

Surfactantes Reativos Não-iônicos em Polimerização em Emulsão de Látices de Acetato de Vinila - Vinil Neodecanoato: Influência nas Propriedades de Barreira à Água

Jorge M. de Oliveira, Lucia H. I. Mei
Faculdade de Engenharia Química, Unicamp

Resumo: A indústria de tintas é grande consumidora de látex obtido por polimerização em emulsão. Os surfactantes, essenciais à estabilidade do látex, exercem papel fundamental na produção e na aplicação destes polímeros. Contudo, podem também produzir efeitos adversos nas propriedades do produto, em razão de sua adsorção física às partículas de polímero. Os surfactantes não ligados podem migrar através do filme para as interfaces, formando agregados que podem aumentar a sensibilidade à água, afetando desta forma as propriedades de barreira. Um caminho promissor para minimizar este efeito dos surfactantes convencionais tem sido o uso de surfactantes polimerizáveis, ou reativos, que estão covalentemente ligados ao polímero e, desta forma, não podem ser desorvidos e migrarem durante a formação do filme. Neste trabalho foram preparados látices de acetato de vinila – vinil neodecanoato (Veova 10[®]), estabilizados com surfactantes não-iônicos convencionais e reativos, e avaliado o desempenho dos filmes obtidos a partir destes látices. Os resultados demonstraram que o uso de surfactantes não-iônicos polimerizáveis pode, sob determinadas condições, trazer ganhos para as propriedades de barreira.

Palavras-chave: Polimerização em emulsão, surfactantes polimerizáveis, absorção de água, migração de surfactante.

Nonionic Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate - Vinyl Neodecanoate Latexes: Influence on the Water Barrier Properties

Abstract: The paint industry is a huge consumer of latex from emulsion polymerization. The surfactants, essential to the stability of the latex, play a crucial role in the production and application of emulsion polymers. However, they can also have adverse effects on product properties due to their physical adsorption on the polymer particles. The unbound surfactants can migrate through the film toward the interfaces forming aggregates which increase water sensitivity of the film, thus affecting its barrier properties. A promising way to reduce the negative effects of the conventional surfactants is to use polymerizable or reactive surfactants (surfmers) that are covalently linked to the polymer, which avoids its desorption and migration during the film formation. In this work vinyl acetate – vinyl neodecanoate (Veova 10[®]) latexes, stabilized with conventional and reactive nonionic surfactant, were prepared and the performance of these films was evaluated. It was noted that latexes stabilized with nonionic polymerizable surfactants can bring, under certain conditions, better barrier properties.

Keywords: Emulsion polymerization, polymerizable surfactants, water absorption, surfactant migration.

Introdução

Os surfactantes, ou agentes tensoativos, são substâncias que alteram fundamentalmente as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os surfactantes possuem uma característica comum, possuem uma parte da molécula polar hidrofílica, e outra parte de natureza apolar ou hidrofóbica^[1]. Os surfactantes agem reduzindo a tensão superficial substancialmente, orientando sua parte hidrofílica para a fase aquosa e a sua parte hidrofóbica na direção contrária a esta fase e podem ser classificados de acordo com as cabeças hidrofílicas em aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros.

Nas formulações do látex, o surfactante possui a função principal de promover a estabilidade coloidal do sistema durante o processo de polimerização, bem como durante o armazenamento e transporte do produto final. O surfactante possui também a função fundamental de formar micelas onde ocorrerá preferencialmente a polimerização através do mecanismo de nucleação. Contudo, uma característica importante dos revestimentos, que determinam o seu uso, é a resistência à água na forma líquida ou de vapor. Visto que a água está presente na maioria das aplicações, a tarefa do formulador é utilizar componentes de maior caráter hidrofóbico que satisfaçam as condições de custo e de processo. Neste caso, uma desvantagem da polimerização em emulsão é a

necessidade de estabilização de partículas dispersas, contribuindo para a redução da energia livre proveniente das várias interfaces do sistema^[2], através do uso de surfactantes.

Existem duas formas de estabilização que contribuem para evitar a coagulação das partículas do látex. A primeira se refere a repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente do uso de surfactantes aniônicos, que conferem uma camada eletricamente carregada ao redor da superfície da partícula, causando a repelência entre as partículas através de forças eletrostáticas. A segunda forma de estabilização é conhecida como estabilização estérica, proveniente de grupos hidrofílicos localizados na superfície da partícula. Estes grupos hidrofílicos são oriundos do uso de surfactantes não-iônicos ou também de colóides protetores, sendo o seu mecanismo o resultado da atração da água ao redor da partícula, criando assim uma barreira protetora que previne a coagulação.

Os surfactantes podem ter efeitos negativos nas propriedades dos látices obtidos por polimerização em emulsão^[3]. Estes efeitos negativos têm origem no fato de que, quando não ligados ao material polimérico, podem sofrer uma dissociação da superfície da partícula do látex e causar uma desestabilização, por exemplo, em alto cisalhamento.

Os surfactantes são, na maioria dos casos, solúveis em água e possuem mobilidade no filme. Possuem a tendência de se aglomerar ou migrar, seja para a interface filme - ar ou para a interface filme - substrato^[4].

Foi demonstrado por Buckmann^[5] que as moléculas de surfactante tendem a migrar para a interface filme - ar, com sua parte hidrofóbica voltada para o ar e que os surfactantes que permanecem na superfície do filme irão criar canais hidrofílicos, que poderão causar efeitos indesejáveis, tais como o transporte de água através do filme.

Uma solução para este problema está no uso de surfactantes reativos^[6]. O uso destes surfactantes assegura que eles estarão ligados covalentemente ao polímero, de forma que sua dissociação da superfície da partícula de látex ou migração no filme formado possa ser evitada.

