

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química**

Dissertação de Mestrado



**Blendas de Poli(hidroxibutirato) e
Elastômeros de Epiclorigrina**

Juliana Aristéia de Lima

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Isabel Felisberti

**Campinas – SP
Agosto de 2004**

UNIDADE	I Ch
Nº CHAMADA	UNICAMP
	L628 b
V	EX
TOMBO BC	67514
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	03/11/05
Nº CPD	

Bibrid 336032

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

L628b

Lima, Juliana Aristéia de.

Blendas de poli(hidroxibutirato) e elastômeros de epicloridrina / Juliana Aristéia de Lima. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Blendas. 2. Miscibilidade. 3. Fracionamento.
4. Morfologia. I. Felisberti, Maria Isabel.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Algum dia, depois de domarmos os ventos, as ondas, as marés e a gravidade poderemos domar as energias do amor. Então, pela segunda vez na história do mundo, o homem terá descoberto o fogo.

Pierre Teilhard de Chardin (1881 – 1955)

Dedico esse trabalho ao melhor de todos os amigos que eu poderia ter, por me amar incondicionalmente, me proteger e fazer de mim uma pessoa melhor e muito feliz.

Graças a ele eu aprendi que cada suspiro é uma alegria, cada segundo com o vento batendo no rosto é a presença de Deus e que nada importa nessa vida se não o amor...Thor, "um filhote de leão um raio da manhã", eu amo você!!!!

Dedico, também, aos maiores sonhadores do mundo, meus pais, Luiz e Margarida...

Agradeço os exemplos de dignidade, amor, compreensão, dedicação, apoio e por me ensinarem que na vida nada é impossível e o mais importante é sonhar e realizar...Pai e mãe, eu amo vocês!!!!

Julinha

Agradecimentos

- ❖ A Bel, pela confiança e acolhida num momento de transição, pela orientação objetiva e competente e principalmente por exigir tanto de mim.
- ❖ Ao Leonardo, simplesmente por fazer parte da minha vida, pelo cuidado, dedicação e por todo amor e compreensão, *“igual a você não há de ter”*.
- ❖ A minha querida prima Mônica pelo amor, amizade, compreensão e incentivo em todos os momentos.
- ❖ Aos meus irmãos, Fernando e Everaldo, pelo carinho e presença amiga, *“ainda que existam tantas diferenças vocês são uma grande fonte de inspiração”*.
- ❖ Ao meu avô querido, que me ensinou a confiar no *“Grande Arquiteto do Universo”* e a sempre ter fé na vida.
- ❖ As minhas avós, tias, tios, primos e primas por todo amor e confiança.
- ❖ A minha *“irmã postiça”*, Flavia Pieruccini, que mesmo às vezes distante, está sempre tão presente. Nossas vidas não se cruzaram à toa...aprendi coisas que só você poderia me ensinar, afinal amigos verdadeiros são anjos enviados por Deus.
- ❖ Aos meus amigos do coração, Emerson, Carlão (Japa) e Carol Sanches que nunca pouparam esforços para me ajudar no que fosse necessário.
- ❖ A todos os amigos da Sika e da Mamoré, que mostraram que na vida qualquer lugar é um bom lugar para se fazer amizades verdadeiras...
- ❖ Aos colegas de laboratório pela acolhida e incentivo: Viviane, Cassiane, Manuela, Ciça, Antônio, Lili, Clodoaldo, Renato, Rose, Diva, Samanta, Simone, Marco, Eduardo, Helga.
- ❖ A todos os amigos que sempre estão na torcida!!!!
- ❖ Ao CNPq, pelo apoio financeiro.
- ❖ A CPG, pela competência, disponibilidade e apoio.
- ❖ Aos funcionários do IQ, pela disponibilidade em ajudar sempre que possível.

Juliana Aristéia de Lima

Data de Nascimento: 01/01/1978

Estado Civil: Solteira

Endereço: Rua José Amaro Peçanha, nº 469, Parque São Domingos

São Paulo, SP, CEP 05126-150, Telefone: (11) 3904-3978

e-mail: julima@iqm.unicamp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Química - UNICAMP, concluído em julho de 2001

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

05/2002 a 04/2003: Química Júnior - Mamoré Mineração e Metalurgia - GRUPO PARANAPANEMA

- Coordenação do desenvolvimento de análises de nióbio e tântalo; elaboração e certificação de métodos analíticos
- Análises de Rotina: Fluorescência de Raios-X, Espectroscopia de Absorção Atômica e Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado (ICP-OES)

06/2001 a 05/2002: Estágio na área de Pesquisa e Desenvolvimento do Grupo Sika S/A

- Experiência em laboratório químico e controle de qualidade, vivência em GMP;
- Conhecimentos: ISO 9000, ISO 14000, OSHA e 5S.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- “VII Curso de Fluorescência de Raios-X” - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Laboratório de Caracterização Tecnológica - USP - 2003 - 20 horas
- Curso de “Preparação de Amostras Visando Técnicas Espectroscópicas” - Instituto de Química/ Associação Brasileira de Química - USP - 2002 - 21 horas

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

- SBPMat Brazil - MRS, Rio de Janeiro, 26 - 29 de outubro de 2003: II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

□ SBPMat Brazil - 2003; *PREPARATION AND THERMAL ANALYSIS OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) AND POLY(EPICHLOHYDRIN) ELASTOMERS BLENDS*

TRABALHO ACEITO EM CONGRESSO

□ Sulmat 2004 - Joinville, Santa Catarina, 14 - 17 de setembro de 2004: II Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul; *ESTUDO DA MISCIBILIDADE DE BLENDS DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) E POLI(EPICLORIDRINA), ATRAVÉS DE ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA), CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E MICROSCOPIA ÓTICA*, **Submetido a Revista Matéria**

DISCIPLINAS CURSADAS NA PÓS-GRADUAÇÃO

Primeiro Semestre de 2003

QP – 832: Tópicos Especiais em Físico-Química VIII - “Introdução à Ciência de Polímeros”

Segundo Semestre de 2003

QP – 433: Tópicos Especiais em Físico-Química I - “Aspectos Fundamentais no Ensino da Físico-Química: Conceitos, Modelos, Aplicações Práticas e Aspectos Relevantes no Ensino-Aprendizagem”

QP448 – “Química do Estado Sólido I”

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas blendas de poli(hidroxibutirato), PHB, e poli(epicloridrina), PEPi, com diferentes massas molares e com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), ECO. O PHB é um poliéster biodegradável e biocompatível, acumulado intracelularmente por uma ampla variedade de microorganismos. Apresenta alto grau de cristalinidade, o que o torna um material quebradiço, e instabilidade térmica acima da sua fusão, à aproximadamente 180°C. A PEPi, é um elastômero amorfo e linear, assim como o seu copolímero equimolar com óxido de etileno, ECO. O sistema proposto para estudo, blendas de PHB e elastômeros de epicloridrina, combina um polímero semicristalino e biodegradável, o PHB, com elastômeros amorfos à base de epicloridrina. As blendas foram preparadas a partir de soluções, em clorofórmio, a diferentes composições (0, 20, 40, 50, 60, 80 e 100%). O comportamento de fases das blendas PHB/PEPi e PHB/ECO foi estudado através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico Mecânica (DMA), Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). As blendas PHB/PEPi são imiscíveis independentemente da massa molar da PEPi. Entretanto, as blendas PHB/ECO sugerem a coexistência de uma fase constituída praticamente do elastômero, e uma fase que é uma mistura rica em PHB. A massa molar da PEPi não afetou o comportamento de fases das blendas, porém a cinética de cristalização parece ter sido influenciada, o que induziu à formação de uma fase cristalina com morfologia distinta, alterando, em alguns casos, o grau de cristalinidade, provavelmente pelo elastômero se encontrar entre as fibrilas dos esferulitos.

ABSTRACT

In this work blends of poly(hydroxybutyrate), PHB, and poly(epichlorohydrin), PEPi, with different molar masses and with poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide), ECO, were studied. PHB is a microbial polyester, which is accumulated intracellularly by a large number of microorganisms, presenting biodegradability and biocompatibility. It presents a high degree of crystallinity, in such case is quite a brittle material and it may suffer degradation when it is kept for a relatively long time at a temperature above its melting point, about 180°C. PEPi is a linear and amorphous elastomer, as a copolymer with ethylene oxide, ECO. The system proposed combines a polymer with high crystallinity and biodegradability, PHB, with amorphous epichlorohydrin elastomers. Blends were prepared by solution casting from chloroform at different compositions (0, 20, 40, 50, 60, 80 and 100%). The phase behavior of PHB/PEPi and PHB/ECO blends was studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamical Mechanical Analysis (DMA), Optical Microscopy and FTIR. PHB/PEPi blends are immiscible independently of PEPi molar mass. However PHB/ECO blends suggest a coexistence of an elastomeric phase and another phase that can be a rich mixture in PHB. PEPi molar mass didn't affect the phase behavior of blends, but the kinetics of crystallization were influenced, it was also observed differences in morphology of the crystalline phase, changing crystallinity degree, probably due to the elastomeric phase being in the spherulitic zone.

ÍNDICE

	pág.
I. INTRODUÇÃO	
<hr/>	
I.1. BLENDS POLIMÉRICAS	01
<i>I.1.1. Miscibilidade em blends poliméricas</i>	02
<i>I.1.2. Obtenção de blends poliméricas por solução</i>	05
I.2. DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR EM POLÍMEROS	06
<i>I.2.1. Fracionamento por precipitação fracionada</i>	07
I.3. BLENDS EM ESTUDO	09
1.3.1. Poli(hidroxibutirato)	09
<i>1.3.1.1. Histórico</i>	09
<i>1.3.1.2. Propriedades do PHB</i>	11
<i>1.3.1.3. Aplicações do PHB</i>	12
1.3.2. Elastômeros de epicloridrina	15
1.3.3. Blends de PHB e elastômeros de epicloridrina	20
I.4. MORFOLOGIA DE BLENDS POLIMÉRICAS SEMICRISTALINAS	22
II. OBJETIVOS	25

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. MATERIAIS UTILIZADOS	26
III.2. CARACTERIZAÇÃO DA POLI(EPICLORIDRINA), (PEPi)	26
III.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³ C-RMN) da PEPi	26
III.3. FRACIONAMENTO DA POLI(EPICLORIDRINA)	27
III.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE POLI(EPICLORIDRINA)	27
III.4.1. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	27
III.4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	28
III.4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	28
III.4.4. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	28
III.5. PREPARAÇÃO DAS BLENDS	29
III.6. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS	29
III.6.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	29
III.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	29
III.6.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	30
III.6.4. Microscopia Ótica	30

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³C-RMN) da PEPi	31
IV.2. Caracterização das Frações da Poli(epicloridrina)	33
IV.2.1. Cromatografia por Permeação em Gel, GPC	35
IV.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	36
IV.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	37
IV.3. Blendas de Poli(hidroxibutirato) e Elastômeros de Epicloridrina	41
IV.3.1. Investigação das Blendas por FTIR	41
IV.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	42
IV.3.3. Cristalização e Fusão do PHB Puro e nas Blendas: PHB/PEPi e PHB/ECO	69
IV.3.4. Comportamento de Fases das Blendas: PHB/PEPi e PHB/ECO	90
IV.3.5. Estudo do Comportamento de Cristalização - Morfologia da Fase Cristalina	93
V. CONCLUSÃO	100

VI. BIBLIOGRAFIA	101
-------------------------	------------

I. INTRODUÇÃO

I.1. BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja um elevado grau de reação química entre eles^[1].

A mistura de diferentes polímeros é um dos meios mais importantes para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades dimensionadas, o que possibilita não apenas a combinação de propriedades dos componentes puros, mas também o surgimento de novas propriedades^[2].

O interesse na área de blendas deve-se às crescentes aplicações práticas destes novos materiais. Os principais estudos envolvendo blendas são voltados para a melhoria das propriedades indesejadas de certos polímeros^[3]. Como por exemplo, a fragilidade do poli(metacrilato de metila) (PMMA)^[4], a baixa flexibilidade do poli(cloreto de vinila) (PVC)^[5], a baixa processibilidade do poli(óxido de fenileno) (PPO)^[3], além de modificações na taxa de biodegradação. Como exemplo, a degradação do PHB nas blendas foi um meio encontrado para melhorar a não degradação de alguns polímeros como o poli(acetato de vinila), PVAc^[6]. Dessa forma, é possível dizer que algumas propriedades podem ser modificadas e melhoradas através da obtenção de blendas como a processabilidade, as propriedades mecânicas e térmicas, a estabilidade nas condições de utilização, a biodegradabilidade, etc.

