



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DANIELA ALMEIDA VIEIRA FOGAÇA DA ROCHA

**Influência da natureza de surfactantes e polímeros na formação de
filmes finos de partículas de látex - Um estudo por Ressonância
Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (^1H RMN-DT)**

CAMPINAS

2023

DANIELA ALMEIDA VIEIRA FOGAÇA DA ROCHA

Influência da natureza de surfactantes e polímeros na formação de filmes finos de partículas de látex - Um estudo por Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (^1H RMN-DT)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Daniela Almeida Vieira Fogaça da Rocha e orientada pelo Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.

CAMPINAS

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

R582i Rocha, Daniela Almeida Vieira Fogaça da, 1994-
Influência da natureza de surfactantes e polímeros na formação de filmes finos de partículas de látex : um estudo por Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (1H RMN-DT) / Daniela Almeida Vieira Fogaça da Rocha. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Edvaldo Sabadini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Partículas de látex. 2. Relaxação spin-spin. 3. Surfmers. I. Sabadini, Edvaldo, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Influence of the nature of surfactants and polymers on the formation of thin filme of latex particles : a study by Time Domain Nuclear Magnetic Resonance (1H TD-NMR)

Palavras-chave em inglês:

Latex particles

Spin-spin relaxation

Surfmers

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestra em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Edvaldo Sabadini [Orientador]

Caio Gomide Otoni

Claudio Francisco Tormena

Data de defesa: 29-06-2023

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8232-1235>

- Currículo Lattes do autor: <https://lattes.cnpq.br/6921573501007312>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (Orientador)

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni (Universidade Federal de São Carlos)

Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena (Universidade Estadual de Campinas)

A Ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **Daniela Almeida Vieira Fogaça da Rocha**, aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de Junho de 2023.

Agradecimentos

À mim e à minha família, pois eu sou porque vocês foram e são. Em especial à minha mãe, pelo suporte e por ser minha maior referência de mulher (negra) na vida. Eu não teria conseguido sem você.

Aos meus amigos da vida e àqueles que a UNICAMP me trouxe ao longo de todos esses anos; aos que permanecem e aos que estão a um oceano de distância. Bianca, Felipe, Iris, Lucas, Fernando, Gabriel, Adriana, Michael, Leonardo, Alexandre e Lucas, obrigada pelas risadas e pelos momentos durante este período.

Ao fato de ter encontrado o amor e companheirismo dentro da amizade. Heitor, obrigada pelo compartilhamento, vivência, ideias, suporte e amor.

À UNICAMP, por ter me mostrado tanto de vários mundos que eu desconhecia. Pela formação e pela contribuição no meu desenvolvimento como pessoa. Muito obrigada. Em adição e principalmente ao IQ, pelas oportunidades e infraestrutura.

Aos períodos anteriores à esse e meus professores de formação, em especial à Prof. Rosemília por ter mostrado algo que até então estava despercebido aos meus olhos. Ao respeito por professores (as), em especial ao Prof. Edvaldo. Muito obrigada pelo conhecimento compartilhado e orientações.

À vivência de um laboratório de pesquisa científica e a troca de ideias com os colegas e pelo ambiente da pós-graduação. Por compartilhar o entusiasmo da compreensão, pelas dificuldades e presença. Em especial à Hilda Camila, pela representatividade e conquistas; juntamente um obrigada especial à Carla Manuela. À contribuição da chegada de Mateus Peres.

Ao grupo de pesquisa Coloides e Superfícies, em especial ao Oigres Daniel, João Pedro e Guilherme pelas inúmeras contribuições a este trabalho. Às contribuições do Prof. Maurício Pinheiro e a Isabelle Zavec na síntese dos látex. Ao apoio financeiro à pesquisa científica fornecido pela Croda do Brasil. Este projeto não teria sido desenvolvido sem essa parceria com uma Universidade Pública do Brasil.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através do processo 130826/2021-9.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Filmes finos formados por dispersões de partículas de látex são obtidos após a secagem, podendo ser contínuos ou não, dependendo da coalescência das partículas, portanto, das temperaturas vítreas (T_g) dos polímeros constituintes. A auto-organização das partículas depende da natureza dos polímeros e dos surfactantes usados para formar a emulsão precursora da polimerização. A utilização de surfactantes convencionais ou reativos altera as propriedades das partículas de látex e como o filme é formado. Os *surfmers* são surfactantes reativos (apresentam grupos vinílicos) que polimerizam junto com os monômeros que irão formar as partículas de látex, alterando parâmetros de estabilização coloidal e o tamanho da partícula dispersa.

Neste projeto foram preparadas e caracterizadas dispersões de látex constituídas por polímeros que apresentam temperaturas vítreas maiores e menores que a temperatura ambiente, variando a natureza dos surfactantes. O projeto busca avaliar a cinética de formação de filmes constituídos por dispersões de látex a partir do tempo de relaxação transversal (T_2) usando um espectrômetro de RMN operando no domínio do tempo (RMN-DT). A técnica explora a desmagnetização dos spins nucleares dos átomos de hidrogênio presentes nas amostras, na medida em que a dispersão seca, e o filme é então formado. O projeto visa compreender microscopicamente o mecanismo de interação das partículas e a redução da fração aquosa entre elas, permitindo investigar os efeitos de capilaridade e coalescência.

Amostras de homopolímeros e copolímeros dos monômeros estireno e acrilato de butila mostraram diferentes taxas de perda de água da dispersão até a formação do filme, em que os valores de T_2 indicam diferentes dinâmicas das moléculas de água a depender do confinamento entre as partículas. Além disso, o monitoramento do processo de coalescência afeta os valores de T_2 devido ao processo de entrelaçamento das cadeias poliméricas, resultando em valores de T_2 curtos, ou seja, relacionados a um processo de relaxação spin-spin rápido e consequente restrição de mobilidade.

Abstract

Thin films formed by dispersions of latex particles are obtained after drying and may be continuous or not, depending on the coalescence of the particles, therefore on the glass temperatures (T_g) of the constituent polymers. The self-organisation of the particles depends on the nature of the polymers and the surfactants used to form the emulsion precursor to polymerisation. The use of conventional or reactive surfactants changes the properties of the latex particles and how the film is formed. The *surfmers* are reactive surfactants (they have vinyl groups) that polymerize along with the monomers that will form the latex particles, changing parameters of colloidal stabilization and the size of the dispersed particle.

In this project were prepared and characterized latex dispersions composed of polymers that have glassy temperatures higher and lower than room temperature, varying the nature of surfactants. The project seeks to evaluate the kinetics of film formation constituted by latex dispersions from the transverse relaxation time (T_2) using a time domain NMR spectrometer (TD-NMR). The technique exploits the demagnetisation of the nuclear spins of the hydrogen atoms present in the samples as the dispersion dries, and the film is then formed. The project aims to understand microscopically the mechanism of interaction of the particles and the reduction of the aqueous fraction between them, allowing the investigation of the effects of capillarity and coalescence.

Samples of homopolymers and copolymers of styrene and butyl acrylate monomers showed different rates of water loss from dispersion to film formation, where the T_2 values indicate different dynamics of the water molecules depending on the confinement between the particles. Moreover, the monitoring of the coalescence process affects the T_2 values due to the interlacing process of the polymer chains, resulting in short T_2 values, i.e., related to a fast spin-spin relaxation process and consequent mobility restriction.

Lista de Figuras

1.1	Ilustração de partículas de látex.	17
1.2	Potencial de interação entre partículas de látex.	19
1.3	Etapas de formação de filmes por partículas de látex.	21
1.4	Forças capilares na formação de filmes.	23
1.5	Interstício formado entre partículas de látex.	24
1.6	Deformações no processo de coalescência de partículas.	25
1.7	Influência da T_g na formação de filmes.	26
1.8	Efeito do campo magnético externo na energia dos estados energéticos dos spins nucleares.	28
1.9	Decaimento oscilatório da componente x da magnetização \vec{M} com frequência ω_0	29
1.10	Processo de obtenção de T_2	31
1.11	Curvas de (A) decaimento exponencial CPMG e (B) distribuição de T_2 após a ILT da água pura.	32
1.12	Representação da mudança de movimento (A) isotrópico para (B) anisotrópico da água em relação à distância entre partículas de látex.	32
1.13	Distribuições de T_2 observadas para fragmentos de macarrão introduzidos em água deionizada a 25°C.	33
3.1	Ilustração da reação de polimerização em emulsão.	36
3.2	Mecanismo de polimerização em cadeia.	37
3.3	Montagem experimental do aparato usado na síntese dos látex pelo processo de polimerização em emulsão.	40
3.4	Espectro de FT-IR para estireno e poliestireno.	43
3.5	Espectro de FT-IR para acrilato e poli(acrilato de butila).	44
3.6	Espectro de FT-IR para acrilato e poli(acrilato de butila): grupo vinílico e <i>surfmer</i>	44
3.7	Espectro de FT-IR para os copolímeros.	45
3.8	Espectro ^1H do monômero estireno (acima) e do polímero poliestireno (abaixo). Solvente DCCl_3	46

3.9	Espectro ^1H do monômero acrilato de butila e dos polímeros PBAC e PBAR. Solvente DCCl_3	46
3.10	Espectro ^1H dos copolímeros P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R. Solvente acetona- d_6	47
3.11	Espectro ^1H do copolímero P(S-co-BA)C com os valores de integrais dos picos. Solvente acetona- d_6	48
3.12	Curvas de distribuição de diâmetro das partículas de látex.	49
3.13	Termogramas de DSC dos polímeros sintetizados.	51
4.1	Aparatos experimentais utilizados nas medidas de RMN-DT. Em (A) Tubo de RMN-DT e placa de vidro originais; (B) tubo de RMN-DT e placa de vidro cortadas e (C) peça metálica com rebaixo de $200\ \mu\text{m}$	54
4.2	Sequência de pulsos CPMG.	55
4.3	(A) Curvas de decaimento da magnetização em função do tempo para a dispersão PSC, que secaram na temperatura de $25\ ^\circ\text{C}$ e umidade de 60% e (B) curvas correspondentes às distribuições de T_2 obtidas após a aplicação da ILT.	56
4.4	(A) Decaimento exponencial de alguns instantes do processo de secagem e as correspondentes (B) distribuições de T_2	57
4.5	(A) Variação da intensidade de $M_{x,y}(0)$ em função do tempo de análise. (B) Etapas de secagem do filme de PSC.	59
4.6	Micrografia do filme de PSC após 90 horas de secagem. Escala de 500 nm.	60
4.7	Curvas de decaimento exponencial e as distribuições de T_2 ao longo das 90 horas de análise para as amostras PBAC (A,B) e PBAR (C,D), respectivamente.	61
4.8	Distribuições de T_2 em diferentes tempos de análise para as amostras (A) PBAC e (B) PBAR.	62
4.9	Ilustração do processo de coalescência em referência às bandas de distribuição de T_2 para as amostras PBAC e PBAR.	62
4.10	Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo das amostras (A) PBAC e (B) PBAR.	64
4.11	Micrografias da amostra PBAR: dispersão (à esquerda) e filme contínuo formado após 90 horas (à direita).	64
4.12	Esquema comparativo das amostras de homopolímeros.	65
4.13	Curvas de decaimento exponencial ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)C (A) abaixo e (B) acima da T_g	66

4.14	Curvas de distribuição de T_2 para a amostra P(S-co-BA)C (A) acima e (B) abaixo da T_g	67
4.15	Curvas de distribuição de T_2 para a amostra P(S-co-BA)R (A) acima e (B) abaixo da T_g	68
4.16	Variação da intensidade de $M_{x,y}(0)$ em função do tempo de análise nas condições $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ para (A) P(S-co-BA)C e (B) P(S-co-BA)R.	69
A.1	Esquema de transição do estado vítreo para o borrachoso, em que o processo é determinado pela T_g	79
A.2	Variação de propriedades físico-químicas com a T_g	80
D.1	Curvas de decaimento exponencial da amostra PSC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	84
D.2	Curvas de decaimento exponencial da amostra PBAC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	85
D.3	Curvas de decaimento exponencial da amostra PBAR: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	85
D.4	Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 30^\circ\text{C}$	86
D.5	Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 50^\circ\text{C}$	86
D.6	Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 20^\circ\text{C}$	87
D.7	Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 40^\circ\text{C}$	87
D.8	Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra PSC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	88
D.9	Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra PBAC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	88
D.10	Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra PBAR: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	89
D.11	Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 30^\circ\text{C}$	89
D.12	Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 50^\circ\text{C}$	90
D.13	Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 20^\circ\text{C}$	90

D.14 Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 40^\circ\text{C}$	91
D.15 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra PSC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	92
D.16 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra PBAC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	92
D.17 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra PBAR: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$	93
D.18 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 30^\circ\text{C}$	93
D.19 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 50^\circ\text{C}$	94
D.20 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 20^\circ\text{C}$	94
D.21 Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 40^\circ\text{C}$	95
D.22 Curva de segundo aquecimento da amostra P(S-co-BA)C.	95
D.23 Curva de segundo aquecimento da amostra PSC.	96
D.24 Curva de segundo aquecimento da amostra PBAC.	97
D.25 Curva de segundo aquecimento da amostra PBAR.	98
D.26 Curva de segundo aquecimento da amostra P(S-co-BA)R.	99

Lista de Tabelas

3.1	Monômeros e surfactantes utilizados na síntese dos látex.	39
3.2	Quantidade dos constituintes da reação de polimerização em emulsão. .	40
3.3	Nomenclatura e composição das amostras obtidas.	41
3.4	Teor de sólidos das dispersões de partículas de látex sintetizadas. . . .	49
3.5	Resultados do diâmetro das partículas de látex e seu potencial ζ	50
3.6	Valores de T_g dos polímeros sintetizados.	51
4.1	Valores das bandas de distribuição de T_2 para as amostras PBAC e PBAR em diferentes tempos de análise.	63

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Látex	17
1.2	Secagem de dispersões de látex e formação de filmes	20
1.3	Fundamentação teórica: Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT)	27
2	Objetivos	34
3	Síntese e caracterização dos látex	35
3.1	Polimerização em emulsão	35
3.2	Materiais	38
3.3	Métodos de caracterização	41
3.3.1	Teor de sólidos	41
3.3.2	Diálise das amostras	41
3.3.3	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR)	41
3.3.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H RMN)	42
3.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	42
3.3.6	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	42
3.3.7	Microscopia Eletrônica	42
3.4	Resultados e Discussão	43
4	Monitoramento da formação de filmes por ^1H RMN-DT	53
4.1	Metodologia - Preparo dos filmes	53
4.2	Aquisição dos dados	55
4.3	Resultados e Discussão	56
4.3.1	Homopolímeros	56
4.3.1.1	Poliestireno	56
4.3.1.2	Poli(acrilato de butila)	60
4.3.2	Copolímeros	66

5 Conclusões	70
Apêndices	78
A Temperatura de Transição Vítreia (T_g)	79
B Fundamentos Transformada Inversa de Laplace	81
C Cálculo de taxa de perda de água	83
D Figuras	84
D.1 Curvas de decaimento exponencial	84
D.2 Curvas de distribuição de T_2	88
D.3 Curvas de variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo	92
D.4 Termogramas	95

Capítulo 1

Introdução

Este texto está organizado em diferentes capítulos. A introdução consta com a definição de látex e parâmetros que influenciam em sua estabilidade; como ocorre a formação dos filmes finos formados por estas partículas; e conceitos sobre a técnica utilizada para o monitoramento da formação destes filmes, a Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo de Hidrogênio ^1H (^1H RMN-DT).

O segundo capítulo define os objetivos do trabalho, enquanto que o terceiro mostra como os látex estudados foram obtidos e as suas caracterizações, a fim de analisar os parâmetros envolvidos na formação de filme.

O quarto capítulo é dedicado aos resultados e discussão das análises de ^1H RMN-DT, comparando a influência da natureza de surfactantes e polímeros na formação de filmes finos de látex. Por fim, a conclusão resume este trabalho.

1.1 Látex

Látex é uma emulsão ou sol em que as partículas coloidais contêm um determinado número de macromoléculas,¹ ou seja, são coloides que se caracterizam como dispersões líquido-líquido ou sólido-líquido, respectivamente. Estas dispersões de látex são conhecidas por serem partículas poliméricas dispersas em um dispersante aquoso ou orgânico,² podendo ser estabilizadas por surfactantes, conforme mostrado na Figura 1.1.

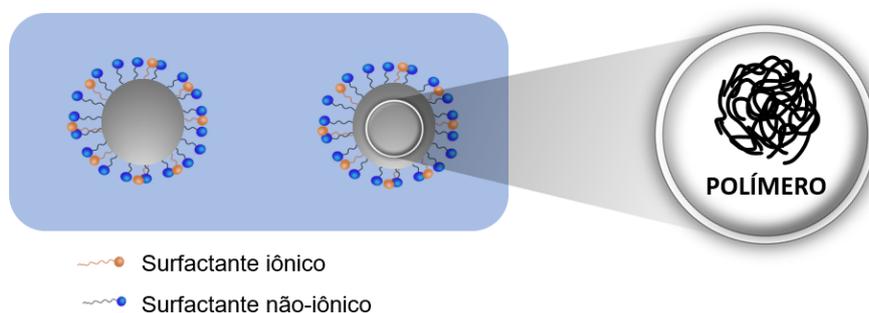


Figura 1.1. Ilustração de partículas de látex dispersas em água e estabilizadas por surfactantes.

A palavra *látex* remete à borracha, que teve sua descoberta no final do século XIX no Brasil.³ Da extração da seiva da seringueira (*Hevea brasiliensis*) obtém-se o látex natural, que tem em sua composição polimérica o poli(isopreno).⁴ Esse látex, também conhecido como *NBR* (do inglês, *natural rubber latex*) pode ser utilizado em filmes poliméricos para aplicações biomédicas,^{5,6} por exemplo.

Além da forma natural, é possível adquirir látex de forma sintética, em que as partículas poliméricas são obtidas por processos de polimerização, como a polimerização em emulsão, que teve seu mecanismo proposto primeiramente por Harkins *et al.*⁷ A polimerização em emulsão caracteriza-se pela utilização de surfactantes para promover a emulsificação dos monômeros hidrofóbicos. A reação entre os monômeros ocorre no interior das micelas, que podem apresentar distribuição de tamanho controlada⁸ devido a distribuição de micelas em solução. Atualmente, sistemas à base de látex sintético são amplamente empregados na indústria, em destaque, na formulação de tintas mobiliárias.⁹

A estratégia pela utilização de surfactantes para a estabilização de partículas de látex é amplamente empregado na indústria. Estes surfactantes classificam-se como

convencionais ou *reativos (surfmers)*.¹⁰ Os *surfmers* apresentam ao menos um grupo vinílico e, portanto, são capazes de polimerizarem em conjunto com as moléculas dos monômeros, podendo então permanecer covalentemente ligados nas cadeias poliméricas, ficando assim presos na massa das partículas.¹¹

Os *surfmers* foram primeiramente descritos na literatura como derivados de gordura animal por Bistline Jr. *et al.*,¹² com o potencial de utilização como agentes emulsificantes. Desde então, uma busca pela compreensão das propriedades desses surfactantes polimerizáveis se iniciou, como por exemplo em relação a classificação¹³ da posição da ligação π (sendo no corpo da molécula ($T = tail$) ou na ponta ($H = head$)), suas características físico-químicas (como a CMC, do inglês *critical micelle concentration*)¹⁴⁻¹⁶ e a influência na formação de filmes.¹⁷

De fato, a natureza do surfactante impacta não somente no tamanho e estabilidade das partículas de látex,¹⁸ mas também nas características do filme formado após a sua secagem. Estes surfactantes adicionam propriedades nos filmes de látex, como a resistência à abrasão mecânica através da diminuição da exudação do surfactante para a superfície do filme.^{10,17}

Dito isto, as partículas de látex podem ser estabilizadas eletrostaticamente por grupos carregados, que estão presentes na superfície das partículas do látex. Estes grupos carregados podem ser oriundos de surfactantes iônicos adsorvidos na superfície da partícula e por outros íons. A estabilidade coloidal é descrita pela Teoria DLVO (siglas dos nomes *Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek*). Esta teoria relaciona o balanço de forças (atrativas e repulsivas) na agregação de dispersões, em que o potencial total de interação entre partículas depende de forças de curto alcance (Forças de Van der Waals, W_{VdW} , de natureza atrativa) e longo alcance (eletrostáticas, $W_{eletrostático}$, de natureza repulsiva²) (veja Equação 1.1).

$$W_{total} \cong W_{VdW} + W_{eletrostático} \quad (1.1)$$

O gráfico da Figura 1.2 mostra como o potencial associado varia com a distância entre as partículas. Assim, a energia potencial total relativa à interação entre duas partículas, W_{total} , contém os dois termos que atuam de forma oposta e variam com a distância entre elas.² Dessa forma, existe uma distância mínima em que as partículas possuem estabilidade, sem que haja coagulação. A presença de surfactantes iônicos na superfície das partículas de látex impede a coalescência destas,

devido às repulsões eletrostáticas e estéricas.² De fato, as moléculas dos surfactantes têm interações físicas com as partículas, contribuindo para a repulsão entre elas.

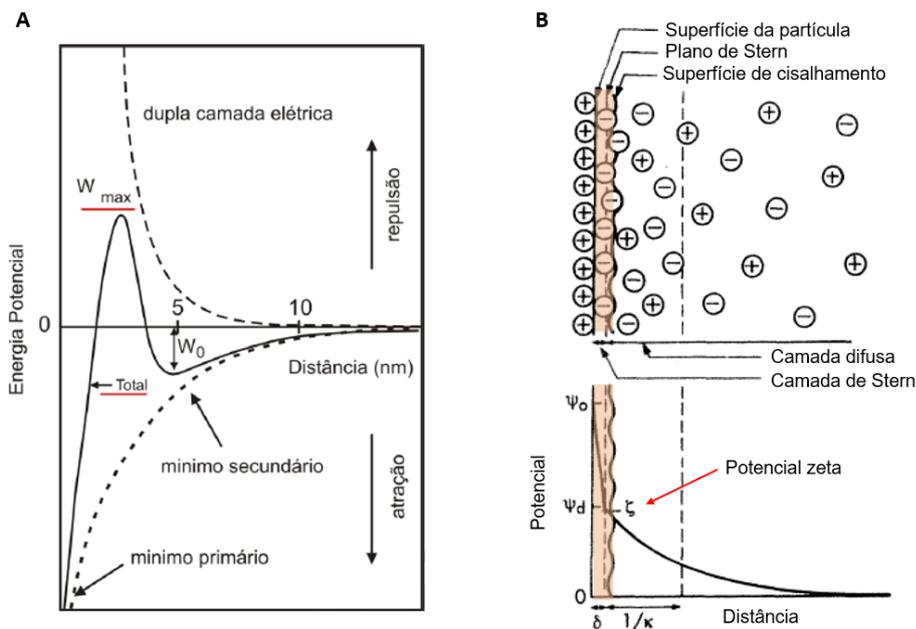


Figura 1.2. (A) Variação do potencial total de interação em relação a distância entre partículas. (B) Ilustração da dupla camada elétrica e do potencial ζ . Adaptado de Shawn.²

Estas forças repulsivas relacionam-se a um parâmetro central, o potencial zeta (ζ), que está relacionado com o potencial elétrico medido no plano de cisalhamento da partícula. A dupla camada elétrica (Figura 1.2B) formada na superfície das partículas de látex atua como uma barreira contra a coalescência das partículas, que restringe e aproximação entre as mesmas.

O potencial ζ contém a contribuição do potencial associado à carga da partícula e dos contra-íons presentes em solução. Os termos ψ_0 e ψ_d relacionam-se aos potenciais de carga em diferentes regiões e κ à espessura da dupla camada elétrica.

No caso de dispersões de látex que formam filmes finos, as partículas se aproximam conforme ocorre a evaporação da água e isto afeta a estabilidade coloidal,^{19,20} em que o potencial atrativo se torna prevalente conforme a menor concentração de água.

A aproximação das partículas faz com que ocorra a exudação de surfactantes, sendo definido como a migração de surfactantes para a superfície.¹⁰ Isto implica nas propriedades finais do filme fino, como por exemplo a absorção de água,¹⁷

facilitada pela existência de surfactantes livres na superfície; isto não ocorre ao utilizar *surfmer*, devido a existência da ligação covalente com o polímero, o que evita a exudação.^{17,21}

Dito isto, como esses filmes se formam?

1.2 Secagem de dispersões de látex e formação de filmes

A aplicação de dispersões aquosas de látex, geralmente em um substrato sólido, tem como finalidade promover a formação de uma camada protetora na superfície do material e conferir propriedades físico-químicas diferenciadas, como maior resistência a variações térmicas, mecânicas e/ou químicas.²²

Estes filmes podem ser formados utilizando diferentes métodos: adição de derivados de celulose que formam um entrelaçamento,²³ em que as partículas dispersas não coalescem; utilização de radiação ultra-violeta²⁴ para promover o entrelaçamento das cadeias poliméricas das partículas; e pela evaporação da água.

No caso de filmes que se formam pela evaporação do dispersante, em sistema aberto, pela utilização de *heat gun*²⁵ ou com fluxo de $N_{2(g)}$,^{10,26} por exemplo, diferentes etapas ocorrem até que o filme esteja consolidado. Van Tent *et al.*²⁷ descreveram as seis etapas que resultam na formação do filme polimérico a partir da dispersão de látex. As quatro primeiras fases descrevem os processos de floculação e coalescência e as duas últimas, os estágios de auto-adesão. Estas etapas estão representadas na Figura 1.3.

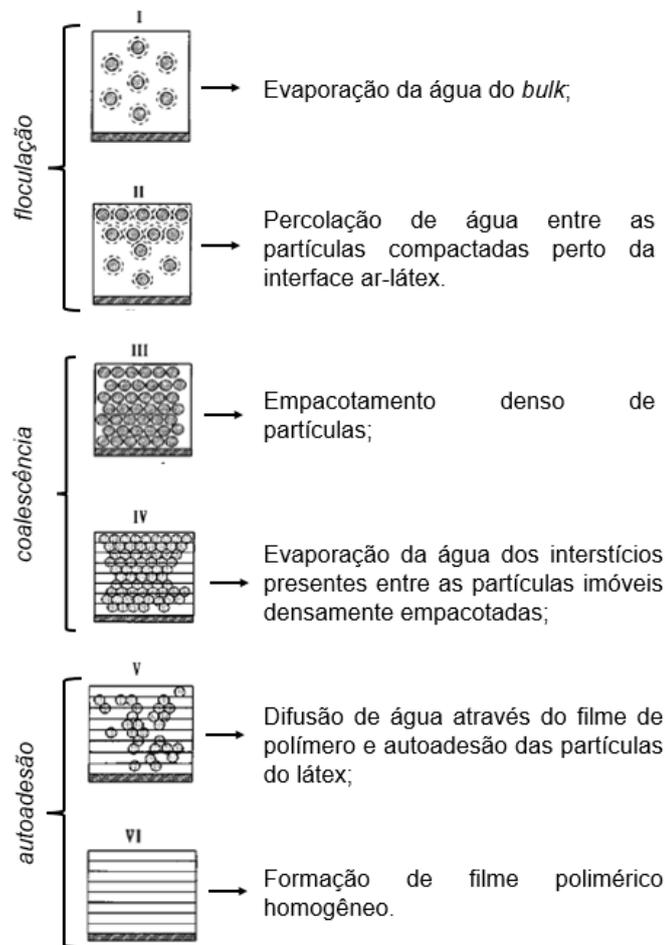


Figura 1.3. Representação das seis etapas que resultam na formação do filme polimérico. Adaptado de Van Tent *et al.*²⁷

A evaporação da água do *bulk* causa a diminuição da distância interpartícula. Estudos realizados por GISAXS (do inglês *Grazing-incidence Small Angle Scattering*) propõem que esta distância é igual ao diâmetro das partículas.²⁸ Esta aproximação faz com que haja concentração de partículas na interface ar-filme, em que a água percola estas partículas e, faz com que ocorra a evaporação da água na superfície ar-látex.

