

Obtenção e Caracterização de Látex Copoliméricos

André Luiz Herzog Cardoso, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck

Resumo: Copolimerização em emulsão permite obter produtos bastante diferenciados, com as mesmas matérias primas. A caracterização deste produtos requer métodos sensíveis e de alta resolução. Látex estireno-acrílicos foram preparados por adição simultânea ou sequencial dos monômeros, estireno e metacrilato de butila. Sua caracterização foi feita por microscopia eletrônica de transmissão e por centrifugação em gradientes de densidade, associada à densitometria de espalhamento de luz. Estas técnicas revelaram que as partículas obtidas têm uma morfologia de "core-and-shell", e que os látex preparados por adição sequencial dos monômeros contêm quantidades importantes de partículas homopoliméricas de poliestireno, mas poucas partículas muito ricas em acrílico.

Palavras-Chave: Látex copolimérico, caracterização. Látex estireno-acrílico, core-and-shell. Centrifugação em gradiente de densidade, uso em caracterização de látex. Centrifugação em gradiente de densidade acoplada a espalhamento de luz.

INTRODUÇÃO

Látex poliméricos preparados por polimerização em emulsão constituem-se em sistemas de grande aplicação industrial e tecnológica [1-3]. São amplamente utilizados na produção de filmes plásticos, materiais elásticos, couro artificial, têxteis impermeáveis, tintas, adesivos, recobrimento de papel, pneus, e mais recentemente em aplicações biomédicas e biotecnológicas [4]. São também muito estudados como sistemas modelo em físico-química de colóides [4-6].

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

Látex são classificados de acordo com sua origem em naturais, sintéticos e artificiais. Látex naturais são aqueles produzidos por processos metabólicos em células de certas espécies de plantas [7-9]. Os látex sintéticos são produzidos por polimerização em emulsão de compostos insaturados polimerizáveis, em meio aquoso. Quando pro-

duzidos pela dispersão de um polímero em um líquido os látex são chamados de artificiais. O processo de obtenção de látex artificiais apresenta sérios problemas de natureza operacional e requer elevados gastos de energia. Isto torna a polimerização em emulsão a principal técnica para a produção de látex em escala industrial.

A polimerização em emulsão é uma técnica reacional utilizada para produzir polímeros coloidais a partir de monômeros insaturados via reações iniciadas por radical livre. O sistema inicial é composto de gotas de monômero dispersas na solução aquosa de um detergente, monômero solubilizado nas micelas do tensoativo, e monômero dissolvido na fase aquosa [10].

O principal locus de polimerização é o interior das micelas contendo monômero solubilizado. A reação tem início quando um radical livre é gerado por decomposição do iniciador na fase aquosa e difunde para a micela levando à ativação de uma molécula de monômero. O crescimento da cadeia ocorre às expensas do monômero contido na micela e do que migra para esta a partir da fase aquosa.

A terminação ocorre, como no caso homogêneo, por interação de uma cadeia em crescimento com um outro radical livre presente no interior da partícula. As massas mo-

André Luiz Herzog Cardoso, Atilio Cardoso e Fernando Galembeck - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - Caixa Postal 6154, CEP 13081 - Campinas - SP

lares médias dos polímeros obtidos por polimerização em emulsão são mais elevadas do que as daqueles obtidos por polimerização radicalar homogênea. Isto ocorre porque a frequência de terminações bimoleculares em um meio homogêneo é bastante superior.

O modelo de polimerização em emulsão, sucintamente descrito acima, somente tem validade para sistemas que apresentam um único tipo de monômero, de baixa solubilidade em água e iniciador solúvel na fase aquosa [10].

A técnica de polimerização em emulsão foi desenvolvida pela Goodyear Tire and Rubber Co. [11] no final da década de vinte. Entretanto, somente com o início do grande programa de produção de borrachas sintéticas promovido pelo governo dos Estados Unidos durante a segunda guerra mundial é que se acumulou um grande número de informações sobre tal processo, especialmente em literatura de natureza técnica.

Em 1947, Harkins [12] publicou um trabalho no qual propunha, pela primeira vez, um modelo qualitativo para o mecanismo das polimerizações em emulsão. Em 1948, Smith e Ewart [13], baseados na análise de dados de cinética, forneceram a comprovação experimental para o modelo proposto por Harkins.