As blendas podem ser preparadas a partir de três caminhos principais^[2]:

(1) A partir de soluções em solventes comuns, seguido de evaporação. Este método é normalmente utilizado em escala laboratorial;

(2) Pela polimerização de um componente na presença do outro. Este método de preparação tem sido utilizado para produzir, por exemplo, o poliestireno de alto impacto;

(3) Pela mistura mecânica no estado fundido. Sendo este o método mais utilizado industrialmente, podendo ser utilizados misturadores ou extrusoras para esta operação.

Uma característica comum das misturas poliméricas é a segregação de fases, decorrente da imiscibilidade termodinâmica dos diferentes componentes. A maioria das misturas contendo polímeros de alta massa molar só é miscível se houverem fortes

interações entre os diferentes componentes, como por exemplo, interações por ligações de hidrogênio, formação de complexos de transferência de carga, interações iônicas, interações dipolo-dipolo, etc^[2]. Portanto, as interações intermoleculares são importantes para explicar o comportamento de miscibilidade das blendas.

As propriedades das misturas poliméricas são determinadas por diversos fatores: propriedades intrínsecas dos componentes puros, miscibilidade, morfologia e adesão de fases^[2].

Com o desenvolvimento de novas blendas ocorreu uma acentuada desaceleração na síntese de novos polímeros^[7], devido a fatores como o tempo para o desenvolvimento do processo de polimerização e os elevados investimentos em equipamentos especiais. No caso das blendas além das vantagens devido à modificação ou melhoria das propriedades físicas e físico-químicas comparativamente aos polímeros puros, há também o fator relacionado ao baixo custo, em função da sua produção^[8].

1.1.1. Miscibilidade em blendas poliméricas

Para qualquer sistema multicomponente, a propriedade mais importante é a miscibilidade. Isto por que todas as outras propriedades do sistema dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. Estes parâmetros são determinados por interações entre as macromoléculas dos diferentes componentes.^[2]

O termo miscibilidade está diretamente relacionado com a solubilidade. Polímeros miscíveis são aqueles que se dissolvem mutuamente. Portanto, os termos miscível e imiscível estão relacionados a um estado termodinâmico^[1].

Quando dois polímeros são misturados, independentemente do método utilizado, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema que apresente duas fases. A razão para dois polímeros não serem usualmente miscíveis torna-se aparente através de simples considerações termodinâmicas. Um critério necessário, porém não suficiente, para a miscibilidade de um sistema é que a energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_m , seja negativa^[9].

A equação para a energia livre de Gibbs para uma dada mistura é:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

onde, ΔH_m e ΔS_m são a entalpia e a entropia de mistura, respectivamente, e T é a temperatura absoluta. De acordo com a teoria de Flory-Huggins, a entropia de mistura é dada por:

$$\Delta S_m = RT [(\phi_1/r_1)\ln\phi_1 + (\phi_2/r_2)\ln\phi_2] \quad (2)$$

onde, r_1 e r_2 são os números de segmentos das cadeias dos polímeros 1 e 2, respectivamente, podendo coincidir com o número de monômeros na cadeia do polímero e ϕ_1 e ϕ_2 são as frações de volume dos polímeros 1 e 2, respectivamente^[1].

O aumento da massa molecular do polímero, ou seja, o aumento nos valores de r_1 e r_2 acarreta uma acentuada diminuição da entropia da mistura. Assim, para cadeias poliméricas muito grandes a entropia tende a zero. Como consequência, os polímeros só serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável ($\Delta H < 0$). Na maioria das vezes a mistura é endotérmica, sendo exceção os casos em que ocorrem interações específicas entre as diferentes cadeias poliméricas, como por exemplo, interações do tipo ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, etc^[1].

A contribuição entálpica para a energia livre da mistura é:

$$\Delta H_m = \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3)$$

onde, χ_{12} é o parâmetro de interação entre os polímeros 1 e 2, que pode ser expresso como:

$$\chi_{12} = z \Delta w_{12} N_A / RT \quad (4)$$

onde, N_A é o número de Avogadro, z é o número de coordenação e Δw_{12} é a energia de formação de um par com contato diferente (polímero 1 - polímero 2, solvente - polímero 1, solvente - polímero 2), que pode ser expresso como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2} (w_{11} + w_{22}) \quad (5)$$

onde, w_{12} , w_{11} e w_{22} são as energias de interação dos respectivos pares. No caso de interações não-polares w_{12} é usualmente menor que a média de w_{11} e w_{22} , considerando-se a média geométrica dada por $(w_{11} \cdot w_{22})^{1/2}$. Isto significa que a entalpia de mistura prevista é positiva, ou seja, é desfavorável à miscibilidade, de acordo com a teoria de Flory-Huggins^[9].

Substituindo (2) e (3) na equação (1), temos que a variação de energia livre para a mistura é:

$$\Delta G_m = RT [(\phi_1/r_1)\ln\phi_1 + (\phi_2/r_2)\ln\phi_2] + \chi_{12} \cdot \phi_1\phi_2 \quad (6)$$

A miscibilidade de uma mistura polimérica é influenciada por vários fatores como a temperatura, a pressão, a composição, etc. Misturas de substâncias de baixa massa molar, que são heterogêneas a temperatura ambiente, apresentam a tendência a tornarem-se homogêneas com o aumento de temperatura, comportamento UCST (upper critical solution temperature). Já misturas envolvendo macromoléculas, que são homogêneas a temperatura ambiente, quando aquecidas tendem a separar fases, comportamento LCST (lower critical solution temperature). No caso de blendas, a miscibilidade normalmente está confinada à fase amorfa^[11].

Em teorias mais avançadas são consideradas contribuições extras relacionadas ao ΔG_m , tais como a variação de volume acompanhando a mistura, o que não é considerado no modelo proposto por Flory-Huggins.

Misturas miscíveis podem ocorrer em três diferentes circunstâncias^[9]:

(a) Se os polímeros não apresentarem alta massa molar, assim ΔS_m não será desprezível, podendo compensar o ΔH_m desfavorável. Espera-se que algumas misturas de oligômeros sejam homogêneas;

(b) Se ΔH_m é positivo, mas muito pequeno, assim um pequeno valor de ΔS_m deve ser suficiente. Isto pode acontecer se os dois polímeros são similares tanto física como quimicamente. Pode ocorrer para casos de copolímeros de composição similar, ocasionando a miscibilidade deste sistema;

(c) Se o ΔH_m for negativo, neste caso espera-se que os dois polímeros sejam miscíveis. Isto deve ocorrer se, por exemplo, houve interações específicas, como a ligação de hidrogênio, como verificado em blendas de PVC com policaprolactona, ou interações entre dipolos, como ocorre para blendas de poliestireno com poli(metil vinil éter) [9].

É importante ressaltar que a imiscibilidade em misturas muitas vezes é um fato desejado, como ocorre no caso do poliestireno de alto impacto, constituído de uma matriz rígida de poliestireno contendo partículas dispersas de um elastômero. A propriedade de resistência ao impacto destes materiais se deve justamente à presença da fase elastomérica dispersa, que é capaz de absorver e converter energia mecânica em calor. Se o elastômero fosse miscível com a matriz polimérica rígida, a propriedade de resistência ao impacto não seria necessariamente atingida, com um possível prejuízo no módulo de elasticidade [2].

1.1.2. Obtenção de blendas poliméricas por solução

Se dois polímeros são dissolvidos em um solvente comum e esse solvente possui a capacidade de evaporação para que seja formado um filme, pode-se produzir uma blenda sem que haja trabalho mecânico. Entretanto, se dois polímeros são miscíveis, este método de preparação não assegura uma blenda homogênea, devido a possibilidade de separação das fases induzida pela presença do solvente. Isto pode ocorrer se houver diferença nas interações entre o solvente e cada um dos polímeros, o que pode ser denominado de efeito $\Delta\chi$, ou seja, um dos polímeros interage fortemente com o solvente e o outro polímero é forçado para fora da solução para aumentar o número de contatos favoráveis. O resultado é a separação de fases entre os polímeros em solução, o que deixa claro que há limitações com relação à eficiência para remoção do solvente, especialmente com relação a espessura dos filmes.

Comercialmente este método não apresenta atrativos a menos que as blends precisem estar na forma de filmes, como por exemplo na formação de membranas^[9].

Preferencialmente, utiliza-se um solvente comum para os polímeros envolvidos. Entretanto, sistemas contendo mais do que um solvente podem ser utilizados dependendo da necessidade de solubilidade dos componentes. Portanto, é importante escolher o solvente ou o sistema de solventes que provoque uma rápida e eficiente dissolução dos componentes. Muitas vezes a elevação da temperatura por aquecimento é utilizada para melhorar o grau de solubilidade tanto nos componentes individuais, como da mistura^[10].

O processo de remoção do solvente da blenda polimérica preparada é uma etapa importante, pois solventes residuais podem ocasionar prejuízos às propriedades finais da blenda. Caso a taxa de remoção do solvente seja muito alta é possível que ocorram a formação de bolhas na superfície do filme, ou a segregação de fases induzida pela solvatação preferencial de um dos componentes da mistura, como já foi citado^[10].

I.2. DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR EM POLÍMEROS

Existem inúmeros materiais poliméricos que são compostos por misturas de moléculas de vários tamanhos. Esta distribuição de massa molar ocorre de acordo com a natureza estatística do processo de polimerização. Uma completa descrição da distribuição de massa molar de um certo polímero é necessária para compreender as propriedades físicas, mecânicas e reológicas^[11].

Algumas técnicas de determinação de massa molar são capazes de fornecer médias e a distribuição de massas molares, como por exemplo, a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Estas médias são definidas em termos de massa molar M_i e do número de moléculas N_i , de acordo com as equações (7) e (8)^[11]:

Massa molar média numérica:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (7)$$

Massa molar média ponderada:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (8)$$

Além dessas médias das massas molares, outro fator importante que deve ser definido para o entendimento da distribuição mássica de um polímero é a polidispersidade, $Q^{[11]}$.

$$Q = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (9)$$

Para um polímero perfeitamente uniforme (monodisperso), este valor é igual a 1. Polímeros comerciais, apresentam polidispersidade entre 2 e 3. Alguma poliolefinas podem apresentar polidispersidade com valor acima de 20. Quanto maior for esse valor, mais larga é a distribuição de massas molares, ou seja, há cadeias com massas molares muito baixas e cadeias com massas molares muito altas. Do ponto de vista tecnológico, a larga distribuição de massa molar, confere aos polímeros boas características de processabilidade e propriedades satisfatórias ao produto acabado. Entretanto, do ponto de vista termodinâmico, a ampla faixa de distribuição de massa molar dificulta o entendimento e discussão do comportamento de polímeros, principalmente de misturas. Assim torna-se útil a separação ou fracionamento de polímeros em frações com diferentes massas molares e menor polidispersidade^[11].

1.2.1. Fracionamento por precipitação fracionada

Polímeros podem ser fracionados por métodos que envolvem a precipitação fracionada a partir de uma solução polimérica, devido a uma pequena diminuição do poder de solvatação do solvente presente no sistema. Esse fracionamento pode ser feito por três diferentes métodos^[12]:

- (1) Adição de um não solvente (ou precipitação);
- (2) Eliminação de solvente por evaporação;
- (3) Variação da temperatura da solução.

Teoricamente, o poder do solvente é convenientemente expresso em termos de “parâmetro de interação polímero-solvente, χ ”. Um solvente para um dado polímero deve apresentar um valor de χ menor que 0,5. Solventes que apresentam χ maior que 0,5 pertencem a categoria dos não solventes. Assim, a separação de fases ocorre quando o valor de χ excede o valor de 0,5. O valor considerado crítico, χ_c , depende da massa molar das moléculas poliméricas dissolvidas no solvente. De acordo com Flory^[13], χ_c varia com a massa molar do polímero de acordo com a equação^[12]:

$$\chi_c = (1/2 r) (1 + r^{1/2})^2 \sim 1/2 + r^{-1/2} \quad (10)$$

onde, r é o grau de polimerização ou o número de unidades repetidas por cadeia.

Para o método de fracionamento por adição de um não solvente, o valor de χ aumenta gradualmente até atingir o valor crítico, χ_c , quando ocorre a precipitação de cadeias de maior massa molar. A precipitação das cadeias menores ocorre pela adição sucessiva do não solvente^[12].