Com a contínua evaporação da água, ocorre então o empacotamento denso de partículas. Neste estágio, existe água nos interstícios entre as partículas imóveis, que estão densamente empacotadas. As partículas se deformam conforme ocorre a evaporação desta água e formam uma estrutura poliédrica devido às forças interfaciais. A quantidade de água residual ainda presente se difunde através do filme polimérico, fazendo com que ocorra a auto-adesão das partículas de látex,²⁹ que

consequentemente não se apresentam discretizadas. Por fim, ocorre a formação de um filme homogêneo.

Um modelo antigo, mas razoavelmente aceito para descrever a formação do filme polimérico é denominado *wet sintering*. O conceito deste modelo desenvolvido por Brown³⁰ aplica o princípio de pressão capilar de Laplace a um sistema de três esferas contíguas. A força motriz do processo advém da tensão superficial, como representado na Figura 1.4. Ao ocorrer a evaporação da água e a consequente aproximação das partículas há a formação de um *capilar* entre elas. Brown usou a pressão de Laplace, relacionada ao capilar de raio r_c , formado entre três esferas, sendo r_c definido pela Equação 1.2. O termo e_p é a metade da distância interpartícula das esferas.

$$r_c = \frac{2\sqrt{3}}{3}(r_p + e_p) - r_p. \quad (1.2)$$

A pressão de compressão, p_c , devido à curvatura da fase aquosa na superfície do capilar é dada pela equação de Laplace (Equação 1.3).

$$p_c \approx \frac{2\gamma}{r_c} \quad (1.3)$$

Durante a evaporação da água a pressão aumenta entre as esferas, que se apresentam densamente compactadas. A pressão capilar tem um valor máximo quando o nível da água atinge o interstício entre as partículas. Durante a secagem prolongada, as partículas serão deformadas ($e_p < 0$) e uma área de compressão é gerada. Brown³⁰ assumiu que a pressão compressiva atua sobre esta área de contato, resultando em uma força de deformação.

Sheetz³¹ por outro lado, argumentou que o ângulo de contato entre a água e a partícula não é igual a zero, como foi suposto por Brown, mas maior que zero. Em vez de descrever o efeito da capilaridade em termos de uma pressão geral, p_c , ele considerou a contribuição das forças compressivas da interface água-ar em cada "orifício" da superfície do filme. Estas forças, em termos das componentes normal e paralela à superfície do filme (F_n e F_p , respectivamente) estão representadas na Figura 1.4C. A presença de ambas as forças se deve ao ângulo de contato diferente de zero e são dadas pela Equações 1.4 e 1.5.

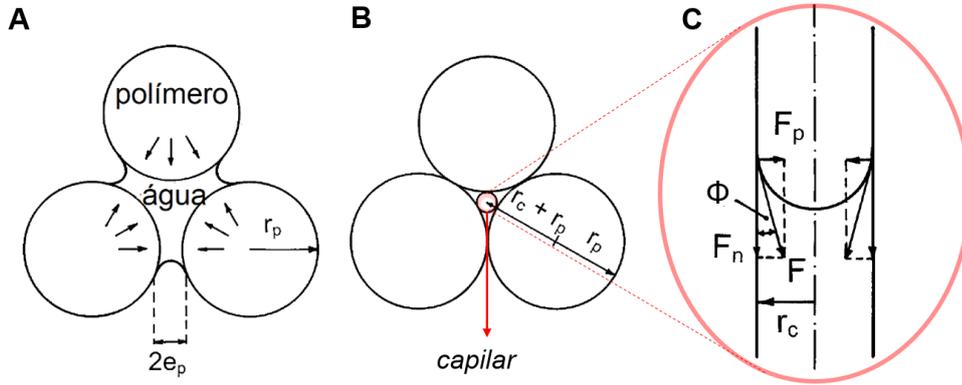


Figura 1.4. (A) Representação das forças de contração resultantes da capilaridade da água nos interstícios das partículas. (B) Aproximação de Brown do tamanho do poro para o cálculo da pressão capilar entre três partículas de látex contíguas. Onde r_p é o raio da esfera e e_p é metade da distância interpartícula das esferas (no momento do contato, $e_p = 0$). (C) Esquema de acordo com Sheetz, das forças capilares normais e perpendiculares, F_n e F_p , respectivamente, atuando sobre as partículas de látex. Adaptado de Van Tent *et al.*²⁷

$$F_n = 2\pi r_c \cos\phi \tag{1.4}$$

$$F_p = 2\pi r_c \sin\phi \tag{1.5}$$

O termo ϕ é o ângulo de contato formado entre a água e a partícula (que apresenta variação de molhabilidade conforme a água evapora).³² F_n exerce uma força de compressão sobre as partículas, ou seja, perpendicular à superfície do filme e direcionado para dentro do filme. F_p tende a puxar as paredes das partículas em direção ao centro, ou seja, paralelo à superfície do filme.

F_n pode ser considerado como uma grandeza vetorial, enquanto F_p é uma força paralela à superfície do filme e exercida em torno do perímetro do orifício (formado entre as partículas), que é direcionado para o centro. É interessante notar que quando $\phi = 0$, então a pressão P_n é igual a P_c .

Deve-se considerar que a variação da área de contato entre dois corpos elásticos que estão submetidos à ação de forças pode ser descrita considerando duas esferas de raio r_1 e r_2 , pressionadas juntas sob uma força F_0 (por exemplo, a força capilar). Neste caso, o raio a_0 da área circular de contato entre elas será dado pela Equação 1.6.

$$a_0^3 = K_1^{-1} R F_0 \quad (1.6)$$

Onde K_1 é a constante elástica do material que compõe as esferas e R é função de r_1 e r_2 .

Na etapa de coalescência das partículas um interstício oco de forma triangular é formado quando elas entram em contato (Figura 1.5A). Quando as partículas de látex começam a se deformar, a forma do interstício muda (Figura 1.5B). Quando as partículas deformadas atingirem uma fração de volume de empacotamento aparente de 88%,²⁷ o interstício entre as partículas de látex coalescidas torna-se esférico (Figura 1.5C). A deformação adicional faz com que as áreas de contato separadas interajam levando ao fechamento do interstício (Figura 1.5D).

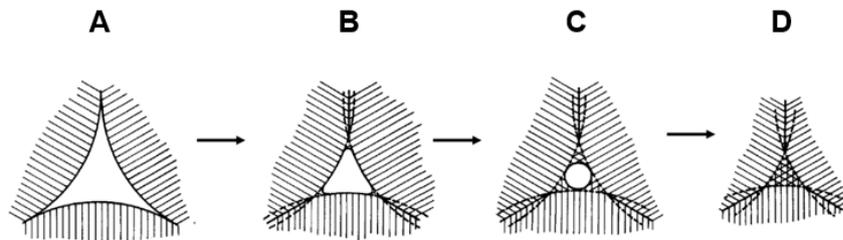


Figura 1.5. Visualização da mudança do interstício triangular oco formado entre três partículas de látex contíguas: (A) ainda sem deformação, (B) início do processo de deformação, (C) o interstício torna-se esférico e as áreas de contato separadas começam a interagir (D) quando estarão fechados. Adaptado de Van Tent *et al.*²⁷

Também é preciso levar em consideração as forças atrativas que atuam entre as superfícies em contato. Essas forças de contato “adicionais” (coesão/adesão) tornam-se importante quando a força externa reduz para zero. No estágio de coalescência do látex, dois tipos de deformações podem ser considerados: a deformação isotrópica e a deformação biaxial, como representadas na Figura 1.6.

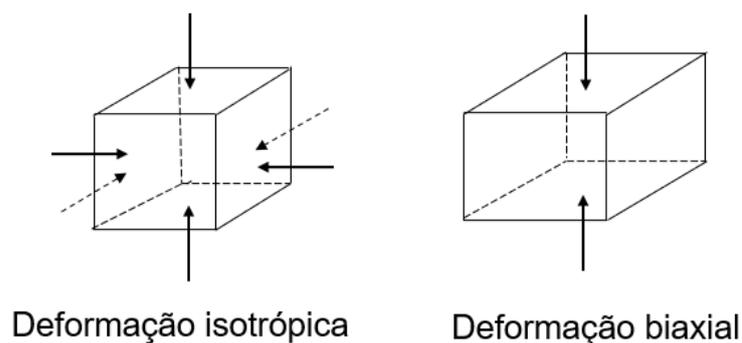


Figura 1.6. Dois tipos de deformações que podem ser considerados no processo de coalescência das partículas de látex. Adaptado de Van Tent *et al.*²⁷

De acordo com os modelos apresentados, na medida em que a água evapora, os espaços intersticiais se reduzem e as partículas de látex ficam sob ação das elevadas forças capilares. Dessa forma, a depender da natureza do polímero e da temperatura de secagem obtém-se um filme homogêneo (pela coalescência das partículas) ou discretizado (no qual as partículas ficam apenas deformadas),³³ conforme mostra a Figura 1.7.

A coalescência das partículas poliméricas depende da temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g caracteriza-se por ser a temperatura em que ocorre a transição de um estado vítreo para um estado borrachoso das cadeias poliméricas.³⁴ Neste estado borrachoso, por apresentarem mobilidade, ocorre a interdifusão das cadeias poliméricas. A T_g é caracterizada como uma transição de 2ª ordem,^{34,35} ou seja, apresenta variação na capacidade calorífica com a temperatura, mas sem observar variação entálpica. De certa forma, o processo de coalescência está associado com a constante elástica do material,³⁶ definida na Equação 1.6. Neste trabalho, serão abordados materiais com valores de $T_g < T_{amb}$ e $T_g > T_{amb}$, em que as partículas poliméricas são conhecidas como *soft spheres* e *hard spheres*,²² respectivamente.

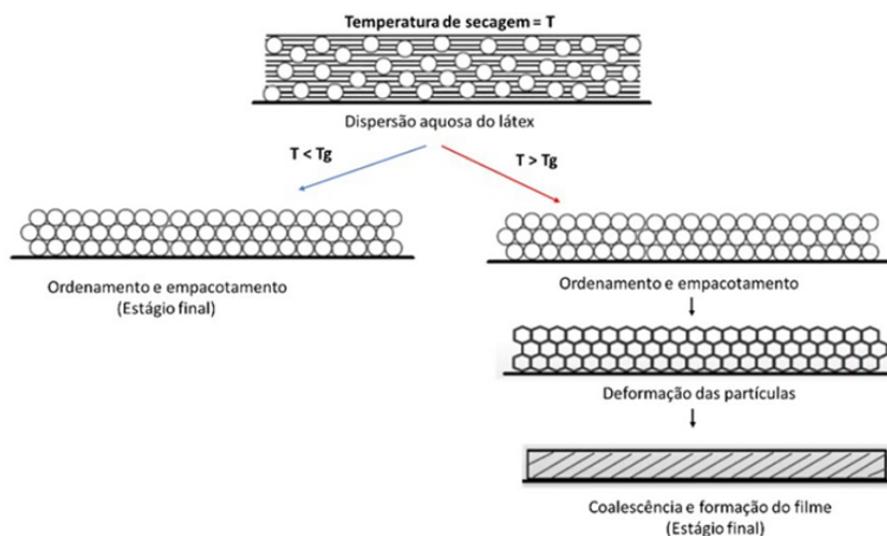


Figura 1.7. Esquema do processo de formação de filmes por partículas de látex. Adaptado de Winnick *et al.*³³

Com o empacotamento das partículas e a possível coalescência entre elas, o filme seco possui surfactantes. Estes podem migrar para a interface ar-filme ou filme-substrato ou entre as partículas, formando um caminho hidrofílico.³⁷ O fenômeno da migração para a superfície ocorre em partículas com $T_g < T_{amb}$.^{10,38}

Em resumo, a formação de filme por partículas de látex envolve a variação da mobilidade de moléculas ao longo do tempo. Uma das técnicas possíveis para monitorar a mobilidade molecular é a Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo, a qual foi empregada neste trabalho. A seguir será apresentado alguns fundamentos sobre a técnica, que se baseia no tempo de relaxação dos spins nucleares de ^1H , que depende do ambiente químico a que estão presentes.

1.3 Fundamentação teórica: Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria, em que a propriedade analisada é o spin nuclear.

Núcleos atômicos possuem um momento angular de spin intrínseco, \vec{I} , descrito por um número quântico de spin nuclear, I . A projeção do vetor \vec{I} em um eixo arbitrário z é quantizado em unidades de $m_I \hbar$, onde m_I é o número quântico magnético, em que este pode assumir valores entre $+I$ e $-I$, com espaçamento de uma unidade, resultando em $2I + 1$ estados degenerados.³⁹

Núcleos com $I > 0$ possuem um momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, o qual é diretamente proporcional a \vec{I} através da razão magnetogírica, γ , a qual possui um valor característico para cada núcleo.

Na presença de um campo magnético externo, \vec{B}_0 , há a perda da degenerescência dos estados m_I devido ao efeito Zeeman. Para o caso do núcleo ^1H , cujo valor é de $I = 1/2$, os dois estados degenerados resultam nos estados não-degenerados $m_\alpha = +1/2$ e $m_\beta = -1/2$ na presença do campo magnético externo \vec{B}_0 , como mostrado na Figura 1.8. A diferença de energia entre tais estados é dada por:

$$E_{m_I} = -\gamma m_I \hbar \vec{B}_0, \quad (1.7)$$

a qual está relacionada a uma frequência através da Equação de Plank ($E = \hbar\omega$), resultando em:

$$\omega_0 = -\gamma \vec{B}_0. \quad (1.8)$$

Esta é denominada frequência de Larmor, ω_0 , sendo a mesma diretamente proporcional ao campo magnético externo.

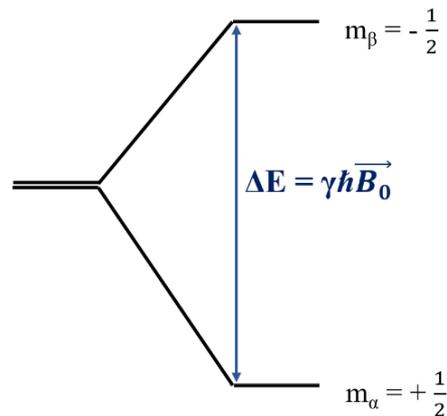


Figura 1.8. Efeito do campo magnético externo na energia dos estados energéticos dos spins nucleares.

Quando em equilíbrio térmico, os núcleos são distribuídos nos níveis energéticos obedecendo a distribuição de Boltzmann. A diferença de população no equilíbrio dará origem a uma magnetização nuclear de *bulk*, ou macroscópica, \vec{M} , alinhada ao campo externo, o qual por conveniência está sob o eixo z . Um pulso de radiofrequência (*r.f.*) aplicado perpendicularmente ao eixo z , é capaz de mover a magnetização macroscópica para o plano xy .

Após o pulso, a oscilação da magnetização no plano xy é capaz de induzir uma corrente elétrica numa bobina posicionada no mesmo plano, levando a detecção do sinal oriundo dos spins. Tal sinal é denominado FID (*Free Induction Decay*) que está esquematicamente representado na Figura 1.9. A magnetização no plano xy irá decair com o tempo, retornando ao estado inicial, isto é, alinhada ao eixo z . A medida e interpretação do fenômeno associado ao retorno da magnetização ao estado inicial é conhecido como relaxometria.³⁹

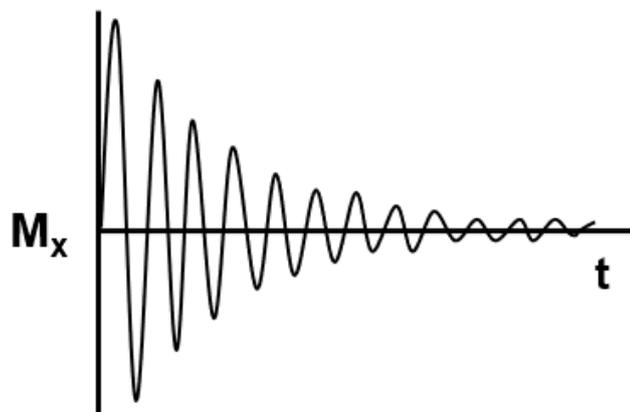


Figura 1.9. Decaimento oscilatório da componente x da magnetização \vec{M} com frequência ω_0 .

A Equação 1.9, descreve o decaimento exponencial do componente da magnetização no eixo x .

$$M_x(t) = M_z(0)\text{sen}(\omega_0 t)e^{-t/T_2} \quad (1.9)$$

onde $M_z(0)$ é a magnetização em $t = 0$. Uma equação semelhante descreve o decaimento exponencial da componente y .

$$M_y(t) = M_z(0)\text{cos}(\omega_0 t)e^{-t/T_2} \quad (1.10)$$

Os processos de relaxação estão relacionados a existência de campos magnéticos que variam com o tempo. Eles surgem devido a presença de dipolos e quadrupolos magnéticos e também spins eletrônicos. Estas interações podem ocorrer devido às reorientações moleculares e difusão translacional das moléculas que compõem o sistema. O efeito destes campos magnéticos transientes transversais em $M_z(t)$ podem ser obtidos pela aplicação de um pulso de *r.f.* de 90° , descrito pela Equação 1.11.

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.11)$$

As Equações 1.9 e 1.10 compõem o sinal que resulta do espectro de RMN.

Assim, T_1 é uma constante que representa a taxa de relaxação longitudinal, que envolve a transferência de energia entre os spins do estado m_β para a rede de spins no estado fundamental.

Quando a magnetização está no plano xy , a magnetização transversal à z (denominada M_x) e, portanto, o sinal elétrico sentido pela bobina receptora, gerará um movimento oscilatório amortecido, em que a intensidade do sinal decai para zero após um tempo característico chamado de tempo de relaxação transversal (T_2) e frequência ω_0 .³⁹

As duas medidas, T_1 e T_2 , em referência aos tempos de relaxação longitudinal e transversal, respectivamente, são conhecidos como spin-rede e spin-spin. Assim, T_1 é definido como o tempo característico para que se reestabeleça uma fração da magnetização macroscópica alinhada ao eixo z . No caso de T_2 , o valor reflete o tempo da perda de coerência dos spins em relação ao campo magnético, em que é um valor fixo e representa a perda e reposição de coerência dos spins em relação ao campo magnético.³⁹ A equação que relaciona a magnetização com T_2 é a Equação 1.12 a seguir.

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)(1 - e^{t/T_2}) \quad (1.12)$$

A relaxação transversal envolve a perda de coerência com que os spins precessionam em relação ao campo externo. Nesta relaxação, os spins precessionam com frequências de Larmor ligeiramente diferentes uns dos outros levando a perda de coerência após um tempo característico, T_2 . Esta relaxação, também denominada por *spin-spin*, está associada com a contribuição dos movimentos rotodifusionais das moléculas do sistema.

A técnica empregada para obtenção de $M_{x,y}(t)$ envolve uma sequência de pulsos de *r.f.*, em que inicialmente é aplicado um pulso de 90° , que causa a mudança da magnetização para o plano xy , como mostrado nas Figuras 1.10 A e B. A partir de então, começa a ocorrer a desfocalização (Figura 1.10C). A seguir outro pulso de 180° (no eixo y) é aplicado, causando a inversão da direção da magnetização (Figura 1.10D). Finalmente, ocorrerá uma refocalização da magnetização, causando o chamado *spin echo* (Figuras 1.10 E e F). Os detalhes desta sequência de pulsos, denominada por CPMG (abreviações dos nomes de Carr, Purcell, Meiboom and Gill) estão representados na Figura 4.2.

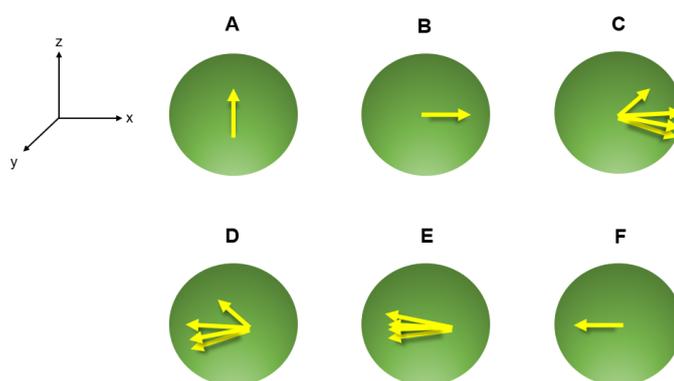


Figura 1.10. Esquema representando as modificações da magnetização: (A) e (B) no plano xy pelo pulso de 90° ; (C) processo de desfocalização; (D) inversão da magnetização devido à um pulso de 180° ; (E) e (F) refocalização e produção do *spin echo*.

Em uma amostra real os spins não são completamente isolados. Dessa forma, devido a processos dinâmicos como movimentos moleculares de difusão rotacional, translações e reorientações, ocorrerá a indução de campos transversais que oscilam com o tempo característico dos movimentos moleculares, τ_C . É válida então a relação de $T_2 = 1/\tau_C$.⁴⁰

Após a obtenção do FID, é possível determinar as populações de tempos T_2 característicos das moléculas com a aplicação da Transformada Inversa de Laplace (do inglês ILT, *Inverse Laplace Transform*). Na Figura 1.11 estão apresentados os decaimentos exponenciais para a água pura e a correspondente distribuição de T_2 nas temperaturas de 20°C e 40°C . Dessa forma, quanto menor o valor do tempo de rotação molecular (neste caso, ocasionado pela temperatura), maior o valor de T_2 . Quando na fase *bulk*, as moléculas são altamente móveis (movimento isotrópico), apresentando valores de T_2 na ordem de alguns segundos. No caso da água, tipicamente T_2 está na faixa entre 2,5-3,0 s.

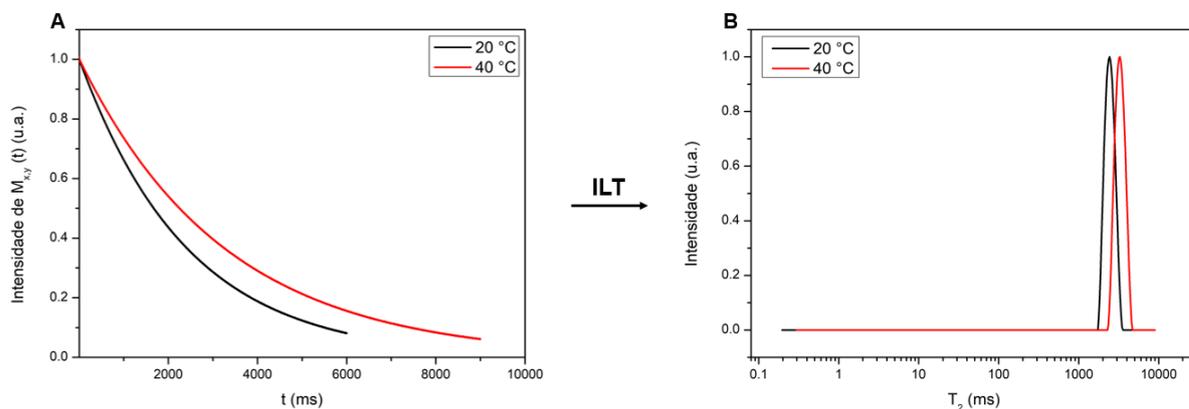


Figura 1.11. Curvas de (A) decaimento exponencial CPMG e (B) distribuição de T_2 após a ILT da água pura.

No entanto, se o movimento molecular se tornar anisotrópico, causado, por exemplo, pela interação da molécula em uma interface ou pelo confinamento, τ_C se torna maior, resultando em valores T_2 mais curtos. Esta abordagem tem sido usada para sondar moléculas de água livres/com movimentos restritos e confinadas em espaços restritos (Figura 1.12) em vastos tipos de sistemas, como dispersões de partículas,⁴¹ alimentos,^{42,43} rochas,⁴⁴ cimentos²² e na formação de filmes finos.^{45–48}

Em uma matriz mais complexa, como é o caso das dispersões de látex, poderá ser observada a contribuição de várias exponenciais (Eq. 1.12) associadas às diversas populações das moléculas da amostra (livres ou ligadas) que relaxam em tempos específicos. No caso da evolução do processo de secagem das dispersões espera-se que ocorra uma diminuição do espaço entre as partículas (Figura 1.12), logo os valores de T_2 também mudam. É esperado que a distribuição de T_2 das moléculas de água livre fiquem mais curtos devido a restrição de movimento, conforme observado no processo de *crosslink* de polímeros,⁴⁹ monitoramento de polimerização,^{50,51} cristalização⁴⁷ e cura de resina epóxi.⁵²

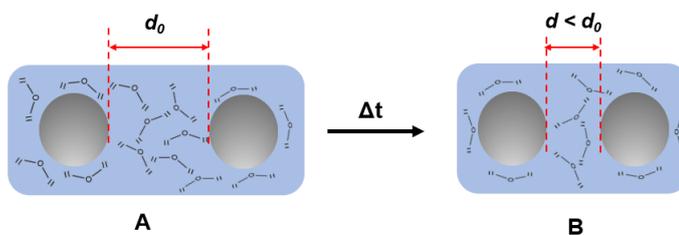


Figura 1.12. Representação da mudança de movimento (A) isotrópico para (B) anisotrópico da água em relação à distância entre partículas de látex.

A Figura 1.13⁵³ é um exemplo do potencial da técnica de ^1H RMN-DT para acompanhar a evolução de processos em meios complexos. No trabalho de de Santi, fragmentos de macarrão (cru) são introduzidos em um tubo de RMN com uma pequena quantidade de água e a distribuição de T_2 é acompanhada em função do tempo. Conforme a água penetra na amostra, como indicado na Figura 1.13, claramente pode ser observada as mudanças nas distribuições das moléculas de água livres (observada em valores de T_2 maiores, portanto, τ_C menor) e presas (em valores de T_2 mais curtos).

Dessa forma, é esperado que a distribuição de T_2 das moléculas de água livre fiquem mais curtos. Isto se deve ao fato de que a troca das moléculas de água livres e ligadas é tão rápida, que pondera o valor de T_2 . Assim, com a absorção de água pelo macarrão, a contribuição das moléculas de água ligadas vai se tornando preponderante.

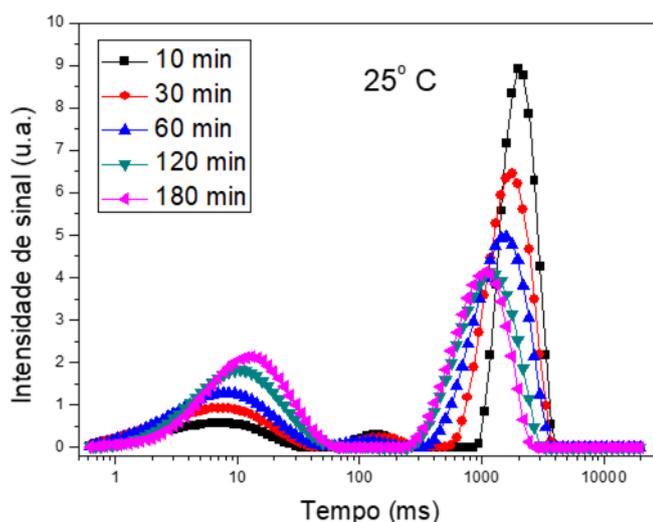


Figura 1.13. Distribuições de T_2 observadas para fragmentos de macarrão introduzidos em água deionizada a 25°C. Adaptado de Ungarato.⁵³

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo deste projeto é compreender o mecanismo de formação de filmes finos de partículas de látex utilizando como técnica principal de análise a Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (^1H RMN-DT); comparar a formação de filmes finos acima e abaixo da T_g dos polímeros poli(estireno) e poli(acrilato de butila) e poli(estireno-co-acrilato de butila), sintetizados com surfactantes convencionais e reativos (*surfmers*).

