solução final é agitado constantemente. À medida que a solução final é puxada para haver a mistura, a solução final é conduzida até o tubo de ensaio em que será

construído o gradiente como ilustrado na Figura 7. A dispersão ou solução do polímero é adicionada no topo do gradiente formado e centrifugado a altas velocidades para o estudo da sedimentação do material no gradiente formado. Esse gradiente não é naturalmente estável, tendendo a desaparecer por efeitos de difusão, porém é suficientemente estável para a experiência de duração de várias horas sem sofrer alteração.

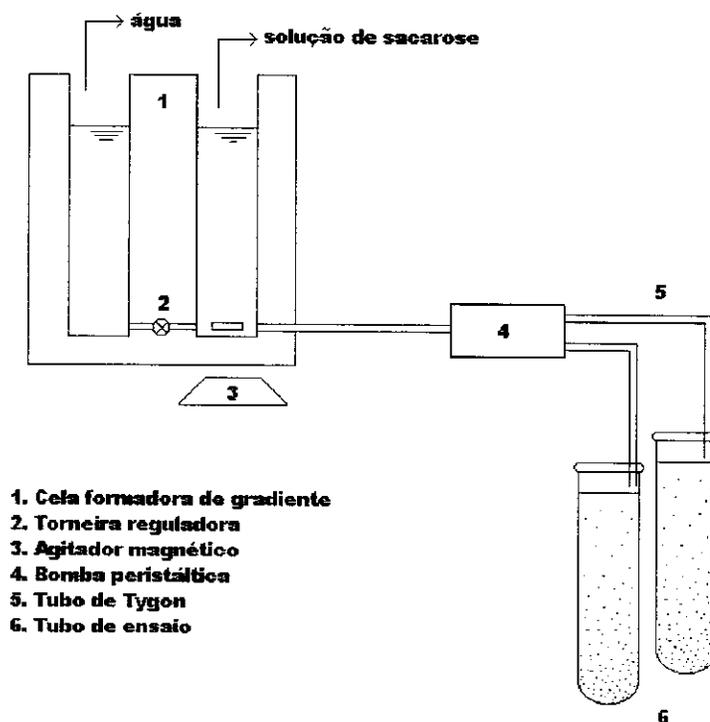


Figura 7: Representação do formador de gradiente linear de densidade empregado neste trabalho, no qual se empregou na formação do gradiente água e solução de sacarose.

Existem dois tipos de informações fornecidas pela técnica: densidade do material, obtida quando o componente macromolecular atinge o equilíbrio de sedimentação e também a velocidade com que ele sedimenta nesse meio.

A migração da partícula nesse meio ocorre em uma velocidade progressivamente menor até atingir um nível no gradiente em que as densidades das partículas e do meio são iguais. Esse

ponto é chamado de equilíbrio isopícnico ou densidade de equilíbrio. No entanto, a alta concentração dos componentes do gradiente possivelmente afetará a densidade da partícula em função das mudanças na hidratação, ou seja, saída de água em função da pressão osmótica do meio.

Além da densidade do material, a técnica fornece um espectro da mistura, permitindo detectar componentes com diferentes densidades, além de permitir a monitoração da sedimentação, através da monitoração da distância percorrida pelo material em diferentes tempos de centrifugação.

Gradientes lineares de densidade, abrangendo a faixa de densidade de 0,997 a 1,071 g.cm⁻³ foram preparados misturando solução aquosa de sacarose (Nuclear) 20% (m/m), e água deionizada em um formador de gradiente linear conectado a uma bomba peristáltica. O gradiente era conduzido por um tubo de PVC transparente (Tygon) cuja saída tocava as paredes do tubo de ensaio para que assim o líquido escoasse lentamente, com o mínimo possível de perturbação do gradiente em formação. A escolha da sacarose para o preparo do gradiente é devido à sua alta solubilidade em água e baixa viscosidade de suas soluções aquosas e, principalmente por abranger a faixa de gradiente desejada para a análise do poliestireno.

0,1 mL da dispersão do látex (teor de sólidos de 2%) foi aplicado no topo do gradiente e em seguida levou-se o tubo à centrífuga Sorvall RC 26 Plus com o rotor SA 300, de ângulo fixo, a uma velocidade de 19 krpm, estabilizada a 25°C. Os tempos de centrifugação variaram de 5 minutos até 3 horas e ao término de cada centrifugação, gravava-se a imagem do tubo para que posteriormente o perfil da zona de sedimentação fosse traçado utilizando o software Image-Pro Plus.

Medidas de índice de refração do gradiente formado foram feitas empregando o refratômetro da Bausch & Lomb, cuja temperatura foi estabilizada empregando um banho termostático a 25°C.

2.11. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Perda de Energia

Microscópios eletrônicos de transmissão convencionais são análogos a microscópios ópticos de transmissão, porém ao contrário destes, a amostra não é iluminada por um feixe de luz, mas por um feixe de elétrons, o que requer uma operação no vácuo para não ocorrer espalhamento dos elétrons e extinção do feixe. Quando o feixe atinge a amostra, ocorrem vários processos de interação entre os elétrons e a matéria, como ilustrado na Figura 8. São esses processos, caracterizados pelo espalhamento elástico e inelástico, que constituem a essência do mecanismo de formação de contraste na imagem: regiões mais escuras na imagem de campo claro são regiões de maior espalhamento ou de espalhamento em ângulos grandes (em função de sua espessura ou de sua maior densidade).[63]

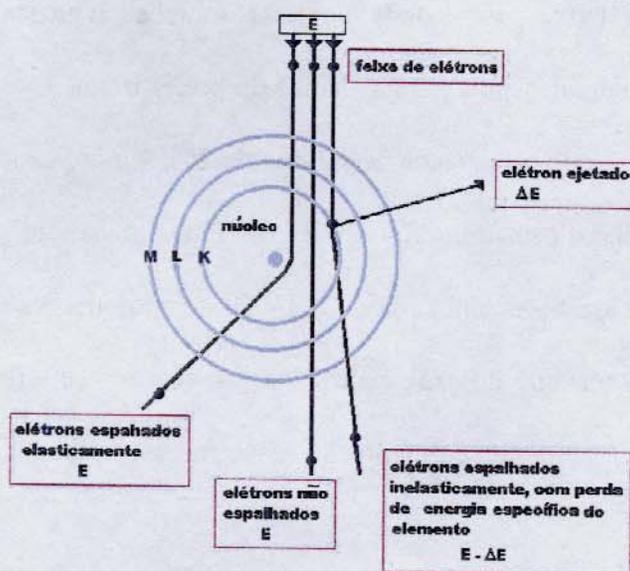


Figura 8: Representação do comportamento feixe de elétrons quando incide na amostra.

Atualmente, a investigação de materiais por TEM tem-se mostrado vantajosa não só por sua alta resolução na investigação de morfologia e estrutura de nanomateriais, mas também na obtenção de informações nanoanalíticas das amostras, que permitem detectar elementos leves com alta resolução espacial, através de perdas de energias características desses elementos.

Também é possível obter imagens por espectroscopia de perda de energia (ESI) para obter distribuição dos elementos na amostra usando o microscópio eletrônico de transmissão, equipado com um espectrômetro ou filtro de energia na sua coluna. Quando o feixe de elétrons passa pela amostra, há interação com elétrons de diferentes elementos, resultando em perdas de energias características ΔE . Um sistema de prisma-espelho magnético faz com que elétrons de diferentes energias sofram deflexão em diferentes ângulos, proporcionando a seleção de elétrons de energia bem definida como representado na Figura 9. Se elétrons que sofreram colisões elásticas são selecionados ($\Delta E = 0$ eV) uma imagem de transmissão (campo claro) com aberração cromática reduzida é obtida. Quando se empregam elétrons espalhados inelasticamente, obtêm-se as imagens de ESI, cujo contraste é dependente da concentração local de um determinado elemento. Nestas imagens, as áreas mais claras correspondem a domínios ricos no elemento, escolhido através da seleção de ΔE . [64]

O equipamento utilizado para a obtenção de imagens foi o microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM-902, equipado com um espectrômetro de filtro de energia Henry-Ottensmeyer na coluna.

Obtiveram-se imagens espectroscópicas correspondendo a carbono, oxigênio, enxofre, cloro, sódio e nitrogênio, usando elétrons monocromáticos referente a esses elementos com uma energia selecionada usando uma fenda de 15 eV. As imagens espectroscópicas foram obtidas com uma fenda selecionada a energia de 284 eV para o C, 532 eV para o O, 165 eV para o S, 1073 eV

para o Na , 196 eV para o Cl e 389 eV para o N . [65] As imagens foram obtidas por uma câmera Proscan High-Speed CCD e digitalizadas (1024x1015 pixel, 8 bits) pelo programa AnalySis 3.0 rodando em um microcomputador IBM.

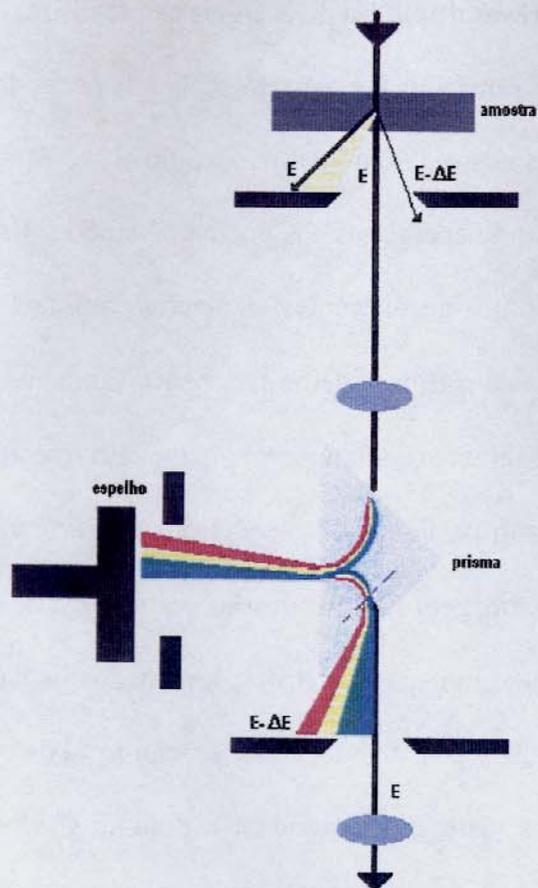


Figura 9: Representação da interação do feixe de elétrons que incide inicialmente na amostra e em seguida com o prisma eletromagnético do microscópio.

As amostras foram preparadas depositando uma gota da dispersão (0,01% m/m) em um filme de carbono suportado por uma grade de 300 mesh (Ted Pella). A tela contendo apenas carbono foi preparada evaporando-o sobre a mica (no metalizador) em seguida essa camada foi removida com água. A grade foi colocada sobre o filme suspenso em água e esse conjunto foi

recolhido através de um papel de filtro. As telas, antes de serem usadas como suporte das amostras eram analisadas no microscópio para garantir que o filme de carbono não estava muito espesso, o que prejudicaria a obtenção da imagem.

2.12. Microscopia de Força Atômica e de Potencial Elétrico

Microscópios de varredura por sonda são uma família de instrumentos usados no estudo das propriedades da superfície de materiais de dimensões atômicas até a escala micrométrica. No microscópio de força atômica (AFM), uma ponteira fina e rígida varre a superfície da amostra no plano x-y, paralela à superfície, adquirindo ponto a ponto a componente topográfica z. A amostra se move verticalmente (no eixo z), usando um varredor piezoelétrico (pzt), para manter constante a deflexão do suporte da ponteira e, portanto, a força de interação entre a sonda e superfície. Variações na topografia provocam variações na deflexão da ponteira em função da combinação de forças atrativas e repulsivas entre a ponteira e o substrato. Um feixe de laser incidindo sobre a armação que suporta a ponteira monitora esse movimento, através de sua reflexão para um fotodetector de quatro quadrantes, cuja resposta é processada por um computador gerando um mapa da topografia da amostra.[66]

Os dois principais modos de análise são: 1) o modo de contato e 2) o modo de não-contato. No modo de contato, a ponteira toca a superfície da amostra e as forças interatômicas entre a ponteira e a amostra são repulsivas. No regime de não-contato, a ponteira é mantida a uma distância de dezenas de nanômetros da superfície da amostra e as forças interatômicas entre a ponteira e a amostra são atrativas (resultado de interações de van der Waals). Existe também um terceiro modo de varredura chamado de contato intermitente em que o suporte da ponteira vibra, de modo similar ao modo de não-contato, fazendo com que a ponteira toque a amostra periodicamente.

Avanços nesses tipos de microscópios permitiram a obtenção de mapas elétricos em sólidos isolantes através de pequenas mudanças na sua estrutura nesse equipamento, como mostra a Figura 10. Um exemplo é a microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) que permite distinguir materiais com diferentes potenciais de superfície, localiza partículas carregadas na superfície e cargas em materiais dielétricos.[67,68] Isso é feito aplicando em cada ponto da imagem uma voltagem adicional entre a ponteira e a amostra até que o campo elétrico entre elas se anule, zerando a força eletrostática. Essa voltagem corresponde ao potencial de superfície. Emprega-se o método de não-contato varrendo a amostra com ponteiros de silício recobertas com material condutor, geralmente platina. Um sinal AC é alimentado 10 kHz acima da frequência de um oscilador AFM normal, que combina com a frequência natural de oscilação mecânica do sistema suporte da ponteira (40-70 kHz). Durante uma medida, a oscilação mecânica é rastreada por um fotodetector de quatro quadrantes e analisada por dois circuitos de realimentação. O primeiro circuito é usado na forma convencional de controle da distância entre a ponteira e a superfície da amostra, enquanto varre a amostra em uma amplitude de oscilação constante. O segundo circuito é usado para minimizar o campo elétrico entre a ponteira e a amostra: o segundo amplificador mede a componente da vibração mecânica da ponteira na frequência AC enquanto varre, aplica um potencial DC a ponteira, o necessário e suficiente para cancelar o deslocamento de fase da oscilação mecânica na frequência AC. A imagem é construída usando a voltagem DC alimentada à ponteira, em cada pixel. Portanto, ela é um mapa dos potenciais elétricos na área varrida. Essa técnica é semelhante à técnica do eletrodo oscilante para o estudo de monocamadas: ambas utilizam um eletrodo oscilante separado da amostra pelo ar e permitem obter uma distribuição das cargas em um dado material.

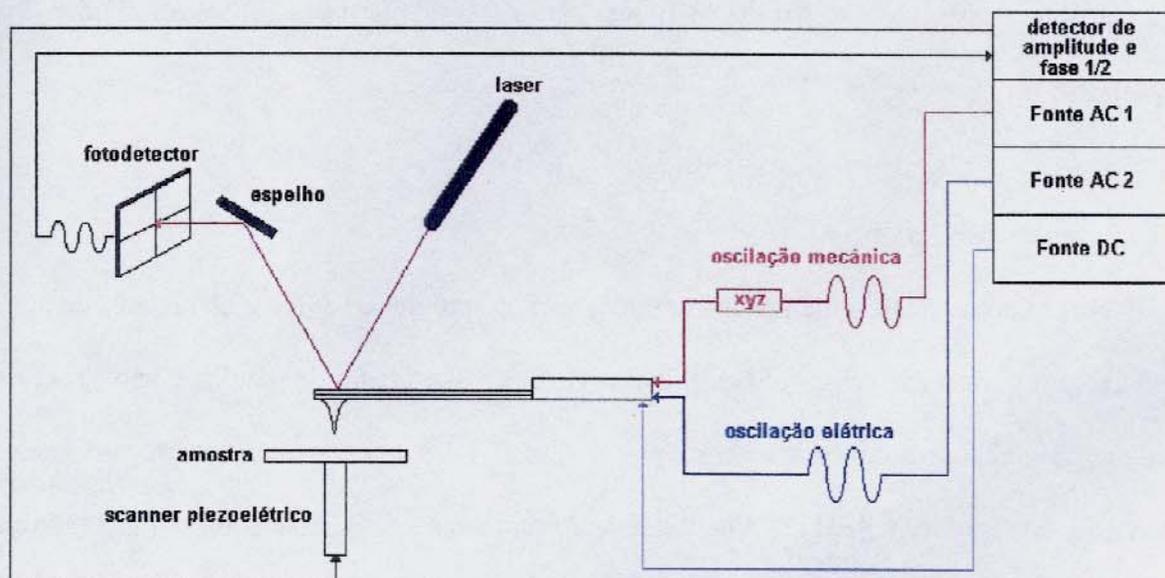


Figura 10: Diagrama esquemático do microscópio de força atômica para aquisição de imagem de topografia e mapas de potencial elétrico.

A microscopia de força atômica e de potencial elétrico foi realizada empregando-se um microscópio Topometrix Discoverer, usando sondas de silício recobertas com platina. Mudanças na topografia e de potencial elétrico foram detectadas a uma resolução de 300x300 pixels e a uma velocidade de 2 micrometros/seg.

O processamento do sinal e o tratamento das imagens foram feitos por um microcomputador usando o programa de tratamento de imagens da Topometrix.

A dispersão do látex (teor de sólidos de 2%) foi depositada em mica previamente clivada e colada com fita adesiva dupla-face sobre o porta-amostras apropriado para a análise. No caso das amostras que foram expostas a solventes orgânicos, eram depositadas sobre mica e deixadas que secassem em atmosfera saturada de solvente. Depois de 12 horas foram retiradas, deixadas secar do solvente orgânico para que então fossem coladas ao porta-amostras. O tempo mínimo

para a análise desse material foi de 48 horas, para garantir que todo solvente orgânico tivesse evaporado.

2.13. Coramento do Látex

Foram preparadas soluções dos corantes azul de metileno (Synth), alaranjado de acridina (Sigma), azul vitória (Merck), verde brilhante (Quimis), alaranjado de metila (Carlo Erba) e azul brilhante (Sigma) com concentração de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Os látexes empregados no coramento foram o PS-M, PS-Lev e PS-THS e para o cálculo da relação de massas entre corante e polímero foram levados em conta os teores de sólidos de cada um dos látexes. Sendo assim, a incorporação do corante, ao poliestireno foi realizada através das seguintes etapas: i) adição à dispersão de solução aquosa do corante empregando micropipeta de 0,01 e 0,1 mL; ii) homogeneização por agitação mecânica, feita manualmente empregando espátula; iii) secagem da dispersão recém-corada em estufa, a temperaturas de aproximadamente 50°C , até observar que o material encontra-se na forma de um pó fino colorido (o tempo de secagem variou de acordo o teor de sólidos do látex empregado) e iv) exposição desse pó a atmosfera saturada em um solvente orgânico que seja um bom solvente para o poliestireno, até formar um filme contínuo, usando como formas placas de Petri e placas de toque, ambas de vidro.

2.14. Espectroscopia na Região do Visível

UV-visível é uma técnica analítica comum, apesar de não ser capaz por si só de identificar o composto desconhecido, requerendo assim outras informações provenientes de outras técnicas.[58] Tem a vantagem de usar amostras pequenas, e a moderna instrumentação permite análise muito rápida e com boa precisão, mesmo de traços, o que permite que seja adaptada para análise em fluxo.

Além de fornecer informações sobre o polímero, a técnica tem seu valor no estudo de aditivos em polímeros, pois pode fornecer informações sobre a concentração, a forma como interage com material ou a solução e até a sua identificação, mesmo que presente em baixas concentrações.[69]

Espectros de filmes ou de soluções foram obtidos no espectrofotômetro Ultrospect 1000 (Pharmacia), equipado com lâmpada de tungstênio, monocromador de 1200 linhas/mm, detector de fotodiodo de silício. O tratamento dos dados foi feito com o software Swift 1000 (Pharmacia) varrendo comprimentos de onda de 400 a 700 nm.

As amostras analisadas compreendiam desde i) filmes preparados a partir dos látexes, os quais eram inseridos diretamente no feixe de luz; ii) soluções desses filmes dissolvidos em solventes orgânicos, ou mesmo solução dos corantes em água.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos Látexes

3.1.1. Tamanho de Partícula e Potencial Zeta

Os diâmetros das partículas foram determinados por espalhamento de luz dinâmico e por microscopia eletrônica de transmissão. Neste último caso utilizou-se como base imagens de TEM representativas dos materiais, como as apresentadas na Figura 11. A contagem dos diâmetros neste último caso foi feita empregando o software Image Pro-Plus que forneceu a média e desvio padrão da população de partículas.

Dos quatro látexes empregados, os que possuem diâmetro maior são os látexes PS-Lev e PS-THS, que foram preparados e caracterizados em trabalhos anteriores.[70] Os outros dois látexes, PS-M e PS-11, possuem o diâmetro de suas partículas em torno de 100 nm. Nesses dois últimos látexes, é observado um distanciamento maior entre as medidas de DLS e TEM, como mostra a Tabela 3.

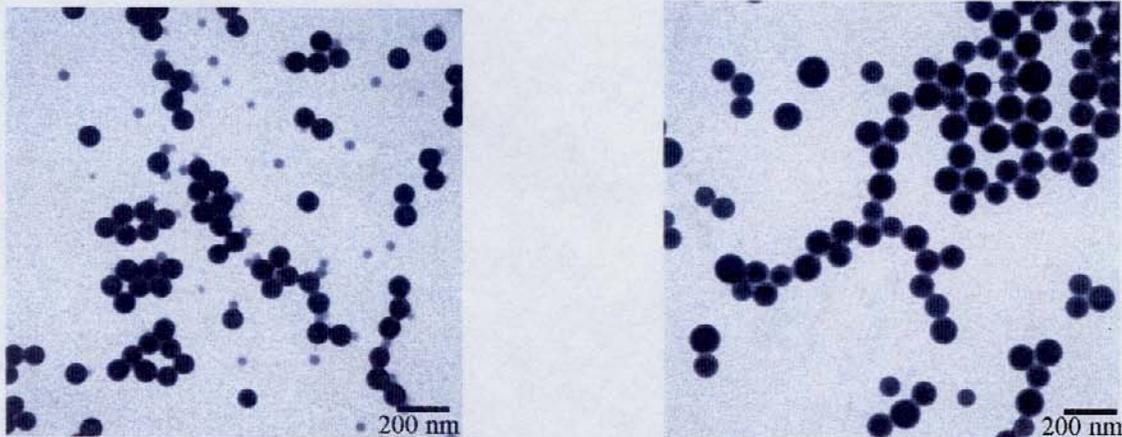


Figura 11: Micrografias de TEM dos látexes PS-11 (esquerda) e PS-M (direita), tais como as que foram empregadas para determinação do diâmetro das partículas dos látexes.

Os diâmetros desses dois látexes, determinados por microscopia eletrônica de transmissão, são menores que os diâmetros efetivos determinados por DLS. O látex PS-M apresenta um valor de diâmetro 10% menor e o PS-11 de 20% menor que os valores medidos por PCS. No entanto, o desvio padrão dos diâmetros por TEM do PS-11 também é muito alto e, se observarmos as imagens, verifica-se que existem duas populações distintas: uma com cerca de 100 nm e outra com metade desse diâmetro.

Tabela 3: Diâmetro das partículas, determinados por DLS e TEM, e valores de potencial zeta das partículas dos látexes PS-M, PS-11, PS-Lev e PS-THS.

<i>Látex</i>	<i>Diâmetro Efetivo determinado por DLS / nm</i>	<i>Diâmetro Médio determinado por TEM / nm</i>	<i>Potencial Zeta / mV</i>
PS-11	97 ± 1	73 ± 31	-19 ± 3
PS-M	124 ± 1	100 ± 9	-41 ± 9
PS-Lev	323 ± 7	-	-50 ± 1
PS-THS	240 ± 1	253 ± 6	-43 ± 2

Partículas de látex de poliestireno são geralmente empregadas como padrões de tamanho para a calibração de microscópios, por se tratar de material constituído apenas por poliestireno que possui alta Tg, que e pode suportar feixes de elétrons intensos, até cerca de 10^4 C.m^{-2} , a temperatura 127 K, por isso, descarta-se a possibilidade de seu diâmetro estar sendo alterado pela coalescência da partícula.[71-73]

Os diâmetros obtidos por DLS, maiores que os obtidos por TEM, podem ser resultado da retenção de água em um dos primeiros estágios da polimerização, levando a um intumescimento

da partícula. Isso é favorecido pela presença dos grupos sulfatos que, em função de sua alta polaridade e da carga iônica, tendem a reter água no interior das partículas, intumescendo-as.[74,75] Essa água adsorvida é desorvida sob vácuo e principalmente sob ação do feixe de elétrons, causando uma contração das partículas.

Os dados fornecidos por DLS e por TEM mostram que o látex PS-M é menos polidisperso que o PS-11. No látex PS-M essas variações são pequenas, de apenas 10-15% no diâmetro efetivo determinado por TEM, o que é freqüente quando se emprega polimerização em emulsão.[76] No PS-11 a dispersão é maior, podendo-se encontrar partículas com apenas 20 nm e até 400 nm se separarmos frações por centrifugação e medirmos o diâmetro delas. Na literatura, um dos principais motivos relacionados à polidispersão alta é o período de nucleação durante a polimerização em emulsão. Geralmente procura-se reduzir o período de nucleação e aumentar o de crescimento das cadeias, o que irá gerar uma polidispersidade menor.[46,77]

Trabalhos de Ottewill e Satgurunathan que investigaram a polimerização em emulsão de estireno usando surfactantes não-iônicos, como é o caso do PS-11, encontraram uma polidispersidade maior, cerca de 15,5%, do que nos látexes que empregam surfactantes aniônicos.[49,78] Outros autores estudando látex também estabilizados estericamente verificaram que uma distribuição de tamanho pode chegar a ser muito mais ampla, assim como a obtida para o PS-11.[79,80]

O potencial zeta do látex PS-M é negativo, o que está de acordo com os surfactantes e iniciadores usados na síntese. O iniciador $K_2S_2O_8$ deixa as cadeias com grupos sulfatos terminais além da adsorção do surfactante aniônico SDS e contra-íons que se acumulam na interface partícula-líquido e que resistiram à diálise, tendo em vista que nem sempre se remove todo o emulsificante mesmo após tempos longos de diálise.[81,82] O PS-11 possui um potencial um pouco menor, pois ao contrário do outro látex, não possui grupos carregados no final de sua

cadeia, mas sim o grupo hidroxila. Titulações condutimétricas empregando um látex preparado por Ottewill e Satgurunathan, seguindo o mesmo procedimento porém substituindo o surfactante, que neste caso foi o Levelan, mostraram que não existe carga titulável nas partículas.[83] Isso torna o látex mais resistente frente a eletrólitos, quando comparado com os látexes preparados usando surfactantes iônicos. Desse modo, atribui-se o potencial zeta negativo desse látex à presença de ions presentes no meio de reação e que estão adsorvidos na superfície do látex, como por exemplo, o OH da água.[3]

3.1.2. Distribuição das Massas Molares

A massa molar média numérica (\bar{M}_n), massa molar média ponderal (\bar{M}_w) e a polidispersão (P) dos polímeros que constituem os látexes PS-M e PS-11 foram determinadas por GPC e estão apresentadas na Tabela 4. Os valores obtidos de massa molar ponderal estão na faixa esperada para os látexes preparados por polimerização em emulsão, entre 10^5 e 10^6 g.mol⁻¹, relatados em literatura.[84]

Tabela 4: Massa molar numérica média, massa molar ponderal média e polidispersão dos látexes PS-M e PS-11.

<i>Látex</i>	$\bar{M}_n / \text{kg.mol}^{-1}$	$\bar{M}_w / \text{kg.mol}^{-1}$	<i>Polidispersão</i>
PS-M	94	382	4,0
PS-11	77	260	3,4
PS-Lev	47	205	4,4
PS-THS	15	62	4,1

Exceto o PS-THS, as massas moleculares dos látexes não são muito distintas, o que é uma grande vantagem quando se deseja compará-los no processo de formação de filmes induzida por solventes.

Todos os látexes possuem uma polidispersão alta, o que pode ser entendido lembrando a natureza estocástica do processo de polimerização radicalar em emulsão, com suas etapas de iniciação, transferência de monômeros, propagação e terminação.[85,86]

Muitos autores destacam a importância da terminação, quando a terminação bimolecular é predominante. Nessa fase do processo de polimerização em emulsão há um aumento na viscosidade no local em que ocorre a polimerização, fazendo assim com que radicais poliméricos de tamanhos variados reajam entre si.[87]

3.1.3. *Espectros de Infravermelho*

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos látexes PS-M e PS-11 secos estão apresentados na Figura 12. A maioria dos sinais é característico de poliestireno, como as absorções em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 760\text{ cm}^{-1}$, característica de deformação angular fora do plano das ligações C-C e C-H do anel aromático pertencente à unidade monomérica de estireno. As atribuições das demais absorções mais intensas estão relacionadas na Tabela 5, como as correspondentes aos estiramentos ($\nu_{as}\text{-CH}_2$) em 2923 cm^{-1} e ($\nu_s\text{-CH}_2$) em 2851 cm^{-1} . As absorções fracas entre 2000 e 1667 cm^{-1} representam o grupo fenila mono substituído da unidade de estireno no polímero.[88-90]

As absorções na região de 500 a 600 cm^{-1} são dependentes da conformação esquelética na vizinhança dos grupos fenila, por isso, a intensidade relativa de cada banda é usada como uma medida da quantidade total da conformação que está presente.[91]

Não é possível verificar a absorção dos grupos sulfato, provenientes do iniciador e do surfactante, no espectro do PS-M. As absorções características ocorrem geralmente em 1200, 1230 e 1300 cm^{-1} , mas geralmente são muito pouco intensas quando se trata de látex, pois a quantidade desse grupo é muito pequena em relação ao poliestireno, fazendo com que esses picos estejam sendo mascarados por picos mais intensos referentes ao polímero.[92]

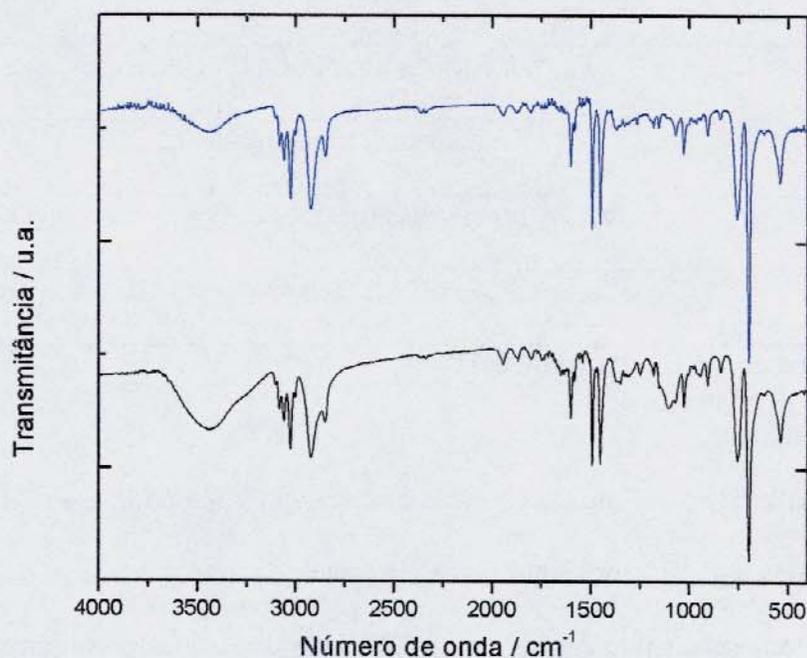


Figura 12: Espectros de infravermelho dos látexes PS-M (em azul) e PS-11 (em preto).

No espectro do PS-11, além das absorções da cadeia de poliestireno, é observada uma absorção em $\sim 1075 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento ($\nu \text{ C-O}$). Essa banda costuma ser bastante intensa em álcoois primários, porém no espectro encontra-se pouco intensa em função da pequena quantidade de hidroxilas ligadas à cadeia de poliestireno.

Tabela 5: Atribuições às absorções nos espectros de infravermelho dos látexes PS-M e PS-11 apresentados na Figura 12.

<i>Número de onda / cm⁻¹</i>	<i>Atribuições</i>
3600	Estiramento da ligação O-H
3060, 3025	Estiramento da ligação C-H do carbono aromático
2923, 2851	Estiramento ligação C-H
1601, 1492, 1450	Estiramento da ligação C=C do anel aromático
1075-1000	Estiramento da ligação C-O *
756, 920, 960	Deformação angular das ligações C-C e C-H do anel aromático
700	Deformação do anel aromático para fora do plano

* Absorção encontrada apenas no espectro do PS-11.