No método de fracionamento por eliminação do solvente por evaporação, o princípio é o mesmo. Inicialmente adiciona-se um determinado volume de um não solvente, cuja concentração aumenta à medida que ocorre a evaporação gradual do solvente, que deve ser mais volátil que o não solvente a uma determinada temperatura^[12].

O método de fracionamento por variação de temperatura baseia-se na dependência de χ com a temperatura. Soluções que apresentem o comportamento LCST podem ser fracionadas pelo aumento da temperatura, enquanto soluções que apresentam o comportamento UCST são fracionadas pelo abaixamento da temperatura^[12].

1.3. BLENDA EM ESTUDO

1.3.1. Poli(hidroxi-butirato)

1.3.1.1. Histórico

Os poliésteres naturais são polímeros produzidos por uma ampla variedade de microorganismos, com o objetivo de atuar como reserva intracelular de energia e carbono^[14]. O seu acúmulo se dá no citoplasma da célula sob a forma de grânulos e a sua função se assemelha ao glicogênio sintetizado e estocado pelos mamíferos^[15].

Podemos destacar entre os biopolímeros, pertencentes ao grupo dos poliésteres naturais, os poli(hidroxi-alcanoatos) (Figura 1), também denominados PHA, que despertam grande interesse não apenas por apresentarem características como a biodegradabilidade e a biocompatibilidade, como também pelo fato de serem obtidos a partir de fontes renováveis originadas da agricultura ou de resíduos industriais, como a cana-de-açúcar, o açúcar de beterraba e óleos vegetais, permitindo assim, um processo sustentável na produção destes materiais. Entre a família dos PHA, o poli(hidroxi-butirato) (figura 2), PHB, merece destaque por ser o único entre os PHA disponíveis comercialmente^[16].

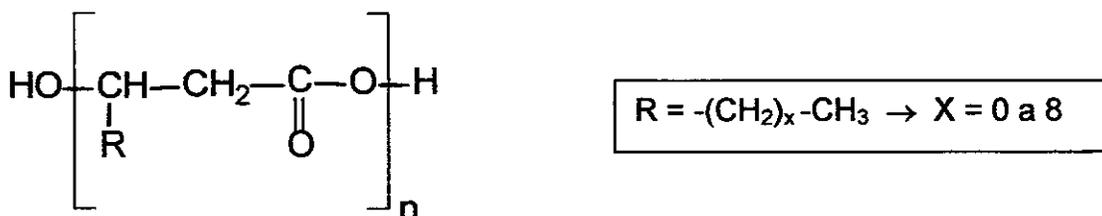


Figura 1. Estrutura química dos poli(hidroxi-alcanoatos).

Quando o grupo substituinte R, figura 1, tratar-se de uma metila, o polímero é denominado poli(hidroxi-butirato)^[16], mais conhecido como PHB, figura 2.

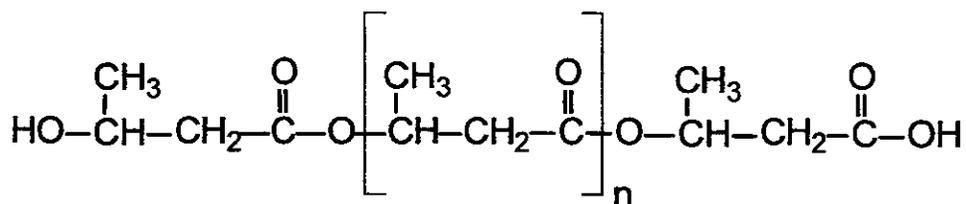


Figura 2. Estrutura química do poli(hidroxibutirato).

O PHB foi descoberto por Lemoigne em 1925^[17], mas não despertou interesse por parte dos pesquisadores e empresas até a década de 70, quando a crise do mercado petrolífero, impulsionou a busca por polímeros alternativos.

Em 1970, devido a crise do petróleo, o Brasil implementou um audacioso programa para o uso de etanol como um combustível para o motor de veículos. Este programa levou ao aumento da produção nas usinas de açúcar e álcool, obtendo assim um processo sustentável o que ocasionou resultados satisfatórios. Assim, pode-se dizer que a agroindústria brasileira possui características importantes para a integração da produção do poli(hidroxibutirato) numa usina de cana-de-açúcar, são elas: disponibilidade de energia de fontes renováveis, manuseio efetivo de resíduos e efluentes, disponibilidade de açúcar a baixo custo e grande quantidade e finalmente disponibilidade de processo tecnológico de fermentação em larga escala^[18].

Em 1982, a Imperial Chemical Industries (ICI) desenvolveu um processo industrial para a produção do PHB e alguns copolímeros passando a comercializá-lo com o nome de Biopol^[15,16]. No Brasil a CoperSucar, em parceria com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, desenvolveu um processo produtivo de PHB, a partir da cana-de-açúcar^[18].

O PHB é relativamente abundante no meio ambiente e pode ser encontrado em bactérias do solo, em algas verde e azul e esgotos microbiologicamente tratados^[15]. Entre as espécies de relevância comercial e científica, que são capazes de sintetizar e estocar o PHB, pode-se citar a *Pseudomonas oleovorans*, *Alcaligenes eutrophus* e *Bacillus megaterium*^[19]. A sua síntese ocorre na presença de elementos como o carbono, sob a forma de carboidratos, ácidos graxos e alcanos, e ainda o nitrogênio e fósforo^[20]. A quantidade (em porcentagem) de PHB nas células é normalmente baixa, entre 1 e 30%, mas sob condições de fermentação controlada com aumento na

proporção de carbono e redução de nitrogênio, magnésio, sulfato ou de oxigênio, o produto polimérico pode aumentar para 70%, relativamente a massa seca^[15]. Assim, pode-se concluir que o microorganismo sintetiza o PHB em situações de limitação de nutrientes que não sejam o carbono, e é assim que ocorre a produção industrial desse material^[20]. Em todos os casos os polímeros apresentam-se discretamente como grânulos nos microorganismos e podem ser extraídos utilizando-se uma certa variedade de solventes como: clorofórmio, dicloroetileno, cloreto de metileno e piridina^[15].

1.3.1.2. Propriedades do PHB

O PHB é um poliéster semicristalino de cadeia linear, termoplástico e opticamente ativo^[15,21]. O polímero biossintetizado apresenta centro quiral com configuração R, sendo assim 100% isotático, devido a estereoespecificidade da enzima que é responsável pela polimerização do monômero, a PHB polimerase^[22].

O PHB obtido microbiologicamente pode ter sua massa molar variando amplamente, de 10.000 a 3.000.000 g/mol, dependendo do microorganismo, da fonte de carbono e das condições de purificação do polímero^[23].

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB está compreendida na faixa de 0 a 5°C^[15,24] e a temperatura de fusão (T_f) ocorre na faixa de 170°C a 180°C^[15,25]. A entalpia de fusão para o PHB, 100% cristalizado, na condição de equilíbrio é de 151J/g^[21].

O PHB apresenta alta cristalinidade, variando de 55 a 80%. A análise microscópica do PHB mostra a formação de grandes esferulitos, o que indica uma cinética de cristalização com taxa de nucleação baixa, formando poucos, porém grandes cristais. Esta característica ocasiona um material quebradiço, com baixa taxa de degradação, em relação aos demais polímeros biodegradáveis, o que impõe limitações em suas aplicações^[23].

Quando submetido a temperaturas acima da faixa de fusão, 170°C a 180°C^[15,24], o PHB sofre degradação térmica apresentando rápida redução de sua massa molar. Essa característica dificulta o seu processamento por métodos tradicionais empregados para termoplásticos. Entretanto, blends de PHB com polímeros amorfos podem

resultar na diminuição da degradação térmica não permitindo ou limitando esse fenômeno^[25].

O mecanismo proposto para a reação de degradação térmica do PHB (figura 3) é baseado na cisão aleatória de cadeia a partir do grupo éster, envolvendo um anel de seis membros como estado de transição. Esse mecanismo foi evidenciado através da análise estatística da variação de massa molar do PHB na degradação térmica, indicando favorecimento à cisão dos grupos próximos ao final da cadeia^[26]. Os oligômeros resultantes do início desta degradação têm suas cadeias finalizadas em grupos carboxílicos e vinílicos (crotonatos). Com a evolução da degradação a partir do aumento de temperatura, o polímero chega a ser completamente volatilizado (250°C a 300°C) e os principais produtos são dímeros, trímeros e o ácido crotonico, resultante da cisão nas pontas da cadeia^[27].

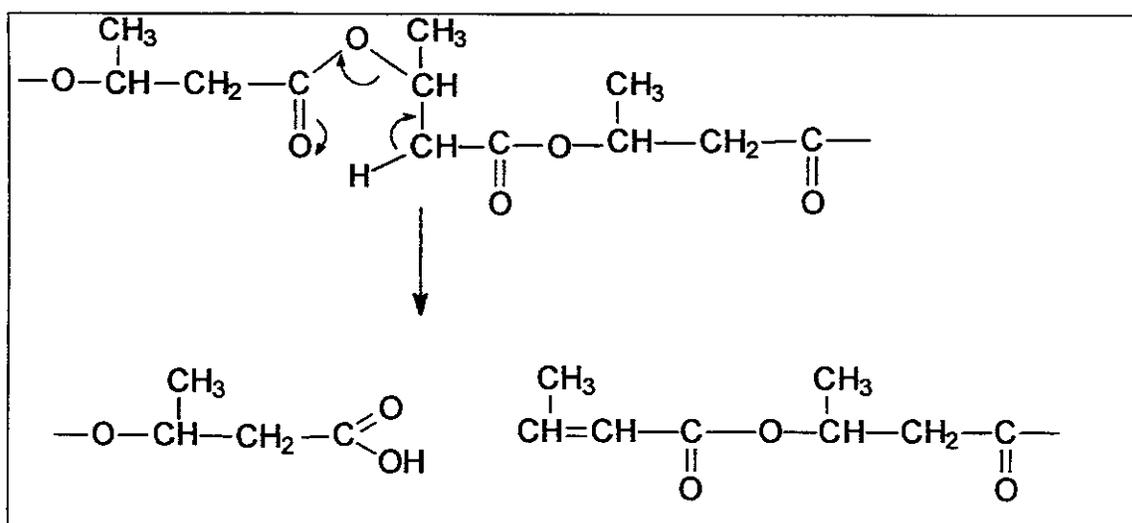


Figura 3. Mecanismo de degradação térmica do PHB.

1.3.1.3. Aplicações do PHB

O fato do PHB ser um polímero biocompatível, biodegradável e apresentar algumas propriedades semelhantes às poliolefinas, faz com que haja grande interesse em buscar aplicações para este material. Como exemplo, podemos citar algumas aplicações em embalagens, formação de filmes biodegradáveis, implante de ossos, microcápsulas de compostos hidrossolúveis, canais para reconstituição de nervos, sistemas parenterais de liberação de drogas^[15]. Entretanto, o PHB é um material muito

cristalino e apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente alta em relação a outros termoplásticos não biodegradáveis e não biocompatíveis, como o poli(etileno), dessa forma apresenta-se como um material muito quebradiço o que desfavorece o seu uso, além de desvantagens como o alto custo do seu processamento em virtude da limitação relacionada à temperatura de degradação do polímero. Assim a preparação de blendas de PHB com outros polímeros ou copolímeros tem sido pesquisada com o intuito de diminuir a limitação do uso do PHB^[21].

Em relação a biocompatibilidade, pode-se dizer que o PHB apresenta resultados satisfatórios. Isso ocorre devido à presença de grande quantidade de PHB de baixa massa molar na corrente sanguínea humana, além disso o produto resultante da degradação do PHB é o ácido-3 hidroxibutírico, um metabólito comum nos seres vivos em geral^[28]. A limitação do PHB para muitas aplicações diz respeito à alta cristalinidade da cadeia polimérica, o que faz com que a absorção deste material pelo organismo seja, muitas vezes, mais lenta do que o desejado^[29].

