

CONTROLE DE PROPRIEDADES DE LÁTEX ESTIRENO-ACRÍLICOS ATRAVÉS DO TENSOATIVO

Mauro Makoto Murakami¹, Elisabete Ponzetto²,
Fábio Rosa² e Fernando Galembeck^{1*}



- 1 Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas – SP, email: fernagal@iqm.unicamp.br
- 2 Oxiten S.A., São Paulo - SP

- Tensoativos têm um papel decisivo na fabricação de um látex e no seu uso.
- **Como diferentes tensoativos afetam as partículas de um látex, suas propriedades e as dos filmes formados ?**
- Estratégia
 - síntese de látexes
 - estireno-acrilato de butila-ácido acrílico
 - caracterização de partículas e filmes

Tensoativos Usados

Nome	Cadeia apolar derivada de	Número de EO	Látex
Renex 40, 120, 150, 230, 400 e 1000	Nonilfenol (NP)	4, 12, 15, 23, 40 e 100	RE040A ~ RE1000A
Ultrader 500	Nonilfenol	50	UTD50A
Unitol L230	Álcool laurílico	23	UNL23B
Unitol O200	Álcool oléico	20	UNO20A

Misturas de Tensoativos

Nome	Cadeia apolar derivada de	Mistura (%)	Látex
Renex 400 e 40	Nonilfenol	50/50	RE440A
		75/25	RE440B
		90/10	RE440C
Renex 1000 e 40	Nonilfenol	50/50	R1040B
		75/25	R1040A

Polimerização

Pré-emulsão

(Estireno, acrilato de butila,
ácido acrílico, tensoativo, H₂O)
[Mistura mecânica por 10 min]

Iniciador

(Persulfato de sódio)

Adição por 4 h

Adição por 4,5 h

Carga inicial

H₂O, tensoativo, iniciador
Mistura: 275 rpm; temperatura:
75°C; purga: N₂ (g) por 10 min

Tempo total de reação: 4,5 h

Finalização

hidroperóxido de t-butila (TBHB)
hidroxi-metano sulfonato de
sódio (HMSS)
[adição em 30 min]

Neutralização

amônia (10%) pH = 7 ~ 8,5

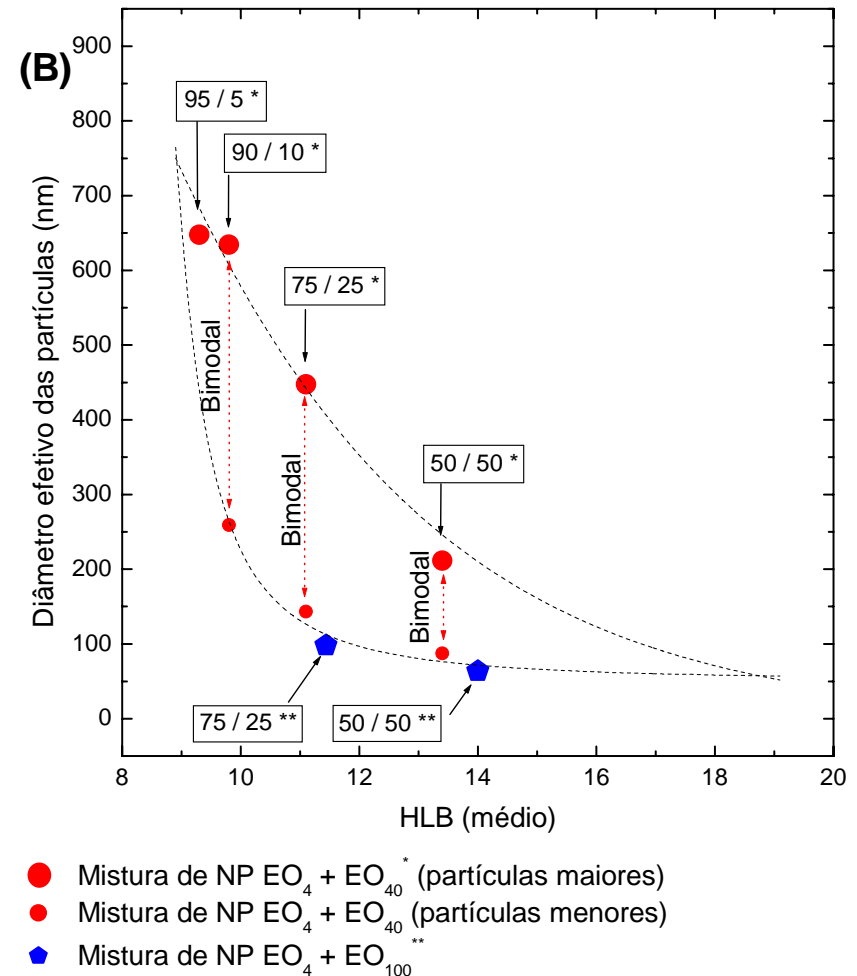
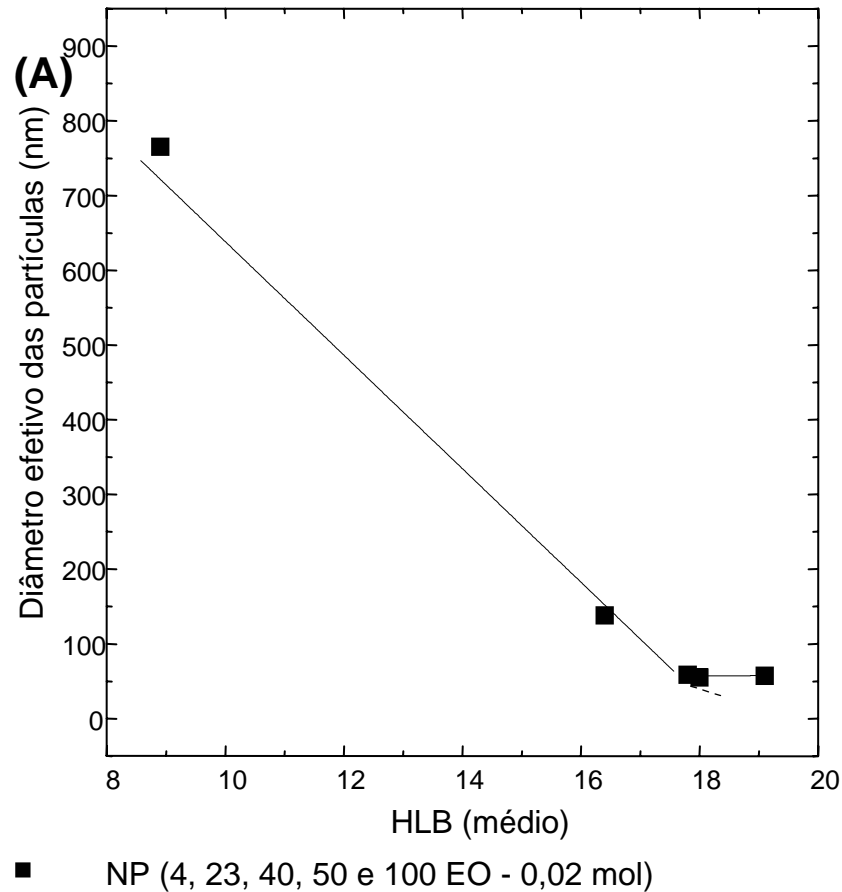
Quantidade de reagentes utilizado na síntese de látex.

Reagentes	Quantidade
Água deionizada	202,5 g
Tensoativo	0,02 mol
Monômeros estireno (St) acrilato de butila (BA) ácido acrílico (AA)	88,6 g 102,1 g 3,8 g
Iniciador persulfato de sódio	1,7 g
Finalizadores TBHB HMSS	1,0 g 1,0 g
Neutralização amônia	12,5 mL

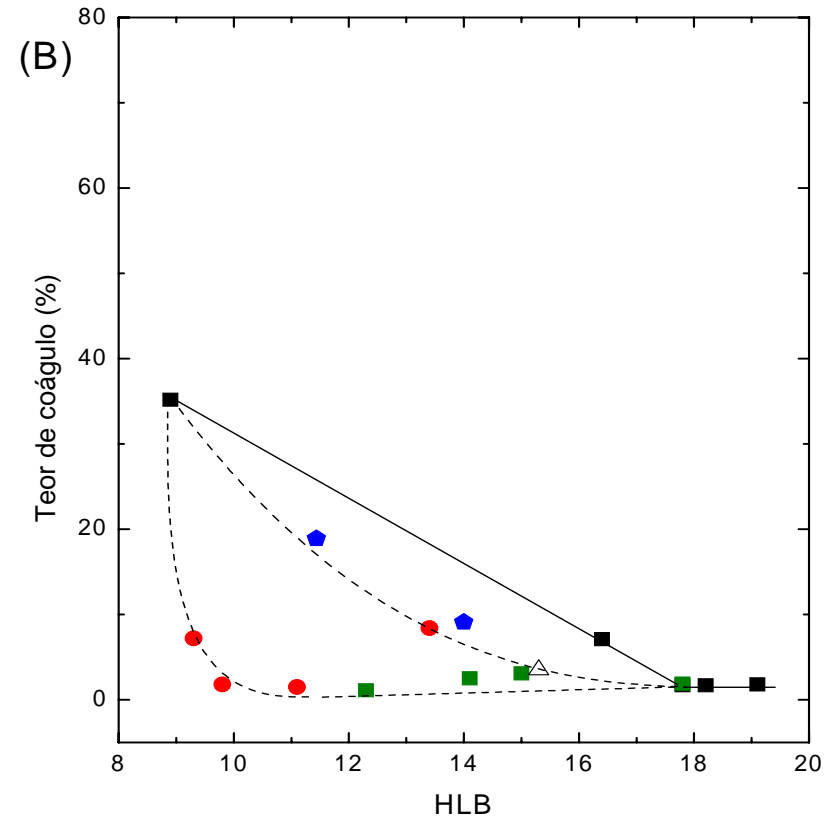
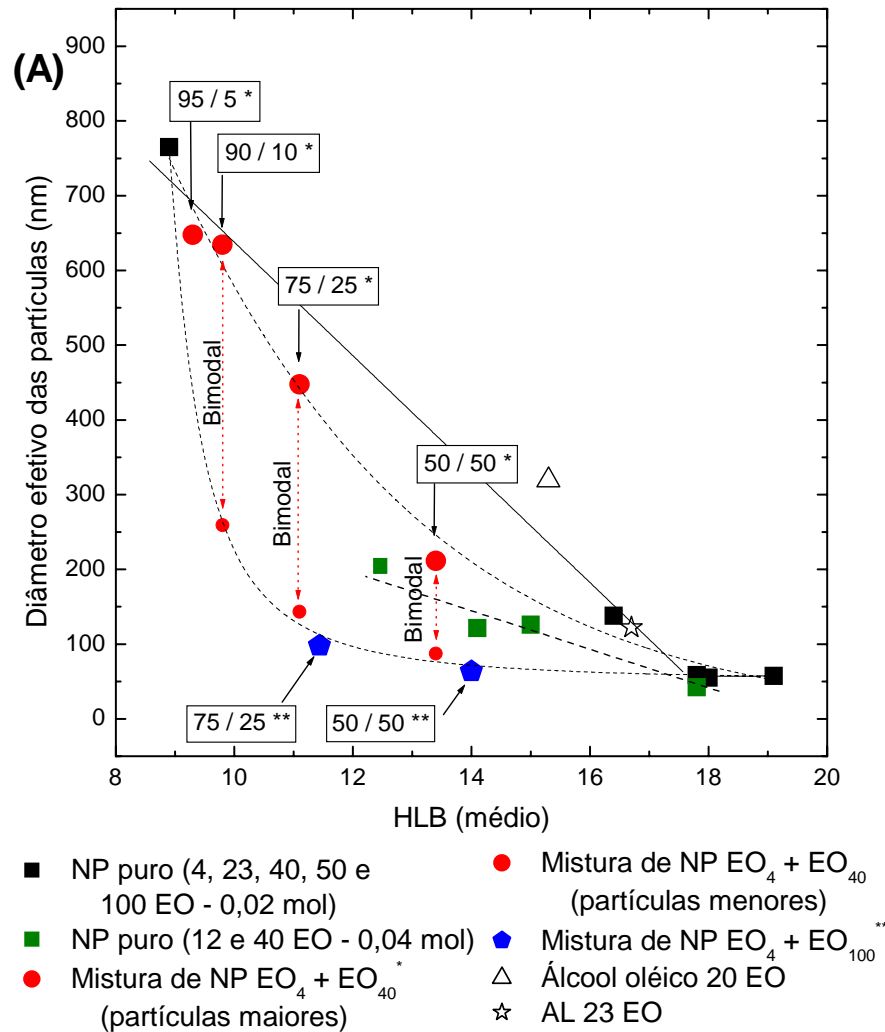
Caracterização