Capítulo 3

Síntese e caracterização dos látex

3.1 Polimerização em emulsão

A obtenção das partículas de látex ocorreu pelo processo de síntese *polimerização em emulsão* (Figura 3.1). Esta polimerização tem essa denominação pelo fato de que os surfactantes em solução estabilizam o monômero hidrofóbico, formando então uma micela inchada de monômero. O mecanismo descrito por Harkins em 1947⁷ considera três intervalos: *i*) nucleação e *ii*) crescimento das partículas; e *iii*) período de decréscimo na concentração de monômeros.

A polimerização radicalar ocorre inicialmente no interior das micelas presentes no meio. As gotas emulsionadas contendo os monômeros atuam como seus reservatórios e apresentam tamanhos de 1 a 10 μm . Por diferença de potencial químico (μ)³⁵ ocorre a migração de monômero para o meio reacional no reator (Figura 3.1A). Ao atingir a temperatura de 80 °C o iniciador se decompõe, gerando radicais livres em solução, levando a etapa de iniciação (Figure 3.1B).

A etapa seguinte, denominada por *propagação*, inicia-se e as cadeias poliméricas começam a crescer. Devido a hidrofobicidade do polímero em formação, ocorre a agregação de várias cadeias poliméricas formando estruturas aproximadamente esféricas.⁵⁴ Conforme ocorre o consumo do monômero (Figura 3.1C), a partícula cresce cada vez mais, até que o processo seja concluído (etapa de terminação). Dessa forma, obtém-se a dispersão da partícula polimérica em água (Figura 3.1D). No final desta etapa, a dispersão apresenta alta viscosidade devido ao efeito gel, que consiste na formação de um grande número de pontos de entrelaçamento entre as cadeias de polímero presentes na partícula.^{54,55}

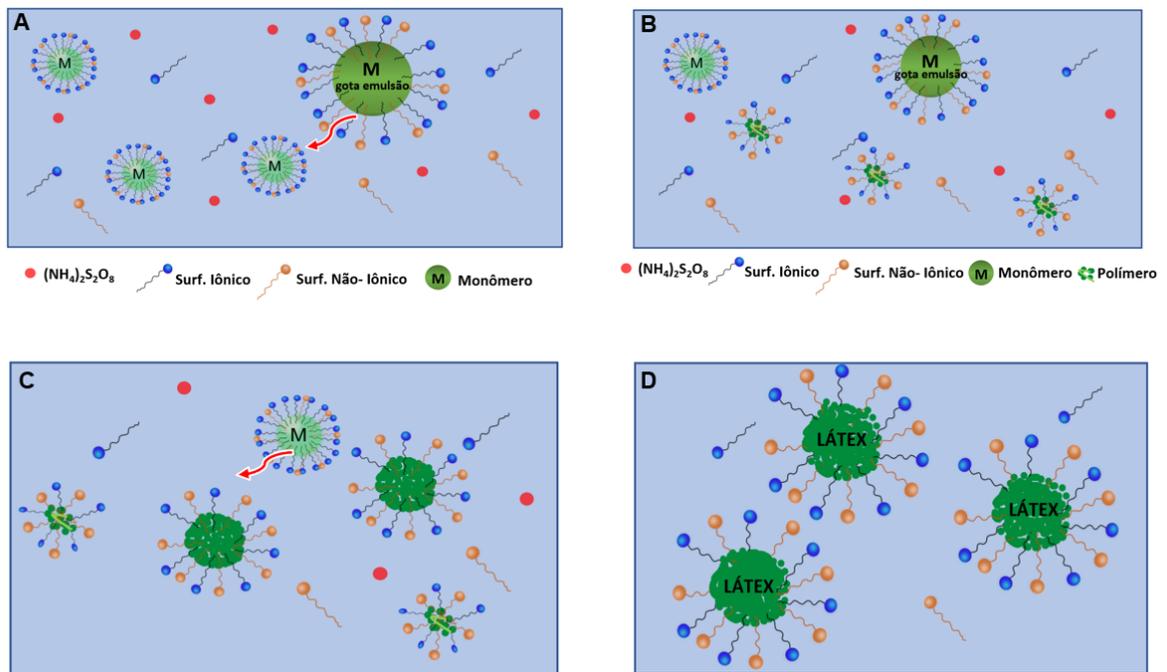


Figura 3.1. Esquema reacional da polimerização em emulsão, onde encontram-se indicadas as etapas de: (A) polimerização nas micelas, (B) formação das pequenas sementes das partículas, (C) crescimento e (D) terminação. Adaptado de Lovell *et al.*⁵⁵

O mecanismo de polimerização radicalar ocorre de acordo com o esquema da Figura 3.2 a seguir.

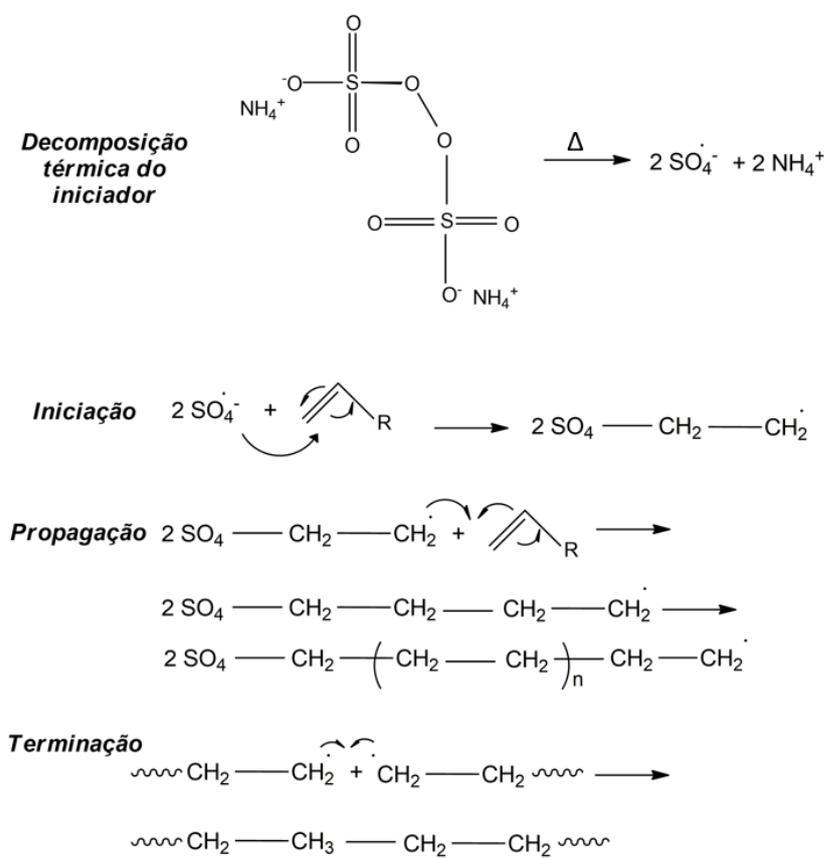


Figura 3.2. Mecanismo de polimerização em cadeia que ocorre dentro do interior das micelas contendo monômero.

A polimerização radicalar é também conhecida como *polimerização em cadeia*,⁵⁶ em que o ataque do radical livre ao monômero ocorre pela alta reatividade do elétron desemparelhado. Este ataque leva a quebra da ligação π do grupo vinílico, em que ocorre a transferência do elétron desemparelhado para o outro lado da ligação, transformando-a em um radical livre. Esta reação caracteriza-se por ser exotérmica e tem o calor dissipado para o meio.⁵⁵ Dessa forma, o centro reativo é capaz de atacar outra molécula de monômero e o processo ocorre fazendo com que a cadeia polimérica cresça, em que várias moléculas são sucessivamente adicionadas para propagar o centro reativo.⁵⁶

A etapa de terminação da reação pode ocorrer de diferentes formas: *combinação* (também conhecida por *acoplamento*) ou *desproporção*. No primeiro caso dois radicais se combinam e formam uma molécula polimérica inativa, com o grupo sulfato no final da cadeia. No segundo caso há a retirada de um átomo de hidrogênio do final de uma das cadeias, formando então um grupo terminal insaturado.⁵⁶

No processo de polimerização em emulsão, as moléculas de surfactante apresentam papéis importantes: formação de micelas e estabilização das emulsões das partículas de látex.⁵⁷ O número de micelas formadas em solução por surfactantes iônicos afeta o tamanho das partículas devido à repulsão eletrostática. Isto deve-se ao fato de que a repulsão entre as partes hidrofílicas dos surfactantes determina o tamanho das micelas formadas.² Dessa forma, a depender da concentração de surfactante existirá um número de micelas em solução e quanto mais micelas, menor a quantidade de monômero presente nas gotas emulsionadas, resultando em partículas com tamanho reduzido.

Dessa forma, quanto maior o número de micelas, maior o número de partículas de látex e menor o tamanho de partícula.⁵⁷ Ademais, os surfactantes não iônicos atuam como estabilizadores coloidais, em que se situam entre os surfactantes iônicos na superfície da partícula, atuando na repulsão estérica entre as partículas (veja Figura 1.1).

Em relação aos surfactantes reativos (*surfmers*), estes atuam como co-mônômeros no processo de polimerização.^{14,58} A utilização desse tipo de surfactante na formação das partículas poliméricas é capaz de afetar o tamanho e a estabilidade das mesmas, assim como a formação de coágulo na polimerização,¹⁸ em que Schoonbrood *et al.* compreenderam a proporção entre monômero e *surfmer* no processo de polimerização para realizar uma síntese com êxito. De modo geral, partículas maiores são obtidas ao utilizar *surfmer*. Ainda, a polimerização utilizando estes surfactantes possibilita a ocorrência de polimerização interfacial, pelo fato de atuarem como monômeros e estabilizadores das micelas ao mesmo tempo.^{59,60}

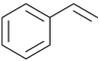
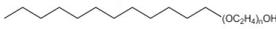
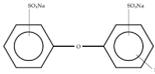
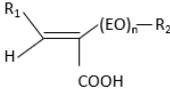
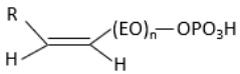
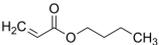
A reatividade dos grupos polimerizáveis atua na taxa de conversão de co-mônômeros para constituintes da cadeia polimérica: caso não haja reação, o *surfmer* atua somente como um surfactante que estabiliza a interface; caso seja muito reativo, é incorporado na massa interna da partícula e, conseqüentemente, não estabilizando as partículas. Assim, a obtenção de partículas estáveis ocorre quando há reatividade intermediária da ligação insaturada presente na cadeia do *surfmer*¹¹ e grupos ionizáveis ao longo da cadeia.²¹

3.2 Materiais

Os monômeros acrilato de butila e estireno foram fornecidos pela BASF, surfactantes convencionais pela The Dow Chemical Brasil e os *surfmers* pela Croda

do Brasil. O iniciador de reação persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ foi adquirido da Sigma Aldrich (pureza $> 99\%$). A água utilizada para a preparação das amostras foi purificada usando um sistema Milli-Q (Merck Millipore Corporation). Na Tabela abaixo encontram-se indicadas as estruturas das substâncias utilizadas.

Tabela 3.1. Monômeros e surfactantes utilizados na síntese dos látex.

Monômero	Surfactante convencional		Surfactante Reativo (Surfmer)	
	Não iônico	Iônico	Não iônico	Iônico
Estireno 	<i>Emulan TO4070</i> 	<i>Aerosol DPOS45</i> 	<i>Maxemul 5010</i> 	<i>Maxemul 6106</i> 
Acrilato de butila 				

Os monômeros foram purificados por meio de coluna cromatográfica, com a utilização de óxido de alumínio (Al_2O_3) (Sigma-Aldrich, 99%) para retirada de impurezas e do inibidor 4-terc-butilcatecol. Uma coluna cromatográfica de 500 mL foi preenchida até metade do seu volume com Al_2O_3 . As soluções monoméricas foram estocadas com peneira molecular (CAS 70955-01-0, 4 Å de tamanho de poro e 1.6 mm de diâmetro) a 4 °C.

A síntese dos látex ocorreu por polimerização em emulsão num processo semi-contínuo. A Figura 3.3 mostra uma fotografia com a montagem experimental utilizada.

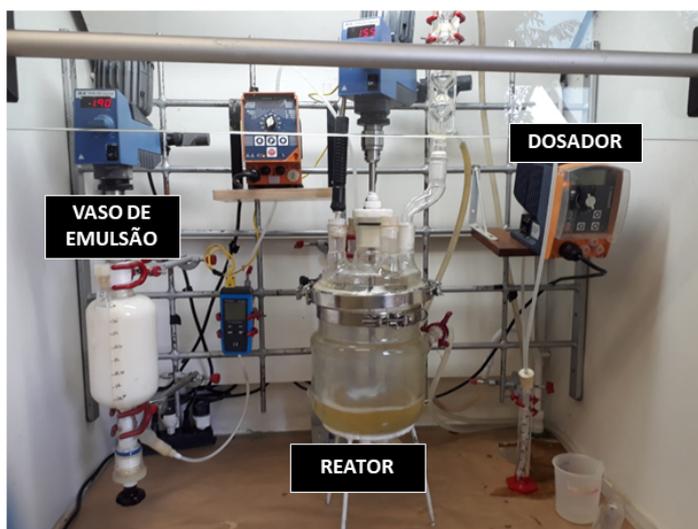


Figura 3.3. Montagem experimental do aparato usado na síntese dos látex pelo processo de polimerização em emulsão.

Cada um dos compartimentos do aparato foi preenchido com diferentes constituintes, com as quantidades apresentadas na Tabela 3.2. As quantidades estão em porcentagem de massa, considerando 100 % o reator de 5 L.

Tabela 3.2. Quantidade dos constituintes da reação de polimerização em emulsão.

Reagentes	Componente (% (m/m))		
	Vaso de emulsão	Reator	Dosador
Monômero	50	-	-
Água	6	32,11	3,9
Iniciador	-	0,06	0,13
Surf. iônico	1,8	2,0	-
Surf. não-iônico	4,0	-	-

A reação iniciou-se quando a temperatura da mistura presente no reator atingiu 80 °C. Posteriormente, os conteúdos do vaso de emulsão e do dosador, foram adicionados no reator usando uma bomba dosadora, com vazão de volume controlada de 5 mL min⁻¹ nos primeiros 30 minutos e 15 mL min⁻¹ até o final da reação. Vale destacar que os monômeros estireno e acrilato de butila foram adicionados juntos para a obtenção dos copolímeros. O ajuste de pH foi realizado com solução aquosa de NH₄OH 25% (m/m). O tempo total de reação foi de 4,5 h.

Obteve-se então dispersões com diferentes constituintes. Na Tabela 3.3 estão indicados os códigos que serão utilizados para indentificar as dispersões sintetizadas.

Tabela 3.3. Nomenclatura e composição das amostras obtidas.

Amostra	Composição
PSC	Poliestireno + surfactantes convencionais
PBAC	Poli(butilacrilato) + surfactantes convencionais
PBAR	Poli(butilacrilato) + surfactantes reativos
P(S-co-BA)C	Poli(estireno-co-acrilato de butila) + surfactantes convencionais
P(S-co-BA)R	Poli(estireno-co-acrilato de butila) + surfactantes reativos

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos das dispersões de látex foi realizada gravimetricamente. As amostras foram pesadas antes e depois da secagem. Para isto, 1 g de amostra foi deixado na estufa a 120 °C por uma hora e a massa seca foi determinada em uma balança analítica.

3.3.2 Diálise das amostras

As dispersões foram dialisadas por uma semana com membrana celulósica de *cut off* de 14 kDa (Sigma Aldrich D3527-100FT, 43 mm) cortadas com aproximadamente 14 cm de comprimento, em que foram deixadas em béqueres de 1000 mL com água ultrapura. Realizou-se troca diária da água do béquer.

3.3.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR)

Para avaliação da síntese dos látex foram obtidos os espectros de FTIR-ATR dos monômeros e das dispersões dialisadas no espectrômetro Cary 660 da Agilent, na faixa espectral entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} com um total de 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução.

3.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H RMN)

Os espectros de RMN de ^1H dos monômeros e dos polímeros foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III, com um campo magnético de 9,4 T e frequência 400 MHz. Para a obtenção dos espectros, as dispersões dialisadas foram liofilizadas por quatro dias e 15 mg das amostras sólidas foram dissolvidas em 1 mL de solventes deuterados: CDCl_3 (Sigma Aldrich) para os monômeros e homopolímeros e acetona- d_6 (Tedia Brazil) para os copolímeros.

3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A fim de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras, realizou-se análises de DSC dos filmes (secos) no equipamento TA Universal Analysis DSC Q100 V9.9 em condições de atmosfera inerte de $\text{N}_2(g)$ e utilizando porta-amostras de alumínio, nas seguintes etapas: *i*) aquecimento (25 °C a 150 °C, com velocidade de varredura de 30 °C min^{-1}); *ii*) resfriamento (150 °C a -80 °C, com velocidade de varredura de 20 °C min^{-1}); *iii*) aquecimento (-80 °C a 150 °C, com velocidade de varredura de 30 °C min^{-1}). O valor da T_g foi determinado pelo método de meia altura obtido pelo prolongamento das linhas utilizando o software TA Universal Analysis[®].

3.3.6 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Os experimentos de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizados em um equipamento Zetasizer Nano Malvern 3600 usando uma fonte de laser He-Ne (632,8 nm) e ângulo de detecção de 173. As medidas foram realizadas na temperatura de 25 °C. O equipamento Malvern Zetasizer foi usado para determinar os valores de potencial zeta (ζ) e diâmetro médio das partículas presentes nas amostras. Para realizar as medidas, as amostras foram diluídas na proporção 1:25 (v/v). Os dados fornecidos foram analisados baseados na intensidade de espalhamento.

3.3.7 Microscopia Eletrônica

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando-se um equipamento da marca Quanta, sob tensão de aceleração de 20 kV. Um dispositivo de detecção de elétrons secundários gasosos (GSED, do inglês *Gaseous Secondary Electron Detection*) foi utilizado para obtenção da análise morfológica. As dispersões foram depositadas sobre na placa de vidro (a mesma utilizada para os experimentos de ^1H RMN-DT (Figura 4.1)), a qual foi colada com fita de carbono no

porta-amostra. As amostras não foram metalizadas. A câmara de porta amostra foi mantida sob pressão na faixa de 400 a 800 Pa a 25 °C.

3.4 Resultados e Discussão

Para avaliar o processo de polimerização, os monômeros e as partículas poliméricas do látex foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H RMN).

A Figura 3.4 mostra os espectros de FT-IR do monômero estireno em comparação com o poliestireno. É possível visualizar as bandas características entre as duas amostras (Figura 3.4A), em que a diferença está na presença da ligação insaturada C=C do grupo vinílico do monômero (900 cm^{-1})⁶¹ (Figura 3.4B). Devido ao processo de polimerização esta banda não é observada no espectro da amostra PSC. Isto indica que o processo de polimerização ocorreu com êxito.

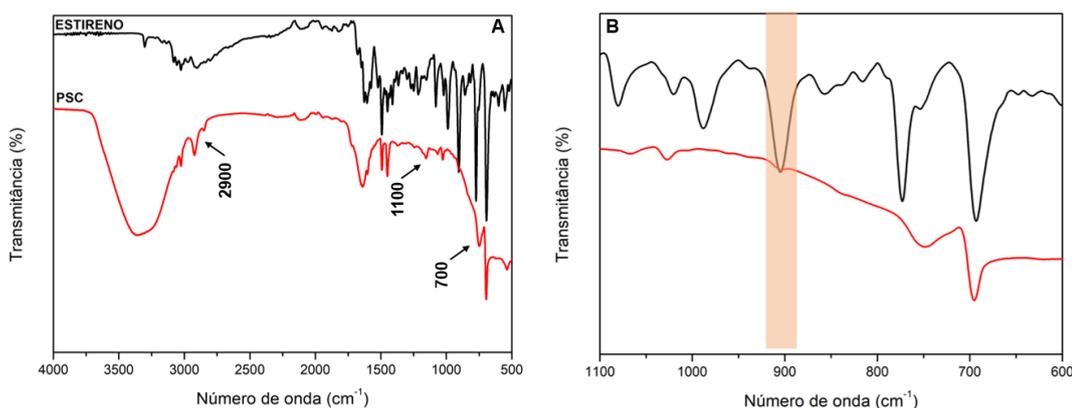


Figura 3.4. Espectro de FT-IR do monômero estireno (preto) e do polímero poliestireno (vermelho).

O estiramento em 2900 cm^{-1} está relacionado aos diversos grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ do polímero. As bandas em 1100 cm^{-1} e 700 cm^{-1} relacionam-se às ligações C=C e C-H do anel aromático, respectivamente.⁶¹ É observado uma banda alargada em 3500 cm^{-1} , relacionada aos estiramentos dos grupos OH da água.

Para as amostras de poli(acrilato de butila) a Figura 3.5 mostra a diferença do monômero e dos polímeros PBAC e PBAR sintetizados. Observam-se as bandas características do monômero e do polímero em 2900 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1300 cm^{-1} (grupos CH_2), 900 cm^{-1} (CH_3 do grupo butila) e 1700 cm^{-1} (CH_3COO^- do éster).

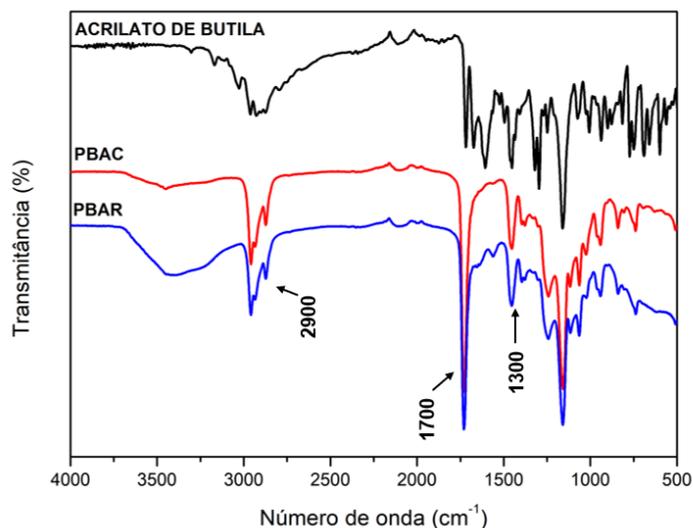


Figura 3.5. Espectro de FT-IR do monômero acrilato de butila (preto) e dos polímero PBAC (vermelho) e PBAR (azul).

A presença do estiramento em 900 cm^{-1} no acrilato de butila puro refere-se ao grupo vinílico,⁶¹ que não está presente nos espectros das amostras PBAC e PBAR (Figura 3.6A), conforme esperado. Comparando as amostras sintetizadas com surfactantes convencionais e reativos é possível observar a presença da banda em 1550 cm^{-1} (Figura 3.6B) para a amostra PBAR, em relação às ligações P-O-C do *surfmer* iônico,⁶¹ a incorporação do *surfmer* na cadeia polimérica deve-se a presença das ligações C-C representadas na banda de 2900 cm^{-1} (Fig. 3.6A). Dessa forma, é possível afirmar que de fato a cadeia do surfactante polimerizável foi incorporada nas partículas de látex de poli(acrilato de butila).

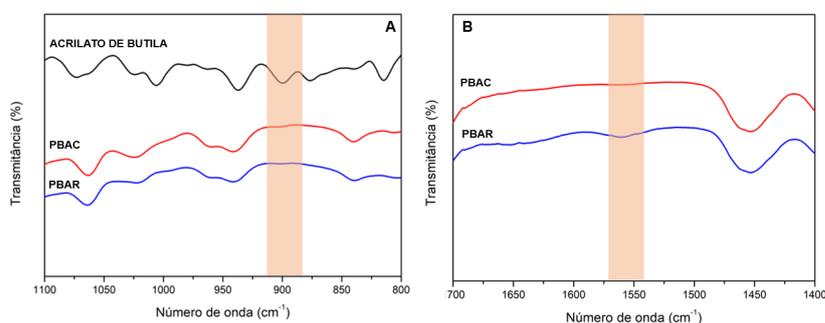


Figura 3.6. Espectro de FT-IR das amostras de acrilato de butila. Em (A) destaque para o estiramento do grupo vinílico e em (B) do grupo relacionado ao *surfmer*.

A Figura 3.7 mostra os espectros das dispersões de partículas de copolímeros. Visualiza-se as contribuições dos monômeros estireno e acrilato de butila: as bandas características em 2900 cm^{-1} do grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, em 1700 cm^{-1} para o grupo COO^- advindo do acrilato e 700 cm^{-1} do anel aromático do estireno. Não é observado o estiramento relacionado ao *surfmer* na amostra de P(S-co-BA)R.

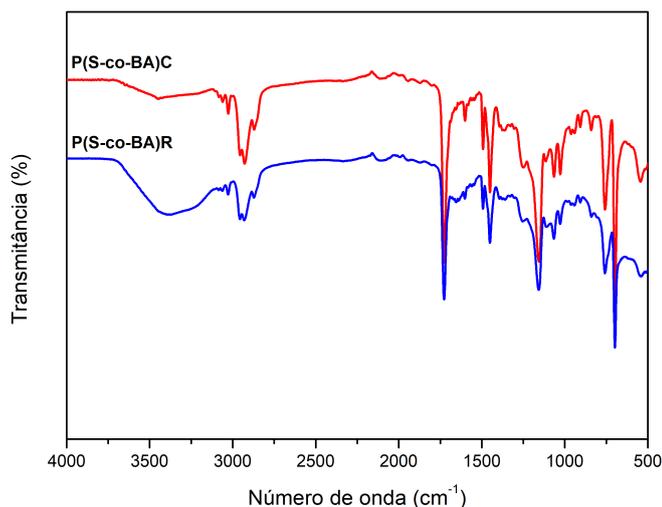


Figura 3.7. Espectro de FT-IR para as amostras de copolímeros com surfactante convencional (vermelho) e com *surfmer* (azul).

As análises de ^1H RMN também mostram as diferenças entre monômeros e polímeros sintetizados.