Nos dois espectros são encontradas bandas a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas à água adsorvida nas partículas e que não foi totalmente eliminada durante a secagem dos látexes. Essa banda é mais intensa no espectro do PS-11, o que poderia estar associada às hidroxilas ligadas às cadeias poliméricas desse látex e que se ligam fortemente nas moléculas de água. No entanto, a interpretação desses dados pode estar sendo prejudicada pela absorção de água pelo sal de KBr que foi usado na preparação das pastilhas.

3.1.4. Temperatura de Transição Vitrea

Os látexes PS-M e PS-11 secos foram submetidos à análise por calorimetria diferencial de varredura na faixa de temperatura de 25 a 250°C. Serão apresentadas curvas referentes ao primeiro e segundo aquecimentos. Os valores de Tg dos polímeros que constituem os látexes foram obtidos na curva referente ao segundo aquecimento, tomando-se o valor da temperatura

correspondente ao ponto situado à meia altura entre duas linhas tangentes traçadas sobre as linhas de base, antes e depois da transição.

Os resultados obtidos a partir da Figura 13 e 14 com o látex PS-M e PS-11 fornecem valores de T_g de 97°C e 86°C , respectivamente. Esses valores são menores que o valor encontrado em literatura para o polímero, que é de 100°C . [93]

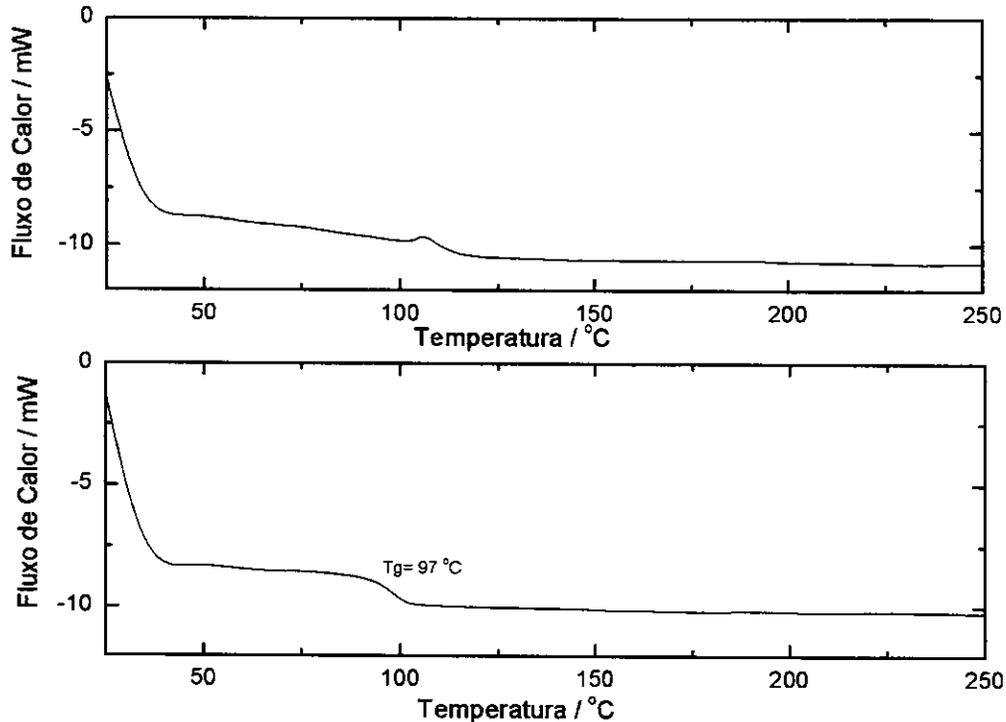


Figura 13: Curvas de DSC do látex PS-M seco, obtidas no primeiro aquecimento (acima) e no segundo aquecimento (abaixo).

Observa-se nas curvas referentes ao primeiro aquecimento dos dois látexes secos a presença de um pequeno pico exotérmico em uma temperatura um pouco inferior à faixa correspondendo à T_g esperada para esse polímero. Esse comportamento já foi descrito na literatura por Mahr e colaboradores que, trabalhando com microesferas de poliestireno, a atribuíram-no à união das partículas sob ação da tensão superficial, que se torna cineticamente

permitida em temperaturas próximas da T_g . Trata-se assim de um resultado da liberação de energia como resultado da diminuição da área superficial produzindo assim um pequeno pico exotérmico.[94]

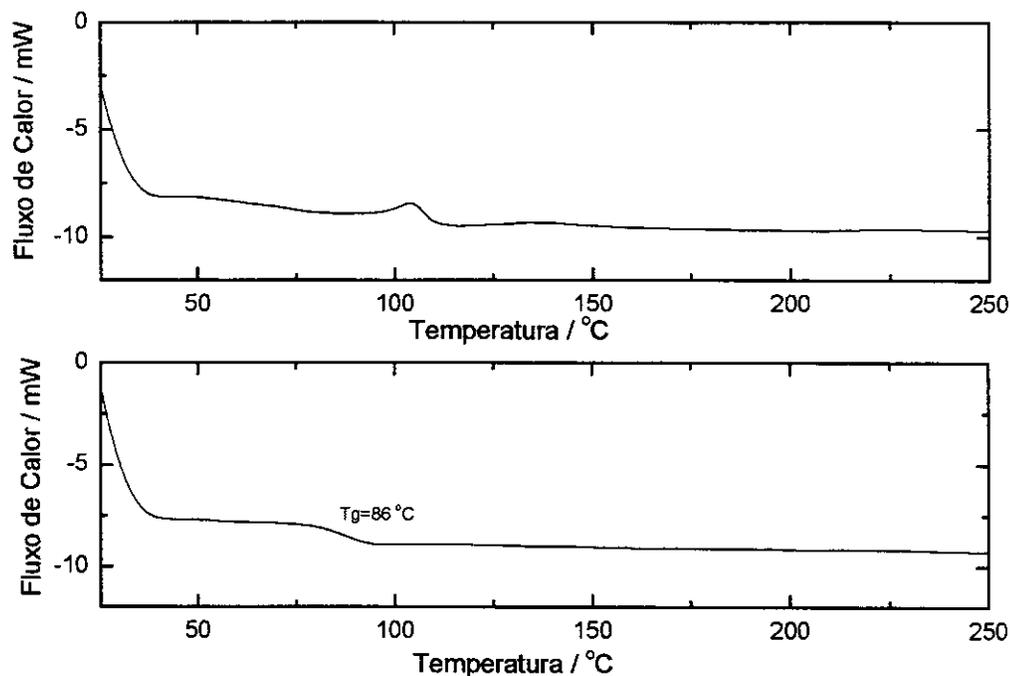


Figura 14: Curvas de DSC do látex PS-11 seco, obtidas no primeiro aquecimento (acima) e no segundo aquecimento (abaixo).

A diferença no valor de T_g do PS-11 no segundo aquecimento chega a 16°C abaixo do valor do poliestireno da literatura. Entretanto, Ottewill e Satgurunathan verificaram um efeito semelhante para o látex homopolimérico de poliestireno, preparado com um surfactante análogo ao usado nesta tese (nonilfenol etoxilado): em concentrações inferiores a 5% em massa, os surfactantes podem provocar diminuições na T_g do polímero de até 20°C.[49]

A temperatura de transição vítrea de polímeros é uma propriedade de não-equilíbrio e é de natureza cinética, dependendo da velocidade de aquecimento e do método usado. Além disso, essa temperatura depende da massa molar, da história térmica, taticidade etc.[55,95] Sendo assim,

não foi levado em conta o valor obtido na transição no primeiro aquecimento, apenas no segundo, pois no primeiro caso as amostras não possuem o mesmo tratamento térmico. Por exemplo, a amostra no primeiro aquecimento pode conter uma quantidade maior de água retida nas partículas, do que no segundo aquecimento.

Entre as muitas causas que podem levar a essas diferenças nos valores de Tg em um látex, existe uma que deve receber atenção especial: a presença de íons no meio aquoso e que ficam retidos no látex seco além dos domínios carregados eletricamente presentes nas partículas. Orler e Moore trabalhando com ionômeros, verificaram que as cadeias poliméricas têm dificuldades em atravessar domínios cristalinos, o que resulta em um aumento de Tg.[96] Em látex, os domínios contendo íons são bastante espalhados, nem tão numerosos como nesse caso, mas que se espalham por toda a partícula e também contribuem para a retenção de água.

3.2. Exposição dos Látexes a Atmosfera Saturada de Solvente

O látex PS-M, teor de sólidos de 2% em massa, quando exposto a atmosfera saturada de clorofórmio forma um filme transparente sobre a dispersão, após 2 dias de exposição. Trata-se de um filme bastante plano (diferença entre máximo e mínimo de topografia está em torno de apenas 7 nm determinada por AFM) e fino, da ordem de poucos microns de espessura.[97]

O processo de formação de filme se inicia com a formação de pontos iridescentes no topo da dispersão, que se agrupam, formando um filme contínuo iridescente como o mostrado na Figura 15. Com o passar do tempo o filme tende a se tornar mais espesso perdendo assim a sua iridescência, porém permanecendo ainda sobre a dispersão. Esse processo assemelha-se ao crescimento de agregados fractais descrito por Weitz et al. no qual também parte-se de uma suspensão monodispersa com partículas sofrendo movimento Browniano; quando se inicia a agregação, as colisões entre elas permitem a sua união, formando assim aglomerados. A partir

desse ponto podem ocorrer dois tipos de agregação: i) acréscimo de partículas isoladas ao aglomerado inicial e ii) os aglomerados continuam se difundindo, colidindo entre si e tornando-se maiores.[98]

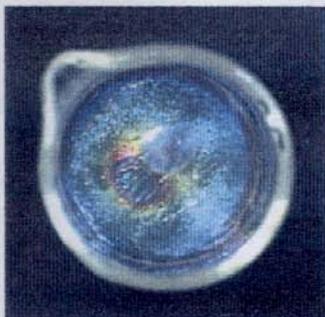


Figura 15: Foto de um béquer contendo o filme iridescente formado no topo da dispersão do látex PS-M, após ser exposto a vapores de clorofórmio por 48 horas.

Verificou-se que ocorre a formação de filmes não só com o clorofórmio, mas com outros organoclorados de baixa massa molar como o diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloreto de carbono e clorobenzeno. O que diferencia os três últimos casos é o tempo de formação do filme sobre a dispersão, que é de cerca de 15 dias, bastante superior ao do CHCl_3 e CH_2Cl_2 . Além disso, a espessura dos filmes formados com os três líquidos menos voláteis é menor que nos demais casos, o que torna difícil o seu recolhimento para posterior análise.

A formação do filme é observada apenas com solventes organoclorados que dissolvem bem poliestireno, o que explicaria a formação do filme contínuo, uma vez que o solvente penetra na partícula, favorecendo assim o movimento das cadeias e o seu entrelaçamento, formando aglomerados grandes e finalmente, o filme de poliestireno. Esse processo já foi mencionado na introdução deste trabalho e foi definido como coalescência das partículas de látex, processo no qual duas partículas se unem para reduzir a energia superficial, através da interdifusão das cadeias poliméricas entre as partículas.

Não basta ser um bom solvente para provocar a formação de filme, pois o tolueno, que também é bom solvente, não forma filmes mesmo em tempos longos de exposição (de aproximadamente 1 mês, com reposição do solvente a cada 2 dias). Além disso, a formação de filme na presença desses organoclorados não é verificada em outros látexes de poliestireno, como o PS-THS, PS-Lev e PS-11, que foram sintetizados empregando diferentes iniciadores e surfactantes, em que não se constatou nem o aumento do diâmetro das partículas nem mudanças na estabilidade.[43]

O conceito de parâmetro de solubilidade, utilizado na Equação 12, permite a previsão do calor de mistura de líquidos e polímeros amorfos, em que ΔH_m é entalpia da mistura, ϕ é o volume parcial de cada componente 1 e 2 da mistura e δ é o parâmetro de solubilidade.[99]

$$\Delta H_m = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{(Equação 12)}$$

De maneira bastante simplificada, qualquer polímero amorfo irá se dissolver em um líquido ou uma mistura de líquidos com o qual tenha uma diferença de parâmetros de solubilidade de módulo inferior a 1,8 (cal.cm⁻³)^{0,5}. [100] Se o termo na expressão ΔH na expressão ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) se aproximar do zero, como $T\Delta S$ é sempre negativo, ΔG apresentará um valor negativo, mostrando que a formação de solução é um processo espontâneo.

A Tabela 7 lista algumas constantes do polímero e também os parâmetros de solubilidade dos cinco solventes empregados; [99,101] o valor encontrado em literatura para o poliestireno é de 18,6 (cal.cm⁻³)^{0,5}, sendo assim, todos estão na faixa de solubilidade proposta acima. A menor diferença entre os parâmetros de solubilidade do poliestireno e do solvente é verificada quando se substitui na equação os valores referentes ao tolueno, clorofórmio e clorobenzeno.

Tabela 7: Algumas constantes dos solventes empregados como agentes coalescentes no látex PS-M, a 20°C.[99,101]

<i>Solvente</i>	<i>Polaridade do solvente</i> <i>(10⁻³⁰ C.m)</i>	<i>Solubilidade em água</i> <i>(%)</i>	<i>Ponto de ebulição</i> <i>(°C)</i>	<i>Parâmetro de solubilidade</i> <i>(cal.cm⁻³)^{0,5}</i>
diclorometano	5,2	1,73	40	20
clorofórmio	3,8	0,8	61	18,8
clorobenzeno	5,4	0,0495	132	18,7
tolueno	1,0	0,063	111	18,2
tetracloro de carbono	0	0,065	77	17,6

Liew, Prausivitz e Gauthier empregaram o parâmetro de Flory-Huggins (χ_{FH}) para medir a interação de solventes orgânicos com o poliestireno. Dos solventes analisados verificaram que a energia de interação solvente-polímero é menor quando se emprega o clorofórmio e maior para o tolueno. Isso significa que entre o clorofórmio e tolueno, o primeiro tem maior afinidade com o polímero, confirmando o que foi dito acima.[102]

Juhué e Lang por sua vez, estudaram o efeito de solventes orgânicos na taxa de difusão de cadeias poliméricas do látex de polimetacrilato de butila entre as partículas adjacentes e verificaram que o coeficiente de difusão das cadeias e a profundidade de penetração dependem da natureza do solvente, especialmente no tempo de sinterização das partículas e também da taxa de evaporação do solvente, que é um fator crítico durante a formação do filme.[103]

Tendo em vista as pequenas diferenças reveladas pelos parâmetros de solubilidade, deve-se levar em conta outros fatores nesse processo, como ponto de ebulição dos solventes e

solubilidade em água, pois o polímero está disperso neste meio e o clorofórmio dissolve-se melhor em água que o tolueno. Solventes como diclorometano e clorofórmio são bastante voláteis e são mais solúveis em água que o clorobenzeno, tetracloreto de carbono e dicloroetano; como mostram os dados da Tabela 7,[101] sendo mais favorecidos como agentes coalescentes. Sua solubilidade em água pode permitir seu acesso à interface água-polímero, difundindo-se então para o interior das partículas.

Além dos pontos que foram levantados acima, não se devem desconsiderar outras barreiras a serem ultrapassadas para a formação do filme contínuo a partir do látex, como por exemplo, as cargas na superfície das partículas, estabilizantes etc, além do *serum* do látex e os seus solutos (resíduos de monômero, oligômeros solúveis no meio, surfactantes, iniciador etc), que podem dificultar a penetração dos organoclorados no meio aquoso.

Repetindo o experimento acima com o mesmo látex, porém não-dialisado nas mesmas condições de exposição, observa-se que o tempo de exposição necessário para formar o filme é maior. Somente após 3 dias é possível verificar a presença de uma película muito frágil de poliestireno, que dificilmente pode ser coletada. Portanto, os constituintes do *serum* removidos pela diálise têm um papel importante na formação do filme.

Outro fato que afeta a formação do filme é a adição de um excesso de surfactante na dispersão. Isso foi feito preparando soluções de dois surfactantes: o SDS e o Renex 300 na concentração de 10^{-2} mol.L⁻¹. De cada solução foram adicionados 0,1 mL à dispersão do látex PS-M (teor de sólidos de 2% em massa). Em ambos os casos, após 3 semanas de exposição a clorofórmio, não houve a formação de filme no topo da dispersão.

O acúmulo de surfactante na interface partícula-líquido aumenta a repulsão entre as partículas. Com a diálise, o excesso de surfactante tende a ser eliminado. Sendo assim, quando

um excesso de surfactante é adicionado à dispersão, ele dificulta a interdifusão entre as cadeias de polímero, reduzindo a homogeneidade espacial do filme.

Nos resultados apresentados nos parágrafos anteriores verifica-se que a interface das partículas e o meio em que estão dispersas têm grande importância no processo de formação de filmes, pois a remoção dos excessos de substâncias como o surfactante durante a diálise determina o tempo de formação do filme, assim como nas características do filme formado. Isso permite propor a existência de uma membrana na qual há o acúmulo do solvente e é o local em que este atua, penetrando na partícula e promovendo a sua coalescência.

3.3. Secagem de Gotas das Dispersões em Atmosfera Saturada de Clorofórmio

Os experimentos apresentados nessa seção foram feitos depositando gotas de látex sobre uma lâmina de vidro e colocando-as em um recipiente de vidro vedado (capacidade máxima: 250 mL), contendo também um frasco pequeno com 4 mL de clorofórmio, deixando-as secar nessa atmosfera. A tampa desse recipiente é transparente permitindo assim que fotografias fossem feitas em tempos de exposição diferentes, sempre à temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Acompanhou-se a formação dos filmes de látex PS-M dialisado e não-dialisado, nessa atmosfera, bem como dos látexes homopoliméricos PS-M e PS-11 além do PS-Lev e PS-THS látexes que também foram usados para comparação.

Os látexes de poliestireno apresentados possuem T_g bem superior à temperatura ambiente e quando secos em temperatura ambiente não sofrem coalescência, mas sim formam um monólito branco e quebradiço.

Os látexes PS-M dialisado e não-dialisado mantidos em atmosfera saturada de clorofórmio apresentam diferenças no seu comportamento, da mesma forma quando se utiliza

uma quantidade maior da dispersão, conforme descrito no item 3.2. Diferenças também são verificadas quando gotas de látex são expostas, como pode ser observado nas imagens da Figura 16 que mostra gotas desse dois látexes sendo secas em atmosfera de solvente. O látex dialisado torna-se transparente à medida que seca, da borda da gota para o seu interior, enquanto o não-dialisado perde água, encontrando-se seco após 6 horas e, somente então começa a coalescer, tornando-se transparente nas duas horas seguintes. Nesse tempo, na gota correspondendo ao material dialisado ainda é possível notar regiões brancas correspondendo a material não coalescido. Somente com 10 horas de exposição esse material se torna totalmente transparente e, ao contrário do não-dialisado, o filme formado é menos rugoso. Esses filmes se destacam facilmente da placa em que foram depositados depois de algumas horas, mesmo ainda intumescidos pelo solvente.

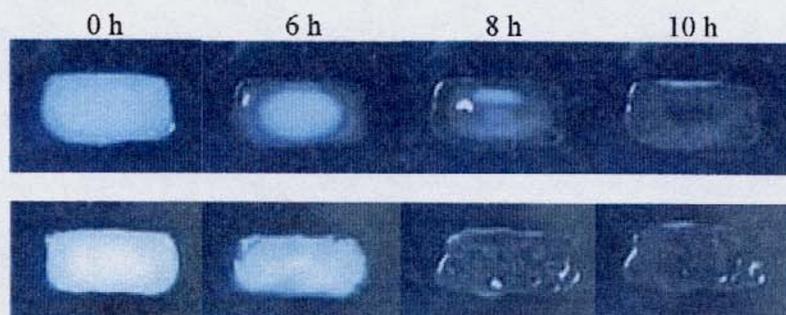


Figura 16: Fotos de gotas (50 μL) do látex PS-M dialisado (acima) e não-dialisado (abaixo) em atmosfera saturada de clorofórmio. O teor de sólidos é de 15% m/m, o volume depositado na lâmina é de 0,1 mL e o tempo de exposição, em horas, está indicado na figura.

A diálise permite a eliminação de resíduos de síntese e surfactantes, o que muitas vezes pode mudar significativamente as propriedades do látex, podendo levar até à coagulação.[104] Sendo assim, na dispersão do látex PS-M não-dialisado existe uma quantidade maior de resíduos

de iniciador ($K_2S_2O_8$), surfactantes (SDS e Brij 35), oligômeros de estireno etc, do que no PS-M dialisado.

No látex dialisado há a formação de uma película de poliestireno sobre a gota, enquanto que no látex não-dialisado isso não é verificado enquanto não há a evaporação de toda a água. Somente depois de seco, o látex passa a formar o filme. Esse fato ajuda a entender e mais uma vez, ressaltar a importância do *serum*, especialmente do surfactante que se acumula na interface partícula-água, dificultando a formação do filme.[105] A partir do momento em que o contato entre as superfícies das partículas é maior, ocasionado pela evaporação da água, desencadeiam-se a sorção do solvente e a interdifusão do polímero, havendo assim a formação do filme.

A facilidade com que esses filmes se soltam da placa quando imersos em água, pode ser atribuída à segregação do surfactante na interface vidro-polímero durante a formação do filme, tendo em vista que o poliestireno não é um bom solvente para o surfactante.[27,106]

O resultado do mesmo experimento empregando PS-M e PS-11 (ambos dialisados, com teor de sólidos de 7% em massa) está apresentado na Figura 17. O PS-M começa a apresentar mudanças discretas após 12 horas de exposição, tempo no qual se constata uma diminuição na intensidade do branco inicial da dispersão e a borda da gota começa a ficar transparente (o que pode ser verificado através da diminuição aparente do tamanho da gota inicial) e há a formação de uma película de poliestireno sobre a dispersão. O látex PS-11 inicialmente sofre secagem do material, da borda para o centro da gota, até aproximadamente a 32^a hora de exposição à atmosfera de clorofórmio, nas 5 horas seguintes o material torna-se transparente como se vê na Figura 17. Na Figura 18 está sendo representada a secagem das duas gotas em um corte perpendicular para ilustrar o processo de formação de filmes nos dois casos.

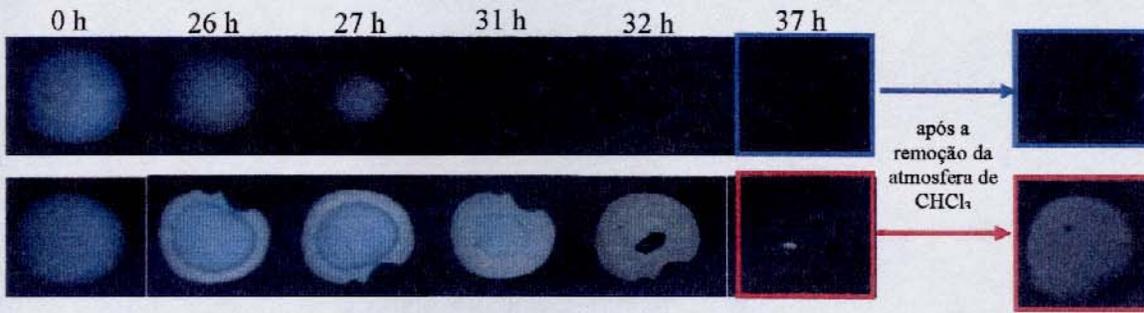


Figura 17: Fotos de gotas dos látexes PS-M (acima) e PS-11 (abaixo) expostas à atmosfera de clorofórmio. O teor de sólidos dos látexes é 7%, volume da gota é de 50 μL e os tempos de exposição estão indicados na figura.

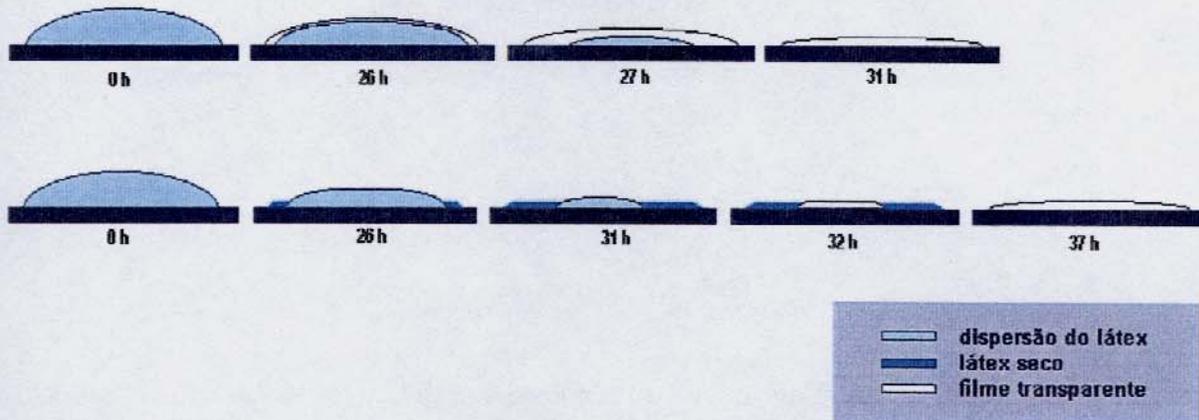


Figura 18: Representação da secagem de gotas dos látexes PS-M (acima) e PS-11 (abaixo) em atmosfera saturada de clorofórmio apresentados na Figura 17, em um corte perpendicular.

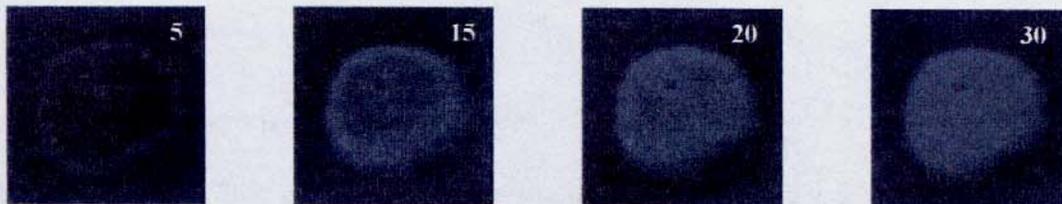


Figura 19: Fotos do filme de PS-11 recém retirado da atmosfera de clorofórmio após 37 horas de exposição. Os tempos (em segundos) após a remoção estão indicados sobre as fotos.

Removendo esse material do ambiente de exposição e deixando-o ao ar livre observa-se que o filme de PS-11 volta rapidamente a ser opaco, como está mostrado na Figura 19. Esse filme deixado ao ar livre continua apresentando alterações em sua estrutura; os pontos brancos aumentam, aumentando a opacidade do material, embora ainda possam ser identificadas partes em que o filme permanece bastante transparente (ver setas indicativas na Figura 20). Observa-se também a presença de uma película que recobre o material conferindo-lhe um certo brilho. Voltando a expor esse mesmo filme à atmosfera saturada de clorofórmio por mais 6 dias, o filme volta a ser transparente, porém ao ser removido da atmosfera de clorofórmio volta a ser opaco.



Figura 20: Micrografias do filme de PS-11 exposto por 37 horas a atmosfera saturada de clorofórmio, após 1 dia deixado ao ar livre (à direita) e um zoom desse filme na região central em que o filme está mais opaco (à esquerda). As setas indicam as partes brilhantes do material, que refletem specularmente a luz, indicando grande coalescência do látex.

Uma possibilidade é de que as partículas no ambiente de exposição encontravam-se intumescidas pelo solvente organoclorado, que dissolve as suas cadeias poliméricas e, com a sua saída, há uma separação de domínios e formação de novos gradientes de índice de refração, deixando o material opaco.

Na literatura, é possível encontrar artigos que tratam da saída de solventes orgânicos empregados como agentes coalescentes.[26,36,103] Os autores propõem que esses agentes atuam sendo sorvidos nas partículas poliméricas durante a formação do filme, diminuindo assim o módulo e a Tg do polímero, favorecendo a interdifusão das cadeias entre as fronteiras das partículas. No entanto, o solvente tende a evaporar do filme, restaurando as propriedades do polímero.

Esse foi o comportamento observado no PS-M, porém no PS-11 o filme formado não se torna permanentemente transparente, ainda que apresente partes bastante coalescidas, e deixa de ser quebradiço como o látex seco à temperatura ambiente, mostrando que ocorreu interdifusão das cadeias na presença do solvente.

A formação de filmes contínuos é determinada pela difusão das cadeias poliméricas através das fronteiras entre as partículas, o que confere ao filme formado as melhores propriedades mecânicas para este polímero, como por exemplo, uma maior resistência à tensão. Essa interdifusão depende de vários fatores como a distribuição de massa molar do polímero, o grau de reticulação (que no caso presente estão ausentes), a temperatura na qual o filme é formado, a estabilização eletrostática e estérica do látex e também da presença de agentes plastificantes ou agentes coalescentes.[28,107] Esses fatores são reconhecidos pela maioria dos autores que tratam da formação de filmes de látex, porém no caso presente, se trata de dois látexes homopoliméricos, de massas moleculares semelhantes e na presença um bom agente coalescente; portanto não haveria motivos para que o PS-11 não formasse filme transparente, como ocorreu com o PS-M. Sendo assim, deve-se levar em conta outros fatores além da simples natureza do polímero, como por exemplo, a heterogeneidade das partículas, a natureza das cargas presentes na sua superfície, e também os solutos do meio aquoso do látex.

3.3.1. Secagem de Gotas de Outros Látexes em Atmosfera de Clorofórmio

A secagem dos látexes homopoliméricos PS-Lev e PS-THS em atmosfera de clorofórmio foi feita para a comparação com os dois látexes usados neste trabalho. O procedimento empregado na secagem das gotas foi o mesmo realizado com o PS-M e o PS-11 apresentados na seção anterior, mantendo o mesmo volume de solvente (4 mL), e o de látex em 50 μ L, embora os teores de sólidos dos látexes não fossem os mesmos. Os látexes foram deixados em atmosfera de clorofórmio até que se percebesse que o material se tornava transparente, sendo usados tempos de exposição diferentes em cada caso.

De modo geral, os látexes quando removidos do ambiente de exposição encontravam-se na forma de filmes bastante transparentes e contínuos. Porém o processo de formação dos filmes transparentes apresentou particularidades em cada um dos dois casos:

- PS-Lev (teor de sólidos na dispersão igual a 5%)

A gota de látex seca antes de começar a se tornar um filme transparente. A secagem requer um tempo longo, de aproximadamente 24 horas e a coalescência ocorre 5 horas depois disso. Forma-se um filme bastante transparente, que não se torna opaco quando retirado da atmosfera de clorofórmio.

- PS-THS (teor de sólidos na dispersão igual a 1%)

O látex só se transformou um filme transparente após 4 dias de exposição. Ocorre a formação de uma película sobre a gota inicial e a transparência cresce da borda para o interior da gota, diminuindo a brancura do látex inicial até que o material se torna totalmente transparente. Este comportamento é semelhante ao do PS-M dialisado apresentado na seção anterior.

Os látexes PS-M, PS-Lev, PS-THS apresentam alguns pontos em comum: i) todos foram preparados empregando o mesmo iniciador, $K_2S_2O_8$; portanto todos possuem grupos sulfatos

terminais de cadeia, ii) possuem potenciais zeta próximos (entre -41 e -50 mV) e iii) são homopoliméricos de poliestireno o que favorece sua dissolução em clorofórmio.

Esses resultados, mais uma vez confirmam a importância da interface partícula-água na estabilidade do látex. O PS-THS sofre o processo de secagem e formação de filmes juntos, enquanto o PS-Lev primeiro perde a água para então formar o filme. Fazendo uma comparação entre esses dois látexes homopoliméricos, percebe-se que a diferença entre esses dois látexes é a presença do surfactante, que novamente pode estar aumentando a estabilidade dos látexes PS-Lev, restringindo a interdifusão de cadeias quando ainda existe água no ambiente. Não se deve descartar, entretanto, a possibilidade da presença dos outros resíduos da reação que possam afetar a formação desses filmes ou mesmo da distribuição dos elementos na partícula.

3.4. Caracterização dos Látexes Expostos a Atmosfera de Solvente

3.4.1. Densidade

As densidades dos látexes foram obtidas através de sua centrifugação em um gradiente de densidade. O gradiente preparado empregando água e solução de sacarose 20% (m/m), abrange a faixa de densidade de 0,997 a 1,071 g.cm⁻³. A linearidade de densidade do gradiente formado após a centrifugação foi verificada retirando pequenas alíquotas (cerca de 0,1 mL) de solução de sacarose em diferentes alturas do tubo contendo o gradiente e determinando o seu índice de refração.