- Diâmetro efetivo de partículas
- Teor de coágulo
- Espectro de infra-vermelho
- Ressonância magnética nuclear (^1H)
- Titulação turbidimétrica
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)
- Separação em gradientes de densidade
- Microscopia eletrônica de transmissão
 - Microanálise por perda de energia de elétrons
- Formação de filmes
 - Adesão
 - Tingimento com azul de metileno

Diâmetro efetivo de partículas dos látexes obtidos com tensoativos puros (A) e misturas (B)

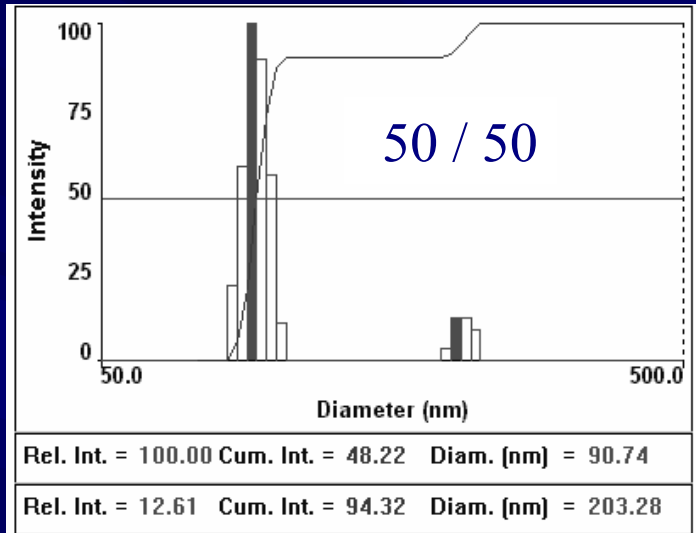


Diâmetro efetivo de partículas (A) e teor de coágulo (B) dos látexes com tensoativos puros ou misturas

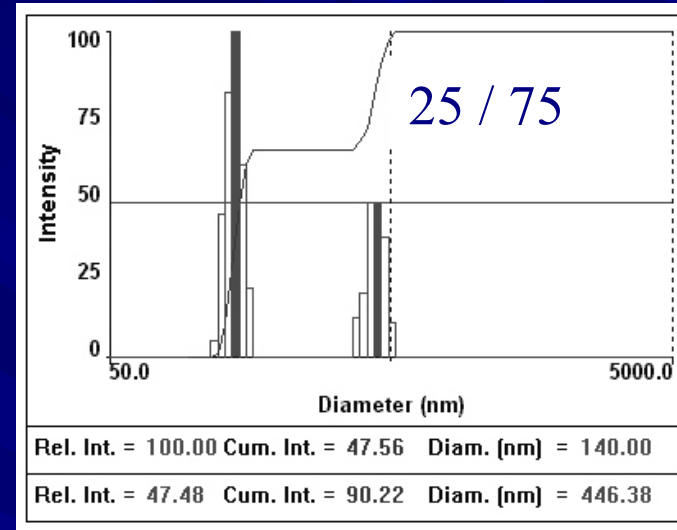


- Nanolátexes: 40 a 60 nm
- Látexes com distribuição bimodal
- Redução do teor de coágulo em função do HLB

Diâmetro efetivo das partículas (PCS): formação de látexes bimodais

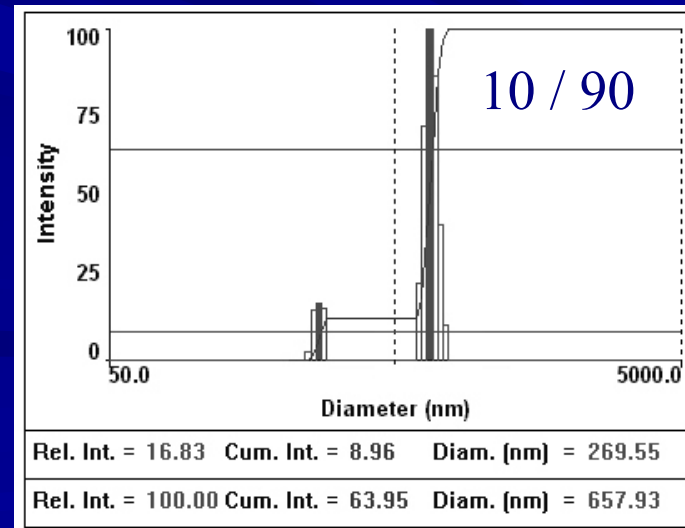


RE440A



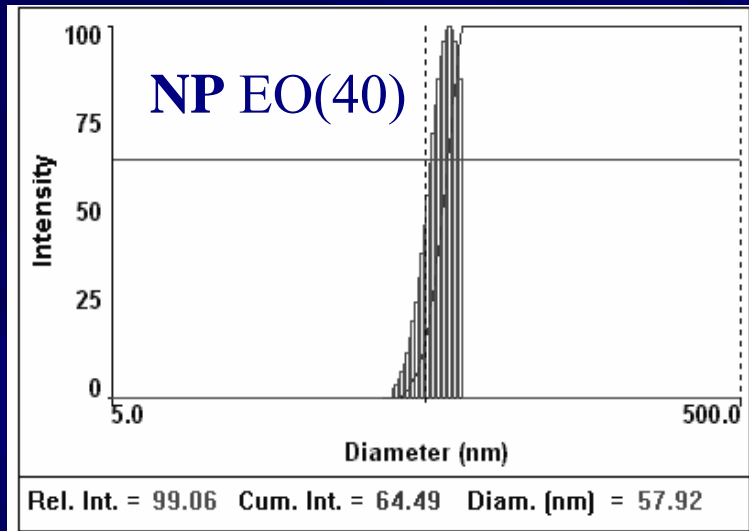
RE440B

Misturas de RENEX 400 + RENEX 40

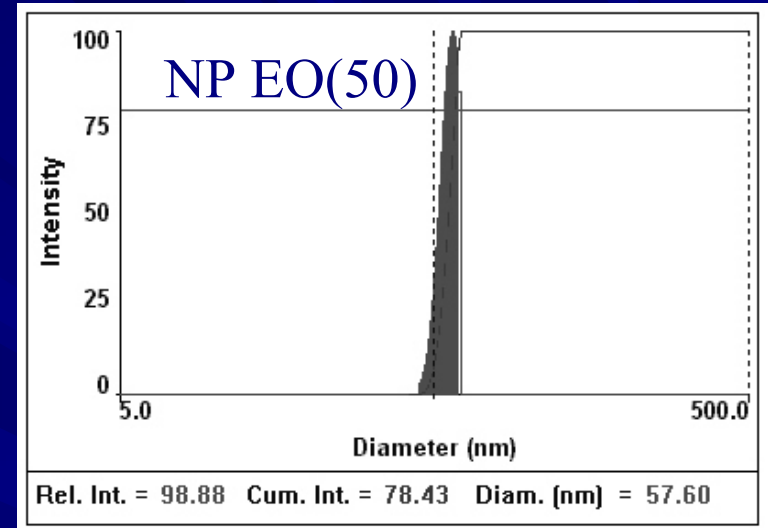


RE440C

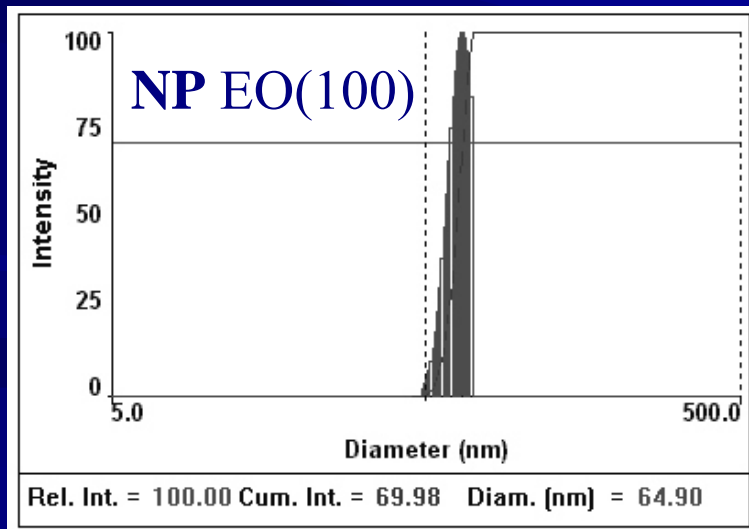
Formação de nanolátexes (PCS)



