

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Os filmes poliméricos foram estudados por diferentes técnicas experimentais capazes de determinar a concentração de PHAmCl na superfície, sua influência na morfologia e propriedades mecânicas do filme. A técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada na investigação da miscibilidade dos polímeros nos filmes a partir de seu comportamento térmico. A segunda técnica utilizada, análise mecânica dinâmica (DMA), foi utilizada para avaliar as modificações nas propriedades mecânicas do AcC. Técnicas de análise de superfície foram então utilizadas. A espectroscopia de fotonelétrons induzida por raios-X (XPS) forneceu informações sobre a composição química da superfície dos filmes. As medidas de ângulo de contato contribuíram com dados sobre a hidrofobicidade dos filmes, e a microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para a investigação da morfologia dos filmes bem como para a determinação indireta da dureza dos filmes. Por fim, com o objetivo de corroborar o resultado das características mecânicas fornecidas por AFM, microindentações foram feitas no filme com o auxílio de um microdurômetro.

#### 4.1.1

#### Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O estudo da miscibilidade de dois ou mais polímeros pode ser realizado com o auxílio da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) que permite acompanhar parâmetros tais como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), característico da fase amorfa, e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), própria da fase cristalina, relevante nos polímeros semi-cristalinos.

Blendas poliméricas por definição são misturas físicas de homopolímeros e/ou copolímeros com diferentes estruturas químicas. No equilíbrio, uma mistura de dois polímeros deve existir como uma simples fase, segmentos intimamente misturados dos dois componentes. Esta blenda então é dita ser homogênea do ponto de vista microscópico e considerado miscível do ponto de vista da termodinâmica. Quando uma mistura de polímeros separa-se em duas fases distintas cada uma com seus respectivos componentes individuais, esta blenda é dita heterogênea do ponto de vista microscópico e é considerada imiscível do ponto de vista da termodinâmica. Assim em uma mistura polimérica miscível, a existência de interações entre as cadeias dos diferentes polímeros reduz a possibilidade de rotação das cadeias em torno das ligações covalentes e limita os movimentos segmentares dos grupamentos atômicos modificando assim sua Tg.

Se as curvas de DSC indicam a existência de um único valor de Tg, então a mistura é miscível. Caso as curvas indiquem mais de um valor para Tg a mistura poderá ser desde parcialmente miscível até imiscível no caso que as Tg correspondam a de seus componentes puros.

No sistema estudado neste trabalho, o AcC é um polímero essencialmente rígido uma vez que as pontes de hidrogênio originadas pelos grupos hidroxila presentes na estrutura favorecem a cristalinidade da fase. O PHAmcl, por sua vez, é um poliéster de relativamente baixa cristalinidade (20%) com capacidade de aceitar prótons associados aos grupos carbonilas existentes na estrutura e que, em princípio, poderá favorecer a interação entre as fases ao formar uma blenda.

Nos termogramas apresentados na figura 4.1 não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) para as blendas de diferentes composições o que limitou a utilização deste parâmetro na análise da miscibilidade das fases. Em relação ao PHAmcl a não visualização da Tg é consequência da baixa quantidade deste elastômero semicristalino nos filmes.

Para o AcC reporta-se uma Tg próxima a Tm onset, o que mascara a variação da linha base no termograma. Desta forma o estudo da miscibilidade através da Tg não foi possível com o calorímetro utilizado.

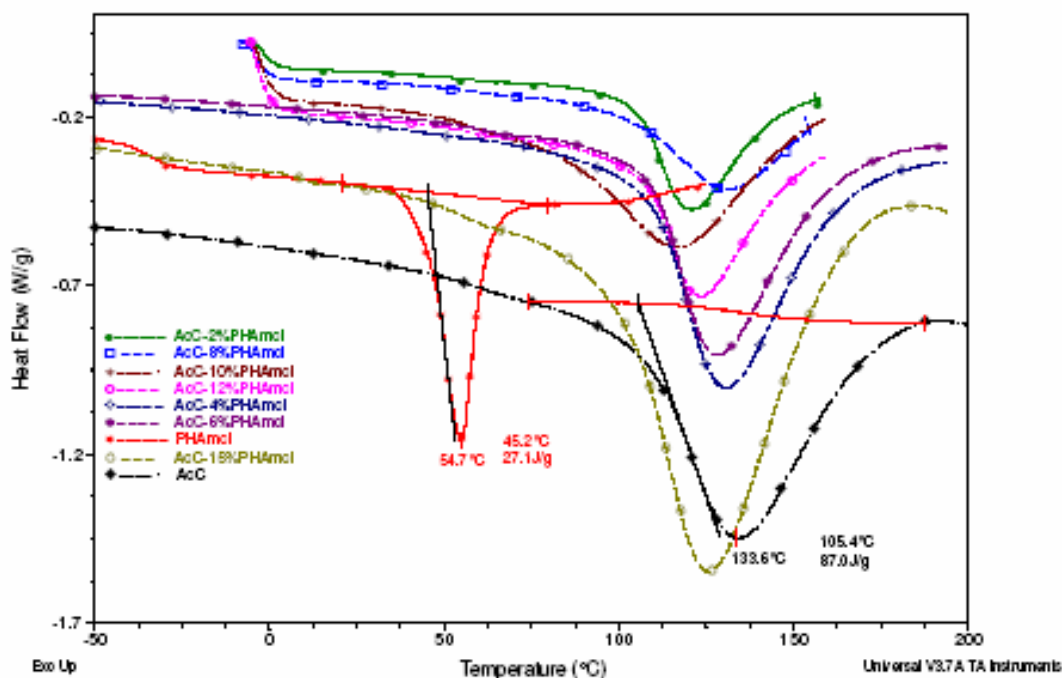


Figura 4.1- Termograma dos filmes PHAmcl/AcC

A diluição do elastômero no AcC semicristalino deve originar uma depressão no ponto de fusão do AcC quando representado em função da concentração de PHAmcl. Em geral, esta depressão origina-se pela modificação do tamanho dos cristais ou pelo efeito de diluição do PHAmcl no AcC originando a fase amorfa. A análise termodinâmica deste fenômeno de acordo com a teoria de Flory-Huggins [32] permite estabelecer a expressão do tipo;

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_2}{\Delta H^0 V_1} \left[ \ln \phi_2 / m_2 + (1/m_2 - 1/m_1) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (4.1)$$

onde (1) e (2) representam as fases amorfa e cristalina respectivamente,  $\chi_{12}$  o parâmetro de interação entre os polímeros, V volume molar no equilíbrio das unidades repetidas a temperatura de fusão, m e  $\phi$  são os grau de polimerização e a fração de volume dos polímeros na blenda respectivamente.