O tubo contendo o gradiente foi submetido à centrifugação por 2 horas a 19 krpm em centrífuga de ângulo fixo e os valores medidos no refratômetro a partir da solução de sacarose foram usados para construir a curva apresentada na Figura 21. O resultado mostra que o gradiente mantém a linearidade embora mudanças são esperadas, pois a sacarose tende a se difundir para regiões menos concentradas do gradiente, se aproximando de um estado de equilíbrio.

Foram submetidas duas amostras de cada um dos látexes PS-M e PS-11 (teor de sólidos 2% em massa) à centrifugação em gradiente de densidade: i) a dos látexes dialisados e a outra em que 2 mL da dispersão desses látexes foi exposta a uma atmosfera saturada de clorofórmio por 48 horas. Os tempos de centrifugação dos látexes no gradiente foram de 5, 10, 30 minutos e até atingirem o equilíbrio isopícnico, ou seja, atingirem uma densidade no gradiente em que não sedimentem mais. Isso ocorreu em torno de 3 horas de centrifugação, a 19 krpm.

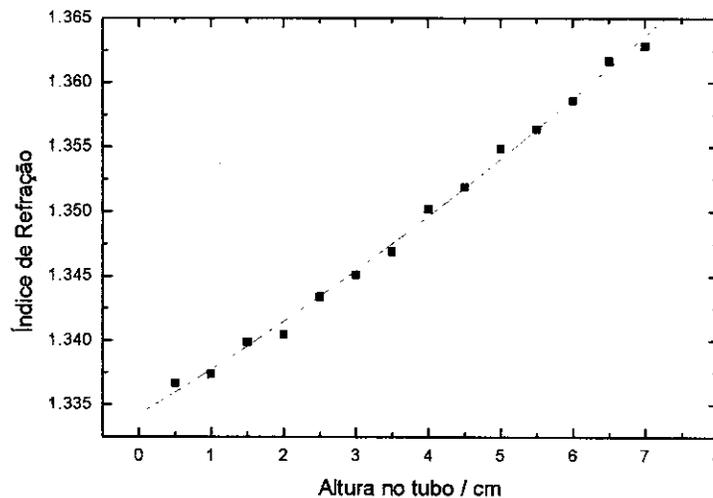


Figura 21: Índice de refração da solução de sacarose em função da sua posição no tubo contendo o gradiente. O tubo foi centrifugado por 2 horas a 19 krpm em rotor de ângulo fixo.

- PS-11

Em tempos curtos de centrifugação, o látex se distribui em uma faixa larga do gradiente. Aos 30 minutos de centrifugação, essa banda encontra-se na faixa de densidade abrangendo 1,000-1,036 g.cm⁻³. Após 3 horas de centrifugação, a posição da banda do látex não sofre mais alteração mantendo sua posição constante no gradiente caracterizando o equilíbrio isopícnico. Nessa situação o látex apresenta uma banda principal centrada a 1,043 g.cm⁻³, em que se

concentra a maior parte das partículas, e outra menos densa, porém bem definida, centrada a $1,037 \text{ g.cm}^{-3}$ como mostrado na Figura 22.

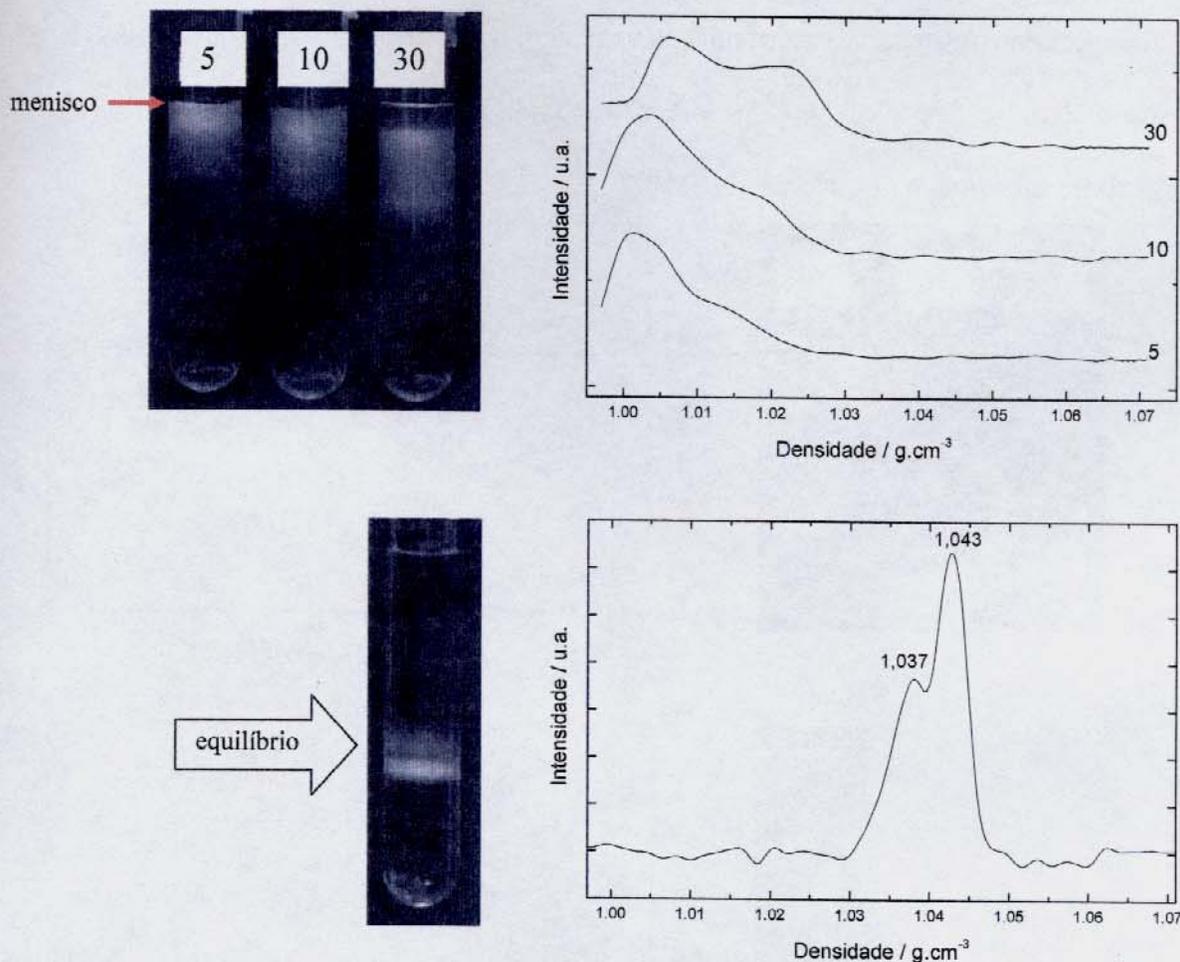


Figura 22: Foto dos tubos contendo látex PS-11 centrifugado em gradiente de densidade de sacarose (à esquerda) e os perfis traçados a partir desses tubos (direita). O conjunto de cima corresponde ao látex em tempos curtos de centrifugação e os números ao lado de cada curva correspondem ao tempo de centrifugação em minutos. O conjunto inferior contém uma foto do tubo no equilíbrio isopícnico, e os números sobre a curva correspondem às densidades no máximo de cada banda.

Após a exposição a clorofórmio, PS-11 divide-se em duas frações, uma das quais vai para o fundo do tubo logo nos primeiros 2 minutos de centrifugação. Após 10 minutos se observa que

as partículas que sedimentaram rapidamente passam a flutuar, sofrendo, portanto uma diminuição de sua densidade, enquanto a banda mais lenta continua sedimentando pelo gradiente. Aos 30 minutos de centrifugação, as partículas apresentam-se distribuídas em uma faixa larga de densidades (1,02 a 1,06 g.cm⁻³), com dois máximos de intensidade centrados em 1,034 e 1,043 g.cm⁻³, como mostrado na Figura 23.

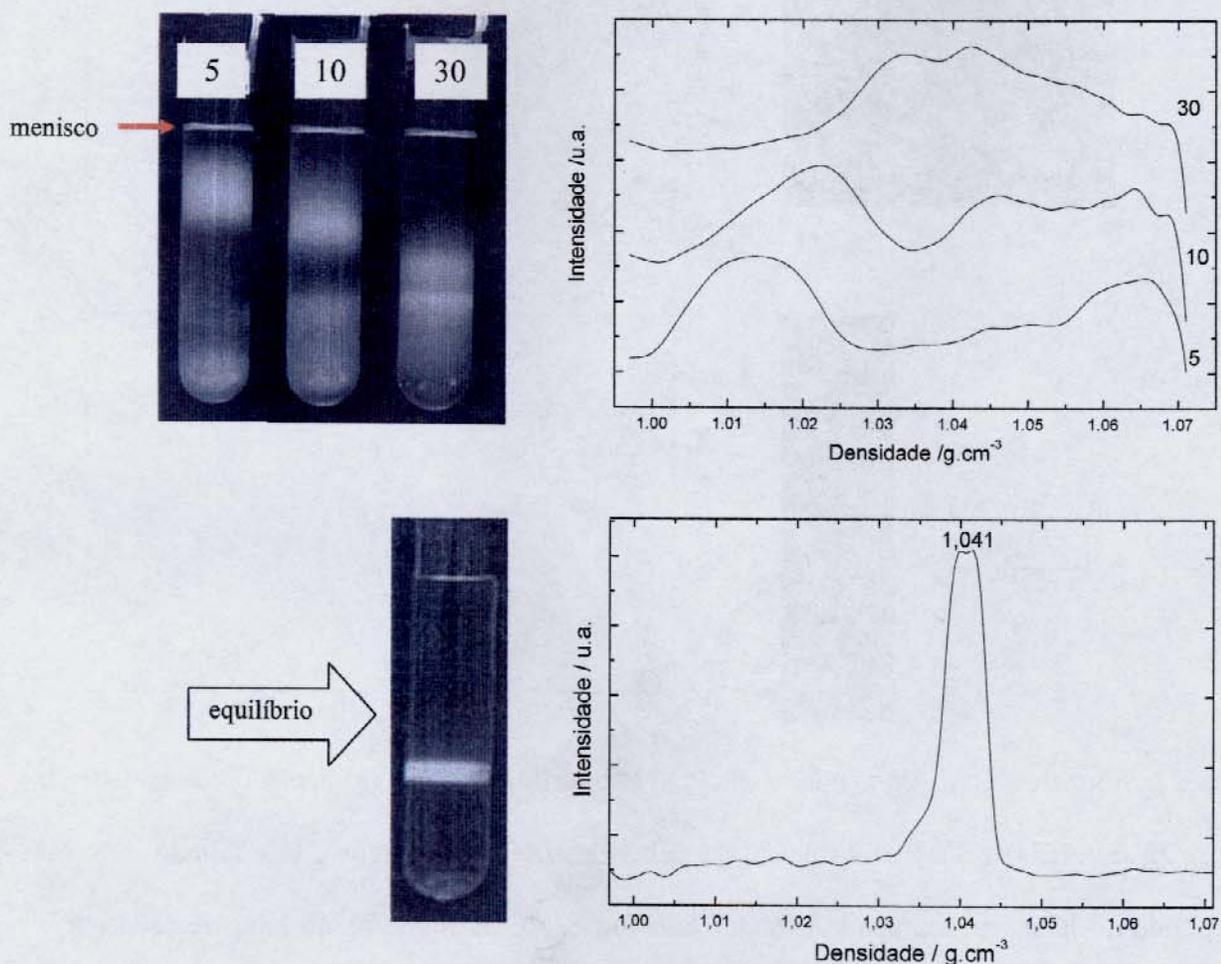


Figura 23: Fotos dos tubos contendo látex PS-11, exposto 48 h a vapores de CHCl₃, centrifugado em gradiente de densidade de sacarose (à esquerda) e os perfis traçados a partir desses tubos (direita). O conjunto de cima corresponde ao látex em tempos curtos de centrifugação e os números ao lado de cada curva correspondem ao tempo de centrifugação em minutos. O conjunto inferior contém uma foto do tubo no equilíbrio isopícnico, e o número sobre a curva corresponde à densidade no máximo da banda.

No equilíbrio isopícnico há uma homogeneização dessas partículas fazendo com que se concentrem em uma banda estreita centrada em $1,041 \text{ g.cm}^{-3}$. No entanto se observarmos com cuidado essa imagem e o perfil que foi traçado a partir dela, observa-se que essa banda continua dividindo-se em duas populações com densidades bastante próximas. De maneira geral, se compararmos o resultado no equilíbrio isopícnico do látex não exposto ao do látex exposto a clorofórmio por 48 horas, observa-se uma homogeneização na densidade do látex, pois as duas bandas observadas no primeiro não são mais detectadas após a exposição.

A centrifugação em gradiente de densidade mostrou que o látex PS-11 ficou mais homogêneo em relação à sua densidade após a sorção do clorofórmio. No entanto, a grande diferença entre o látex exposto e o não exposto foi verificada em tempos curtos de centrifugação em que se observou a divisão do látex em duas populações de partículas no gradiente. Uma delas que sedimenta mais rapidamente e que volta para uma região de menor densidade demonstra maior sorção do solvente organoclorado, tendo em vista que a densidade desse solvente é superior ao limite do gradiente (densidade do clorofórmio= $1,48 \text{ g.cm}^{-3}$). [101] Nos minutos seguintes, o clorofórmio deixa as partículas, diminuindo a sua densidade, o que foi constatado nos 30 minutos de centrifugação, fazendo com que a densidade final do látex no equilíbrio isopícnico seja bastante próxima do polímero que não exposto e ao do poliestireno, o que demonstra uma reversão de sorção. Em relação à banda mais lenta, uma hipótese é que é composta de partículas que adsorvem clorofórmio de maneira distinta em relação à banda mais rápida.

- PS-M

A Figura 24 mostra os tubos contendo zonas dos látex PS-M no gradiente de densidade de sacarose e também os perfis densiométricos traçados a partir dessas fotos, em diferentes tempos

de centrifugação. Nessa mesma figura está apresentado o PS-M no equilíbrio isopícnico e a faixa de densidade em que se encontra o látex nessa situação.

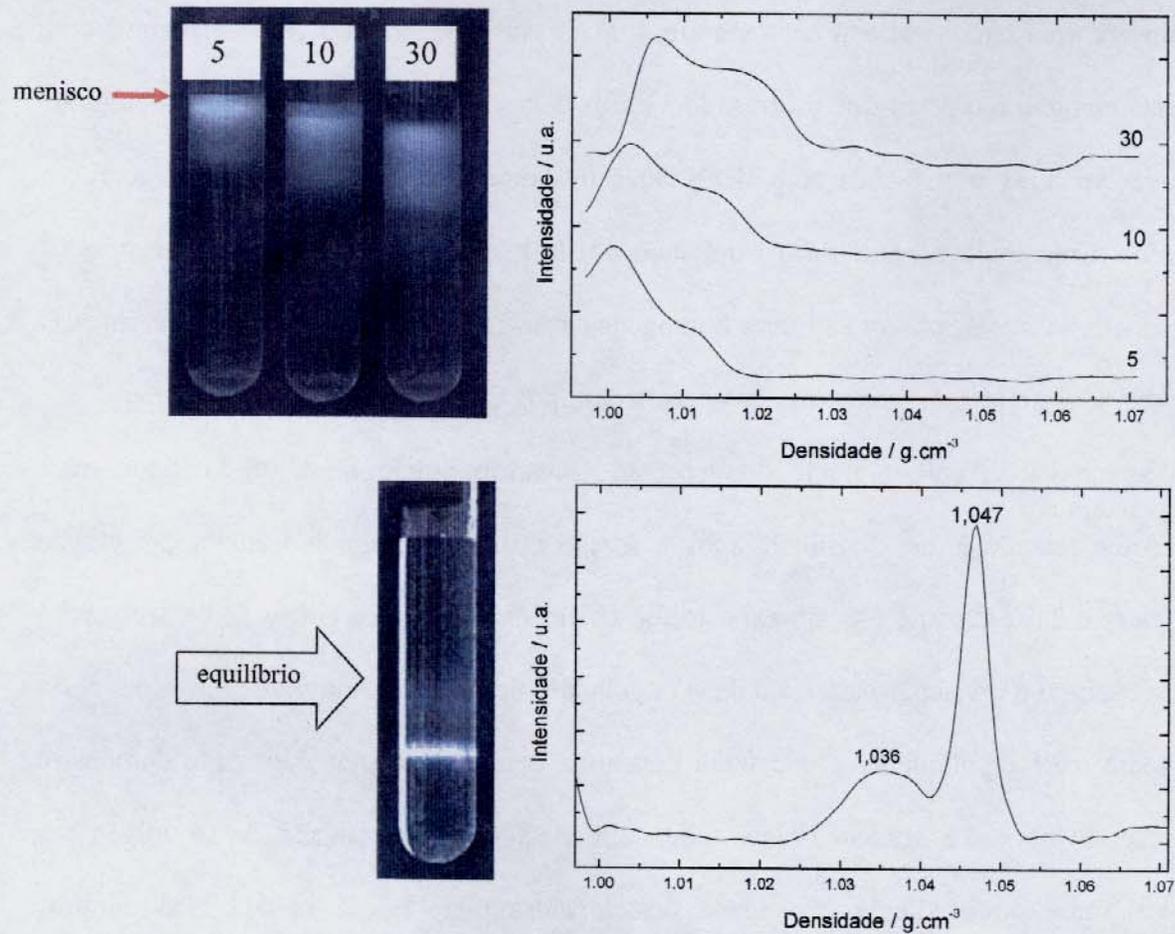


Figura 24: Fotos dos tubos contendo látex PS-M centrifugado em gradiente de densidade de sacarose (à esquerda) e os perfis traçados a partir desses tubos (direita). O conjunto de cima corresponde ao látex em tempos curtos de centrifugação e os números ao lado de cada curva correspondem ao tempo de centrifugação em minutos. O conjunto inferior contém uma foto do tubo no equilíbrio isopícnico, e os números sobre a curva correspondem à densidade no máximo de cada banda.

Nessa figura verifica-se que, em tempos curtos de centrifugação, o látex PS-M, assim como o PS-11, se distribui em uma banda larga, atingindo aos 30 minutos de centrifugação a

faixa de $1,000-1,026 \text{ g.cm}^{-3}$ e que, ao atingir o equilíbrio, se divide em duas bandas, uma bastante intensa a $1,047 \text{ g.cm}^{-3}$ e uma outra mais larga, mas menos intensa que a primeira, que só pode ser detectada com mais clareza no perfil traçado no tubo, centrada a $1,035 \text{ g.cm}^{-3}$.

Após 48 horas de exposição a clorofórmio, a densidade desse látex apresentou mudanças quando comparadas com as dos tubos apresentados na Figura 24, como mostra a Figura 25.

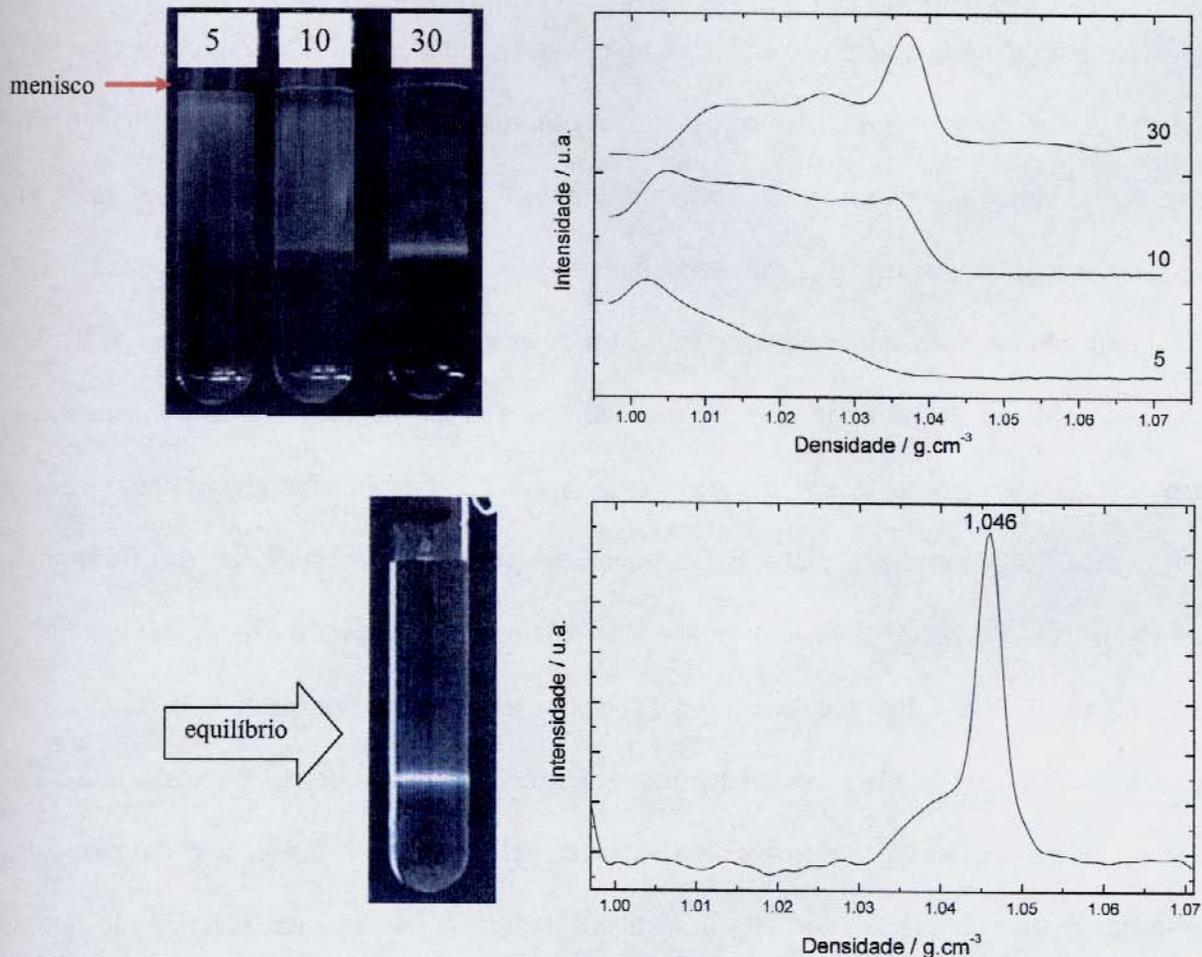


Figura 25: Fotos dos tubos contendo látex PS-M, exposto 48 horas a vapores de CHCl_3 , centrifugado em gradiente de densidade de sacarose (à esquerda) e os perfis traçados a partir desses tubos (direita). O conjunto de cima corresponde ao látex em tempos curtos de centrifugação e os números ao lado de cada curva correspondem ao tempo de centrifugação em minutos. O conjunto inferior contém uma foto do tubo no equilíbrio isopícnico e o número sobre a curva corresponde à densidade no máximo da banda.

O látex PS-M apresenta uma sedimentação lenta e, aos 30 minutos de centrifugação, encontra-se em uma banda contendo a maior parte do material centrada em $1,037 \text{ g.cm}^{-3}$ e uma fração menor do material encontra-se distribuída na faixa de $1,005$ a $1,030 \text{ g.cm}^{-3}$, acima da densidade da banda descrita anteriormente.

Esse látex continua sedimentando até atingir a densidade de $1,046 \text{ g.cm}^{-3}$ no equilíbrio isopícnico. Assim como o látex não exposto no equilíbrio apresenta uma banda principal mais intensa, mas a banda menos intensa se torna um “ombro” no perfil traçado, com densidade um pouco inferior à da banda principal, não sendo mais possível distinguir as fronteiras entre as duas.

A atuação do clorofórmio no látex PS-M foi de homogeneizar a densidade das partículas, o que ocorreu já em 30 minutos de centrifugação, ou seja, da banda larga apresentada nesse mesmo tempo referente ao látex não exposto ao solvente organoclorado, observa-se após a exposição uma banda estreita, a qual sofre sedimentação para atingir o equilíbrio em $1,046 \text{ g.cm}^{-3}$.

Os látexes PS-M e PS-11 não expostos a solvente apresentam perfis de sedimentação muito semelhantes em tempos curtos, com bandas largas nos tempos de 5 a 30 minutos de centrifugação. No caso do PS-11, este látex apresenta um maior grau de polidispersão que o PS-M, o que pode ser uma justificativa para a diferença na velocidade de sedimentação das partículas que constituem sua população, ou seja, partículas maiores vão sedimentar mais rápido que as menores.[62] No entanto, o PS-M não é um látex tão polidisperso quanto o PS-11 e apresenta um perfil de sedimentação bastante semelhante. Sendo assim, essa não pode ser a principal razão para a largura da banda desses dois látexes após 30 minutos de centrifugação; deve-se, portanto levar em conta a heterogeneidade entre as partículas, ocasionada pela migração de grupos hidrofílicos para a superfície e que durante o processo de polimerização, que estavam presos no interior das partículas ou da migração de cadeias poliméricas mais hidrofílicas (menores ou

contendo mais de um resíduo de iniciador) para a interface partícula-água.[48] Essa migração de cadeias pode promover a formação de “cabelos” na superfície das partículas, dificultando assim a sua sedimentação.

Uma outra semelhança entre esses dois látexes pode ser identificada ao observar as imagens referentes ao equilíbrio isopícnico: os látexes não expostos possuem duas bandas, uma principal mais densa e outra muito menos intensa, em uma faixa de densidade menor. Esse resultado mostra que o látex não é homogêneo em relação à sua densidade, seja por heterogeneidade na composição química das partículas,[108,109] seja por mudanças que podem ocorrer com o passar do tempo, como a hidrólise do grupo sulfato ou mesmo a sua migração para as superfícies das partículas, para ficar em contato com o meio polar.[110] A exposição ao solvente torna o látex mais homogêneo, quanto à densidade, pois as bandas com menores quantidades de látex observadas no látex puro, após 48 horas de exposição ao clorofórmio possuem uma tendência a se juntar à banda mais intensa. De modo geral, os valores de densidades fornecidos pelo gradiente de densidade no equilíbrio isopícnico estão de acordo com os valores encontrados em literatura para o PS, que está em torno de $1,040-1,065 \text{ g.cm}^{-3}$. [93]

A grande diferença entre esses dois látexes pode ser constatada em tempos curtos de centrifugação do látex exposto por 48 horas ao solvente organoclorado. Enquanto o PS-M que inicialmente se distribuía em banda larga, torna-se mais homogêneo e o látex passa a se concentrar em uma banda estreita, o PS-11 sofre a divisão em duas bandas com velocidades de sedimentação diferentes.

3.4.2. Mapeamento Elementar

Amostras dos látexes PS-M e PS-11 expostos e não-expostos a vapores de clorofórmio foram analisadas no microscópio de transmissão para se obter imagens espectroscópicas por perda de energia. Gotas de aproximadamente $5 \mu\text{L}$ dos látexes (teor de sólidos= 0,01%) foram

depositadas sobre uma tela de cobre recoberta com carbono e deixadas secar em um recipiente tampado para evitar contaminação. No caso das amostras desses látexes expostas a clorofórmio a gota depositada sobre a tela era deixada para secar em atmosfera de clorofórmio por 12 horas. Após a secagem das gotas, os porta-amostras com as amostras eram armazenados em dessecador por no mínimo 48 horas antes da análise por microscopia.

O mapeamento dos elementos foi realizado tendo como base os reagentes empregados na síntese e a composição do polímero. Desse modo, para o PS-11 foram obtidos os mapas de carbono e de oxigênio (presente no ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio, assim como no surfactante Renex 300) e para o PS-M, de carbono, enxofre, oxigênio e sódio (presentes no iniciador persulfato, surfactantes Brij 35 e SDS). O elemento potássio não foi mapeado, pois a banda de perda de energia do potássio (proveniente do iniciador $K_2S_2O_8$), coincide com a de carbono.[65]

- PS-11

A Figura 26 apresenta uma micrografia de campo claro do látex e os mapas elementares dos elementos C e O de uma área contendo três partículas de aproximadamente 100 nm na região central e outras três no canto superior direito da imagem.

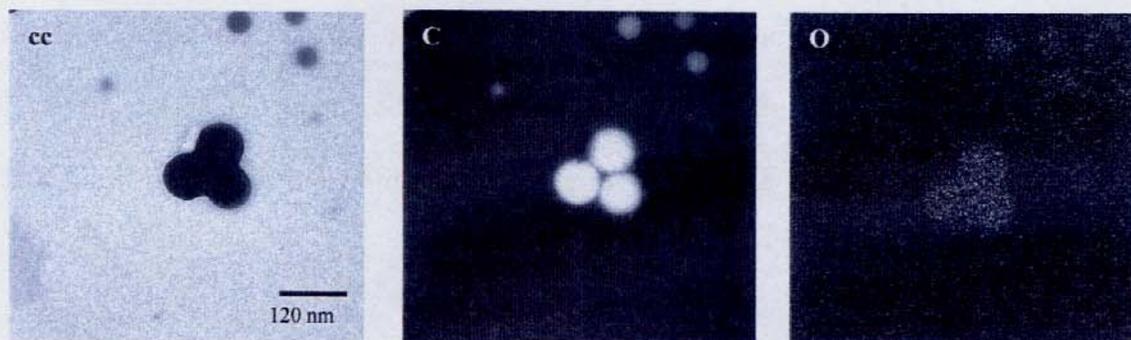


Figura 26: Imagem de partículas do látex PS-11 de campo claro (cc) e mapas elementares dos elementos carbono e oxigênio.

O látex PS-11 é um látex homopolimérico de poliestireno, o *carbono* é, portanto, o principal componente das partículas e por isso encontra-se homogeneamente distribuído por todo o seu volume. O centro das partículas é a região mais brilhante nos mapas de C e o brilho diminui nas bordas da partícula em função de sua menor espessura.

Na imagem de campo claro, as três partículas centrais apresentam-se distorcidas na região de contato entre elas, dando a impressão de que tenham sido deformadas ou unidas por adesão capilar durante a secagem. No entanto, no mapa de carbono é possível verificar a separação entre os domínios poliméricos das partículas, e a sua aparente união deve ser atribuída ao acúmulo de material do *serum* do látex, que se acumulou nessa região. A pouca deformabilidade do polímero, observada no mapa de C, está de acordo com a alta Tg do poliestireno, que o torna pouco deformável durante a secagem.

O mapa de *oxigênio* mostra que esse elemento está distribuído homogeneamente por todo o trio de partículas, provavelmente na forma de água sorvida e de hidroxilas no final das cadeias. Oxigênio está também distribuído por toda a tela, sendo este material atribuído ao *serum* do látex, composto por restos dos iniciadores (H_2O_2 + ácido ascórbico) ou do surfactante Renex 300 que resistiram à diálise. Essa imagem permite constatar que há material rico em oxigênio entre as três partículas, o que sugere que o material acumulado se trata principalmente de surfactante e de resíduos de iniciadores.

Na Figura 26 também é possível verificar a presença de partículas menores, com metade do diâmetro do trio discutido acima. Os mapas de oxigênio e carbono dessas partículas mostraram-se com o mesmo perfil de distribuição dos elementos observado nas partículas maiores, embora com menor intensidade em função de sua menor espessura.

As imagens de campo claro e de perda de energia do látex que foi seco sob atmosfera saturada de clorofórmio estão mostradas na Figura 27. A imagem de campo claro mostra uma

fileira de partículas no centro da imagem, com formas muito diferentes da esférica, porém que só coalesceram parcialmente, mesmo após as 12 horas de exposição. À direita uma população de partículas mais coalescidas e à esquerda, a presença de material não-particulado, que pode ser mais facilmente identificado na imagem obtida com elétrons espalhados elasticamente ($\Delta E=20$ eV).