RE400A

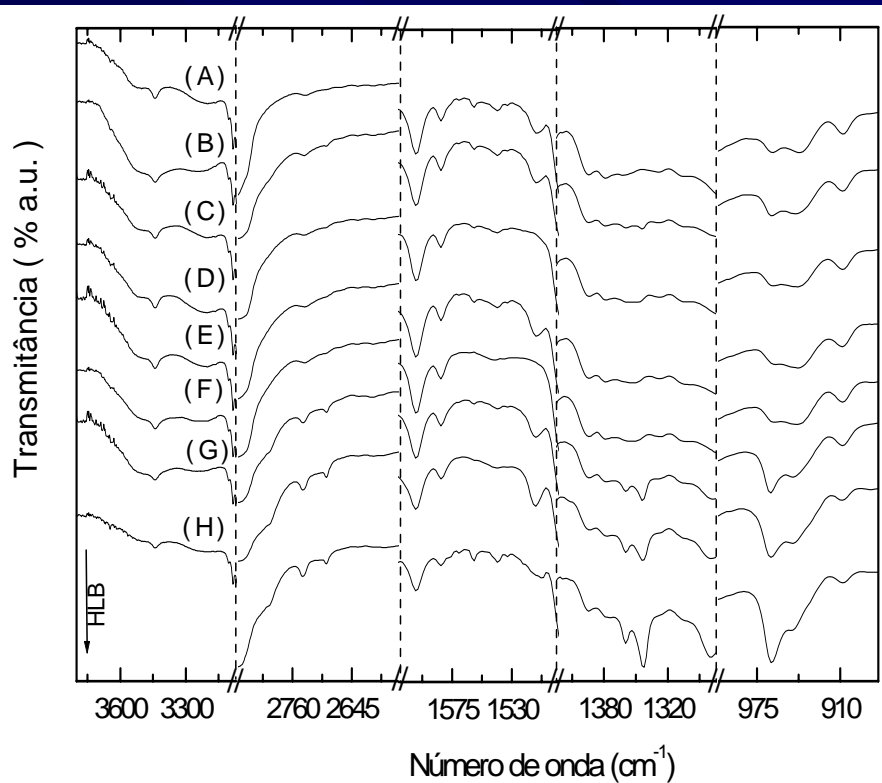


UTD50A



RE1000A

Espectros de FTIR de filmes de látexes



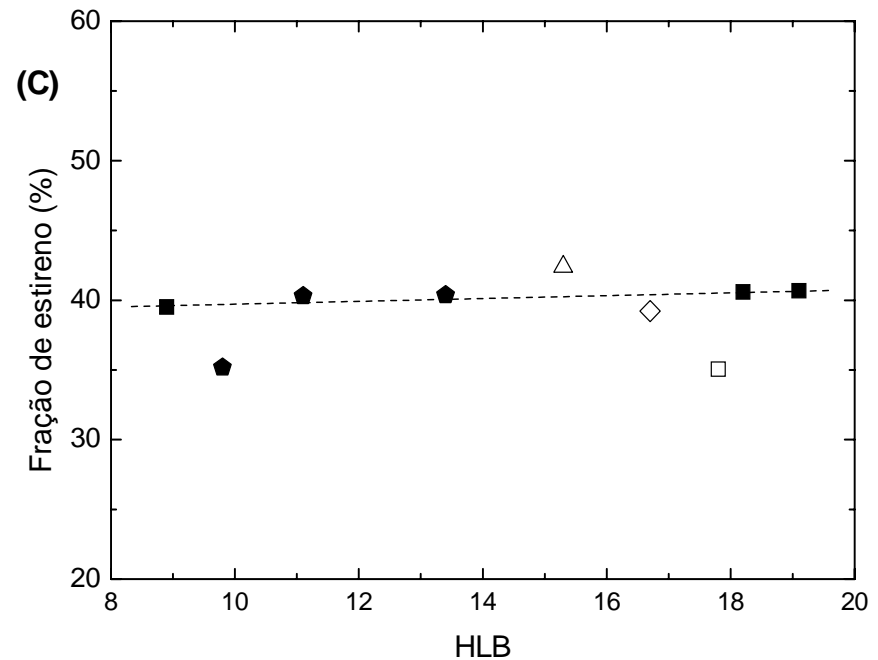
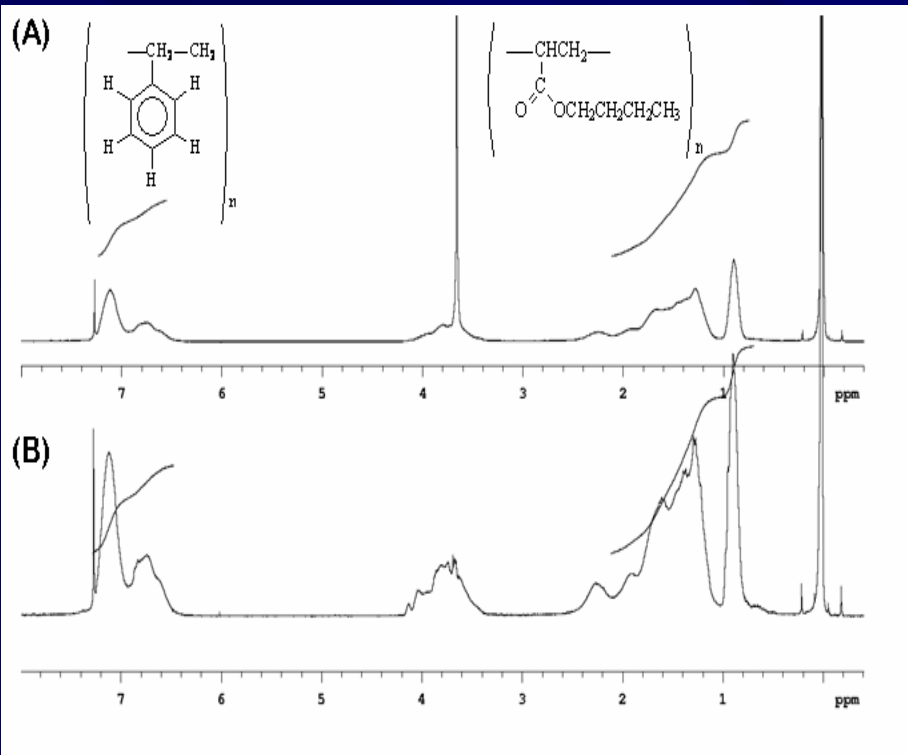
Base hidrofóbica e o número de moles de óxido de etileno ligado ao tensoativo influenciam as estruturas dos polímeros formados, representadas nos espectros de infravermelho.

Classificação dos látexes de acordo com as similaridades nas diferentes regiões espectrais.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição	Tensoativos usados nos látexes agrupados segundo as semelhanças entre os espectros nas diferentes regiões.
946 e 964	- estiramento CH ₂ fora do plano - estiramento CH ₂ no plano	[A, C, D, E] e [B, F, G, H]
1342 e 1360	- deformação assimétrica do CH ₃ - deformação simétrica do CH ₃	[A, C, D, E] e [B, F, G, H]
1511	- estiramento C=C do anel aromático	[A, B, D, F, G, H] e [C, E, F]

- (A) NP EO₄;
- (B) Mistura de 1:1 do NP EO₄ + EO₄₀;
- (C) Álcool oléico EO₂₀;
- (D) NP EO₂₃;
- (E) Álcool laurílico EO₂₃;
- (F) NP EO₄₀;
- (G) NP EO₄₀ (0.04 mol);
- (H) NP EO₁₀₀

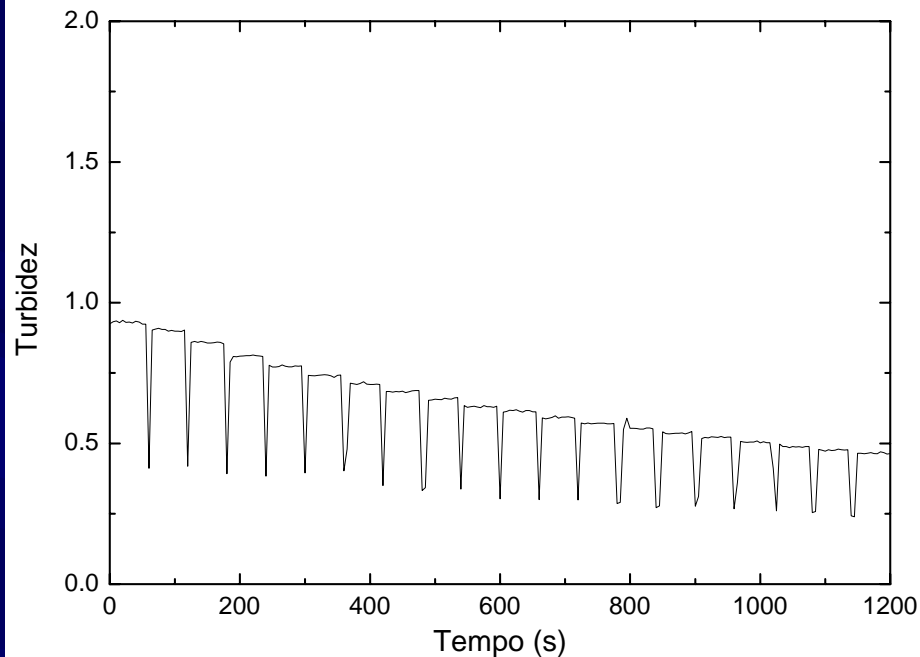
Espectros de H-NMR (em CDCl_3)



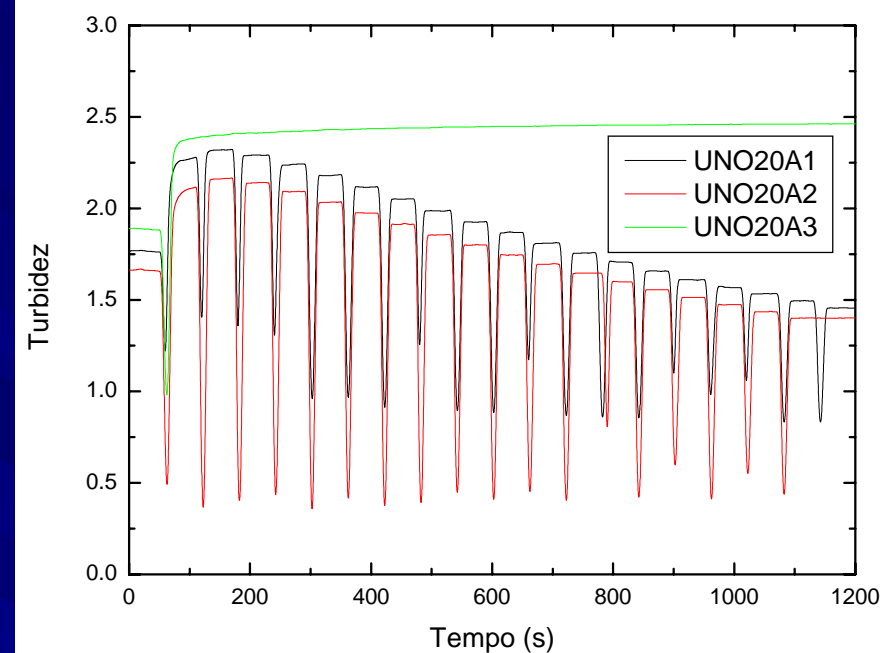
(A) NP EO_{100} e (B) NP EO_4 . (C) fração de estireno dos látexes em função do HLB do tensoativo. (\blacksquare = NP EO_n ($n = 4, 23, 40$ e 100); \square = NP EO_{40} ($0,04$ mol); \triangle = álcool oléico EO_{20} ; \diamond = álcool laurílico EO_{23} e \blacksquare = mistura de NP $\text{EO}_4 + \text{EO}_{40}$)

Quantidade de estireno em todos os látexes é menor que a de acrilato de butila.

Titulação Turbidimétrica



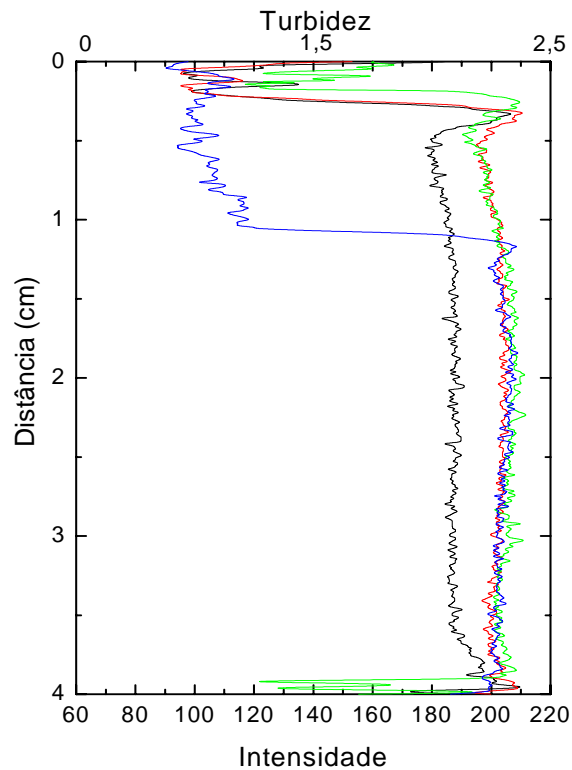
Curva de titulação típica, em amostra estável. (RE1000A)



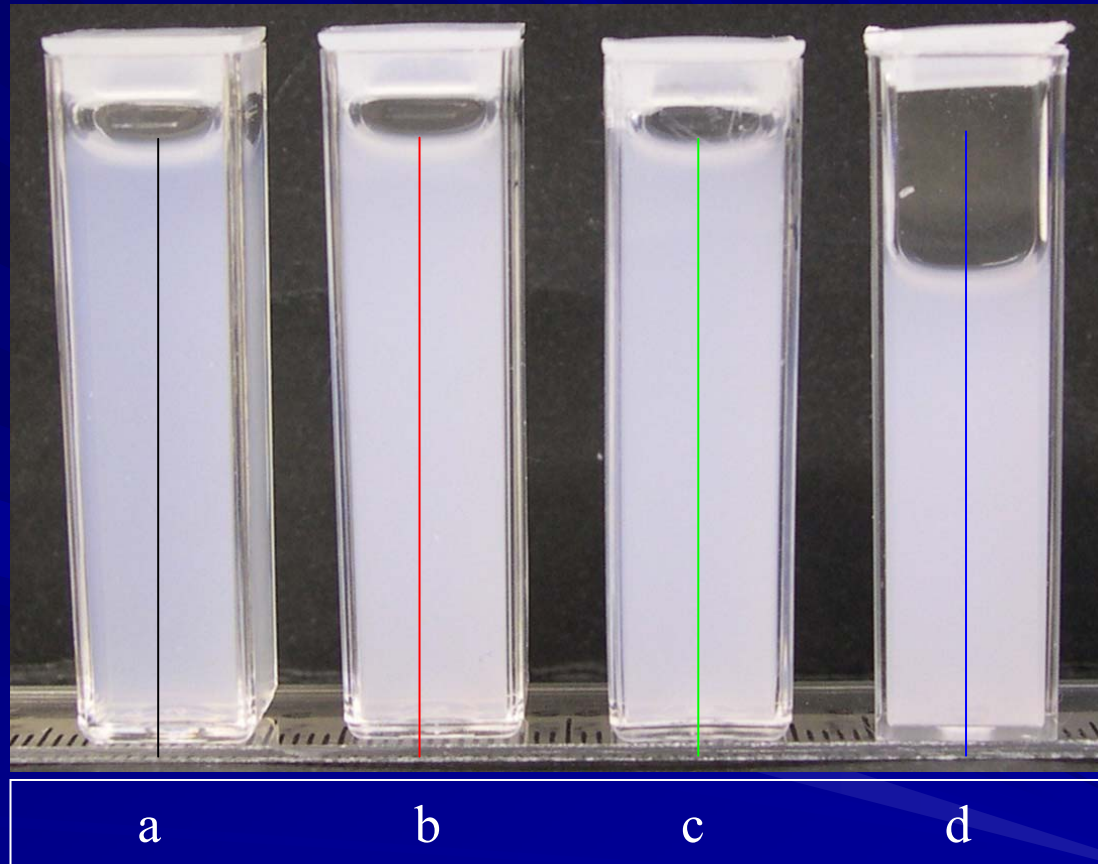
Amostra UNO20A1 ($0,995 \text{ mg.mL}^{-1}$), UNO20A2 ($1,111 \text{ mg.mL}^{-1}$) e amostra UNO20A3 ($0,973 \text{ mg.mL}^{-1}$) (uma só adição de sal)

Excelente estabilidade a NaCl, até força iônica de $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$