O PHB apresenta um tempo de degradação de aproximadamente 60 dias^[30], se depositado em locais adequados, como os chamados ambientes microbiologicamente ativos (solos, cursos d'água saudáveis, aterros sanitários, lodos ativados, biodigestores e usinas de compostagem), o que é uma vantagem em relação aos plásticos convencionais, que podem levar centenas de anos para se degradarem^[31]. A expectativa gerada no mercado mundial, a médio prazo, é que se substitua de 2 a 3% dos plásticos convencionais, cuja produção é de cerca de 100 milhões de ton/ano, pelo plástico biodegradável^[31]. Diversos microorganismos como fungos e bactérias podem degradar o PHB, sendo que 295 tipos de bactérias já foram identificadas. A taxa de biodegradação do PHB depende de fatores ambientais (temperatura, umidade e pH), da composição química, estereoregularidade, cristalinidade, presença de aditivos e da área superficial deste biopolímero^[14]. Devido a esta excelente característica de biodegradação, filmes de PHB, com comparáveis propriedades em relação ao poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(terefitalato de etileno) (PET), indicam que o PHB pode competir com esses polímeros na indústria de embalagens, especialmente nas áreas onde há comprometimento com o meio ambiente. Entretanto, o PHB sofre com

duas limitações: limitação da janela de temperatura de processamento e baixa resistência ao impacto. Assim, é necessário o desenvolvimento de blendas que sejam capazes de suprir essas limitações do PHB, por exemplo, PHB/poli(óxido de etileno) (PEO)^[32] formam uma blenda miscível no estado fundido, exibindo uma única temperatura de transição vítrea e depressão da temperatura de fusão do PHB no equilíbrio. O estudo da cristalização isotérmica desta blenda mostrou que o PHB na presença do PEO apresenta uma diminuição na velocidade de crescimento dos seus esferulitos. O parâmetro de interação PHB/PEO, que foi obtido a partir dos resultados da depressão do ponto de fusão, mostra-se negativo para todas as composições.

O PHB é um polímero sólido, com alta massa molar, dessa forma não é possível que seja transportado pela membrana celular dos fungos e bactérias. Assim, estes microorganismos, como a *Pseudomonas pickettii*, liberam uma enzima extracelular de nome PHB depolimerase, que é capaz de hidrolisar o PHB em dímeros e monômeros hidrossolúveis que podem ser utilizados e metabolizados pela célula na forma de água e dióxido de carbono (CO₂). Esta etapa é conhecida como erosão superficial. A cristalinidade do PHB exerce grande influência na sua taxa de hidrólise, ou seja, o aumento da cristalinidade ocasiona a diminuição da taxa de degradação enzimática, a fase amorfa apresenta taxa de degradação 20 vezes maior que a cristalina, pois a PHB depolimerase hidrolisa preferencialmente as cadeias na fase amorfa e a partir daí é que ocorre a erosão na fase cristalina. Além da cristalinidade a espessura de lamela influencia a taxa de degradação. Lamelas mais espessas apresentam taxas de degradação mais lentas^[14,20,33].

As blendas PHB/poli(óxido de etileno) (PEO), PHB/poli(álcool vinílico), PHB/poli(L-lático), PHB/poli(D,L-lático), PHB/poli(ϵ -caprolactona), PHB/poli(β -butirolactona) apresentaram um comportamento de total biodegradabilidade^[34]. Blendas binárias contendo PHB são capazes de fornecer um importante controle com relação à biodegradação. Algumas blendas, como por exemplo, PHB/poli(propilactona) e PHB/poli(adipato de etileno) apresentaram um comportamento de imiscibilidade, entretanto foi possível concluir que ocorreu uma aceleração na biodegradação dessas blendas o que foi atribuído ao fato da separação de fases da blenda. Assim é possível dizer que blendas imiscíveis, em alguns casos, podem facilitar a biodegradação^[35].

Como pode ser concluído existe a necessidade do aprimoramento de algumas propriedades do PHB, como as propriedades mecânicas, a otimização da biodegradabilidade e a biocompatibilidade, além da tentativa de se evitar a degradação térmica. Uma possível alternativa é a preparação de blendas de PHB com polímeros e copolímeros capazes de suprir algumas propriedades indesejadas do polímero semicristalino, o PHB. Por exemplo, PHB/poli(óxido de etileno) (PEO)^[36], que apresentaram depressão no ponto de fusão e diminuição do crescimento dos esferulitos do PHB, PHB/poli(cloreto de vinilideno-co-acrilonitrila)^[37], PHB/poli(vinil fenol) (PVPh)^[18], PHB/poli(acetato de vinila) (PVAc)^[38], onde foi possível observar a redução da cristalização do PHB na presença de PVAc, PHB/PVC^[39], nesse sistema foi observado um aumento nas propriedades mecânicas e maior janela de processabilidade, com relação a temperatura, PHB/poli(ácido láctico) que apresentou um comportamento de imiscibilidade^[40].

1.3.2. Elastômeros de epiclorigrina

Dentre todos os tipos de materiais poliméricos, as borrachas, ou elastômeros, se distinguem por sua característica única de permitir extenso alongamento, seguido instantaneamente de quase completa retração, especialmente quando se encontram na condição vulcanizada. Esse fenômeno foi primeiramente observado na borracha natural, e passou a ser conhecido como elasticidade, que é a capacidade que certas estruturas químicas tem de permitir grande deformação sob baixa tensão e removida a força, retornar quase instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível. Após a reticulação, em muito baixo grau, as cadeias poliméricas tornam-se “presas”, impedidas de escoar, o que evita a deformação permanente e confere as características borrachosas ao material. A reação de reticulação é geralmente promovida por enxofre e denominada vulcanização^[41].

A borracha é um material considerado de importância estratégica, devido ao papel que desempenha principalmente no transporte de pessoas, matérias-primas, produtos acabados, alimentos, etc^[41].

Em 1957 foram desenvolvidos poli(éteres), como resultado da utilização de compostos organometálicos em catálise. Comercialmente, a família de elastômeros de

poli(epicloridrina) foi desenvolvida primeiramente pela BF Goodrich Co. Em 1965 a indústria Hércules começou a produzir um polímero similar, introduzindo um copolímero vulcanizável. A poli(epicloridrina) (PEPi) foi introduzida no mercado com o nome comercial de Hydrin e mais tarde Herclor^[42].

A poli(epicloridrina), figura 4, é um elastômero linear e amorfo, exibindo temperatura de transição vítrea a aproximadamente -23°C ^[43].

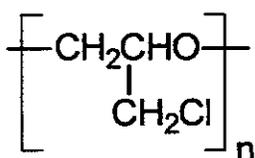


Figura 4. Fórmula estrutural da poli(epicloridrina).

O seu copolímero, poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (ECO), figura 5, com quantidade equimolar de epicloridrina (EPI) e óxido de etileno (EO), exibe temperatura de transição vítrea na faixa de -39°C a -45°C ^[43] e um baixo grau de cristalinidade, além de ser flexível e linear^[42-44].

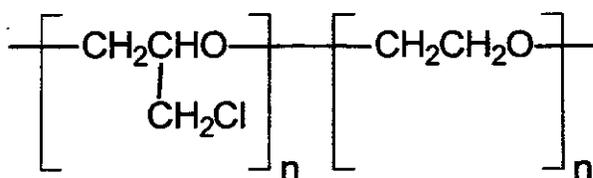


Figura 5. Fórmula estrutural da poli(epicloridrina-co-óxido de etileno).

A polimerização da epicloridrina (EPI), figura 6, e a sua copolimerização com óxido de etileno, ocorre através do mecanismo de coordenação ou catiônico, usando alquilalumínio na presença de água ou na presença de acetil acetona e como solventes são utilizados benzeno, tolueno e cloreto de metileno^[42].

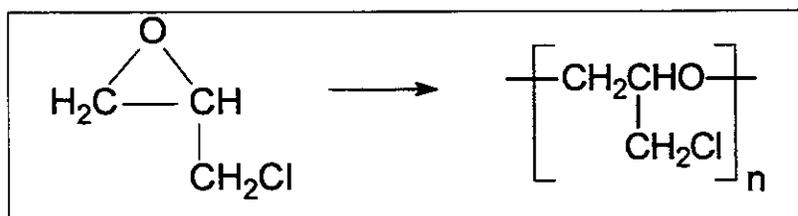


Figura 6. Polimerização da EPi.

Na copolimerização da epícloridrina com óxido de etileno, é necessário levar em consideração a reatividade relativa destes monômeros. O óxido de etileno é aproximadamente cinco vezes mais reativo que a epícloridrina. Assim para a obtenção de um copolímero com composição equimolar é necessário um controle da porcentagem em massa de cada componente da mistura. A massa molar do homopolímero é controlada pela temperatura de polimerização e a massa molar do copolímero é controlada pela adição de ácidos anidros e haletos de ácidos orgânicos^[42].

A epícloridrina é um monômero assimétrico, portanto, há a possibilidade de crescimento da cadeia através de acoplamentos cabeça-cabeça e cabeça-cauda, gerando um produto com distribuição destes acoplamentos ao acaso^[45].

A PEPi pode ser obtida tanto como um polímero atático, em que os grupos clorometilênicos são distribuídos ao acaso, ou como um polímero isotático, uma estrutura regular nos quais os grupos laterais estão localizados no mesmo lado da cadeia polimérica. O polímero isotático pode ser obtido tanto pela polimerização estereoseletiva de um monômero racêmico, que pode gerar inversão de configuração ocasionando uma estrutura sindiotática, como pela polimerização de um enantiômero puro. As propriedades físicas e o uso da PEPi dependem da microestrutura do polímero, ou seja, da distribuição da regiosequência da PEPi e, por conseqüência, da sua taticidade: PEPi atática é essencialmente amorfa e a PEPi isotática é semicristalina e apresenta temperatura de fusão a aproximadamente 125°C. A microestrutura da PEPi é controlada pelas condições de polimerização e especialmente pelo tipo de iniciador empregado: iniciadores catiônicos ou organometálicos são os mais utilizados^[45-46].

Iniciadores catiônicos, como ácido de Lewis ou sais de oxônio terciários, geralmente complexados com água, álcool ou éter, levam a um polímero atático de baixa massa molar (< 4000 g/mol) com grupos hidroxilas terminais. Entretanto, a maioria dos elastômeros de PEPi industriais são produzidos pelo processo de Vandenberg, o qual produz predominantemente polímeros com acoplamentos cabeça-cauda (H-T), utilizando-se iniciadores organometálicos, que produzem um polímero de alta massa molar, que geralmente é fracionado em componentes atáticos e isotáticos^[45-46].

A PEPi e o seu copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) são passíveis de reticulação pela adição de substâncias que reagem com o grupo clorometilênico via reação de substituição nucleofílica. Além disso, é necessário a adição de um agente aceptor de ácido devido a liberação de ácido clorídrico durante a reação. Podem ser utilizados como aceptores de ácido o estearato de zinco ou cálcio, carbonatos básicos de chumbo, etc. Como agentes de reticulação podem ser usados diaminas, como hexametilenodiamina, sais de amônio, etc^[42].

A presença de cloro na estrutura dos elastômeros de epicloridrina é responsável pela resistência à chama, conferindo também resistência ao calor e ao ozônio. Os elastômeros reticulados exibem flexibilidade e resistência a uma série de fluidos, inclusive óleos lubrificantes. Esta combinação de propriedades é ideal para aplicação na indústria automotiva e em aplicações industriais diversificadas como cilindros, correias, diafragmas, utilização em peças de borracha para veículos usados na neve, etc^[42].

Há poucos trabalhos na literatura referentes a PEPi e ECO, sendo que a maior parte das publicações estão relacionadas com as suas propriedades, caracterização e modificação química^[43].

Lindfors e colaboradores^[45] estudaram a microestrutura da PEPi amorfa, através de técnicas variadas de RMN, e verificaram as quatro possíveis regiosequências através de ambos os deslocamentos químicos de próton e carbono. Além disso, determinaram as constantes de acoplamento homo e heteronuclear. Cheng e colaboradores^[47] caracterizaram o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) através de ¹³C-RMN. A modificação química e a reticulação da PEPi foram estudadas por Gália e colaboradores^[48] através de análise térmica. A PEPi foi modificada com derivados de

nadimina usando 1,8-diazobicyclo (5,4,0-7) undeceno (DBU) como catalisador na reação de substituição de cloro. O poliéter linear obtido apresentou um grau de substituição de 5 a 80%, dependendo do tempo e temperatura de reação. A T_g e a energia de ativação (E_a) para a reação de cura do polímero modificado aumentam com o grau de substituição.