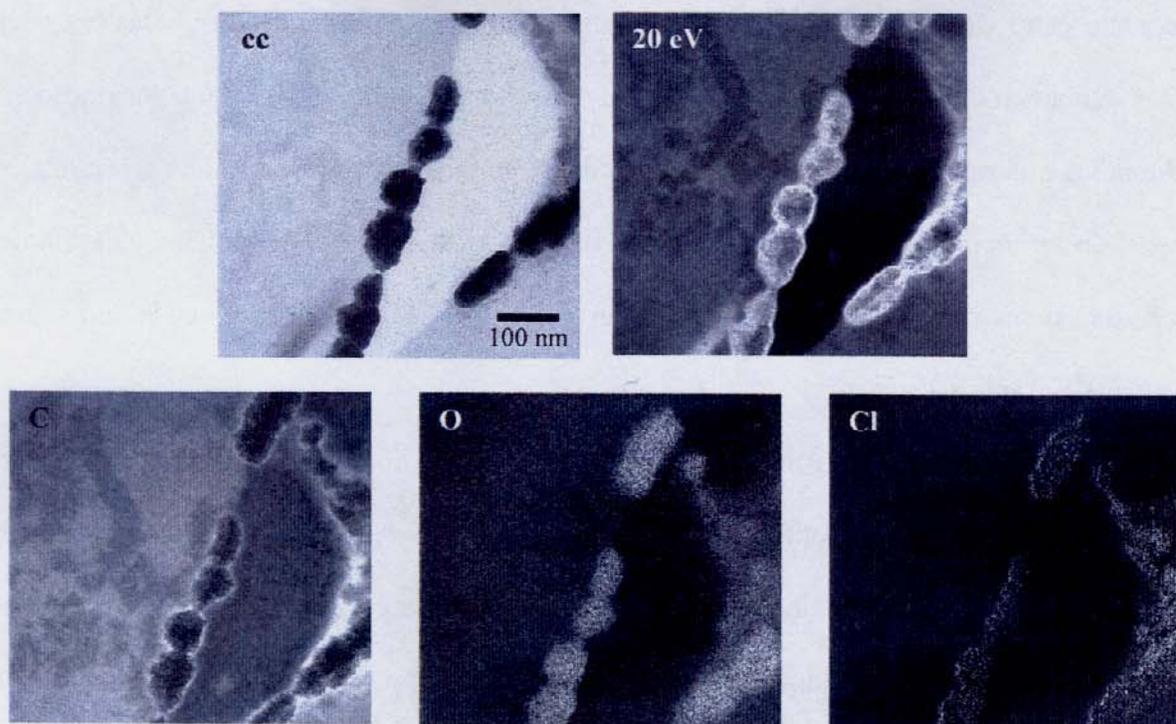


Figura 27: Imagens de partículas do látex PS-11 que foi exposto a atmosfera de clorofórmio por 12 horas: campo claro (cc), de elétrons que perderam energia a 20 eV e mapas dos elementos carbono, oxigênio e cloro.

A imagem de baixa perda de energia (20 eV) também permite constatar que a região central das partículas é espessa, aparecendo mais escura devido ao espalhamento múltiplo dos elétrons. Analisando-se o mapa de *carbono*, observa-se que as regiões mais escuras na fileira de

partículas parcialmente coalescidas correspondem justamente às regiões mais escuras na imagem de perda de energia a 20 eV, confirmando que se trata de regiões muito espessas. Na região à esquerda da imagem o carbono está presente o que sugere que se trate de oligômeros que não foram agrupados às partículas durante o processo de polimerização, ou que foram removidos na exposição à clorofórmio.

O mapa de *oxigênio* apresenta uma distribuição uniforme desse elemento nas partículas. O sinal do oxigênio no filme residual à esquerda da imagem é muito pouco intenso em relação ao interior das partículas, o que pode ser apenas um efeito de espessura, tendo em vista que o filme à esquerda da imagem é mais fino.

O mapa de *cloro* mostra que ainda existe clorofórmio sorvido nas partículas, mesmo após 48 horas de dessorção ao ar livre e da exposição ao vácuo do microscópio. A figura mostra também que ele está acumulado na interface entre as partículas e o filme seco, concentrando-se também nas partículas coalescidas.

Dos mapas apresentados, apenas o do carbono apresentou escurecimento na região central das imagens atribuído a espalhamento múltiplo,[111] embora esse elemento seja, dos três analisados, aquele que possui menor seção de choque dos elementos mapeados,[112] o que mostra que a espessura foi determinante no escurecimento na região central.

A Figura 28 apresenta um outro conjunto de imagens desse mesmo látex exposto a clorofórmio, em que existem partículas isoladas e distorcidas. É apresentado mais uma vez um material que não pertence às partículas que está depositado sobre a tela de carbono e que não é encontrado nos mapas do látex não-exposto. Esse conjunto de imagens mostra partículas menores ou mais achatadas que as da figura anterior, em que a imagem de carbono não foi prejudicada pela espessura.

Conforme foi mostrado anteriormente, os mapas dos elementos nas partículas maiores e menores são bastante semelhantes, o que mostra que não há diferença radical na sua composição. A Figura 29 mostra pares de partículas do látex PS-11 com diferentes tamanhos, encontradas na tela que foi exposta a clorofórmio por 12 horas. A imagem mostra que o efeito do solvente nas duas partículas é diferente: enquanto as menores apresentam-se com um aspecto muito semelhante ao látex não-exposto, as maiores apresentam uma diminuição da densidade ou da altura na casca superficial, o que pode ser verificado na imagem de baixa perda de energia destas duas partículas. Como esta casca menos densa não foi observada nas partículas que não foram expostas a clorofórmio, sua formação é atribuída à sorção de clorofórmio no látex. Essas micrografias de campo claro mostram que existem populações no látex que sorvem clorofórmio de maneiras diferentes.

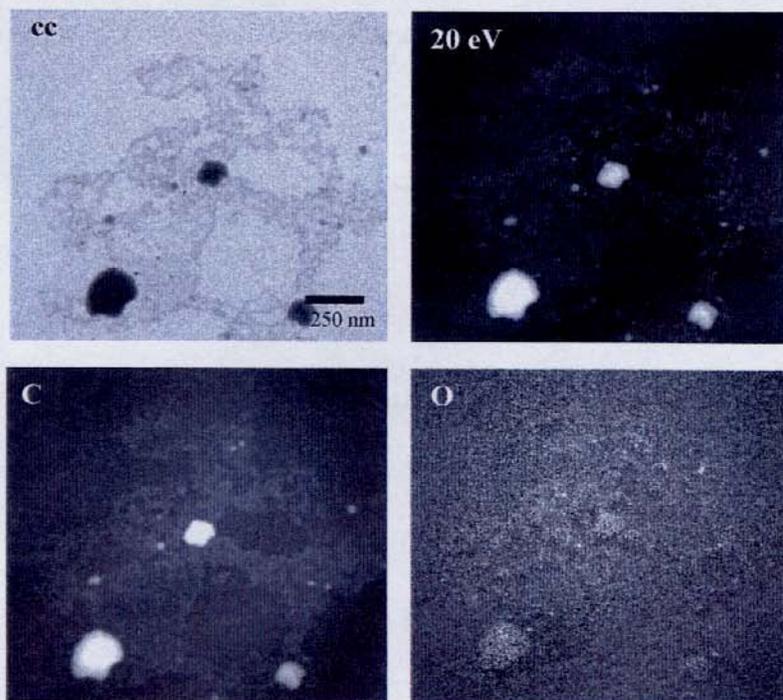


Figura 28: Imagens de partículas do látex PS-11 que foi exposto a atmosfera de clorofórmio por 12 horas de campo claro (cc), de elétrons que perderam energia a 20 eV e também mapas elementares de carbono e oxigênio.

A síntese do PS-11 tem como elementos principais o carbono e o oxigênio, os quais possuem uma distribuição homogênea por toda a partícula. Após a exposição ao solvente organoclorado, foi mantido esse padrão de distribuição, não houve a formação de um filme nem coalescência das partículas. As alterações do material foram a perda da forma esférica das partículas de látex e de um material particulado que aparece sobre a tela após a exposição.

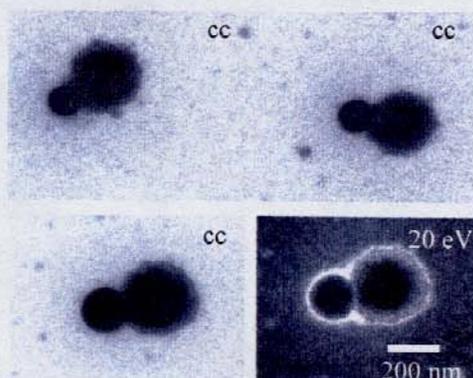


Figura 29: Imagens de partículas do látex PS-11 exposto a atmosfera de clorofórmio por 12 horas: campo claro (cc), de elétrons que perderam energia a 20 eV (correspondente à imagem de cc à esquerda).

- PS-M

A Figura 30 apresenta as micrografias do látex PS-M, na qual estão presentes partículas de aproximadamente 100 nm. Os mapas de *carbono* mostram a distribuição desse elemento por toda a partícula em algumas poucas partes sobre a tela.

O *enxofre* mapeado está associado ao grupos sulfatos provenientes do iniciador e também de resíduos do surfactante. As partículas no mapa de *enxofre* apresentam-se menores que no mapa de carbono e na imagem de campo claro. Isso mostra que esse elemento está distribuído

não só na casca da partícula, mas também no seu interior, considerando que o sinal emitido pela borda das partículas é menos intenso que o seu interior. Desse modo, conclui-se que no látex seco, esses grupos sulfatos estão espalhados por toda a partícula, e não somente na superfície como apresentado geralmente em livros de colóides.[3,5]

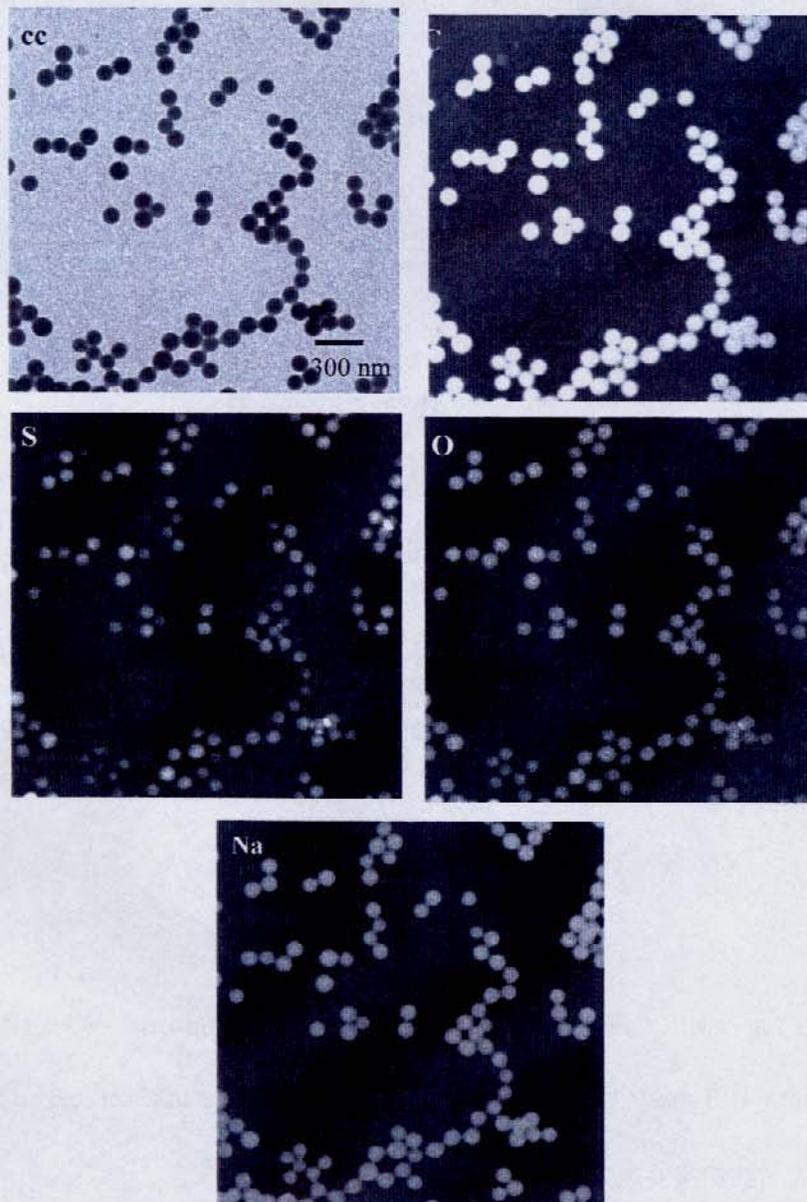
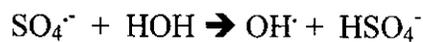


Figura 30: Imagens de partículas do látex PS-M: campo claro (cc), de elétrons que perderam energia a 20 eV e mapas dos elementos carbono, enxofre, oxigênio e sódio.

O mapa de *oxigênio* mostra a distribuição desse elemento por toda a partícula, apesar de que, assim como o enxofre, as partículas apresentam-se menores que no mapa de carbono. As substâncias responsáveis pelo sinal de oxigênio podem ser: grupos sulfato (resíduo do iniciador assim como do surfactante), água retida no interior da partícula e, em menor escala, grupos terminais de cadeia, hidroxilas e carboxilas. As hidroxilas podem ser resultantes tanto da hidrólise do grupo sulfato, assim como resultado da reação da água com o íon-radical sulfato em pH baixo durante a polimerização em emulsão:



Esse radical também pode iniciar polimerização como o sulfato e também pode ser oxidado levando à produção de grupos carboxilas.[113]

Assim como foi feito com o látex não exposto, mapeou-se os elementos que constituem os reagentes empregados na síntese e também o cloro, como um indicador da presença de clorofórmio. Mapas dos elementos C, O, S, Na e Cl e também as imagens de baixa perda de energia (20 eV) e de campo claro do látex PS-M exposto por 12 horas a atmosfera de clorofórmio estão apresentadas na Figura 31.

A imagem de campo claro mostra que a exposição a clorofórmio de uma dispersão diluída de partículas não permitiu a formação de um filme contínuo, mas sim de pequenos fragmentos de filme, como os apresentados na figura. Na imagem $\Delta E=20$ eV é possível verificar que existem, associadas a agregados completamente coalescidos, partículas individualizadas que mantiveram sua forma esférica, mesmo após 12 horas de exposição.

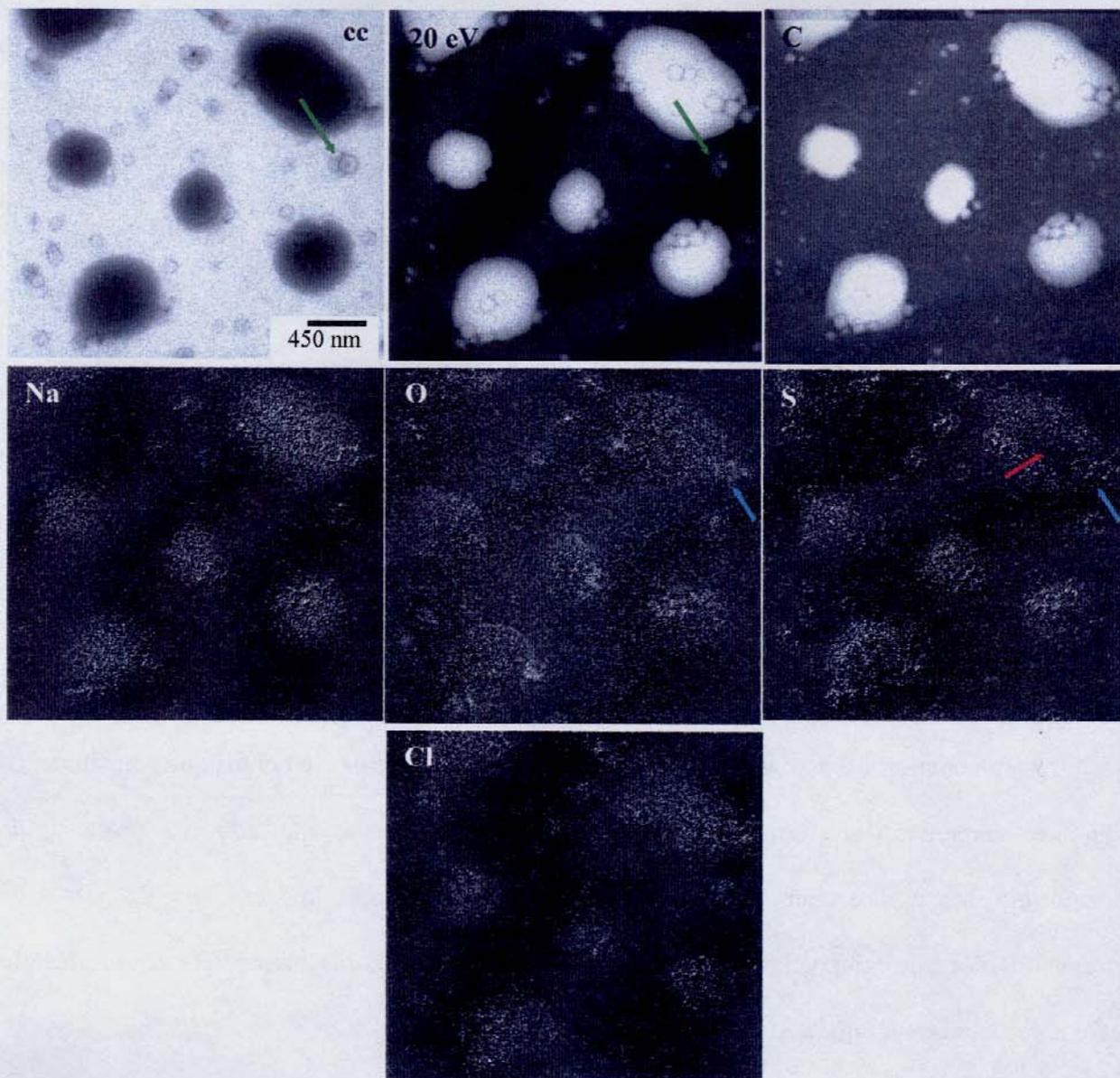


Figura 31: Imagens do látex PS-M exposto a atmosfera de clorofórmio por 12 horas: campo claro (cc), de elétrons que perderam energia a 20 eV e mapas elementares dos elementos carbono, oxigênio, enxofre, sódio e cloro.

A distribuição de *carbono* é homogênea nas regiões coalescidas e a sua ausência nas fronteiras entre filme e partículas permite distinguir com nitidez o contorno dessas partículas incompletamente incorporadas ao filme, mas não dos halos que as rodeiam, que são, portanto

formados por constituintes inorgânicos. De fato, esses halos aparecem nitidamente nas imagens de Na, S e O, sendo perceptíveis na imagem de Cl. Portanto, devem ser domínios formados pelo acúmulo dos íons correspondentes. Partículas pouco densas, observadas na imagem de campo claro são pobres em carbono, portanto não se trata de poliestireno (ver setas verdes na imagem de cc e de C da Figura 31).

O mapa de *enxofre* mostra-se semelhante ao de oxigênio, porém a segregação nesse caso é mais marcante, pois em alguns fragmentos, especialmente os maiores, observam-se "falhas" desse elemento no seu interior (ver seta vermelha indicando essa região na imagem). Nas partículas não coalescidas, o enxofre também está acumulado nas fronteiras (ver seta azul na imagem de S).

O mapa de *oxigênio* mostra que após a exposição, esse elemento está distribuído por toda a seção analisada, chegando muitas vezes a se confundir com o fundo da tela. No entanto, existem pontos na micrografia com maior quantidade desse elemento que são as regiões de interstícios entre as partículas e agregados coalescidos e também as fronteiras desses agregados (ver seta azul na imagem de O).

O *sódio* encontra-se homoganeamente distribuído por todo o filme e, em menor quantidade, no material seco que não pertence ao agregado, depositado ao fundo da tela de carbono e o elemento *cloro* é encontrado distribuído nos agregados coalescidos, com alguns pontos de acumulação independentes dos pontos de acumulação de enxofre ou oxigênio.

Os mapas de oxigênio e enxofre mostram que esses elementos, que se encontravam distribuídos homoganeamente nas partículas que não foram expostas (ver Figura 30), passam a ter uma nova distribuição na qual estão mais abundantes nas fronteiras, especialmente nas fronteiras partícula-agregado. Uma pequena diferença é verificada entre os mapas desses dois elementos, mostrando que o oxigênio está mais uniformemente distribuído nos agregados,

possivelmente devido às hidroxilas resultantes da hidrólise dos grupos sulfatos desse látex, e também ao surfactante empregado que contém unidades de óxido de etileno.

Essa nova distribuição mostra que houve um rearranjo dos grupos sulfato no material coalescido. Considerando que essas gotas de látex foram secas em atmosfera de solvente orgânico, a tendência desses grupos, ao interagirem com o clorofórmio no interior da partícula é de migrarem para regiões mais polares que contém água, ou seja, para a interface da partícula. Essa migração é possibilitada pela alta mobilidade das cadeias durante a exposição e é dirigida pela tendência natural em segregar para a interface partícula-água devido à natureza iônica, de modo a diminuir a energia livre da superfície.[110]

3.4.3. Topografia e Mapas de Potencial Elétrico

As amostras dos látexes foram preparadas para análise por AFM e SEPM (0,05 mL, teor de sólidos da dispersão de 2%), foram depositadas sobre mica recém-clivada e colada em um porta-amostras, deixadas secar por aproximadamente 3 dias em um recipiente fechado, e armazenadas em seguida em dessecador até a sua análise no microscópio.

Para os látexes que foram submetidos à exposição ao solvente repetiu-se o procedimento descrito acima, porém a amostra foi seca em atmosfera saturada de clorofórmio por 12 horas, para então serem armazenadas no dessecador.

- PS-11

Na imagem de topografia do PS-11 da Figura 32 é apresentada uma população de partículas com aproximadamente 90 nm. O mapa elétrico dessas partículas, apresentado na mesma figura, mostra o seu contorno mais claro que o seu interior, representando assim um domínio com o potencial menos negativo dentro da partícula. A diferença de potencial observada entre esses domínios claros e escuros é de aproximadamente 5 V, como mostra a legenda à esquerda das micrografias.

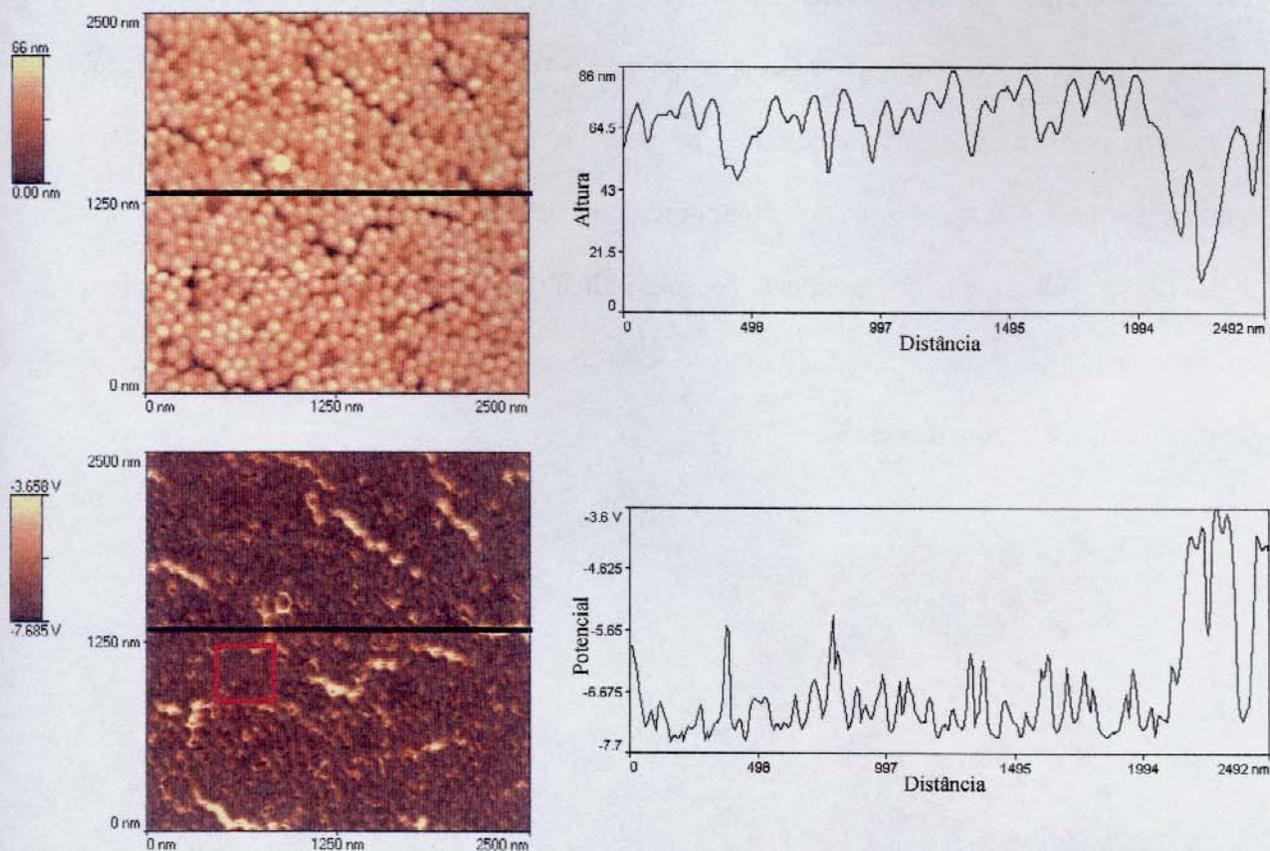


Figura 32: Micrografias de AFM (acima) e SEPM (abaixo) do látex PS-11 (à esquerda) e os perfis traçados ao longo das linhas indicadas nas imagens (à direita). O destaque em vermelho na imagem de SEPM mostra partículas em que houve a inversão de potenciais.

Os perfis traçados a partir das imagens mostram claramente o contorno topográfico das partículas e o potencial mais negativo no seu interior, com exceção de alguns poucos domínios na micrografia, como destacado na imagem. Observam-se também os potenciais mais positivos nas regiões que não contém partículas.

O látex PS-11 é não-iônico, porém o potencial zeta de aproximadamente -19 mV do PS-11 é um indício de que apesar deste látex não ser estabilizado por cargas de íons ligados às cadeias, como o PS-M, existe material residual de iniciador, assim como adsorção de OH⁻, que

são responsáveis por esse potencial. As diferenças de potencial elétrico nos mapas de SEPM são algumas ordens de grandeza maior que a do potencial zeta. Em SEPM mede-se o potencial ponto a ponto da amostra, a uma distância muito pequena (10 nm) da superfície com uma sonda de área também pequena (20 x 20 nm) e se obtém gradientes de potencial na faixa de 10^7 a 10^8 V/m, que estão na mesma ordem de grandeza da força dielétrica medida macroscopicamente para o poliestireno.[114] Portanto, os acúmulos locais de cargas no filme seco são muito mais pronunciados do que na dispersão.

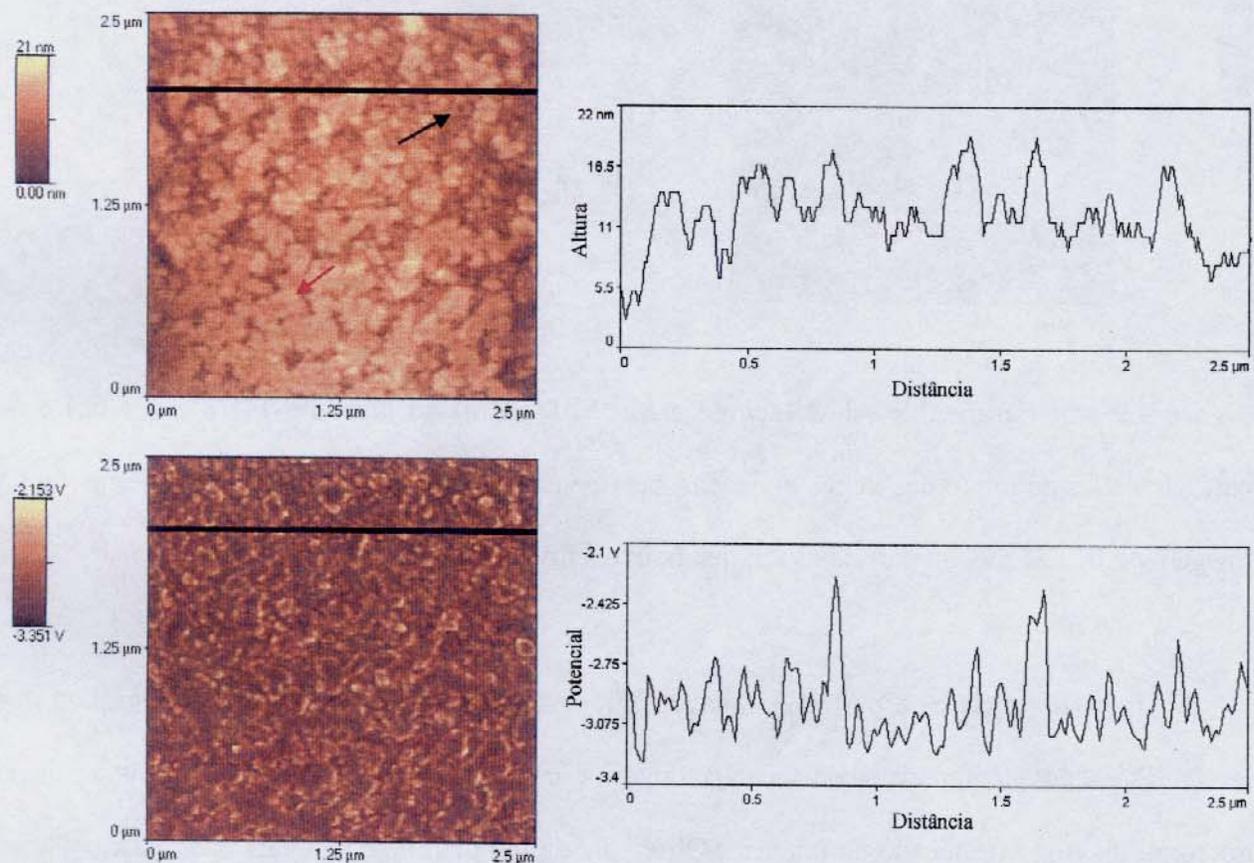


Figura 33: Micrografias de AFM (acima) e SEPM (abaixo) do látex PS-11 exposto 12 horas a vapores de clorofórmio (à direita) e os perfis traçados ao longo nas linhas indicadas nas imagens (à direita).

A Figura 33 apresenta o látex que foi seco sob vapores de CHCl_3 por 12 horas, em uma região mais interna do filme. Nesse caso se percebe a existência de um material particulado que não sofreu coalescência, ao fundo da imagem (ver setas indicativas pretas na imagem), juntamente com regiões contínuas, caracterizando a coalescência de partículas (ver setas indicativas vermelhas na imagem).

A imagem de SEPM mostra o seguinte padrão de distribuição de potencial nos aglomerados de partículas: predominantemente negativo no centro dos aglomerados (mostrado por uma região mais escura) e positivo nas bordas (contorno mais claro), mantendo o padrão de distribuição apresentado pelas partículas antes da exposição. A diferença de potencial máximo e mínimo medido nesse caso é de 1 V, demonstrando uma redução de potencial em relação os látex que não havia sido exposto ao solvente.

- PS-M

A imagem de potencial elétrico do PS-M apresentada na Figura 34 mostra que os centros das partículas apresentam um potencial menos positivo em relação ao das bordas, cujo potencial chega a 10 V, no fundo de escala do aparelho. A associação desses resultados com as informações obtidas por ESI-TEM permite atribuir a procedência desses potenciais mais negativos aos grupos sulfato presentes no interior das partículas. Os elevados potenciais na parte externa das partículas são atribuídos à presença de contra-íons positivos como por exemplo sódio e potássio, que também estavam presentes na preparação do látex na forma do iniciador.

As imagens de topografia e de potencial elétrico do látex exposto aos vapores de clorofórmio por 12 horas estão apresentadas na Figura 35. Os mapas de potencial elétrico do látex PS-M mostram que as pequenas elevações e depressões não têm nenhuma correspondência com a distribuição de potenciais elétricos (como se observa nos perfis traçados a partir das imagens ao lado das micrografias) e a diferença máxima de potencial elétrico é de apenas 0,4 V.