Como não foi possível a partir do termograma obter as temperaturas de fusão vítrea dos filmes, um estudo qualitativo do efeito da incorporação de PHAmcl no AcC.

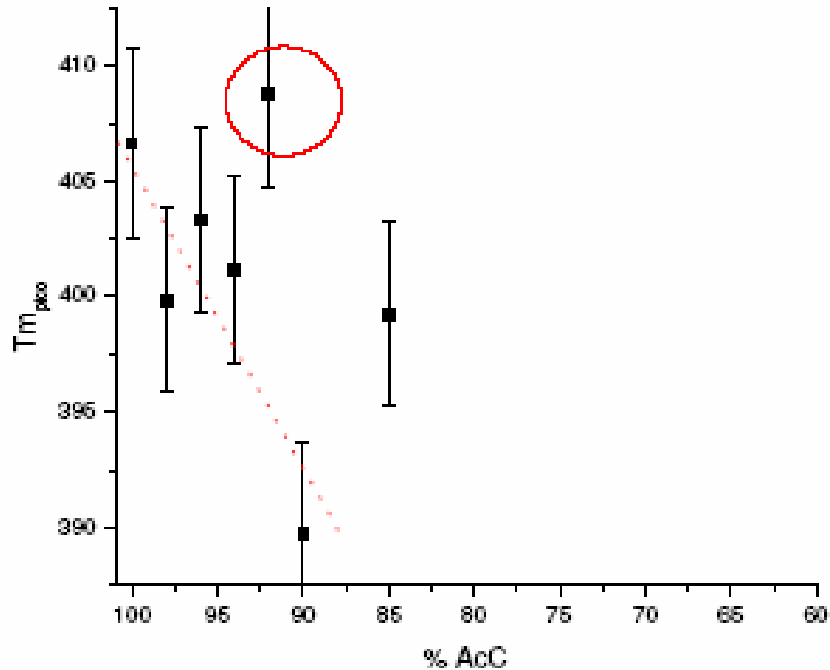


Figura 4.2 - Variação da temperatura de fusão com a composição de acetato

À medida que a quantidade relativa do elastômero na mistura acetato de celulose/PHAmcl aumenta, observa-se um decréscimo da  $T_m$ . Um comportamento semelhante foi observado para a blenda de PHB/amido por Godbole e colaboradores (Godbole et. al., 2003) e também para a blenda de P3HB/CAB por Scandola e colaboradores (1992).

Observa-se um desvio para a composição de 8% PHA, o que pode ter acontecido devido a variações na morfologia dos cristais ocasionadas no processo de formação do filme, provavelmente associado a flutuações de temperatura. Já o aumento da  $T_m$  a composições acima de 10% PHA, pode ser explicado pela segregação das fases e cristalização de acordo com Maekawa et al. (1999) [33].

O  $\Delta H$  da fusão cristalina nas blendas parece estar governada pelo impacto, da interações do PHAmcl com o AcC, na cristalinidade da blenda. À medida que aumenta a fração de PHA, com diminuição da cristalinidade total na blenda, há um decréscimo da entalpia como observado pelo gráfico da figura 4.3. A partir da composição 8% (AcC-8%PHAmcl), há um acréscimo no valor do calor de fusão, o que pode indicar a formação de uma fase cristalina a partir de regiões de fases segregadas.

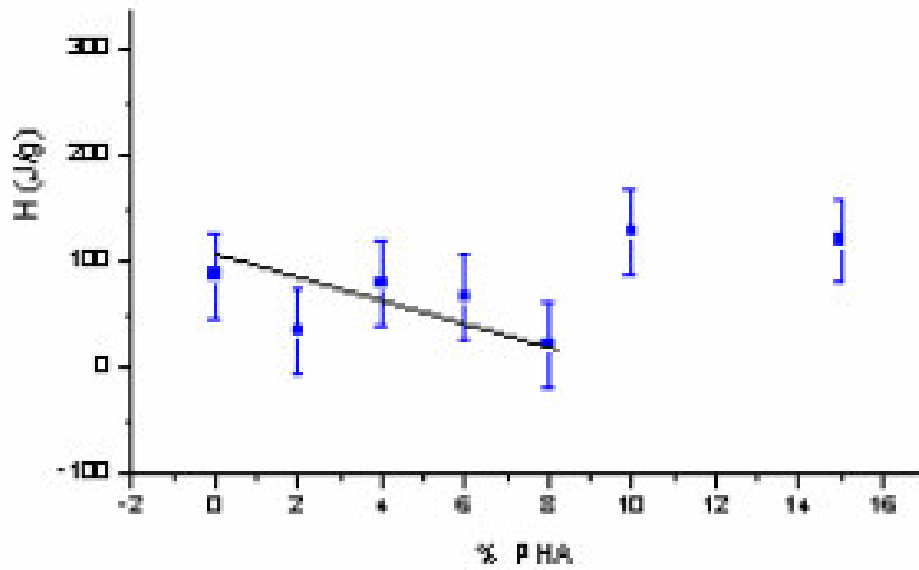


Figura 4.3 -Variação do calor de fusão com a composição de PHA

#### 4.1.2

#### Ensaio Oscilatório. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A Figura 4.4 mostra o módulo dinâmico de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura dos homopolímeros e as blendas 4 e 10% em PHAmcl .

