

Capítulo 3

Resultados e discussão

Para a caracterização das blendas utilizamos algumas técnicas diferentes. A fim de determinar a composição química da superfície utilizamos a espectroscopia de elétrons induzida por raios-X (XPS). Um estudo da hidrofobicidade superficial foi realizado através de medidas do ângulo de contato das blendas. Para a determinação da morfologia e características mecânicas da superfície utilizamos a microscopia de força atômica (AFM). Medidas de DSC investigaram a miscibilidade das blendas. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

3.1

Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

Para a análise da composição química da superfície foram obtidos espectros de todas as blendas estudadas e dos polímeros separadamente em toda a faixa de energia, a fim identificar todos os elementos presentes nas amostras. Não foi encontrado nenhum elemento que não pertencesse aos polímeros, ou seja, não foi encontrada nenhuma contaminação de outros elementos.

Espectros de alta resolução foram obtidos na região correspondente à energia de ligação das camadas 1s do carbono e 1s do oxigênio para as blendas e para o PHB puro, já para o PVC puro foi obtido, além da região de energia do carbono 1s, o espectro de alta resolução também para região de energia da camada 2p do cloro. Na figura 3.1 são apresentados os espectros de alta resolução para o PVC (3.1a) e PHB

(3.1b,c). Na figura 3.1a, PVC, podemos identificar no espectro da região de energia do carbono, o pico correspondente à energia da ligação C-C/C-H em 284,0eV e o pico relacionado à ligação C-Cl em 285,5eV. Na figura 3.1b, são identificados, na região de energia da ligação da camada 1s do carbono, os picos relacionados às energias das ligações C-C/C-H em 284,0eV, C-O em 285,7eV e o pico correspondente à C=O em 288,0eV do PHB. Já na região da energia de ligação do oxigênio do PHB (3.1c) identificamos dois picos relacionados ao oxigênio submetido a uma ligação simples em 531eV e a uma ligação dupla em 532,3eV.

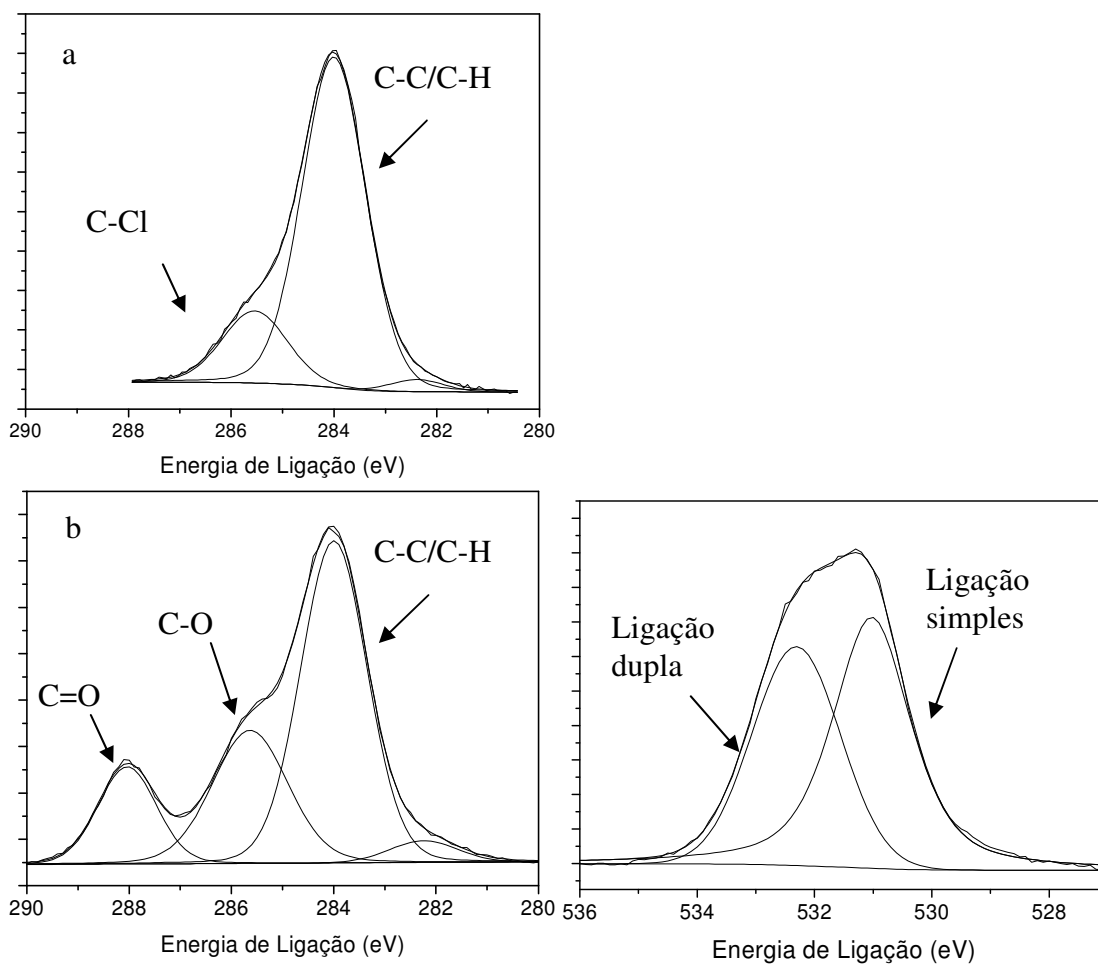
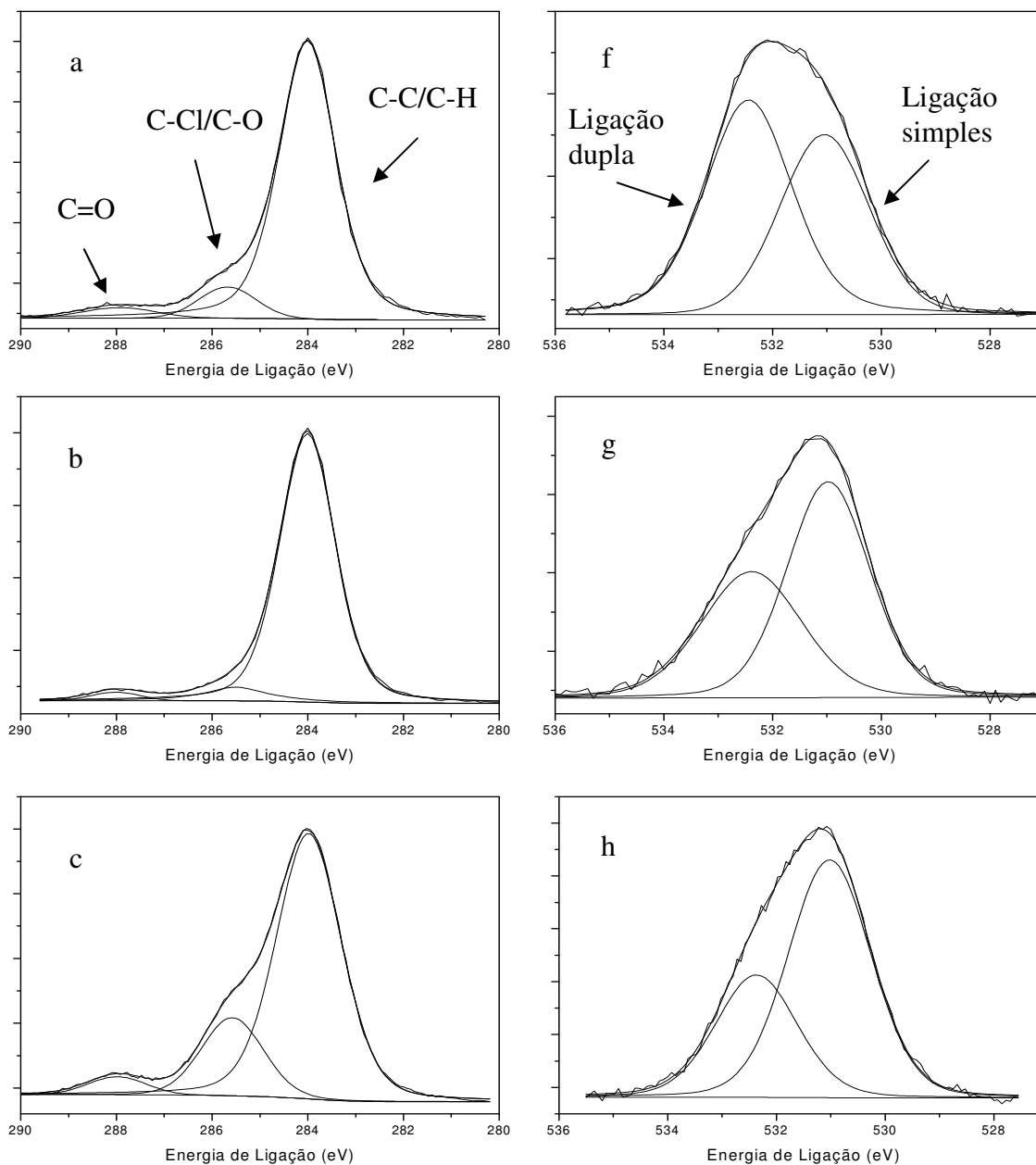


Figura 3.1 – Espectros de alta resolução na faixa de energia dos elétrons do carbono para o PVC (a) e PHB (b), e na faixa de energia dos elétrons do oxigênio para o PHB (c).