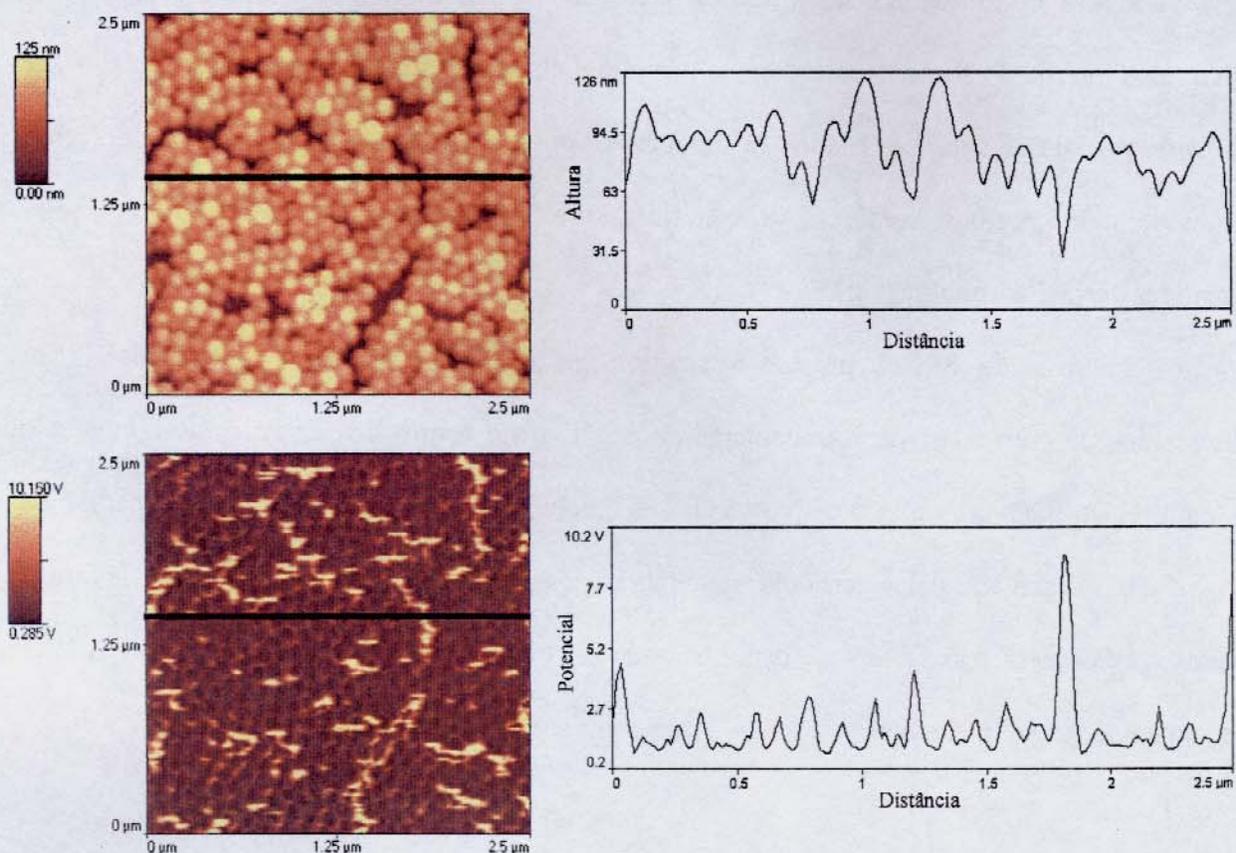


Figura 34: Micrografias de AFM (acima) e SEPM (abaixo) do látex PS-M (à esquerda) e os perfis traçados nas linhas indicadas nas imagens (à direita).

A comparação entre os resultados obtidos com os dois látexes mais uma vez permite distinguir a diferença de atuação do solvente nos dois casos. Nas imagens de topografia, o PS-M forma um filme em que não é possível distinguir as partículas a partir das quais foi formado, enquanto que o PS-11 apresenta partículas coalescidas junto com outras que parecem não terem perdido sua forma com o efeito do solvente. Comparando essas imagens com os filmes formados após a exposição, verifica-se que houve uma grande redução na rugosidade do material, sendo os máximos de topografia medidos de apenas 18 nm para o PS-11 e 10 nm para PS-M. Esses resultados mostram que mesmo no caso do látex PS-11, em que não se observa a formação do

filme transparente, o solvente promoveu um achatamento ou nivelamento das partículas, reduzindo assim os máximos de topografia.

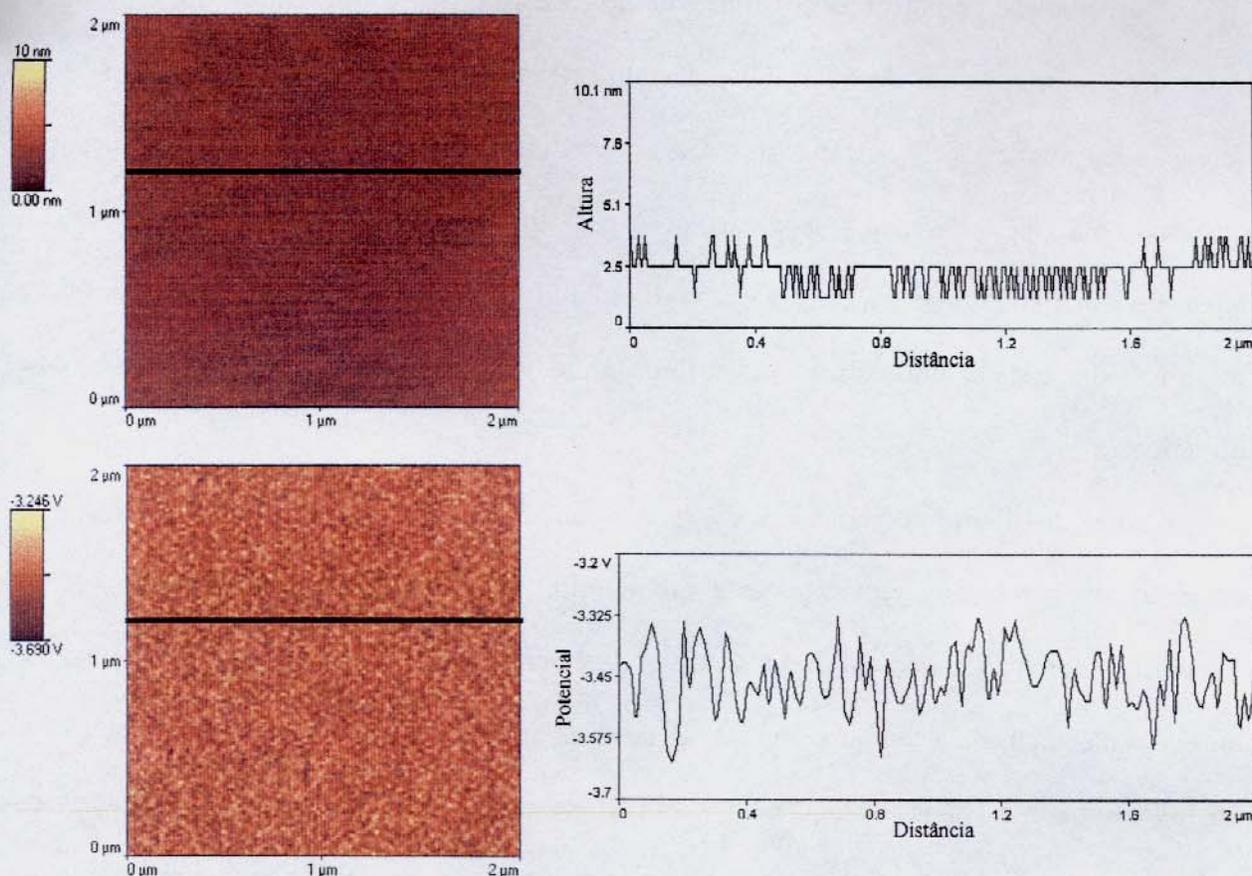


Figura 35: Esquerda: micrografias de AFM (acima) e SEPM (abaixo) do látex PS-M exposto 12 horas a vapores de clorofórmio (à esquerda) e os: perfis traçados nas linhas indicadas nas imagens (à direita).

Esse tipo de efeito de solventes orgânicos é bastante usado para redução de rugosidade de filmes, especialmente quando se empregam bons solventes para o polímero. A rugosidade da superfície de filmes de copolímeros de estireno e acrílico formados sobre silicatos estudados por AFM mostrou que a rugosidade diminuía quando se empregava CH_2Cl_2 , porém quando se

empregou no mesmo tratamento cicloexano houve aumento na rugosidade,[115] mostrando que esse tipo de tratamento depende fundamentalmente do solvente empregado.

A distribuição de potencial nos filmes de PS-M e de PS-11 mostra uma redução nos seus valores após a exposição a clorofórmio, especialmente no filme formado a partir do PS-M. A diferença de potencial elétrico na superfície do filme desse último látex não exposto a clorofórmio é de 8 V passando após a exposição para apenas 0,4 V, cerca de 1/20 do potencial inicial, demonstrando que as cargas estão distribuídas mais uniformemente e que houve interdifusão das cadeias poliméricas, redistribuição dos íons sulfato e dos contra-íons, no filme polimérico.

A nova distribuição de potencial observada por SEPM sob ação do solvente já havia sido apresentada em trabalhos recentes deste laboratório e os resultados mostraram um efeito pronunciado dos vapores de solventes sobre a superfície do filme resultando não só na diminuição da rugosidade da superfície, mas também na distribuição dos potenciais elétricos. [116,117] Entretanto não podem ser descartadas outras contribuições para a formação de domínios com excesso de cargas elétricas como, por exemplo, a dos efeitos triboquímicos, como a tensão durante a secagem.[118]

As imagens de potencial elétrico desses filmes, especialmente do PS-M em que houve uma completa coalescência, podem se comparadas com as imagens de um filme de poliestireno, apresentadas na Figura 36, preparado secando *pellets* de massa molecular de 100.000 (BDH) desse polímero dissolvido em tolueno P.A. (Merck). Observa-se que o filme preparado por dissolução de polímero e secagem da solução apresenta uma faixa de potenciais elétricos da ordem de 15 V, com domínios positivos distribuídos em regiões extensas na imagem, enquanto que o filme preparado a partir do látex PS-M, que poderia apresentar variações de potencial maiores por conter em suas cadeias grupos carregados, apresenta uma distribuição mais regular

de cargas, com variação de potencial menores que as do filme preparado com polímero neutro. As grandes diferenças observadas neste último ainda não são bem entendidas. As principais hipóteses de fatores desses potenciais podem ser atribuídas a inúmeros fatores entre eles são: segregação de polímero oxidado, resíduos de catálise e de processamento de polímero, espécies formadas pelo tribo-plasma gerado na formação e manuseio do filme.[119,120]

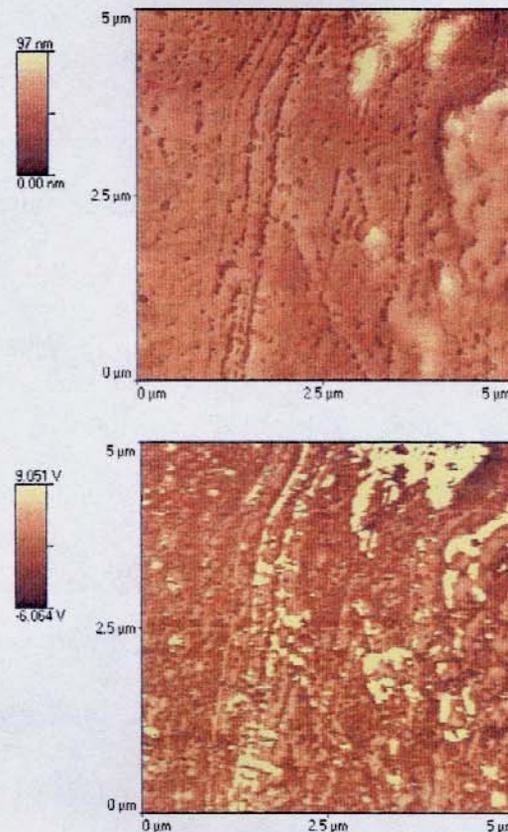


Figura 36: Imagem de AFM (esquerda) e de SEPM (direita) de um filme de poliestireno, preparado através da secagem de uma solução preparada dissolvendo *pellets* desse polímero em tolueno.

3.5. Incorporação de Corantes Hidrossolúveis ao Poliestireno Empregando Látex

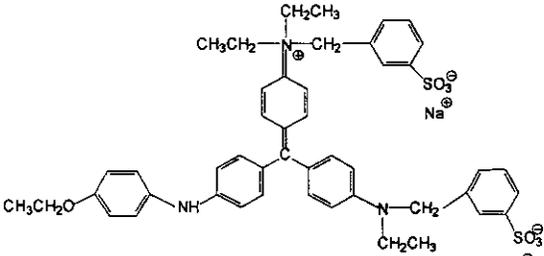
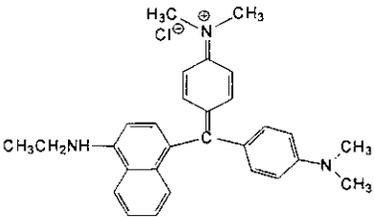
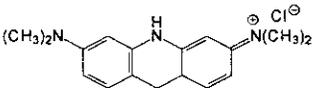
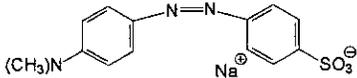
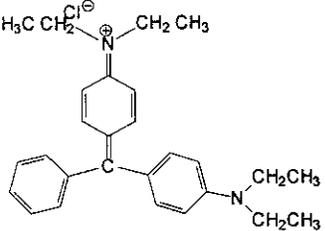
Corantes são convenientemente usados para estudos de adsorção em todo tipo de superfícies, inclusive os látexes, devido ao fato de que sua concentração pode ser facilmente medida através de espectrofotometria e a sua cor permite a observação visual da sua incorporação a sólidos.[53] Há uma grande variedade de estruturas químicas entre os corantes e, portanto, uma grande variedade de propriedades físico-químicas.[121]

Nestes experimentos foram empregados corantes hidrossolúveis iônicos (catiônicos e aniônicos), tanto solúveis quanto insolúveis em clorofórmio, visando a verificação da sua incorporação ao polímero, quando se emprega o látex como a fonte de poliestireno.

A Tabela 8 lista as fórmulas estruturais dos corantes empregados, assim como a classe a que pertencem e o seu respectivo índice de cor.[122] Foram empregados seis corantes solúveis em água, dos quais apenas um é aniônico (alaranjado de metila), dois são solúveis em clorofórmio (azul vitória e verde brilhante) e um é anfotérico, possuindo em sua molécula dois grupos sulfonato e também um amônio quaternário (azul brilhante).

O processo de coramento proposto obedeceu às etapas descritas na parte experimental desta dissertação. A Figura 37 apresenta os resultados dessas etapas, usando como exemplo o corante azul de metileno em um experimento em que se adicionou 2 mL do látex PS-M (teor de sólidos da dispersão 15%) a 0,7 mg do corante azul de metileno (em solução). Inicialmente, a adição de corante provoca a coagulação do látex, porém os coágulos formados são facilmente desfeitos por agitação mecânica (podendo assim também ser chamado de um processo de floculação). Em seguida, o látex é seco a 50°C e exposto a uma atmosfera de clorofórmio, tolueno ou clorobenzeno. Esse último passo pode ser substituído pelo aquecimento do látex corado a temperaturas superiores à da Tg do polímero (>100°C). A transformação do pó de látex seco e corado em filme contínuo do polímero é marcada por um forte aumento na intensidade da cor.

Tabela 8: Fórmula estrutural, índice de cor e classificação dos corantes empregados.

<i>Fórmula estrutural</i>	<i>Classe</i>	<i>Índice de cor [122]</i>
 <p style="text-align: center;">Azul Brilhante</p>	Triarilmetano	42660
 <p style="text-align: center;">Azul de Metileno</p>	Tiazina	51015
 <p style="text-align: center;">Azul Vitória</p>	Triarilmetano	44040
 <p style="text-align: center;">Alaranjado de Acridina</p>	Acridina	46005
 <p style="text-align: center;">Alaranjado de Metila</p>	Azo	13025
 <p style="text-align: center;">Verde Brilhante</p>	Triarilmetano	42040

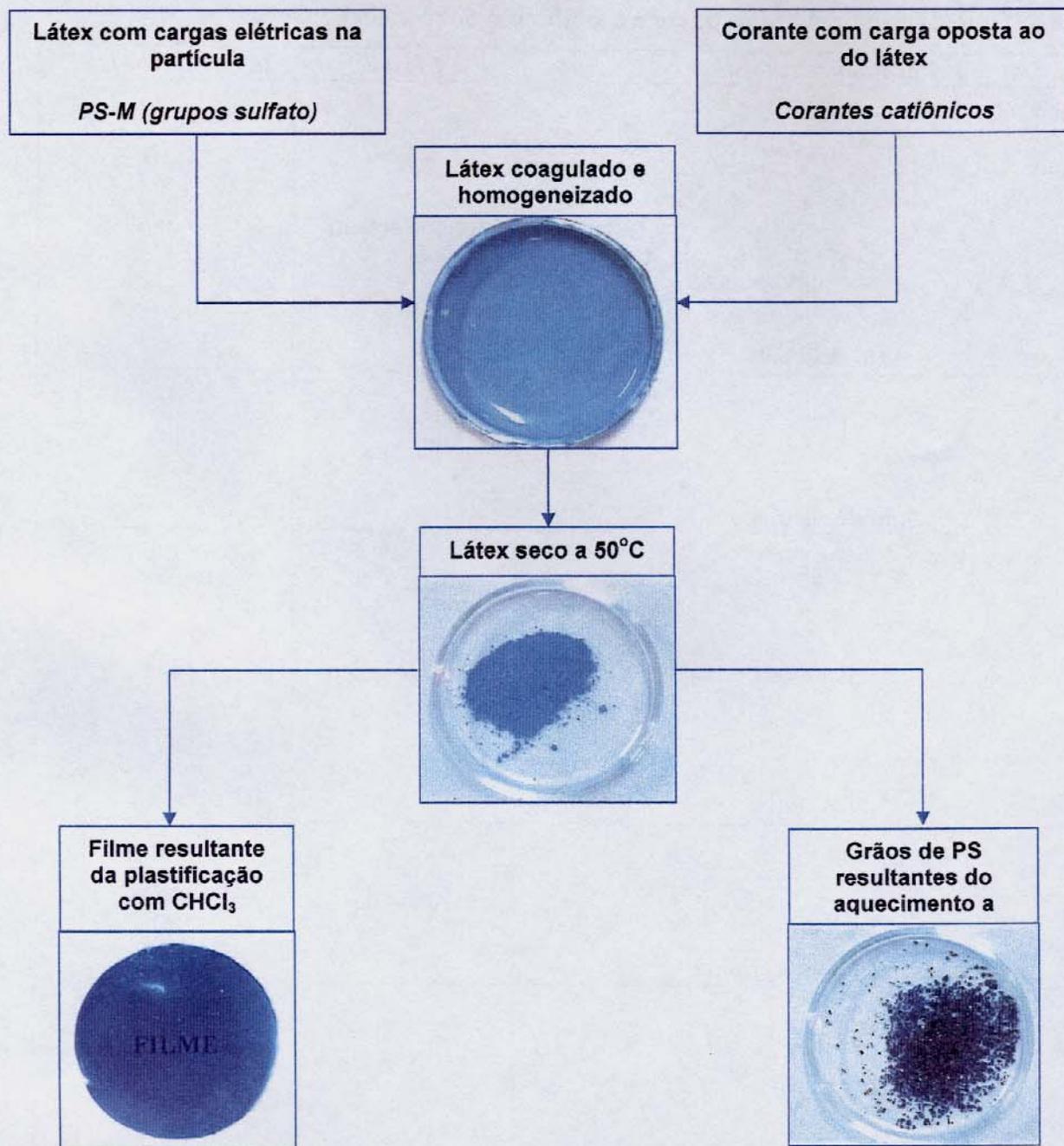


Figura 37: Fotos do látex PS-M corado com azul de metileno: (a) látex recém-corado e homogeneizado, (b) látex depois de seco em estufa a 50°C por 4 horas, (c) filme de poliestireno preparado a partir do látex seco e exposto a atmosfera saturada de clorofórmio por 6 horas e (d) poliestireno corado produzido a partir do aquecimento do látex recém-corado aquecido a 130°C.

Todos os corantes usados, exceto o do corante alaranjado de metila, promovem a coagulação do látex assim que entram em contato com a dispersão. Há necessidade de homogeneização nessa etapa, para que o corante não fique acumulado em determinados pontos do material. Os filmes de poliestireno apresentados na Figura 38 foram preparados seguindo os mesmos passos descritos no parágrafo anterior para o coramento com o azul de metileno e todos possuem a mesma relação de massas (corante/polímero) igual a 0,3%, porém o resultado após a exposição a clorofórmio não é o mesmo para todos os corantes. Como pode ser observado, a cor da maioria dos filmes é bastante homogênea e os filmes são transparentes, o que é verificado também em imagens de maior aumento, obtidas no microscópio óptico de luz transmitida, que podem ser observadas na mesma figura. A exceção é o filme formado com o corante alaranjado de metila em que se observou uma separação de fases após a exposição ao clorofórmio.

Desse modo observa-se que a incorporação dos corantes catiônicos ou mesmo do corante anfotérico (azul brilhante) foi satisfatória, ou seja, com pequenas quantidades do corante obtém-se um filme homogeneamente corado. Isso foi verificado mesmo nos casos em que os corantes são insolúveis em clorofórmio (azul de metileno, alaranjado de acridina e azul brilhante).

O mecanismo proposto para se entender o processo é bastante simples: trata-se de um látex com cargas negativas, resultado dos grupos sulfatos provenientes do iniciador os quais estão ligados às cadeias poliméricas. Os corantes catiônicos se ligam a essas cargas levando à coagulação por redução de potencial zeta, tradicionalmente descrita em livros de colóides.[3,5] O meio aquoso dissolve o corante uniformemente e o clorofórmio atua como plastificante, ou seja, promove a interdifusão das cadeias entre as fronteiras das partículas. Um corante com carga negativa não forma par iônico com grupo terminal de cadeia polimérica, pois não interage eletrostaticamente, justificando assim a não-coagulação do látex quando se adicionou alaranjado de metila.

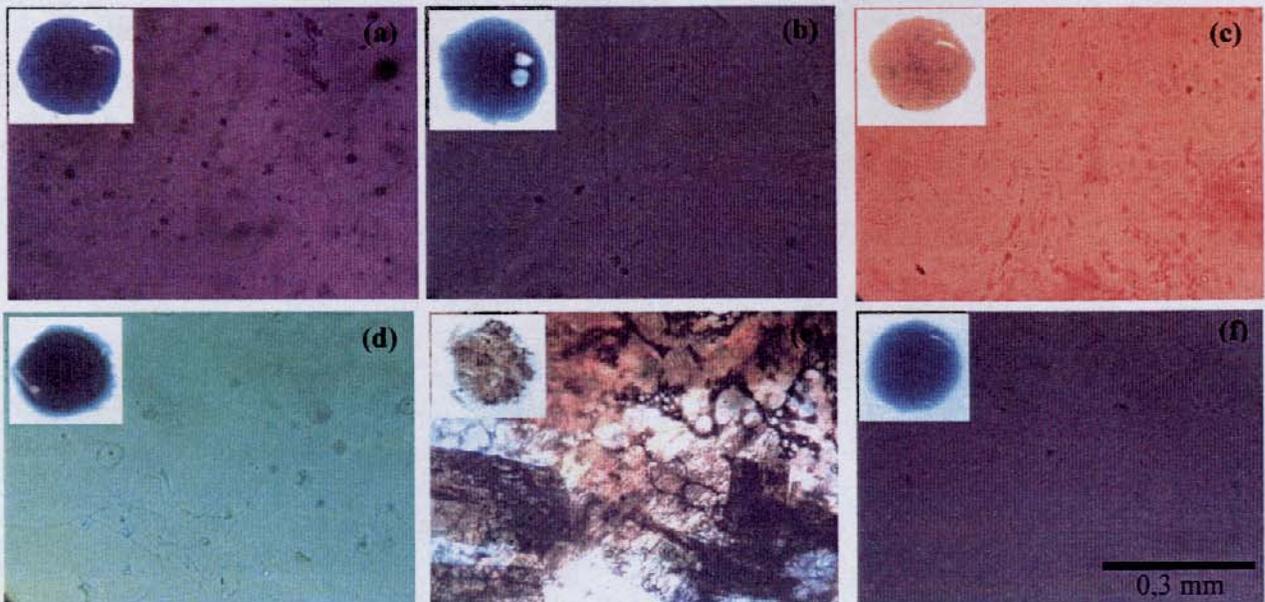


Figura 38: Micrografias ópticas de filmes de poliestireno preparados a partir do látex PS-M corados com (a) azul vitória, (b) azul brilhante, (c) alaranjado de acridina, (d) verde brilhante, (e) alaranjado de metila e (f) azul de metileno. As inserções no canto superior esquerdo de cada micrografia são macrografias dos filmes. Cada um dos filmes tem aproximadamente 1,2 cm de diâmetro e possui relação de massas (corante/polímero) é de 0,3%.

A importância das cargas elétricas no polímero no processo de incorporação do corante pode ser verificada na Figura 39, que mostra exemplos de filmes de poliestireno corados empregando o látex PS-M com azul de metileno e outro caso em que *pellets* de PS (BDH) foram dissolvidos em clorofórmio, e em seguida o azul de metileno sólido foi adicionado à solução, ambos com a mesma relação de massas. O corante não se dispersa na solução e, após a evaporação do CHCl_3 , o resultado é o filme mostrado na Figura 39, um filme com agregados de corante por toda a sua extensão. Levando-se em conta que o azul de metileno não é solúvel em solventes menos polares como o clorofórmio, e o poliestireno não tem cargas, não era de se esperar que o corante dissolvesse nesse meio. Em outro caso em que foi empregado o azul

vitória, um corante também catiônico, mas solúvel em clorofórmio, obtém-se um material de coloração pouco homogênea, como está mostrado na mesma figura.

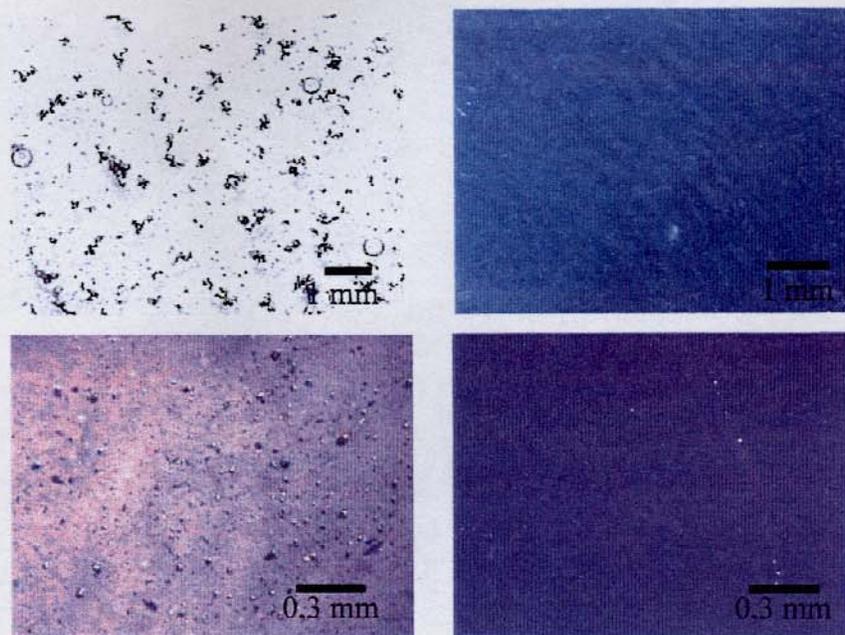


Figura 39: Micrografias de filmes de poliestireno preparados a partir de *pellets* desse polímero comercial dissolvido em clorofórmio (esquerda) e preparados a partir do PS-M exposto a CHCl_3 (direita), aos quais foram adicionados os corantes azul de metileno (acima) e azul vitória (abaixo), com a mesma relação de massa (corante/polímero) igual a 0,3%.

3.5.1. Coramento de Outros Látexes de Poliestireno

A seguir estão sendo apresentados mais alguns exemplos, empregando os látexes de poliestireno PS-Lev e PS-THS, todos com cargas negativas em suas partículas e que formam filmes transparentes quando expostos a vapores de clorofórmio, conforme mostrado em seções anteriores.

Soluções aquosas desses corantes foram introduzidas na dispersão do látex, da mesma forma como feito com o PS-M, de modo que a relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ fosse de 0,3 %. A Figura 40 apresenta fotos das dispersões coradas e também das micrografias obtidas a partir desses

filmes. Cada látex apresentou particularidades com relação à coagulação, formação de filmes e coramento que estão descritas nos parágrafos seguintes.

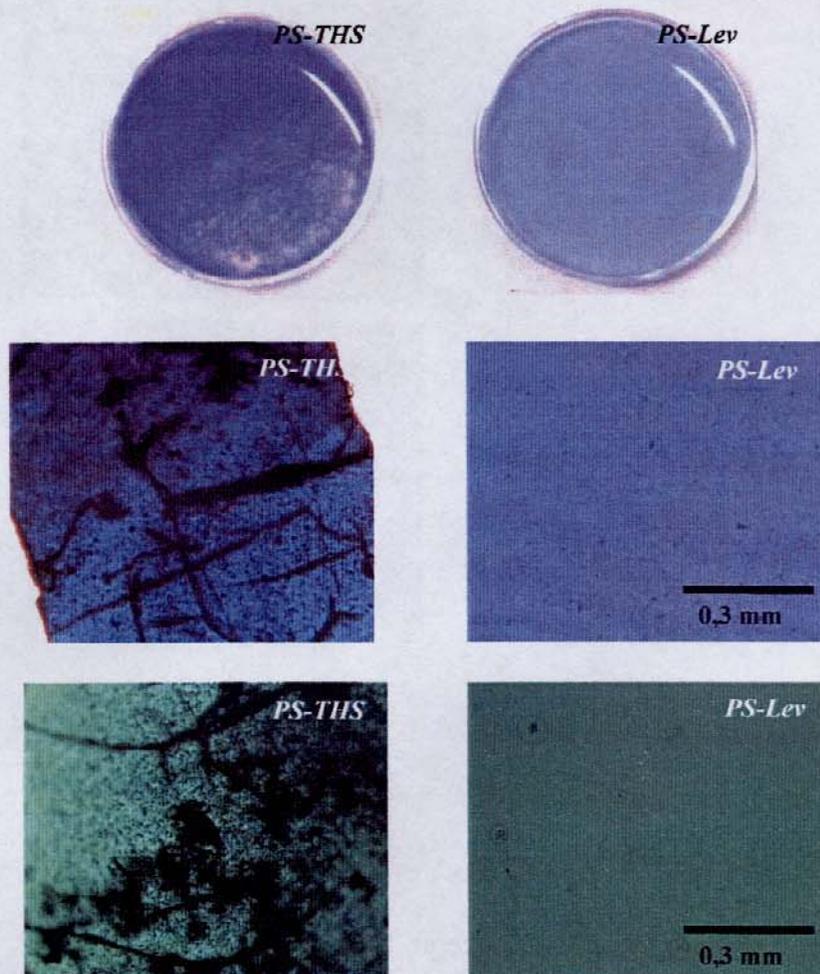


Figura 40: Macrografias dos látexes PS-Lev e PS-THS recém-corados com o corante azul de metileno (acima) e micrografias dos filmes corados com azul de metileno (meio) e verde brilhante (abaixo), formados em atmosfera de CHCl_3 . A escala é a mesma para todas as micrografias e a relação de massas (corante/polímero) é de 0,3%.

- PS-Lev

O látex coagula imediatamente após a adição do corante, porém volta a se dispersar com facilidade se homogeneizado, mostrando-se opaco e colorido. O filme formado após a exposição

ao CHCl_3 apresenta-se homogeneamente corado a olho nu e bastante transparente, sendo detectados no microscópio óptico raros pontos mais escuros que demonstram excesso de corante acumulado. O látex se comporta em todas as fases do processo de coramento de maneira idêntica ao látex PS-M, descrito na seção anterior.

- PS-THS

A adição do corante à dispersão provoca uma coagulação bastante intensa e completa, ou seja, o látex não volta a se dispersar sob agitação. É possível distinguir visualmente o soro transparente do látex coagulado e corado. O filme obtido por secagem dos coágulos e exposto a clorofórmio é bastante quebradiço e menos homogêneo que os obtidos com os látexes PS-M e PS-Lev.