Existem, contudo, algumas considerações que deverão ser levadas em conta associadas ao uso de surfactantes copolimerizáveis. Os grupos reativos destes surfactantes não possuem sempre a mesma reatividade dos grupos de monômeros utilizados, que pode levar a uma incorporação deficiente ou uma homopolimerização dos surfactantes na fase aquosa^[7,8].

A sensibilidade à água do filme de látex pode ser controlada pela seleção do tipo e quantidade do surfactante utilizado. Esta sensibilidade pode ser determinada pela quantidade de água absorvida no filme após sua imersão em água^[9].

Experimental

Copolímeros de acetato de vinila e vinil neo-decanoato (VeoVa)^[10] foram preparados em reatores de laboratório de capacidade de 2 L, através da técnica de polimerização em emulsão, com pré-emulsão dos monômeros, utilizando-se uma proporção de 75% de acetato de vinila e 25% de vinil

neo-decanoato (VeoVa)^[10]. Utilizou-se em todas as sínteses um par redox de persulfato de sódio e metabissulfito de sódio como iniciador, e uma combinação de surfactantes do tipo iônico e não-iônico^[11], todos fornecidos pela Clariant, com exceção do Maxemul 5010 e 5011 fornecidos pela Uniqema. A determinação da quantidade dos diferentes tipos de surfactantes não-iônicos a ser utilizada, foi calculada com base nos ativos e na relação em massa destes ativos com a quantidade em massa de monômeros utilizada, conforme critérios adotados em diversas publicações técnicas^[12-14]. A formulação básica de polimerização está mostrada na Tabela 1.

O surfactante aniônico utilizado foi mantido constante em todas as sínteses. No caso, o Genapol LRO (lauril éter sulfato de sódio), com fórmula geral



Em relação aos surfactantes não-iônicos, variou-se para cada síntese o tipo utilizado. O detalhamento dos tipos de surfactantes utilizados está apresentado na Tabela 2.

Para a síntese do polímero foi preparada a carga do reator composta de água, surfactantes e parte dos iniciadores, sendo esta carga submetida a fluxo de nitrogênio^[15]. Em seguida, adicionou-se ao reator 5% em peso da pré-emulsão e aqueceu-se até 60 °C, onde ocorre o início da polimerização, variando-se até o máximo de 70 °C. Iniciou-se, então, em paralelo a dosagem do restante da pré-emulsão e do iniciador em um tempo de 4 horas, seguida de um tratamento de mais 1 hora a 70-75 °C. Após resfriamento a 30 °C filtrou-se em malha de 80 µm, retendo-se o coágulo formado. Em todas as sínteses o rendimento em massa obtido foi superior a 98,6%.

Os látices sintetizados foram caracterizados quanto aos teores de sólidos, pH, teor de coágulos e adicionalmente pelas seguintes técnicas:

Estabilidade eletrolítica: O procedimento consiste em se pesar aproximadamente 0,1 g da dispersão em balança analítica. Em seguida dilui-se a amostra com 100 g de água desmineralizada e inicia-se a titulação com uma solução de $AlCl_3$ 1 M até o ponto de coagulação, sendo determinado pela turvação da amostra.

Tamanho médio das partículas: Foi determinado por espalhamento dinâmico da luz (DLS) com o equipamento Mastersizer 2000 que apresenta uma faixa de medida de 20 nm a 2000 µm, equipado com lâmpada He-Ne com comprimento de onda 638,2 nm.

Absorção de água em filmes poliméricos para avaliação da hidrofiliabilidade: Os filmes foram preparados e secos por uma semana a temperatura controlada de 25 ± 2 °C e umidade relativa de 55 a 65%. Foram então cortadas amostras de 5 cm x 5 cm do filme seco, observando-se para que estas amostras não contivessem fissuras ou bolhas.

O filme foi então pesado em balança analítica e imerso em água desmineralizada contida em uma placa de Petri, sendo monitorada a quantidade de água absorvida em intervalos definidos através da pesagem e cálculo da diferença em rela-

Tabela 1. Formulação básica de polimerização.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
Reator (g)							
Água	425	425	425	425	425	425	425
Genapol O30				2,0			
Genapol O230	2,0						
Genapol O150					2,0		
Emulsogen R208 (80%)		2,5					
Emulsogen R307 (70%)			2,8				
Maxemul 5010						2,0	
Maxemul 5011							2,0
Genapol LRO (27%)	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Acetato de sódio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Pré-emulsão (g)							
Água	350	350	350	350	350	350	350
Genapol LRO (27%)	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8
Genapol O30				18,3			
Genapol O230	18,3						
Genapol O150					18,3		
Emulsogen R208 (80%)		22,9					
Emulsogen R307 (70%)			26,1				
Maxemul 5010						18,3	
Maxemul 5011							18,3
Bicarbonato de sódio	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido acrílico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Acetato de vinila	762	762	762	763	762	762	762
Veova 10	254	254	254	254	254	254	254
Iniciadores (g)							
Água	150	150	150	150	150	150	150
Persulfato de sódio	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Metabissulfito de sódio	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2

ção ao peso inicial do filme. Os resultados foram expressos em termos percentuais.

Avaliação das propriedades de transporte: Os ensaios para a determinação das propriedades de transporte do filme polimérico, mais especificamente, para a determinação da taxa de permeação do vapor de água, foram realizados utilizando-se o equipamento conhecido como copo de Payne (ASTM D 1653).

Os filmes foram preparados com uma espessura de 100 μm , sobre placa de vidro, e secos por 1 hora a uma temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$, sendo posteriormente climatizados a uma temperatura de 23 a 27 $^{\circ}\text{C}$, com umidade relativa variando entre 55 e 70%. A seguir, foram deixados em um dessecador por 24 horas na mesma temperatura.