Nas figuras 3.2a à 3.2e são apresentados os espectros das blends PVC/PHB 2, 4, 5, 8 e 12% na região de energia dos elétrons da camada 1s do carbono, onde podemos identificar três picos, que são correlacionados às ligações C-C/C-H presente em ambos os polímeros, C-O e C-Cl, que não conseguimos resolver, referentes ao PHB e PVC respectivamente, e o pico C=O característico do PHB. E nas figuras 3.2f à 3.2j, os espectros da região de energia da camada 1s do oxigênio são apresentados. Observamos os picos correspondentes às ligações simples e dupla do oxigênio, como no PHB puro.



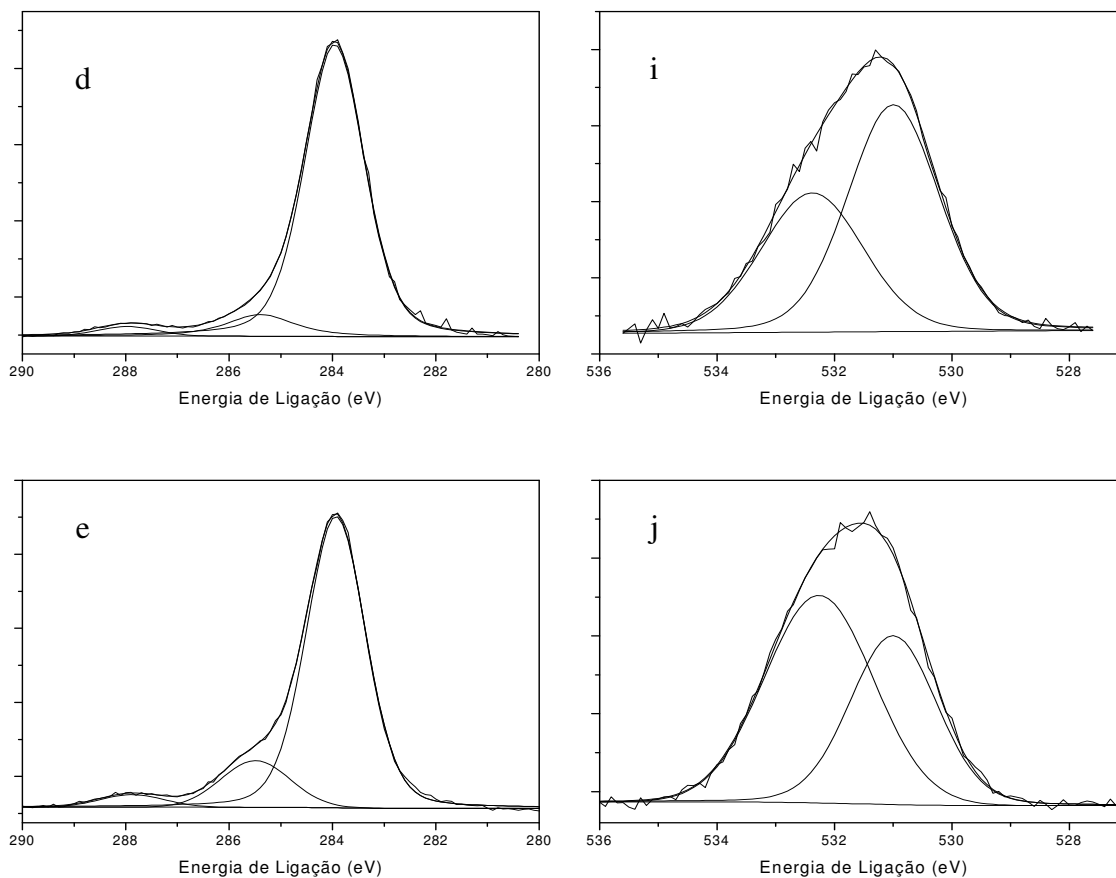


Figura 3.2 - Espectros de alta resolução na faixa de energia do carbono para as blendas 2,4,5,8,e 12% em a-e respectivamente, e os espectros da região de energias do oxigênio para as mesmas blendas f-j.

Podemos observar algumas diferenças entre os espectros das blendas. Vale notar primeiramente que, os espectros das diversas blendas foram coletados com um número diferente de varreduras, ou seja, um tempo diferente de aquisição, o que pode diferenciar os espectros em relação à intensidade do sinal. O número de varreduras para os espectros na região de energia do carbono e do oxigênio estão apresentados na tabela 3.1 a seguir.

| Blenda | Número de varreduras para a região do carbono | Número de varreduras para a região do oxigênio |
|---------------|--|---|
| 2% | 15 | 40 |
| 4% | 20 | 40 |
| 5% | 50 | 80 |
| 8% | 40 | 80 |
| 12% | 40 | 70 |

Tabela 3.1 – Tabela com o número de varreduras de cada espectros de alta resolução apresentado anteriormente.

Podemos observar também uma diferença significativa nos espectros de energia na região do oxigênio. Os espectros das blendas 4, 5 e 8% apresentam o pico da ligação simples do oxigênio maior que o da ligação dupla deste, o que está de acordo com o espectro do PHB puro, já os espectros das blendas 2 e 12% apresentam uma inversão desses picos. Esse efeito é provavelmente provocado pela contaminação superficial de oxigênio (água, CO, CO₂...), que não conseguimos evitar, por mais que tenhamos escolhido um ângulo de saída dos elétrons perpendicular à superfície para minimizar esse tipo de problema.

Os parâmetros dos espectros de alta resolução dos polímeros puros são apresentados na tabela 3.2. Para a deconvolução dos picos, deve-se observar, que nenhum limite foi imposto aos parâmetros.

| | Pico | Energia de Ligação (eV) | FWHM (eV) | %Lorent.-Guas. |
|-----|-------------|--------------------------------|------------------|-----------------------|
| PHB | C-C/C-H | 284 | 1,55 | 10 |
| | C-O | 285,7 | 1,7 | 10 |
| | C=O | 288 | 1,34 | 10 |
| PVC | C-C/C-H | 284 | 1,43 | 15 |
| | C-Cl | 285,5 | 1,55 | 5 |

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados para o ajuste das curvas dos espectros de alta resolução da região do carbono para o PHB e PVC puros.

3.1.1

Análise semi-quantitativa através da técnica de XPS

Para a análise semi-quantitativa da composição superficial já descrita, utilizamos a área dos espectros de alta resolução da região dos fotoelétrons oriundos da camada 1s do carbono e 1s do oxigênio. No cálculo das áreas, o fundo tipo Shirley foi subtraído. Vale notar que a diferença no número de varreduras foi considerada para o cálculo das áreas, ou seja, a área calculada foi dividida pelo número de varreduras do espectro. Na tabela 3.3 apresentamos os resultados encontrados para a concentração de PHB na superfície em função da concentração de PHB nas blendas.

| Concentração de PHB nas blendas (%) | Concentração de PHB na superfície das blendas (%) |
|--|--|
| 0 | 0 |
| 2 | 20 |
| 4 | 17 |
| 5 | 16 |
| 8 | 17 |
| 12 | 23 |

Tabela 3.3 – Resultados das análises de XPS para a concentração de PHB na superfície da blenda em função da concentração de PHB na blenda.

Nota-se que para um intervalo de 2-12% de PHB na blenda, a concentração superficial de PHB permanece praticamente constante na faixa de 16 a 23%. É interessante notar que mesmo para a blenda de mais baixa concentração de PHB (2%) a concentração superficial deste polímero se encontra na mesma faixa.

Os resultados da análise semi-quantitativa através do XPS sugerem a segregação de PHB para a superfície das blendas. Essa segregação poderia ser causada devido à diferença entre as tensões superficiais dos dois polímeros constituintes da blenda. A fim de minimizar a energia da interface ar-blenda, o

polímero com menor tensão superficial se dirige para a superfície da blenda [37]. Porém, nesse caso, o PHB possui uma tensão superficial maior que o PVC, fazendo com que a situação final seja energeticamente desfavorável. Isso pode acontecer devido ao processo de formação da blenda, onde a mobilidade das cadeias fica prejudicada com a evaporação do solvente. Quando a blenda começa a secar algumas das cadeias perdem mobilidade ficando então aprisionadas na superfície. Ou pode ser ocasionado, devido à diferença de densidade de cada um dos polímeros, ou seja, em solução, sendo o PHB o polímero de menor densidade, esse segregaria então mais próximo à superfície durante o processo de preparação.

3.2

Ângulo de Contato

3.2.1

Ângulo de contato estático (SCA)

A fim de observar a mudança na energia superficial das blendas poliméricas, foi medido o ângulo de contato estático, isto é, o ângulo de contato foi analisado num intervalo de no máximo 2 minutos após depositada a gota, sendo esta considerada a situação inicial da superfície. A partir do valor do ângulo de contato é possível observar qualitativamente a energia superficial através da hidrofobicidade das blendas.