A Figura 3.8 mostra o pico em 7,0 ppm relacionado ao anel aromático do poliestireno e na faixa de 1,0-2,0 ppm à *backbone* de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ do poliestireno.^{62,63}

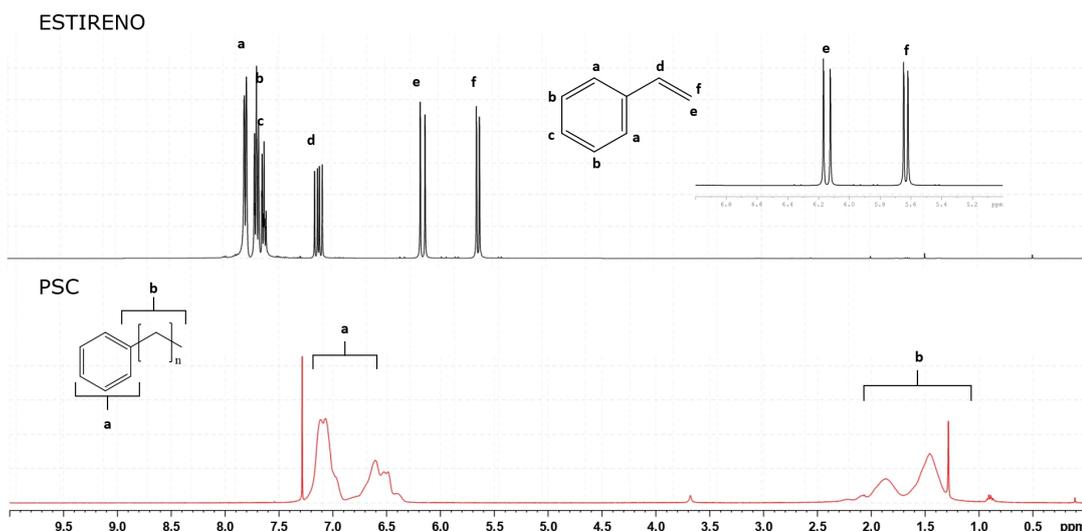


Figura 3.8. Espectro ¹H do monômero estireno (acima) e do polímero poliestireno (abaixo). Solvente DCCl₃.

Em relação às amostras de poli(acrilato de butila) (Figura 3.9) observa-se os picos característicos: em 4,0 ppm em referência ao CH₂ vizinho ao estér do acrilato de butila e na faixa de 0,9-1,0 ppm o tripleto relacionado com o grupo CH₃-CH₂ ponta de cadeia.⁶⁴

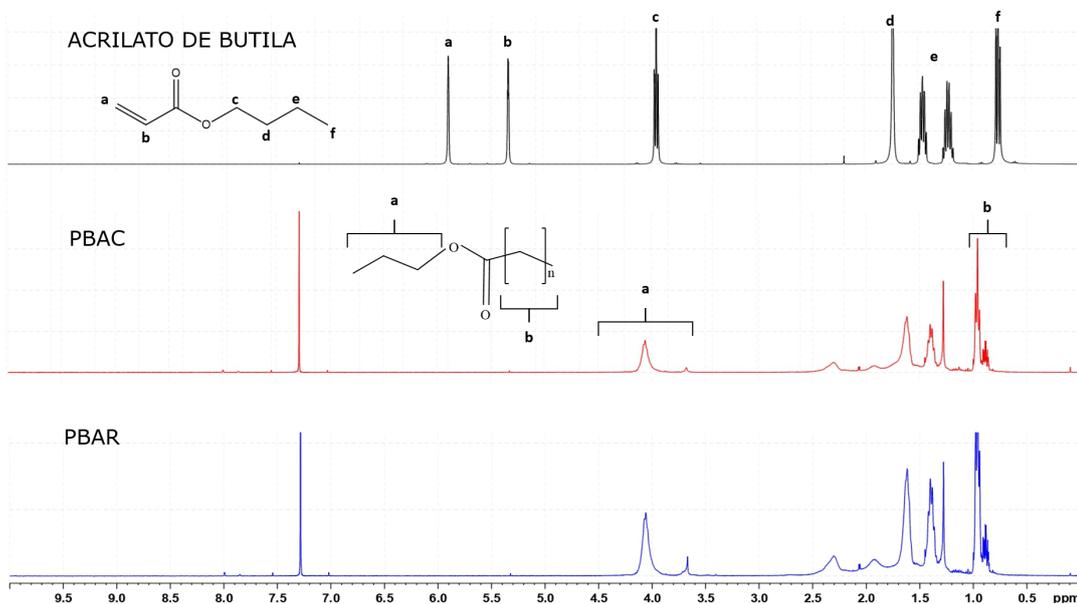


Figura 3.9. Espectro ¹H do monômero acrilato de butila e dos polímeros PBAC e PBAR. Solvente DCCl₃.

A similaridade entre os espectros das amostras PBAC e PBAR não deixa evidente os picos referentes aos grupos etoxilados e fosfato dos *surfmers*. A não visualização dos picos característicos pode ser explicada pela baixa incorporação do *surfmer* à cadeia do polímero, levando a atenuação do sinal. O mesmo pode ser visualizado nos espectros para os copolímeros (Figura 3.10), em que há somente a atribuição dos sinais das *backbones* do acrilato de butila e do estireno.⁶⁵

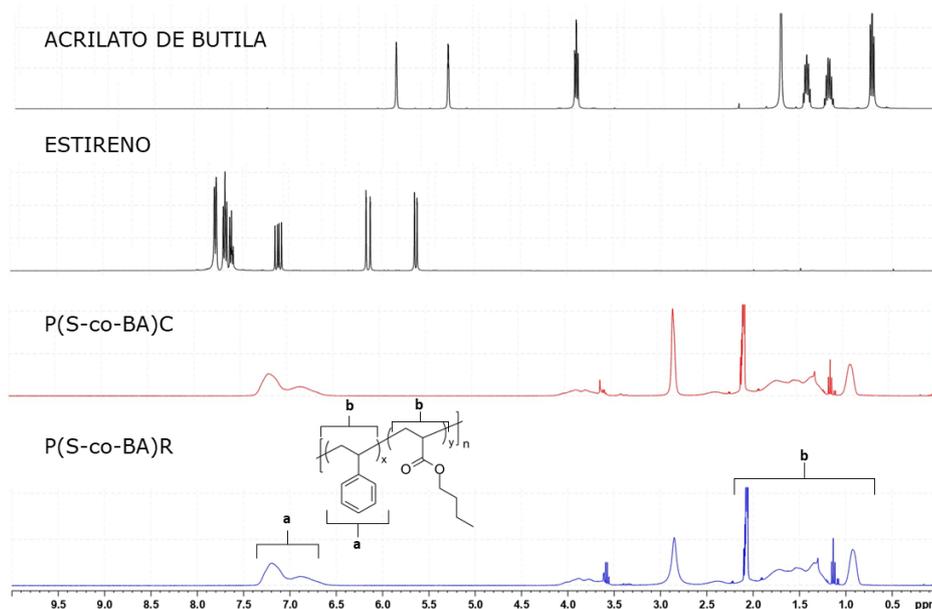


Figura 3.10. Espectro ¹H dos copolímeros P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R. Solvente acetona-d₆.

A análise qualitativa dos espectros dos copolímeros possibilita determinar a proporção entre os monômeros constituintes das cadeias poliméricas através da integração dos picos. O cálculo foi realizado (utilizando o software TopSpin[®]) apenas no espectro da amostra P(S-co-BA)C devido a similaridade com o espectro da amostra P(S-co-BA)R.

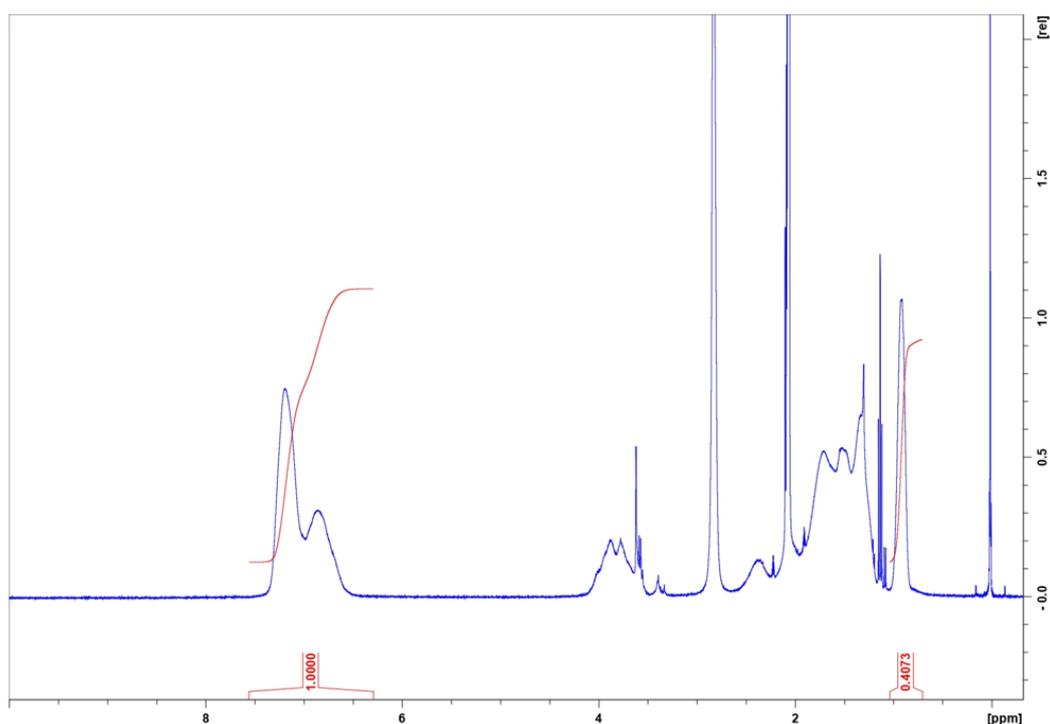


Figura 3.11. Espectro ^1H do copolímero P(S-co-BA)C com os valores de integrais dos picos. Solvente acetona- d_6 .

Os valores das integrais dos picos entre 6,0 - 8,0 ppm (anel aromático do estireno: 5 hidrogênios) e 1,0 ppm (grupo metila do acrilato de butila: 3 hidrogênios) foram normalizados em relação ao número de átomos de hidrogênio presentes em cada grupo. Ou seja, a soma das razões foi de 0,34 e corresponde à 100%. Dessa forma, as cadeias poliméricas possuem a proporção do monômero estireno de 60% e 40% de acrilato de butila.

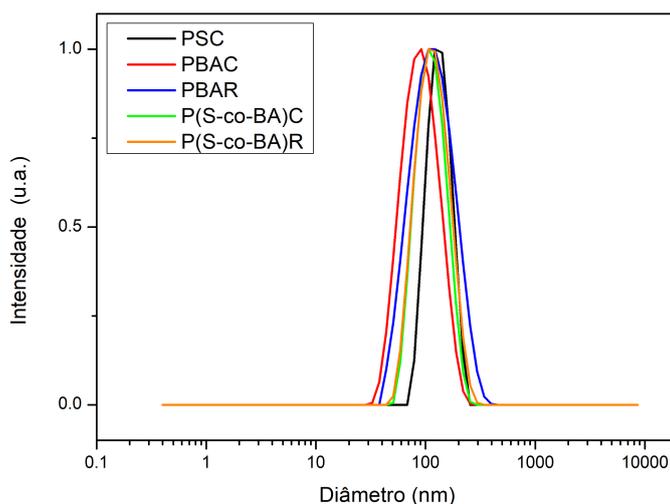
Dessa forma, as análises espectroscópicas de infravermelho e RMN mostram que a síntese dos látex ocorreu com êxito.

A porcentagem de sólidos presente nas dispersões foi determinada gravimetricamente, em que os valores dos teores de sólidos estão indicados na Tabela 3.4. Os valores das diferentes amostras são similares entre si e estão acima dos valores de outros trabalhos realizados^{26,54} pelo mesmo processo de polimerização em emulsão. Neles, houve a utilização de uma menor concentração de surfactantes iônicos no reator do que neste trabalho (< 4%), levando então a menor quantidade de micelas formadas em solução. Consequentemente houve a menor quantidade de partículas de látex obtidas, diminuindo então o teor de sólidos presentes.

Tabela 3.4. Teor de sólidos das dispersões de partículas de látex sintetizadas.

Amostra	Teor de sólidos (% m/m)
PSC	48,88 ± 0,11
PBAC	48,76 ± 0,091
PBAR	48,34 ± 0,33
P(S-co-BA)C	49,63 ± 0,049
P(S-co-BA)R	49,67 ± 0,051

Valores análogos de tamanho de partícula também foram obtidos, conforme mostra a Figura 3.12, em que as curvas de distribuição do diâmetro das nanopartículas poliméricas mostram uma distribuição monomodal.

**Figura 3.12.** Curvas de distribuição de diâmetro das partículas de látex.

A Tabela 3.5 indica os valores médios de diâmetro e potencial zeta das partículas. Pode-se observar que no caso das amostras de homopolímeros de poli(acrilato de butila), o uso do surfactante reativo produziu partículas maiores, assim como no caso das amostras de copolímeros. Os valores obtidos (acima de 100 nm) são comparáveis com Fang *et al.* e Guyot *et al.*,^{66,67} que utilizaram o mesmo processo de síntese para a obtenção das dispersões de látex e variaram a natureza do surfactante.

Tabela 3.5. Resultados do diâmetro das partículas de látex e seu potencial ζ .

Amostra	d (nm)	ζ (mV)
<i>PSC</i>	136 ± 0,93	-73,2 ± 2,12
<i>PBAC</i>	94,96 ± 1,46	-55,7 ± 3,00
<i>PBAR</i>	123,9 ± 1,15	-69,8 ± 3,19
<i>P(S-co-BA)C</i>	116,5 ± 0,78	-77,8 ± 2,04
<i>P(S-co-BA)R</i>	121,2 ± 2,04	-57,5 ± 0,052

Os valores medidos de potencial zeta para todos os sistemas estão acima dos valores de referência (± 30 mV), que garantem a estabilidade coloidal na temperatura ambiente.² Comparando as amostras de poli(acrilato de butila), também é possível observar o efeito do surfactante polimerizável no valor de ζ : o *surfmer* iônico utilizado possui um grupo fosfato na extremidade do surfactante, logo torna a superfície da partícula mais negativa. Dessa forma, a polimerização conjunta do surfactante e monômero aumenta a carga presente na partícula de homopolímero,⁶⁷ ou seja, valores mais negativos são observados.

No caso das amostras de copolímeros (P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R, observa-se o efeito do aumento da carga (valor menos negativo) com a presença do *surfmer* (-77,8 mV para -57,5 mV). Isto deve-se ao fato de que a polimerização não é controlada, o que é causado pela alta competição entre os monômeros e o surfactante polimerizável,⁶⁷ logo não há contribuição significativa do grupo fosfato do *surfmer*.

Em vista da relevância da temperatura da transição vítrea no processo de formação de filmes de látex (devido a mobilidade molecular do estado borrachoso para o processo de coalescência e conseqüente formação de filme), foram realizados experimentos de DSC para determinar a T_g dos polímeros sintetizados. As curvas obtidas na análise estão apresentadas na Figura 3.13.

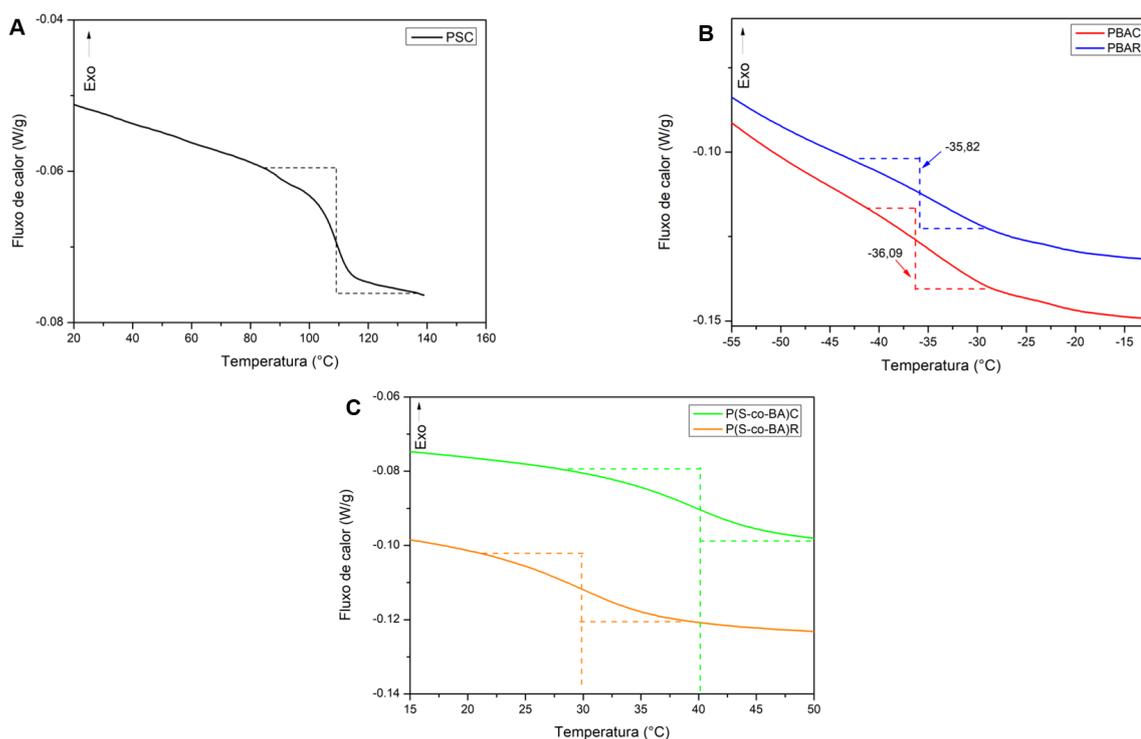


Figura 3.13. Termogramas dos polímeros sintetizados: (A) PSC, (B) PBAC e PBAR e (C) P(S-co-BA)c e P(S-co-BA)R.

Como pode ser observado na Figura 3.13A, a curva de transição vítrea no caso do poliestireno é bem mais definida. Isto relaciona-se com o fato de que a partícula polimérica apresenta domínios mais homogêneos,³⁴ diferentemente do observado para as amostras de poli(acrilato de butila) e dos copolímeros.

As respectivas temperaturas de transição vítrea são indicadas na Tabela 3.6. É possível verificar que os valores experimentais de T_g obtidos para as amostras dos homopolímeros poliestireno e poli(acrilato de butila) estão dentro das faixas de valores esperados:⁶⁸ na faixa de -50°C e 100°C , respectivamente.

Tabela 3.6. Valores de T_g dos polímeros sintetizados.

Amostra	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PSC	109,20
PBAC	-36,09
PBAR	-35,82
P(S-co-BA)C	39,33
P(S-co-BA)R	30,09

Para o caso dos copolímeros, pode-se dizer que os resultados obtidos estão de acordo com o previsto pela Equação de Fox⁶⁹ (Equação 3.1), onde a T_g possui contribuição das quantidades de cada monômero usado na síntese.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (3.1)$$

em que w = fração mássica do monômero.

Comparando os valores de T_g para as partículas sintetizadas com surfactantes convencionais e reativos é possível notar o efeito do *surfmer* na cadeia polimérica. A presença do *surfmer* no polímero aumenta os pontos de contato, o que diminui os valores de T_g , pois o processo de mobilidade das cadeias poliméricas é facilitado.⁷⁰

A diferença dos valores entre as amostras PBAC e PBAR é menor que 1 °C. Estes valores são distintos da literatura,^{17,71} em que a variação dos valores de T_g em relação a homopolímeros é maior que 20 °C.

Já para os copolímeros P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R, a diferença do valor da transição vítrea é de quase 10 °C. Neste caso, os valores são menores do que mostrado no trabalho de Gauthier *et al.*,⁷² em que o valor da T_g apresentou diferença de 2 °C entre partículas sintetizadas com a mesma proporção de monômero (50 % acrilato de butila/50 % estireno) e variando a natureza do surfactante (convencional e *surfmer*).

Esta diferença de valores pode estar relacionada com a hidrofiliabilidade do polímero,^{73,74} em que a amostra com o *surfmer* é capaz de reter mais água no filme seco. Dessa forma, as cadeias poliméricas estão menos compactas e próximas, o que diminui a temperatura necessária para que possam se entrelaçar. No caso das amostras de poli(acrilato de butila) é possível que a incorporação do *surfmer* na cadeia polimérica não foi o suficiente para alterar o valor da T_g de forma significativa.

Capítulo 4

Monitoramento da formação de filmes por ^1H RMN-DT

Neste capítulo será apresentado os resultados de análise do processo de secagem, (eventual) coalescência das partículas e formação de filmes de látex. O monitoramento do processo ocorreu através da variação dos valores de relaxação spin-spin (T_2) dos núcleos ^1H que compõem as amostras. As amostras apresentam temperaturas vítreas extremas ($+100^\circ\text{C}$ e -32°C) e a temperatura ambiente (entre 30°C e 40°C).

Será apresentada a metodologia de preparo destes filmes e como os dados foram adquiridos; por fim, os resultados e discussão estão separados para os homopolímeros e copolímeros constituintes das partículas de látex. Uma análise comparativa será realizada ao final de cada seção.

4.1 Metodologia - Preparo dos filmes

Para os experimentos de RMN houve o desenvolvimento de peças de vidro e metálica (Figura 4.1) para a aplicação das dispersões, a fim de garantir a reprodutibilidade da análise. O tubo de vidro possui diâmetro de 5 mm e a placa de vidro possui largura de ≈ 3 mm.

Verificou-se que ao utilizar o tubo original (Figura 4.1A), havia influência da altura do tubo em relação a evaporação de água da dispersão. Houve então o corte destes tubos até a altura mínima da bobina do equipamento (5 cm). Hastes de vidro (Figura 4.1B) foram colocadas para que facilitasse o processo de inserção e retirada do tubo do equipamento.

A amostragem das dispersões líquidas foi feita pelo processo de *dip coat*,⁷⁵ em que ocorre o revestimento do substrato por imersão. Após a agitação da dispersão com auxílio de uma chapa magnética por 20 minutos, a placa de vidro foi submergida na solução até a altura de 3 cm. A espessura inicial dos filmes foi controlada com a utilização de uma peça metálica (Figura 4.1C), em que a placa de vidro é utilizada como encaixe. Dessa forma, a peça é posicionada perpendicularmente em relação à placa, sendo então deslizada por ela. O degrau da extremidade tem espessura de 200 μm , sendo portanto a espessura do filme.

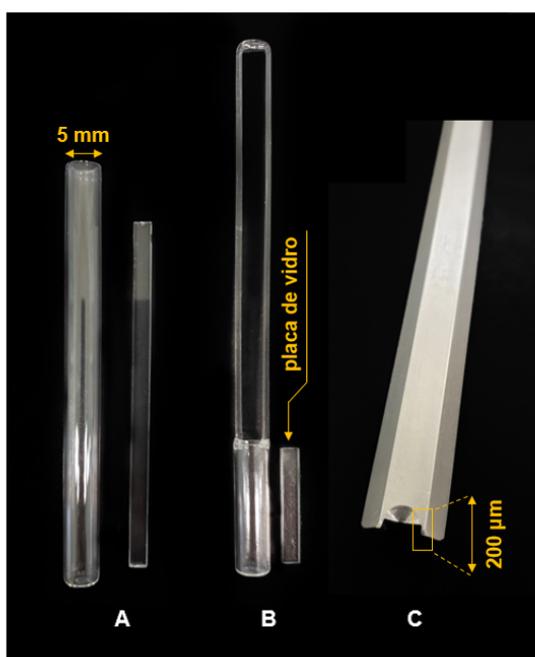


Figura 4.1. Aparatos experimentais utilizados nas medidas de RMN-DT. Em (A) Tubo de RMN-DT e placa de vidro originais; (B) tubo de RMN-DT e placa de vidro cortadas e (C) peça metálica com rebaixo de 200 μm .

Pelo fato da placa ficar na posição vertical durante a análise, a mesma foi armazenada horizontalmente dentro de uma cuba hermética com sílica, para que o excesso de água fosse evaporado, a fim de evitar escorrimento. Cada amostra permaneceu um intervalo de tempo dentro da cuba: PSC = 20 minutos (a 25°C); amostras PBA: uma hora (a 25°C); amostras P(S-co-BA): 15 minutos (a uma temperatura $T \pm T_g$). Após, a placa de vidro foi inserida no tubo de RMN e o experimento foi conduzido a temperatura e umidade relativa controlada ($\approx 60\%$). A cinética de secagem da dispersão e formação do filme foi acompanhada pelo período de 90 horas, com aquisição

de uma curva de decaimento exponencial a cada 9 minutos, resultando em 645 curvas. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

4.2 Aquisição dos dados

As medidas de relaxação dos spins de ^1H foram realizadas em um espectrômetro de RMN com a frequência de de 20 MHz (0,47 T) (Bruker Minispec mq series 20).

Para a obtenção das curvas de relaxação foi utilizado o experimento de CPMG, no qual a sequência de pulsos utilizada segue a ordem de (pulso – *delay* – aquisição – *delay*)N (Fig. 4.2A).

Os N pulsos de 180° são realizados para criar o *echo spin*, ou seja, a refocalização dos spins (evitando, assim, a perda de coerência). a Fig. 4.2B mostra como a curva de relaxação é obtida.

Os parâmetros utilizados nos experimentos foram (os termos foram mantidos em inglês): *number of echoes in CPMG acquisition* (N): 5000; *echo time* (ms): 0,16; *acquisition time* (ms): 5; *number of points*: 1000; *scans*: 2; *recycle delay* (s): 15; *dummy shots*: 4; *90° pulse lengthtime* (μs): 8,85; *180° pulse lengthtime* (μs): 17,65 e *time between experiments* (min): 1.

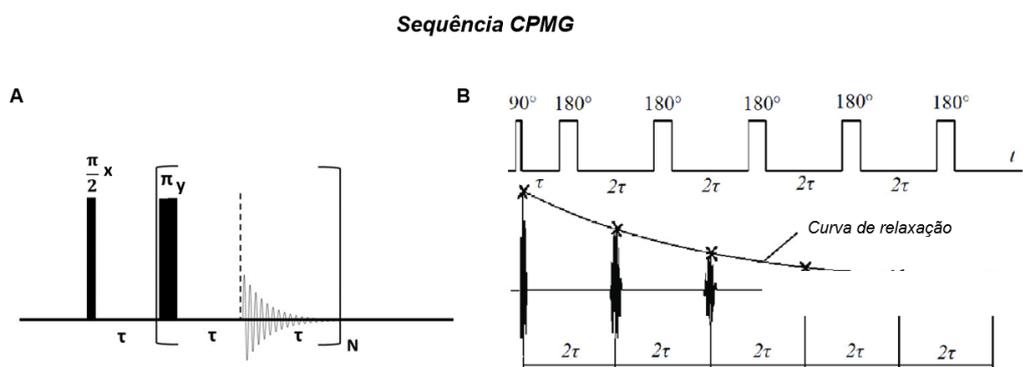


Figura 4.2. Ilustração da sequência de pulsos CPMG. Adaptado de Canet.⁷⁶

A obtenção das bandas de distribuição a partir das curvas de decaimento exponencial passaram por um tratamento matemático, a Transformada Inversa de Laplace (ILT). O detalhamento matemático pode ser encontrado no Apêndice B. Considerando os valores positivos e que há uma distribuição contínua de spins, os

perfis de distribuição de T_2 em unidades de tempo (ms) são obtidos. As curvas das diferentes amostras foram obtidas utilizando o software Origin^{®77} e tiveram um *fitting* com o parâmetro de regularização (α) no valor de $\alpha = 10$. As curvas foram normalizadas de acordo com o valor máximo de intensidade.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Homopolímeros

Os experimentos utilizando as dispersões dos homopolímeros (amostras PSC e PBA) foram conduzidos a 25 °C. Dessa forma, a esta temperatura a amostra de poliestireno apresenta-se no estado vítreo, enquanto que as amostras de poli(acrilato de butila) no estado borrachoso.