Estabilidade coloidal do látex UNO20A (álcool oléico)



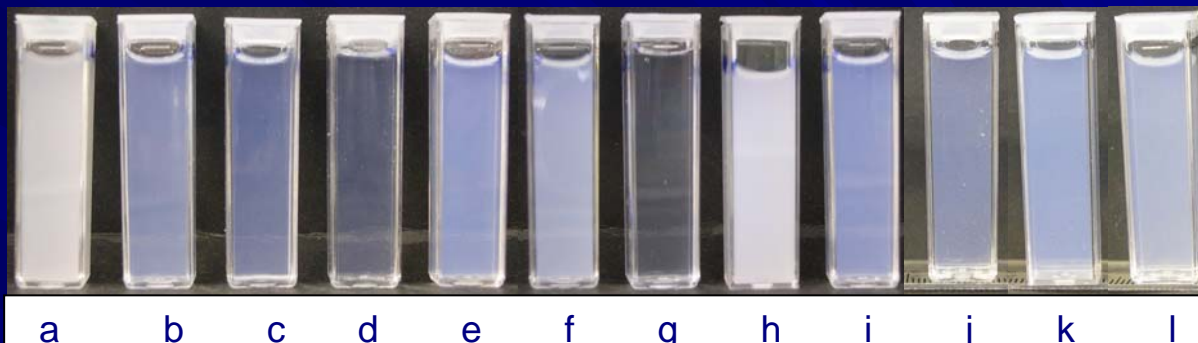
- UNO20A Sem a solução de NaCl (a)
- Adição da solução 2 molar de NaCl 1,15 mol.mL⁻¹ (b)
- Adição da solução 5 molar de NaCl 2,85 mol.mL⁻¹ (c)
- Após 96 h da titulação (d)



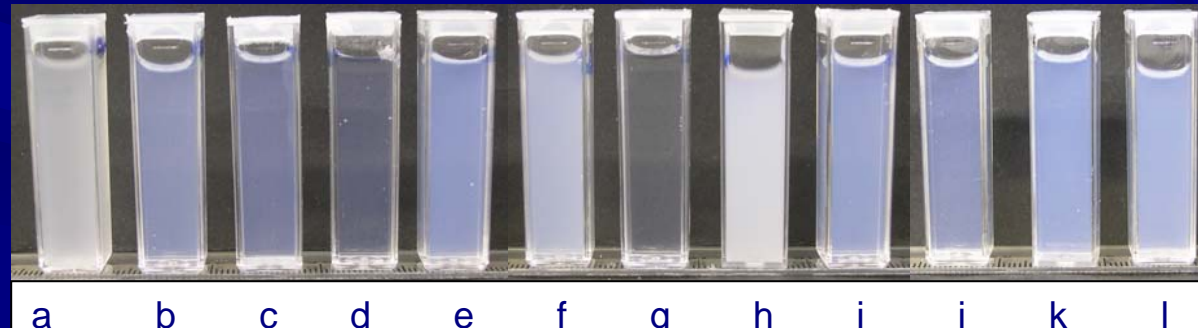
Estabilidade coloidal dos látexes a eletrólitos em diferentes tempos

- a) RE040A
- b) RE230A
- c) RE400A
- d) RE400B
- e) SOP23A
- f) UOR40A
- g) ULS23A
- h) UNO20A
- i) UNL23A
- j) R1000A
- k) RE440A
- l) RE230B

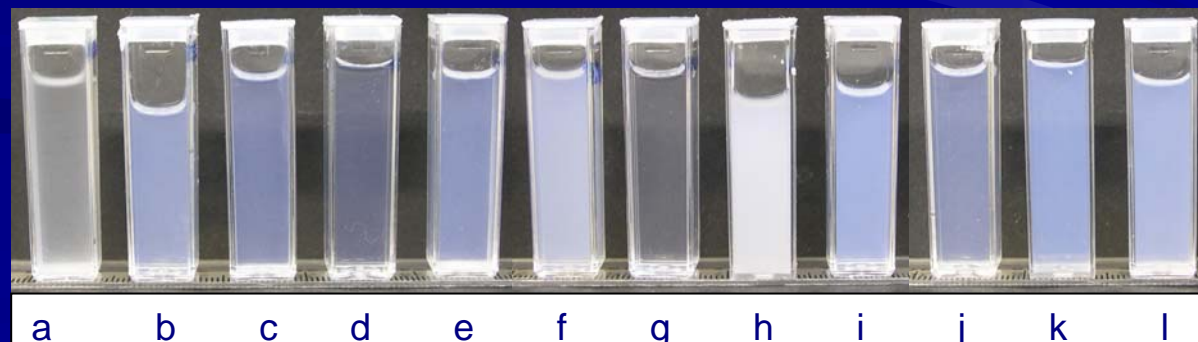
Tempo:
0 h



24 h



96 h



Concentração de NaCl:
1,15 mol.L⁻¹

Diâmetro efetivo das partículas (DE) e polidispersidade (PD), antes da titulação e 96 h depois

HLB
↓

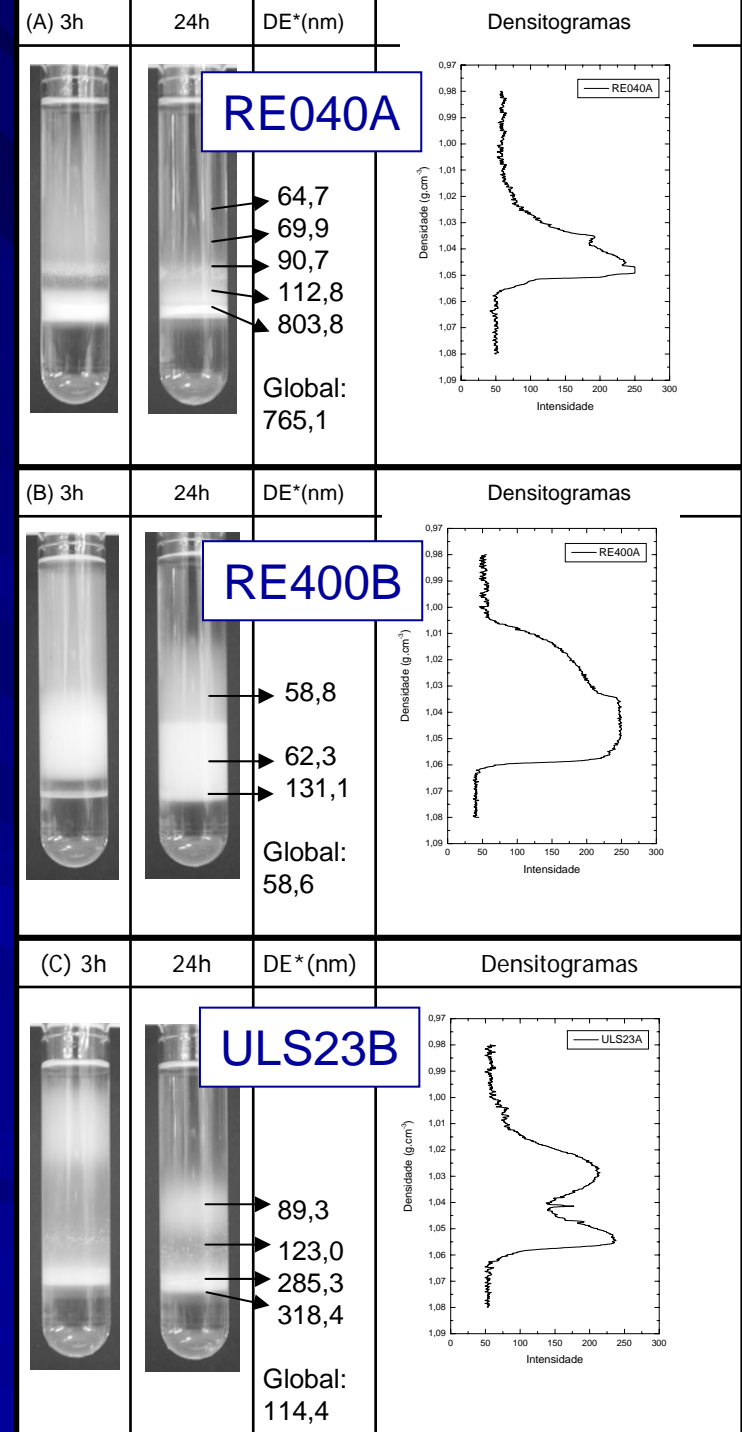
Látex	HLB	DE (nm)		PD	
		Antes	Depois	Antes	Depois
RE040A	8,9	765	812	0,057	0,18
RE440A	13,4	96,9	97,9	0,061	0,068
UNO20A	15,3	319	324	0,22	0,25
RE230B	16,4	138	125	0,23	0,22
SOP23A	16,6	98,9	117	0,10	0,19
UNL23A	16,7	122	116	0,14	0,12
RE400A	17,8	58,6	62,3	0,059	0,063
RE400B	17,8	42,4	48,5	0,099	0,053
R1000A	19,1	58,6	58,8	0,21	0,075

Conclusões: titulação turbidimétrica

- Os látexes permaneceram estáveis, mesmo após 25 dias na presença do eletrólito ($1,15 \text{ M L}^{-1}$)
- Os diâmetros efetivos das partículas mostraram variações de 10% ou menos.

Fracionamento em gradientes de densidade

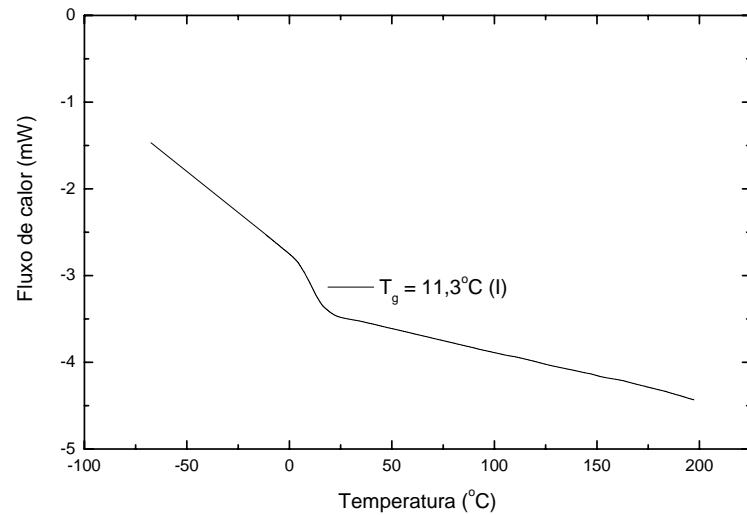
- Fotografias dos tubos após 3 horas de centrifugação (à esquerda) e em equilíbrio isopícnico (ao centro).
- À direita, densitogramas no equilíbrio isopícnico.
- As setas indicam os locais de amostragem para determinação dos diâmetros efetivos das partículas.



Conclusões: Gradientes de densidade

- Todas as amostras apresentam separação de subpopulações durante a centrifugação
 - os látexes RE040A (5), RE400B (4), ULS23A (4) e UNO20A (4) são os mais complexos.
- As frações inferiores que se separam antes do equilíbrio isopícnico possuem diâmetro efetivo superior à média global.
- Quanto maior a densidade, maior o diâmetro efetivo das partículas
 - exceção: o látex UNO20A (álcool oléico etoxilado), que apresentou o maior diâmetro efetivo de partículas em uma faixa de densidade em torno de $1,03 \text{ g.cm}^{-3}$.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

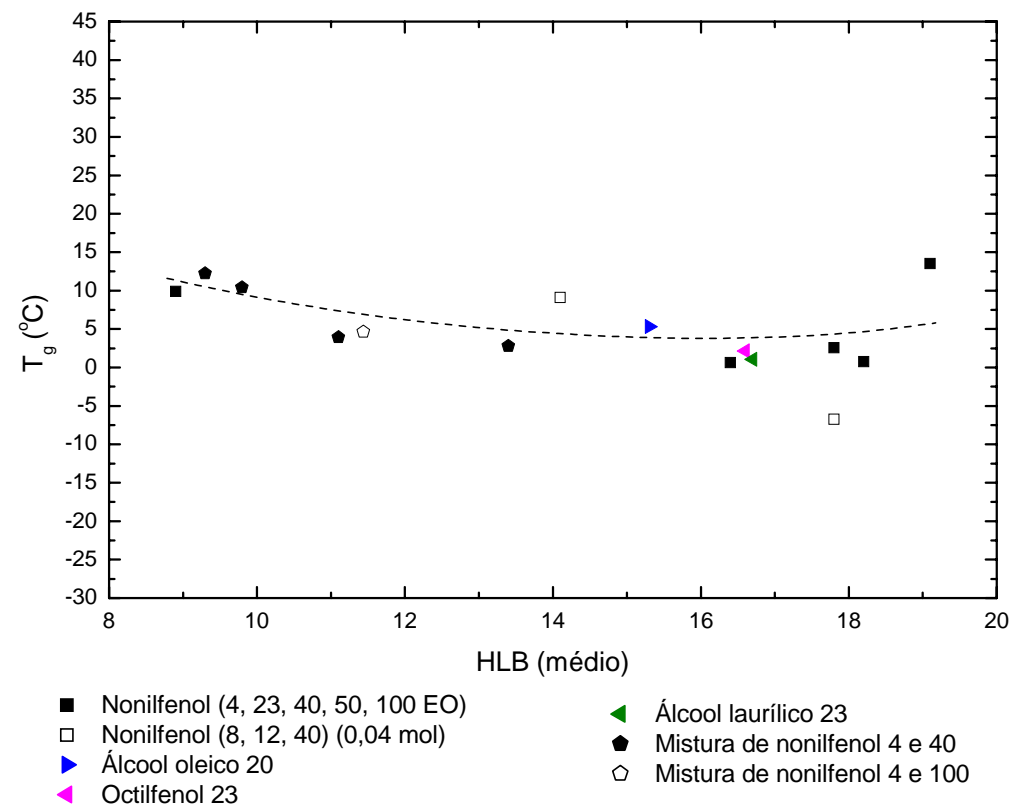


-Uma única mudança de inflexão da linha base, uma única temperatura de transição vítrea (T_g).