Nas figuras 3.3 pode-se observar uma foto da gota de água sobre a superfície do PVC (3.3a), blenda 5% (3.3b) e 40% (3.3c), e sobre o PHB (3.3d). As medidas de ângulo de contato estático são apresentadas na tabela 3.4.

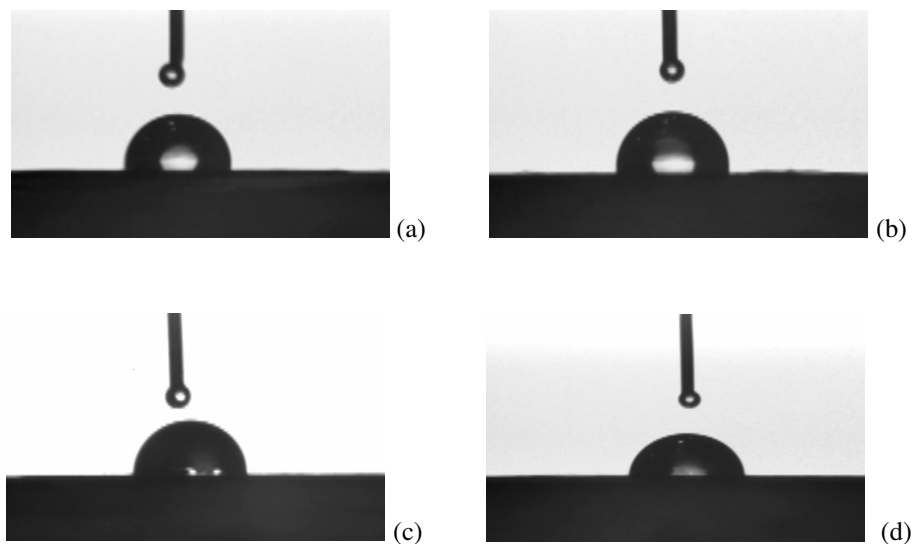


Figura 3.3 - Fotos das gotas utilizadas para a medida do ângulo de contato para o PVC(a), blenda 05%(b) e 40%(c), e para o PHB (d).

| %PHB na blenda | Ângulo de Contato | Desvio padrão |
|----------------|-------------------|---------------|
| 0 | 86 | 3 |
| 2 | 85 | 3 |
| 4 | 87 | 3 |
| 5 | 83 | 3 |
| 8 | 78 | 4 |
| 12 | 83 | 2 |
| 100 | 65 | 5 |

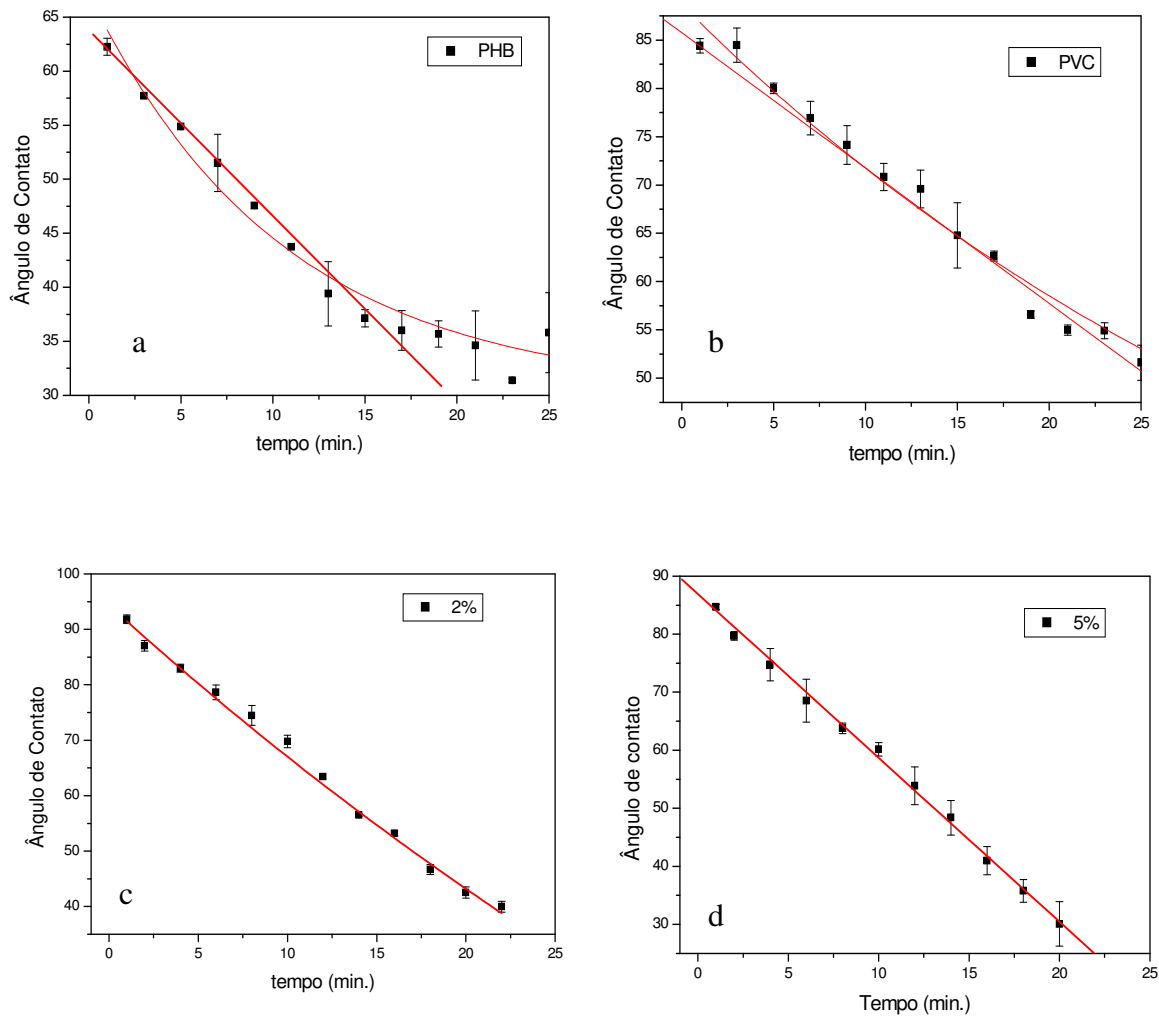
Tabela 3.4 - Tabela com os valores do ângulo de contato das blendas e dos polímeros puros.

Notamos que o ângulo de contato das blendas, dentro do nosso erro experimental, é aproximadamente constante e próximo ao ângulo de contato do PVC. Apesar das análises de XPS indicarem uma concentração de aproximadamente $18 \pm 2\%$ de PHB na superfície, não conseguimos notar a presença do PHB superficial através das medidas do ângulo de contato estático.

3.2.2

Ângulo de contato dinâmico (DCA)

Como nenhuma diferença significativa foi notada entre o ângulo de contato estático das blendas e do PVC, realizamos então, observações do ângulo de contato em função do tempo para os polímeros e para as blendas. O resultado é apresentado na figura 3.4 a seguir.



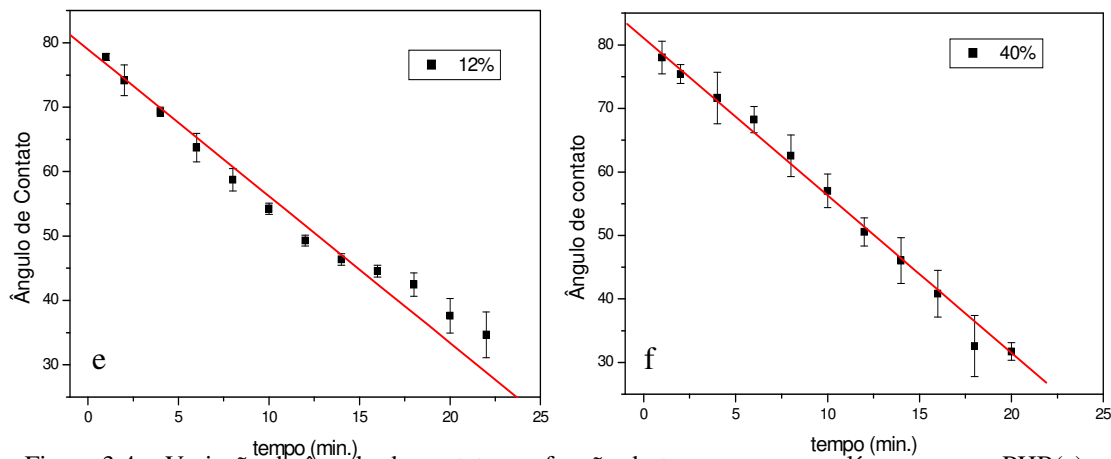


Figura 3.4 – Variação do ângulo de contato em função do tempo para os polímeros puros PHB(a) e PVC(b), e para as blendas 2(c), 5(d), 12(e) e 40%(f). Para as blendas foi feito um ajuste linear, e para os polímeros puros fizemos um ajuste exponencial.