4.3.1.1 Poliestireno

A análise de 90 horas da amostra PSC resultou nas curvas de decaimento da magnetização (Fig. 4.3A) e as correspondentes distribuições de T_2 obtidas após a aplicação da ILT (Fig. 4.3B). A magnitude do decaimento exponencial diminui progressivamente, ao mesmo tempo em que o valor de $M_{x,y}(t) = 0$ desloca para menores valores ao longo do tempo de análise. A seta vermelha indica a tendência das curvas na medida em que a secagem prosseguiu. Na Figura 4.3B nota-se que a distribuição de T_2 da banda principal também desloca para tempos menores de relaxação.

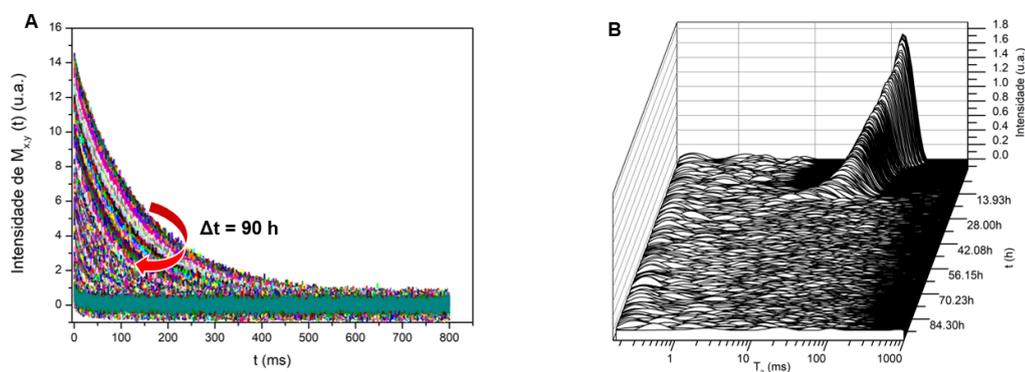


Figura 4.3. (A) Curvas de decaimento da magnetização em função do tempo para a dispersão PSC, que secaram na temperatura de 25 °C e umidade de 60% e (B) curvas correspondentes às distribuições de T_2 obtidas após a aplicação da ILT.

A sobreposição das curvas dificulta a análise mais detalhada para a compreensão do processo; dessa forma, a Figura 4.4 mostra as curvas para alguns intervalos de tempo. As bandas α , β e γ referem-se somente a moléculas de água com diferentes mobilidades, pois a 25°C as cadeias de poliestireno não apresentam mobilidade que possa ser detectada pelo equipamento.

A relação do tempo de correlação (τ_C) com T_2 permite atribuir as diferentes bandas observadas. Na banda γ as moléculas de água que formam a fase contínua da dispersão (*bulk*) apresentam os valores mais longos de T_2 . A relaxação é isotrópica e com correspondentes valores de tempos de rotação molecular mais curtos. No caso da banda α , que apresenta valores curtos de T_2 , está associada com as moléculas de água que estão interagindo com a superfície das partículas de látex, que apresentam movimento anisotrópico. A banda β está presente já em 20 minutos de análise, com mobilidade intermediária entre α e γ ; sua atribuição está relacionada com a Figura 4.5, em que há água entre as partículas compactadas na interface ar-filme.

Conforme a dispersão seca o espaçamento aquoso entre as partículas diminui. Como pode ser observado na banda γ , a intensidade diminui (quase vai a zero após as 30 horas de análise) e se deslocam para tempos mais curtos, enquanto que α desloca-se para menores valores de T_2 , com pouca variação de intensidade.

Estas variações de intensidade podem ser explicadas pela rápida troca (difusão) entre as moléculas que estão nos dois sítios (*bulk* e superfície do látex). As moléculas que “visitam” a superfície e relaxam mais rápido (banda α), podem migrar para a fase contínua entre as medidas, contribuindo assim para o deslocamento do sinal para tempos mais curtos. Pode-se destacar que mesmo após 30 horas de secagem as duas populações de água ainda estão presentes, apesar da baixa intensidade.

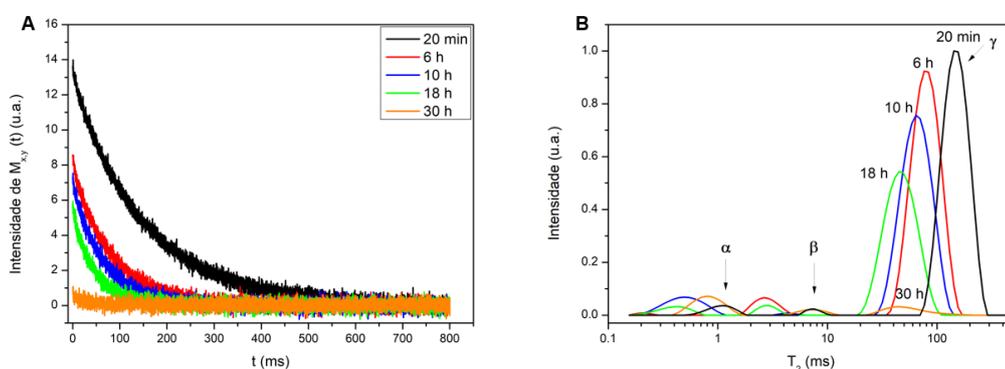


Figura 4.4. (A) Decaimento exponencial de alguns instantes do processo de secagem e as correspondentes (B) distribuições de T_2 .

A compreensão do processo de secagem é melhor detalhado analisando a magnitude do FID (Figura 4.3A), sendo uma medida quantitativa da concentração total dos spins dos átomos de hidrogênio da amostra, uma vez que o tubo permanece no equipamento ao longo de todo o período da análise. Dessa forma, o gráfico da Fig. 4.3A pode ser analisado pelos valores de $M_{x,y} t(0)$, resultando no gráfico da Figura 4.5.

Como pode ser observado, além da alta reprodutibilidade da análise entre as replicatas, há informação sobre a taxa da evaporação de água. O processo ocorre em quatro etapas, conforme descrito por Winnick *et al.*³³ Os valores das taxas das diferentes etapas e o procedimento matemático está em Anexo.

Propõe-se que em A ocorre a perda da água *bulk* ainda em excesso. As partículas que estavam suspensas no meio líquido se concentram primeiramente na superfície ar-líquido e a depender do movimento Browniano voltam ao *bulk* da suspensão. Se a taxa de convecção causada pela evaporação for alta o suficiente ocorre concentração das partículas na superfície e, impulsionadas por flutuações térmicas aleatórias, ocorre a superação das forças repulsivas impostas pela dupla camada elétrica e as partículas se aproximam ainda mais.

Em B, se estabelece a relação com o agrupamento e compactação das partículas de látex na superfície, em que há a formação de uma camada consolidada. O processo é movido fundamentalmente pela ação das forças capilares, em que a força de Van der Waals e a tensão superficial nos meniscos entre as partículas aglomeradas as mantêm na superfície. Esta compactação de partículas reduz a taxa de evaporação da água, conforme mostrado na Figura 4.5. Nesta etapa o meio se apresenta mais viscoso, tornando a evaporação da água mais lenta.⁷⁸

O subsequente aumento da taxa (em C) é consequência da reorganização da superfície e das camadas inferiores que estão em processo de consolidação, formando então camadas de partículas compactadas paralelamente à superfície ar-filme. Observa-se que cerca de 50% da massa de água ainda está presente no sistema, após a secagem passar pela etapa B, o que reforça a explicação do mecanismo. A espessura do filme varia ao longo da secagem, em que h_0 é a espessura inicial do filme.

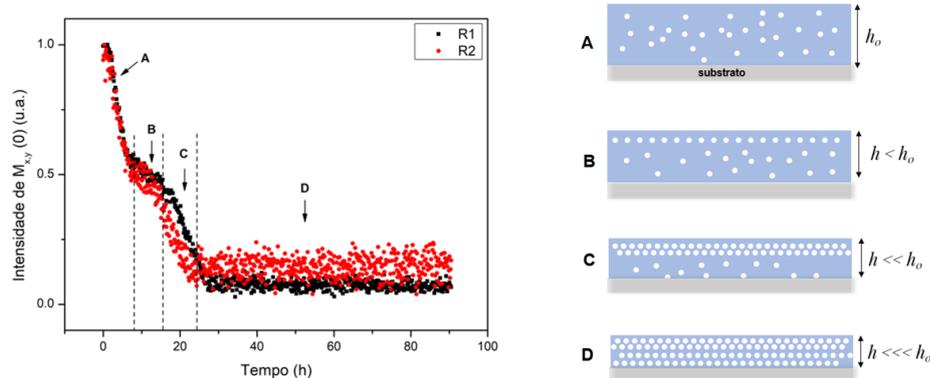


Figura 4.5. (A) Variação da intensidade de $M_{x,y}(0)$ em função do tempo de análise. (B) Etapas de secagem do filme de PSC.

Conforme descrito, o processo para estas partículas rígidas a 25°C ocorre em quatro etapas. A água *bulk* passa pela transição de mobilidade isotrópica para anisotrópica (banda γ). A banda α está relacionada com a camada de solvatação das partículas. Logo a banda β pode estar relacionada a moléculas de água que estão entre as camadas de partículas aglomeradas, em que este processo ocorre primeiramente na interface filme-ar.

Estas nanopartículas rígidas devem permanecer fixas em suas posições nas primeiras camadas paralelas à superfície em contato com o ar. O alto grau de ordenamento sugere que a taxa de chegada de partículas do *bulk* para as camadas paralelas à superfície é baixa (etapa B da Figura 4.5B). A força de compressão sentida pelas camadas mais externas diminui progressivamente até atingir a região de suspensão líquida onde a pressão é a atmosférica.

A força compressiva não é alta o suficiente para deformar as partículas, pelo fato de que este polímero possui a T_g em torno de 100°C . Por não conseguirem se deformar, ocorre uma continuidade da evaporação da água *bulk*, formando uma rede porosa e quebradiça,⁷⁹ conforme pode ser visualizado na micrografia da Figura 4.6.

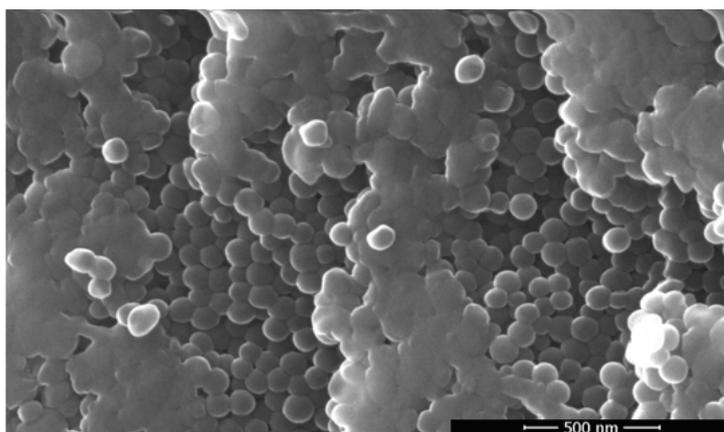


Figura 4.6. Micrografia do filme de PVC após 90 horas de secagem. Escala de 500 nm.

4.3.1.2 Poli(acrilato de butila)

Na Figura 4.7 encontram-se as curvas relativas ao decaimento da magnetização (Figura 4.7A e C) e as correspondentes distribuições de T_2 obtidas após a aplicação da ILT ao longo das 90 horas de análise para as amostras PBAC (A e B) e PBAR (C e D).

Observa-se duas populações: a banda em tempos curtos (em torno de 1 ms) tem alta intensidade durante toda análise e a banda em torno de 100 ms progressivamente diminui de intensidade e desloca-se para menores valores de T_2 .

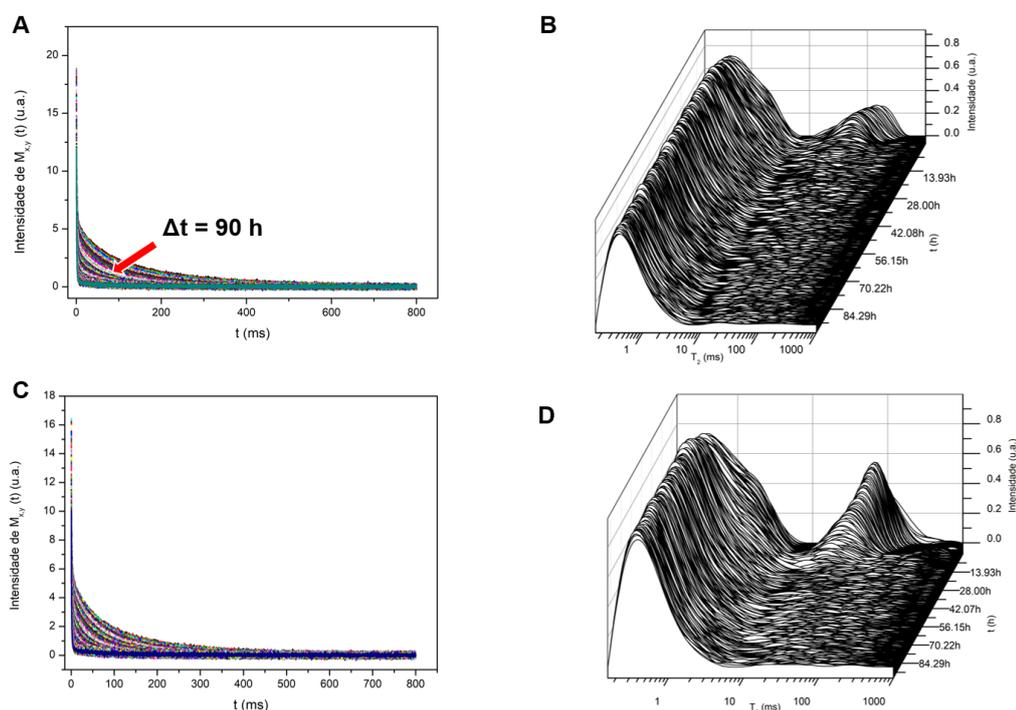


Figura 4.7. Curvas de decaimento exponencial e as distribuições de T_2 ao longo das 90 horas de análise para as amostras PBAC (A,B) e PBAR (C,D), respectivamente.

Curvas em intervalos de tempo foram selecionadas para compreender o processo de secagem para estas duas amostras, conforme mostra a Figura 4.8.

A banda relacionada à água *bulk* (γ), assim como no caso da amostra PSC, desloca-se para menores valores de T_2 . Porém, conforme esperado, o processo ocorre de forma distinta para a dispersão de partículas rígidas: nota-se a alta intensidade do grupo α' , em que se refere a um constituinte não volátil durante a formação do filme.

A explicação para a diferença observada para estas amostras de poli(acrilato de butila) em relação ao PSC pode ser compreendida através da relaxação vítrea do polímero. O fato dos valores de T_g serem negativos ($\approx -36^\circ\text{C}$) faz com que as cadeias do polímero apresentem grande mobilidade a temperatura da medida ($T_{amb} = 25^\circ\text{C}$). Desta forma, os spins nucleares dos átomos de hidrogênio que compõem a cadeia relaxam em uma faixa temporal dentro daquela em que o equipamento monitora. No caso do poliestireno as relaxações de spins são demasiadamente curtas para serem detectadas no espectrômetro utilizado.

O processo mostra como as bandas variam ao longo do tempo. Ao analisar a banda α' da Figura 4.8, nota-se que a banda fica mais estreita: ocorre o desaparecimento

do ombro (observado em tempos mais longos) entre 6 e 10 horas após o início da secagem; este processo é concomitante ao surgimento da banda β . É possível que esta mudança esteja relacionada com o início da coalescência das partículas, reduzindo a mobilidade das cadeias superficiais das partículas.

O desdobramento da banda γ com uma hora de análise indica a existência de duas populações de spins ^1H , além do fato de mostrar que o sistema está passando por um processo de reestruturação. A partir de duas horas há o contínuo deslocamento para menores valores de T_2 da banda γ e o surgimento da banda β , mostrando que de fato houve o estágio de transição. É importante notar que a banda α' está presente em todo o processo, referente às cadeias poliméricas internas das partículas.

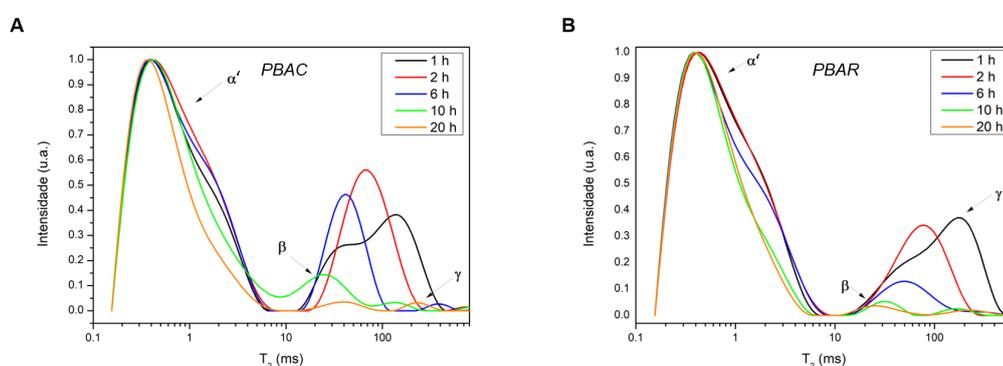


Figura 4.8. Distribuições de T_2 em diferentes tempos de análise para as amostras (A) PBAC e (B) PBAR.

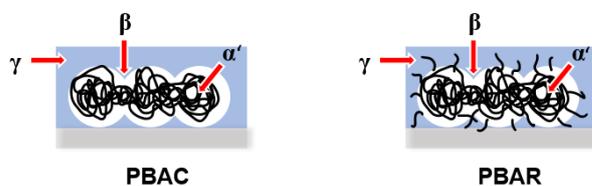


Figura 4.9. Ilustração do processo de coalescência em referência às bandas de distribuição de T_2 para as amostras PBAC e PBAR.

A coalescência afeta os valores de T_2 de forma a deslocar as bandas para valores que indicam menor mobilidade. Entretanto, no estágio de transição, ou seja, o sinal em referência ao entrelaçamento das cadeias está presente com o sinal da água. Isto deve-se ao fato da existência da camada de solvatação entre as partículas,⁷⁴ conforme mostra o esquema ao lado (Fig. 4.9).

Conforme pode ser observado na Figura 4.8, não há diferenças significativas nas bandas de distribuição de T_2 entre as amostras PBAC e PBAR. Entretanto, a diferença de intensidade das bandas β e γ e

os deslocamentos dos valores de T_2 indicam que o processo ocorre de forma distinta. Para melhor compreensão, a Tabela 4.1 mostra os valores de T_2 para as duas amostras.

Os valores da banda α' indicam que não há variação significativa no interior da partícula polimérica, entretanto as bandas β e γ apresentam diferenças. Isto deve-se ao fato de que a presença dos *surfmers* aumenta a interação hidrofílica com a água presente, ou seja, a presença de grupos etoxilados (Maxemul 5010) e fosfatos (Maxemul 6106) nas partículas da amostra PBAR fazem com que menores valores de T_2 sejam detectados.

Tabela 4.1. Valores das bandas de distribuição de T_2 para as amostras PBAC e PBAR em diferentes tempos de análise.

t (h)	T_2 (ms)					
	α'		β		γ	
	PBAC	PBAR	PBAC	PBAR	PBAC	PBAR
1	0,42	0,42	-	-	170,05	142,44
2	0,42	0,42	-	-	76,61	70,13
6	0,37	0,37	-	-	49,19	41,21
10	0,37	0,42	31,59	24,22	170,05	130,36
20	0,37	0,37	24,22	37,72	221,81	221,82

De modo geral, para estas *soft spheres*, os valores de T_2 são mais longos, o que sugere que a interação água-polímero afeta a relaxação spin-spin. O fato das cadeias poliméricas se interdifundirem em pontos de contato na presença de água antes da deformação completa das partículas mostra a influência da temperatura no processo de formação de filme.⁸⁰

Ainda, o processo de secagem dessas dispersões é de fato significativamente diferente em relação ao PSC. A Figura 4.10 mostra a variação da intensidade da magnetização ao longo das 90 horas de análise.

Como pode ser observado, a secagem dos látex de poli(acrilato de butila) ocorre em duas etapas. O estágio de empacotamento das partículas na interface dispersão-ar, com conseqüente redução na taxa de evaporação da água, observada para o PSC, não aparece para o PBAC e PBAR. Não ocorre a formação da barreira compacta formadas pelas partículas, conforme se inicia a coalescência delas. Portanto, a perda de água ocorre de forma contínua. Este processo foi observado nos trabalhos de Carter *et al.*⁸¹ e Routh *et al.*,⁸⁰ em que a partícula se deforma na ainda na presença de água.

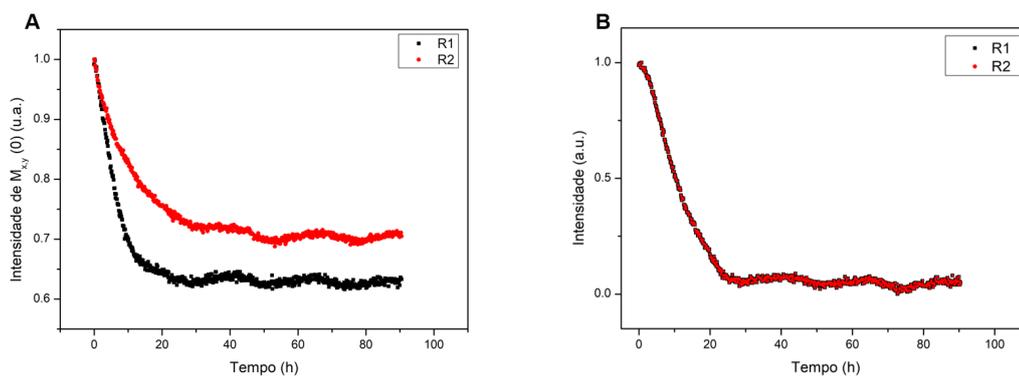


Figura 4.10. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo das amostras (A) PBAC e (B) PBAR.

Na Figura 4.11 se observa a completa coalescência das partículas do látex.

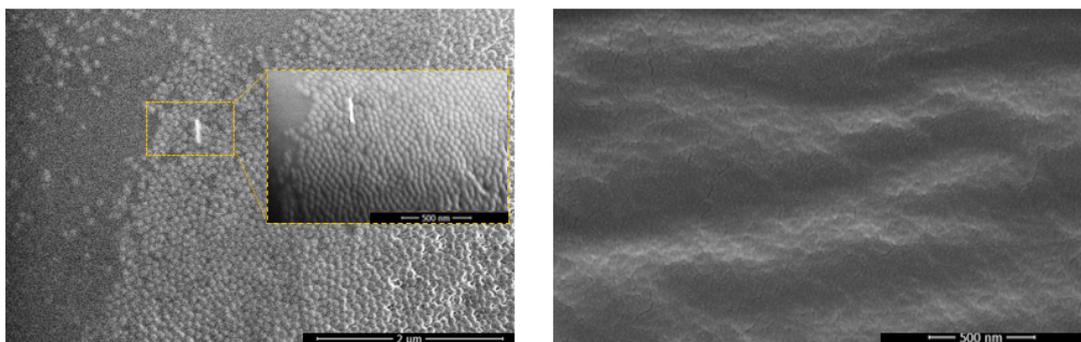


Figura 4.11. Micrografias da amostra PBAR: dispersão (à esquerda) e filme contínuo formado após 90 horas (à direita).

• Comparação homopolímeros

A formação de filmes finos poliméricos relaciona-se diretamente com a natureza do polímero, em que a propriedade da T_g determina a obtenção de filme homogêneo ou não. As medidas de relaxação spin-spin (T_2) mostraram a diferença no processo da formação desses filmes, conforme mostra a Figura 4.12.

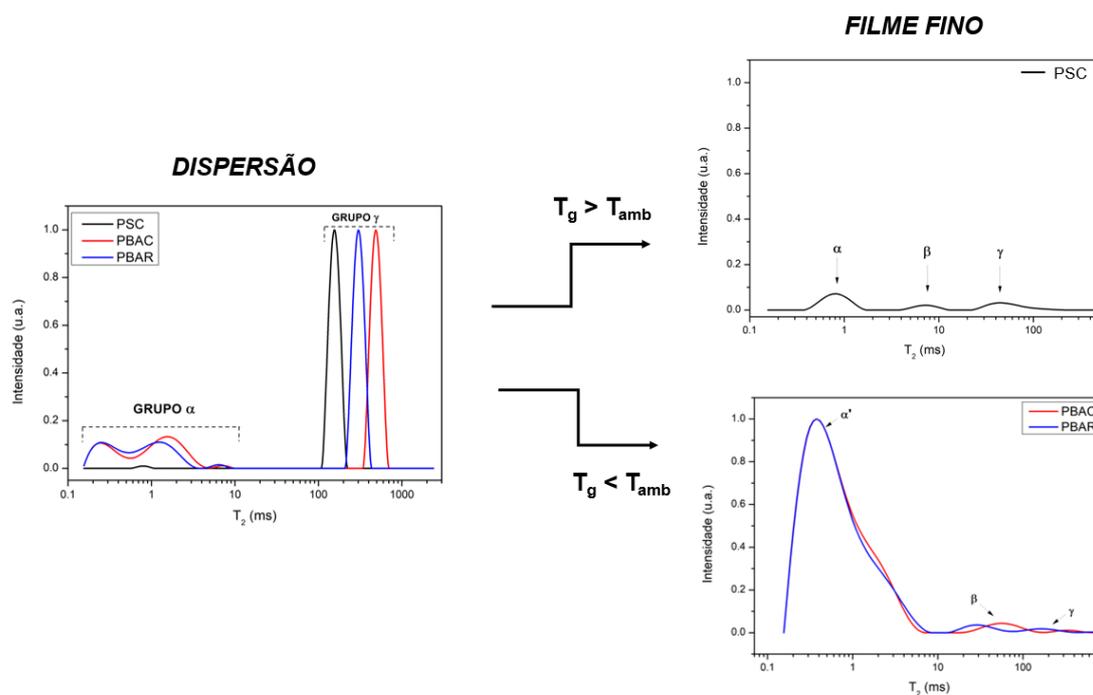


Figura 4.12. Esquema comparativo das amostras de homopolímeros.

Primeiramente, para as dispersões, os valores de T_2 em referência à água livre (grupo γ) apresentam diferenças: estas moléculas possuem maior mobilidade nas amostras de poli(acrilato de butila). O grupo α é em referência às moléculas de água presas na superfície da partícula na amostra PSC e às cadeias poliméricas nas amostras PBAC e PBAR (a designação α' no gráfico do filme foi utilizada para diferenciar estes sítios).

É notória a influência da temperatura no processo: as bandas de T_2 da amostra PSC possuem baixa intensidade após a formação do filme, em que estão relacionadas à moléculas de água da camada de solvatação (α), entre as camadas de partículas compactadas (β) e entre os interstícios inter-partículas (γ). Já para as amostras de PBA detectou-se o sinal das cadeias poliméricas internas das partículas (α'), camada de solvatação (β) e restante de água com mobilidade (γ) entre as partículas coalescidas.

Em relação à taxa em que ocorre o processo de formação de filmes, Voog *et al.*⁴⁵ observou que a perda de água para *soft spheres* é mais lenta devido a formação de uma camada "oleosa" conforme ocorre a coalescência. Ademais, Rottstegge *et al.*⁸² consideraram a existência de água entre as cadeias poliméricas da partícula, num processo de entumescimento. Isto é possível para a amostra PBAR, que por possuir

o *surfmer* torna-se mais hidrofílico. Para as *hard spheres* a existência de diferentes etapas no processo de filme deve-se ao empacotamento entre as partículas, sem que seja observada o entrelaçamento das cadeias poliméricas.