O tempo de formação dos filmes desses látexes sob exposição ao clorofórmio é bastante superior ao do látex PS-M. Enquanto o pó de PS-M leva apenas 1 hora para se transformar em um filme contínuo, o do látex PS-Lev formou em um filme contínuo em 3 horas e o PS-THS em aproximadamente 12 horas.

Considerando que são látexes homopoliméricos, uma hipótese a ser levantada para justificar essa diferença entre os tempos necessários para a formação dos filmes é o efeito do tamanho das partículas dos látexes trabalhados. O PS-THS e PS-Lev possuem diâmetro da partícula duas e três vezes maior, respectivamente, do que o do látex PS-M, cujo diâmetro é de 124 nm. Esse efeito já foi descrito na literatura por Goudy et al. empregando látexes de poliestireno: estes autores observaram que, quanto menor o tamanho de partícula, maior é a velocidade de formação do filme.[123,124] O tamanho de partícula é um dos fatores que determina a temperatura mínima de formação de filmes (TMFF), pois as forças que induzem a coalescência como a tensão interfacial partícula-ar, adesão capilar e as forças de atração de van der Waals entre as superfícies são mais intensas.[125] No caso da formação de filme por um bom

solvente a mobilidade das cadeias é permitida pelo intumescimento das partículas pelo solvente, sendo assim pode-se usar a equação de difusão de Einstein (Equação 13) para prever o tempo (t) necessário para o solvente penetrar a uma distância média $\langle \bar{x} \rangle$. [126]

$$\langle \bar{x} \rangle = \sqrt{\frac{2Dt}{\pi}} \quad (\text{Equação 13})$$

O parâmetro D é o coeficiente de difusão, e o valor típico para essa constante é de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Considerando que os raios da partículas dos látexes PS-M, PS-Lev e PS-THS, determinados por DLS, representam $\langle \bar{x} \rangle$ na Equação 13, obtém-se os tempos apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Diâmetros das partículas dos látexes e os respectivos tempos de difusão para a entrada do solvente na partícula.

<i>Látex</i>	<i>Raio da Partícula / nm</i>	<i>Tempo de Difusão / μs</i>
PS-M	62	6
PS-THS	120	23
PS-Lev	161,5	41

Os tempos obtidos através dos cálculos são bastante pequenos, o que representa uma sorção do solvente bastante rápida nos três casos, o que não foi verificado experimentalmente, em que a diferença entre os látexes foi bastante maior, especialmente o PS-THS em que essa diferença foi de 11 horas em relação ao PS-M. Sendo assim, deve-se levar em conta outras variáveis para a análise dos resultados. A primeira delas é que o clorofórmio, durante a formação de filmes não encontrou partículas com diâmetros do tamanho apresentado acima e sim coágulos

de algumas ordens de grandeza maior, o que faz com que a distância de difusão percorrido também aumente. Além disso, existem barreiras nas superfícies das partículas, como as cargas ou surfactantes que lá permaneceram após a secagem, que podem influenciar no processo de difusão das cadeias.

O látex PS-THS foi preparado na ausência de surfactante e o PS-Lev emprega um surfactante não-iônico. No entanto, a presença de surfactante pareceu não aumentar a estabilidade do látex frente ao clorofórmio, tendo em vista que o tempo de formação de filme foi menor, porém certamente está relacionada com a facilidade com que os coágulos do látex corado se dispersam com a agitação, o que não ocorreu com o PS-THS. Satguru adicionou um surfactante não-iônico a um látex copolimérico, obtendo um aumento da velocidade da coalescência das partículas.[127] Portanto, podemos concluir que um fator de aumento da velocidade de formação de filmes pelo PS-Lev pode ser a plastificação do poliestireno pelo tensoativo, que por si só já facilita a penetração do clorofórmio.

O PS-THS sofre uma coagulação intensa enquanto que no PS-Lev não é observada uma completa separação de coágulo e soro, embora os valores de potencial zeta dos dois látexes não sejam muito distantes (-43 e -50 mV). Existem na literatura trabalhos que afirmam que a presença de surfactantes implica em uma redução do acesso do corante à interface polímero-soro e conseqüentemente da adsorção do corante.[128] No entanto, os coramento com os látexes que contêm o surfactante proporcionaram melhores resultados, o que pode ser atribuído, novamente, à plastificação do polímero pelo tensoativo, ou alternativamente à maior solubilidade de clorofórmio na região interfacial desses látexes.

Neste experimento, foram empregados látexes que possuem cargas negativas nas superfícies das partículas, com valores de densidade de cargas na superfície de $-3,9$ e $-6,2\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

para o PS-Lev e PS-THS, respectivamente.[49,50] O látex PS-Lev apesar de apresentar menos cargas em sua superfície, formou filmes mais homogêneos que o látex PS-THS, mesmo para a mesma relação de massas entre corante e polímero. Esse resultado mostra que o surfactante ajuda não só a redispersar os coágulos após o coramento, mas durante esse processo, também contribui para a distribuição do corante pelo polímero.

3.5.2. Variação da Quantidade de Corante no Polímero

A quantidade de corante a ser adicionada ao látex pode ser controlada, de modo a promover uma coloração intensa sem que haja o acúmulo de corante em pontos do material. O acúmulo de corante é atribuído à separação de fases de corante que não se ligaram aos grupos sulfatos e, que por não ser solúvel no poliestireno, tende a se segregar.

Foi realizado um experimento para observar o efeito da variação da relação de massas de corante e polímero, usando dois corantes catiônicos: azul de metileno e verde brilhante. Foram preparados 18 tubos com quantidades fixas de látex PS-M (0,5 mL) aos quais se adicionavam quantidades diferentes de solução de corantes (concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Depois de homogeneizado, esse látex corado era seco em estufa a 50°C e colocado em pequenas formas de vidro (placas de vidro para provas de toque) e levados então à exposição a vapores de clorofórmio por aproximadamente 6 horas, resultando pastilhas de poliestireno corado.

A Figura 41 apresenta fotos de 12 dessas pastilhas, as quais podem ser divididas em quatro grupos, segundo a relação de massas (corante/polímero), para melhor exposição dos resultados:

- Amostras 0,01 e 0,02%: os filmes mostram regiões incolores, ao lado de regiões fracamente coradas.
- Amostras 0,07 a 0,13%: os três filmes apresentaram a coloração violeta em pontos de sua estrutura, sendo que na amostra contendo 0,09%, o filme obtido é totalmente violeta.

- Amostras 0,16 a 0,22%: correspondem à faixa de concentração do corante em que o filme formado apresentou coloração mais homogênea, quando observada visualmente.
- Amostras 0,30 a 0,50%: nessa faixa de concentração nota-se a olho nu, uma grande quantidade de pontos escuros, atribuída à má distribuição do corante, devido ao seu excesso.

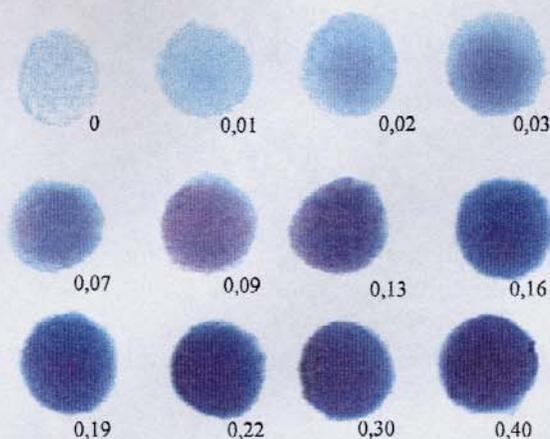


Figura 41: Foto dos filmes de poliestireno preparados a partir do látex PS-M e azul de metileno. Os números indicados abaixo de cada filme correspondem à relação entre as massas de corante e polímero, em porcentagem.

A Figura 42 mostra fotos de látex corados com verde brilhante preparados da mesma forma como o que foi feito com o corante azul de metileno. O poder de coramento quando comparado com o azul de metileno é inferior, pois se empregou a mesma concentração e filmes com relação de corante/polímero de 0,40% ainda apresentava alguma transparência.

Fazendo um cálculo bastante simples empregando a massa molar numérica do polímero que constitui o PS-M (94 kg/mol) e o teor de sólidos da dispersão (15%), determinou-se o número de grupos sulfato presentes em 0,5 mL da dispersão que foi empregada no coramento. O valor obtido foi de $5,3 \times 10^{17}$ grupos sulfato nesse volume, considerando que existe apenas um grupo por cadeia polimérica. A Tabela 10 apresenta a relação de massas empregadas em cada um

dos 12 filmes apresentados acima e a razão do número de sítios positivos do corante pelo número de sulfatos do látex.

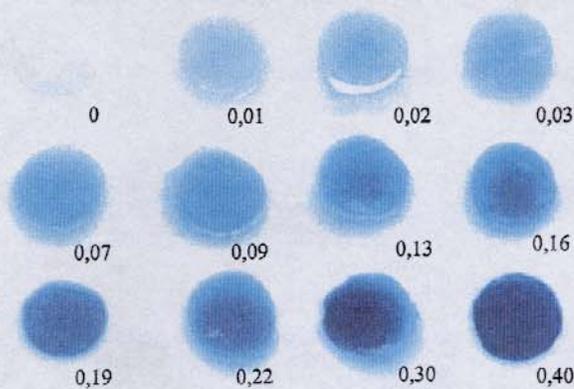


Figura 42: Fotos dos filmes de poliestireno preparados a partir do látex PS-M e verde brilhante. Os números indicados abaixo de cada filme correspondem à relação entre as massas de corante e de polímero, em porcentagem.

Trata-se de um cálculo aproximado no qual não foi levada em conta a existência de mais de um grupo contendo cargas na molécula em caso de terminação bimolecular, ou mesmo a presença grupos sulfatos no interior das partículas que não tiveram contato com o corante durante o processo de coagulação. Os resultados mostram que filmes com relação de massas (corante/polímero) de até 0,22%, existe um excesso de sítios negativos do látex e a concentração do corante não é suficiente para se ligar a eles. As amostras com relação de massas de 0,3 e 0,4% apresentam excesso de corante. Esses resultados concordam com o que foi observado visualmente, ou seja, nas duas últimas amostras mais concentradas verificou-se pontos escuros correspondendo ao corante que não se ligou às cadeias poliméricas e que, portanto, foram segregados.

Tabela 10: Relações entre os números de sítios positivos do corante e sítios negativos do látex, para cada relação de massas empregadas no coramento.

<i>Relação massa_{corante}/m_{polímero}</i> (%)	<i>Relação entre o número de sítios positivos do corante e o número de grupos sulfato do látex</i>
0	0
0,01	0,03
0,02	0,06
0,03	0,11
0,07	0,22
0,09	0,34
0,13	0,45
0,16	0,56
0,19	0,68
0,22	0,79
0,30	1,13
0,40	1,46

3.5.3. Espectroscopia na Região do Visível dos Filmes Corados

O espectro do azul de metileno em solução aquosa pode apresentar dois máximos de absorção: 670 e 605 nm, que correspondem ao monômero e ao dímero do corante, respectivamente.[106] Foram obtidos os espectros dos oito primeiros filmes de menores concentrações de azul de metileno apresentados na Figura 41. Os filmes foram colocados

diretamente no feixe de luz do espectrofotômetro e o resultado está apresentado na Figura 43, a qual também contém o espectro desse corante em água para controle.

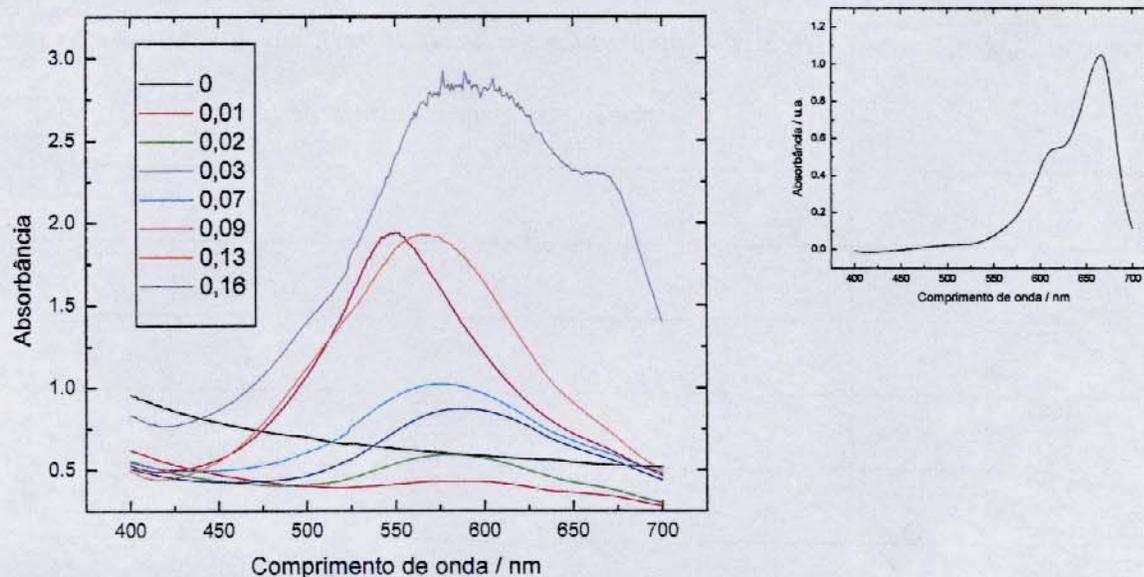


Figura 43: Espectros na região do visível dos oito filmes de poliestireno corados com menores concentrações de azul de metileno apresentados na Figura 41. Os números indicados nos espectros correspondem à relação de massas do corante e polímero, em porcentagem. No detalhe à direita desse corante em solução aquosa (concentração= $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹).

Nos espectros dos filmes é possível verificar que houve o deslocamento dos picos de absorção do corante para comprimentos de onda menores se comparados com o espectro desse corante em água. A Tabela 11 apresenta os comprimentos de onda máximos correspondentes a esses espectros, que decrescem até chegar a um mínimo por volta de 550 nm, que corresponde à amostra com relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ igual a 0,09% e é um filme violeta. A partir desse ponto, o comprimento de onda máximo volta a aumentar, porém a absorbância se mantém constante na amostra seguinte. O espectro da amostra 0,16% sofre um grande crescimento na absorbância e também um ombro intenso com máximo em 670 nm, bastante próximo ao pico do azul de metileno puro, que é em torno de 660 nm.

Tabela 11: Máximos de absorção nos espectros da Figura 43, correspondendo aos filmes corados com azul de metileno.

<i>Relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ (%)</i>	<i>Comprimento de onda / nm</i>
0	0
0,01	585
0,02	579
0,03	587
0,07	574
0,09	552
0,13	565
0,16	590

Estas mudanças espectrais podem ser entendidas considerando o fenômeno de metacromasia. Segundo Yutaka et al.[129] esta é a propriedade mostrada por certos corantes puros de conferir cores diferentes a certos tecidos, apresentando geralmente uma redução no comprimento de onda. O efeito de metacromasia é apresentado por alguns corantes na presença de poliânions; observa-se em solução um espectro que difere daquele obtido na ausência de polieletrólitos ou tensoativos. Para que esse efeito ocorra, é necessária uma certa densidade local de cargas negativas, às quais se ligam as cargas positivas da molécula do corante. A proximidade das moléculas de corante faz com que elas se agreguem e a agregação é aumentada por interação dos elétrons π produzindo mudanças no espectro de absorção, como mostra a representação esquemática apresentada na Figura 44.[130]

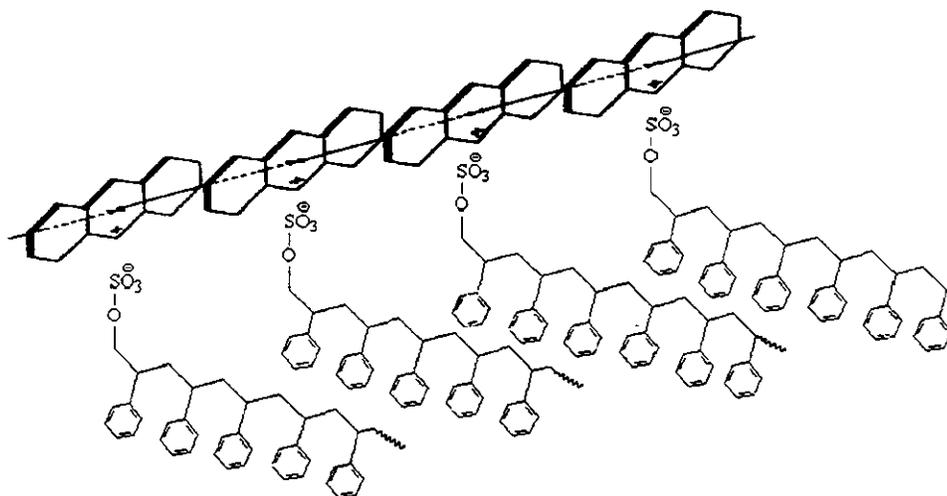


Figura 44: Representação dos grupos sulfatos das cadeias de poliestireno ligados ao cátion do corante azul de metileno. O empilhamento das moléculas de corante proporciona o efeito de metacromasia.

Os espectros eletrônicos desses agregados são diferentes dos corantes na forma monomérica. As interações entre as moléculas do corante geram níveis eletrônicos com energias diferentes e as regras de transição entre esses novos níveis resultam em modificações nos espectros de absorção, com o aparecimento de novas bandas em comprimentos de ondas diferentes. Dependendo da geometria dos agregados são permitidas transições com energias maiores ou menores que as transições do corante na forma monomérica.[131]

Liu et al. estudando o efeito do azul de metileno em heparina, constatou que a afinidade por este corante é grande e que ele se liga mais efetivamente nos grupos sulfatos que nas carboxilas existentes nessa molécula.[132]

Nos filmes de poliestireno corados com azul de metileno, esse comportamento se manifestou em um material em que a concentração do corante é baixa. O látex corado e seco não apresentou essa coloração encontrando-se homoganeamente azul. Portanto, a metacromasia se

manifestou apenas depois da exposição ao clorofórmio, que por não ser um bom solvente para o corante, pode ter levado à sua agregação em pequenos pontos da estrutura e à associação do corante. A mudança abrupta dos espectros, ao passar da amostra $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ 0,13% para a 0,16% e o aparecimento do ombro a 670 nm mostram que a partir desse ponto existe uma quantidade maior de moléculas de azul de metileno não associadas, o que confere uma coloração mais intensa ao material. Entretanto, o grau de associação do azul de metileno deveria aumentar continuamente com o aumento da concentração,[133] mas os comprimentos de onda do máximo de absorção passam por um mínimo. Portanto, há alguma outra mudança na natureza dos ambientes em que estão as moléculas de corante, que poderia ser a não-uniformidade na distribuição de cargas pela partícula.[134,135]

Segundo a literatura, o verde brilhante dissolvido em água possui um máximo de absorção em 624 nm e uma pequena banda de absorção em 430 nm, como pode ser observado na Figura 45.[136]

Da mesma forma como foi feito com o azul de metileno, foram obtidos os espectros na região do visível dos 7 primeiros filmes mostrados na Figura 42. Os espectros também estão na Figura 45. No polímero, há um deslocamento do pico principal para comprimentos de onda maiores, como mostra a Tabela 12, chegando a 639 nm na amostra com 0,13%. Ao contrário dos filmes corados com o corante azul de metileno, nesse caso, mesmo na amostra mais concentrada, que corresponde à relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ de 0,5% (não está sendo mostrada), ou seja, a maior quantidade de corante empregada, o filme ainda se encontra transparente. Já foi dito anteriormente que esse corante é solúvel em clorofórmio e, possivelmente também é mais solúvel no poliestireno que o azul de metileno e por isso não se segrega em pontos do filme, nem provoca turbidez no filme.

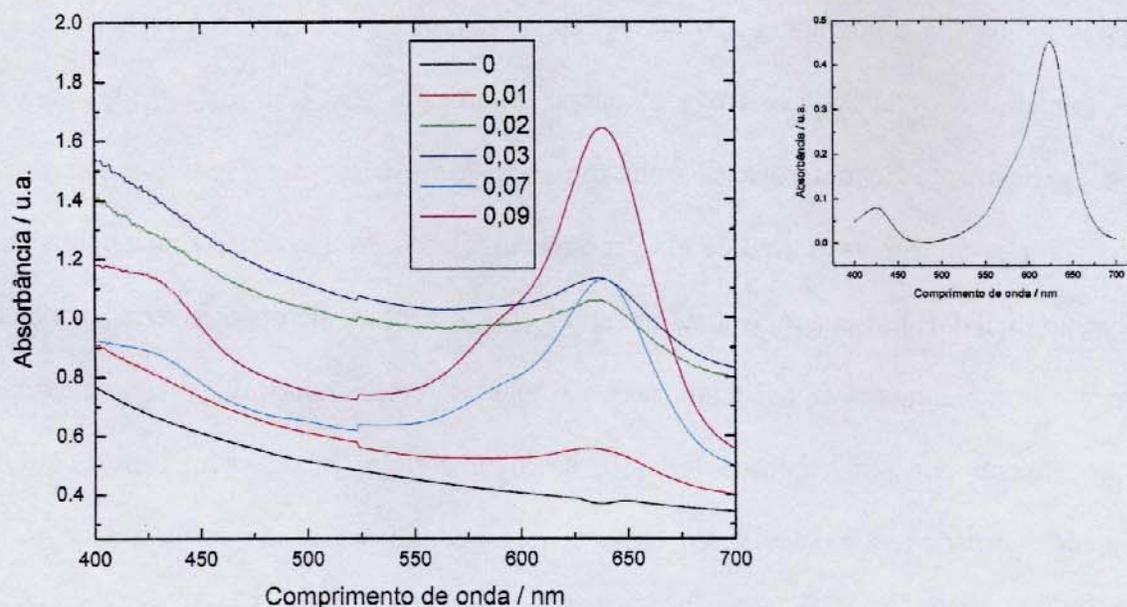


Figura 45: Espectros dos filmes de poliestireno corados com o corante verde brilhante das amostras de mais baixas concentrações mostradas na Figura 42, à esquerda. Espectro da solução do corante verde brilhante em água, a concentração do corante é de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à direita.

Tabela 12: Comprimento de onda da absorção máxima nos espectros da Figura 45, dos filmes corados com verde brilhante.

<i>Relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ (%)</i>	<i>Comprimento de onda / nm</i>
0	0
0,01	631
0,02	632
0,03	636
0,07	638
0,09	638

3.5.4. Dissolução do Polímero Corado em Solventes Orgânicos

Os filmes de poliestireno corados a partir do látex PS-M dissolvem-se bem em solventes de poliestireno formando soluções límpidas, adquirindo a cor do filme empregado na dissolução. Sendo assim, filmes de poliestireno preparados a partir do PS-M corado com azul de metileno, com a relação massas (corante/polímero) igual a 0,3% foram dissolvidos em clorofórmio e tolueno. A massa de polímero corado dissolvida em 3 mL de solvente orgânico foi de 0,005 g, e as soluções foram analisadas por espectrofotometria na região do visível.

A solução de clorofórmio apresenta logo após a dissolução do polímero corado uma forte intensidade, assemelhando-se à solução desse corante em água, enquanto que em tolueno se observa uma coloração menos intensa um momento inicial de dissolução. Porém, com o passar do tempo há intensificação da cor, como mostra os espectros da Figura 46, que apresenta o espectro de clorofórmio e o de tolueno em um momento inicial de dissolução e o espectro da solução em tolueno após 1 hora.

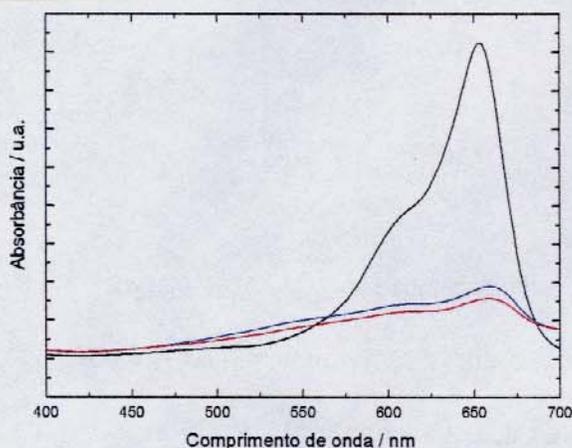


Figura 46: Espectro na região do visível dos filmes de poliestireno corados com azul de metileno, a partir do látex PS-M dissolvidos em clorofórmio (em preto) e tolueno (em vermelho). A curva azul corresponde à solução de tolueno após 1 hora. Relação de massas (corante/polímero)=0,3%

Os filmes com relação de $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ de 0,07, 0,09 e 0,16% mostrados na Figura 41 e apresentam alterações na sua cor após serem plastificados com clorofórmio também foram dissolvidos em bons solventes para poliestireno (CHCl_3 , THF e tolueno). Isso foi feito dissolvendo 0,005 g de cada filme em 3 mL de cada solvente e obtendo os seus espectros na região do visível, os quais estão apresentados na Figura 47. Na mesma figura estão apresentadas fotos das soluções a partir das quais se obteve os espectros de clorofórmio e tolueno.

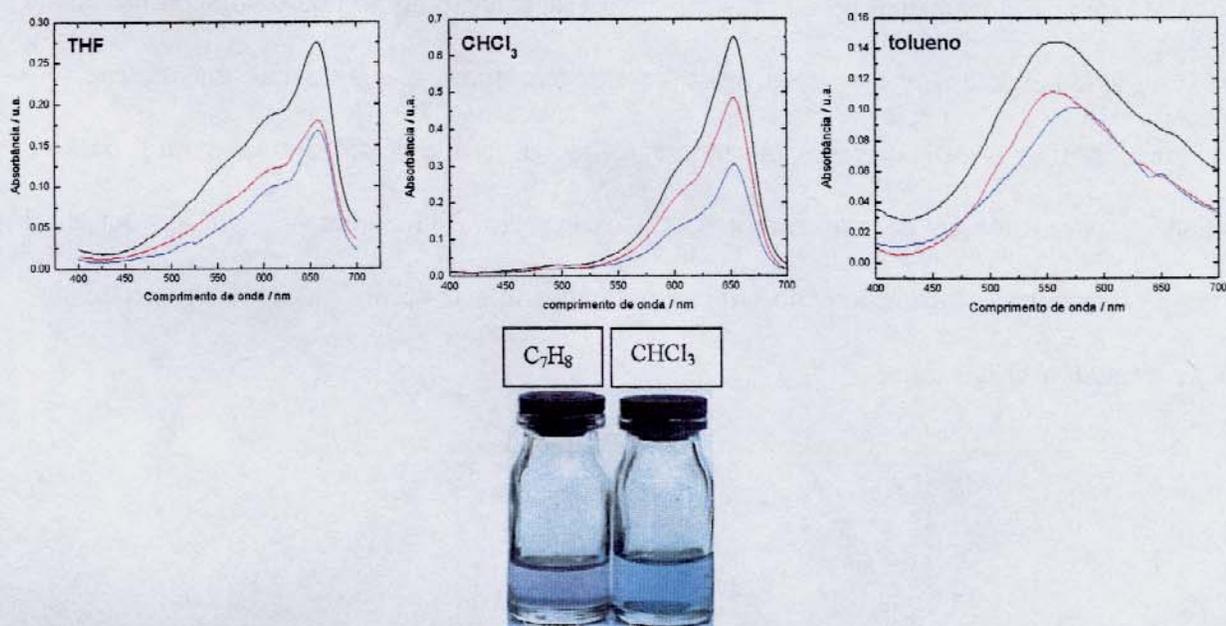


Figura 47: Espectros dos filmes com relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ igual a 0,07% (curva azul), 0,09% (curva vermelha) e 0,13% (curva preta) dissolvidos em THF, clorofórmio e tolueno. Abaixo dos espectros estão fotos das soluções das quais foram obtidos os espectros de tolueno e clorofórmio.

Comparando esses espectros com os apresentados na Figura 43, que correspondem a essas três amostras analisadas na forma de filme, verifica-se que, após a dissolução em tetraidrofurano e clorofórmio, os máximos de absorção desses materiais corados se deslocam para comprimentos

do mesmo valor que o do corante azul de metileno em água, embora a solução obtida em tolueno apresente-se violeta. A solução em clorofórmio apresenta maior intensidade na coloração, o que é demonstrado pela maior intensidade do pico e o espectro correspondendo ao tolueno é o que se manteve mais próximo ao do filme que foi dissolvido, como mostra a Tabela 13.

Tabela 13: Picos máximos de absorção dos espectros mostrados na Figura 47 e do filme de poliestireno corado sem dissolução.

<i>Relação</i> <i>m_{corante}/m_{polímero}</i> %	<i>Comprimento de onda / nm</i>			
	<i>filme de PS-M</i>	<i>Solvente</i>		
		<i>clorofórmio</i>	<i>tetraidrofurano</i>	<i>tolueno</i>
0,07	574	653	658	552
0,09	552	653	657	554
0,13	565	653	658	558

A solubilidade de corantes insolúveis nesses solventes foi descrita por Ito et al. empregando corantes de carga positiva que o autor modificava, substituindo o ânion Cl⁻ pelo ânion hidrofóbico dodecilbenzenosulfonato C₁₂H₂₅-C₆H₄-SO₃⁻, o que tornava o corante solúvel em solventes orgânicos.[137] No caso do filme em questão, o corante está ligado à carga negativa da cadeia alquilsulfato, substituindo da mesma forma o seu contra-íon cloreto.

Tendo em vista que a dissolução do polímero é muito rápida e as soluções são límpidas, atribui-se as diferentes colorações ao efeito de interação do corante com o meio que o cerca. Sendo assim deve-se levar em conta os corantes empregados: o clorofórmio é um solvente mais polar que o tolueno [101] e por isso solvata melhor as partes iônicas ou polares do corante. O

tolueno sendo menos polar, ele deve solvatar o corante de maneira diferente que o clorofórmio. No entanto, a coloração da solução de tolueno tende a se intensificar, tornando-se progressivamente mais intensa, o que demonstra a existência de processos mais lentos conseqüentes à simples dissolução, como por exemplo, fenômenos de micelização desmicelização ou de auto-organização dos pares iônicos polímero-corante.

Estudos de ionômeros aniônicos realizados por Ohtani e colaboradores revelaram que grupos iônicos podem adotar várias formas em solução, de acordo com a polaridade do solvente, sendo possível até a agregação das moléculas devido à agregação iônica em solventes não-polares.[138]

Essa hipótese pode ser confirmada através dos resultados dos filmes que apresentaram coloração violeta. Na seção anterior desta tese, essa coloração foi atribuída à agregação do corante, produzindo metacromasia com o deslocamento do máximo para comprimentos de onda menores. Dissolvendo esses filmes em tolueno, essas moléculas vão ser mantidas em uma vizinhança semelhante à que tinham no filme de poliestireno, devido à semelhança estrutural entre tolueno, estireno e etilbenzeno. Dessa maneira, o espectro da solução em tolueno é o que mais se assemelha ao do filme não dissolvido, como foi mostrado na Tabela 13.

3.5.5. Mapas Elementares do Látex e do Filme Corado com Azul de Metileno

A amostra do látex corado para o mapeamento foi feita adicionando-se, a 0,1 mL (10% em massa) da dispersão do látex PS-M, 0,01 mL de uma solução do corante azul de metileno (concentração $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$), promovendo assim a coagulação do látex. Em seguida, esse látex coagulado foi diluído 10 vezes e sonicado por 10 minutos para a quebra dos coágulos maiores. Uma gota do látex sonicado foi então depositada sobre uma tela de cobre recoberta com um filme fino de carbono, deixada secar por 48 horas e levada para a análise por TEM.

Foi realizado o mapeamento dos elementos presentes no látex (C, S, O), além do elemento nitrogênio, que atua como traçador espectroscópico do corante azul de metileno, que contém dois átomos deste elemento por molécula. Os demais elementos, como S e C, também estão presentes na molécula do corante, porém também existem nas partículas do látex.

A Figura 30 apresentou os mapas elementares do látex PS-M sem o corante que mostram uma distribuição homogênea do elemento carbono pelas partículas, e uma distribuição do enxofre e do oxigênio mais acumulada no interior das partículas. Não se obtém sinal do elemento nitrogênio (389 eV) no mapeamento desse látex, pois esse elemento não está presente em nenhum dos reagentes empregados na síntese.