Dentre os trabalhos existentes na literatura sobre blendas de PEPi com outros polímeros estão os trabalhos de Fernandes e colaboradores^[48] que estudaram o comportamento de fases de vários poli(metacrilatos) com PEPi e ECO através de DSC, DMA e por microscopia ótica, concluíram que a PEPi e o ECO são miscíveis com poli(metacrilato de metila) (PMMA) e somente a PEPi mostrou-se miscível com poli(metacrilato de etila) (PEMA), poli(metacrilato de n-propila) (PnMA), poli(metacrilato de n-butila) (PnBMA) e poli(metacrilato de cicloexila) (PCMA) e parcialmente miscível com poli(metacrilato de isopropila) (PiPMA).

Entretanto Clark e colaboradores^[49] estudaram blendas de PEPi e PMMA por espalhamento de nêutron de baixo ângulo e DSC, sugerindo que a hipótese original que descrevia as blendas como sendo miscíveis^[48] é incorreta. Isso foi atribuído ao fato de uma fração da PEPi não participar da mistura, tendo um comportamento de gel.

O comportamento de fases das blendas de PEPi e copolímeros do metacrilato de metila e estireno (SMMA) foram estudadas por análise de DMA. A miscibilidade da blenda PEPi/SMMA mostrou-se dependente da composição do copolímero. Blendas ricas em PEPi e contendo copolímeros ricos em metacrilato de metila são miscíveis. Blendas imiscíveis ricas em PEPi apresentam em sua morfologia copolímeros dispersos na fase elastomérica, que é a matriz, quando a quantidade de estireno no copolímero é maior do que 50 mol%^[50].

O estudo da miscibilidade entre as blendas de PEPi atática e poli(acetato de vinila) (PVAc) mostraram um comportamento de completa miscibilidade, com comportamento de fases do tipo LCST. A miscibilidade da PEPi com PVAc foi atribuída à ligação de hidrogênio entre o hidrogênio- α da PEPi e a carbonila do PVAc^[51].

Qipeng^[52] investigou o comportamento de fases do poli(acetato de vinila) (PVAc) e poli(estireno-co-acrilonitrila), SAN, com PEPi, por DSC e métodos óticos. Blendas de PVAc/PEPi mostraram um comportamento do tipo LCST, sendo que a miscibilidade

observada foi atribuída à ligação de hidrogênio entre os hidrogênios- α da PEPi e o grupo carbonila do PVAc. Copolímeros de estireno contendo 18% e 25% em massa de acrilonitrila também se mostraram miscíveis com a PEPi, podendo este fato ser atribuído à repulsão intramolecular entre as unidades de estireno e acrilonitrila no SAN.

Blendas de poliamida 6 e elastômeros de epicloridrina, preparadas por mistura mecânica foram estudadas com o intuito de otimizar as propriedades da poliamida 6 pela adição do elastômero. A PEPi e o ECO foram selecionados como a fase elastomérica para eventuais modificações da poliamida 6 pelo fato de possuir o grupo CH_2Cl em sua cadeia, que poderia reagir com a poliamida possibilitando a compatibilização *in situ*, evitando a adição de mais um componente no sistema. No caso do ECO, há a possibilidade de interações entre os blocos de PEO com a poliamida, o que influenciaria a miscibilidade das misturas. Os resultados obtidos a partir de DSC, DMA, FTIR, teste de reatividade, microscopia e ensaios mecânicos permitiram a caracterização das blendas e a proposição de um modelo. A miscibilidade parcial entre a matriz rígida e a fase elastomérica modificada nem sempre resulta em otimização de propriedades. Foi concluído que a miscibilidade parcial seria desejável se a “fase miscível” apresentasse, propriedades comparáveis às da matriz^[53].

1.3.3. Blendas de PHB e elastômeros de epicloridrina

O sistema proposto para estudo, blendas de PHB e elastômeros de epicloridrina, combina um polímero semicristalino e biodegradável, o PHB, com elastômeros amorfos à base de epicloridrina. A obtenção de blendas com elastômeros, é um excelente meio de aumentar a resistência mecânica de polímeros frágeis como o PHB.

A escolha desse sistema está relacionado ao fato da literatura descrever a interação entre a poli(epicloridrina) e diversos poliésteres alifáticos, como é o caso do PHB, dessa forma há a possibilidade de formação de interações específicas, como a ligação de hidrogênio. A PEPi tem dois grupos funcionais, um éter e um halogênio, a formação da ligação de hidrogênio pode ocorrer entre os hidrogênios ligados em ambos os grupos funcionais e os grupos carbonila do PHB. Entretanto, acredita-se que esta ligação deva ocorrer, preferencialmente, entre o átomo de hidrogênio ligado ao cloro, como no caso de blendas envolvendo o PVC^[39].

A figura 7 descreve a possível interação específica entre a carbonila do PHB e o hidrogênio do grupo clorometilênico da PEPi.

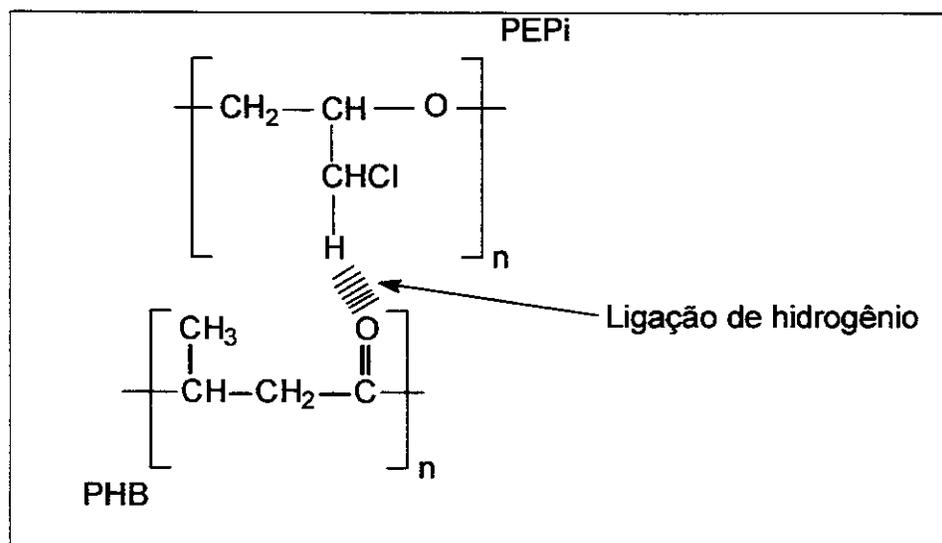


Figura 7. Possível interação entre a PEPi e o PHB.

Dentre os trabalhos existentes na literatura sobre blendas de PHB e PEPi estão os trabalhos de Dubini e colaboradores^[54], que estudaram o comportamento térmico e de cristalização desse sistema, através de DSC e microscopia ótica. Todas as blendas apresentaram uma única T_g , com valor dependente da composição, em concordância com a equação de Fox. A influência da composição da blenda na velocidade de cristalização e formação de esferulitos sugere que os dois componentes formam uma blenda miscível na fase amorfa.

Avella e colaboradores^[25], estudaram o sistema PHB/PEPi preparado por solução, utilizando diclorometano como solvente. A análise térmica das blendas mostram uma única transição vítrea, de acordo com a equação de Fox. Além disso, com o aumento do teor de PEPi nas blendas houve diminuição do ponto de fusão do PHB, e o parâmetro de interação encontrado para as blendas mostrou um valor negativo, o que sugere que as blendas PHB/PEPi estudadas formam um sistema miscível na fase amorfa.

I.4. MORFOLOGIA DE BLENDA POLIMÉRICAS SEMICRISTALINAS

O comportamento de cristalização tem sido um dos principais interesses no estudo de blendas semicristalinas, por ser um dos fatores determinantes das propriedades finais desses materiais. Dentre esses estudos, destacam-se as variações do grau de cristalinidade final, a taxa de nucleação, a taxa de crescimento radial dos esferulitos e a morfologia da fase cristalina^[55].

A taxa global de cristalização depende das taxas de nucleação e de crescimento, sendo que cada uma delas é fortemente relacionada à temperatura. É importante ressaltar que as condições ideais de cristalização levam em consideração uma temperatura na qual tanto a formação dos núcleos como a difusão das cadeias seja possível^[56].

A nucleação dos materiais capazes de sofrer cristalização pode ocorrer através de dois mecanismos, a nucleação homogênea e a heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em materiais com alta pureza, sendo que em condições específicas, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta em sua ordenação, com a formação de núcleos. Na nucleação heterogênea, a ordem molecular é induzida pela presença de heterogeneidades, que podem ser impurezas ou fragmentos de cristais do próprio material fundido^[57].

No caso de polímeros, é provável que a nucleação seja sempre heterogênea, uma vez que é praticamente impossível purificá-lo, a ponto de eliminar completamente as partículas estranhas^[58].

O equilíbrio termodinâmico é uma condição para que a nucleação se inicie. A equação 11 descreve os componentes que determinam a variação de energia livre para a nucleação^[59].

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_u + \sum S_i \cdot \sigma_i \quad (11)$$

onde, ΔG é a energia livre para formação do núcleo, ΔG_u é a energia livre associada à cristalização por unidade de volume, V é o volume do núcleo, S_i é a área da interface i do núcleo e σ_i é a energia livre da interface i do núcleo.

Levando em consideração que a temperatura abaixo da temperatura de fusão T_f , ΔG_u é negativo, ou seja, favorável à formação de núcleos, conclui-se que o aumento da energia livre de formação do núcleo, ΔG , é uma função da contribuição positiva da energia interfacial livre que se opõe à ΔG_u . Portanto, a formação ou não de núcleos estáveis é resultado do balanço entre estas duas grandezas. Para que os núcleos sejam capazes de passar para a etapa de crescimento, é necessário que eles atinjam o tamanho crítico, que é função da energia livre interfacial e da energia associada à cristalização^[59].

O crescimento dos cristais formados é controlado por dois processos competitivos: a adesão do polímero cristalizável à superfície do cristal e a exclusão do polímero amorfo dessa mesma superfície. Essa situação competitiva pode ser caracterizada pela difusão mútua^[60].

Os cristais podem ter várias formas, como esferulitos, dendritos, etc. A morfologia dos polímeros cristalizados a partir do estado fundido é caracterizada pela existência de esferulitos, que são compostos por lamelas na forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central. Estas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, sendo estas características de extrema importância, pois sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material. Com frequência, os esferulitos são observados em microscópios óticos através da luz polarizada a aumentos de apenas algumas dezenas de vezes. A Cruz de Malta é característica dos esferulitos e resulta da natureza birefringente do filme polimérico^[61].

A taxa de cristalização é fortemente dependente da temperatura, sendo baixa logo após a fusão, aumentando e atingindo um valor máximo à medida que o material vai sendo resfriado e decrescendo com a evolução do resfriamento. Esse processo é típico de processos controlados pela etapa de nucleação^[56].

Avella e colaboradores^[62] estudaram a morfologia de blendas de PHB/PEO, utilizando a microscopia ótica e a microscopia eletrônica. O PHB e o PEO são cristalizáveis e miscíveis no estado fundido. A observação da superfície das amostras de PHB puro e das blendas de PHB/PEO depois de cristalizadas isotermicamente a 70°C e a 90°C, e resfriadas à temperatura ambiente, revela a presença de regiões intraesferulíticas com distinta separação de domínios. Estes domínios provavelmente

são regiões de cristalização do PEO que ocorrem à temperatura de aproximadamente 40°C. Assim, durante o processo de resfriamento das blendas PHB/PEO a partir do estado fundido até a temperatura ambiente o PEO cristaliza, dando origem a um processo de separação de fases que conduz à formação de uma fase sólida distinta localizada na região intraesferulítica.

Estudos utilizando a técnica de espalhamento de Raios-X de baixo ângulo (SAXS) em blendas de PHB/PEPi, revelaram a localização do componente amorfo na estrutura esferulítica do polímero cristalino. O espalhamento observado, para as blendas, é resultado da superposição das regiões cristalinas (produzidas pela alternância de lamelas empilhadas e finas camadas de material amorfo) e da PEPi amorfa que é colocada para fora das lamelas. Nas blendas, as moléculas de PEPi estão dispersas em zonas interfibrilares, onde elas podem assumir conformações ao acaso^[63].

II. OBJETIVOS

Vários trabalhos têm mostrado um enorme interesse na otimização das propriedades do poli(hidroxiбутирато), sendo uma das alternativas a combinação com outros polímeros, tais como elastômeros.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo preparar blendas de PHB com elastômeros de epiclоридrina com diferentes composições, PEPi e ECO, e diferentes massas molares da PEPi, e avaliar o comportamento de fases e a morfologia da fase cristalina em função da composição das misturas e da massa molar dos elastômeros de epiclоридrina.