Os filmes foram então cortados em forma de discos, com diâmetro igual ao interno do copo de Payne (380 mm) e deixados por mais 24 horas em um dessecador. Posteriormente, estes filmes foram pesados e calculou-se a espessura média com medidas de cinco regiões diferentes de cada filme, utilizando-se um medidor da marca Elcometer, modelo 456.

A seguir, montou-se o sistema, utilizando-se água destilada no interior do copo de Payne, gerando assim uma ativi-

dade igual a 1,0 ($a_w = 1,0$). Todo o conjunto foi então pesado utilizando-se uma balança com precisão de 0,01 mg. Após pesado, o sistema foi então colocado no dessecador, contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5), como agente secante.

Acompanhou-se então a variação da massa do sistema, pesando-se inicialmente o conjunto em intervalos iniciais de 15 minutos até a segunda hora e a seguir em intervalos de aproximadamente 12 horas.

De forma a avaliar a influência da orientação da interface de secagem do filme sobre os resultados de permeação, em razão do contato desta face com o vapor de água durante o teste, realizou-se ensaios dos filmes poliméricos tanto com a interface de secagem “filme-ar” como “filme-substrato” direcionadas ao vapor de água no copo de Payne.

Desta forma, para cada látex sintetizado, foram realizados ensaios em duplicata, sendo uma duplicata para a interface filme-ar (copos de Payne identificados como 1 e 2) e outra para a interface filme-substrato (copos de Payne identificados como 3 e 4).

Os dados obtidos foram representados através de um gráfico onde se tem a quantidade de massa permeada em função da raiz quadrada do tempo^[16].

Tabela 2. Fórmula química dos surfactantes não-iônicos utilizados. Resultados de sólidos e tamanho médio de partícula.

Látex	Nome Comercial do Surfactante Não-Iônico/CMC Estrutura CMC (g.L ⁻¹)	TS (%)	TMP (nm)
1	Genapol O230 (CMC = 0,0081 g.L ⁻¹) C ₁₆₋₁₈ H ₃₃₋₃₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n = 23	51,6	161
2	Emulsogen R208 (CMC > 10 g.L ⁻¹) CH ₂ =CH-O-C ₄ H ₈ -(OCH ₂ CHCH ₃) ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n = 20	51,2	180
3	Emulsogen R307 (CMC > 10 g.L ⁻¹) CH ₂ =CH-O-C ₄ H ₈ -(OCH ₂ CHCH ₃) ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n = 30	51,2	172
4	Genapol O30 (CMC = 0,39 g.L ⁻¹) C ₁₆₋₁₈ H ₃₃₋₃₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n = 3	50,7	179
5	Genapol O150 (CMC = 0,013 g.L ⁻¹) C ₁₆₋₁₈ H ₃₃₋₃₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n = 15	51,3	169
6	Maxemul 5010 (CMC = 0,21 g.L ⁻¹) C ₁₂ H ₂₃ -HC = CH-(OCH ₂ CH ₂) _n -CH ₃ n = 25	51,5	180
7	Maxemul 5011 (CMC = 0,30 g.L ⁻¹) C ₁₂ H ₂₃ -HC = CH-(OCH ₂ CH ₂) _n -CH ₃ n = 34	51,8	176

TS = teor de sólidos; TMP = tamanho médio das partículas; e CMC = Concentração micelar crítica.

Microscopia de força atômica (MFA): A técnica de microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada com a finalidade de avaliar possíveis interferências da utilização de diferentes tipos de surfactantes não-iônicos na morfologia de formação dos filmes.

A técnica de análise utilizada consistiu em suportar o filme polimérico em um porta-amostra, com o auxílio de uma fita dupla face. O equipamento AFM modelo SPM-9600 da Shimadzu foi operado no modo dinâmico (contato intermitente), usando uma ponta de Si com frequência de ressonância de 210-230 kHz.

Resultados e Discussão

Os resultados das análises das dispersões obtidas de acetato de vinila - vinil neodecanoato (Veova®), bem como a fórmula química dos surfactantes não-iônicos convencionais e reativos utilizados, estão apresentados na Tabela 2. As dispersões apresentaram ainda pH final de 4,6 ± 0,2 e um teor de coágulos de 0,07 ± 0,04%, retidos em tela de 80 µm, evidenciando uma padronização nos látices obtidos. Estes valores foram dentro do esperado para este tipo de dispersão.

Com relação aos resultados de estabilidade eletrolítica dos látices, avaliados com a titulação em duplicata de AlCl₃ 1 M, observou-se que os látices 2, 3 e 4 foram os que apresentaram menor resistência a eletrólitos, obtendo-se respectivamente o ponto de turvação com a adição de 31,8, 25,6, e 3,7 mL de

AlCl₃ 1 M. Todos os demais não apresentaram turvação até o limite de 150 mL de AlCl₃ 1 M, ponto onde foi finalizado o teste.

Em uma dispersão estável, a colisão entre as partículas não leva a uma aglomeração em razão de haver um domínio das forças de repulsão entre as mesmas, existindo dois fatores para a estabilização das partículas na dispersão; um de natureza estérica, exercido por moléculas absorvidas na superfície da partícula; outro de repulsão eletrostática que ocorre devido a dupla camada elétrica^[17,18].

Quando usamos os surfactantes não-iônicos, estes são adsorvidos na superfície da partícula e evitam a aproximação de outras partículas em razão da repulsão estérica^[19], e não da repulsão eletrostática, justificando o fato de os látices 2 e 3, sintetizados como o Emulsogen R208 e Emulsogen R307 não estarem exercendo este impedimento espacial, sugerindo que não houve uma reação com a cadeia do polímero, mas preferencialmente uma polimerização inicial do surfactante na fase aquosa.