Na Figura 48 está apresentada uma micrografia de campo claro de uma região representativa da amostra, na qual podem ser identificados pequenos agregados, que não foram desfeitos pelo ultrassom, assim como partículas individualizadas. Nessa mesma figura estão os mapas dos elementos C, O, S e N.

Durante a análise da distribuição dos elementos nas partículas estão sendo desconsiderados os coágulos e partículas maiores, cujas imagens são prejudicadas pela espessura excessiva para o feixe de elétrons de 80 keV, devido ao efeito do espalhamento múltiplo de elétrons. Sendo assim, foram considerados apenas as partículas e agregados menores, em torno de 100 nm, nos quais esse efeito não é pronunciado.

Os mapas de carbono e de enxofre mostram a presença destes elementos no interior das partículas, sendo que o enxofre se distribui menos homogênea que o carbono. Os mapas de N e de O são bastante semelhantes, pois esses elementos estão presentes em grande quantidade no material de fundo, que é deixado pela secagem do soro. Além disso, os dois mapas mostram que esses elementos estão presentes como uma “casca” de algumas das partículas, especialmente o nitrogênio.

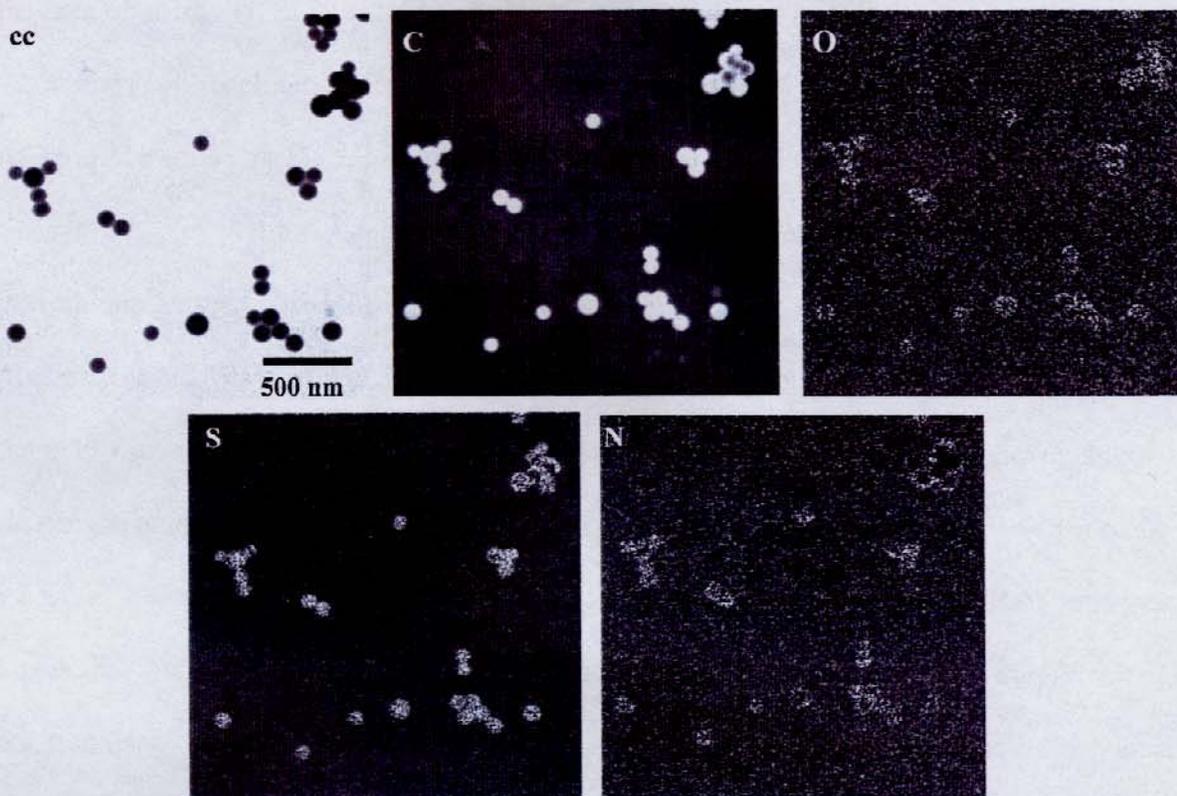


Figura 48: Imagem do látex PS-M, após a incorporação do corante azul de metileno: campo claro (cc) e dos elementos carbono, oxigênio, enxofre e nitrogênio.

Os mapas mostram algumas diferenças entre os látexes com e sem o corante. No látex original, o elemento enxofre está acumulado no interior das partículas, mas após o coramento, ele passa a se distribuir mais homogeneamente em cada partícula, mostrando um aumento na sua superfície. Lembrando que o elemento enxofre também faz parte da molécula corante, pode-se associar a adsorção do corante ao aumento da quantidade desse elemento na casca da partícula, seja devido à simples adsorção do corante, seja devido à migração de grupos alquilsulfato, do interior para a superfície da partícula.

Em outro experimento, o látex corado foi colocado sobre a tela de cobre recoberta com carbono e deixou-se que a dispersão com o látex corado secasse em atmosfera saturada de

clorofórmio por 12 horas, para promover a coalescência das partículas. Após três dias foi levado para análise por TEM e o resultado está apresentado na Figura 49 que apresenta micrografias de fragmentos de filmes de látex corado e os mapas dos elementos C, O, S, Na e N. O elemento cloro não foi mapeado, apesar de estar presente na forma de contra-íon na molécula de corante e no solvente clorofórmio, pois possuiu um sinal fraco, insuficiente para se obter o mapeamento desse elemento.

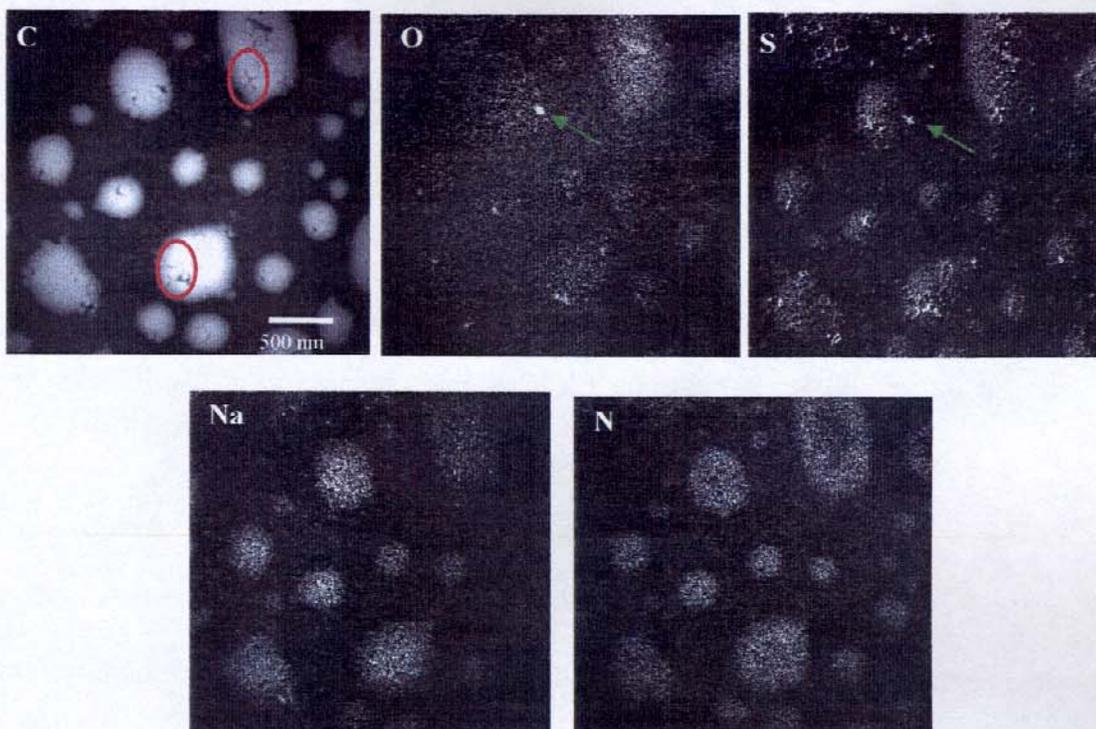


Figura 49: Mapas elementares dos elementos presentes no filme preparado a partir do látex PS-M corado com azul de metileno e coalescido com vapores de CHCl_3 . Os círculos em vermelho indicam partículas não coalescidas e as setas, mostram domínios com acúmulos de sulfato.

O mapa de carbono permite observar que no interior dos agregados há partículas que não coalesceram (mostradas por círculos vermelhos), mantendo as suas fronteiras mesmo quando

agregadas a outras assim como o filme apresentado na Figura 31 correspondendo ao filme sem o corante.

O mapa de N mostra que esse elemento tem uma distribuição bastante homogênea em todos os fragmentos de filmes apresentados. O mesmo poderia ser dito a respeito do mapa de O caso não existissem também alguns pontos muito brilhantes, e que são, portanto, especialmente ricos nesse elemento. Esses pontos também estão presentes no mapa de S nas mesmas posições que no mapa de O, e estão ausentes na imagem de carbono. Portanto, podem ser atribuídos a algum resíduo inorgânico rico em sulfato (ver setas indicativas nas micrografias, indicando esses pontos).

O mapa de enxofre mostra que este elemento está distribuído pelo látex coalescido e se destaca na casca de partículas não coalescidas, apresentando um padrão bastante distinto do que foi apresentado na Figura 30, lembrando que no látex puro se observa a distribuição desse elemento no interior da partícula.

A distribuição do enxofre observada na Figura 49 não é apenas uma consequência da adição de corante, mas sim causada pela exposição ao clorofórmio, semelhante ao que já havia sido observado empregando-se somente látex (ver Figura 31). Isso evidencia que o clorofórmio tem um papel importante na estruturação das interfaces das partículas, especialmente no caso das que ainda mostram-se incompletamente incorporadas ao filme.

Observando-se o mapa de nitrogênio e, portanto a distribuição do corante no filme, é possível verificar que o clorofórmio atua não só como um plastificante, promovendo a coalescência das partículas, mas também contribui para a homogeneidade da distribuição do corante nos filmes de látex.

3.5.6. Topografia e Mapas de Potencial Elétrico do Filme Corado

Foram preparados filmes do látex PS-M, corado com azul de metileno e azul vitória com relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}$ de 0,3%, empregando o clorofórmio como o agente coalescente. Esses filmes foram deixados por uma semana ao ar livre, para permitir a dessorção do solvente.

Nas micrografias do filme corado com o azul vitória apresentadas na Figura 50 é possível distinguir algumas partículas mais altas que possuem uma “casca” positiva e têm seu interior dividido em duas partes, uma com potencial mais positivo que a outra. Nessa mesma figura estão apresentados os perfis traçados em um mesmo ponto na imagem de topografia e do mapa elétrico, que dão um caráter quantitativo às observações feitas nas imagens.

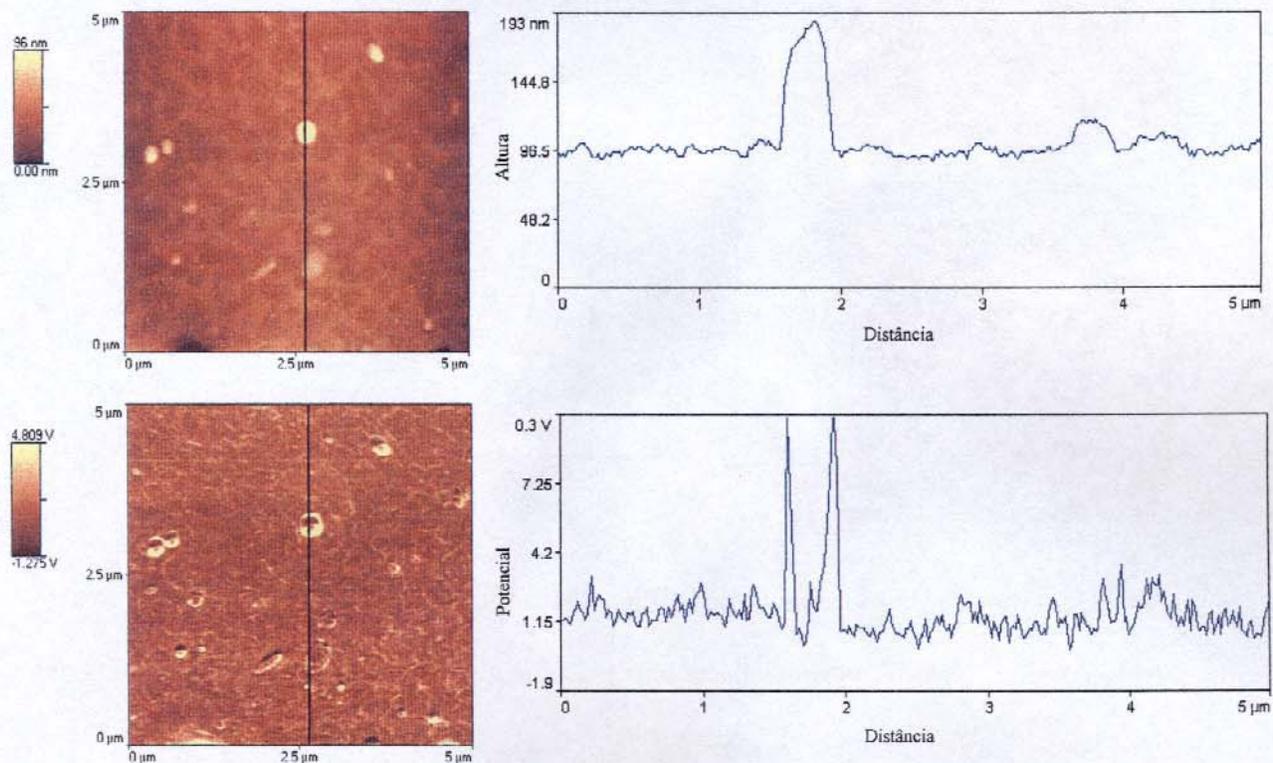


Figura 50: Micrografias de AFM (acima) e de SEPM (abaixo) do filme corado com o corante azul vitória (à esquerda) e os perfis traçados nas linhas indicadas na figura (à direita). Relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}=0,3\%$

A varredura da amostra em uma região distante das partículas mais altas é apresentada na Figura 51 e mostra o seguinte: o máximo de variação topográfica é reduzido para apenas 25 nm, tratando-se, portanto de uma região bastante plana e que apresenta um padrão formado por depressões dispersas em um platô contínuo. Na imagem de potencial elétrico, as bordas das depressões aparecem como sendo predominantemente mais positivas que as demais partes, como pode ser observado nos perfis traçados nas duas imagens.

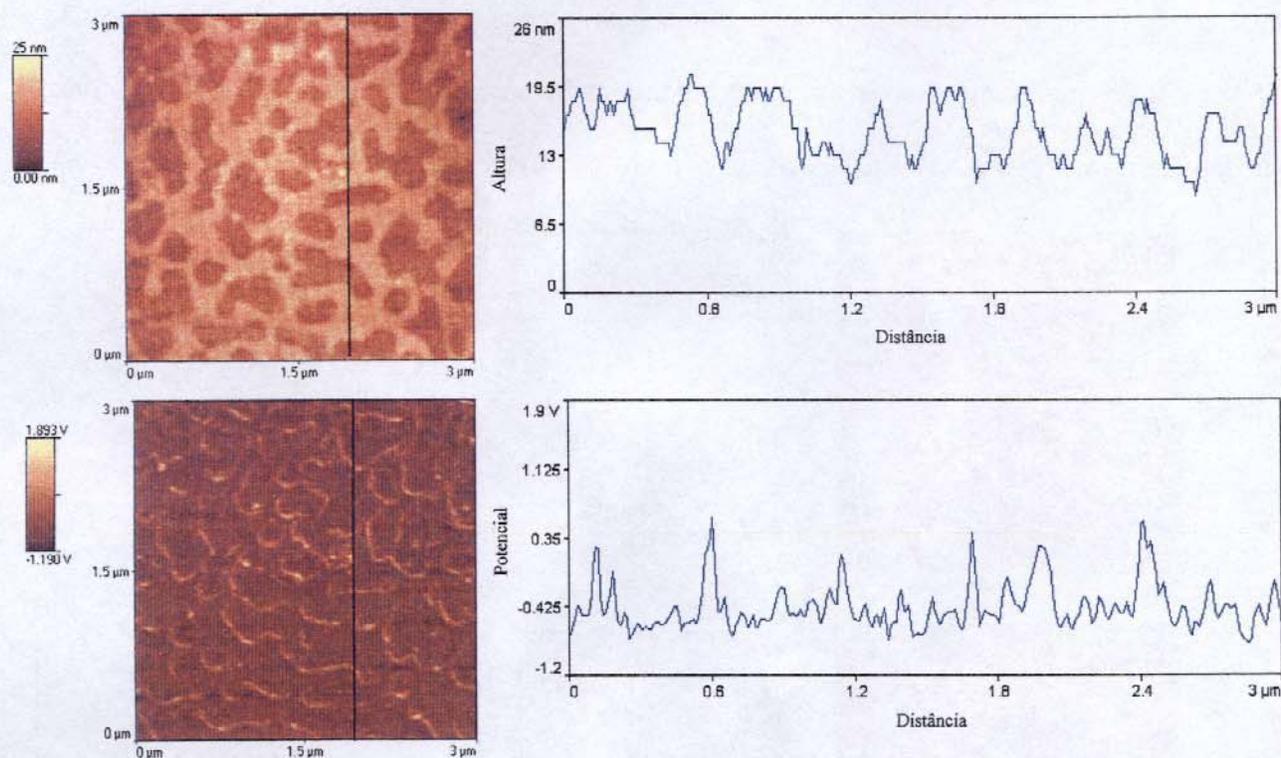


Figura 51: Micrografias de AFM (acima), de SEPM (abaixo) do filme corado com o corante azul vitória varrida em uma área distante das partículas isoladas(à esquerda) e os perfis traçados nas linhas indicadas na figura (à direita). Relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}=0,3\%$

No filme corado com azul de metileno apresentadas na Figura 52, a imagem de topografia mostra que se trata de um material relativamente plano (tomando como referência o diâmetro das partículas), com elevações irregulares e máximos de topografia de apenas 48 nm. A imagem de

potencial elétrico da imagem mostra uns poucos domínios carregados mais positivamente ou mais negativamente que a maior parte do campo, que é bastante uniforme.

A Tabela 14 apresenta valores de rugosidade que auxiliam na interpretação dos dados apresentados pelas imagens topográficas. Esses cálculos foram feitos pelo software do programa de aquisição de imagens. Dos valores de rugosidade média (foram excluídas as áreas menos representativas), observa-se que a superfície é bastante lisa e que a altura média está em torno de 10 nm.

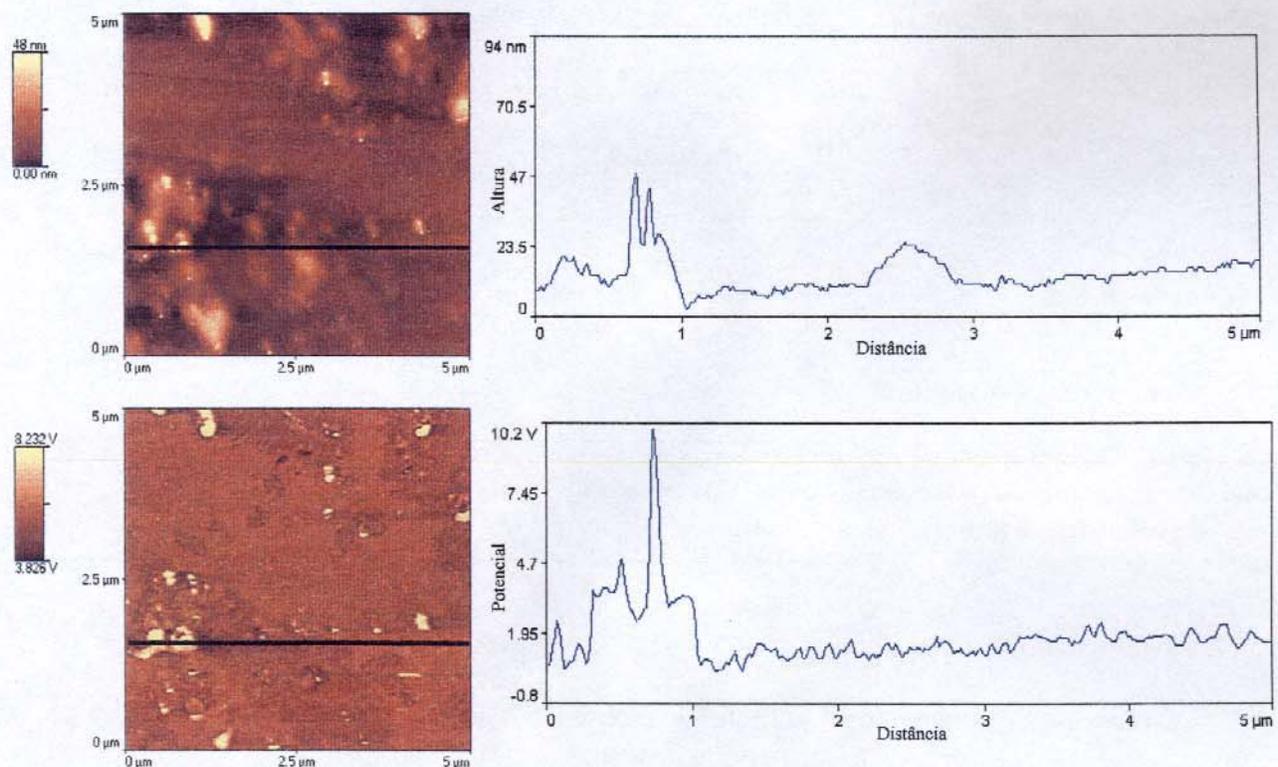


Figura 52: Micrografias de AFM (acima) e de SEPM (abaixo) do filme corado com o corante azul de metileno (à esquerda) e perfis traçados nas linhas indicadas nas figuras (à direita).

Relação $m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}}=0,3\%$

As micrografias de potencial elétrico dos filmes corados mostram que a introdução de diferentes corantes produz diferentes padrões de distribuição de cargas. Os filmes são bastante

planos e a distribuição de potencial é bastante homogênea, embora sejam freqüentes pontos em que ocorre o acúmulo de potencial positivo. Sabendo-se que a concentração do corante nos filmes é alta (cerca de 0,3%), e que há um excesso molar de corante com relação às cargas negativas da superfície do látex que podem formar par iônico, pode haver acúmulo de corantes em alguns domínios, tendo em vista que o azul vitória e o azul de metileno podem formar agregados através de interações hidrofóbicas.[139,140]

Tabela 14: Rugosidade dos filmes, calculada usando imagens das Figuras 51 e 52.

<i>Corante</i>	<i>Filme Corado com Azul de Metileno</i>	<i>Filme corado com Azul Vitória</i>
Área RMS / nm	6,0	2,9
Altura média / nm	11,5	10,3
Altura máxima / nm	59,2	25,9

Área RMS: é a raiz quadrada da média dos quadrados da distância dos pontos ao valor médio na imagem.

Altura média: é a média aritmética definida como a soma de todos os valores de altura dividido pelo número de pontos.

Altura máxima: é a distância máxima de pico a vale na área da imagem.

3.5.7. Dessorção do Corante

O processo de coramento de poliestireno empregando látex é uma alternativa simples para o coramento de polímeros e também mostra a possibilidade de incorporação de outras substâncias que até então não se considerava possíveis de serem incorporadas em uma matriz polimérica apolar. Por outro lado, é preciso averiguar se essa ligação é estável, o que foi feito verificando a ocorrência de dessorção do corante em água.

A preparação do látex para os testes foi feita corando 0,5 mL da dispersão (teor de sólidos=15% m/m) com diferentes volumes da solução 0,005 mol.L⁻¹ de azul de metileno,

seguido da secagem do látex em estufa a 50°C. Ao pó seco foram adicionados 10 mL de água deionizada e manteve-se as dispersões sob agitação. A cada dia, alíquotas de 3 mL foram retiradas para obtenção dos espectros na região do visível, medindo-se a absorbância da solução em 665 nm. Após a medida, esse volume de solução era devolvido para o frasco contendo o látex, e este continuava a ser agitado até a próxima tomada de amostra.

As absorbâncias medidas durante os 7 dias foram convertidas em concentração através de uma curva de calibração e construiu-se então o gráfico da Figura 53 que apresenta curvas de concentração versus o tempo transcorrido após a adição de água em cada uma das amostras coradas, as quais são identificadas pela relação de massas (corante/polímero).

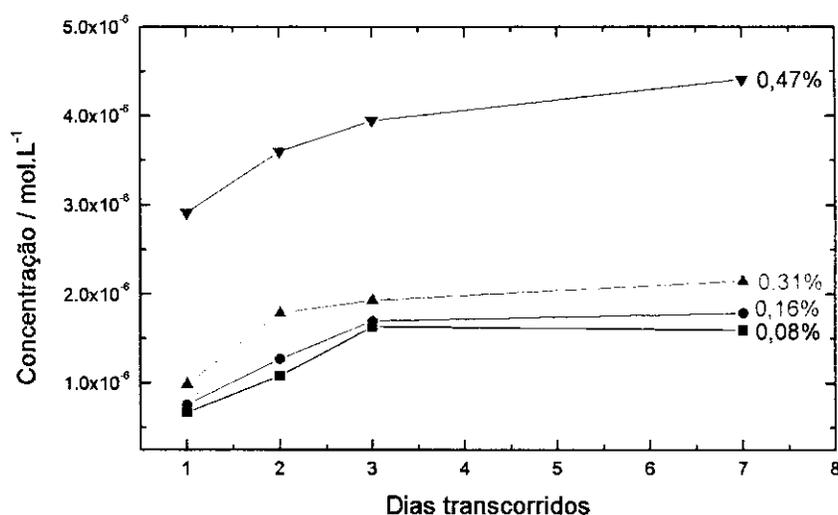


Figura 53: Concentração do corante no líquido em que o látex corado foi redisperso após o coramento em função do tempo. As relações de massas (corante/polímero) empregadas no coramento estão indicadas nas respectivas curvas.

As curvas mostram que os látexes sofrem maior liberação de corante para a água (descoramento) nos três primeiros dias. Após uma semana, a quantidade liberada varia menos de 10% nas amostras menos concentradas no corante, enquanto que as duas mais concentradas ainda sofrem dessorção.

A Tabela 15 apresenta um balanço no final desses sete dias, apresentando a relação de massas (corante/polímero) inicial, os números de mols adsorvidos (descontada a quantidade de corante que se dissolveu em água) e a fração de corante desorvido para cada caso. Nessa tabela também estão apresentadas fotos dos filmes que não sofreram a desorção do corante, formados em atmosfera de CHCl_3 .

Tabela 15: Relação de corante e polímero, número de mols de corante adsorvido e a fração de corante liberada (descoramento), após sete dias do látex corado em água.

$m_{\text{corante}}/m_{\text{polímero}} (\%)$	<i>Mols adsorvidos</i>	<i>Descoramento (%)</i>	<i>Filme correspondente*</i>
0,08	$7,6 \cdot 10^{-9}$	2,5	
0,16	$9,1 \cdot 10^{-9}$	1,5	
0,31	$9,4 \cdot 10^{-9}$	7,8	
0,47	$1,51 \cdot 10^{-8}$	8,3	

*Filmes que teriam sido formados se não tivesse sido feito o teste de descoramento. O diâmetro aproximado desses filmes é de 1,2 cm.

Os resultados mostram que um pequeno descoramento ocorre mesmo quando quantidades pequenas de corantes são adicionadas ao látex. As causas para o descoramento em concentrações baixas podem ser: i) a extração do corante pela água mostrando que a adsorção é, ao menos,

parcialmente reversível ou ii) a dissociação de agregados de corantes, formados por interações hidrofóbicas, ao ser adicionada à água. À medida que se aumenta a concentração, a formação de agregados de corantes é mais pronunciada. Mubarekian e Santore, trabalhando com um outro corante iônico, a Rodamina 6G, concluíram que a adsorção do corante em partículas negativamente carregadas pode ser induzida por dois fatores: o primeiro deles é a atração eletrostática e o segundo são as interações hidrofóbicas com o corante. Isto justifica que, mesmo em concentrações altas do corante, não se sature a superfície do látex.[141] Esse efeito é válido não só para corantes, mas também para tensoativos e outros sistemas que mostram auto-agregação.[142]

Mesmo considerando a desorção parcial, os baixos valores de concentração de corante liberado na água de lavagem nos testes de descolorimento que foram apresentados na Tabela 16 mostram que a ligação do cátion cromofórico ao grupo alquilsulfato é bastante estável, de maneira análoga ao observado por Liu et al, no caso da heparina.[143]

3.6. Incorporação de Sais ao Poliestireno

Soluções de nitrato de ferro, níquel e cobre 10^{-2} mol.L⁻¹ foram adicionadas a 1 mL da dispersão de PS-M (teor de sólidos igual a 15%), nos seguintes volumes: 0,5, 0,05, 0,025 mL. O látex coagulado foi homogeneizado através de agitação mecânica, seco em estufa a 50°C e, em seguida, exposto a vapores de clorofórmio até se observar a formação de um filme de poliestireno, o que ocorria após cerca de 12 horas de exposição a essa atmosfera.

Ao final da exposição a vapores de clorofórmio, obtiveram-se os nove filmes cujas fotos estão apresentadas na Figura 54. Filmes dos cátions bivalentes Ni e Cu não formaram filmes transparentes, mas o de Fe em concentrações menores formou um filme transparente com uma

coloração amarela clara. No entanto, todos apresentavam heterogeneidades que podiam ser detectadas a olho nu e que surgem mesmo adicionando ao látex quantidades pequenas dos sais.

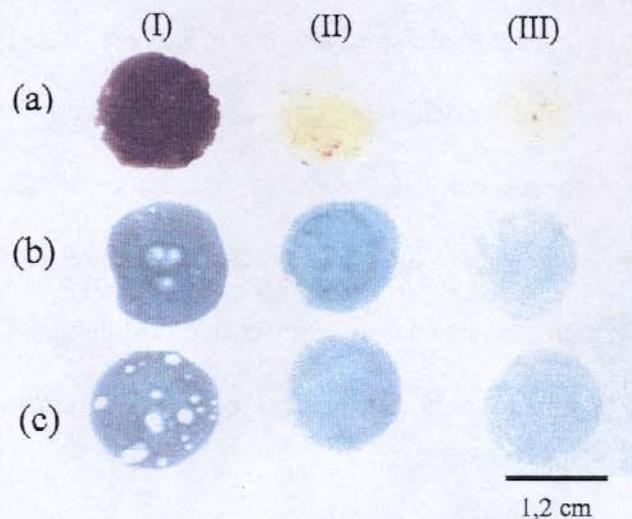


Figura 54: Fotos dos filmes de látex PS-M coagulados com soluções de nitrato de (a) ferro, (b) cobre e (c) níquel. Volume do látex 1 mL adicionado a (I) 0,5, (II) 0,05 e (III) 0,025 mL da solução 10^{-2} mol.L⁻¹ sal.

O filme contendo ferro na menor concentração apresenta-se homogeneamente amarelo, sugerindo uma distribuição homogênea do sal no polímero. No entanto, a análise microscópica desse filme usando luz transmitida mostra pontos em que há acúmulo do ferro, e outros pontos em que o filme está incolor, como mostra a Figura 55.

Os filmes formados com sais de Ni e Cu apresentaram uma cor predominante branca, especialmente aqueles em que a concentração do sal era menor, o que tornava difícil a identificação de heterogeneidades. Sendo assim foi feita a análise do filme de Cu por AFM e de SEPM. A Figura 56 foi obtida de uma região central do filme III-b da Figura 54. As imagens mostram que há um excesso de cargas negativas nos pontos mais altos do filme, os quais são cercados por cargas positivas. Esses pequenos pontos negativos do filme podem ser atribuídos a

acúmulo de ânions que foram segregados depois da formação do filme na presença de clorofórmio.

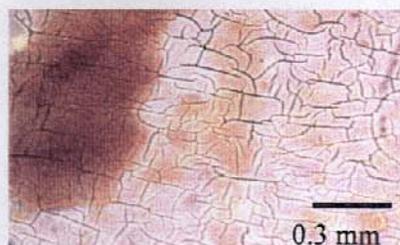


Figura 55: Micrografias do filme de poliestireno coagulado com solução de ferro e plastificado com solvente. A imagem foi obtida do filme III-a da Figura 54.