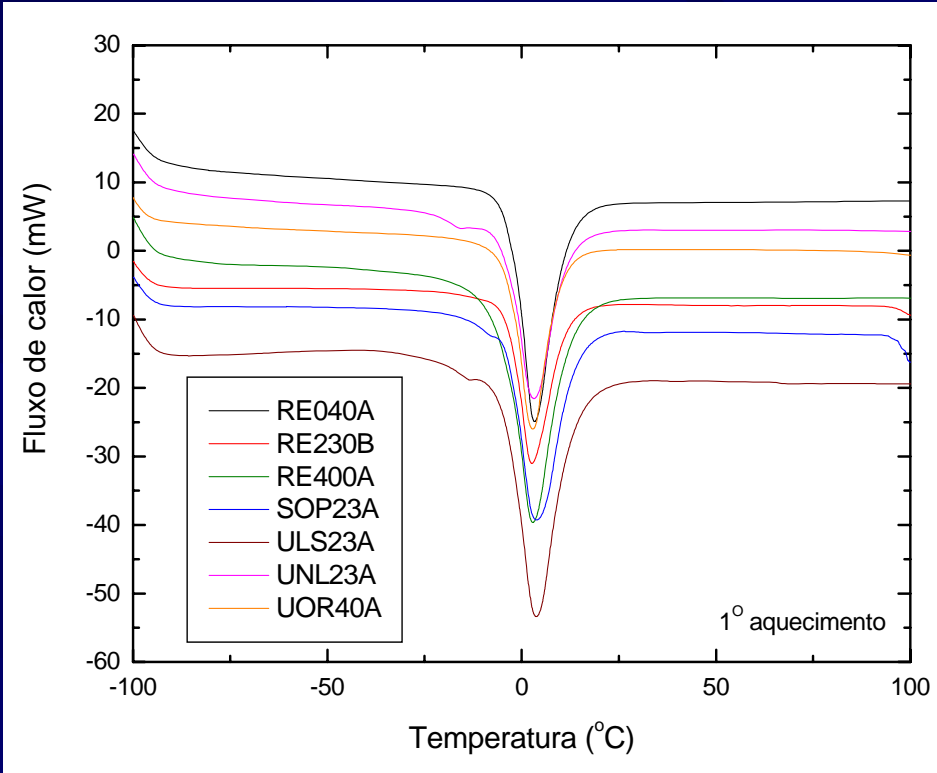
-O polímero sintetizado é amorfo.

-Variações de T_g dependem do tipo de tensoativo utilizado nas sínteses.

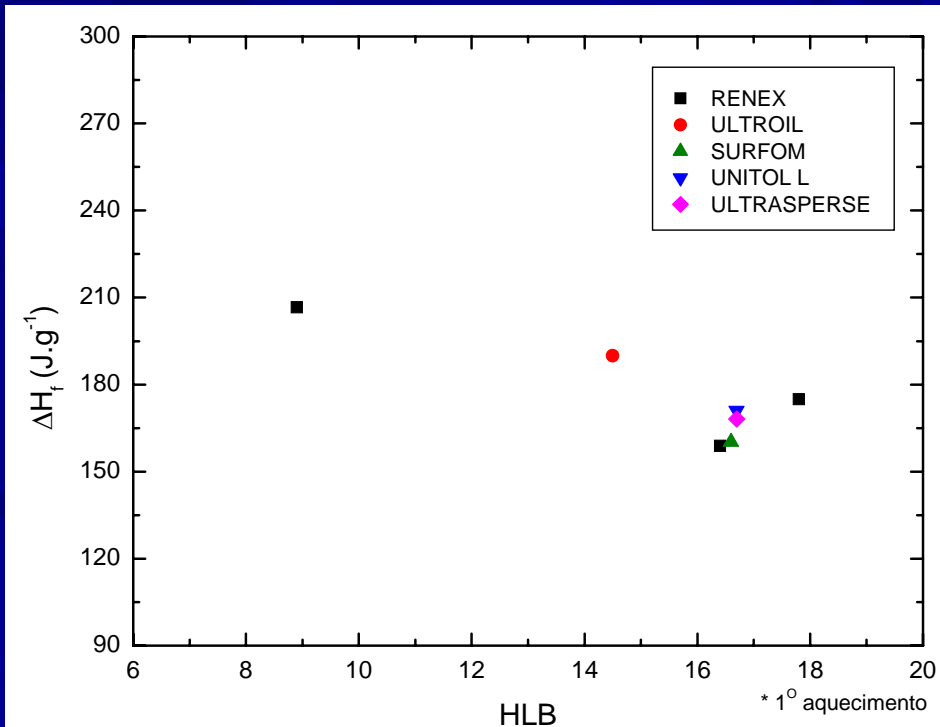
- Látex seco
- Taxa de varredura: $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.
- Temperatura entre -40 e 230°C .



Calorimetria exploratória diferencial (DSC)



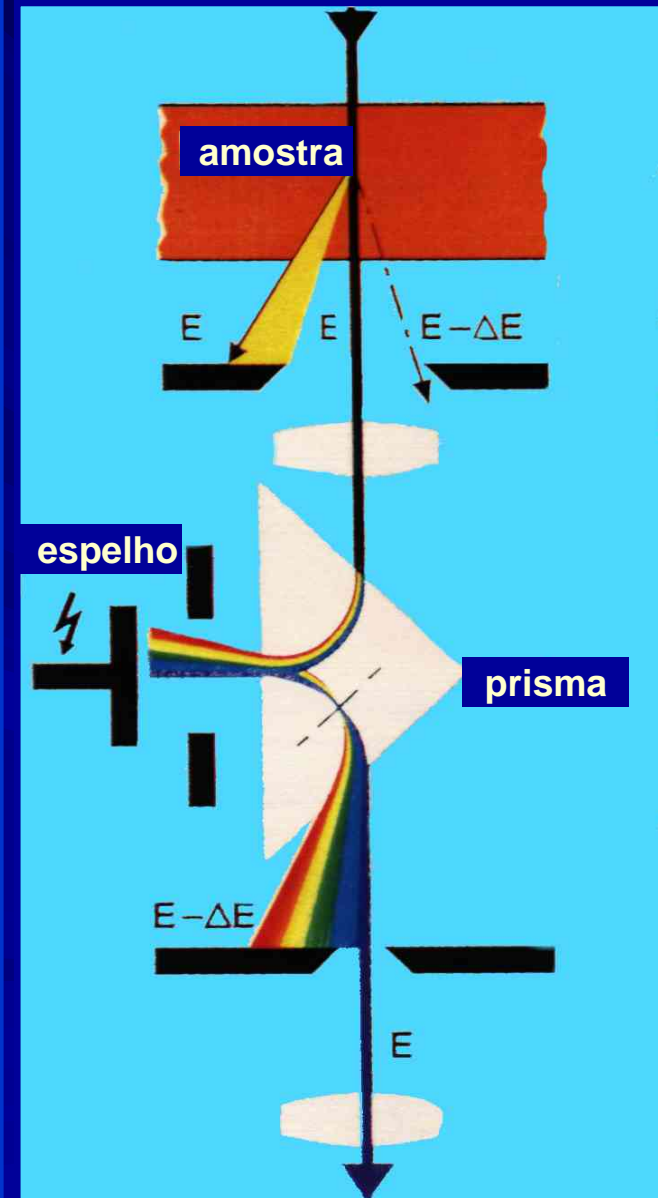
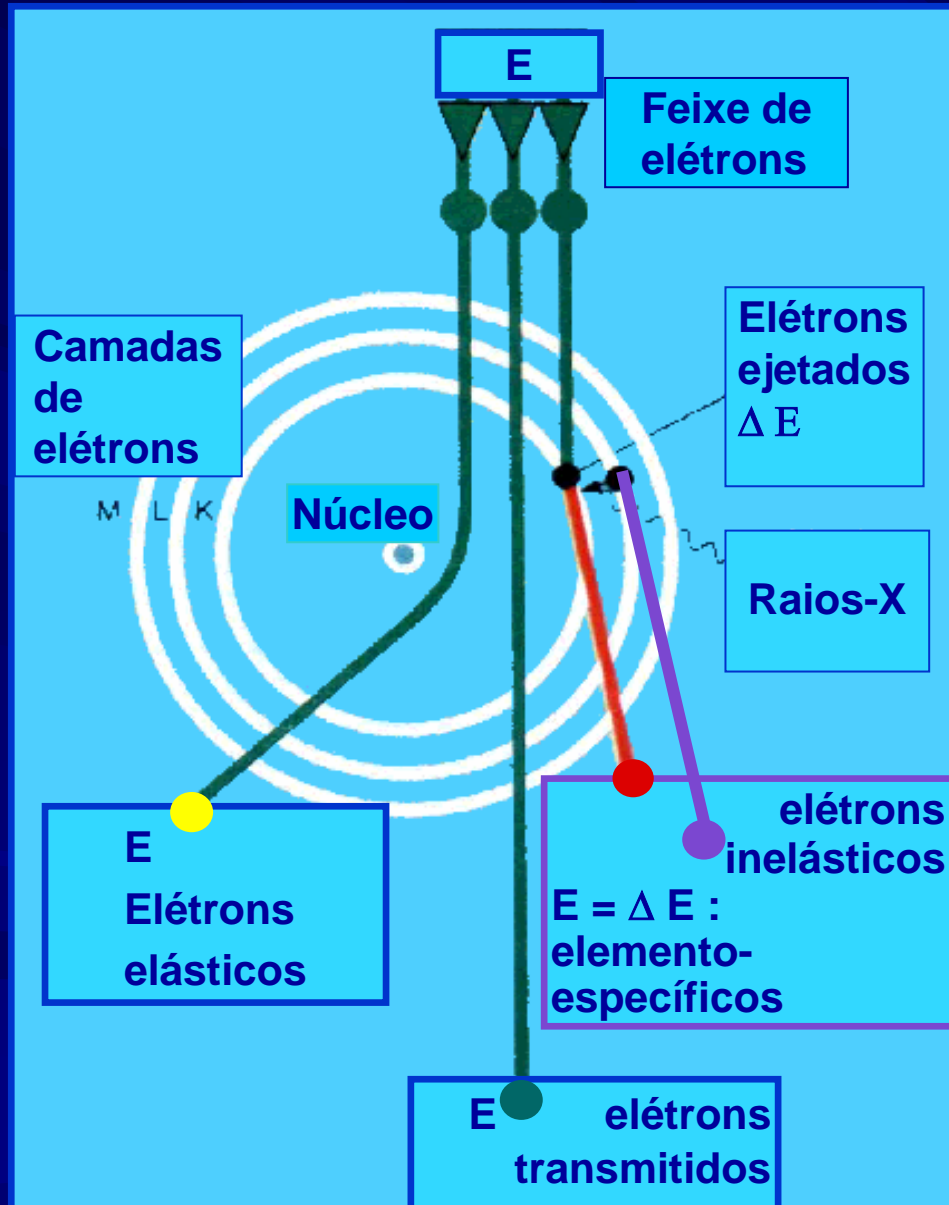
- Dispersão de látex
- Taxa de varredura: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.
- Temperatura entre -100 e 100°C .