A poli(epiclоридrina) e a poli(epiclоридrina-co-óxido de etileno) foram selecionados como fase elastomérica devido a apresentarem o grupo CH_2Cl em suas cadeias, que pode interagir com o grupo carbonila presente nas cadeias de PHB, possibilitando a miscibilidade do sistema.

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Tabela I. Polímeros utilizados no trabalho.

Polímero	Nome Comercial	Origem	M_w (g/mol) ^(a)	$\frac{\overline{M}_w}{M_n}$ ^(a)
Poli(hidroxitirato), PHB	PHB	PHB Industrial	450.000	-
Poli(epicloridrina), PEPi	Hydrin H-55	Zeon Chem. Inc.	1.200.000	3
Poli(epicloridrina-co- óxido de etileno), ECO	Hydrin C-75	Zeon Chem. Inc.	904.000	10

(a) dados obtidos por GPC

III.2. CARACTERIZAÇÃO DA POLI(EPICLORIDRINA), (PEPi)

III.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³C-RMN) da PEPi

Aproximadamente 100 mg de amostra de poli(epicloridrina), PEPi, foi dissolvida em 2mL de DMSO-*d*₆. Em seguida a solução foi transferida para um tubo de 10 mm de diâmetro para análise no equipamento Bruker, modelo AC 300 - 300Mhz.

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. O solvente utilizado no preparo das amostras foi o DMSO-*d*₆ ao invés de clorofórmio-*d*₁, devido ao deslocamento químico do clorofórmio (77,3 ppm) ser muito próximo do deslocamento químico do grupo metino (CH) na PEPi (78 ppm).

III.3. FRACIONAMENTO DA POLI(EPICLORIDRINA)

Preparou-se uma solução 2% (m/V) de poli(epicloridrina) comercial, *HYDRIN H-55* (Zeon Chem. Inc.), em tetrahidrofurano, THF. A esta solução foram adicionadas alíquotas do não solvente (água) até ser observado o turvamento da solução. Após essa etapa a solução foi deixada em repouso, em funil de separação protegido da luz, por uma semana para que ocorresse a total separação de fases. A fase inferior, rica em polímero de maior massa molar, foi recolhida em um béquer contendo água, sob agitação constante, o que propiciou a precipitação da poli(epicloridrina).

O procedimento descrito foi repetido por mais uma vez, para que fosse obtida uma segunda fração de poli(epicloridrina). Dessa forma, foram recolhidas duas frações de PEPi com diferentes massas molares. As frações foram secas por 48 horas em estufa a vácuo, sob temperatura ambiente.

III.4. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE POLI(EPICLORIDRINA)

III.4.1. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As frações de poli(epicloridrina), PEPi não fracionada (PEPi-NF), PEPi 1° fração (PEPi-1F) e PEPi 2° fração (PEPi-2F), foram submetidas a análise por GPC no equipamento GPC Waters 150-CV, utilizando-se tetrahidrofurano, THF, como eluente, temperatura de 40°C, vazão de fluxo de 1mL/min e detector de índice de refração.

As colunas utilizadas possuem o nome de TKS-GEL, fabricante TOSOHAAS, com dimensões de 7,5 mm x 30 cm e tamanho de partícula de 10 µm. A curva de calibração foi obtida a partir de padrões de poliestireno, variando a massa molar na faixa de 400.000 a 2.000.000 g/mol.

III.4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

As amostras, PEPi-NF, PEPi-1F e PEPi-2F, foram dissolvidas em THF e colocadas sobre janelas de KBr.

Após o solvente ter sido evaporado, com o auxílio de um secador, os filmes foram analisados no equipamento FTIR-Bomem MB-Series, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução.

III.4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Cerca de 6 mg de amostras de PEPi-NF, PEPi-1F e PEPi-2F foram pesadas e colocadas em porta amostras herméticos de alumínio, para que as análises fossem realizadas no equipamento, MDSC 2910-TA Instruments.

Utilizou-se o seguinte método:

- (a) aquecimento de -80°C a 50°C à taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- (b) resfriamento até -80°C à taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de isoterma por 5 minutos;
- (c) aquecimento de -80°C a 50°C à taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; os dados apresentados correspondem ao 2º aquecimento.

III.4.4. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A dependência da transição vítrea em função da massa molar da PEPi foi acompanhada por DMA, no equipamento DMTA V Rheometrics-Scientific.

Amostras com dimensões aproximadas de 8,0 x 1,5 x 5,0 mm foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,10 mm a frequência de 1 Hz. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de -100°C a 200°C , sob a taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.5. PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

As blendas foram preparadas por solução, com concentração de 5% (m/V), contendo PHB/PEPi-NF, PHB/PEPi-1F, PHB/PEPi-2F e PHB/ECO, nas seguintes composições: 0, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% e 100% em massa de PHB. Para todas as composições o solvente utilizado foi o clorofórmio (CHCl_3).

O solvente foi adicionado ao PHB e em seguida a mistura foi aquecida, sob agitação constante, à temperatura de 40°C , até que o PHB fosse totalmente dissolvido e a solução ficasse transparente. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e a PEPi, ou o ECO, foi adicionado a solução, que foi mantida sob agitação constante por 24 horas. Em seguida as soluções foram transferidas para placas Petri e a evaporação do solvente se deu em uma cuba fechada sob fluxo constante de argônio, por 48 horas. Após essa etapa as blendas foram secas em estufa a vácuo por 24 horas a temperatura ambiente e por mais 4 horas sob temperatura de 90°C .

III.6. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS

III.6.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

As amostras: (a) PHB, (b) PHB (20%) e PEPi-1F (80%) e (c) PEPi foram dissolvidas em CHCl_3 e colocadas sobre janelas de KBr. Após o solvente ter sido evaporado, com o auxílio de um secador, os filmes foram analisados no equipamento FTIR-Bomem MB-Series, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução.

III.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições de fase e estudos sobre a cristalização dos polímeros puros e das blendas foram acompanhadas por DSC, no equipamento MDSC 2910-TA Instruments. Cerca de 6 mg de amostra foram pesadas e colocadas em porta amostras herméticos de alumínio e foram realizados experimentos da forma descrita no item III.4.3, variando-se a temperatura superior, que para o PHB e suas blendas com PEPi foi de

200°C, 215°C e 230°C. No caso das blendas com ECO a temperatura máxima foi de 215°C.

III.6.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A dependência da transição vítrea em função da composição das blendas PHB/PEPi-NF, PHB/PEPi-1F, PHB/PEPi-2F e PHB/ECO, foi acompanhada por DMA, no equipamento DMTA V Rheometrics-Scientific. Nas mesmas condições do item III.4.4.

III.6.4. Microscopia Ótica

Para esta análise foi utilizado o Microscópio Nikon E800 acoplado à máquina fotográfica. As lâminas foram preparadas da seguinte maneira: a amostra foi fundida entre a lâmina e a lamínula de vidro a 200°C, permanecendo nesta temperatura por três minutos; logo em seguida a lâmina contendo a amostra foi submetida imediatamente à cristalização isotérmica sob a temperatura de 60°C, por duas horas. O procedimento foi repetido da mesma maneira para a temperatura de cristalização de 70°C.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (^{13}C -RMN) da PEPI

A epícloridrina (EPI) é um éter cíclico com um átomo de carbono do grupo metino que possui um substituinte clorometileno e um átomo de carbono metileno^[45].

Quando a EPI é polimerizada, ocorre a abertura do anel, e há a possibilidade de crescimento da cadeia através de acoplamentos cabeça-cabeça (H-H) e cabeça-cauda (H-T), devido à possibilidade da quebra de uma das duas ligações C-O (α e β) da EPI, figura 8, o que gera um carbono assimétrico, levando a um produto com distribuição destes acoplamentos ao acaso^[45].

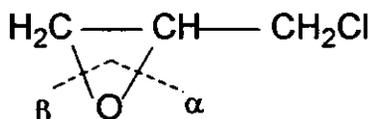


Figura 8. Estrutura química da epícloridrina (EPI)

As possibilidades de acoplamento das unidades repetitivas geram quatro regiosequências de tríades com a unidade monomérica contendo o grupo $-\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})-$ denominado cabeça (H), e o grupo $-\text{CH}_2-$ denominado cauda (T)^[45]. Na figura 9 estão dispostas as possíveis regiosequências de tríades.

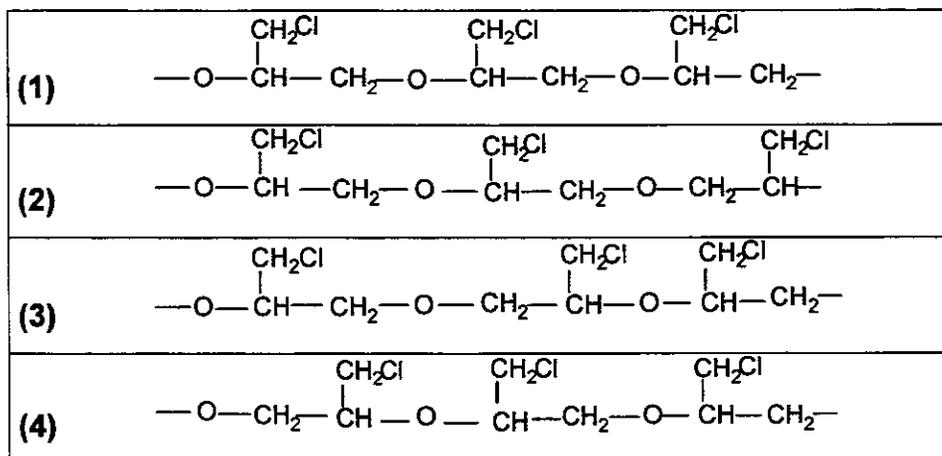


Figura 9. Possíveis regiosequências de tríades da PEPI.

Na figura 10, encontra-se o espectro de RMN ^{13}C para a poli(epicloridrina).

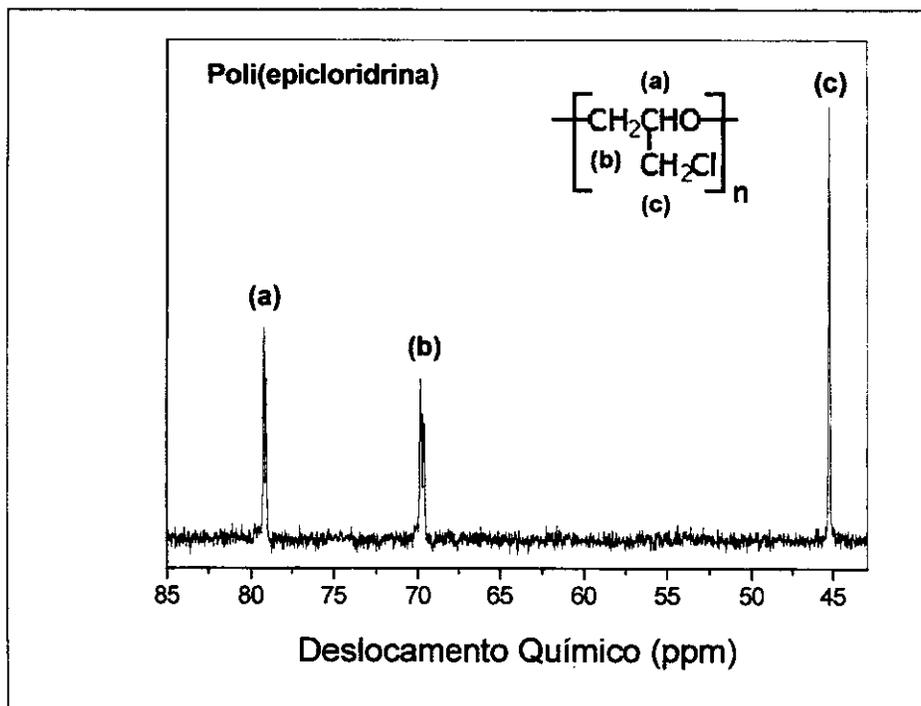


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C , em DMSO- d_6 da poli(epicloridrina).

Como pode ser observado na tabela II, os sinais observados no espectro de RMN ^{13}C , figura 10, ocorrem nas mesmas faixas de deslocamento químico descritas na literatura [45]. Esses deslocamentos são previstos para um polímero amorfo e, portanto, com distribuição estatística de tríades, que é característico do processo de Vandenberg, que é utilizado industrialmente para obtenção de elastômeros de epicloridrina de alta massa molar^[46].