LÁTEX COPOLIMÉRICOS

Em sistemas em que estão presentes dois ou mais monômeros, de diferentes solubilidades, o número de variáveis e fatores atuantes torna extremamente complexa uma descrição mecanística completa do processo, e os látex copoliméricos assim obtidos são, na sua grande maioria, heterogêneos.

Copolímeros apresentam uma vantagem adicional com relação a homopolímeros que é a capacidade de combinar as propriedades de dois ou mais diferentes monômeros. As propriedades dos polímeros assim obtidos podem ser a soma, a média, ou podem exceder, sinergicamente, as propriedades dos homopolímeros.

A síntese de látex copoliméricos permite ainda introduzir um outro fator de otimização do conjunto de propriedades do polímero que é a especificidade morfológica das partículas. Partículas copoliméricas de formas pré-determinadas produzem polímeros com distribuição de domínios diferenciadas. Desse modo, é possível obter copolímeros de mesma composição monomérica mas de diferentes propriedades físicas.

É importante ressaltar que as morfologias particulares obtidas em tais sistemas multicomponentes, que podem variar desde core-shell [14] até redes interpenetrantes (IPN) [15], são responsáveis por propriedades físicas únicas que não podem ser alcançadas pela mistura física dos homopolímeros, nem pela copolimerização dos monômeros correspondentes nas mesmas proporções.

O controle da morfologia das partículas é essencial para o controle das propriedades físicas e de uso do látex.

Alguns dos fatores responsáveis pela diversidade morfológica das partículas de látex foram investigados por vá-

rios autores na década passada. Dentre esses trabalhos merecem especial destaque aqueles realizados por Berg et al. [16], Dimonie et al. [17], Cho e Lee [18], Lee e Rudin [19], e Okubo et al. [20].

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

O aspecto termodinâmico determina a morfologia de equilíbrio baseado no princípio de minimização da energia livre do sistema multifásico. Todos os fatores que exercem influência sobre a energia das interfaces polímero/água e polímero/polímero são determinantes para o atingimento de uma morfologia de equilíbrio. Já os fatores cinéticos determinam a facilidade com que uma determinada morfologia termodinamicamente favorecida pode ser obtida.

Berg [16] demonstrou a importância da tensão interfacial para a predição da morfologia do sistema decano/poli (metil metacrilato)/água, utilizando uma grande variedade de surfactantes para modificar as tensões interfaciais. O fator termodinâmico prevalece neste sistema devido à alta mobilidade na fase formada pelo decano.

Okubo [20] identificou como fatores cinéticos: a viscosidade de locus de polimerização, a massa molar dos polímeros formados, e o modo de adição dos monômeros em polimerizações em estágios.

Neste trabalho descrevemos a preparação de três látex estireno-acrílicos, de composição semelhante, mas obtidos segundo diferentes procedimentos. Estes látex foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e centrifugação em gradiente de densidade.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção dos látex

Foram obtidos látex por polimerização em emulsão de estireno e de metacrilato de butila, utilizando-se os rea-

TABELA I - REAGENTES E RESPECTIVAS QUANTIDADES UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DOS LÁTEX

Reagentes	Massa (g)
Sistema surfactante	
Água bidestilada	165,00
Renex 300	2,40
Dodecil sulfato de sódio	1,00
Monômeros	
Ácido Acrílico	5,12
Estireno	41,70
Metacrilato de butila	56,90
Iniciador	
Persulfato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,45
Água bidestilada	40,00
Outros	
Hidróxido de sódio	0,40

Renex 300 = nonilfenol etoxilado com 30 unidades de etileno glicol

gentes enumerados na Tabela I. Foram feitos três tipos de preparação, que diferem pela forma de adição dos monômeros: i) adição simultânea dos dois monômeros; ii) adição de estireno, seguida de adição de metacrilato; iii) adição de metacrilato, seguida de adição de estireno.