Conclusões: DSC

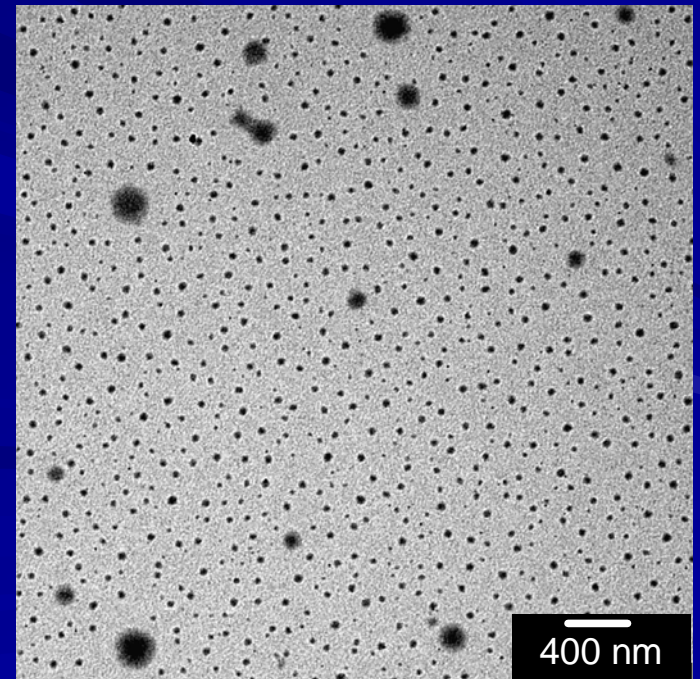
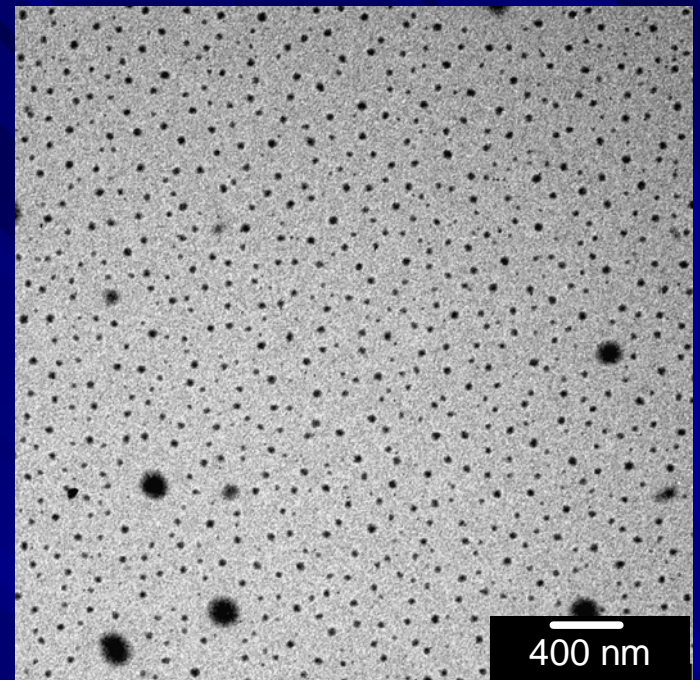
- Os polímeros formados são todos amorfos
- Cada um apresenta uma única temperatura de transição vítrea.
- T_g do polímero varia com o tipo de tensoativo presente.
- A existência de um pequeno pico endotérmico nos látexes RE230B, SOP23A e UNL23A indica a presença de “água congelável ligada”.
- O segundo pico endotérmico corresponde à “água livre”.
- A entalpia de fusão de água diminui com o aumento do valor de HLB do tensoativo
 - Aumento na quantidade de água não congelável

Microscopia de transmissão e imagens espectrais

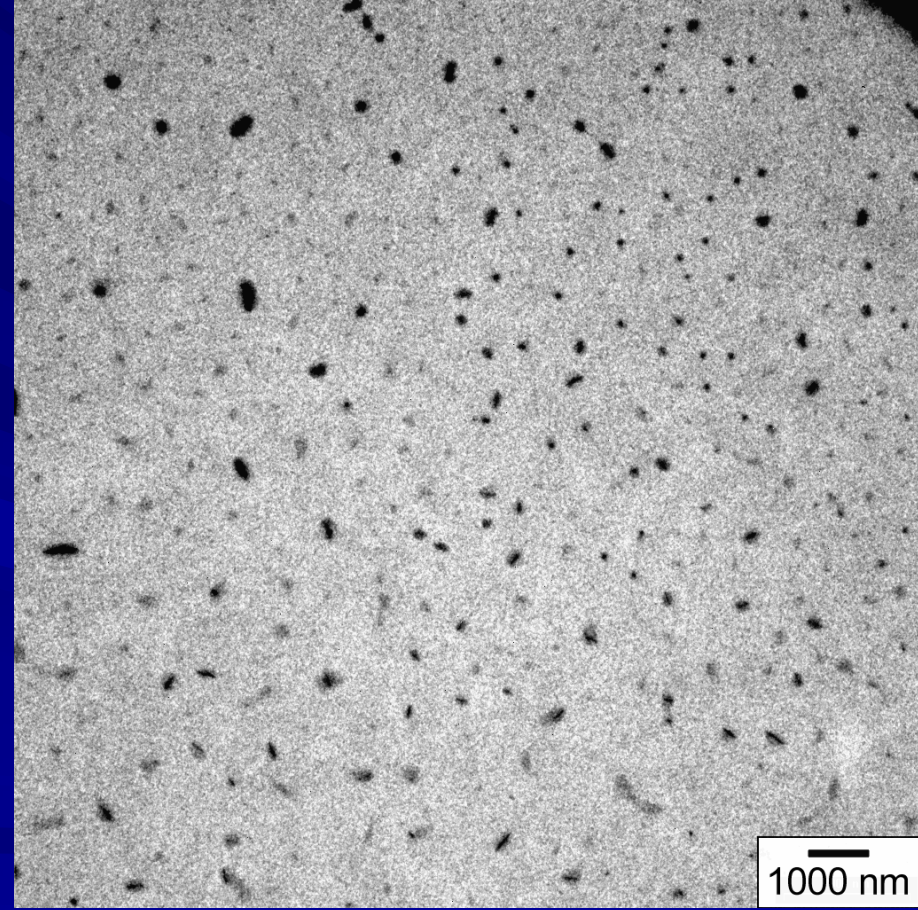
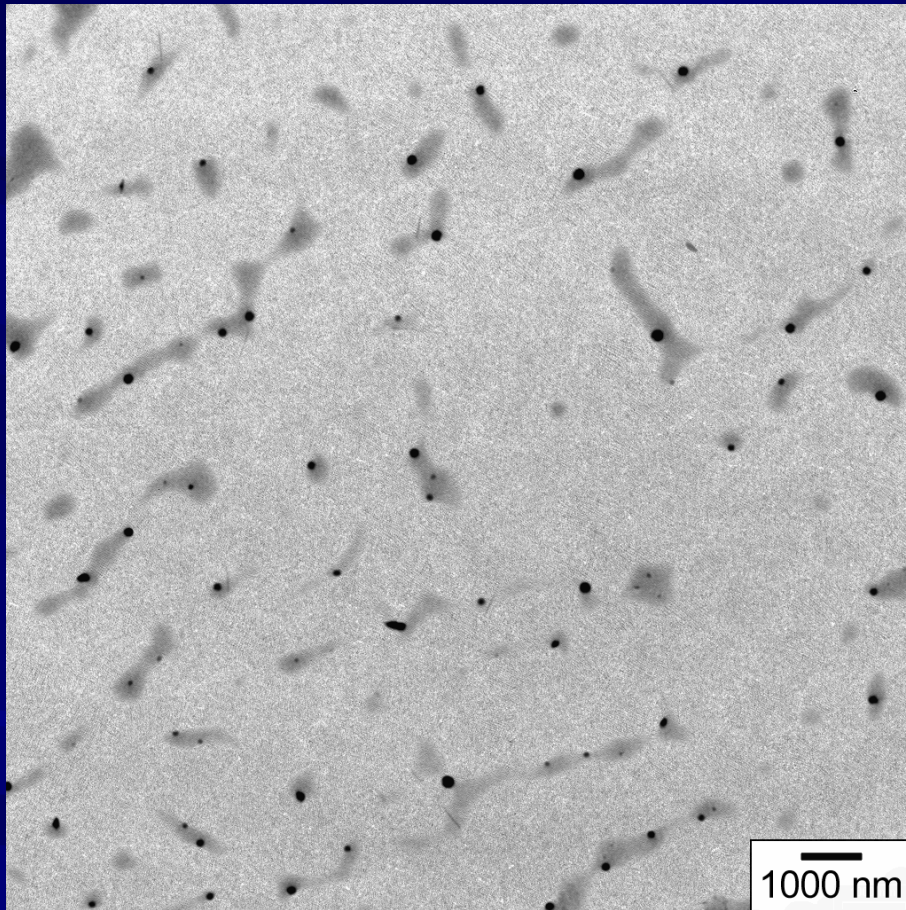


Síntese em
uma única
etapa:
distribuição
bimodal de
partículas

Nonilfenol EO₄ e EO₄₀ (50%)

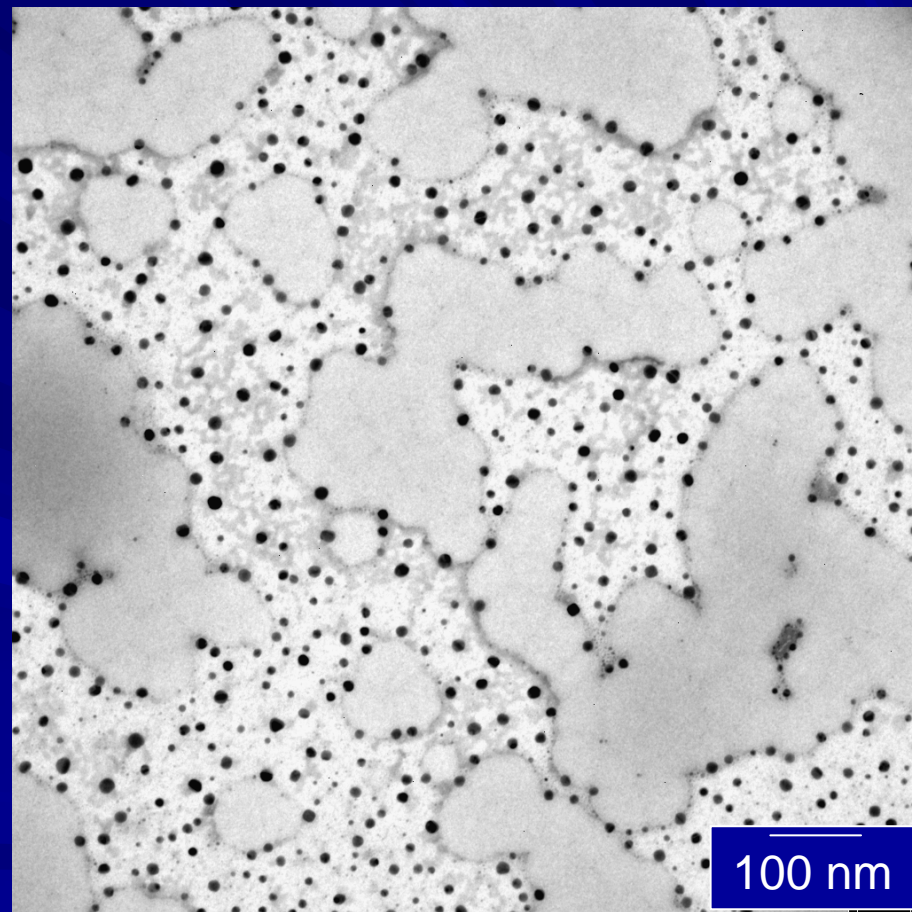
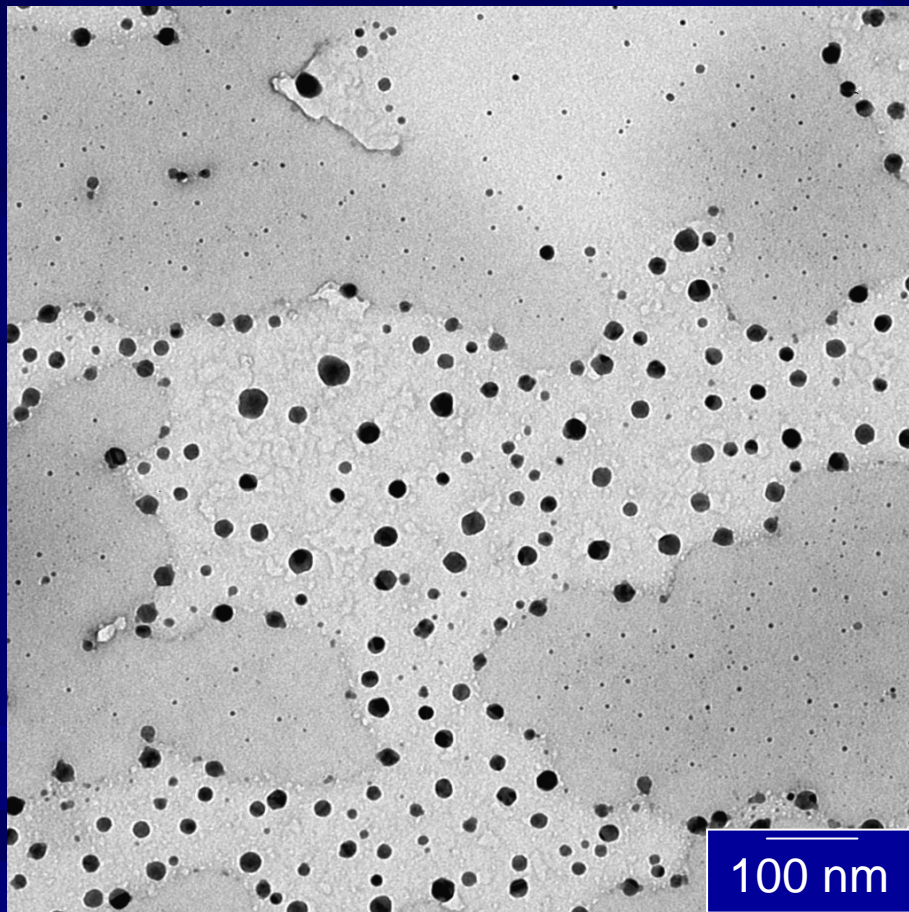