No caso do látex 4, estabilizado com Genapol O30, onde há somente 3 moles de óxido de etileno na estrutura do surfactante, pode-se atribuir a baixa resistência aos eletrólitos em virtude da baixa etoxilação, visto que uma menor cadeia etoxilada não exerceria efetivamente uma barreira estérica, evitando a aproximação entre partículas^[20]. Já no látex 5, onde se utilizou Genapol O150 com 15 moles de óxido de etileno, há uma melhora significativa na estabilidade eletrolítica.

Para os casos do látex 6 e 7, estabilizados com Maxemul 5010 e Maxemul 5011 respectivamente, observa-se uma estabilidade eletrolítica, equivalente aos látices estabilizados com surfactantes convencionais de alto grau de etoxilação. Este resultado sugere que em ambos os casos, estes surfactantes reativos estejam preferencialmente ligados a superfície da partícula e não ocluídos no interior da mesma^[21], funcionando desta forma como um estabilizante estérico.

Com os resultados obtidos nos ensaios de absorção de água dos filmes poliméricos produzidos, fica evidente a superioridade dos filmes de látices como barreira de água, para aqueles sintetizados com os surfactantes Maxemul 5010 e 5011. Observa-se ainda que a baixa etoxilação dos surfactantes convencionais Genapol O30 com 3 moles de OE e Genapol O150 com 15 moles de OE, quando comparados com os 23 moles de OE presentes na estrutura do Genapol O230, também contribui para uma menor hidrofiliabilidade do filme, como mostra a Figura 1. A menor absorção de água do látex sintetizado com Genapol O150 quando comparado com o látex obtido com Genapol O30, pode ser atribuída ao efeito do menor tamanho de partícula, ocasionando uma melhor compactação durante a fase de inicial de formação do filme^[22].

Os resultados obtidos com o Emulsogen R208 e Emulsogen R307 corroboram com os resultados obtidos nos testes de estabilidade eletrolítica, ou seja, o alto valor da CMC atribuído a estes dois surfactantes sugere que eles tenham preferencialmente polimerizado na fase aquosa^[23] e não estejam ligados a cadeia polimérica. Desta forma, durante a fase de coalescência do filme pode ter havido uma migração para a superfície do filme criando assim canais hidrofílicos^[24] que possibilitam a maior absorção de água.

Para as caracterizações sobre propriedades de transporte, foram realizados ensaios em duplicata para cada látex sintetizado, sendo uma duplicata para a interface filme-ar (copos 1 e 2) e outra para a interface filme-substrato

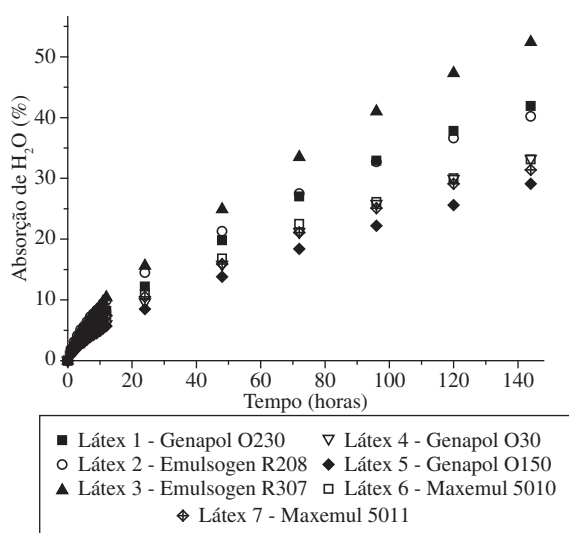


Figura 1. Absorção de água em filmes poliméricos obtidos com diferentes tipos de surfactantes não-iônicos.

(copos 3 e 4). O comportamento típico das curvas de fluxo através do filme polimérico está representado para o látex 1, conforme mostrado na Figura 2.

De modo a verificar a medida de correlação entre as variáveis, utilizou-se o método de análise de regressão e cálculo do coeficiente de correlação R^2 para tratamento estatístico dos dados obtidos. Assim, foi possível obter o melhor ajuste linear e a equação da reta na forma " $y = ax + b$ ", onde " a " representa o coeficiente angular, que neste caso significa a variação de massa em função do tempo.

Foi observada então a existência de três inflexões distintas sugerindo a ocorrência de três estágios ou comportamentos de fluxo. O primeiro estágio é representado pelos primeiros 60 minutos de ensaio e corresponde a uma fase de indução, onde as moléculas do penetrante atravessam o filme através dos espaços dinâmicos livres, considerados como vazios no interior da matriz polimérica, e onde as moléculas do penetrante se aloca^[25] (Figura 3a). Inicia-se então o segundo estágio, que se prolonga até 8 horas de ensaio, caracterizado por uma fase de equilíbrio entre a taxa de sorção e dessorção (Figura 3b). Passa-se então para o último estágio, que possui uma característica de aumento considerável no coeficiente angular da reta ajustada. Pode-se perceber nesta fase que há uma deformação do filme polimérico, cujo inchamento ocorre devido a uma expansão elástica do material. Neste caso nota-se um aumento brusco do coeficiente angular (Figura 3c).

Para efeito de visualização da variação do coeficiente angular entre o estágio de equilíbrio e o terceiro e último estágio, foram incluídos, nas Figuras 3b e 3c, a equação da reta e o valor de R^2 para os valores obtidos com o ensaio (copo 1) na interface filme-ar. Os resultados para os demais copos apresentaram comportamento semelhante.