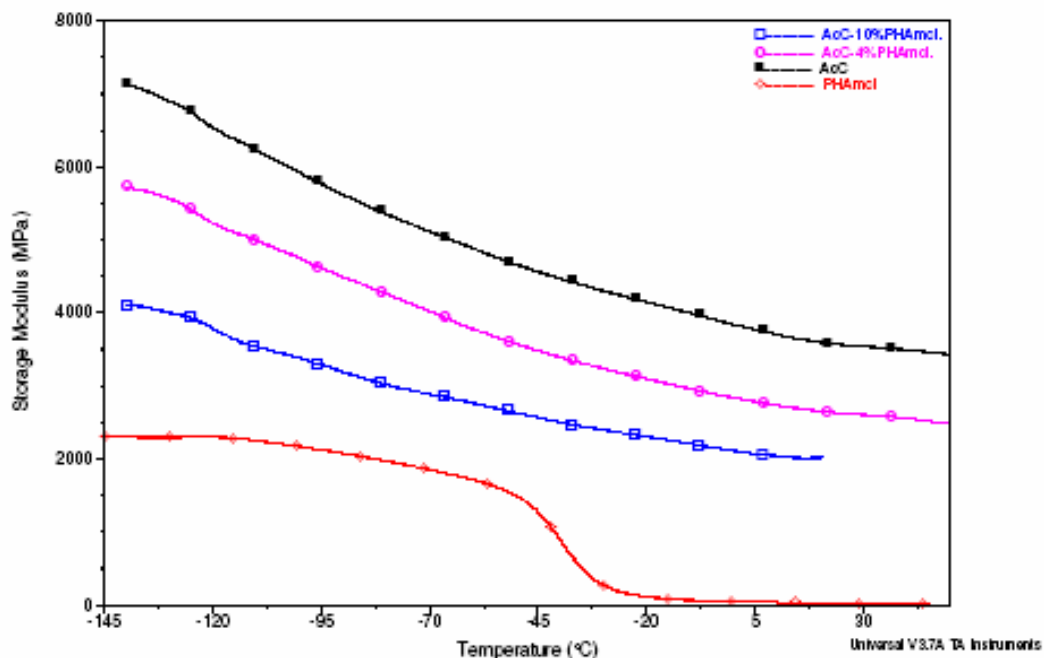


Figura 4.4 - Módulo dinâmico de armazenamento obtido por DMA

Em relação ao módulo  $E'$  do AcC existe um decréscimo proporcional ao incremento de PHAmcl nas blendas que denota a existência de uma efetiva interação entre as fases. Este comportamento aponta na mesma direção que a queda observada para a  $T_m$  por calorimetria exploratória (DSC).

## 4.2

### Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

Com o objetivo de estudar a composição química da superfície dos filmes, espectros de XPS em toda a faixa de energia foram obtidos a ângulo de tomada normal à entrada do analisador. A partir desses espectros foi possível a identificação dos elementos presentes na superfície da amostra. Foram identificados apenas os picos correspondentes ao carbono e ao oxigênio.

Para que fosse feita uma análise semi-quantitativa da superfície, espectros na região correspondente à energia de ligação das camadas 1s do carbono e 1s do oxigênio foram obtidos com um mesmo número de varreduras para todas as amostras.

A figura 4.5 mostra os espectros de alta resolução da região de energia de ligação do carbono 1s. Os espectros da região do oxigênio não foram ilustrados nesse trabalho pois só contribuíram com suas áreas para o cálculo da fração molar de PHAMcl na superfície (equação 3.2) não fornecendo mais nenhuma informação interessante.

#### 4.2.1

##### **Análise qualitativa através da técnica de XPS**

Na figura 4.5, foi adotado o seguinte protocolo para o ajuste do pico do carbono: foram consideradas quatro componentes centradas em 284.5, 282.5, 285.8 e 287 eV para os átomos de carbono sublinhados nos grupos O-C(O)-CH<sub>3</sub>, C-O, O-C-O e O=C-O respectivamente. As componentes devidas aos carbonos CH<sub>2</sub>-O-C e C-OH foram colocadas na mesma posição de energia de ligação em 282.8 eV [34]. A contribuição de C-OH vem do fato de que nem todas as hidroxilas foram substituídas pelo radical acetyl para a formação de celulose 2,5 acetato.