Podemos observar uma diferença entre os coeficientes angulares das curvas apresentadas entre os polímeros puros e as blendas. A queda no valor do ângulo de contato com o tempo para os polímeros puros é mais suave e apresenta um valor de saturação, enquanto a queda do ângulo de contato para as blendas é mais rápida e apresenta um comportamento linear, chegando a um valor final de ângulo de contato muito baixo tornando muito difícil sua quantificação. Na tabela 3.5 é mostrado o coeficiente angular da reta (κ) para cada blenda e para os polímeros puros. Esse coeficiente foi encontrado fazendo um ajuste linear às curvas. Para os polímeros puros foi feito esse ajuste linear eliminando a parte da saturação da curva.

| | PHB | 2% | 5% | 12% | 40% | PVC |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| κ | 1,81 | 2,52 | 2,82 | 2,50 | 2,48 | 1,40 |

Tabela 3.5 - Coeficientes angulares das curvas do ângulo de contato em função do tempo para as blendas e para os polímeros puros.

Nota-se um comportamento diferente entre as blendas e os polímeros separadamente. Uma vez que o PHB é mais hidrofílico que o PVC, é esperado que a interface blenda-água (área de contato da gota) seja, preferencialmente, formada pelo PHB. Nas blendas temos uma quantidade pequena de PHB, porém esse PHB tem

maior mobilidade entre o PVC do que no filme formado só pelo PHB, onde essa mobilidade é quase nula. Isso explica o fato do ângulo de contato variar com o tempo mais rapidamente nas blendas do que nos polímeros separadamente. Ou seja, sugere-se que, com o passar do tempo, as cadeias de PHB migram para a região de contato blenda-água diminuindo o ângulo de contato.

A fim de observarmos melhor esse comportamento, podemos considerar a variação do ângulo de contato em função da concentração de PHB nas blendas para diferentes tempos de medida. Na figura abaixo (figura 3.5), apresentamos o ângulo de contato para as blendas após 1, 4, 16 e 20 minutos de depositada a gota.

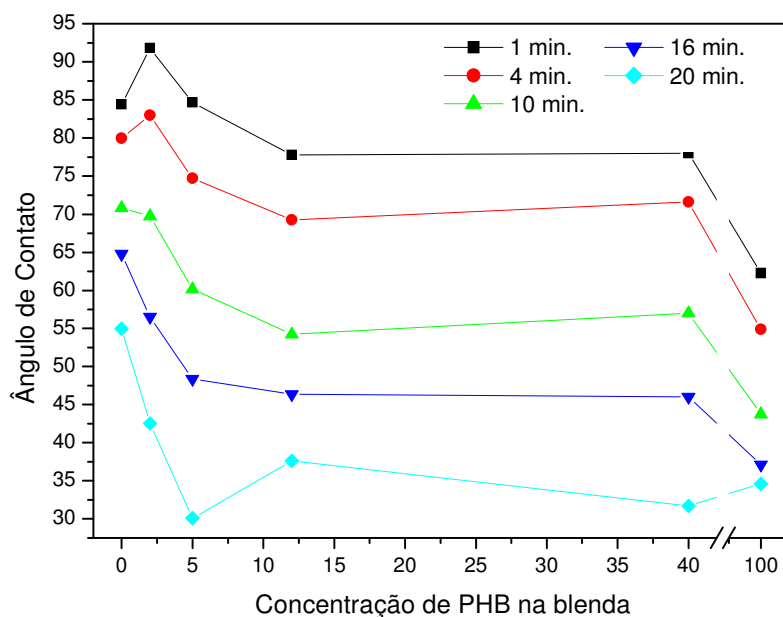


Figura 3.5 – Variação do ângulo de contato em função da concentração de PHB nas blendas. Cada curva representa um tempo diferente de observação da gota sobre a superfície.

Podemos observar que ao passar do tempo o comportamento do ângulo de contato em função da concentração de PHB na blenda se aproxima do esperado, ou seja, o ângulo de contato da blenda vai se aproximando do ângulo de contato do PHB puro.

Essa mudança no comportamento do ângulo de contato com o passar do tempo, reforça a hipótese da rearrumação das cadeias de PHB da blenda. Como vimos, ao depositarmos a gota de água na superfície, possibilitamos a movimentação das cadeias de PHB que se dirigem para a interface água-blenda a fim de minimizar a energia superficial, já que o PHB é mais hidrofílico que o PVC.

3.3

Microscopia de Força Atômica (AFM)

3.3.1

Morfologia

O PHB é um material semi-cristalino, que se cristaliza formando estruturas esferulíticas. Após a nucleação, o crescimento das cadeias poliméricas é maior em uma direção, isto é, o crescimento não é isotrópico. Por convenção, o eixo preferencial de crescimento é chamado de eixo B. A taxa de crescimento do polímero na direção dos outros eixos, A e C, ortogonais a B, é igual, e não é direcionada ao longo desses eixos, podendo então o polímero crescer igualmente em qualquer direção do plano AC. Conseqüentemente, ele é livre para girar durante o crescimento em torno do ponto de nucleação, formando os esferulitos.

Nos esferulitos, temos PHB cristalino formando as lamelas, intercalado de PHB amorfo. Ao redor do ponto de nucleação aparecem as lamelas, cuja formação se dá através do empacotamento de cadeias unidimensionais formadas pela ligação de várias unidades básicas da molécula de PHB (monômeros).

Um esquema da estrutura cristalina do PHB é mostrado a seguir (figura 3.6).

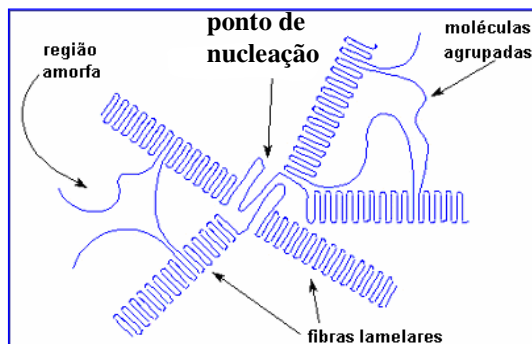


Figura 3.6 – Esquema da estrutura cristalina semi-cristalina do PHB no plano AC. A direção B é ortogonal ao plano da figura e tem seu eixo localizado no núcleo cristalino (ponto de nucleação).

Os esferulitos fazem com que o PHB se apresente mais rugoso que o PVC, que é um material amorfo. O tamanho e o número de esferulitos dependem do processo de fabricação das blendas entre outros fatores [13].

Na figura 3.7 abaixo mostramos uma imagem obtida com o auxílio do AFM, onde são possíveis observar o ponto de nucleação de um esferulito, e as lamelas que se formaram ao redor desse ponto. Podemos observar também nessa imagem e região interesferulítica, onde as lamelas se confundem e mudam sua orientação devido a presença de lamelas provenientes de outro ponto de nucleação próximo.

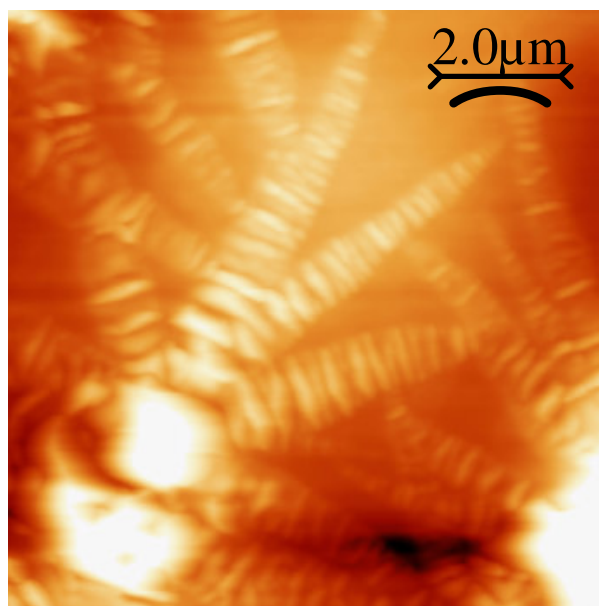


Figura 3.7 – Imagem obtida pelo AFM da blenda 10%. Escala em z variando de 0-214nm.

Nas blendas é possível observarmos os pontos de nucleação e as lamelas formadas na superfície. Essas formações foram observadas com o auxílio da microscopia ótica de luz polarizada (Microscópio Óptico modelo Zeiss AxioPlan 2ie motorizado e controlado por software). Como exemplo, na figura 3.8 é apresentada a imagem da blenda PVC/PHB5%.