Para efeito de análise foi considerada a região de equilíbrio que representa, na realidade, a taxa de permeação. Foram obtidas a equação da reta através da regressão linear, o respectivo valor de R^2 e o coeficiente angular de cada ensaio, para as interfaces filme-ar e filme-substrato. Como forma de

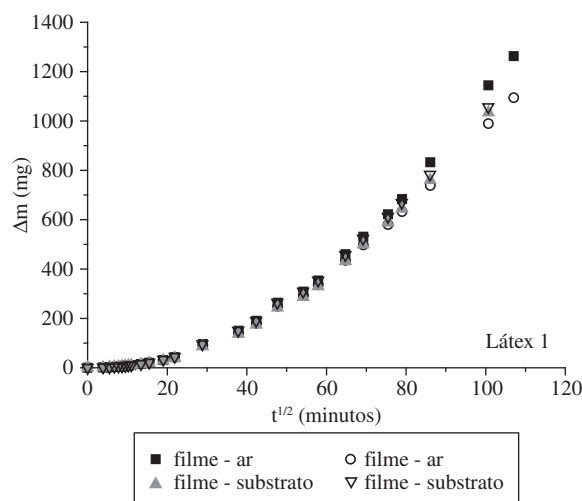


Figura 2. Perfil do fluxo de transporte de massa de H_2O para o látex 1 em função do tempo.

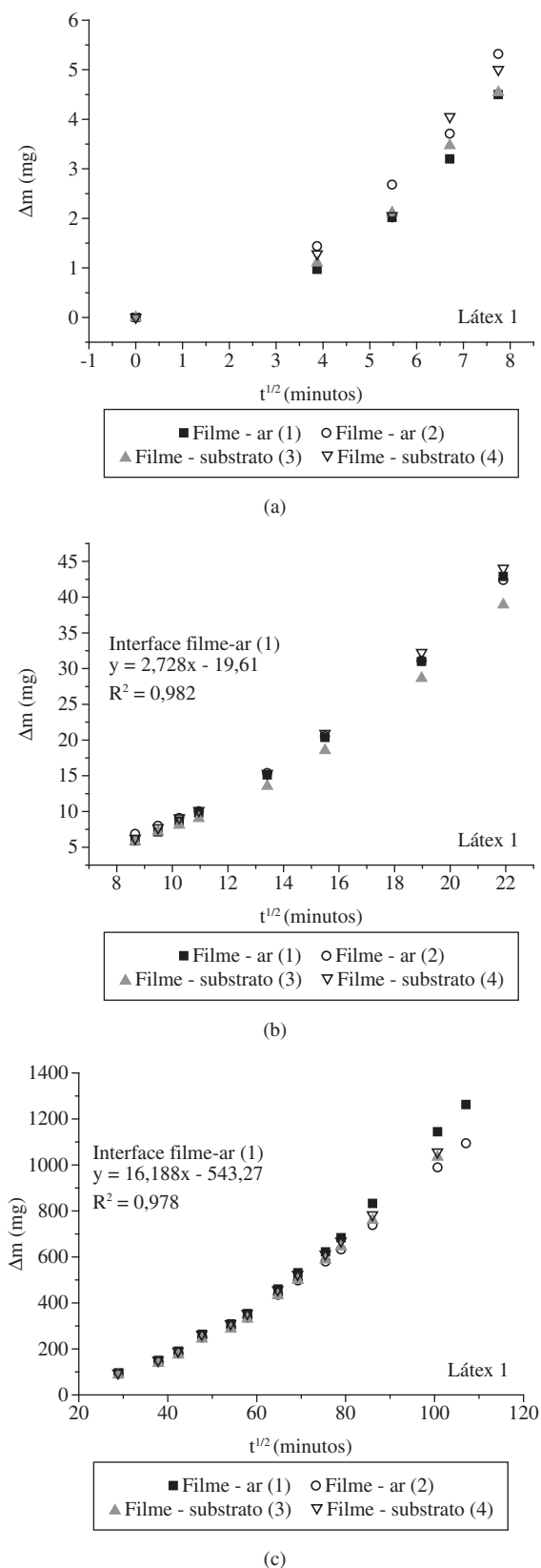


Figura 3. Fluxo de transporte de massa de H₂O em função do tempo para o látex 1. a) nos primeiros 60 minutos de ensaio (primeiro estágio - indução); b) no intervalo de tempo de ensaio entre 60 e 480 minutos (segundo estágio); e c) no intervalo de tempo de ensaio entre 480 minutos e término da análise (terceiro estágio).

padronizar estes valores, dividiu-se esta taxa de permeação pela espessura média do filme, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.

Os valores ajustados da taxa de permeação ($\Delta m/\Delta t$) pela espessura estão apresentados de forma gráfica conforme a Figura 4.

Os resultados obtidos sugerem que a permeabilidade sofre uma influência da orientação do filme, em relação à água contida no copo de Payne, e que a migração do surfactante é preferencialmente direcionada para a interface filme-ar, visto que, quando esta interface está direcionada para a água no ensaio de permeação, os valores da taxa de permeação tendem a ser maiores que os obtidos para a interface filme-substrato. Resultados semelhantes, mostrando a dependência da orientação do filme em ensaios de permeação, também foram obtidos por Aramendia et al.^[26], em estudos sobre a sensibilidade à água de filmes acrílicos.

O efeito de orientação do filme deveria ser mais evidente para os surfactantes convencionais, já que não estariam ligados à cadeia do polímero, porém os resultados obtidos com os experimentos realizados não evidenciaram completamente esta tendência. No caso dos látices sintetizados com os surfactantes reativos Maxemul 5010 e 5011, pôde-se observar uma tendência de redução da taxa de permeabilidade em comparação com os convencionais de alta etoxilação, como o Genapol O230.