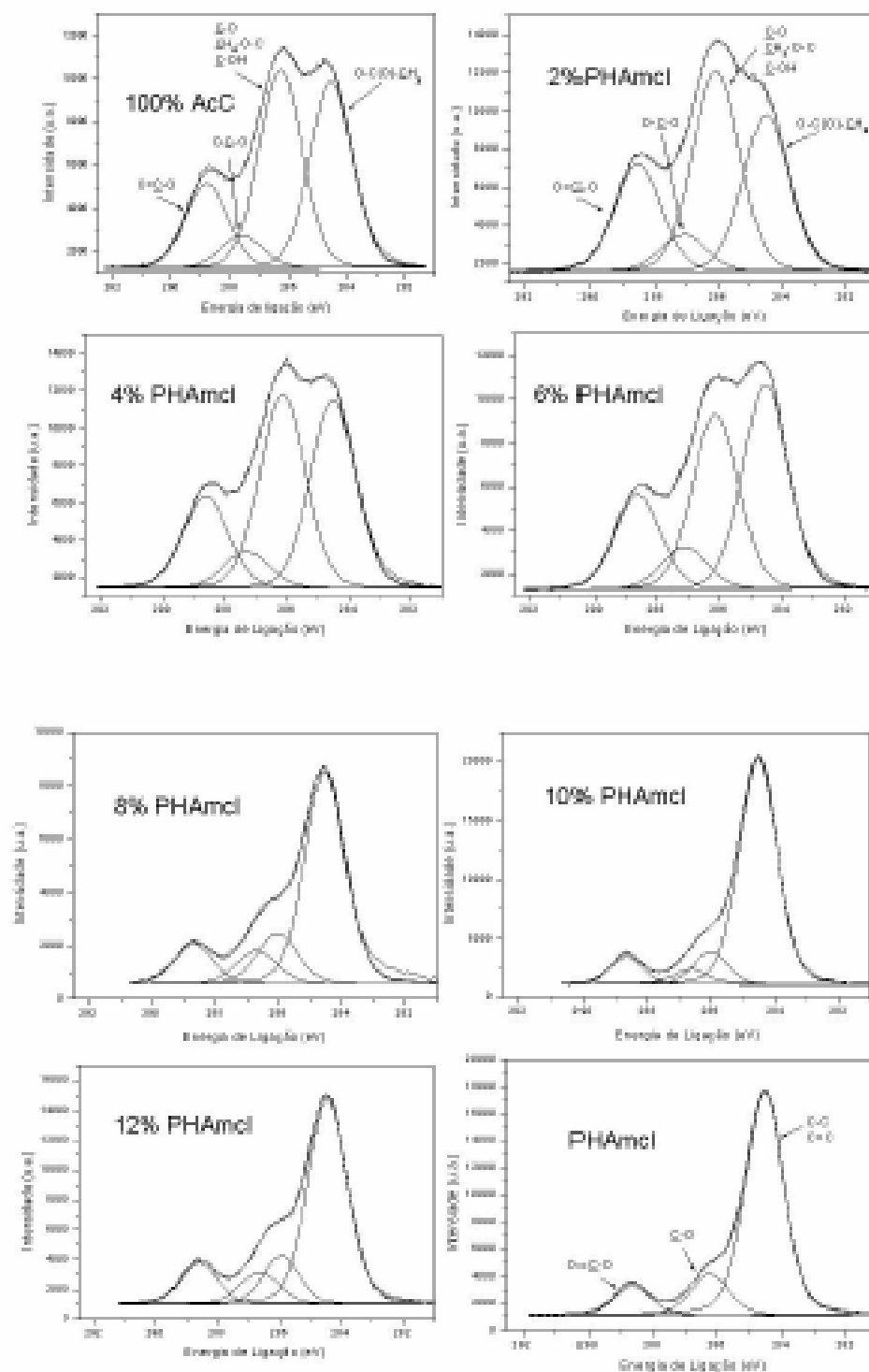


Figura 4.5 – Espectros de alta resolução fornecidos por XPS na região de energia de ligação do carbono 1s.

Já o pico da região do carbono 1s do PHAmcl, foi ajustado apenas com três componentes: C-C, C-O e O=C-O centradas em 284.5, 286.2 e 288.6 eV



respectivamente. A contribuição dos átomos de carbono C-H e C=C foram colocadas na mesma posição em energia de ligação da componente C-C.

Com o aumento da concentração de PHAmcl em AcC, observou-se um aumento da componente centrada em 284.5 eV em detrimento da componente relativa às contribuições dos átomos de carbono em ligação simples com o átomo de oxigênio. Esse comportamento era esperado, uma vez que a quantidade de átomos de carbono ligados a outro átomo de carbono ou ao átomo de hidrogênio no PHAmcl é maior que no AcC.

A diferença nas componentes da amostra de 2% em relação as demais pode ser atribuída não à amostra de 2% em si, mas à contaminação da superfície da amostra de AcC puro por hidrocarbonetos, mascarando assim a real relação entre as intensidades dos picos componentes.

Os parâmetros de ajuste dos espectros da região do carbono estão apresentados na tabela 4.1. Para a deconvolução dos picos alguns parâmetros foram mantidos fixos e é possível observar que a partir da concentração de 8% há uma mudança na largura a meia altura (FWHM) e da razão Lorentziana-Gaussiana das componentes.

Polímero	Pico	Energia de Ligação (eV)	FWHM (eV)	%Lorent-Guas.
AcA	O-C(O)-CH <sub>3</sub>	284.5	1.73	10
	C-O	282.5	1.70	10
	O-C-O	285.8	1.70	10
	O-C-O	287	1.70	10
PHAmcl	C-C	284.5	1.40	25
	C-O	286.2	1.42	23
	O-C-O	288.6	1.35	23

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados para o ajuste das curvas dos espectros de alta resolução da região do carbono para o AcC e PHAmcl puros.

Devido ao fato de os dois polímeros serem constituídos pelos mesmos elementos químicos, qualquer interpretação baseada apenas na análise por XPS a respeito da dinâmica de incorporação de PHAmcl ao AcC seria muito imprecisa.

Mesmo tendo se coletado todos os espectros com o mesmo número de varreduras, há outras fontes de erros sobre as quais não se tem controle, tais como contaminação da superfície por hidrocarbonetos e instabilidade do vácuo, porque

a amostra polimérica degaseifica muito, o que acaba por mascarar a real composição da superfície da amostra.

#### 4.2.2

##### Análise semi-quantitativa através da técnica de XPS

Para a análise semi-quantitativa da composição da superfície das amostras as áreas dos picos da região de energia de ligação de carbono 1s e oxigênio 1s foram utilizadas para o primeiro cálculo enquanto que para o segundo, levou-se em consideração a área do pico componente do grupo éster do carbono 1s e a área total do pico de carbono 1s. Os resultados são apresentados no figura 4.6.