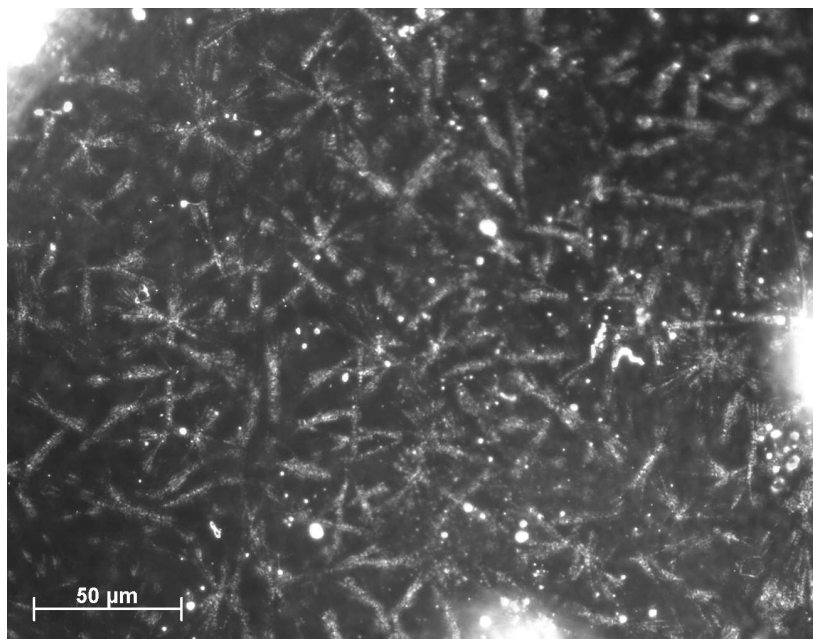


Figura 3.8 – Imagem de microscopia ótica da blenda 5%, onde é possível observar os pontos de nucleação e as lamelas espalhadas por toda a superfície.

Nota-se que temos pontos de nucleação e lamelas espalhadas por toda superfície e que eles se apresentam de variados tamanhos. Pode-se verificar também, a orientação das cadeias poliméricas dentro dos esferulitos. As lamelas visualizadas crescem radialmente a partir do ponto de nucleação. Nota-se também que entre as lamelas, existem regiões amorfas (escurecidas). Deve-se notar aqui que não conseguimos observar na microscopia ótica as lamelas em detalhe.

A morfologia das blendas observada por microscopia de força atômica é apresentada a seguir. Na figura 3.9a apresentamos o PVC e na figura 3.9b o PHB, em imagens de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Podemos observar claramente a diferença de morfologia entre o PVC e o PHB puros. Enquanto o PVC se apresenta liso e com poucas

formações, o PHB apresenta irregularidades topográficas, que são ocasionadas pela estrutura cristalina deste polímero.

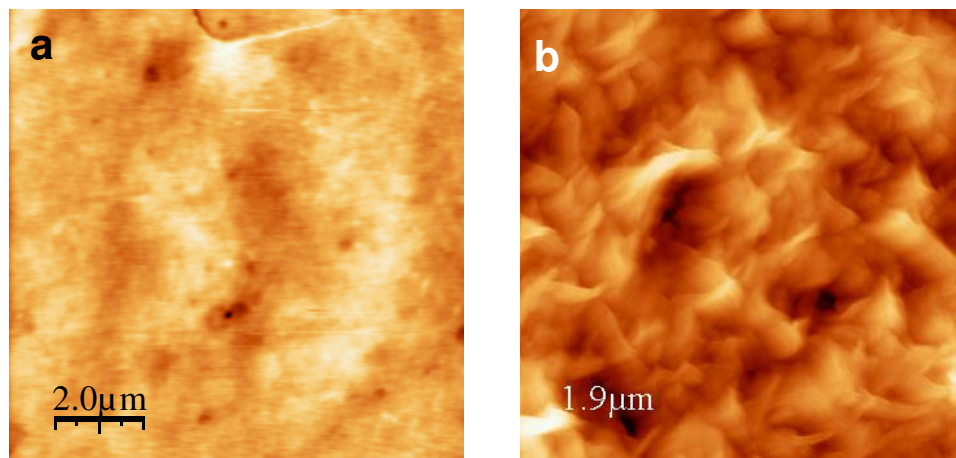


Figura 3.9 – Imagens $100\mu\text{m}^2$ da topografia do (a) PVC e do (b) PHB. Escala em z variando de 0-15,5nm (a) e 0-558,8nm (b).

Na figura 3.10 podemos observar a topografia da blenda PVC/PHB2% em imagens de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ (a) e $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ (b). É possível visualizarmos a estrutura lamelar do PHB na superfície da blenda em detalhe, porém não conseguimos identificar seus pontos de nucleação. Na imagem da esquerda, um zoom da superfície nos permite verificar que as lamelas crescem de maneira aleatória sobre a superfície.

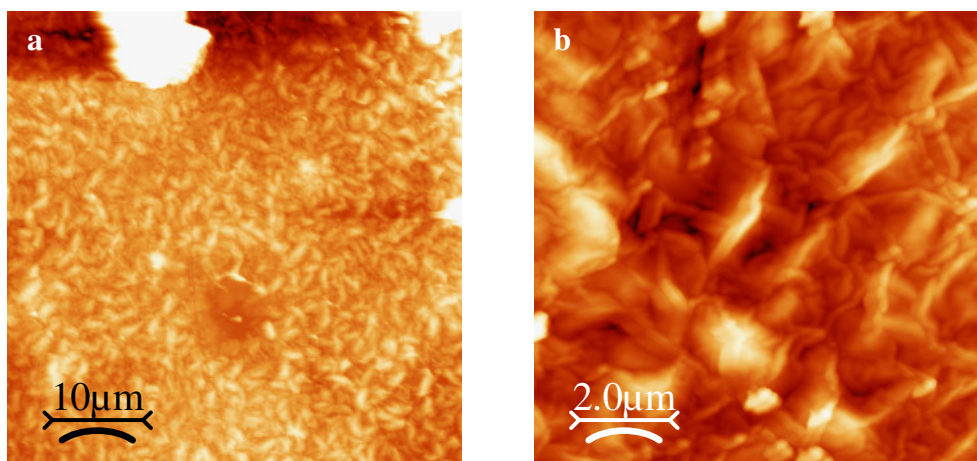


Figura 3.10 – Imagens $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ (a) e $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ (b) da topografia da blenda 2%. Escala em z variando de 0-0,82 μm (a) e 0-320,3nm (b).

Na figura 3.11a e 3.11b abaixo, é apresentada a topografia da blenda PVC/PHB4% com as mesmas dimensões das imagens anteriores. Vemos que a blenda 4% é similar à 2%.

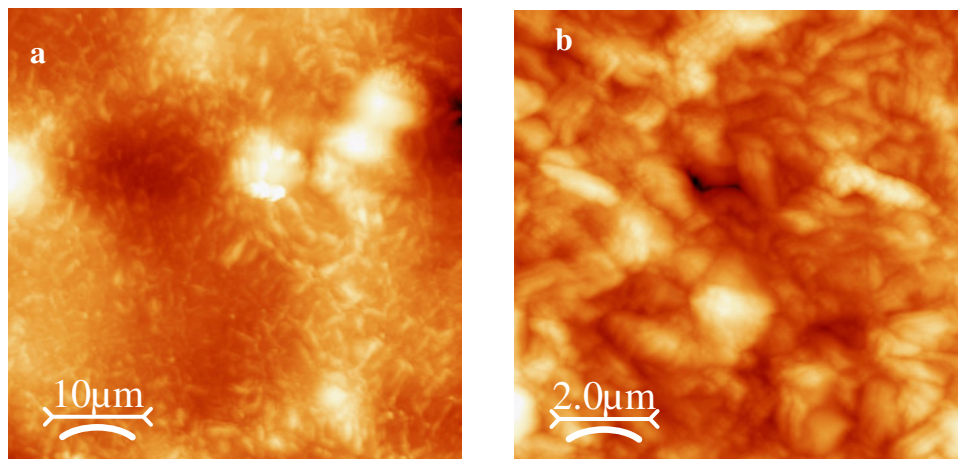


Figura 3.11 – Imagens $250\mu\text{m}^2$ (a) e $100\mu\text{m}^2$ (b) da topografia da blenda 4%. Escala em z variando de 0-1,22 μm (a) e 0-274,5nm (b).

A topografia da blenda PVC/PHB5% pode ser observada na figura 3.12a e 3.12b. Nessa blenda já se nota um comportamento topográfico diferente das blendas anteriores. É possível verificar aqui, a presença dos pontos de nucleação e suas lamelas radialmente orientadas. No zoom à direita, dois possíveis pontos de nucleação são observados. Nota-se que as lamelas na interface entre os pontos de nucleação têm sua orientação modificada.

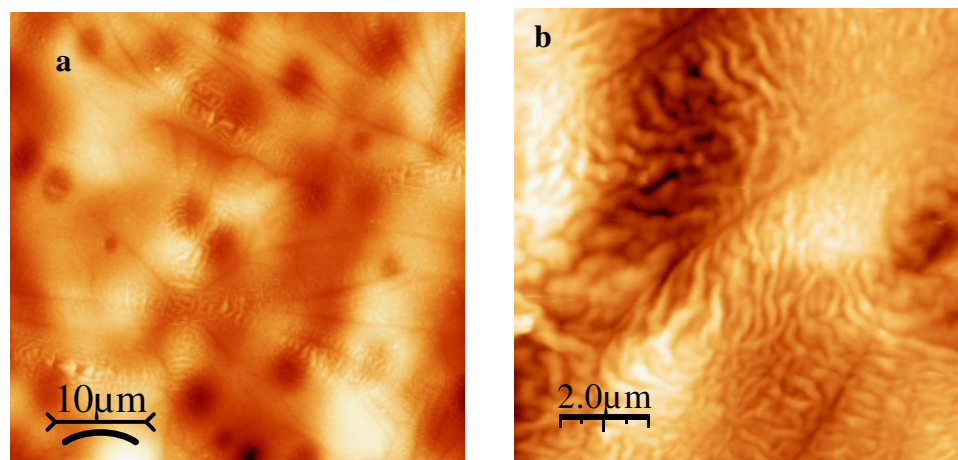


Figura 3.12 – Imagens $250\mu\text{m}^2$ (a) e $100\mu\text{m}^2$ (b) da topografia da blenda 5%. Escala em z variando de 0-638,6nm (a) e 0-242nm (b).