Nanolátex (RE400A)



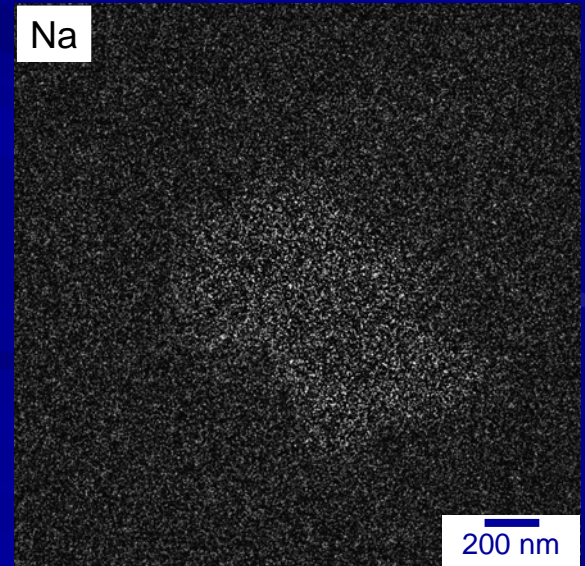
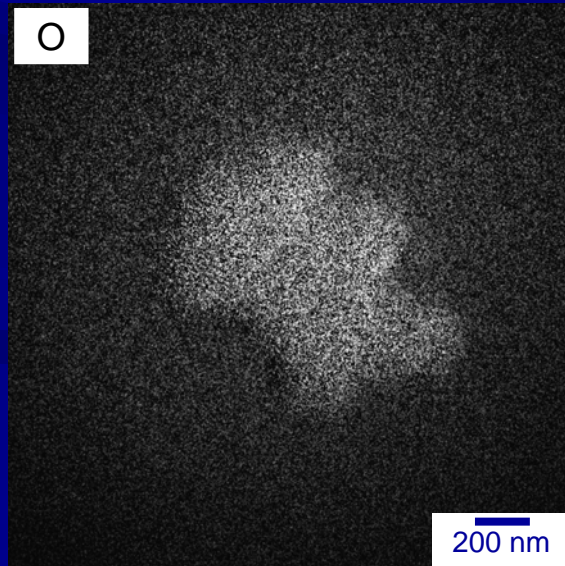
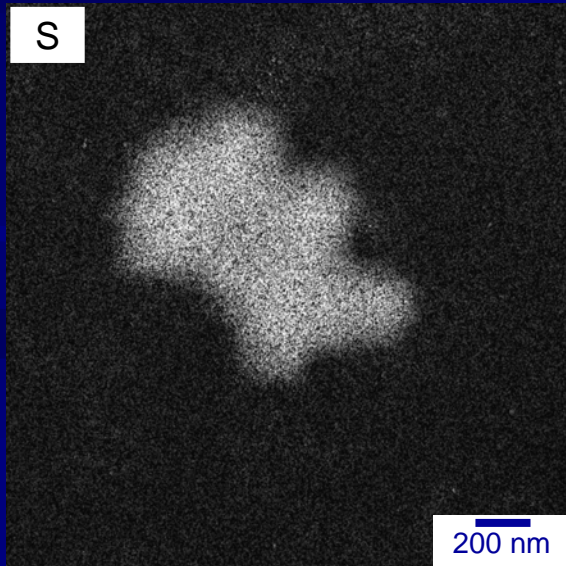
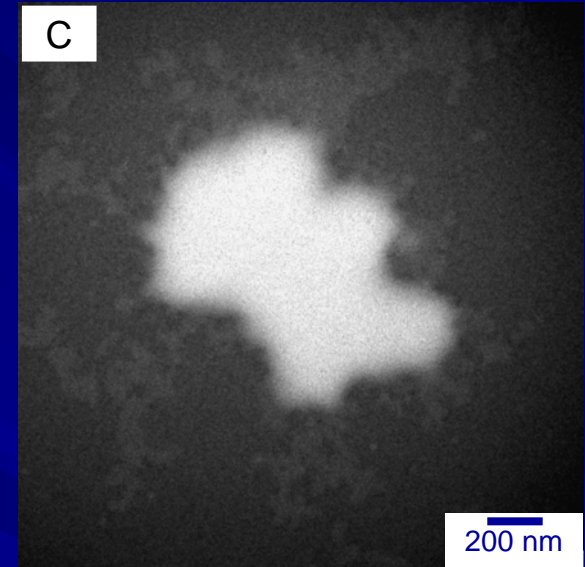
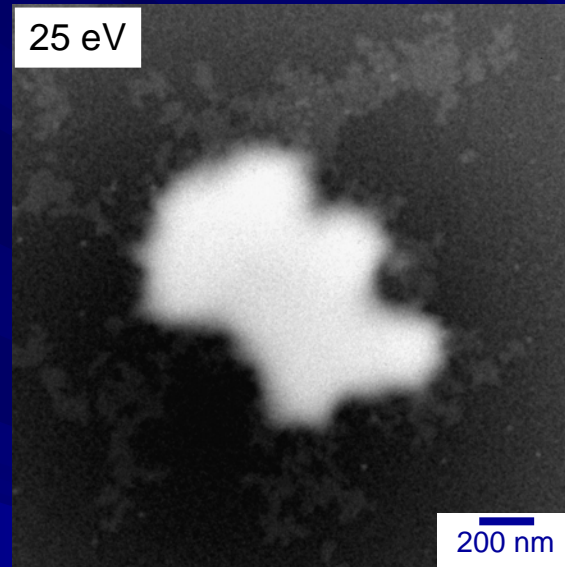
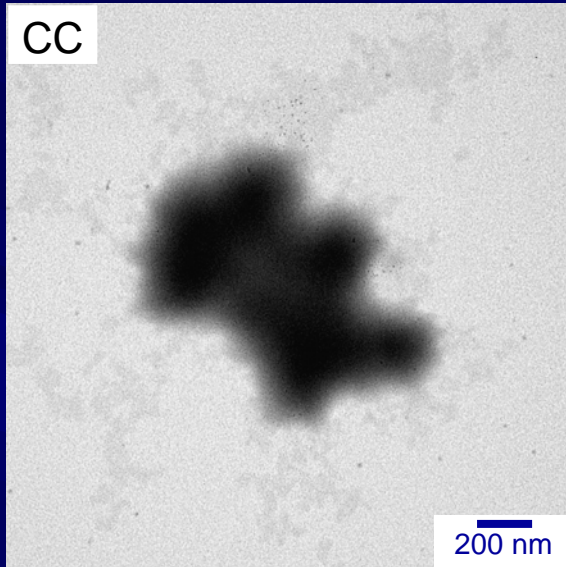
Nonilfenol 40 EO

Látex UNL23A

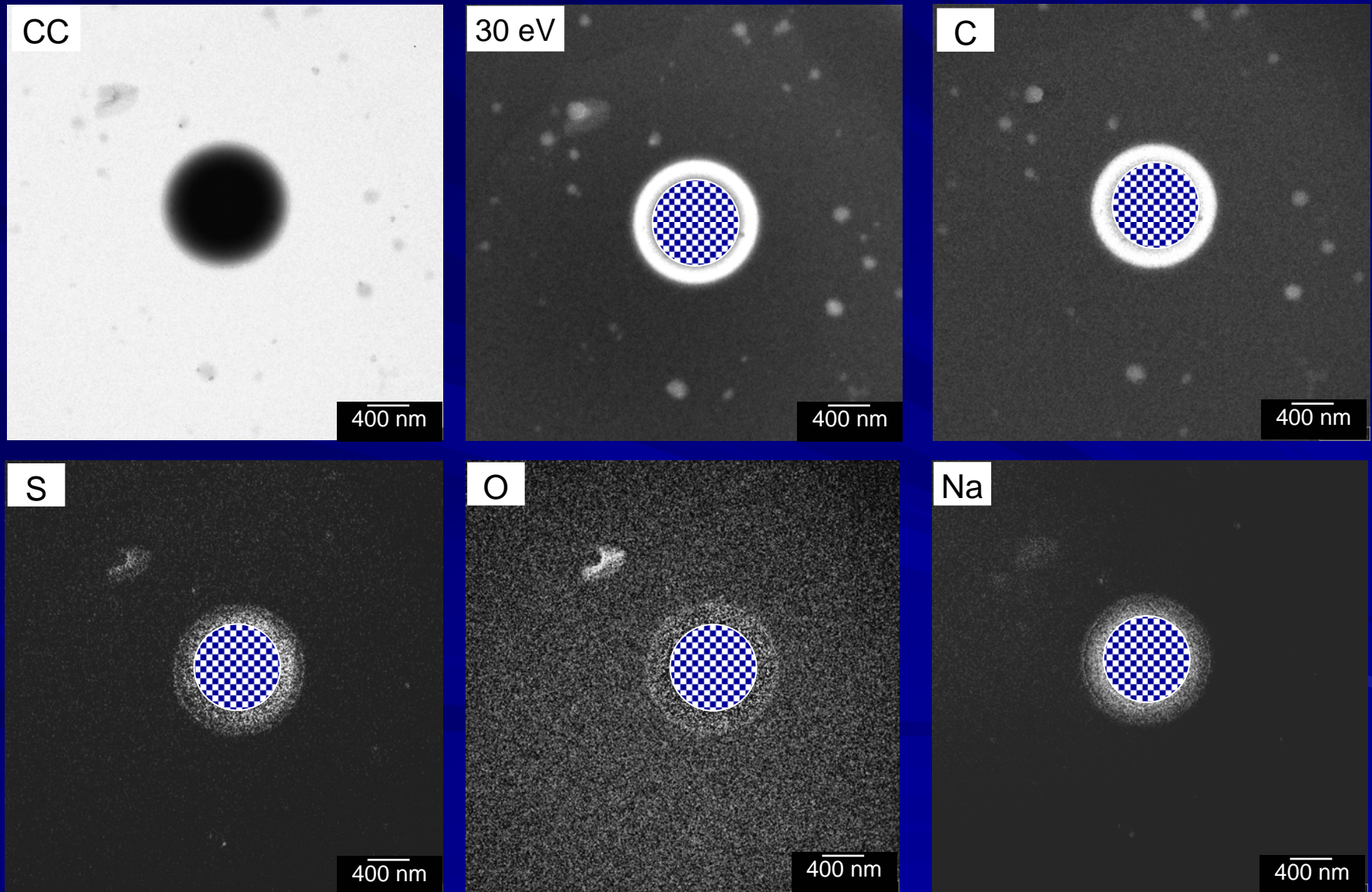


Álcool laurílico 23 EO

Micrografias eletrônicas: campo claro (CC) , EFTEM (25 eV),
mapas de distribuição elemental de C, S, O e Na.
Látex preparado com NP EO₁₀₀.



Micrografias eletrônicas: campo claro (CC) , EFTEM (30 eV), mapas
de distribuição elementar de C, S, O e Na.
Látex bimodal preparado com NP EO₄ + EO₄₀ (50%).