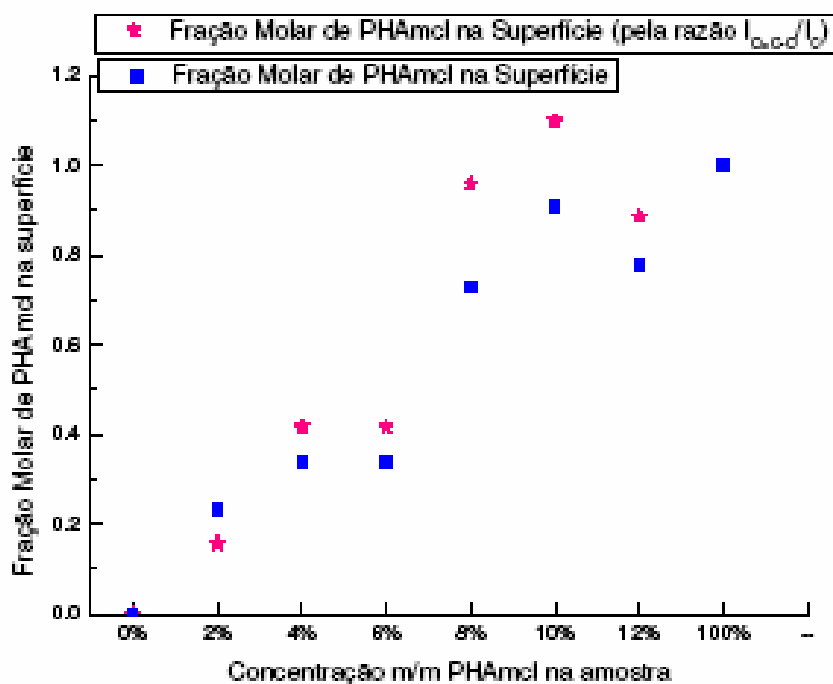


Figura 4.6 - Gráfico com resultados dos dois cálculos diferentes para a fração molar de PHAmcl na superfície. Apesar da diferença nos valores, eles apresentam o mesmo comportamento.

Os dois extremos, que correspondem aos polímeros puros, foram impostos aos valores apresentados, pois os cálculos superestimam a concentração de PHAmcl na superfície. O erro é consequência do uso das fórmulas 3.2 e 3.3 para

calcular a fração molar de PHAmcl na superfície quando os dois polímeros não apresentam nenhum elemento químico diferente em suas composições. Contudo, o resultado obtido foi satisfatório, pois observa-se um comportamento semelhante entre os valores fornecidos pelos dois cálculos e entre esses valores e o ângulo de contato que será discutido a seguir.

### 4.3

#### Ângulo de contato

A partir das informações de hidrofobicidade fornecidas por medidas de ângulo de contato é possível inferir sobre a energia superficial do material. Com a intenção de observar a mudança na energia superficial a medida que PHAmcl é incorporado a AcC foram feitas medidas do ângulo de contato estático pelo método *sensile drop*.

A figura 4.7 mostra as imagens das gotas sobre a superfície das amostras de PHAmcl e AcC puros. É fácil perceber a diferença de hidrofobicidade entre elas. O PHAmcl por ser mais hidrofóbico é o que tem menor energia superficial o leva a concluir que mesmo superestimando a concentração de PHAmcl na superfície, a análise semi-quantitativa por XPS está correta ao indicar um enriquecimento da superfície por esse polímero. Essa conclusão é reforçada quando o ângulo de contato é comparado a essa análise. A figura 4.8 mostra essa comparação.



Figura 4.7 – Imagens das gotas sobre a superfície de (a) AcC e (b) PHAmcl

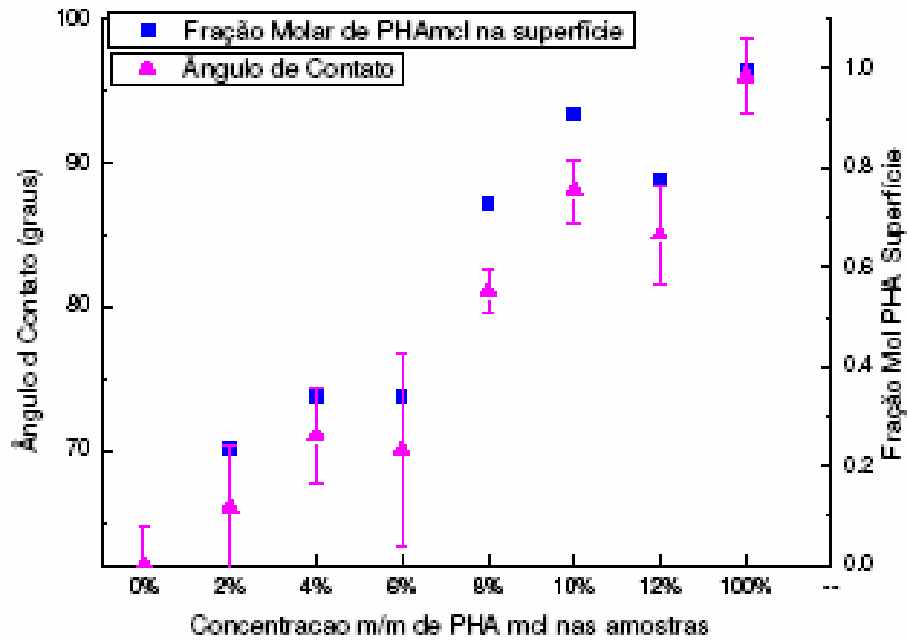


Figura 4.8 - Fração molar de PHAmcl na superfície e o ângulo de contato.

Notar como os dois resultados seguem o mesmo comportamento.

Tanto o ângulo de contato quanto os valores fornecidos pelo cálculo dado pela equação 3.2 seguem o mesmo comportamento. Os resultados apontam para um aumento da fração molar de PHAmcl na superfície conforme seu aumento no volume. As amostras de 4 e 6% têm as superfícies muito parecidas apresentando uma concentração de PHAmcl na faixa de 30%. Para valores acima de 8%, observa-se uma concentração de PHAmcl de até 90%.