Os ensaios de polimerização foram realizados em um vaso de polimerização de 500 ml, equipado com condensador, termômetro, agitador, tomada de gás e mantido em um banho termostaticado. As etapas principais da síntese do látex formado por adição simultânea dos monômeros [aqui representado por P(SBMA)], e do látex formado por adição sequencial, de estireno seguido de metacrilato (PS/PBMA) podem ser vistas nas Figuras 1 e 2. O látex formado pela adição de metacrilato seguido de estireno (PBMA/PS), foi obtido por procedimento análogo ao descrito na Figura 2, invertendo-se apenas a ordem de adição desses monômeros.

Caracterização

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

Microscopia eletrônica: as amostras foram preparadas depositando gotas de dispersão diluída de látex (1%) sobre telas de cobre (400 mesh) cobertas com parlódio/carbono e secando ao ar. De cada amostra foram fotografados ao menos três campos. Foram também preparadas amostras coradas com tetraóxido de rutênio, que cora seletivamente os domínios de poliestireno, mas não os de polimetacrilato.

Os experimentos de sedimentação isopícnica seguidos de densitometria de luz espalhada foram realizados em uma centrífuga Sorvall RC-3B, utilizando-se gradientes de sacarose. O densitômetro foi montado neste laboratório [21, 22].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Micrografias dos látex estão nas Figuras 3, 4 e 5. As partículas individuais são esféricas, mas deformam-se nos agregados, o que indica que têm T_g baixo, ou que pelo menos um dos domínios que elas contêm têm T_g baixo. Isto foi confirmado por DSC (não apresentado).

A Figura 6 mostra um látex PS/PBMA corado com tetróxido de rutênio. A morfologia predominante é do tipo "core-and-shell", sendo que os domínios de poliestireno formam os caroços. Esta morfologia é bastante interessante, porque ela é um dos requisitos para a obtenção de elastômeros termoplásticos, por polimerização em emulsão.

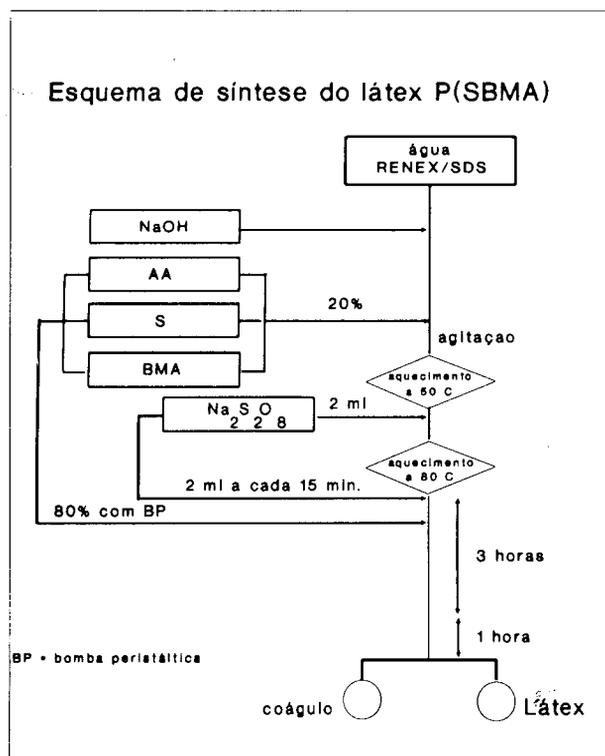


Fig.1 - Fluxograma de preparação de látex estireno-acrílico por adição simultânea dos monômeros.