Os resultados para os látices 1, 4 e 5, sintetizados respectivamente com Genapol O230, Genapol O30 e Genapol O150, sugerem também que os látices que utilizam surfactantes com baixo grau de etoxilação apresentam menor permeabilidade.

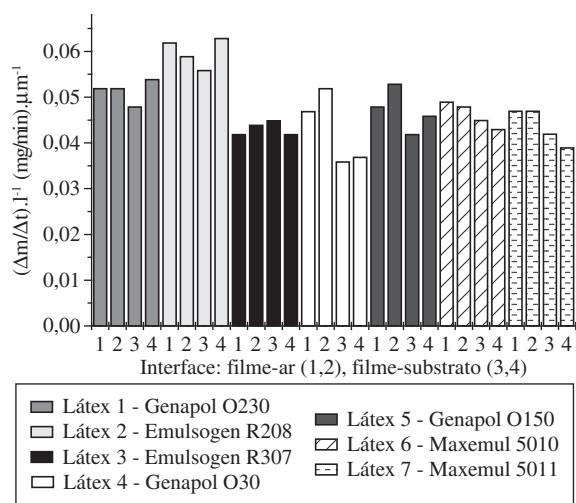
Em relação aos resultados obtidos com a técnica de microscopia de força atômica (Figura 5), a análise do filme produzido pelo látex 1 mostrou que as partículas não perderam a identidade após o tempo de secagem, apresentando ainda contornos visíveis na superfície. Estas fronteiras entre as partículas podem ser vistas em toda a extensão do filme. Pôde-se observar também um filme bastante plano, mostrando um desnível máximo de 29 nm, o que sugere que na vizinhança das partículas pode estar ocorrendo regiões de menor plasticidade ou menor presença de materiais de baixo peso molecular, facilitando desta forma uma melhor acomodação das partículas durante o processo de formação do filme, quando comparamos com as imagens obtidas a partir do látex 2.

Como o processo de formação de filme ocorre com a redução do volume intersticial, que na realidade são os canais por onde a água é transferida para a superfície do filme para evaporação^[27], pode-se sugerir, que estas regiões de plasticidade ao redor das partículas são, na realidade, regiões de hidrofobicidade.

Como a água continua em seu processo de evaporação durante a formação do filme, as forças capilares resultantes e as tensões na superfície da partícula agem de forma a minimizar a área superficial e, assim, eliminar este espaço intersticial inicialmente ocupado pela água e melhor nivelar a superfície do filme^[28].

Tabela 3. Valores encontrados para as massas, espessuras médias, regressão linear e taxa de permeação da H₂O em função do tempo dos filmes poliméricos obtidos com diferentes tipos de surfactantes não-iônicos.

Látex	Interface filme	Massa (mg)	Espessura (I)	Desvio σ	Regressão linear	R ²	$\Delta m/\Delta t$	$\frac{\Delta m/\Delta t}{I}$
1	ar	67,27	52,1	$\pm 1,4$	$y = 2,728x - 19,61$	0,982	2,728	0,052
	ar	67,06	51,1	$\pm 1,1$	$y = 2,643x - 18,13$	0,980	2,643	0,052
	vidro	67,44	51,4	$\pm 1,0$	$y = 2,455x - 17,27$	0,979	2,455	0,048
	vidro	67,87	51,7	$\pm 0,8$	$y = 2,794x - 19,92$	0,981	2,794	0,054
2	ar	67,02	50,9	$\pm 1,1$	$y = 3,160x - 21,55$	0,985	3,160	0,062
	ar	66,62	50,7	$\pm 1,3$	$y = 3,003x - 20,72$	0,984	3,003	0,059
	vidro	66,86	50,5	$\pm 0,8$	$y = 2,806x - 18,58$	0,988	2,806	0,056
	vidro	65,35	51,2	$\pm 0,8$	$y = 3,249x - 21,97$	0,988	3,249	0,063
3	ar	73,29	59,3	$\pm 1,9$	$y = 2,485x - 17,62$	0,982	2,485	0,042
	ar	73,61	58,0	$\pm 1,5$	$y = 2,571x - 18,23$	0,981	2,571	0,044
	vidro	73,45	59,9	$\pm 1,4$	$y = 2,666x - 18,86$	0,985	2,666	0,045
	vidro	74,68	60,2	$\pm 1,1$	$y = 2,515x - 16,82$	0,986	2,515	0,042
4	ar	77,20	60,2	$\pm 1,5$	$y = 2,810x - 20,09$	0,984	2,810	0,047
	ar	80,09	61,5	$\pm 1,2$	$y = 3,178x - 22,91$	0,988	3,178	0,052
	vidro	80,73	64,0	$\pm 1,7$	$y = 2,306x - 15,94$	0,988	2,306	0,036
	vidro	80,70	63,4	$\pm 1,1$	$y = 2,325x - 15,83$	0,989	2,325	0,037
5	ar	69,58	54,3	$\pm 1,2$	$y = 2,609x - 17,93$	0,987	2,609	0,048
	ar	69,11	54,3	$\pm 1,0$	$y = 2,855x - 19,52$	0,986	2,855	0,053
	vidro	69,05	53,5	$\pm 1,1$	$y = 2,265x - 14,72$	0,986	2,265	0,042
	vidro	68,21	54,3	$\pm 0,6$	$y = 2,491x - 16,37$	0,989	2,491	0,046
6	ar	73,27	56,8	$\pm 0,3$	$y = 2,767x - 19,00$	0,987	2,767	0,049
	ar	72,89	54,6	$\pm 1,0$	$y = 2,643x - 17,79$	0,990	2,643	0,048
	vidro	72,03	55,5	$\pm 0,8$	$y = 2,475x - 16,53$	0,982	2,475	0,045
	vidro	72,45	55,9	$\pm 0,8$	$y = 2,381x - 14,58$	0,995	2,381	0,043
7	ar	68,52	54,6	$\pm 0,4$	$y = 2,590x - 17,77$	0,990	2,590	0,047
	ar	69,07	54,4	$\pm 1,2$	$y = 2,571x - 16,91$	0,990	2,571	0,047
	vidro	72,10	56,7	$\pm 0,8$	$y = 2,405x - 15,98$	0,990	2,405	0,042
	vidro	76,23	57,3	$\pm 1,1$	$y = 2,224x - 14,75$	0,993	2,224	0,039


Figura 4. Taxa de permeação de H₂O para os filmes de látices obtidos com variação de surfactantes não-iônicos.