## 4.4

### Microscopia de Força Atômica (AFM)

#### 4.4.1

##### Morfologia

Estudos de morfologia dos filmes poliméricos foram feitos por AFM com o objetivo de caracterizar a topografia das amostras. Inicialmente foram obtidas imagens de 100 x 100 microns para todas as misturas para a verificação da topografia da superfície e sua homogeneidade. A figura 4.9 apresenta as imagens em seqüência onde é possível observar a alteração da morfologia das blendas com o aumento da incorporação de PHA mcl. Ocorre um aumento da rugosidade e área superficial com o aumento da concentração de PHAmcl. Foi percebido uma forte mudança nessa morfologia entre 6 e 8%. Os filmes com concentração entre 2 e 6% mostraram pouca variação em sua topografia devido a baixa fração molar de PHAmcl, em torno de 20 e 30%, na superfície. A partir de 8% de PHAmcl no volume há um enriquecimento da superfície em aproximadamente 80%, verificou-se uma grande alteração na morfologia.

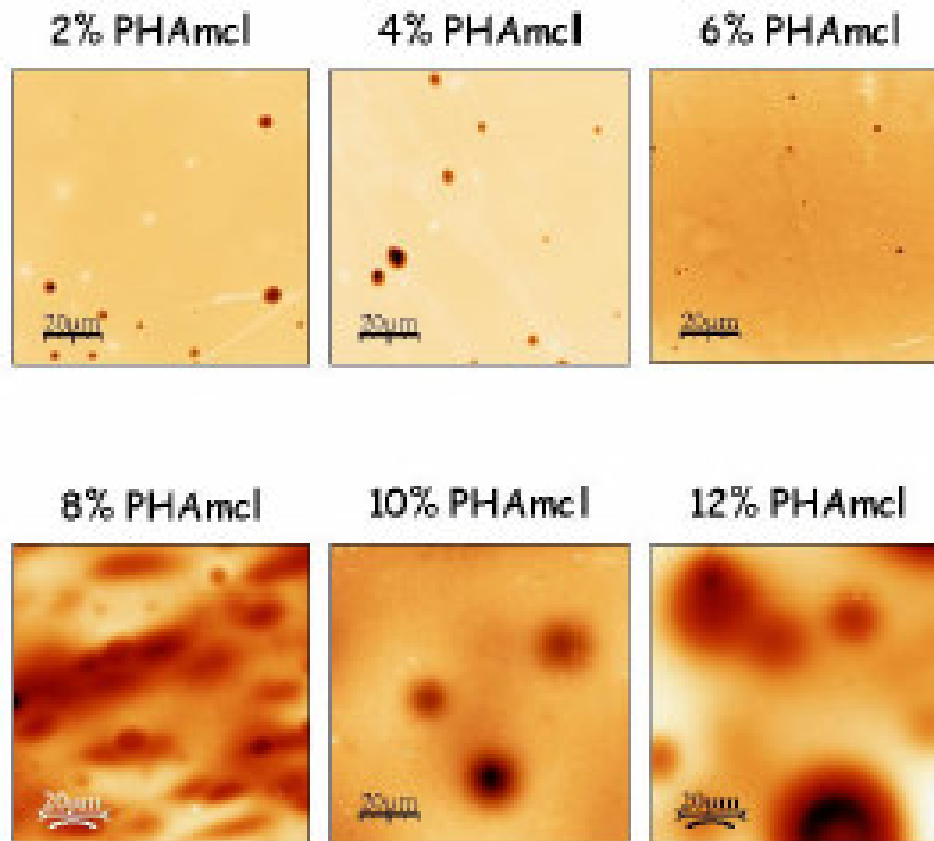


Figura 4.9 – Imagens das superfícies dos filmes obtidas por AFM

Uma análise comparativa com as imagens obtidas por microscopia óptica de transmissão, realizadas com o microscópio óptico modelo Zeiss AxioPlan 2ie computadorizado, confirmou que essa alteração na morfologia observada por microscopia de força atômica acontece em toda a superfície dos filmes (vide figura 4.10).

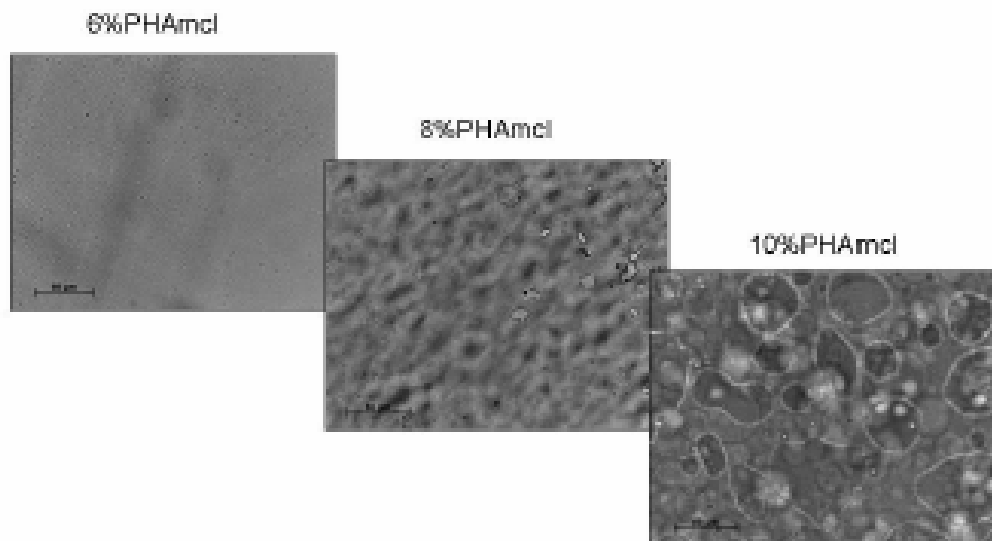


Figura 4.10 – Imagens ópticas dos filmes com concentrações de 6, 8 e 10% de PHAmcl no volume

A imagem óptica do filme com 10% de PHAmcl sugere um contraste correspondente à inhomogeneidade na distribuição desse polímero na superfície. Este contraste também é observado para concentrações maiores de PHAmcl na superfície.