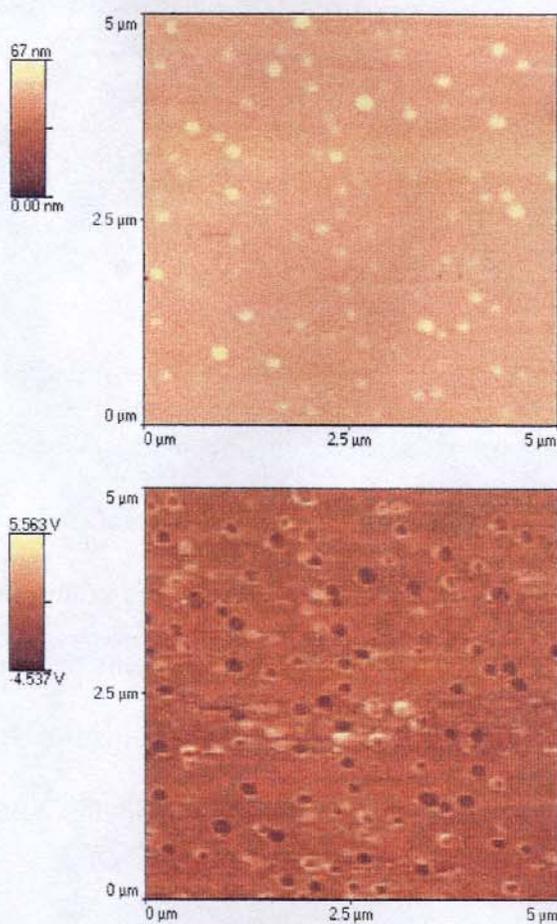


Figura 56: Micrografia de AFM (acima) e de SEPM (abaixo) do filme de poliestireno que corresponde ao filme III-b da Figura 54.

O cátion Fe possui carga +3 enquanto o Cu e o Ni, +2, sendo assim, o primeiro coagula o látex mais efetivamente que os outros dois. Além disso, o íon ferro forma em meio aquoso uma ligação mais estável com o grupo sulfato do que os outros dois, como mostram os valores de constante de estabilidade na Tabela 17.[144] Isso pode justificar a formação de filmes transparentes contendo o Fe, enquanto nos demais casos isso não ocorre.

Tabela 17: Constantes de estabilidade (K) da ligação cátion-sulfato partindo de uma solução aquosa diluída, a 25°C.

<i>Cátion</i>	<i>-log K</i>
Ni ²⁺	2,42
Cu ²⁺	2,35
Fe ³⁺	3,02

Esses resultados demonstram que somente a interação eletrostática entre um cátion e os grupos sulfato não é suficiente para a formação de um material homogêneo, existindo assim forças não-eletrostáticas também contribuem para a boa incorporação do corante no polímero, ou seja, moléculas maiores, com ligações C-C em sua estrutura podem ter interações do tipo de van der Waals com as cadeias poliméricas. Isso justificaria, por exemplo, a melhor incorporação das moléculas relativamente grandes do corante e as heterogeneidades observadas com os íons metálicos, os quais só sofrem pequenas interações do tipo de van der Waals com as moléculas de polímero.

4. DISCUSSÃO GERAL

Os látexes homopoliméricos de poliestireno, PS-M e PS-11 apresentam diferenças no processo de formação de filmes induzida por vapores de solventes: enquanto o primeiro forma um filme transparente e assim se mantém ao ser retirado da atmosfera de solvente, o segundo volta a ser opaco na ausência de solvente.

Os dois látexes são bastante semelhantes, quanto ao tamanho de partículas, massa molar e perfil de sedimentação em gradiente de densidade. A diferença fica por conta da forma como foram preparados, tendo em vista que o PS-M possui cargas negativas (provenientes do iniciador assim como do surfactante) enquanto que o PS-11 possui uma estabilização não-iônica, devida ao tensoativo utilizado. Comparações entre diferentes formas de estabilização são frequentemente encontradas na literatura,[21,145] porém abordando sempre a estabilidade frente a eletrólitos e sem discutir o efeito dessas cargas, ou do modo como o látex foi preparado, sobre a formação e propriedades do filme formado pela secagem do látex.

Nesta dissertação, foi dada especial atenção ao clorofórmio como agente coalescente; os resultados mostram que apesar de ser o clorofórmio um bom solvente para o poliestireno, e os dois látex serem feitos desse mesmo polímero, esse solvente atua de forma diferente em cada um deles. No látex PS-M, promove a coalescência das partículas, desolvendo facilmente delas e dos filmes, enquanto que no PS-11, o CHCl_3 é sorvido mais pronunciadamente pelas partículas, mas é liberado ao ser removido da atmosfera saturada desse solvente. O resultado que ilustra claramente esse comportamento é obtido quando os dois látexes são expostos a CHCl_3 e depois são centrifugados em gradiente de densidade, durante 30 minutos. Após a sorção, o PS-M torna-se mais homogêneo, mas não apresenta aumento significativo de densidade, como mostra a Figura

26, enquanto que o PS-11 se divide em duas populações, sendo que uma delas migra rapidamente para o fundo do tubo, mas depois flutua demonstrando assim a saída do solvente, como mostrou a Figura 24.

Esse resultado do PS-11 no gradiente também permite verificar que existem duas populações de partículas desse látex, que não se comportam da mesma forma frente ao solvente, tendo em vista que houve a separação em duas bandas. Micrografias de campo claro desse látex, depois de exposto ao solvente, que foram apresentadas na Figura 30, apresentam duas partículas de uma mesma amostra que se comportam diferentemente frente ao solvente: uma delas apresenta-se mais deformada, enquanto que a outra está menos achatada e tem um perfil circular, como se não tivesse sido exposta a CHCl_3 . Um comportamento análogo foi observado em um trabalho anterior,[44] empregando esse mesmo látex em ensaios de coagulação com álcoois de cadeia pequena. Foram então obtidas micrografias de varredura que permitiram identificar dois tipos de coágulos: i) um, com partículas pouco deformadas, com tendência a formar arranjos auto-ordenados e ii) outro tipo de coágulo, contendo partículas mais coalescidas e empacotadas de maneira desordenada. Esses fatos relatados anteriormente, bem como os apresentados nesta dissertação, mostram que a heterogeneidade das partículas que compõem o látex também se manifesta na sua capacidade de sorção de solventes e conseqüentemente no processo de formação de filmes causado pela sorção.[4,108,146]

O filme de PS-11 removido da atmosfera de clorofórmio fica rapidamente opaco, mostrando que a saída do solvente produz uma estrutura bifásica. A imagem de AFM desse filme mostra que existem regiões mais coalescidas (conferindo ao filme uma maior resistência mecânica em relação ao látex seco ao ar livre), assim como partículas isoladas que estão em contato com as demais, mas não fazem parte desses domínios contínuos. O conjunto dessas duas estruturas causa a existência de poros quando o clorofórmio é desorvido. Estes poros não devem

existir no filme intumescido com clorofórmio ou devem estar preenchidos por uma fase rica e talvez também em resíduos da síntese e/ou surfactantes.[115]

O látex PS-M forma facilmente filmes transparentes na presença do clorofórmio, seja no topo da dispersão contida em um recipiente ou quando esta se encontra espalhada sobre um substrato. Nesse caso, o solvente atua como um agente coalescente típico, como descrito por Juhué e Lang, embora o solvente não tenha sido adicionado à dispersão.[33,40,103,147]

O filme resultante da exposição do PS-M a vapores de clorofórmio é um filme bastante plano, com uma distribuição de potencial (observada por SEPM) independente da imagem topográfica de AFM. Comparando as imagens desse mesmo látex antes e após a exposição, verifica-se que houve um rearranjo de cargas. Lembrando que um dos portadores de cargas (negativas) desse látex é o grupo sulfato, proveniente do iniciador e do surfactante, pode-se propor que o rearranjo seja dependente do movimento desse grupo através do polímero,[110] o que é favorecido pela alta mobilidade das cadeias quando a partícula está intumescida com o solvente.[45]

Os mapas elementares dos elementos S e O no látex PS-M mostram que estes se encontram distribuídos por toda a partícula, inclusive na sua parte interna, possivelmente por terem sido presos durante o processo de polimerização. Após a exposição ao solvente, esses elementos apresentam uma nova distribuição, espalhando-se por todo o filme e acumulando-se em regiões mais próximas da borda dos fragmentos de filmes, como mostra a Figura 32. Nessas imagens também é verificada a presença de partículas que não coalesceram ou foram incorporadas ao filme, as quais apresentam uma nova distribuição dos grupos sulfato (inicialmente distribuídos por toda a partícula) que passam a se concentrar na casca dessas partículas. Esse comportamento está de acordo com a redução do potencial zeta desse látex após 24 horas de exposição, passando de -45 para -58 eV, aumentando assim a estabilidade do látex

na presença de sais.[43] Aumentos de potencial zeta quando solventes orgânicos são adicionados à dispersão já foram verificados por outros autores,[41,148] que atribuíram esse aumento ao pelo deslocamento de íons adsorvidos (ou incorporados à camada de Stern) para a camada difusa favorecido pelo solvente. Os solventes empregados por esses autores eram álcoois de cadeia pequena, maus solventes para o polímero, possuindo assim uma tendência a permanecer na interface partícula-água cuja polaridade é intermediária da água e do polímero apolar. O clorofórmio por sua vez é pouco solúvel em água e se dissolve bem com o poliestireno, portanto, sua entrada na partícula é favorecida.

Látexes como PS-M, PS-THS e PS-Lev possuem grupos sulfato em suas partículas e formam filmes transparentes sob ação do clorofórmio ou de qualquer outro bom solvente para poliestireno. Sendo assim, as cargas que contribuem para a estabilidade do látex e para os processos de adsorção, podem ser usadas para incorporar substâncias catiônicas às partículas de látex plastificadas em seguida com o solvente. Resultam filmes homogeneamente corados, que exemplificam uma nova proposta para a produção de poliestireno (além de acrílico, polibutadieno, poliisopreno e outros polímeros formadores de látex) colorido.[149] Os processos de coramento de polímeros termoplásticos tratam geralmente de corantes que são miscíveis no polímero ou que estão ligados covalentemente ao polímero.[150-152] Além disso, os corantes empregados nesses casos são obrigatoriamente apolares, o que é uma limitação importante. A produção de poliestireno corado através de látex é um processo rápido que produz uma coloração bastante intensa com apenas uma pequena quantidade de corante (cerca de 0,16% da massa do polímero já é suficiente para conferir cor homogênea ao material). Visualmente, não se verifica migração de corante nem alteração na cor do filme, com o passar do tempo.

Esse processo também mostra que é possível introduzir substâncias iônicas no termoplástico, o que foi demonstrado usando o corante. Essas substâncias podem ser negativas ou

positivas, dependendo da forma como o látex foi preparado e portanto dos grupos iônicos nele contidos. As micrografias de potencial elétrico mostram que existem poucos domínios com excesso de cargas, portanto há uma boa dispersão de substâncias carregadas na matriz termoplástica e hidrofóbica.[153]

5. CONCLUSÕES

A exposição do látex PS-M a vapores de organoclorados voláteis que são bons solventes para poliestireno permite a formação de filmes finos do polímero. Esse efeito é atribuído à volatilidade desses solventes e à sua maior solubilidade em relação aos demais solventes que dissolvem poliestireno que não formam filmes.

Os látexes homopoliméricos PS-M e PS-11 apresentam comportamentos distintos em relação à formação de filme em atmosfera saturada de clorofórmio. Portanto, a formação e natureza do filme não dependem apenas da composição química do polímero, mas existem também outros fatores como a composição da “membrana” partícula-água e os resíduos de surfactante e iniciador presentes no *serum* do látex.

A sorção de clorofórmio pelas partículas que compõem o PS-M favorece o rearranjo dos grupos sulfato terminais de cadeia, migrando para regiões mais polares como a interface partícula-água. Esse rearranjo é favorecido pela alta mobilidade das cadeias poliméricas intumescidas pelo solvente apolar.

A existência de cargas negativas em látexes permite a incorporação ao filme de cátions, como por exemplo, os corantes e sais hidrossolúveis. Isso é feito através da substituição dos contra-íons dos grupos sulfatos por esses cátions, seguida da plastificação com o clorofórmio. As interações não-iônicas parecem ser muito importante nesse processo, tendo em vista que a homogeneidade de cor é muito maior nos filmes corados com corantes catiônicos orgânicos do que filmes corados com íons metálicos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Blackley, D.C., "Latices" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (H.F. Mark, J.I. Kroschwitz; Eds.) V. 8, p. 674-677, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [2] Klein, A., "Latex Technology" in: R.E. Kirk, D.F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, in *"Encyclopedia of Chemical Technology"* 3rd ed., Vol. 14, pp. 82-97, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [3] Shaw, D.J.; "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 4th Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, p.210.
- [4] Galembeck, F.; Souza, E.F.; "Polymer Interfaces and Emulsions" (K. Esumi, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1999, p. 119.
- [5] Hunter, R.J.; "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [6] Derjaguin, B.V. and Landau, L.; *Acta Phisicochim URSS* **14**, 633 (1941).
- [7] Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G.; "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [8] Hamaker, H.L.; *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [9] Lifshitz, E.M.; *J. Exp. Theor. Phys* **29**, 262 (1955).
- [10] Dzyaloshinskii, I.E.; Lifshitz, E.M. and Pitaevshkii, L.P.; *Adv. Phys.* **10**, 165 (1961).
- [11] Visser, J.; *Adv. Coll. Interf. Sci.* **3**, 311 (1972).
- [12] Czarnecki, J. and Dabros, T.; *J. Coll. Interf. Sci.* **16**, 17 (1980).
- [13] Herman, M.C. and Papadopoulos, K.D.; *J. Coll. Interf. Sci.* **142**, 331 (1991).
- [14] Prieve, D.C. and Lin, M.M.J.; *J. Coll. Interf. Sci.* **86**, 17 (1982).

- [15] Vincent, B.; Bijsterbosch, B.H. and Lyklema, J.; *J. Coll. Interf. Sci.* **37**, 171 (1980).
- [16] Vinuesa, J.L.O.; Rodrigues, A.M. and Álvarez, R.H.; *J. Coll. Interf. Sci.* **184**, 259 (1996).
- [17] Greene, M.R.; Hammer, D.A.; Olbricht, W.L.; *J. Coll. Interf. Sci.* **167**, 232 (1994).
- [18] Kihira, H. and Matijevic, E. *Langmuir* **8**, 2855 (1992).
- [19] Ninham, B.W.; *Adv. Coll. Interf. Sci.* **83**, 1 (1999).
- [20] Lyklema, J.; van Leeuwen, H.P. and Minor, M.; *Adv. Coll Interf. Sci.* **83**, 33 (1999).
- [21] Maroto, J.A. and de las Nieves, F.J.; *Coll. Polym. Sci.* **6**, 453 (1998).
- [22] Buscall, R. and Ottewill, R.H.; "Polymer Colloids", (R.Buscall, T.Corner, J.F.Stageman, eds); Elsevier, London, 1985, p.141.
- [23] Myers, D.; "Surfaces, Interfaces and Colloids", 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999, p.214.
- [24] Cano, M.S.; Rodriguez, A.M. and de las Nieves, F.J.; *Langmuir* **17**, 3505 (2001).
- [25] Bolívar, J.A.M.; Gonzáles, F.G.; Alvarez, R.H.; *Coll. Surf. B* **14**, 3 (1999).
- [26] Steward, P.A.; Hearn, J. and Wilkinson, M.C.; *Adv. Coll. Interf. Sci.* **86**, 195 (2000).
- [27] Kientz, E. and Holl, Y.; *Coll. Surf. A* **78**, 255 (1993).
- [28] Keddie, J.L.; *Mat. Sci. & Eng. R* **21**, 101 (1997).
- [29] Dobler, F.; Pith, T.; Lambla, M. and Holl, Y.; *J. Coll. Interf. Sci.* **152**, 1 (1992).
- [30] Lin, F. and Meier, D.J.; *Langmuir* **11**, 2726 (1995).
- [31] Vanderhoff, J.W.; Bradford, F.B. and Carrington, W.K.; *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **41**, 155 (1973).
- [32] Dingenouts, N. and Ballauf, M.; *Langmuir* **15**, 3283 (1999).
- [33] Routh, A.F. and Russel, W.B.; *Langmuir* **15**, 7762 (1999).
- [34] Kim, K.D.; Sperling, L.H. and Klein, A.; Hammouda, B.; *Macromolecules* **27**, 6841 (1994).
- [35] Park, Y.J.; Lee, D.Y.; Khew, M.C.; Ho, C.C. and Kim, J.H.; *Coll. Surf. A* **139**, 49 (1998).

- [36] Yang, Z.Z.; Wang, L.J.; Liu, Z.P. and Zhao, D.L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1835 (2001).
- [37] "Dictionary of Chemistry", (S.P. Parker, Ed.), McGraw-Hill, New York, 1997, p.84.
- [38] Voyutskii, S.S.; *J. Polym. Sci.* **32**, 528 (1958).
- [39] Winnik, M.A.; Wang, Y. and Haley, F.J.; *Coat. Tech.* **64**, 51 (1992).
- [40] Juhué, D.; Wang, Y.; Winnik, M.A. and Haley, F.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 345 (1993).
- [41] Seebergh, J.E. and Berg, J.C.; *Coll. Surf. A* **121**, 89 (1997).
- [42] Sullivan, D.A.; *J. Paint Technol.* **47**, 60 (1975).
- [43] Cardoso, A.O. and Galembeck, F.; *J. Coll. Interf. Sci.* **204**, 16 (1998).
- [44] Galembeck, F.; Braga, M.; Silva, M.C.V.M. and Cardoso, A.H., *Coll. Surf. A* **164**, 217 (2000).
- [45] Akkök, B. and Peckan, Ö.; *J. Coll. Interf. Sci.* **246**, 348 (2002).
- [46] Poehlein, G.W.; "Emulsion Polymerization" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; (H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G. Overberger, G. Menges; eds), V.6, John Wiley & Sons, New York, 1985, p.1
- [47] Stein, H.N., "The Preparation of Dispersions in Liquids", Marcel Dekker, New York, 1996, p.100.
- [48] Moita-Neto, J.M., "Caracterização de látex poliestirênicos por centrifugação em gradiente de densidade", Tese de Doutorado, Unicamp, 1994.
- [49] Ottewill, R.H. and Satgurunathan, R.; *Colloid Polym. Sci* **265**, 845 (1987).
- [50] Tamai, H., Hasegawa, M. and Suzawa, T., *Coll. Surf.* **51**, 271 (1990).
- [51] Ford Jr, N.C.; Light Scattering Apparatus in "Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy" (R. Pecora, Ed), Plenum Press, New York, 1985, p.7.
- [52] Instruction Manual for BI-MAS, Brookhaven Instruments Corporation, New York.

- [53] Kissa, E.; "Dispersions: Characterization, Testing and Measurement", Marcel Dekker, New York, 1999.
- [54] Instruction Manual for ZetaPlus-Zeta Potential Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation, New York.
- [55] Campbell, D.; Pethrick, R.A. and White, J.R.; "Polymer Characterization: Physical Techniques", Stanley Thornes Ltd, London, 2000.
- [56] Anderson, D.M.W. in: "Practical High Performance Liquid Chromatography"; (C.F. Simpson, Ed.) Heiden & Son Ltd., 1978.
- [57] Lu, C.; Pelton, R.; *Coll. Surf. A* **201**, 161 (2002).
- [58] Skoog, D.A.; Holler, F.J. and Nieman, T.A.; "Principles of Instrumental Analysis", 5th ed., Saunders College Publishers, Philadelphia, 1998, p.805.
- [59] Salmeron, M.; Torregrosa, C.; Vidaurre, A.; Duenas, J.M.M.; Pradas, M.M. and Ribelles, J.L.G.; *Coll. Polym. Sci.* **277**, 1033 (1999).
- [60] Kurita, O.; Fujita, Ryuzou, F.; Isikawa, O. and Tsuruoka, K.; *Coll. Surf. A* **153**, 471 (1999).
- [61] Van Holde, K.E.; "Bioquímica Física", Edgar Blucher, São Paulo, 1975, p.86.
- [62] Price, C.A.; "Centrifugation in Density Gradients", Academic Press, New York, 1982.
- [63] Sawyer, L.C. and Grubb, D.T.; "Polymer Microscopy", 2nd ed., Chapman & Hall, London, 1996.
- [64] Egerton, R.F.; "Electron Energy Loss Spectroscopy in Electron Microscopy", Plenum Press, New York, 1986.
- [65] Reimer, L.; Zepke, U. Moesch, J. Schulze-Hillert, S.T.; Ross-Messemer, M.; Probst, W. and Wimer, E.; "EELS Spectroscopy: A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation for Electron Spectroscopy Images", Carl Zeiss, Oberkochen, 1992.

- [66] Binning, G.; Quati, C.F. and Gerber, C.H.; *Phys. Rev Lett.* **56**, 930 (1986).
- [67] Nonnenmacher, M.; O'Boyle, M.P. and Wickramasinghe, H.K.; *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- [68] Cardoso, A.H.; Leite, C.A.P. and Galembeck, F.; *J.Braz. Chem. Soc.* **10**, 497 (1999).
- [69] Avar, L.; Bechtold, K.; *Progr. Org. Coat.* **35**, 11 (1999).
- [70] Cardoso, A.H.; "Filmes de látex auto-ordenados: o caso do poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)]", Tese de Doutorado, Unicamp, 1999.
- [71] Maron, S.H.; Moore, C. and Powel, A.S.; *J. Appl. Phys.* **23**, 900 (1952).
- [72] Bradford, C.B. and Vanderhoff, J.W.; *J. Appl. Phys.* **26**, 864 (1955).
- [73] Varlot K., Martin, J.M. and Quet C.; *J. Microsc.* **191**, 187 (1998).
- [74] Chiu, W.Y.; Lai, S.M.; Chen, L.W. and Chen, C.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 2787 (1991).
- [75] Karlsson, C.; Hassander, H. and Wesslen, B.; *Coll. Polym. Sci.* **273**, 496 (1995).
- [76] Dhont, J.K.G.; "An Introduction to Dynamics of Colloids", Elsevier, New York, 1996.
- [77] Meister, B.J.; Malanga, M.T.; "Styrene Polymers" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; (H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G. Overberger, G. Menges; eds), V.16, John Wiley & Sons, New York, 1985, p.1
- [78] Ottewill, R.H. and Satgurunathan, R.; *Br Polym. Sci.* **119**:435, (1987).
- [79] Tauer, K.; *Polym Adv. Technol.* **6**, 435 (1995).
- [80] Vidal, F.; Guillot, J. and Guyot, A.; *Polym. Adv. Technol.* **6**, 473 (1995).
- [81] Kamel, A.A.; El-Aasser, M.S. and Vanderhoff, J.W.; *J. Coll. Interf. Sci.* **87**, 537 (1982).
- [82] Ahmed, S.M.; El-Aasser, M.S.; Pauli, G.H.; Poehlein, G.W. and Vanderhoff, J.W.; *J. Coll. Interf. Sci.* **73**, 388 (1980).
- [83] Ottewill, R.H. and Satgurunathan, R.; *Coll. Polym. Sci.* **266**, 547 (1988).

- [84] Vicente, M.; BenAmor, S.; Gugliotta, L.M.; Leiza, J.R. and Asua, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 218 (2001).
- [85] Clay, P.A. and Gilbert, R.G.; *Macromolecules* **28**, 552 (1995).
- [86] Sun, F. and Ruckenstein, E.; *J. Appl Polym. Sci.* **45**, 1279 (1993).
- [87] Tobita, H.; Takada, Y. and Nomura, M.; *J. Polym. Sci.* **33**, 441, (1995).
- [88] Liang, C.Y. and Krim, S.; *J. Polym. Sci.* **27**, 241 (1958).
- [89] Nyquist, R.A.; *App. Spectr.* **38**, 264 (1984).
- [90] Szymansky, H.A. "Interpreted infrared spectra", V.1, Plenum Press Data Division, New York, 1967.
- [91] Jasse, B.; "Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers", Plenum Press, New York, 1987.
- [92] Lee, Y.P.; Micale, F.J.; "Electrokinetic, optical and rheological study of ordered polymer colloids" in Graduate Progress Reports, 33, Lehigh University, Pennsylvania, 1990, p.100.
- [93] "Polymer Handbook", 2nd ed., (J. Bandrup, E.H. Immergut, Eds) John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [94] Mahr, J.; *J. Phys. Chem.* **74**, 2160 (1970).
- [95] Campbell, D.; Pethrick, R.A. and White, J.R.; "Polymer Characterization: Physical Techniques", Stanley Thornes Ltd; London, 2000.
- [96] Orlor, E.B. and Moore, R.B.; *Macromolecules* **27**, 4774.
- [97] Braga, M; Silva, M.C.V.M.; Cardoso, A.H. and Galembeck, F. *J. Coll. Interf. Sci* **228**, 177 (2000).
- [98] Weitz, D.A.; Lin, M.Y. and Lindsay, H.M.; *Chem. Intel. Syst.* **10**, 133 (1991).
- [99] Barton, A.F.M., "CRC Handbook of Solubility Parameters and Others Cohesion Parameters", CRC Press, 1985.

- [100] Carraher Jr, C.E.; "Seymour/Carraher's Polymer Chemistry, an Introduction", 4th ed.; Marcel Dekker, New York, 1996.
- [101] "Handbook of Chemistry and Physics", 76th ed.; (R.C. Weast, M.J.Astle, eds), CRC Press, 1979.
- [102] Lieu, J.G.; Prausnitz, J.M. and Gauthier, M.; *Polymer* **41**, 219 (2000).
- [103] Juhué, D. and Lang, J.; *Macromolecules* **27**, 695 (1994).
- [104] Tauer, K.; Deckwer, R., Kuhn, I. and Schellenberg, C.; *Coll. Polym. Sci.* **277**, 607 (1999).
- [105] Feng, J.; Winnik M.A. and Siemiarczuk, A.; *J. Polym. Sci. B* **36**, 1115 (1996).
- [106] Zhao, C.L. Holl, Y.; Pith, T. and Lambla, M; *Br. Polym. J.* **21**, 155 (1989).
- [107] Butt, H.J.; Kuroпка, R. and Christensen, B.; *Coll. Polym. Sci.* **272**, 1218 (1994).
- [108] Cardoso, A.H.; Moita-Neto, J.M.; Cardoso, A. and Galembeck, F.; *Coll. Polym. Sci.* **275**, 244 (1997).
- [109] Teixeira-Neto, E.; Leite, C.A.P.; Cardoso, A.H.; Silva, M.C.V.M.; Braga, M. and Galembeck, F.; *J. Coll. Interf. Sci.* **231**, 182 (2000).
- [110] Kim, S.D.; Boczar, E.M.; Klein, A. and Sperling, L.H.; *Langmuir* **16**, 1279 (2000).
- [111] Brydson, R.; *Mat. Sci. Technol.* **16**, 1187 (2000).
- [112] Leapman, R. D.; Fiori, C.E. and Swyt, C.R.; *J. Microsc.* **133**, 239 (1984).
- [113] Jaysurita, R.M.; El-Aasser, M.S. and Vanderhoff, J.W.; *J. Polym. Sci. A* **23**, 2819 (1985).
- [114] Rodriguez, F.; "Principles of Polymer Systems", 2nd Ed.; McGraw Hill Book Co.; New York, 1982.
- [115] Zhao, B; Brittain, W.J.; Zhou, W.S. and Cheng, S.Z.D.; *Macromolecules* **33**, 8821 (2000).
- [116] Braga, M.; Costa, C.A.R.; Leite, C.A.P. and Galembeck, F; *J. Phys. Chem. B* **105**, 3005 (2001).
- [117] Keslarek, A.J., Costa, C.A.R. and Galembeck F.; *Langmuir* **17**, 7886 (2001).

- [118] Heinicke, A.J.; "Tribochemistry", Hanser, Berlin, 1984, Chap. 3.
- [119] Tavares, A.D.; *J. Mol. Liq.* **39**, 171 (1988).
- [120] Galembeck, A.; Costa, C.A.R.; Silva, M.C.V.M.; Souza, E.F. and Galembeck, F.; *Polymer* **42**, 4845 (2000).
- [121] Abahart, E.N.; "Dyes and their Intermediates", 2nd Ed., Chemical Publishing, New York, 1977.
- [122] Colour Index, 3rd Ed., Soc. Dyers and Colourists.
- [123] Goudy, A.; Gee, M.L.; Biggs, S. and Underwood, S.; *Langmuir* **11**, 4454 (1995).
- [124] Qu, X. Shi, Y.; Tang, Y. Chen, L. and Jiu, X.; *J. Coll Int. Sci.* **250**, 484 (2002).
- [125] Geurts, J.M.; Lammers, M. and German, A.; *Coll. Surf. A* **108**, 295 (1996).
- [126] Atkins, P.W. "Physical Chemistry", 6th ed., Oxford University Press, Oxford, 1998, p. 751.
- [127] Satguru, R.; Padget, J.C. and Moreland, P. J.; "The Relationship between Film Formation and Anticorrosion Properties of Latex Polymers" (M.A. Winnik and R. Urban, Eds), ACS, 1996, p.349.
- [128] Feng, J.R.; Winnik, M.A. and Siemiarzczuk, A.; *J. Polym. Sci. B* **36**, 1115 (1998).
- [129] Yutaka, T.; Hatsuo, A. and Naomich, O.; *Thrombosis Res.* **55**, 329, (1989).
- [130] Pal, M.K. and Schubert, M.; *J. Phys. Chem.* **67**, 1821, (1963).
- [131] Neumann, M.G.; Gessner, F.; Cione, A.P.P.; Sartori, R.A. and Cavalheiro, C.C.S.; *Quimica Nova* **23**, 818 (2000).
- [132] Liu, Q. and Jiao, Q.; *Spectr. Lett.* **31**, 913 (1998).
- [133] Iwasaki, M.; Kita, M.; Ito, K. and Kohno, A.; Fukunishi, K.; *Clays and Clays Minerals* **48**, 392 (2000).
- [134] Feick, J.D. and Velegol, D.; *Langmuir* **18**, 3454 (2002).
- [135] Bouyer, F.; Robben, A.; Yu, W.L. and Borkovec, M.; *Langmuir* **17**, 5225 (2001).

- [136] Katurkstis, K.K. and Gullledge, A.V.; *Anal. Chem.* **70**, 4212 (1998).
- [137] Ito, K; Kubawaba, M.; Fukunishi, K. and Fujiwara Y.; *J. Imag. Sci. Technol.* **40**, 275 (1996).
- [138] Ohtani, N.; Yukihiro, I.; Mizuoka, H. and Itoh, K.; *J. Polym. Sci. A* **32**, 2589 (1994).
- [139] Liu, J. and Mu, S.; *Synt. Met.* **107**, 159 (1999).
- [140] Michaelis, L.; *J. Phys. Chem.* **54**, 1 (1950).
- [141] Mubarekyan, E. and Santore, M.; *Langmuir* **11**, 1597 (1998).
- [142] Massel, R.I.; "Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces", John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1996.
- [143] Jiao, Q.C.; Liu, Q.; Sun, C. and He H.; *Talanta* **48**, 1095 (1999).
- [144] Sillen, L.G. and Martell, A.E.; "Stability Constants", Lewis Reprints Ltd, London, 1964.
- [145] García, J.M.P.; Alvarez, R.H. and de las Nieves, F.J.; *Coll. Surf. A* **127**, 19 (1997).
- [146] Moita-Neto, J.M.; Monteiro, V.A.R. and Galembeck, F.; *Coll. Surf. A* **108**, 83 (1996).
- [147] Antonietti, M.; Kaspar, H. and Tauer, K.; *Langmuir* **12**, 6211 (1996).
- [148] Vincent, B.; *Adv. Coll. Interf. Sci.* **42**, 379 (1992).
- [149] Braga, M. and Galembeck, F.; PI 0201940-0, 2002.
- [150] Knuttel, F; Pat. n° 1.064.490, USA, 1964
- [151] Schuhmacher, A.; Ehrhardt, A. and Hansen, C.P.; Pat. n° 1.022.652, Alemanha, 1962.
- [152] Murray, J.G. and Schwad, Pat. n° 4.017.476, USA, 1977.
- [153] Rabello, M; "Aditivação de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo, 2000, p. 238.