Conclusão: MET

- Látexes com tamanhos de partículas, composição química e temperatura de transição vítrea semelhantes são formados por partículas com diferentes nanoestruturas.
- Íons de sódio e alquilsulfato são localizados em uma fina casca exterior e também no interior das partículas.
- Os mapas de distribuição elementar variam muito dependendo do tensoativo.
- Esta informação é importante para a compreensão das propriedades do látex e para a construção de materiais nanoestruturados baseados em látex.

Adesão dos filmes de látex

- Filmes preparados com
 - RE040A, RE120, RE150, RE230B, RE400A, RE400B, RE440A, R1000A
 - Extensor: 100 μm de abertura úmida.
 - Secagem a t_{amb} até massa constante
- Fotos obtidas com luz refletida especularmente e com luz ambiente difusa.
- Substratos: filme de PEBD e vidro
- Teste de adesão a seco
 - Norma: ASTM D 3359 – 87

Resultados do teste de adesão

Substrato: Vidro

HLB
↓

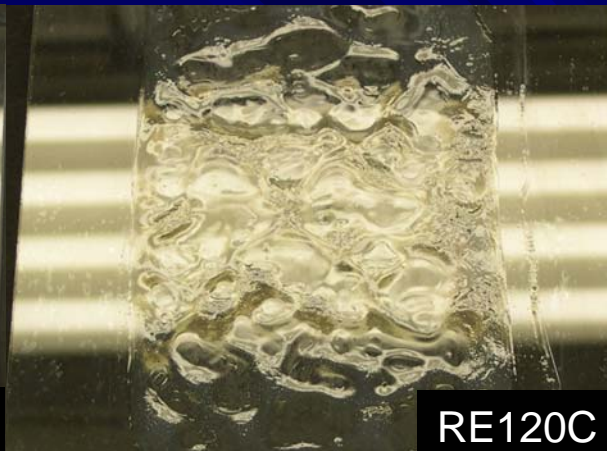
Código dos látexes	HLB	Classificação
RE040A	8,9	5B
RE440A	13,4	1B
UNO20A	15,3	3B
RE230B	16,4	1B
ULS23B	16,7	2B
UNL23A	16,7	3B
RE400A	17,8	1B
RE400B	17,8	1B
RE1000A	19,1	1B

Adesão de látex a vidro

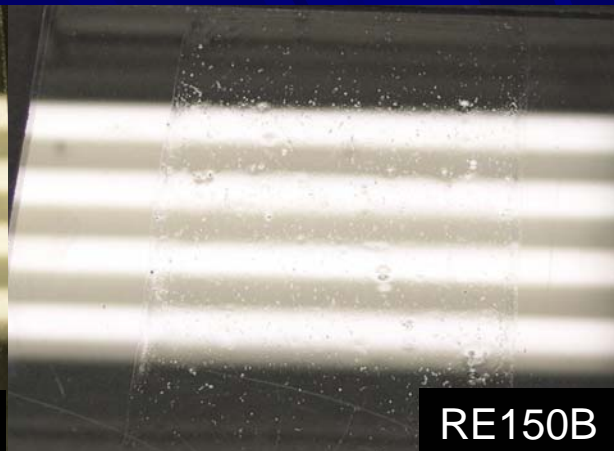
Luz refletida, fundo negro



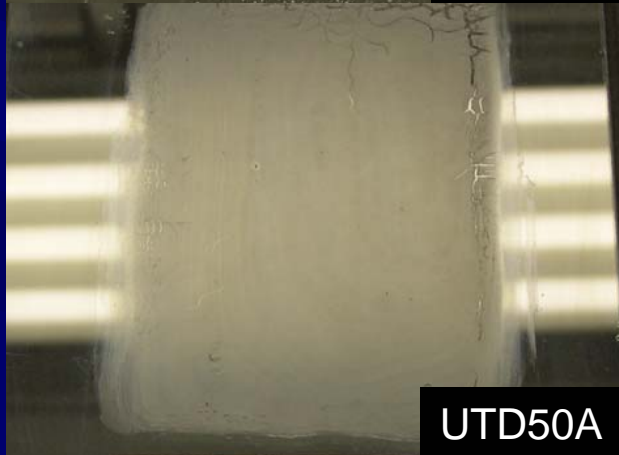
RE040A



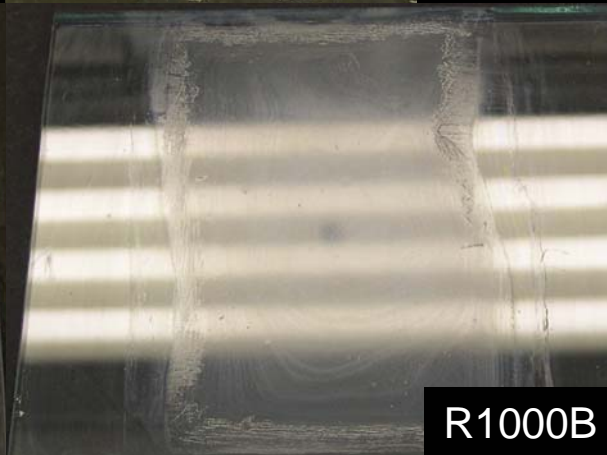
RE120C



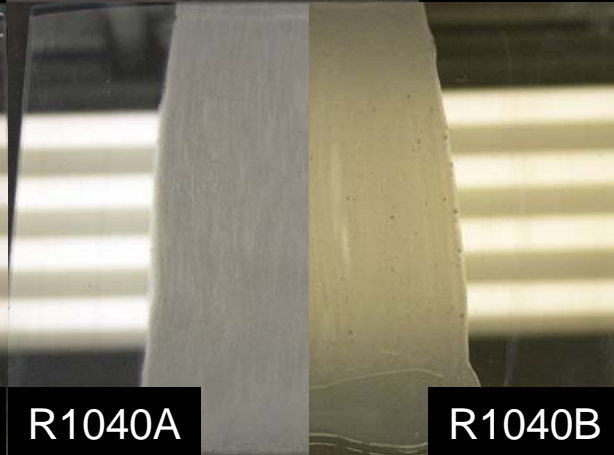
RE150B



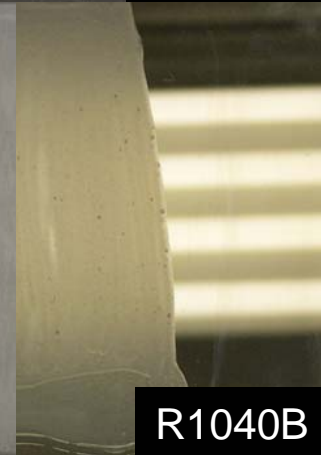
UTD50A



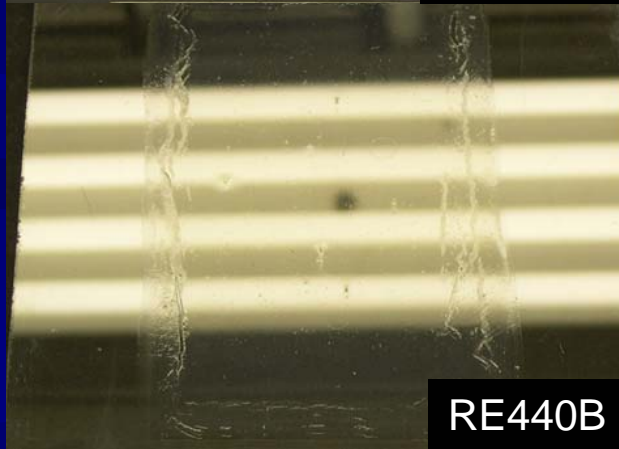
R1000B



R1040A



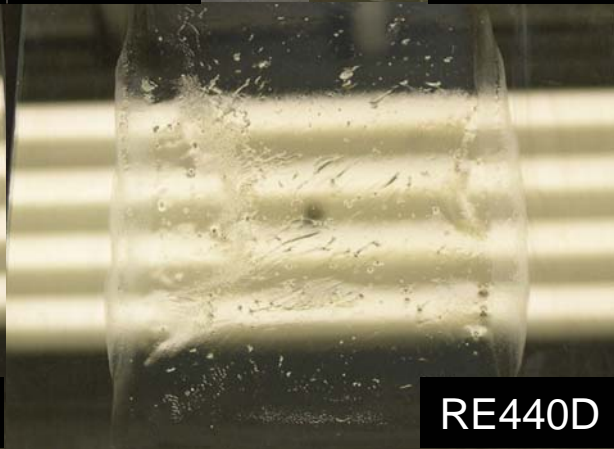
R1040B



RE440B



RE440C



RE440D

Adesão de látex a filme de PEBD



RE040A



RE440C (10/90)



RE440B (25/75)



RE440A (50/50)

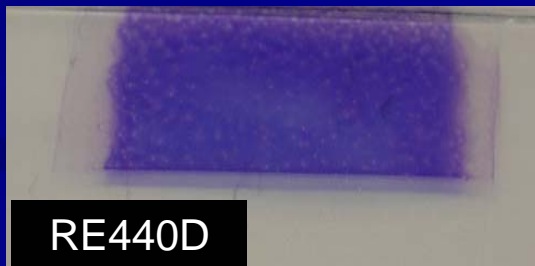
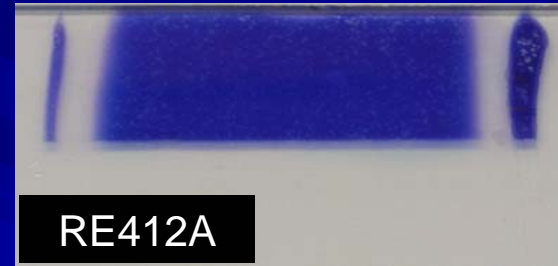
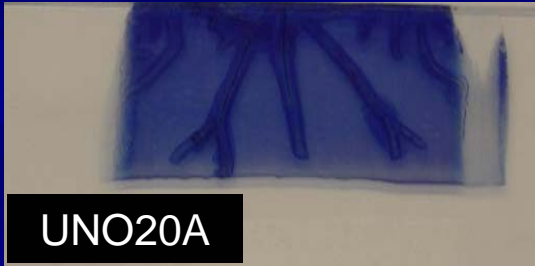
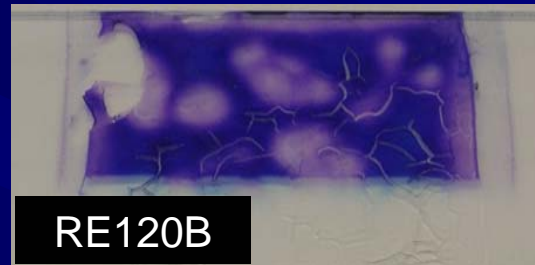
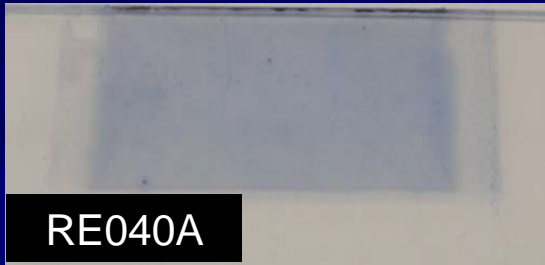


RE230B



UTD50A

Tingimento dos filmes de látex com azul de metileno



Conclusão: adesão e tingimento

- Látexes com melhor adesão ao vidro:
 $RE040A > UNL23A = UNO20A > SOP23A$
- Os látexes RE230A, RE400A, RE400B, RE440A, R1000A apresentaram os piores resultados de adesão.
- Os filmes obtidos com diferentes tensoativos têm características de tingimento muito diferenciadas.

Resultados: resumo

- Cada tensoativo produz um látex diferenciado dos outros, com algumas peculiaridades.
 - nas propriedades físico-químicas e em propriedades de uso.
- Um novo procedimento de uma só etapa para produzir látex com distribuição bimodal de diâmetros.
- Um novo procedimento simples para produzir nanolátexes com teor de sólidos elevado.

Conclusão geral e perspectivas

- Foram obtidas resinas dotadas de diferentes propriedades
 - com os mesmos monômeros e mesmo procedimento,
 - apenas mudando tensoativos.
- As possibilidades de criação de nanoestruturas em látexes são ilimitadas.
- As possibilidades de criação de novos produtos, com novas propriedades, são também ilimitadas.

Equipe de apoio

- Carlos A. P. Leite (microscopia eletrônica)
- Maria do Carmo V. M. da Silva, Ana Ap. Santos (técnicas)
- Jae S. Ham (iniciação científica)

Agradecimentos

- Oxiteno S.A.
- CNPq e Finep/MCT, Fundo Verde-Amarelo
- Instituto do Milênio de Materiais Complexos (PADCT/CNPq)