4.3.2 Copolímeros

Os experimentos para as dispersões de látex de copolímeros (amostras P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R) foram conduzidos a temperaturas $T = T_g + 10\text{ }^\circ\text{C}$ e $T = T_g - 10\text{ }^\circ\text{C}$. As temperaturas selecionadas para os experimentos foram 30°C e 50°C e 20°C e 40°C , respectivamente. Dessa forma, a análise da secagem das dispersões ocorreu acima e abaixo da T_g para um mesmo polímero. No entanto, deve-se ressaltar que, como mostrado na Figura 3.13, uma larga faixa de temperatura está associada com a relaxação vítrea destes copolímeros.

A Figura 4.13 mostra os perfis de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)C (para a amostra P(S-co-BA)R os gráficos estão no Anexo D.3). Nota-se que o perfil de decaimento rápido detectado para as amostras de poli(acrilato de butila) (Fig. 4.7A) não é observado para estas amostras de copolímeros. Para a análise deste resultado pode-se considerar que as partículas dos copolímeros são *híbridas*, ou seja, a cadeia polimérica possui contribuição aleatória dos monômeros estireno e acrilato de butila (conforme mostra os cálculos a partir do espectro da Fig. 3.11).

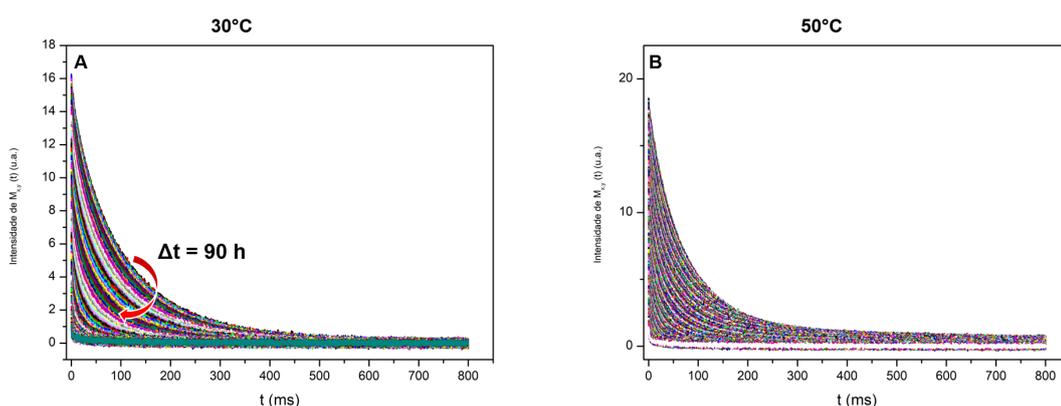


Figura 4.13. Curvas de decaimento exponencial ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)C (A) abaixo e (B) acima da T_g .

Para melhor compreensão, na Figura 4.14 estão as curvas de distribuição de T_2 em diferentes instantes para a amostra P(S-co-BA)C em diferentes temperaturas.

Vários aspectos podem ser considerados nos gráficos. O aparecimento de uma banda em valores de T_2 mais altos (em torno de 600 ms), que foi designada por δ ; esta é praticamente imperceptível quando a secagem é realizada na temperatura de 50 °C. A banda designada por α está presente mesmo após a secagem ter ocorrido por longos tempos. Nota-se também que a banda γ , associada com a fração de água livre, decresce com o tempo, mas a variação do valor de T_2 é menor que a observada nos homopolímeros.

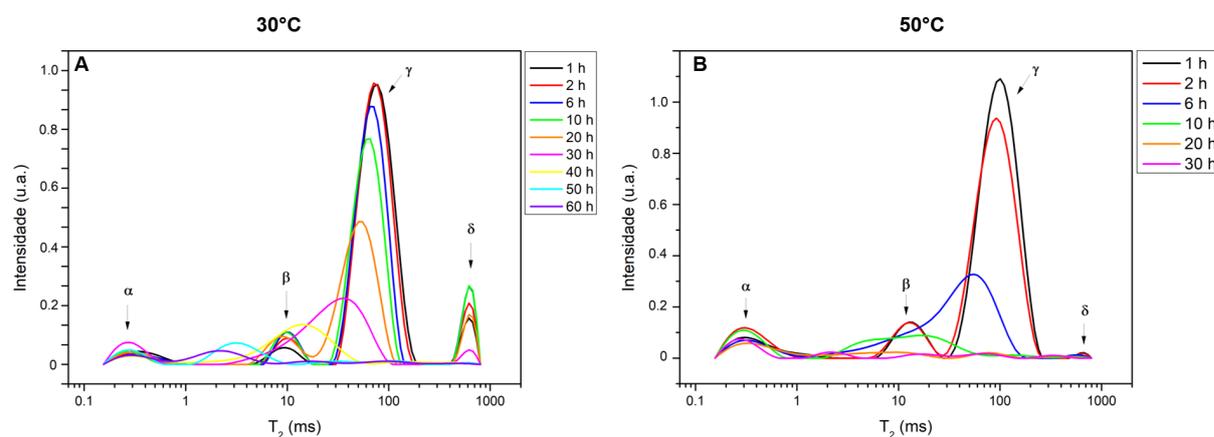


Figura 4.14. Curvas de distribuição de T_2 para a amostra P(S-co-BA)C (A) acima e (B) abaixo da T_g .

Com base na proposição da contribuição dos diferentes monômeros na constituição da cadeia polimérica, pode-se entender que a intensidade da banda α é muito menor que a observada para os sistemas PBA. Isto deve-se ao fato de que a presença dos grupos estireno nas cadeias tornaram muito menor a flexibilidade da parte interna da partícula. Assim, o sinal da relaxação dos ^1H está relacionada com a mobilidade de alguns segmentos dos polímeros.

O aparecimento da banda δ a 30 °C é associado a um outro sítio de água, em que as moléculas de água apresentam maior mobilidade, ou seja, menos confinadas. Pode-se então inferir que no processo de secagem do filme havia heterogeneidade nos espaços entre as partículas.

A diferença entre os gráficos mostra a influência da temperatura no processo de formação de filme. Enquanto que a 30 °C ($T < T_g$ do copolímero) a banda δ possui alta intensidade, a 50 °C esta não se apresenta evidente. Ademais, já em seis horas de análise o processo destoa drasticamente na condição de $T > T_g$ (Fig. 4.14), em que

ocorre a convolução das bandas β e γ ; em 30°C , este processo só ocorre em 30 horas de análise.

A convolução das bandas β e γ para a amostra P(S-co-BA)R também sofrem influência da temperatura: o deslocamento da banda γ é bem mais lento na condição de $T < T_g$ (Fig. 4.15A). Isso mostra que a variação da distância entre as partículas ocorre de forma mais lenta. Vale lembrar que estes copolímeros possuem a contribuição da cadeia do *surfmer* em sua composição, que possui grupos etoxilados, aumentando então o caráter hidrofílico da partícula.³⁷

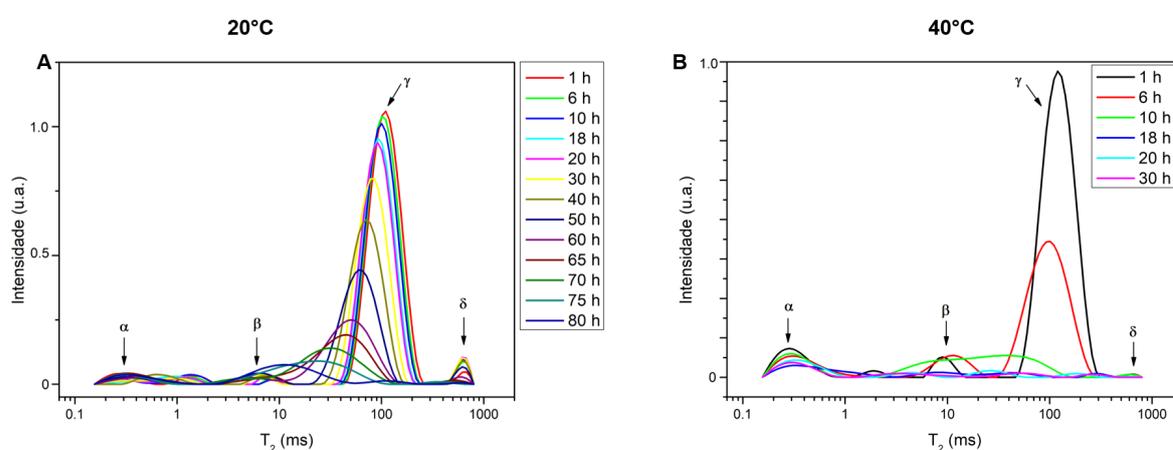


Figura 4.15. Curvas de distribuição de T_2 para a amostra P(S-co-BA)R (A) acima e (B) abaixo da T_g .

Dessa forma, em $T = 20^\circ\text{C}$ a menor mobilidade do polímero faz com que a interação com a água seja favorecida. Isto se reflete na variação da banda γ , em que os valores de T_2 se deslocam para tempos mais curtos de forma mais lenta do que a 40°C .

• Comparação copolímeros

A formação de filmes dos copolímeros de estireno e acrilato de butila mostrou-se ocorrer de forma análoga às amostras de PBA na condição $T > T_g$. Entretanto, a presença do *surfmer* teve maior influência na taxa de perda do componente volátil (água) da dispersão P(S-co-BA)R até formação do filme, conforme visualizado na Figura 4.15A e na Figura 4.16B. Isto deve-se ao fato de que o caráter hidrofílico é maior na amostra P(S-co-BA)R,¹⁸ aumentando a interação com as moléculas de água,^{73,82} o que diminui a variação de T_2 (banda γ) ao longo do tempo.

Vale destacar que a coalescência das partículas de copolímeros ocorre nas amostras de P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R mesmo na condição de $T < T_g$, porém demora

mais do que quando $T > T_g$. Esta constatação deve-se ao fato de que os termogramas destas amostras apresentam curvas largas, o que está relacionado a heterodomínios na estrutura. Dessa forma, o processo de formação de filme contínuo acontece em ambas as condições, com influência da energia térmica.

Ainda, o caráter hidrofílico reflete-se na taxa de perda de água, conforme verificado nas curvas de $M_{x,y}(t)$ ao longo do tempo na Figura 4.16.

A formação de um filme contínuo acima da T_g ocorre em torno de 20 horas para as amostras. Já no caso abaixo da T_g ocorre em torno de 50 horas e 70 horas de análise para P(S-co-BA)C e P(S-co-BA)R, respectivamente.

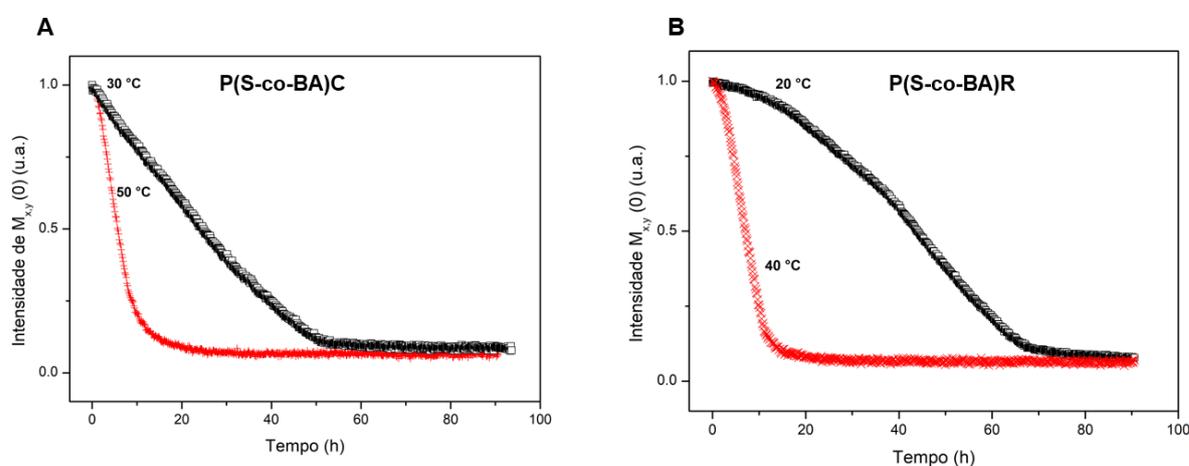


Figura 4.16. Variação da intensidade de $M_{x,y}(0)$ em função do tempo de análise nas condições $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ para (A) P(S-co-BA)C e (B) P(S-co-BA)R.

Capítulo 5

Conclusões

A formação de filmes finos de partículas de látex foi monitorada por RMN no Domínio do Tempo, em que foi possível observar as diferenças no mecanismo de formação ao alterar a natureza do polímero e surfactante constituinte da partícula polimérica.

A síntese e obtenção das dispersões de látex ocorreu com êxito. Estas dispersões corresponderam às necessidades do projeto, pois apresentaram estabilidade coloidal (valores de potencial zeta foram superiores a ± 30 mV), distribuição de tamanho e concentrações próximas, permitindo a comparação do mecanismo de formação de filme. A temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros foi determinada, sendo a propriedade determinante no processo de formação de filme de partículas de látex coalescidas.

Os ensaios de RMN-DT mostraram diferenças notáveis nos processos de secagem dos látex nos quais a temperatura do processo foi maior ou menor que a T_g dos polímeros investigados. No caso do poli(estireno), apenas as variações nos sinais das moléculas de água puderam ser monitoradas na faixa temporal do equipamento. No entanto, para o poli(acrilato de butila), a maior mobilidade das cadeias do polímero permitiu acompanhar o sinal dos átomos de hidrogênio do *core*, evidenciando a estruturação das partículas coalescidas.

Observou-se que para o sistema em que a temperatura do experimento foi inferior a T_g , que é o caso do poli(estireno), um estágio adicional é observado durante a secagem. Neste estágio, a taxa de perda de água diminui significativamente, o que é atribuída ao agrupamento e compactação das partículas do látex na superfície com formação de uma camada uniforme. Após a compactação, a taxa de perda de água aumenta novamente.

No caso do poli(acrilato de butila), a etapa intermediária não é observada, pelo fato de que a temperatura é maior que a T_g do polímero. Assim, a elevada pressão capilar resulta na coalescência das partículas. Os resultados mostraram que não foram observadas grandes diferenças no padrão de secagem para as amostras de poli(acrilato de butila) sintetizados com os surfactantes convencionais ou reativos (*surfmers*).

As amostras dos copolímeros dos monômeros estireno e acrilato de butila possuem mecanismos de formação de filmes análogos aos homopolímeros correspondentes em relação às medidas acima e abaixo da T_g . Entretanto, os resultados mostraram que a influência dos *surfmers* nas cadeias poliméricas altera a taxa de secagem na situação de formação de filme em $T < T_g$: o aumento do caráter hidrofílico da interação com a água diminui a taxa de evaporação desta, assim como a variação dos valores de T_2 .

Referências Bibliográficas

- [1] McNaught, A. D.; Wilkinson, A., et al. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>; Blackwell Science Oxford, 1997; Vol. 1669.
- [2] Shaw, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*; Butterworths, 1980.
- [3] de Jesus, H., E. J.; Ohto, J. M.; da Silva, L. L.; Lara Palma, H. A.; Ballarin, A. W. *Journal of Wood Science* **2015**, 61, 384–390.
- [4] Nawamawat, K.; Sakdapipanich, J. T.; Ho, C. C.; Ma, Y.; Song, J.; Vancso, J. G. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 390, 157–166.
- [5] Guerra, N. B.; Pegorin, G. S.; Boratto, M. H.; de Barros, N. R.; de Oliveira Graeff, C. F.; Herculano, R. D. *Materials Science and Engineering: C* **2021**, 126, 112126.
- [6] Sakdapipanich, J.; Kalah, R.; Nimpai boon, A.; Ho, C. C. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, 466, 100–106.
- [7] Harkins, W. D. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 1428–1444.
- [8] Reimers, J.; Schork, F. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 60, 251–262.
- [9] Insights, S. G. C. Styrene-Butadiene Latexes. <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/styrene-butadiene-latexes-chemical-economics-handbook.html>, 2022.
- [10] Keddie, J.; Routh, A. F. *Fundamentals of latex film formation: processes and properties*; Springer Science & Business Media, 2010.
- [11] Schoonbrood, H. A.; Unzue, M. J.; Beck, O.-J.; Asua, J. M.; Goñi, A. M.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **1997**, 30, 6024–6033.
- [12] Bistline Jr, R.; Stirton, A.; Weil, J.; Port, W. *Journal of the American Oil Chemists' SOCIety* **1956**, 33, 44–45.

- [13] Guyot, A. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *108*, 3–22.
- [14] Guyot, A.; Tauer, K. *Polymer Synthesis* **2005**, 43–65.
- [15] FitzGerald, P. A.; Warr, G. G. *Advances in colloid and interface science* **2012**, *179*, 14–21.
- [16] Guyot, A. *Novel Surfactants*; CRC Press, 2003; pp 513–560.
- [17] Aramendia, E.; Mallégo, J.; Jeynes, C.; Barandiaran, M. J.; Keddie, J. L.; Asua, J. M. *Langmuir* **2003**, *19*, 3212–3221.
- [18] Schoonbrood, H. A.; Asua, J. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6034–6041.
- [19] Steward, P.; Hearn, J.; Wilkinson, M. *Advances in colloid and interface science* **2000**, *86*, 195–267.
- [20] Chen, X.; Fischer, S.; Men, Y. *Langmuir* **2011**, *27*, 12807–12814.
- [21] Amalvy, J. I.; Unzué, M. J.; Schoonbrood, H. A.; Asua, J. M. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 2994–3000.
- [22] Jansen, D.; Ectors, D.; Kong, X.; Schmidtke, C.; Deschner, F.; Pakusch, J.; Jahns, E.; Neubauer, J. *ACS omega* **2021**, *6*, 7499–7511.
- [23] Blanchard, R.; Ogunsona, E. O.; Hojabr, S.; Berry, R.; Mekonnen, T. H. *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, *2*, 887–898.
- [24] Hansupalak, N.; Srisuk, S.; Wiroonpochit, P.; Chisti, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 3974–3981.
- [25] Kimber, J. A.; Gerst, M.; Kazarian, S. G. *Langmuir* **2014**, *30*, 13588–13595.
- [26] Ma, Y.; Davis, H.; Scriven, L. *Progress in Organic Coatings* **2005**, *52*, 46–62.
- [27] van Tent, A.; te Nijenhuis, K. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *232*, 350–363.
- [28] Herzog, G.; Abul Kashem, M. M.; Benecke, G.; Buffet, A.; Gehrke, R.; Perlich, J.; Schwartzkopf, M.; Korstgens, V.; Meier, R.; Niedermeier, M. A., et al. *Langmuir* **2012**, *28*, 8230–8237.
- [29] Gong, X.; Ted Davis, H.; Scriven, L. *Journal of Coatings Technology and Research* **2008**, *5*, 271–283.
- [30] Brown, G. L. *Journal of Polymer science* **1956**, *22*, 423–434.

- [31] Sheetz, D. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, *9*, 3759–3773.
- [32] de Rezende, C. A. Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade. Ph.D. thesis, 2007.
- [33] Winnik, M. A. *Current opinion in colloid & interface science* **1997**, *2*, 192–199.
- [34] Lodge, T. P.; Hiemenz, P. C. *Polymer chemistry*; CRC Press, 2020.
- [35] Levine, I. N., et al. *Physical chemistry*; HIGHER EDUCATION, 2009.
- [36] Cheng, W.; Sainidou, R.; Burgardt, P.; Stefanou, N.; Kiyanova, A.; Efremov, M.; Fytas, G.; Nealey, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7283–7290.
- [37] Konko, I.; Guriyanova, S.; Boyko, V.; Sun, L.; Liu, D.; Reck, B.; Men, Y. *Langmuir* **2019**, *35*, 6075–6088.
- [38] Juhué, D.; Wang, Y.; Lang, J.; Leung, O.-M.; Goh, M. C.; Winnik, M. A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1995**, *33*, 1123–1133.
- [39] Levitt, M. H. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*; John Wiley & Sons, 2013.
- [40] Nicasy, R.; Huinink, H.; Erich, B.; Olaf, A. *Polymers* **2022**, *14*, 798.
- [41] Fairhurst, D.; Sharma, R.; Takeda, S.-i.; Cosgrove, T.; Prescott, S. W. *Powder Technology* **2021**, *377*, 545–552.
- [42] de Souza, C. P.; Vidal, V. A.; Ribeiro, W.; Badan Ribeiro, A. P.; Bernardinelli, O. D.; Herrero, A. M.; Ruiz-Capillas, C.; Sabadini, E.; Rodrigues, M. A. P. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2021**, *101*, 505–517.
- [43] Miklos, R.; Mora-Gallego, H.; Larsen, F.; Serra, X.; Cheong, L.-Z.; Xu, X.; Arnau, J.; Lametsch, R. *Meat science* **2014**, *96*, 617–622.
- [44] Jora, M. Z.; de Souza, R. N.; Lucas-Oliveira, E.; Speglich, C.; Bonagamba, T. J.; Sabadini, E. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2021**, *207*, 109124.
- [45] Voogt, B.; Huinink, H.; Erich, B.; Scheerder, J.; Venema, P.; Adan, O. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *123*, 111–119.
- [46] Voogt, B.; Huinink, H. P.; Erich, S. J.; Scheerder, J.; Venema, P.; Keddie, J. L.; Adan, O. C. *Langmuir* **2019**, *35*, 12418–12427.
- [47] Hertlein, C.; Saalwächter, K.; Strobl, G. *Polymer* **2006**, *47*, 7216–7221.

- [48] Glover, P.; Aptaker, P.; Bowler, J.; Ciampi, E.; McDonald, P. *Journal of magnetic resonance* **1999**, *139*, 90–97.
- [49] Nie, S.; Lacayo-Pineda, J.; Willenbacher, N.; Wilhelm, M. *Polymer* **2019**, *181*, 121804.
- [50] Garcia, R. H. d. S.; Filgueiras, J. G.; Colnago, L. A.; de Azevedo, E. R. *Molecules* **2022**, *27*, 566.
- [51] Maus, A.; Hertlein, C.; Saalwächter, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 1150–1158.
- [52] Martin-Gallego, M.; González-Jiménez, A.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A.; Valentin, J. L. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*, 1324–1332.
- [53] Ungarato, R. Influência da molhabilidade de rochas na recuperação avançada de petróleo—Um estudo por RMN. Ph.D. thesis, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2013.
- [54] Chern, C. *Progress in polymer science* **2006**, *31*, 443–486.
- [55] Lovell, P. A.; Schork, F. J. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396–4441.
- [56] Chanda, M. *Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach*; CRC Press, 2013.
- [57] Krishnan, S.; Klein, A.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3152–3159.
- [58] Asua, J. M. *Polymeric dispersions: principles and applications*; Springer Science & Business Media, 2012; Vol. 335.
- [59] Amalvy, J. I.; Unzué, M. J.; Schoonbrood, H. A.; Asua, J. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5631–5638.
- [60] Zhang, F.; Fan, J.-b.; Wang, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 21840–21856.
- [61] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*; 2007; pp 490–490.
- [62] Im, S.; Park, C.; Cho, W.; Kim, J.; Jeong, M.; Kim, J. H. *Coatings* **2019**, *9*, 151.
- [63] Bevington, J.; Huckerby, T. *European polymer journal* **2006**, *42*, 1433–1436.

- [64] Pach, M.; Zehm, D.; Lange, M.; Dambowsky, I.; Weiss, J.; Laschewsky, A. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8757–8765.
- [65] Ahmadian-Alam, L.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Hatami, L.; Salami-Kalajahi, M. *Journal of Polymer Research* **2012**, *19*, 1–12.
- [66] Fang, C.; Zhou, F.; Zhu, X. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2021**, *107*, 102861.
- [67] Guyot, A.; Tauer, K.; Asua, J.; Van Es, S.; Gauthier, C.; Hellgren, A.; Sherrington, D.; Montoya-Goni, A.; Sjoberg, M.; Sindt, O., et al. *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 57–66.
- [68] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer handbook*; Wiley New York, 1999; Vol. 89.
- [69] Hiemenz, P. C.; Lodge, T. P. *Polymer chemistry*; CRC press, 2007.
- [70] Haq, Z.; Thompson, L. *Colloid and Polymer Science* **1982**, *260*, 212–217.
- [71] Chen, L.; Wu, F. *Polymer Science Series B* **2011**, *53*, 606–611.
- [72] Gauthier, C.; Sindt, O.; Vigier, G.; Guyot, A.; Schoonbrood, H.; Unzue, M.; Asua, J. *Journal of applied polymer science* **2002**, *84*, 1686–1700.
- [73] Lu, X.; Xue, G.; Mi, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 2310–2317.
- [74] Okubo, M.; Inoue, M.; Suzuki, T.; Kouda, M. *Colloid and Polymer Science* **2004**, *282*, 1150–1154.
- [75] Puetz, J.; Aegerter, M. *Sol-gel technologies for glass producers and users* **2004**, 37–48.
- [76] Canet, D.; Canet, D. *Nuclear magnetic resonance: concepts and methods*; Wiley Chichester, 1996.
- [77] Moraes, T. B. *Química Nova* **2021**, *44*, 1020–1027.
- [78] Adachi, E.; Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. *Langmuir* **1995**, *11*, 1057–1060.
- [79] Lilin, P.; Bischofberger, I. *Langmuir* **2022**,
- [80] Routh, A. F.; Russel, W. B. *Industrial & engineering chemistry research* **2001**, *40*, 4302–4308.
- [81] Carter, F. T.; Kowalczyk, R. M.; Millichamp, I.; Chainey, M.; Keddie, J. L. *Langmuir* **2014**, *30*, 9672–9681.

-
- [82] Rottstegge, J.; Traub, B.; Wilhelm, M.; Landfester, K.; Heldmann, C.; Spiess, H. W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 787–802.
- [83] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 3701–3707.
- [84] Canevarolo Jr, S. V., et al. *Técnicas de caracterização de polímeros* **2004**, 430.
- [85] Fordham, E. J.; Venkataramanan, L.; Mitchell, J.; Valori, A. *Diffus. Fundam* **2017**, 29, 1–8.

Apêndice

Apêndice A

Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

A transição vítrea caracteriza-se por ser aquela na qual um polímero passa do estado vítreo para o estado borrachoso (Figura A.1). As perturbações térmicas aplicadas ao polímero dependem da escala de tempo.⁸³ Dessa forma, a taxa de aquecimento/resfriamento torna-se um parâmetro importante na análise, em que eventos térmicos podem estar presentes ou não devido a rápida/lenta relaxação das cadeias poliméricas.⁸⁴

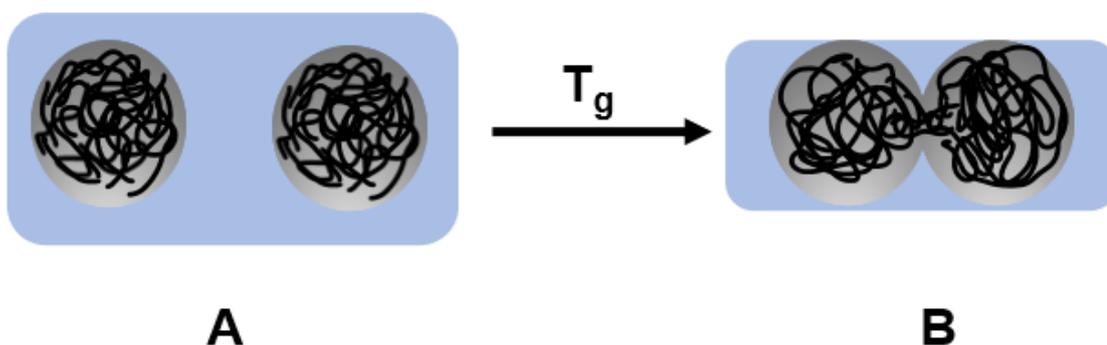


Figura A.1. Esquema de transição do estado vítreo para o borrachoso, em que o processo é determinado pela T_g .