Na figura 3.13 são mostradas imagens de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$, das blendas PVC/PHB6% (3.13a) e PVC/PHB8% (3.13b). Na imagem da blenda 6% (a) vemos os esferulitos já formados, como na blenda 5%. Já na blenda 8% (b) é possível observarmos esferulitos maiores que nas blendas anteriores, indicando um maior grau de cristalização do PHB superficial.

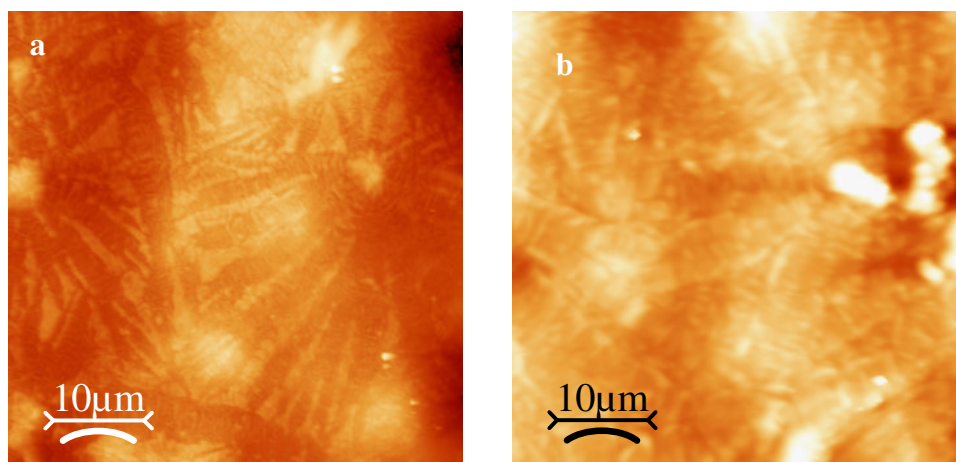


Figura 3.13 – Imagens $250\mu\text{m}^2$ da topografia da blenda 6%(a) e da blenda 8%(b). Escala em z variando de 0-1,27 μm (a) e 0-820nm (b).

Nas blendas notamos formações ordenadas similares às estruturas cristalinas do PHB. Entretanto, notamos que “entre” essas estruturas “semi-organizadas” existe uma parte amorfa que relacionamos ao PVC e ao PHB amorfo. Nota-se também que a topografia das blendas é rugosa, similar ao PHB puro.

Para observar melhor a parte amorfa que aparece nas blendas, imagens de força lateral foram obtidas a fim de identificar o PHB amorfo e o PVC. Nas figuras 3.14a e 3.14b, a topografia e as imagens de força lateral são apresentadas, assim como o perfil das respectivas imagens em 3.14c e 3.14d.

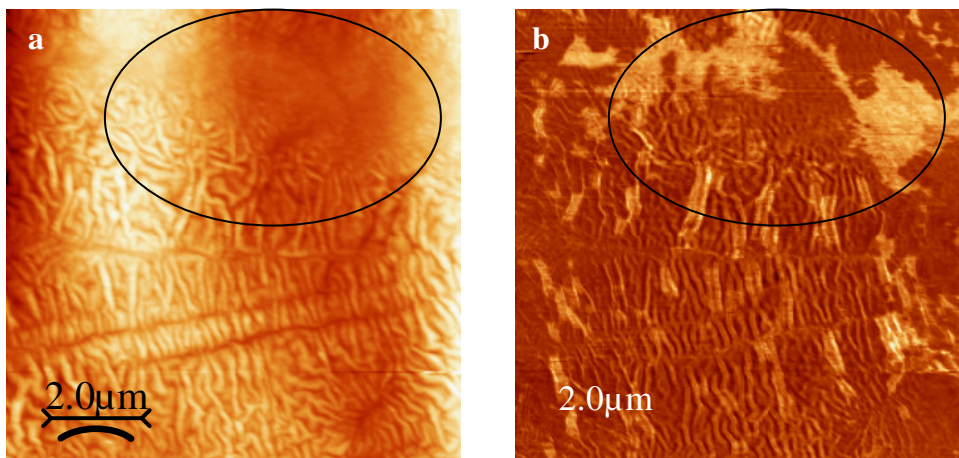


Figura 3.14 - Imagens de topografia(a) e de força lateral(b) da blenda PVC/PHB5%.

É possível observar claramente a parte cristalina da superfície formada pelo PHB em ambas as imagens. Entretanto, na região amorfa só podemos visualizar a presença de ambos os polímeros, PVC, claro, e PHB, escuro, na imagem de força lateral 3.14b.

Na figura 3.15 a seguir, é mostrada uma ampliação da área circulada na figura anterior. Junto com a imagem, foi traçado um perfil para observarmos melhor a diferença entre o perfil topográfico e o perfil das forças de atrito. Percebe-se claramente a diferença entre o perfil topográfico e o perfil traçado das forças de atrito. Na topografia podemos observar as irregularidades presentes na superfície, entretanto, não há distinção entre o PVC e o PHB amorfos na superfície. Já na imagem de força lateral vemos dois patamares distintos para a força de atrito, correspondente a dois materiais diferentes, claro para o PVC, e escuro para o PHB.

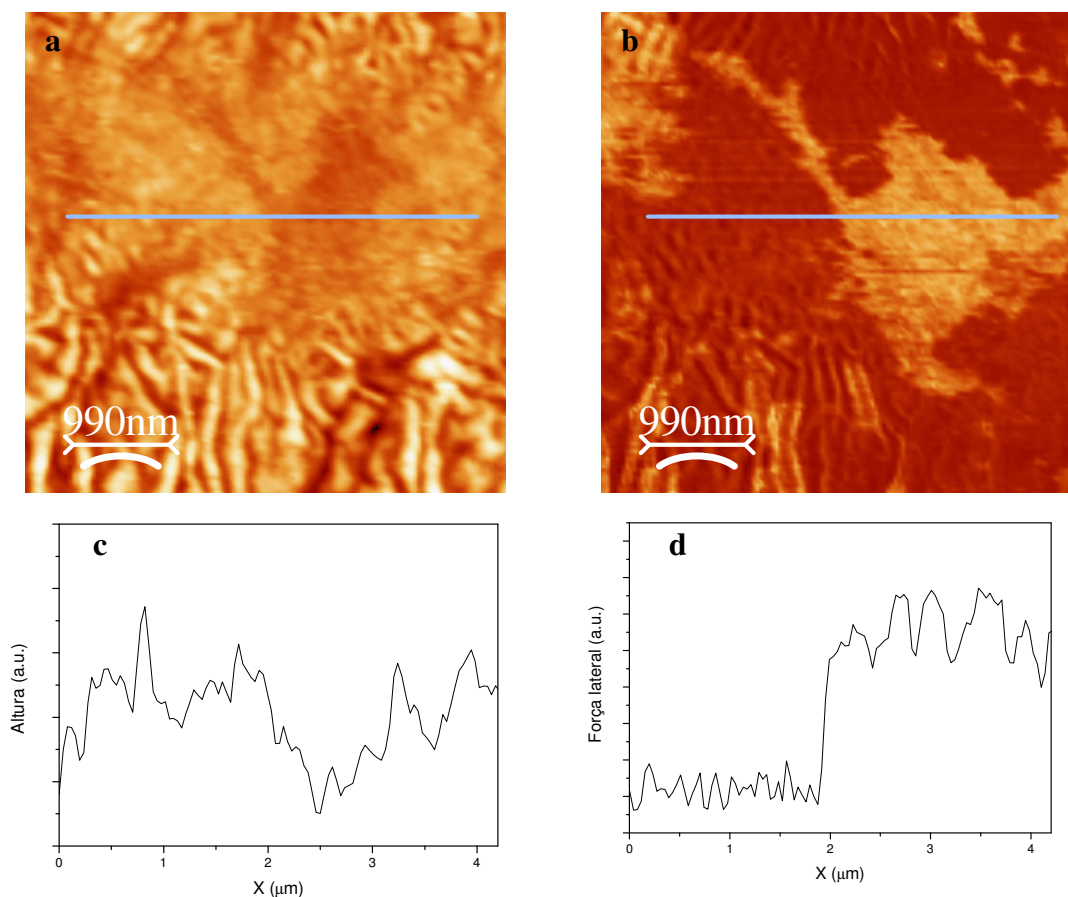


Figura 3.15 – Ampliação das imagens de topografia (a) e de força lateral (b) da blenda 5%, com seus respectivos perfis (c) da topografia e (d) da imagem de força lateral.