No caso da análise do filme obtido com o látex 2, foi observada uma menor nitidez no contorno das partículas e também uma topografia formada por elevações e vales, com

desníveis de até 147 nm. Estes resultados sugerem que na vizinhança das partículas pode estar ocorrendo regiões de maior plasticidade devido, possivelmente à presença de oligômeros de baixa Tg, dificultando deste modo o processo de compactação de partículas e colaborando para a formação de um filme menos uniforme. Efeito semelhante também foi descrito por Cannon et al.^[29], em estudos sobre a comparação do efeito de estabilizantes reativos e não reativos no mecanismo de formação de filme em copolímeros de metil metacrilato e acrilato de butila.

Em relação a micrografia realizada com o filme do látex 6, sintetizado com Maxemul 5010, foi observado um comportamento similar ao obtido com a análise do filme 1, sintetizado com Genapol O230, ou seja, um filme onde as partículas não perderam a identidade após o tempo de secagem, podendo-se ainda observar os contornos das partículas em toda a extensão do filme. Observa-se também um filme plano com um desnível máximo de 12,65 nm, sugerindo, também neste caso, a ausência de materiais de baixo peso molecular e, portanto, uma melhor acomodação das partículas durante o processo de formação do filme.

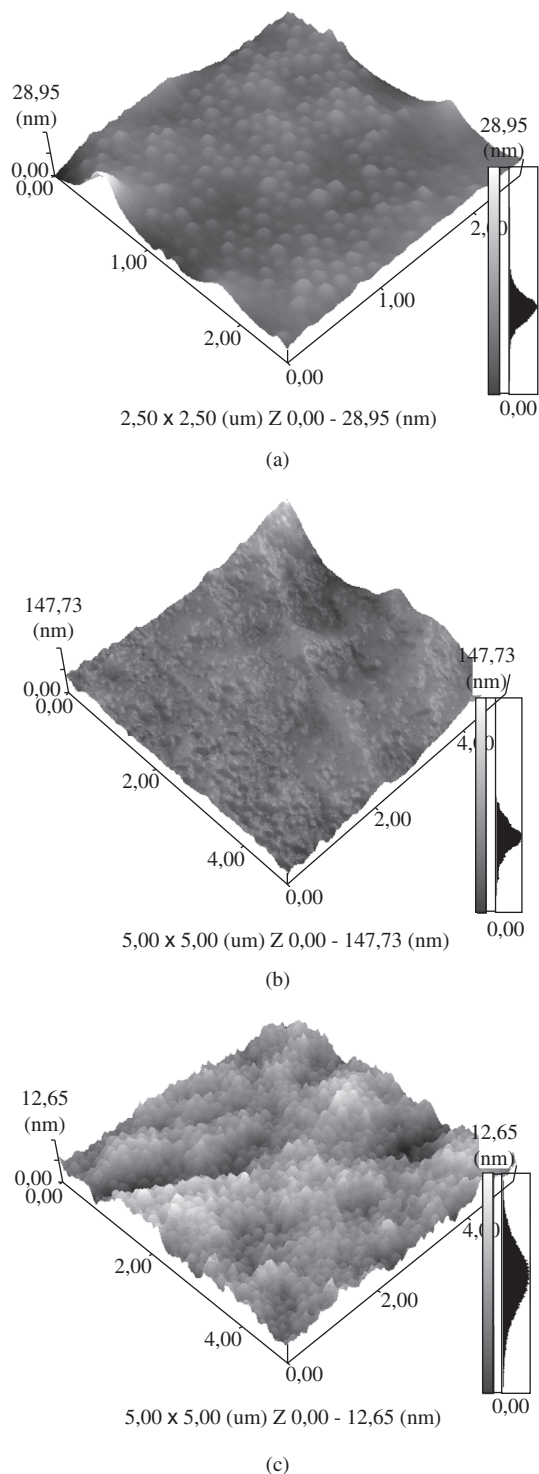


Figura 5. Micrografias para os filmes de látex. a) 1, sintetizado com Genapol O230; b) 2, sintetizado com Emulsogen R208; e c) 6, sintetizado com Maxemul 5010.

Estes resultados reforçam o conceito que a CMC do surfactante reativo deve ser baixa, de modo a evitar a polimerização em fase aquosa, reduzindo deste modo a probabilidade de formação de oligômeros que, não estando ligados à cadeia polimérica, migrariam para a superfície da partícula formando regiões de maior plasticidade.

Conclusão

As sínteses realizadas com os diferentes tipos de surfactantes não-iônicos resultaram em látices com boa conversão e reduzida formação de coágulos, porém com diferentes comportamentos em relação à estabilidade eletrolítica. Uma melhoria nesta propriedade foi obtida com o uso de surfactantes reativos de baixa CMC, evitando deste modo a formação de oligômeros em fase aquosa e favorecendo a reação com a cadeia polimérica. Já para os não-iônicos convencionais, os melhores resultados foram obtidos com surfactantes de maior grau de etoxilação. A influência da CMC também pode ser observada nos ensaios de absorção de água, onde os melhores resultados foram obtidos com os surfactantes reativos Maxemul e os convencionais Genapol de baixa etoxilação.