A temperatura faz com que as amplitudes de vibração dos átomos provoquem a dilatação do sólido, aumentando o volume. Este aumento de volume permite o aumento do volume livre, aquela que não é ocupado por átomos. Dessa forma, os segmentos das cadeias poliméricas exercem sua flexibilidade.

É conhecida como uma transição de *segunda ordem* pelo fato de não ter uma descontinuidade na curva de volume em função da temperatura ou entalpia em função da temperatura, conforme mostra a Figura A.2.

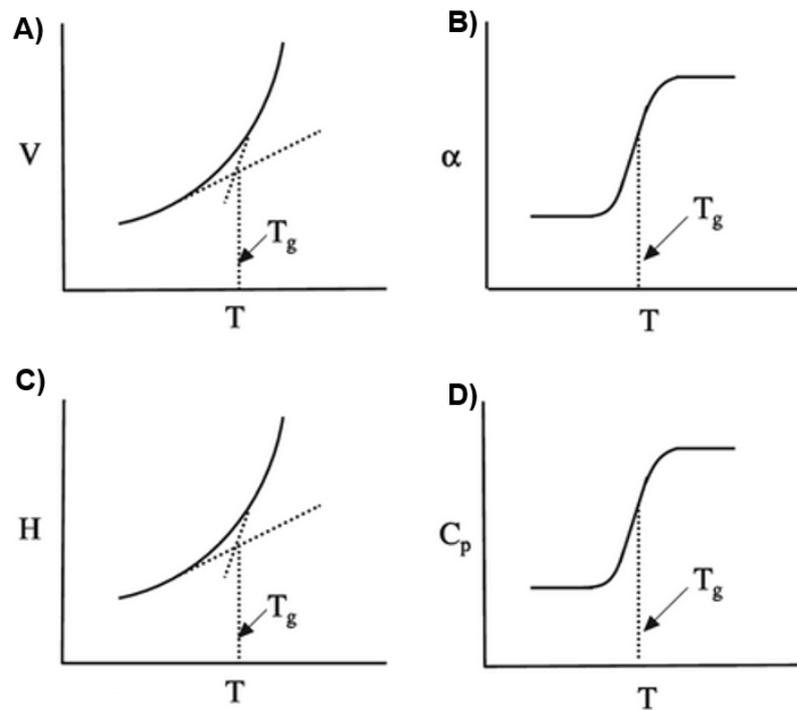


Figura A.2. Variação de (A) volume, (B) coeficiente de expansão térmico, (C) entalpia e (D) capacidade calorífica em função da temperatura. Adaptado de Chanda.⁵⁶

Apêndice B

Fundamentos Transformada Inversa de Laplace

A Transformada de Laplace é uma operação matemática utilizada no tratamento de dados em física e engenharia envolvendo análise de sistemas dinâmicos que possuam equações diferenciais e integrais. A ILT é capaz de separar um sinal de decaimento complexo nas diversas monoexponenciais que o compõe. Dessa forma, nos experimentos realizados essa ferramenta é capaz de separar as diferentes populações dos hidrogênios que relaxam com tempos distintos.

A obtenção da distribuição de T_2 a partir da Transformada Inversa de Laplace ocorre por uma operação matemática que caracteriza um problema mal condicionado, ou seja, possui solução não estável. Para solucionar tal problema, utiliza-se o método de regularização de Tikhonov, o qual determina uma suavização da solução através da aplicação de um regularizador, o parâmetro α .⁷⁷

A variação de α pode subinterpretar ou superinterpretar os dados, gerando assim picos mais largos ou picos mais estreitos. A escolha deste parâmetro depende do analista.

A equação da Transformada de Laplace é definida por:⁸⁵

$$\mathcal{F}(s) = \int_0^{\infty} f(x)e^{-sx} dx \quad (\text{B.1})$$

Sendo $s =$

$$s = \int_0^{\infty} \mathcal{P}(T_2)e^{-t_n/T_2} dT_2 \quad (\text{B.2})$$

e $f(x) =$

$$f(x) = \int_a^b \phi(t)K(x, T) dT \quad (\text{B.3})$$

em que $K(t,T) = [\exp(-t/T)]$

O sinal de RMN no domínio do tempo é definido por:

$$S(t) = M_x(t) + iM_y(t) + e_{noise}(t) \quad (\text{B.4})$$

Assim, a Transformada Inversa de Laplace é dada por:

$$\mathcal{F}(s) = \mathcal{L}f(t) \Leftrightarrow f(t) = \mathcal{L}^{-1}\mathcal{F}(s) \quad (\text{B.5})$$

Observa-se que não há mudança de variáveis, ou seja, o dado gerado em tempo mantém-se em unidades de tempo após a aplicação da ILT, conforme pôde ser visto nos gráficos deste trabalho.

Apêndice C

Cálculo de taxa de perda de água

Pela utilização do software Origin[®] foi realizada a primeira derivada dos pontos da curva da Figura 4.5. Pela quebra na flutuação dos valores da derivada determinou-se os pontos do intervalo de cada etapa; posteriormente, uma média dos valores da derivada (final – inicial) foi realizada, obtendo então os resultados da Tabela a seguir. Verifica-se a reprodutibilidade das análises de formação de filmes.

Etapa	Replicata	Taxa (inclinação)
A	1	$-6,4 \cdot 10^{-2}$
	2	$-6,7 \cdot 10^{-2}$
B	1	$-1,5 \cdot 10^{-2}$
	2	$-1,4 \cdot 10^{-2}$
C	1	$-1,9 \cdot 10^{-2}$
	2	$-2,7 \cdot 10^{-2}$
D	1	$1,11 \cdot 10^{-4}$
	2	$1,31 \cdot 10^{-4}$

Apêndice D

Figuras

D.1 Curvas de decaimento exponencial

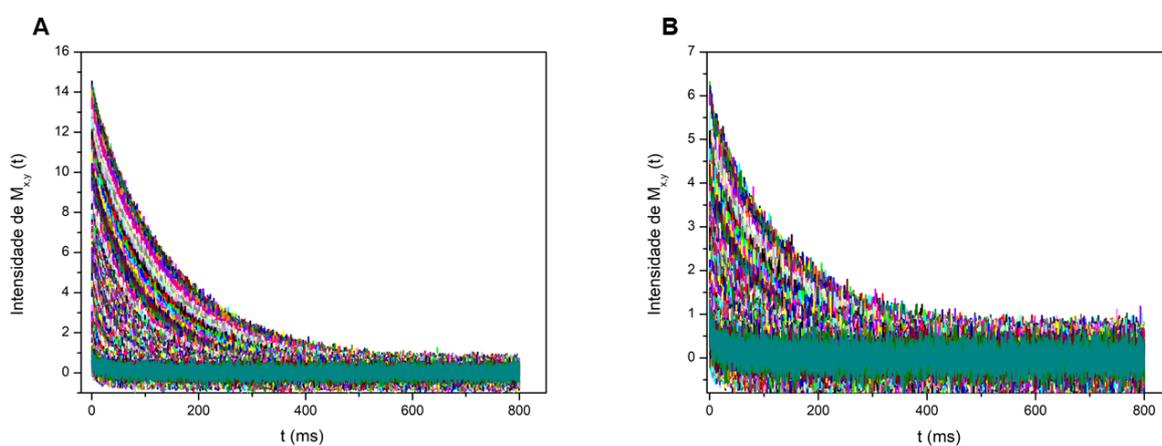


Figura D.1. Curvas de decaimento exponencial da amostra PSC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

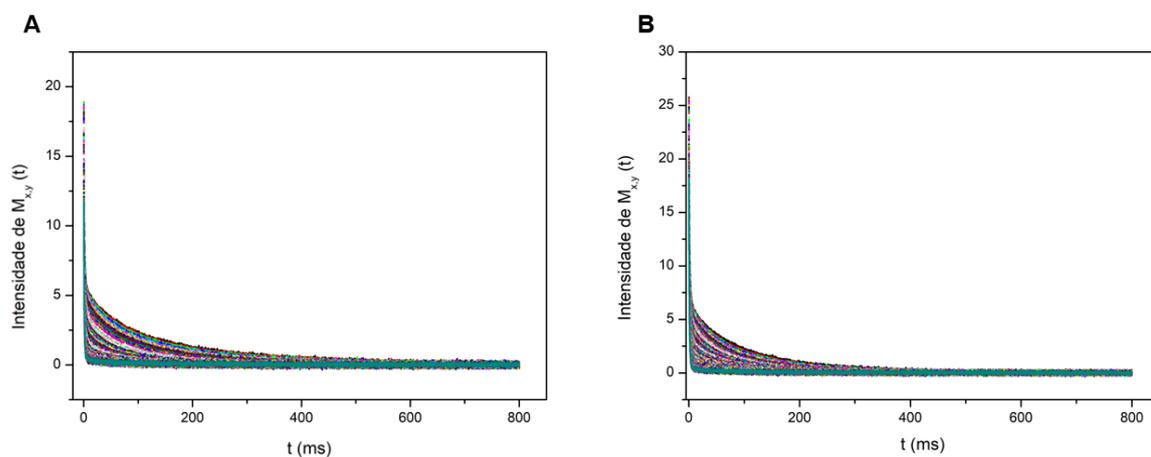


Figura D.2. Curvas de decaimento exponencial da amostra PBAC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$.

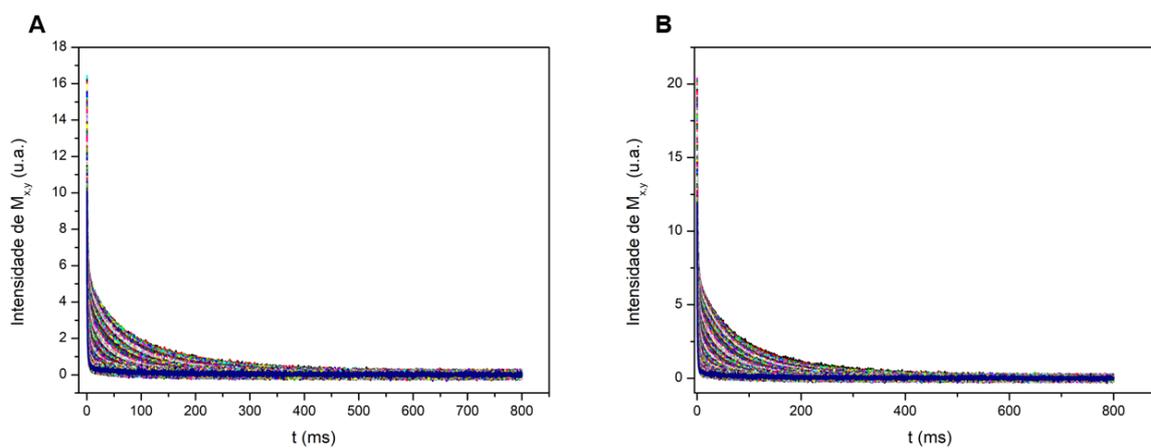


Figura D.3. Curvas de decaimento exponencial da amostra PBAR: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$.

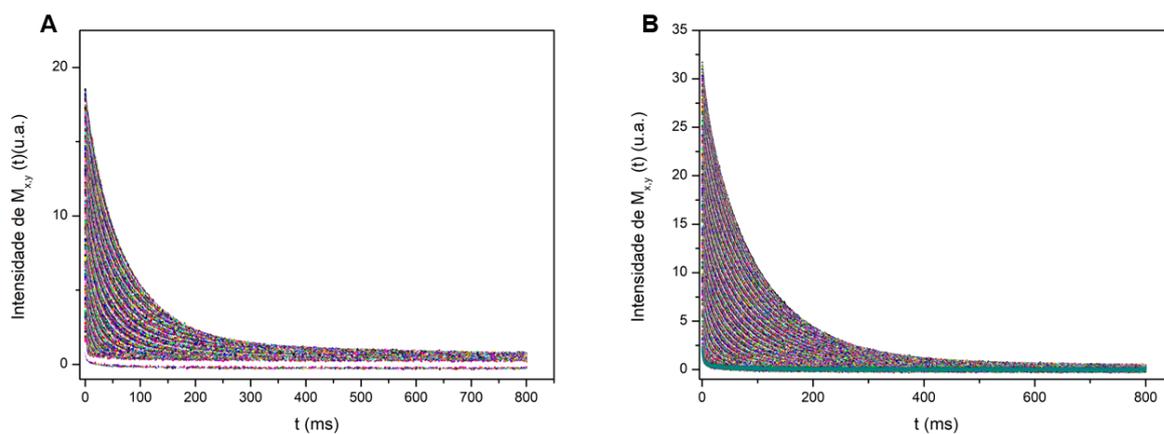


Figura D.4. Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 30^\circ\text{C}$.

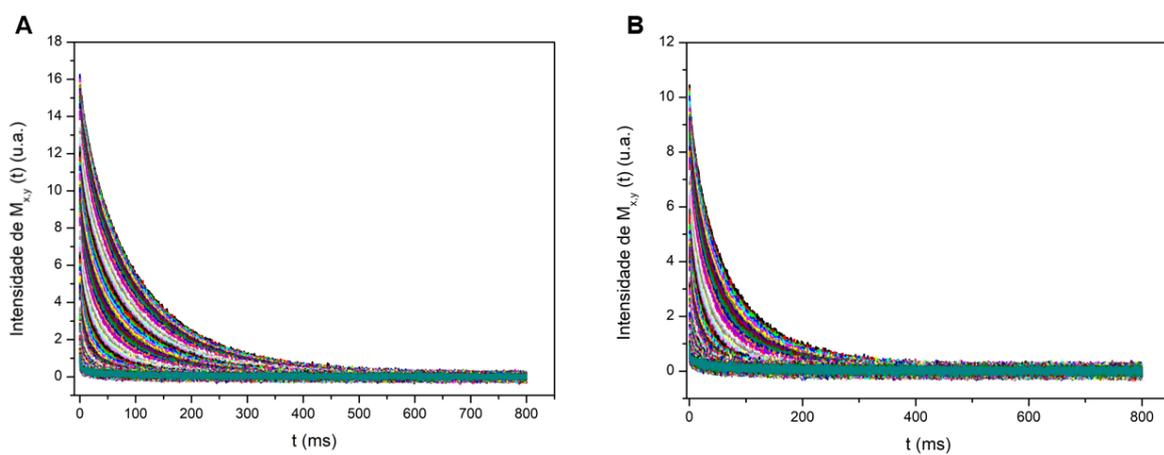


Figura D.5. Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 50^\circ\text{C}$.

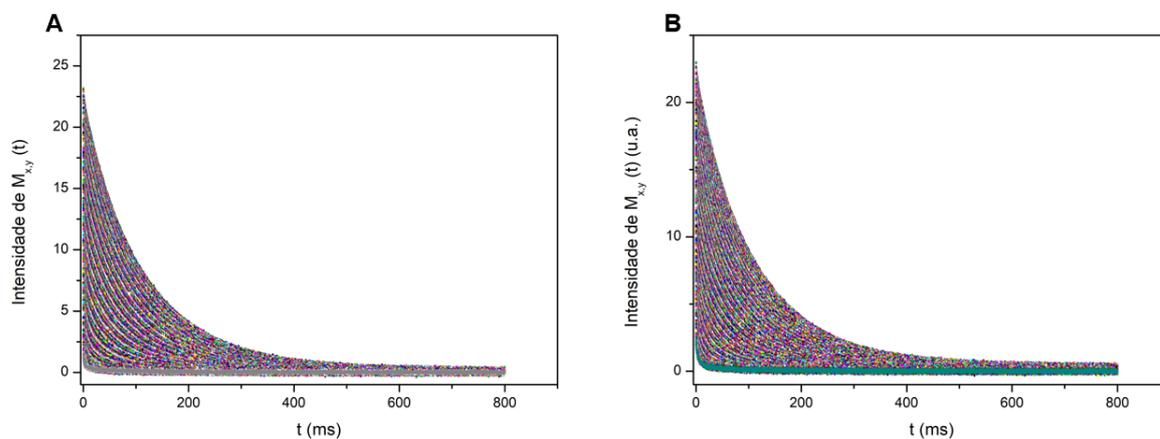


Figura D.6. Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 20^{\circ}\text{C}$.

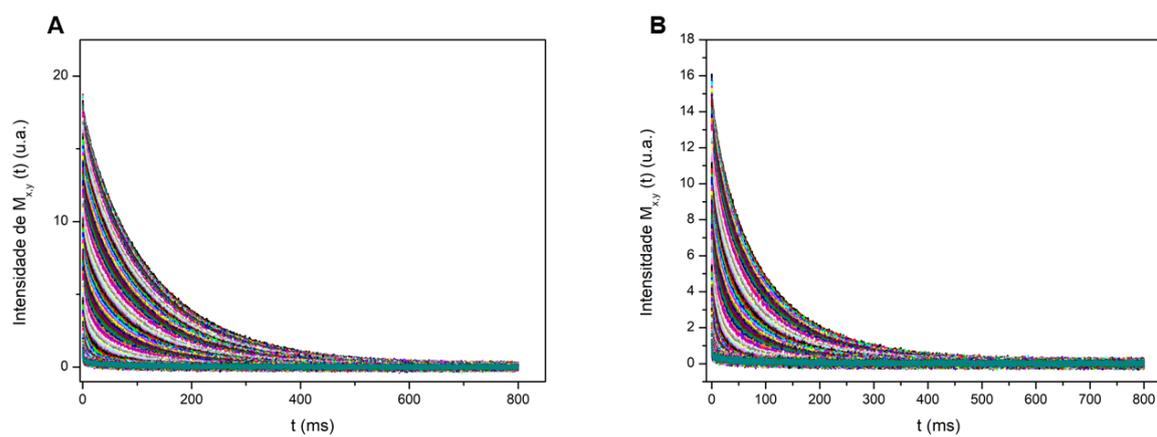


Figura D.7. Curvas de decaimento exponencial da amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 40^{\circ}\text{C}$.

D.2 Curvas de distribuição de T_2

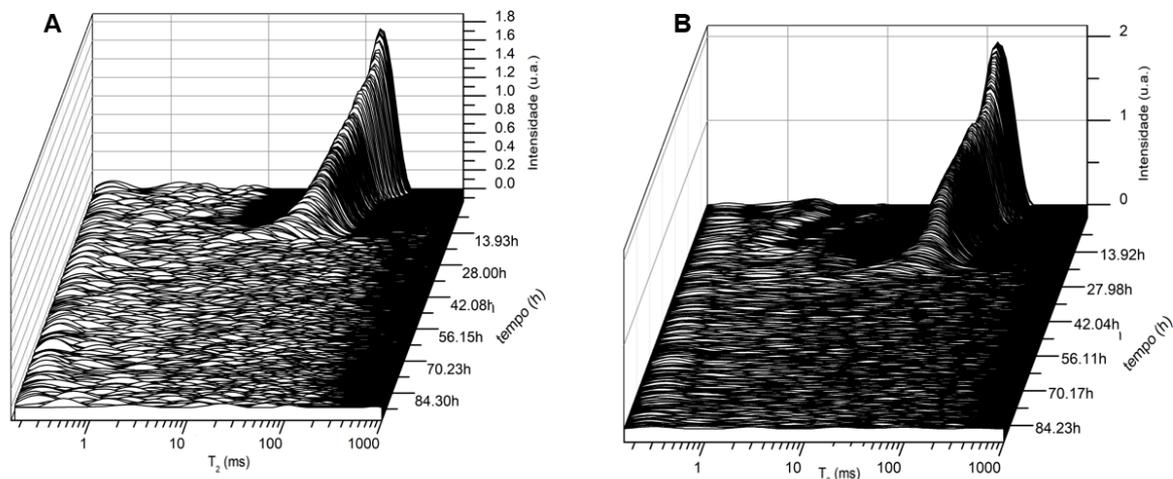


Figura D.8. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra PSC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$.

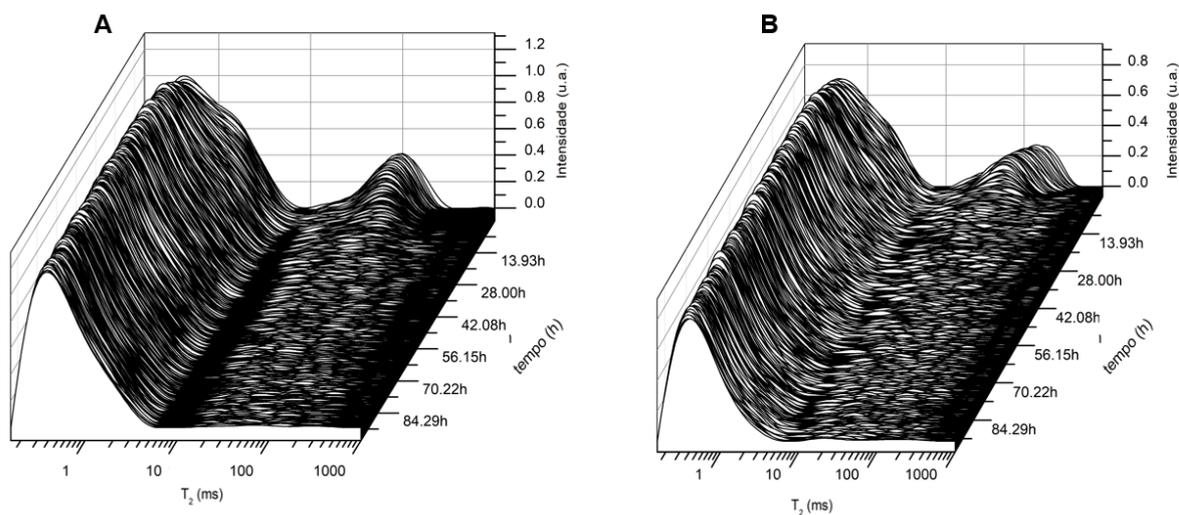


Figura D.9. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra PBAC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$.

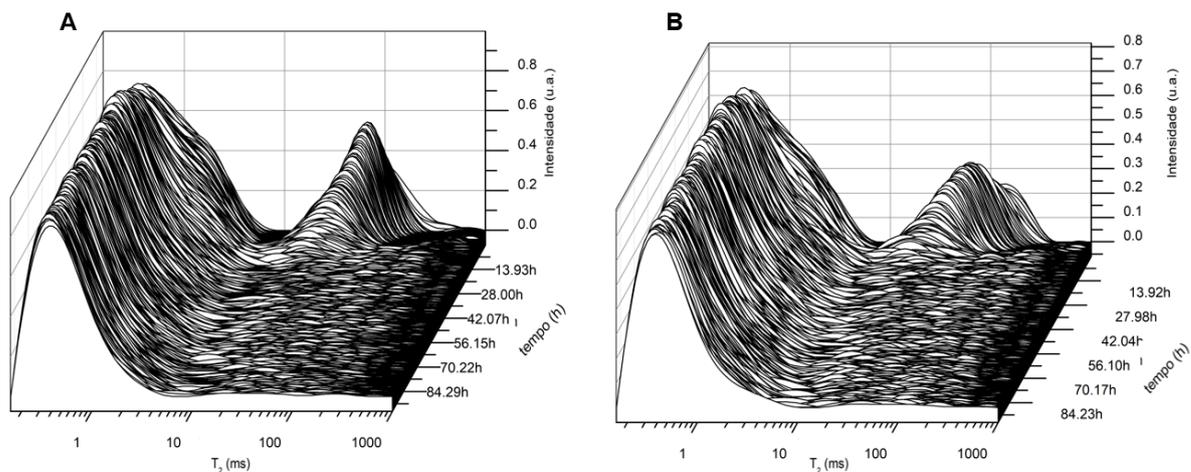


Figura D.10. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra PBAR: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$.

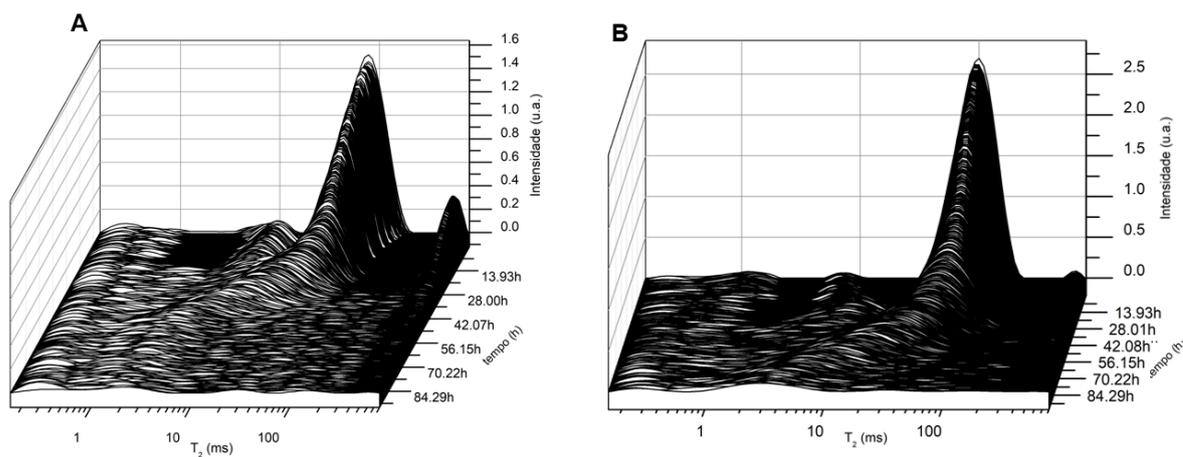


Figura D.11. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 30^\circ\text{C}$.

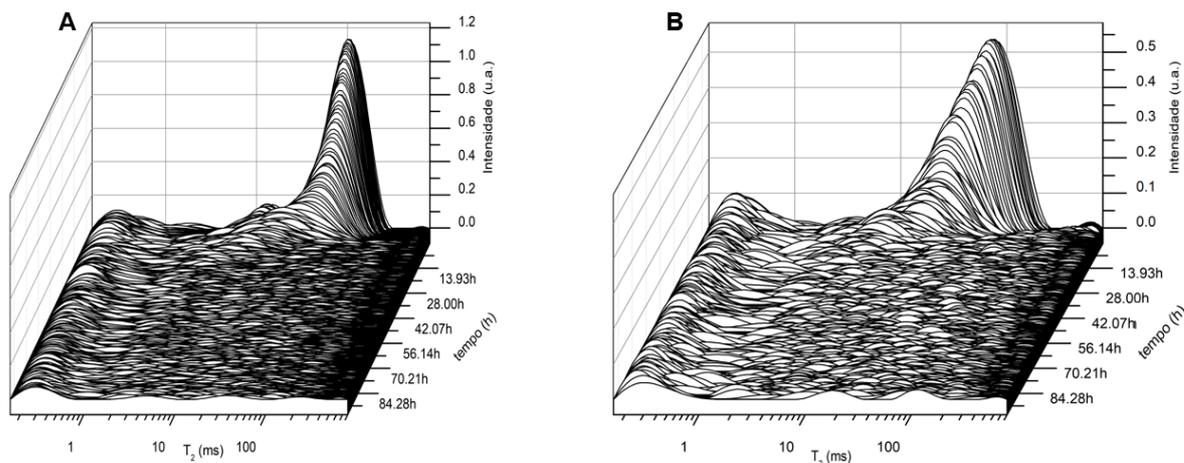


Figura D.12. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 50^\circ\text{C}$.