Esse contraste nas imagens de força lateral é ocasionado pela diferença de atrito entre a ponta do AFM e os dois polímeros. Nota-se que o PHB apresenta um menor valor na força de atrito que o PVC.

As forças de atrito em escala nanométrica são fortemente influenciadas pelas propriedades mecânicas do material [38], pela condensação do capilar de água [39, 40] e pela rugosidade. Sabe-se que quanto mais hidrofílica a superfície, maior é a condensação da água na interface ponta-superfície. Em temperatura ambiente, um capilar de água é formado entre a ponta e a superfície, tornando o atrito maior quanto mais hidrofílica a superfície. Por outro lado, o atrito é influenciado pela área real de contato entre a ponta e a superfície, ou seja, quanto mais lisa a superfície, maior a

área de contato e, conseqüentemente, maior o atrito [39]. Uma superfície elástica também induz uma área de contato maior, aumentando a força lateral [41].

Enquanto o PHB é parcialmente hidrofóbico, o PVC é conhecido por ser hidrofóbico. Os valores obtidos para o ângulo de contato foram, do PHB $65^{\circ} \pm 5^{\circ}$ enquanto para o PVC $86^{\circ} \pm 3^{\circ}$, que estão de acordo com valores obtidos na literatura [42, 43].

Na figura 3.16 abaixo podemos observar a diferença no ângulo de contato do PVC (a) e do PHB (b).

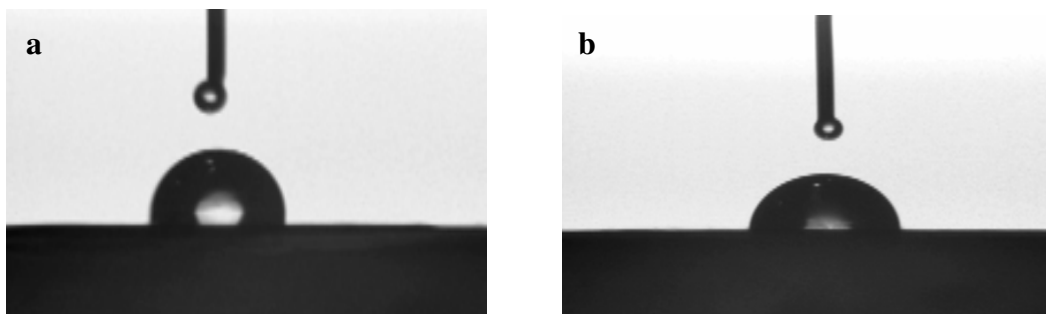


Figura 3.16 – Fotos das gotas depositadas sobre as superfícies do PVC (a) e do PHB (b).

Do ponto de vista mecânico, o PHB é conhecidamente frágil e quebradiço enquanto o PVC é amorfo e possui um módulo de elasticidade maior que o PHB [44, 45]. Isso nos faz concluir que a diferença entre as elasticidades dos dois polímeros é a principal responsável pelo contraste obtido nas imagens de fricção das blendas.

3.3.1

Medindo qualitativamente as propriedades mecânicas das blendas com o AFM

As características mecânicas dos polímeros assim como das blendas foram analisadas através das nanoindentações feitas com a ponta do microscópio de força atômica. Todas as indentações foram feitas com uma força de $13,2\mu\text{N}$ e $6,6\mu\text{N}$, e as áreas das indentações foram calculadas através de suas imagens. Vale lembrar que qualquer deformação ou torção do cantilever deve ser corrigida a fim de garantir que a ponta do microscópio permaneça perpendicular à superfície durante toda a medida. Para isso fizemos um estudo do ângulo de torção do cantilever ao indentar as amostras, como mostrado anteriormente na figura 2.8, e estabelecemos um ângulo de correção de 10° para todas as medidas. Essas indentações de teste foram realizadas com uma força de $13,2\mu\text{N}$. Um exemplo das indentações realizadas nesse estudo é apresentado a seguir (figura 3.17).

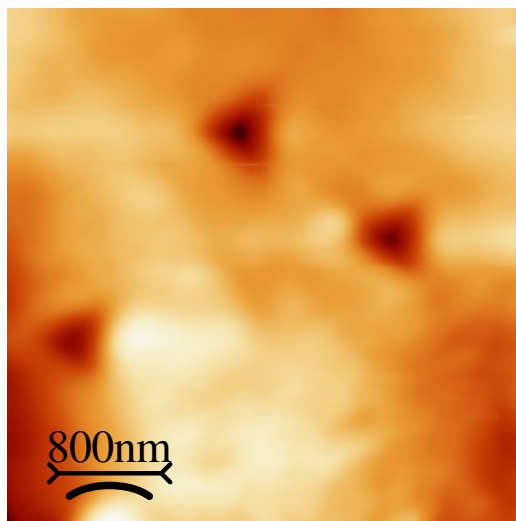


Figura 3.17 – Indentações realizadas na blenda PVC/PHB5%.

A seguir é apresentada um gráfico da área das indentações em função da concentração de PHB das blendas (figura 3.18).

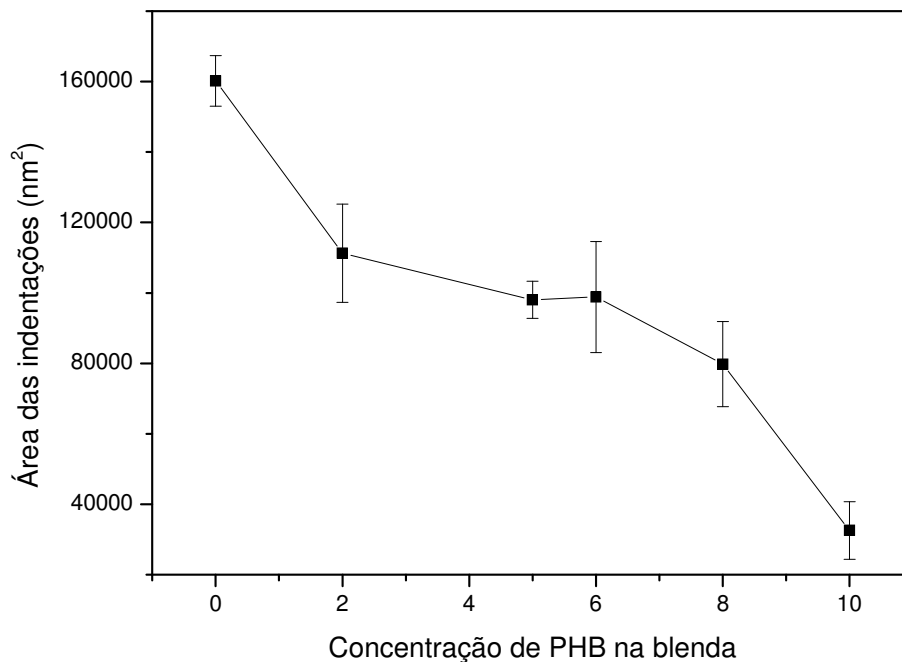


Figura 3.18 – Área das indentações realizadas em função da concentração de PHB na blenda.

Notamos uma queda no valor da área deformada conforme aumentamos a quantidade de PHB na blenda, ou seja, a blenda torna-se mais “dura” com o aumento na quantidade de PHB. Indentações com a mesma força foram realizadas no PHB puro, porém, por ele possuir uma dureza muito maior que o PVC e que as blendas, não notamos deformações causadas pela indentação, pois a força utilizada não foi suficientemente intensa.

Vale notar que as indentações ultrapassam o limite da superfície, logo, algumas camadas abaixo da superfície também contribuem para os valores encontrados aqui. Por isso, conseguimos observar a variação na dureza mesmo tendo aproximadamente a mesma quantidade de superficial de PHB, como visto pelas

análises de XPS. Um valor médio da profundidade atingida com a força aplicada de $13,2\mu\text{N}$ é mostrado a seguir na figura 3.19.

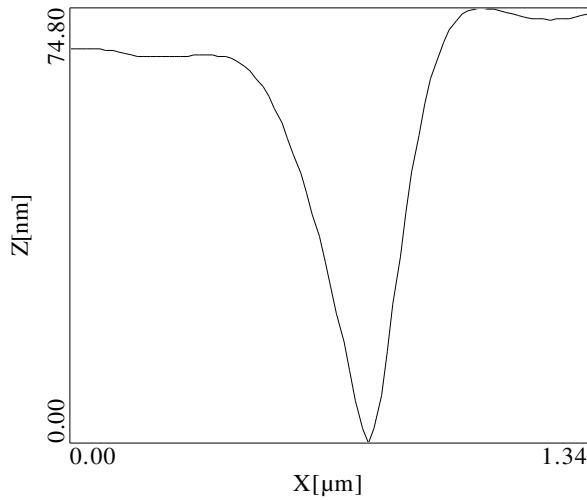


Figura 3.19 – Exemplo de perfil de profundidade de uma das indentações realizadas.

Podemos estimar a profundidade alcançada com essa força de $70\pm 10\text{nm}$, o que nos mostra que a profundidade indentada vai bem além da primeira camada superficial.