Tabela II. Deslocamentos químicos, obtidos nesse trabalho e na literatura [45].

Nomenclatura	Segmento	δ (ppm) ⁽¹⁾	δ (ppm) ⁽²⁾
(a)	-CH	78,8 – 77,9	78,3
(b)	-CH ₂	71,2 – 69,4	69,8
(c)	-CH ₂ Cl	45 – 44,7	45,2

(1) Deslocamentos apresentados na referência [45]

(2) Deslocamentos obtidos neste trabalho

IV.2. Caracterização das Frações da Poli(epicloridrina)

A poli(epicloridrina) utilizada neste estudo tem massa molar média numérica próxima de 350.000 g/mol. Sabe-se que polímeros de alta massa molar tendem a ser menos miscíveis com outros polímeros. Assim, para o estudo da miscibilidade da PEPi com o PHB, procedeu-se o fracionamento da PEPi de acordo com sua massa molar.

O fracionamento da PEPi por massa molar foi conduzido utilizando-se um sistema solvente/não solvente. O solvente escolhido foi o THF e o não solvente a água. Estudos anteriores mostraram que esse sistema é eficiente para o fracionamento por massa molar^[64].

Com relação à seleção do solvente utilizado no fracionamento, é importante ressaltar que é preferível a utilização de um solvente pobre, a fim de que seja necessário pouca quantidade do não solvente para produzir a primeira fração. Nesse trabalho não foi necessário a utilização de uma mistura de solvente e não solvente, para facilitar a precipitação da PEPi, pois o THF utilizado não foi seco, contendo uma certa quantidade de água misturada a ele.

É importante ressaltar que no processo de fracionamento de um polímero é necessário o cuidado em relação ao fenômeno de “falso ponto de névoa”, ou seja, quando o não solvente é adicionado à solução polimérica, ocorre o turvamento da solução que poderá desaparecer após algumas horas.

De acordo com Boyer^[65] as moléculas poliméricas, que no início estão dissolvidas em um bom solvente assumem preferencialmente a forma estendida, com um certo grau de entrelaçamento. Quando o não solvente é adicionado ao sistema as cadeias poliméricas começam a enovelar-se e com a proporção de não solvente sendo aumentada os novelos começam a aglomerar-se. Se o não solvente é adicionado rapidamente, os novelos aglomerados precipitam. Portanto, é necessário um intervalo de tempo para que as moléculas desenrolem-se umas das outras. Em outras palavras, “falso ponto de névoa”, não é um estado real de equilíbrio requerendo tempo para que possa ser alcançado.

No caso da PEPi, é extremamente complicado a escolha de um não solvente, pois a precipitação polimérica ocorre com a adição de pouco não solvente e após a extração da primeira fração, ocorre praticamente a precipitação total do polímero.

Segundo Flory^[13] a eficiência do fracionamento, ε , depende do volume das fases, segundo a equação 12.

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{4}\right) \ln\left(\frac{V'}{V}\right) \quad (12)$$

onde, V' é o volume da fase sobrenadante e V é o volume da fase precipitada.

Para que ocorra um aumento na eficiência do fracionamento por massa molar é necessário que ocorra um aumento em V' , em relação a V . Portanto, é necessário que se tenha um volume não muito grande de precipitado comparativamente ao volume de solução.

Entretanto, à medida que se aumenta a diluição da solução, o tempo de precipitação das fases também aumenta, devido à diminuição da diferença entre as densidades do sobrenadante e do precipitado. Estas situações foram observadas nos ensaios feitos anteriormente ao fracionamento final da PEPi, assim a solução foi preparada com concentração de 2% em relação à massa da PEPi.

IV.2.1. Cromatografia por Permeação em Gel, GPC

Após o fracionamento da poli(epicloridrina) foi analisada a eficiência do fracionamento por GPC. A figura 11 mostra cromatogramas da PEPI não fracionada e das duas frações obtidas.

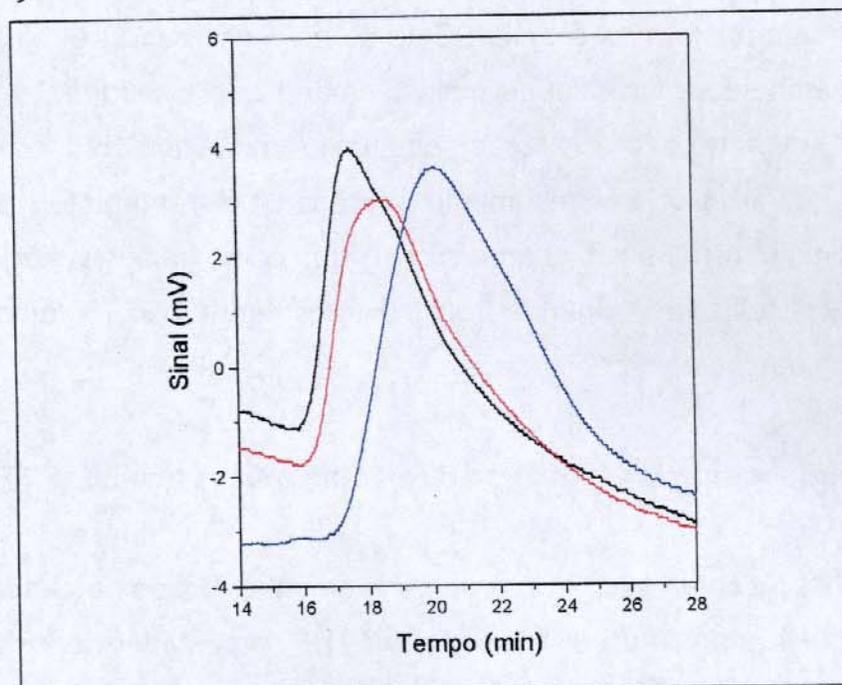


Figura 11. Cromatogramas de GPC da poli(epicloridrina) e suas frações; (■) PEPI-NF, (■) PEPI-1F e (■) PEPI-2F.

A figura 11 mostra que houve o fracionamento do polímero de acordo com a sua massa molar. Entretanto, a distribuição da massa molar permanece na casa dos 3. Os valores referentes a \overline{M}_w , \overline{M}_n e polidispersidade podem ser verificados na tabela III.

Tabela III. Massa molar para poli(epicloridrina) e suas frações, obtidas por GPC.

Amostra	Nomenclatura	\overline{M}_w (g/mol)	\overline{M}_n (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PEPI	PEPI-NF	1.200.000	352.000	3,4
PEPI (1° Fração)	PEPI-1F	990.000	300.000	3,3
PEPI (2° Fração)	PEPI-2F	590.000	185.000	3,2

As frações obtidas, após a secagem, apresentaram características elastoméricas, assim como a PEPi. Além disso, a primeira fração obtida apresentou-se menos solúvel em THF, devido a esta fração apresentar maior massa molar, o que diminui a sua solubilidade em THF. Um ponto negativo do método de fracionamento utilizado, precipitação fracionada, é que a fração precipitada contém grande quantidade de componentes com baixa massa molar. Este efeito é chamado de “efeito de cauda” e geralmente é atribuído a inclusão de moléculas de baixa massa molar com as de alta massa molar, durante a precipitação, causando a separação incompleta da fase precipitada, o que dificulta o estreitamento de massa molar, portanto a polidispersidade tende a não diminuir. No fracionamento com a água como não solvente, a aparência da solução após ser retirada a segunda fração é transparente, diferentemente da solução inicial que tinha o aspecto branco opaco.

IV.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

A figura 12 apresenta os espectros de infravermelho, obtidos a partir filmes da PEPi e de suas frações, através da dissolução em THF, e posterior deposição em janelas de KBr, seguido de secagem.

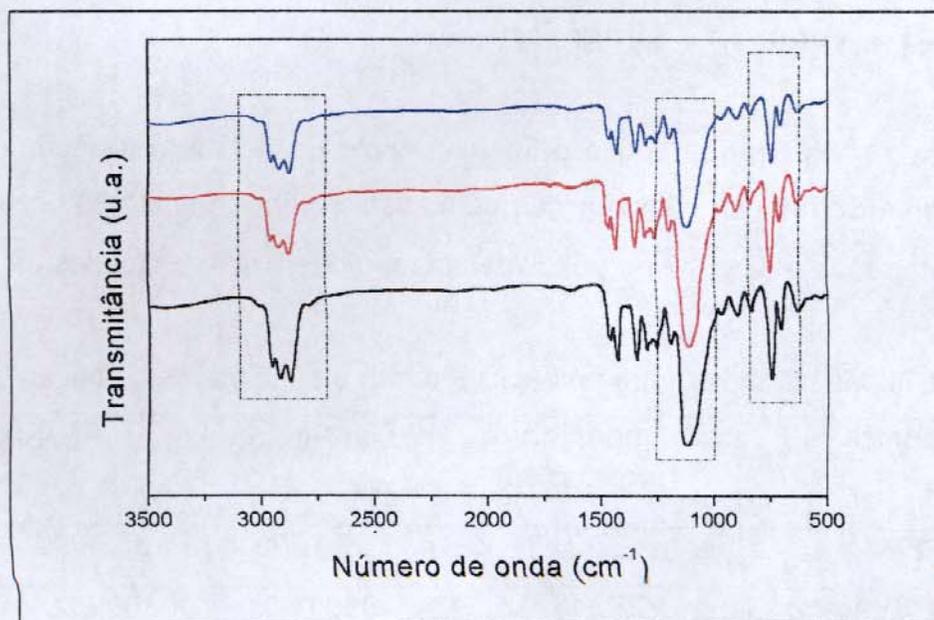


Figura 12. Espectros de infravermelho para a poli(epicloridrina) e suas frações; (■) PEPi-NF, (■) PEPi-1F e (■) PEPi-2F. Resolução de 4 cm^{-1} .

A tabela IV apresenta as atribuições das principais bandas de absorção da PEPI e suas frações, e uma comparação com a literatura [66].

Tabela IV. Principais bandas de absorção no infravermelho da poli(epicloridrina) e suas frações: PEPI-NF, PEPI-1F e PEPI-2F.

Ligação	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) [66]
Estiramento CH e CH ₂ (CH ₂ Cl)	2947 - 2877	2950 - 2850
Estiramento C-O-C (éter)	1122	1150 - 1060
Estiramento C-Cl	748	750 - 700
Deformação -CH ₂ -	1461	1485 - 1445
Deformação C-H	1340	1350 - 1150

Os espectros na região de 3500 a 500 cm⁻¹ são idênticos, não apresentando alterações no deslocamento das bandas nem o surgimento de novas bandas, indicando que não houve degradação, detectável pela técnica de FTIR, do polímero, PEPI, durante o fracionamento. Esta análise foi realizada para que se tivesse um maior controle sobre o comportamento das frações, já que em outros trabalhos realizados em nosso grupo de pesquisa, foi evidenciada a degradação do polímero sujeito ao fracionamento por adição de um não solvente. Isso ocorreu, provavelmente, devido ao tempo de exposição do polímero em relação ao solvente e ao meio externo^[64].

IV.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma técnica que permite o estudo das mudanças físicas e químicas, em um sistema polimérico, que são acompanhadas por troca de calor. A temperatura em que ocorre estas mudanças, assim como o calor envolvido podem ser determinados^[11,67].

A técnica de análise dinâmico mecânica submete a amostra a uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante^[67].

Deste ensaio é possível a obtenção dos seguintes parâmetros: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$).

O módulo de armazenamento, E' , é uma medida de energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda, E'' , mede a energia dissipada pelo material na forma de calor durante o ciclo de deformação e o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento ($\tan \delta = E''/E'$). É importante ressaltar que o fator de perda não tem um significado molecular direto^[68], portanto, para a determinação das transições serão analisadas as curvas de $E' \times T$ e $E'' \times T$, sendo que o fator de perda será utilizado apenas para a confirmação das transições.

Nas figuras 13 e 14 encontram-se as curvas de DSC e módulo de perda (E'') em função da temperatura, respectivamente, para PEPi e suas frações.