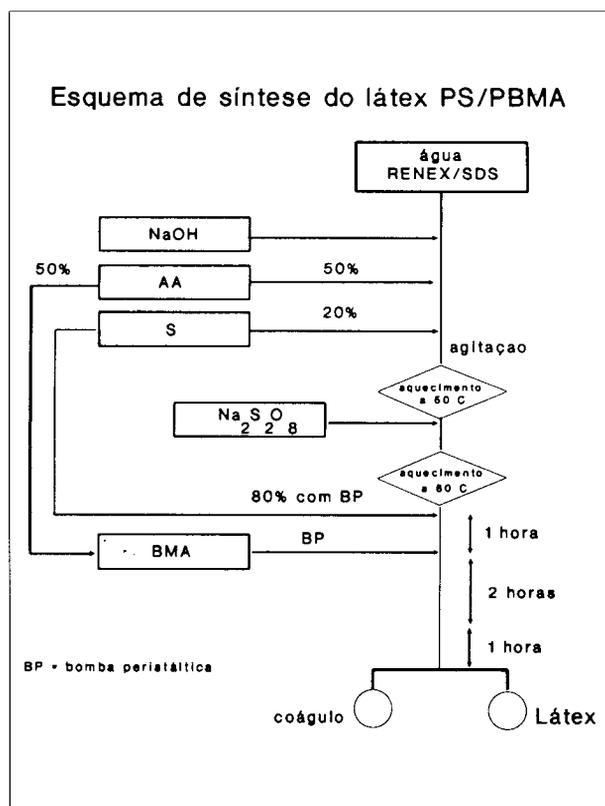


Fig.2 - Fluxograma de preparação de látex estireno-acrílico por adição sequencial dos monômeros.

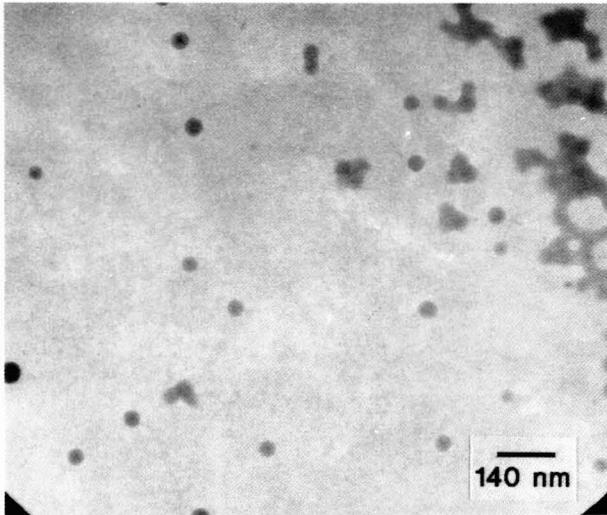


Fig.3 - Micrografia de látex obtido por adição simultânea dos monômeros.

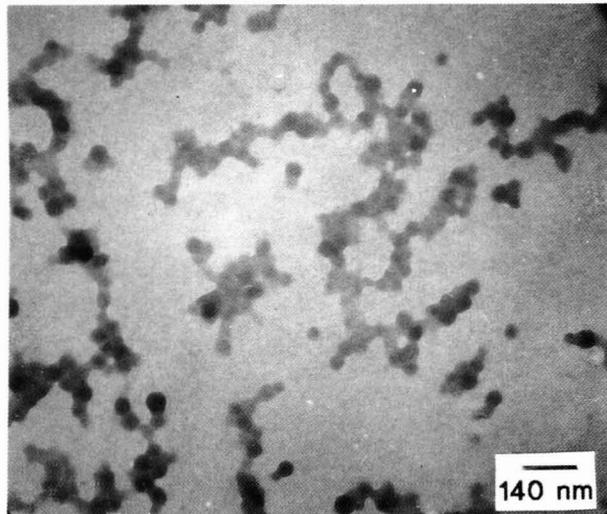


Fig.4 - Micrografia de látex obtido por adição de estireno, seguido de metacrilato de butila.

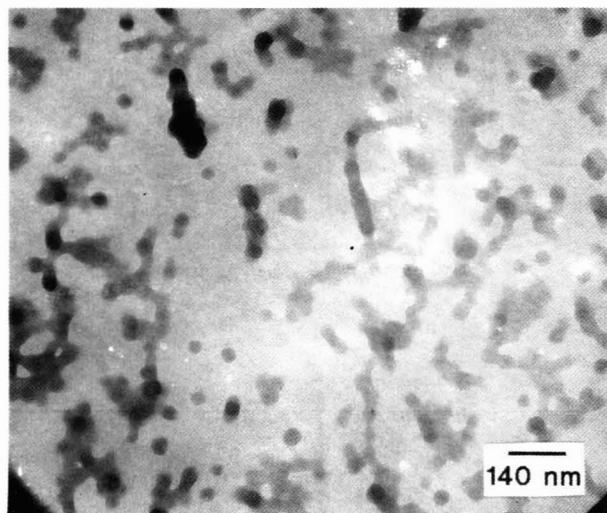


Fig.5 - Micrografia de látex obtido por adição de metacrilato de butila, seguido de estireno.