A fim de tentar observar a diferença na dureza entre as regiões cristalina, amorfa e intermediária da mesma blenda, foram realizadas indentações nessas três regiões com força de $6,6\mu\text{N}$ na blenda 10%, e as áreas das indentações foram calculadas. Na figura 3.20 abaixo, apresentamos uma imagem da blenda onde foram realizadas as indentações.

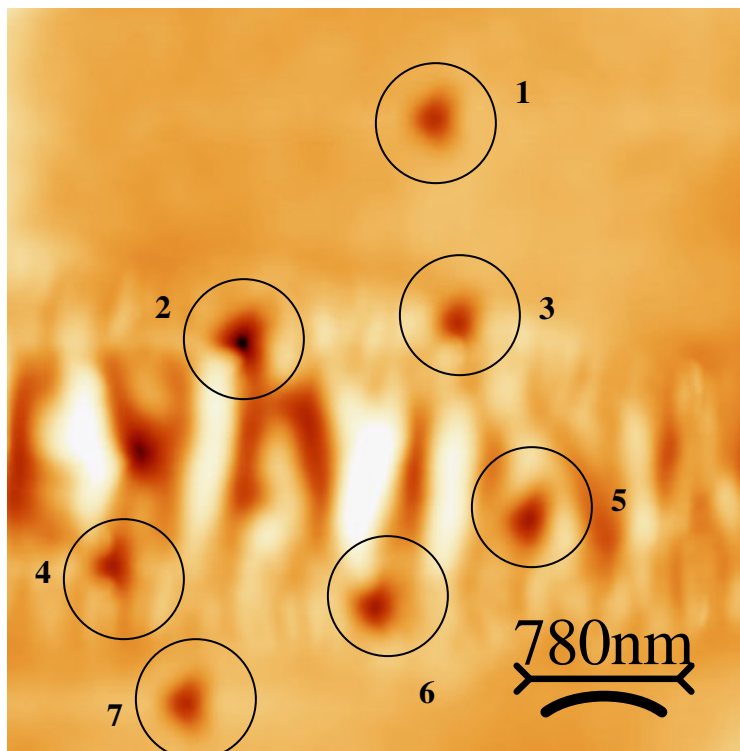


Figura 3.20 – Indentações realizadas na blenda 10% nas partes amorfa, cristalina e intermediária aparentes na superfície.

Na tabela 3.6 abaixo podemos observar a área de cada indentação normalizada a partir da maior área.

| Indentações | Área das indentações |
|-------------|----------------------|
| 1 | 1 |
| 2 | 0,93 |
| 3 | 0,84 |
| 4 | 0,81 |
| 5 | 0,67 |
| 6 | 0,68 |
| 7 | 0,88 |

Tabela 3.6 - Área das indentações normalizadas a partir do maior valor obtido.

Essas indentações foram realizadas com uma força menor que as realizadas em todas as blendas a fim de obter informação o mais superficial possível das características mecânicas. A profundidade média das indentações é de 30-40nm.

Notamos uma diferença entre as áreas das indentações realizadas na parte cristalina e as realizadas na parte amorfa. Nota-se que a dureza na parte cristalina é maior que na parte amorfa. Podemos relacionar esses resultados com os anteriores que nos mostram que quanto maior a concentração de PHB na blenda, maior a dureza desta.

3.4

Calorimetria Diferencial Exploratória

A partir das curvas de DSC é possível estudar a miscibilidade das fases contidas em uma blenda. Para determinar a miscibilidade da blenda, podemos observar a mudança ou não na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. A temperatura de transição vítrea é a temperatura abaixo da qual as cadeias não têm energia suficiente para realizar mudanças conformacionais, ou seja, não há mobilidade entre as cadeias poliméricas.

Se a blenda apresentar um único valor da T_g , ela é classificada como totalmente miscível. Caso os resultados apresentem dois valores distintos para a T_g , então a blenda não é totalmente miscível. Porém se esses dois valores da T_g corresponderem exatamente aos valores das T_g dos polímeros em questão, a blenda é classificada como imiscível. Caso esses valores da T_g estejam deslocados da posição correspondente aos valores esperados dos polímeros, então a blenda é classificada como parcialmente miscível [7].

Na figura 3.21 a seguir, apresentamos os resultados obtidos de DSC para as blendas e para o PVC.

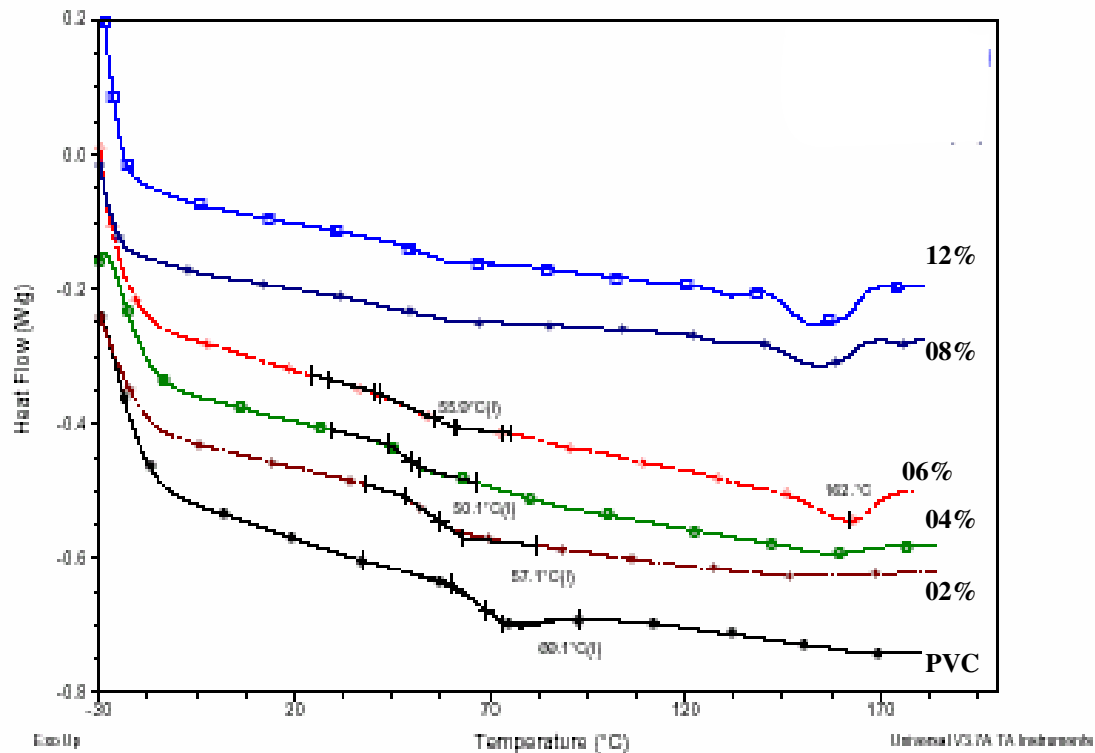


Figura 3.21 – Resultado de DSC para as blendas 2, 4, 6, 8 e 12% e para o PVC.

A temperatura de transição vítrea das amostras é identificada pela ligeira mudança na curva do fluxo de calor em função da temperatura, que é onde ocorre a mudança de estado do polímero.

Primeiramente, deve-se notar que não é possível observar a presença do PHB nas curvas obtidas para as blendas, uma vez que a técnica não tem sensibilidade para detectar a Tg do PHB nas blendas, uma vez que a porcentagem de PHB é pequena. Entretanto observamos claramente a mudança na curva que indica a Tg do PVC, que aparece por volta de 69°C. Já nas blendas é possível observarmos um deslocamento da Tg em relação à Tg do PVC. Na tabela 3.7 abaixo, encontram-se os valores das Tg obtidas para as blendas estudadas.

| Amostra | Tg (°C) |
|----------------|-----------------|
| PVC | 69,1 |
| PVC/PHB2% | 53,1 |
| PVC/PHB4% | 50,1 |
| PVC/PHB6% | 55,9 |

Tabela 3.7 – Valores encontrados para Tg.

Para as blendas 8% e 12% não foi possível definirmos um valor da Tg.

Nota-se uma diminuição do valor da Tg para as blendas em relação ao valor obtido para o PVC. Podemos então afirmar que as blendas não são totalmente imiscíveis. Entretanto, não podemos dizer se as blendas são parcialmente miscíveis ou se são totalmente miscíveis segundo as informações obtidas por essa técnica. O fato da técnica não detectar a Tg do PHB presente nas misturas, não nos possibilita afirmar se as blendas são totalmente miscíveis ou parcialmente miscíveis. Se houvesse uma transição na curva correspondente à Tg do PHB, poderíamos verificar se as blendas possuíam uma só Tg (blenda miscível), ou dois valores para Tg deslocados das posições correspondentes aos polímeros puros (blenda parcialmente miscível).

Entretanto, a partir das imagens de fricção obtidas com o auxílio da microscopia de força atômica, foi possível observarmos claramente que, a fase amorfa das blendas é formada pelos dois polímeros separadamente. Isso nos mostra que a blenda não é totalmente miscível, pois para uma total miscibilidade, seria necessário uma única fase amorfa formada pela mistura homogênea dos dois polímeros, o que não foi verificado nas imagens de força lateral.