A figura 4.11 apresenta imagens de alta resolução (10 x 10 microns) de microscopia de força atômica. Nestas imagens de alta resolução nota-se que a mudança na morfologia pode ser observada a partir de 6% de PHAmcl incorporado ao AcC sugerindo que essa modificação começa a se dar a partir de 6% e não de 8% indicado pelo microscopia óptica.

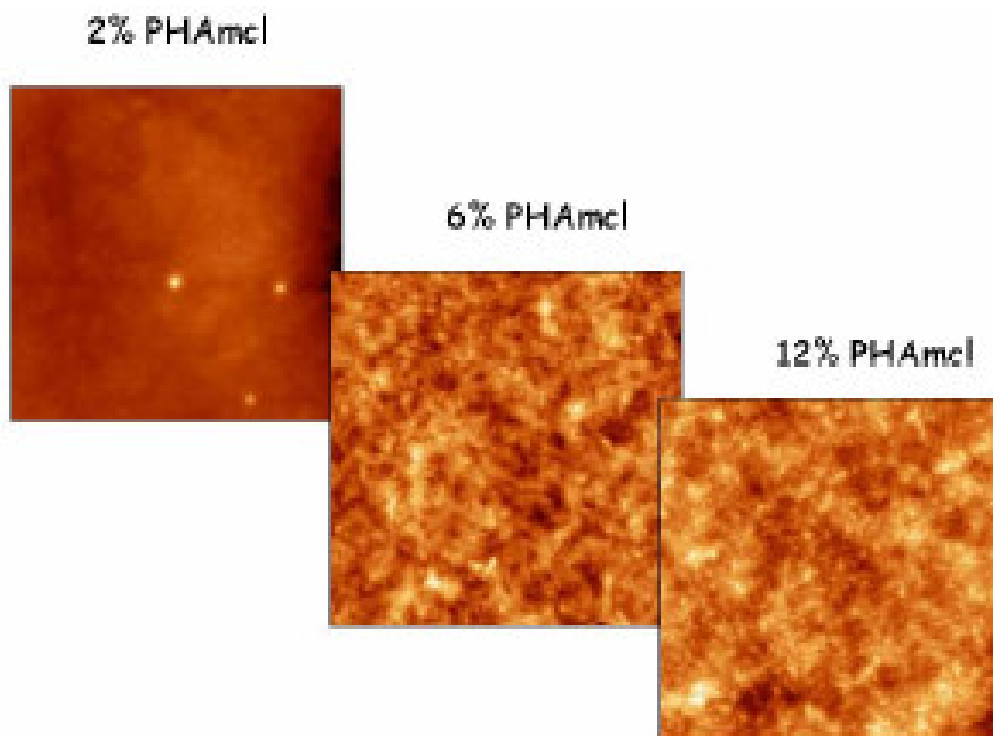


Figura 4.11 – Imagens com alta resolução dos filmes contendo 2, 6 e 12% de PHAmcl no volume

A morfologia apresentada pela microscopia óptica e de força atômica quando comparada com o figura 4.8 concorda com os resultados de XPS e ângulo de contato. Estes resultados também mostram duas faixas distintas de valores com concentrações calculadas de PHAmcl na superfície na faixa de  $25 \pm 5\%$  com ângulo de contato na faixa de  $70 \pm 5^\circ$ , e concentrações na faixa de  $80 \pm 10\%$  de PHAmcl com ângulo de contato na faixa de  $85 \pm 30^\circ$ .



#### 4.4.2

#### Medidas qualitativas das propriedades mecânicas dos filmes com AFM

A análise das propriedades mecânicas dos filmes de PHAmcl e AcC foram realizadas de maneira indireta através da medida de resistência ao desgaste por AFM. Os testes de desgaste foram realizados a uma força constante, controlada pelo sistema de realimentação do microscópio de  $29.6\mu\text{N}$ .

Inicialmente, a ponta do microscópio é pressionada contra a superfície de maneira a indentá-la, e então é arrastada sobre ela a uma velocidade constante de  $4\mu\text{m/s}$  na direção paralela ao eixo principal do cantilever.

A figura 4.12 ilustra um dos testes de desgaste realizados apresentando o padrão dos riscos. A área dos riscos projetada no plano da superfície, e proporcional ao volume total desgastado, foi medida com o auxílio de uma rotina no programa KS400.

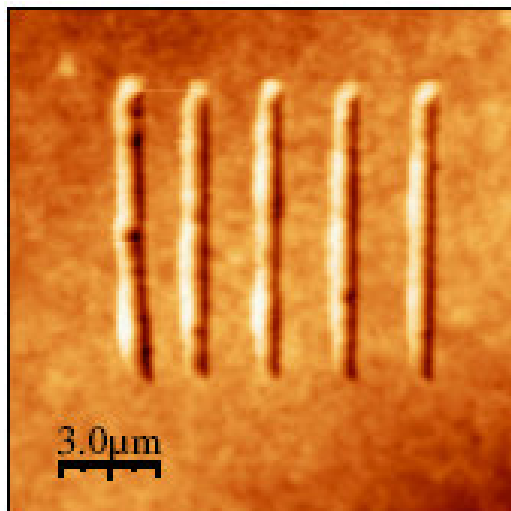


Figura 4.12 – Imagem da superfície desgastada de um dos filmes poliméricos.