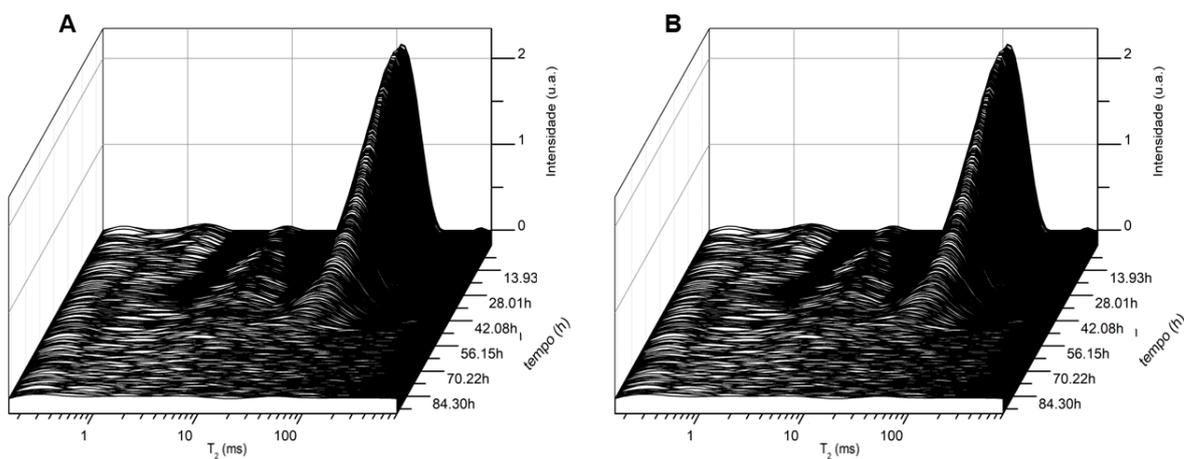


Figura D.13. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 20^\circ\text{C}$.

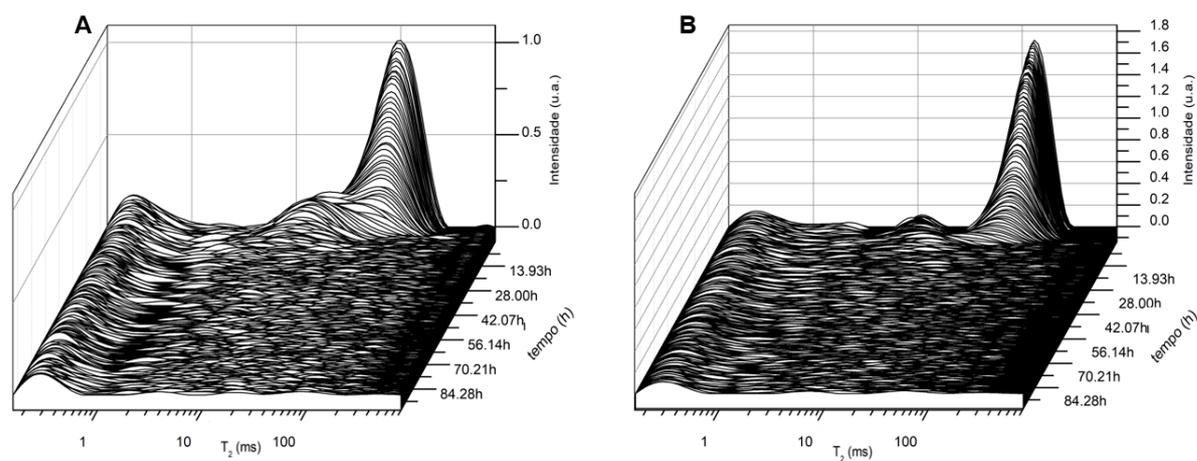


Figura D.14. Distribuição de T_2 ao longo das 90 horas para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 40^\circ\text{C}$.

D.3 Curvas de variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo

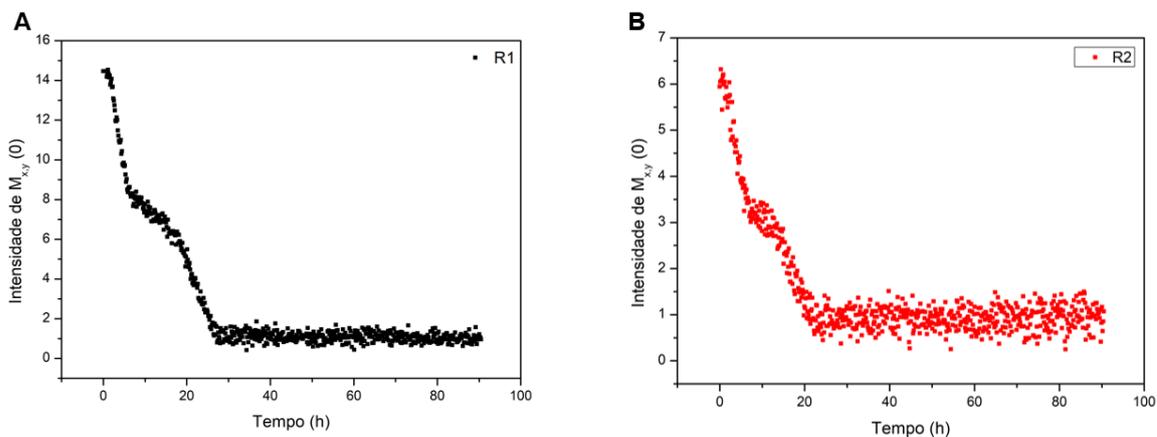


Figura D.15. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra PSC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

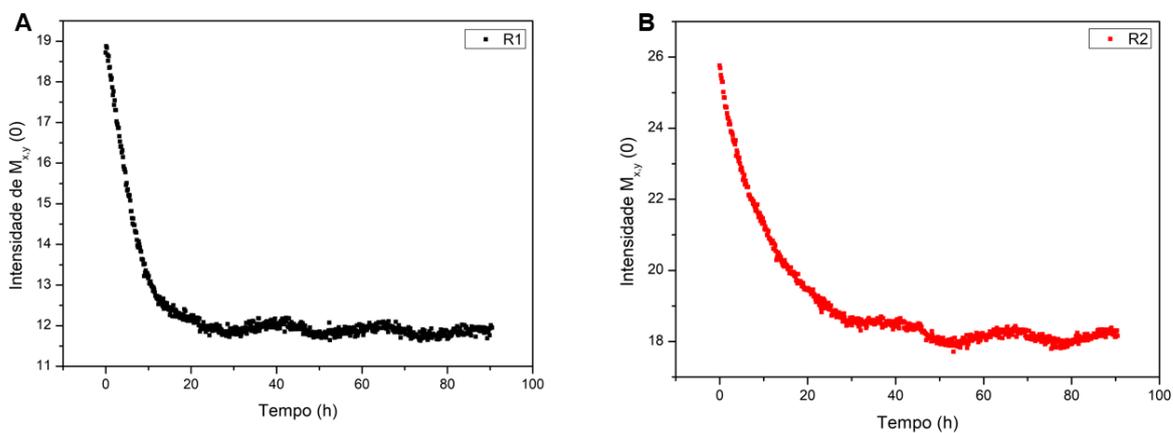


Figura D.16. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra PBAC: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

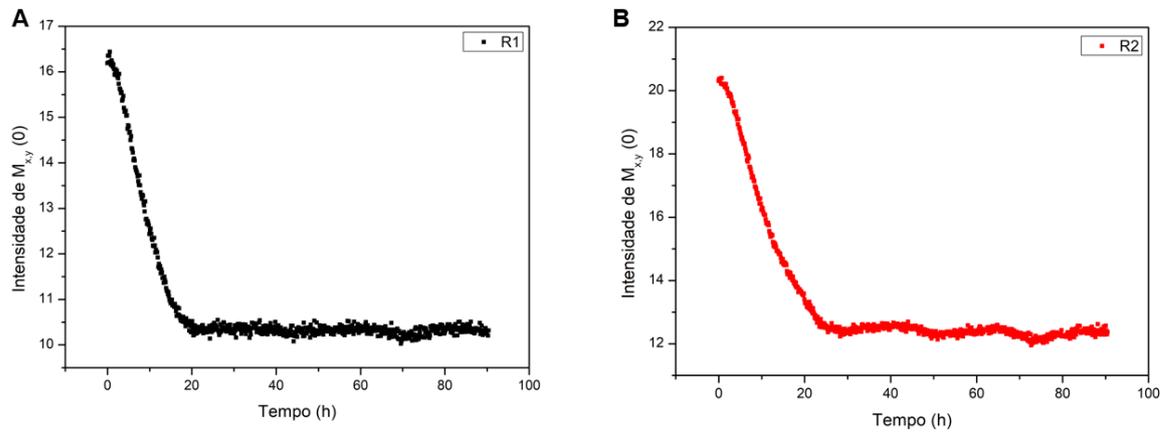


Figura D.17. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra PBAR: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 25^\circ\text{C}$.

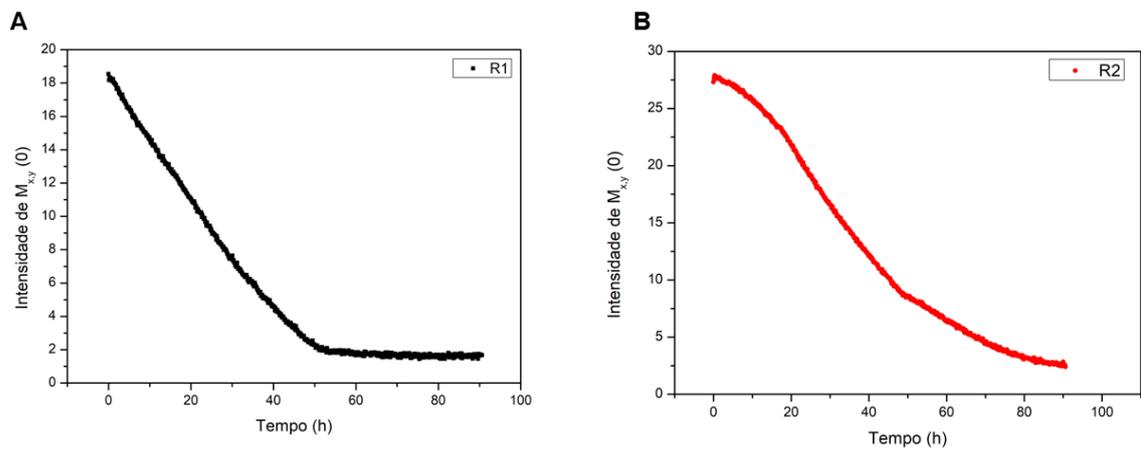


Figura D.18. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 30^\circ\text{C}$.

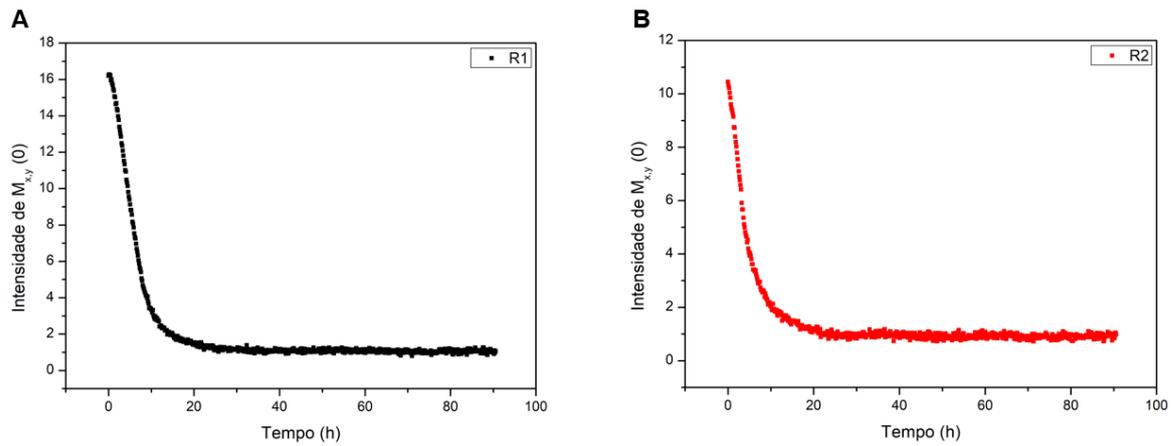


Figura D.19. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)C: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 50^\circ\text{C}$.

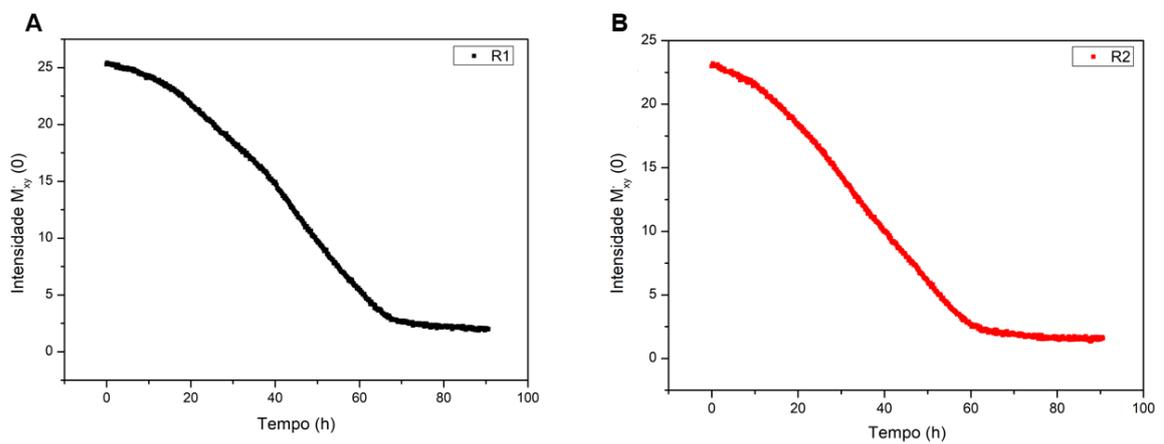


Figura D.20. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 20^\circ\text{C}$.

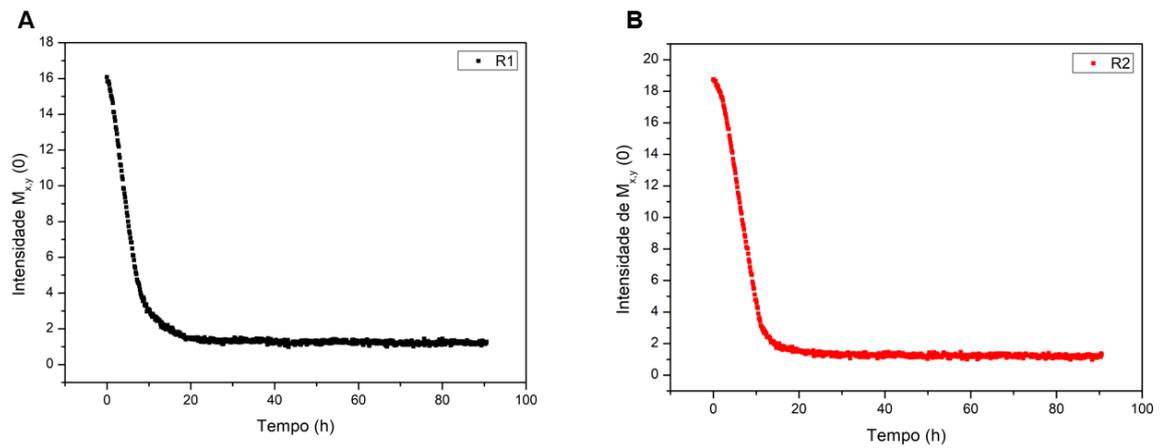


Figura D.21. Variação de $M_{x,y}(0)$ ao longo do tempo para a amostra P(S-co-BA)R: (A) replicata 1 e (B) replicata 2 a $T = 40^{\circ}\text{C}$.

D.4 Termogramas

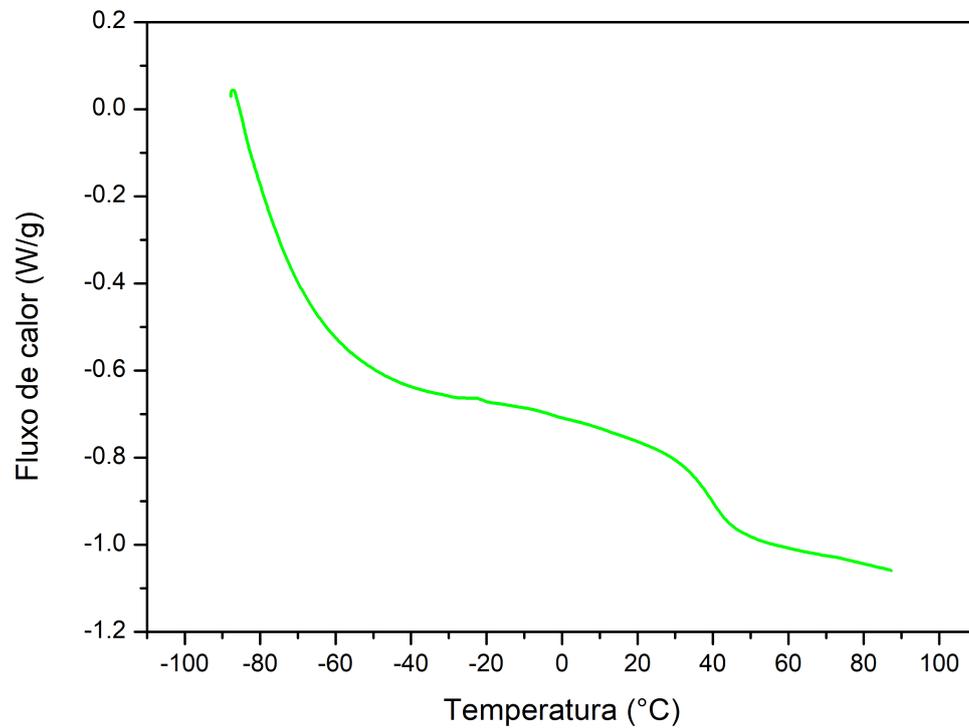


Figura D.22. Curva de segundo aquecimento da amostra P(S-co-BA)C.

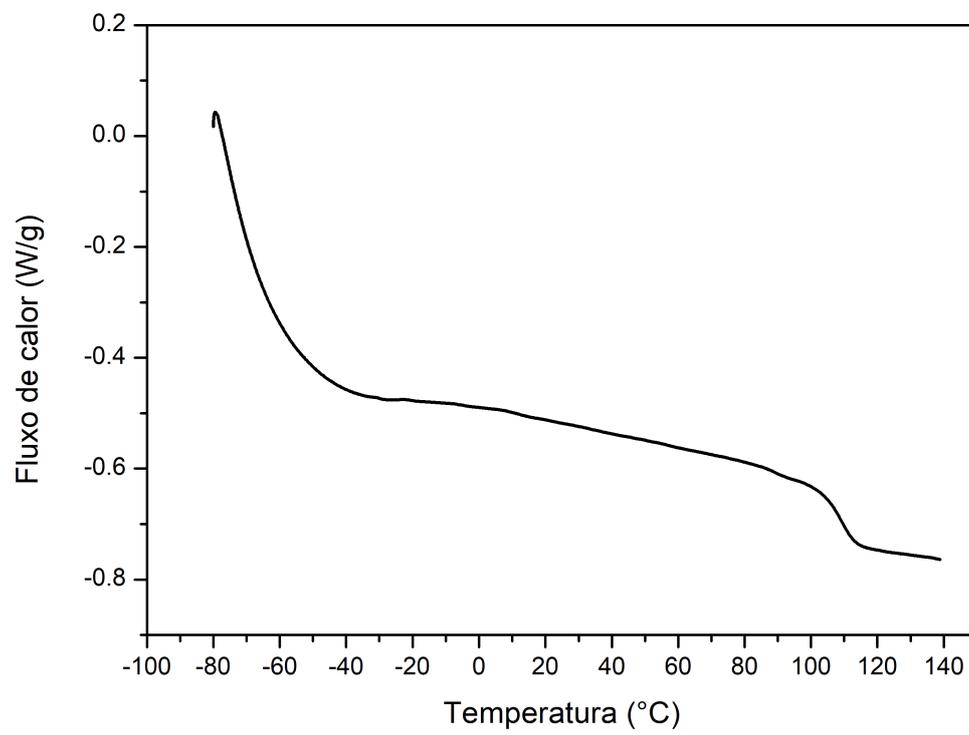


Figura D.23. Curva de segundo aquecimento da amostra PSC.

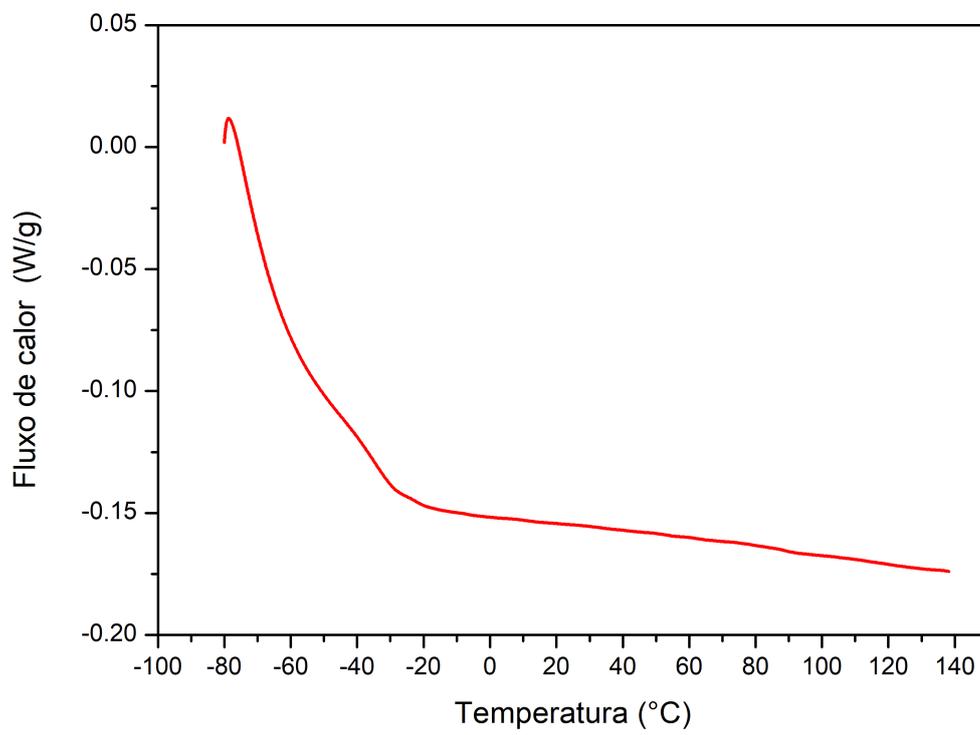


Figura D.24. Curva de segundo aquecimento da amostra PBAC.

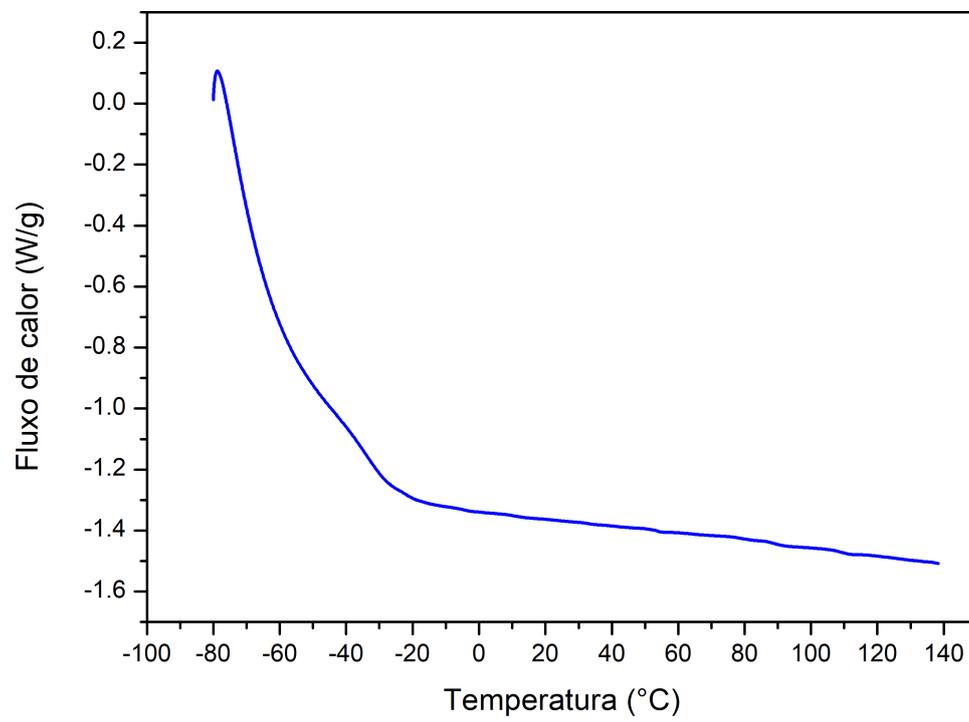


Figura D.25. Curva de segundo aquecimento da amostra PBAR.

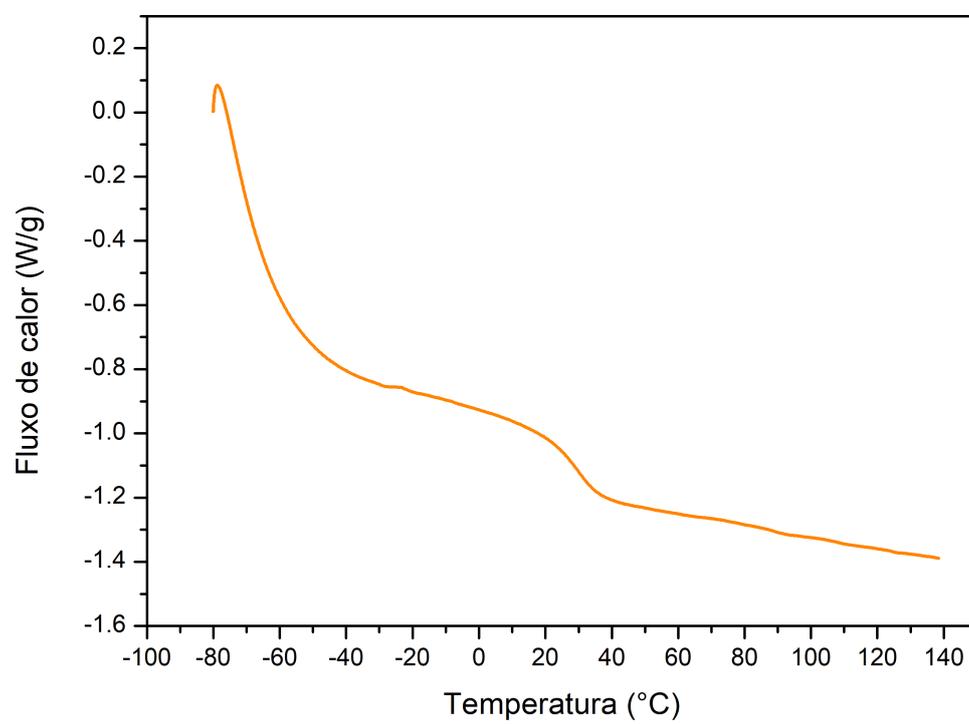


Figura D.26. Curva de segundo aquecimento da amostra P(S-co-BA)R.