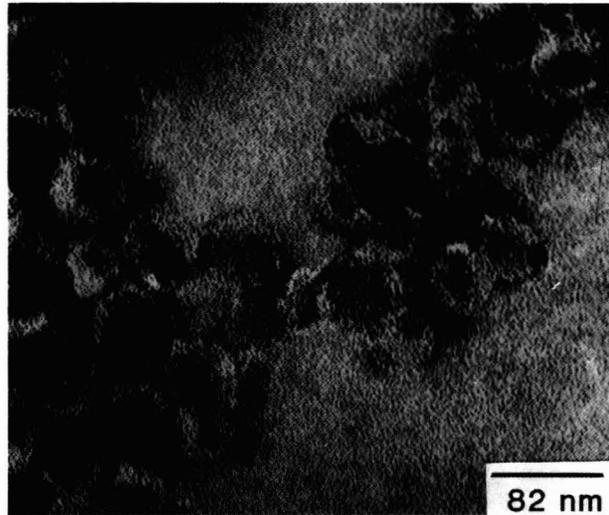


Fig.6 - Micrografia do látex da Fig.4, obtida após o coramento com tetróxido de rutênio.

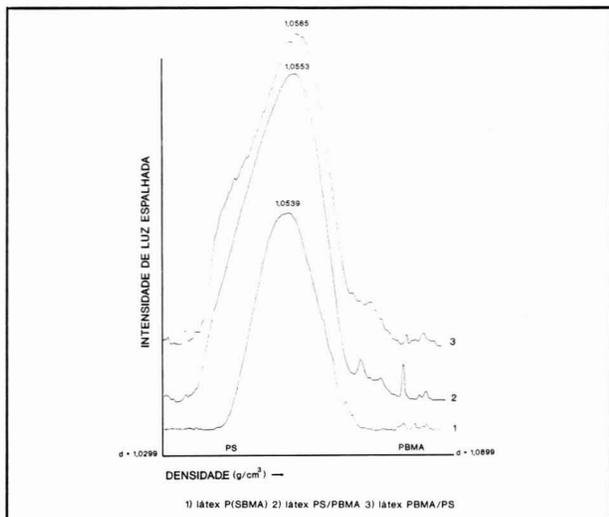


Fig.7 - Densitogramas de luz espalhada dos látex, obtidos varrendo-se os tubos de centrifugação (em equilíbrio isopícnico) com um feixe laser He-Ne. A correspondência entre as curvas e as micrografias é a seguinte: curva 1, Fig.3; curva 2, Fig.4; curva 3, Fig.5.

As curvas de espalhamento de luz de bandas de látex obtidas por sedimentação isopícnica estão na Figura 7. Observa-se o seguinte:

i) o látex obtido por polimerização simultânea dos dois monômeros mostra a banda isopícnica mais estreita, cobrindo densidades de 1.0484 a 1.0594 g/cm³. As suas partículas são, portanto, as mais homogêneas, dos três casos. Não se detecta a presença de partículas homopoliméricas;

ii) os dois látex obtidos por adição sequencial mostram bandas mais largas, com ombros acentuados que cobrem a região de densidades do poliestireno, ao lado de pequenos picos estreitos na região de densidades do poli (metacrilato de butila). Portanto, nestes dois casos há a formação de partículas homopoliméricas de PS e

de PBMA, com grande predomínio das primeiras, tanto no caso de adição inicial de estireno como no outro caso.

Este trabalho está tendo prosseguimento, tendo como objetivo obter curvas de distribuição da composição química das partículas de látex, associadas ao exame da sua variabilidade morfológica.

CONCLUSÕES

O modo de adição dos monômeros exerce influência na heterogeneidade das partículas dos látex obtidos.

Os látex produzidos por polimerização em estágios apresentam uma distribuição de domínios bem acentuada, que tem uma certa semelhança com o que é observado em copolímeros bloco.