Os ensaios de permeabilidade ao vapor de água indicaram uma heterogeneidade do filme, quanto a distribuição dos surfactantes, sugerindo um efeito de orientação em sua migração para as interfaces, com predominância para a interface filme-ar. Para os látices sintetizados com os reativos Maxemul 5010 (25 OE) e 5011 (34OE), foi observada uma redução da taxa de permeabilidade quando comparados com os convencionais de alta etoxilação como o Genapol O230 (23 OE), que poderia estar correlacionada a menor formação de defeitos no filme polimérico em razão de uma baixa tendência de migração para as interfaces.

As imagens obtidas por micrografias de força atômica corroboram com os demais dados obtidos, indicando que a CMC do surfactante reativo deve ser baixa, de modo a evitar a formação de oligômeros em fase aquosa e posterior migração destes para a superfície da partícula, durante a fase de coalescência, formando regiões de maior plasticidade.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Nelson Duran, Coordenador do grupo de biotecnologia da Universidade de Mogi das Cruzes, pelo uso do equipamento de MFA, modelo SPM-9600 da Shimadzu.

À Clariant pelo apoio concedido para a realização do presente trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Borsato, D.; Moreira, I. & Galão, O. F. - *“Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico”*, 2ª edição revisada, Editora da Universidade Estadual de Londrina, (2004).
2. Gilbert, R. G. - *“Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach”*, Academic Press, (1995).
3. Jönsson, B. & Lindman, B. - *“Surfactants and Polymers in Aqueous Solution”*, Wiley Interscience Publication, (2001).
4. Buckmann, A. J. P.; Nabuurs, T. & Overbeek, G. C. - *Paints and Coatings Industry*, **18**, p.96 (2002).

5. Buckmann, A. J. P.; Nabuurs, T. & Overbeek, G. C. - European Coatings Journal, **6**, p.53 (2001).
6. Guyot, A. - Adv. Colloid Interface Sci., **108-109**, p.3 (2004).
7. Roy, S.; Favresse, P.; Laschewsky, A.; De la Cal, J. C. & Asua, J. M. - Macromolecules, **32** p. 5967, (1999).
8. Schoonbrood, H. A. S. & Asua, J. M. - Macromolecules, **30**, p. 6034 (1997).
9. McNamee, W. & Grade, J. - “*Non-Migratory Surfactants in Emulsion Polymerization*”, 9º Congresso Internacional de Tintas, ABRAFATI, São Paulo, (2005).
10. Bruyn, H.; Miller, M. C.; Basset, D. R. & Gilbert, R. G. - Macromolecules, **35**, p.8371 (2002).
11. Colombié, D.; Sudol, E. D. & El-Aasser M. - “*Role of Mixed An-/Nonionic Systems of Surfactants in Emulsion Polymerization*”, in: RC User Forum, Marco Island, USA (1998).
12. Arz, C. - Macromol. Symp, **187**, p.199 (2002).
13. Butler, L. N.; Fellows, C. M. & Gilbert, R. G. - Progress in Organic Coatings, **53**, p.112 (2005).
14. Chu, H. H. & Piirma, I. - Polymer Bulletin, **21**, p.301 (1989).
15. Arbina, L. L.; Gugliotta, L. M.; Barandiaran, M. J. & Asua, J. M. - Polymer, **39**, p.4047 (1998).
16. Rogers, C. E. - “*Physics and Chemistry of the Organic Solid State*”, New York, Interscience Publisher, **2**, (1965).
17. Ito, F.; Makino, K.; Ohshima, H.; Terada, H. & Omi S. - Physicochem. Eng. Aspects, **233**, p.171 (2004).
18. Tadros, T. - “*Colloids and Interface Science Series, Vol.1, Colloid Stability: The Role of Surface Forces, Part I*”, Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007).
19. Lazaridis, N.; Alexopoulos, A. H.; Chatzi, E. G. & Kiparissides, C. - Chem. Sci. Eng., **54**, p.3251 (1999).
20. Rosen, M. J. - “*Surfactants and Interfacial Phenomena*”, Wiley, New York (1989).
21. Amalvy, J. L.; Unzué, M. J.; Schoonbrood, H. A. S. & Asua, J. M. - J. Polym. Sci.: Part A, **40**, p.2994 (2002).
22. Visschers, M.; Laven, J. & van der Linde, R. - Progress in Org. Coating, **31**, p. 311 (1997).
23. De la Cal, J. C. & Asua, J. M. - J. Polym. Sci.: Part A, **39**, p.585 (2001).
24. Aramendia, E.; Mallégo, J.; Jeynes, C.; Barandiaran, M. J.; Keddie, J. L. & Asua, J. M. - Langmuir, **19**, p.3212 (2003).
25. Murakami, M. M. - “*Correlação entre morfologia, história de processamento, propriedades físico-químicas e de transporte em filmes de policarbonato*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (1995).
26. Aramendia, E.; Barandiaran, M. J.; Grade, J.; Blease, T. & Asua, J. M. - Langmuir, **21**, p.1428 (2005).
27. Lin, F. & Meier, D. J. - Langmuir, **11**, p.2726 (1995).
28. Lin, F. & Meier, D. J. - Langmuir, **12**, p.2274 (1996).
29. Cannon, L. A. & Pethrick, R. A. - Polym., **43**, p.6421 (2002).

Enviado: 09/05/08

Reenviado: 29/08/08

Aceito: 03/09/08