É sabido que o desgaste é fortemente relacionado à dureza do material. Assim, as áreas calculadas fornecem de maneira indireta e qualitativa informação sobre a dureza dos filmes.

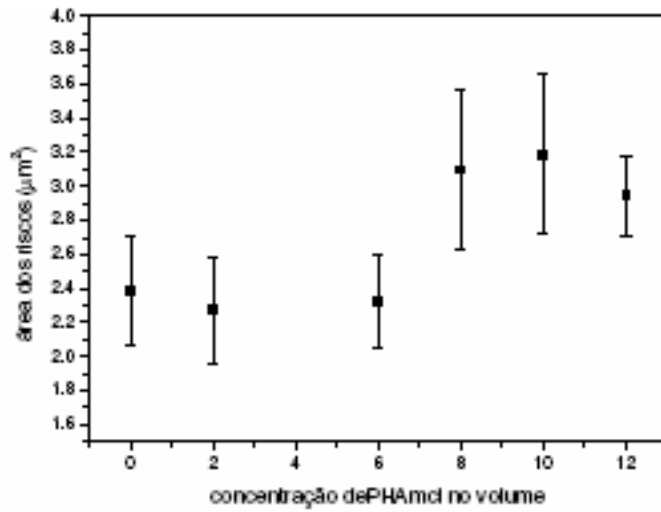


Figura 4.13 – Área projetada dos riscos em função da concentração de PHAmcl

A figura 4.13 acima apresenta o gráfico com os valores obtidos para as áreas projetadas em função da concentração de PHAmcl no volume. Pode-se observar no gráfico que há duas regiões distintas de valores. A primeira, de 2 a 6% com áreas calculadas de  $2,3 \pm 0,3 \mu\text{m}^2$  e a segunda com  $3,2 \pm 0,2 \mu\text{m}^2$  de área. Este aumento na área indica que a partir de 6% os filmes se tornam menos resistentes ao desgaste e conseqüentemente apresentam menor dureza.

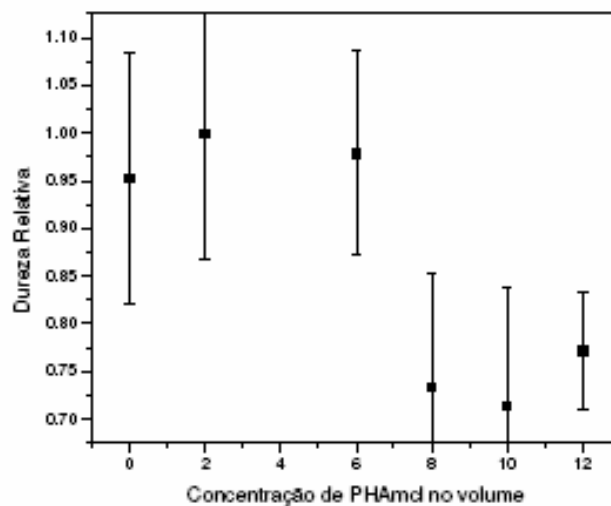


Figura 4.14 – Dureza relativa em função da concentração de PHAmcl

Na figura 4.14 acima apresenta a dureza relativa em função da concentração de PHAmcl no filme. A dureza relativa foi obtida através da normalização do inverso das áreas projetadas no plano da superfície. Nota-se que a partir de 6% de PHAmcl no volume há uma redução da dureza de aproximadamente 25%.

### 4.4.3

#### Micro indentações

As medidas de propriedades mecânicas com AFM apresentadas na seção anterior são fortemente influenciadas pela concentração de PHAmcl presentes nas primeiras camadas da superfície dos filmes e fornecem resultados apenas relativos acerca da dureza desses materiais.

Nessa dissertação foram realizadas então medidas de dureza com um microdurômetro com a intenção de se verificar a mudança da dureza em todo volume do filme. Os resultados são apresentados na figura 4.15 abaixo onde se tem dureza em função da concentração de PHAmcl no volume.

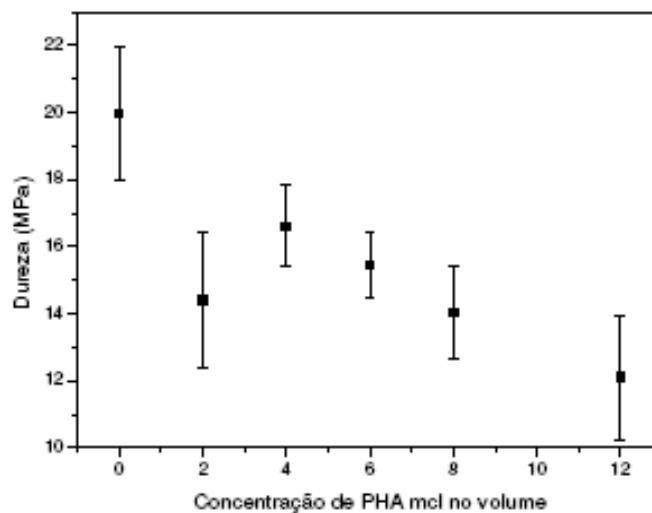


Figura 4.15 – Dureza em função da concentração de PHAmcl

Os resultados apresentados pelo gráfico da figura acima mostram uma redução no valor da dureza com a incorporação de PHAmcl na mistura. Apesar de estar qualitativamente de acordo com os resultados da seção anterior, isto é, a dureza diminui com a incorporação de PHAmcl no filme, a queda na dureza quando medida pelo microdurômetro é suave não mostrando regiões com faixas de dureza distintas. Esta diferença é devida ao fato de que todas as análises anteriormente apresentadas por XPS, ângulo de contato e AFM são técnicas de análise sensíveis às primeiras camadas atômicas da superfície não fornecendo assim nenhuma informação sobre volume, ao contrário da informação obtida pelo microdurômetro.