A técnica de centrifugação isopícnica combinada a densitometria de espalhamento de luz tem uma grande resolução e é muito adequada à caracterização detalhada de látex poliméricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – D.C. BLACKLEY - "Latices", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, pp. 647-677, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 2 – A. KLEIN - "Latex Technology", Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 14, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 3 – I. Piirma (ed.) - "Emulsion Polymerization", Academic Press Inc., New York, 1982.
- 4 – Abstracts, 7th International Conference in Surface and Colloid Sciences, Compiègne, France, 1991.
- 5 – Faraday Discussions of the Chemical Society N°65, "Colloid Stability", The Chemical Society, London, 1978.
- 6 – R.M. FITCH - "Colloids", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 3, pp. 727-746, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- 7 – F. LYNNEN, U. HENNING, - "Über den biologischen Weg zum Naturkautschuk", Angew. Chem., 22, pp.820-829, (1960).
- 8 – F.W. STAVELY, P.H. BIDDISON, M.J. FORSTER, H.G. DAWSON, J.L. BINDER, "The Structure of Various Natural Rubbers", Rubber Chem. Technol., 34, pp. 423-432, (1961).
- 9 – Y. TANAKA, H. SATO, A. KAGEYU, "Structure and Biosynthesis Mechanism of Natural Cis-Polyisoprene from Goldenrod", Rubber Chem. Technol., 56, pp. 299-303, (1983).
- 10 – C.E. McCOY JR - "The Role of the Surfactant in Emulsion Polymerization", Official Digest, pp. 327-348, April, (1963).
- 11 – U.S. Pat. 1, 732, 795 (Oct. 22, 1929), R.P. Dinsmore (to Good-year Tire and Rubber Co.).
- 12 – W.D. HARKINS, "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization", J. Am. Chem. Soc., 69, pp. 1428-1444, (1947).
- 13 – W.V. SMITH, R.H. EWART, "Kinetics of Emulsion Polymerization", J. Chem. Phys., 16, 6, pp. 592-599, (1948).
- 14 – J-E.L. JÖNSSON, H. HASSANDER, L.H. JANSSON, B. TÖRNELL, "Morphology of Two-Phase Polystyrene/Poly (methyl methacrylate) Latex Particles Prepared under Different Polymerization Conditions", Macromoleculas, 24, pp. 126-131, (1991).
- 15 – Z. LINCHENG, L. XINCUO, L. TIANCHANG - "Study of the Synthesis and Properties of PBA/PS/PMMA Latex Interpenetrating Polymer Networks", J. Appl. Polym. Sci., 42, pp. 891-900, (1991).
- 16 – J. BERG, D. SUNDBERG, B. KRONBERG - "Microencapsulation of Emulsified Oil Droplets by in-Situ Polymerization", Polym. Mat. Sci. Eng., 54, pp. 367-369, (1986).
- 17 – V. L. DIMONIES, M.S. EL-ASSER, J.W. VANDERHOFF - "Particle Morphology of Composite Latexes Prepared by Seeded Emulsion Polymerization" Polym. Mat. Sci. Eng., 58, pp. 821-826, (1988).
- 18 – I. CHO, K-W. LEE - "Morphology of Latex Particles Formed by Poly(methyl Methacrylate) — Seed Emulsion Polymerization of Styrene", J. Appl. Polym. Sci., 30, pp. 1903-1926, (1985).
- 19 – S. LEE, A. RUDIN - "Effects of Surfactants and Polymerization Methods on the Morphology of Particles Formed in "Core-Shell" Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene", Makromol. Chem., Rapid Commun., 10, pp. 655-661, (1989).
- 20 – M. OKUBO, Y. KATSUTA, T. MATSUMOTO - "Rupture of Anomalous Composite Particles Prepared by Seeded Emulsion Polymerization in Aging Period", J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed., 18, 481-486, (1980).
- 21 – M.M. TAKAYASU, F. GALEMBECK - "Polystyrene Latex Coagulation. A Study Using Centrifugation in Density Gradients", J. Colloid Interface Sci., aceito.
- 22 – M.M. TAKAYASU, "Cinética de Coagulação de Látex de Poliestireno", Tese de Mestrado, Campinas, UNICAMP, 1990.