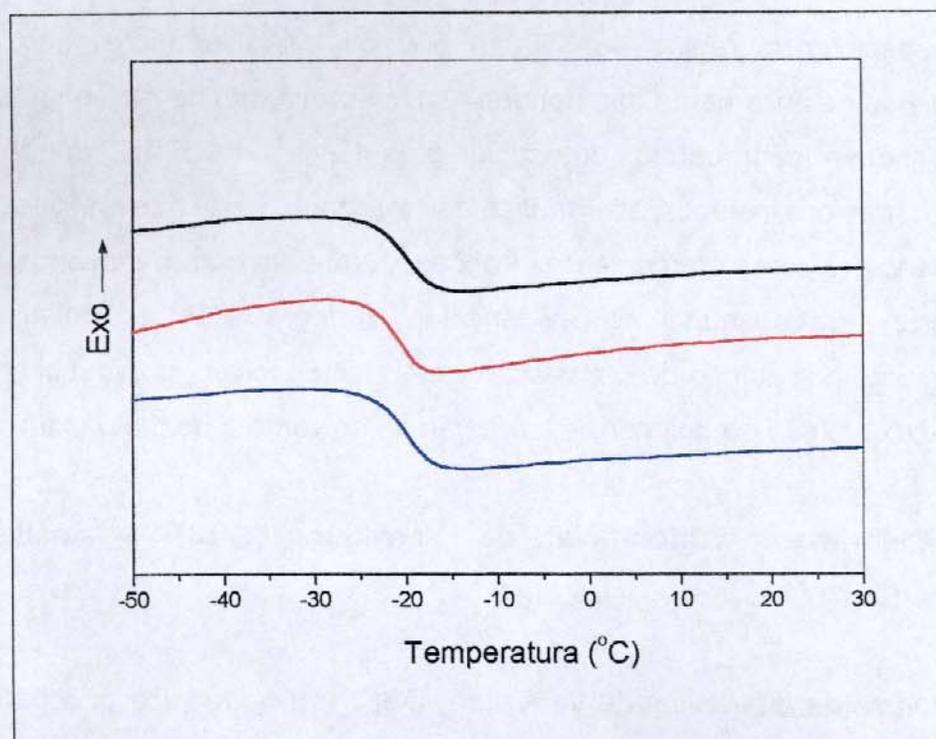


Figura 13. Curvas de DSC, normalizadas em relação à massa, para PEPi e suas frações: (■) PEPi-NF, (■) PEPi-1F e (■) PEPi-2F. Taxa de 20°C/min.

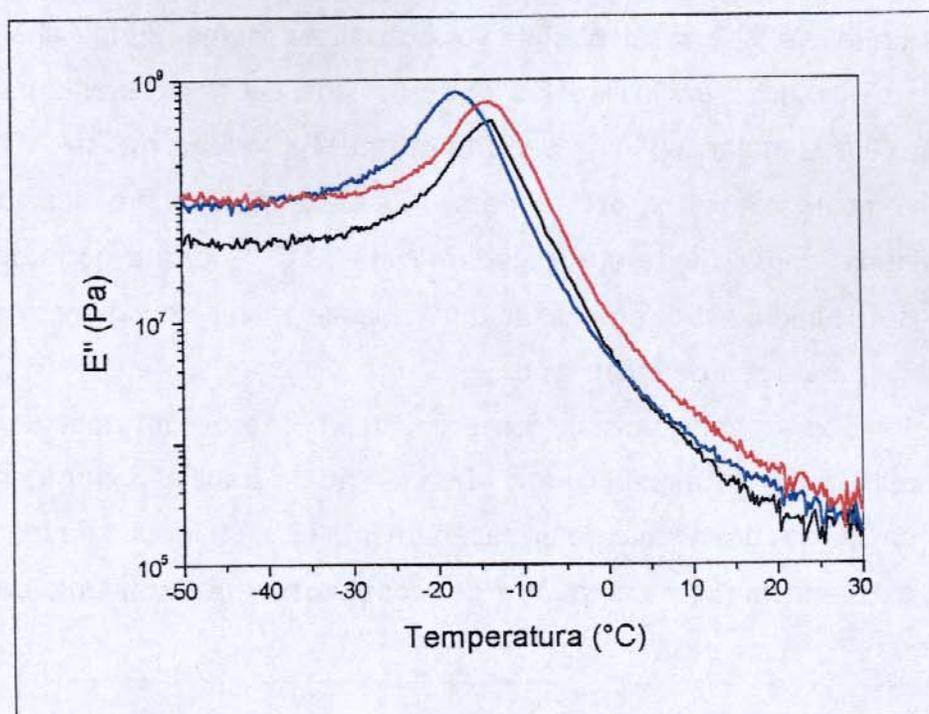


Figura 14. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para PEPI e suas frações: (■) PEPI-NF, (■) PEPI-1F e (■) PEPI-2F.

Na tabela V encontram-se a temperatura de transição vítrea (T_g) (tomada como a temperatura correspondente à meia largura), a variação de capacidade calorífica na transição vítrea (ΔC_p) e a largura da transição vítrea (ΔL), obtidas por DSC e, finalmente, a temperatura de transição vítrea obtida a partir da curva de módulo de perda em função da temperatura (tomada como a temperatura correspondente ao ponto máximo da curva).

Tabela V. Temperatura de transição vítrea (T_g), variação de capacidade calorífica (ΔC_p) e largura de transição vítrea (ΔL) para a PEPI e suas frações.

Poli(epicloridrina)	T_g (°C) ^(a)	T_g (°C) ^(b)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)
PEPI-NF	-19	-15	0,44	8
PEPI-1F	-23	-16	0,46	9
PEPI-2F	-22	-18	0,46	11

(a) método de meia largura (DSC)

(b) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, E'' x T

Através da tabela V, é possível observar que o fracionamento não alterou de forma significativa a T_g , o que significa que os polímeros analisados apresentam massa molar acima da massa molar crítica e, portanto, a T_g independe da massa molar. Conseqüentemente o mesmo ocorre para ΔC_p e ΔL . A literatura descreve a T_g da poli(epicloridrina) como sendo aproximadamente -23°C ^[43], o que pode depender das condições de polimerização, processamento, massa molar do polímero e condições experimentais para a sua determinação.

Para polímeros amorfos, a massa molar sempre exerce um acentuado efeito no comportamento dinâmico mecânico acima da região de transição vítrea, que pode ser observado em curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.

Na figura 15 encontram-se as curvas de módulo de armazenamento para a PEPi e suas frações.

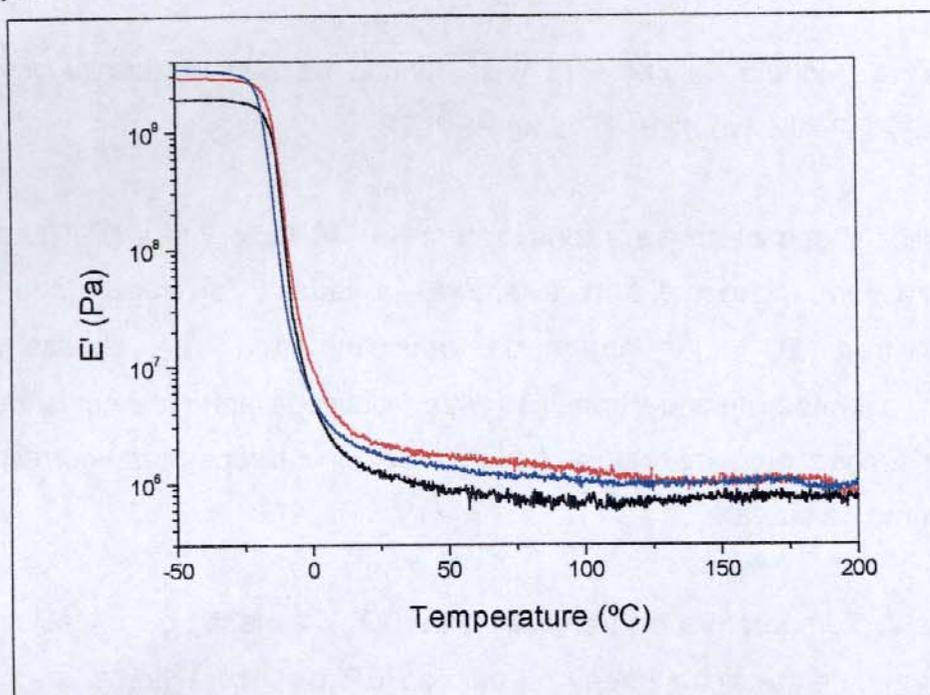


Figura 15. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para a poli(epicloridrina) e suas frações; (■) PEPi-NF, (■) PEPi-1F e (■) PEPi-2F.

Cadeias poliméricas com alta massa molar, como a PEPi, são longas o bastante para tornarem-se temporariamente entrelaçadas umas em relação às outras. Estes entrelaçamentos previnem o escoamento das cadeias poliméricas e induzem a um comportamento elastomérico⁽⁹⁾. Para a PEPi e suas frações o comportamento

elastomérico é observado na faixa de temperatura que se estende de 0 a 200°C, independentemente de sua massa molar, indicando mais uma vez, que estes polímeros apresentam massa molar acima do valor crítico.

IV.3. Blendas de Poli(hidroxibutirato) e Elastômeros de Epicloridrina

IV.3.1. Investigação das Blendas por FTIR

A Figura 16 apresenta os espectros infravermelho obtidos de filmes depositados sobre janelas de KBr, para os homopolímeros e uma composição de blenda. Com destaque na região de 1100 a 1850 cm^{-1} .

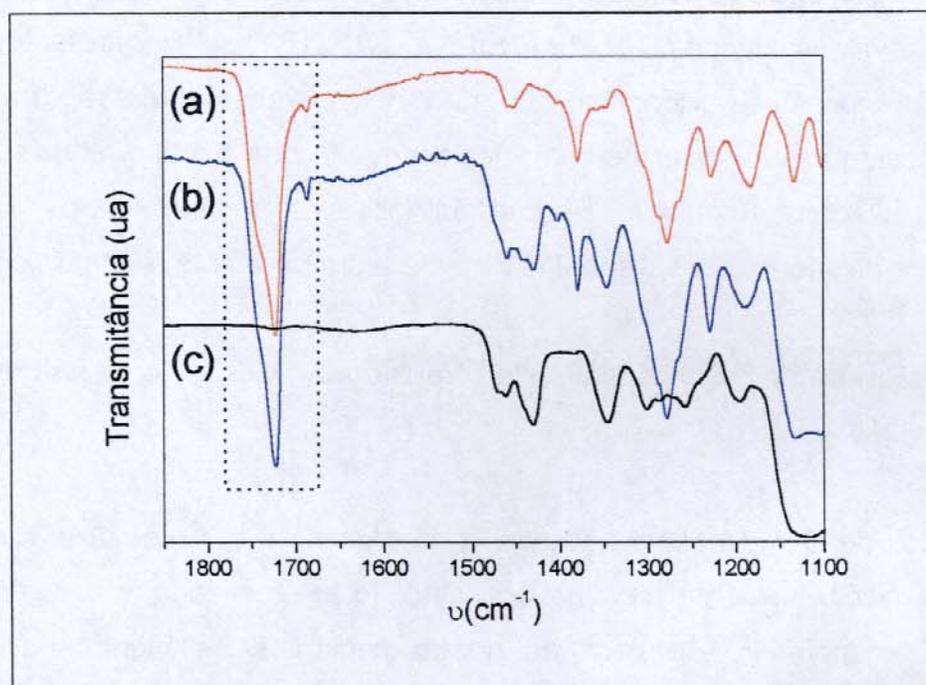


Figura 16. Espectros de infravermelho para a blenda e homopolímeros: (a) PHB, (b) mistura de PHB (20%) e PEPI-1F (80%) e (c) PEPI. Resolução de 4 cm^{-1} .

A tabela VI apresenta as atribuições dos grupos funcionais envolvidos na possível interação entre PHB e PEPI.

Tabela VI. Principais bandas de absorção no infravermelho, dos grupos funcionais envolvidos na possível interação entre PHB e PEPi.

Ligação	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) ^[66]
Estiramento C=O (éster)	1720	1730 - 1715
Deformação C-H (CH ₂ Cl)	1340	1350 - 1150

Como a PEPi apresenta dois grupos funcionais, um éter e um halogênio, a formação de pontes de hidrogênio pode ocorrer entre os hidrogênios ligados a um desses grupos citados e a carbonila do PHB. A literatura⁽⁵¹⁾ descreve a interação de um dos hidrogênios do grupo CH₂Cl, da PEPi e a carbonila do PHB como sendo responsável por sua miscibilidade. Neste caso, seria esperado o deslocamento das bandas relativas às ligações C-H (1340cm⁻¹) e C=O (1720cm⁻¹). Entretanto, através dos espectros foi possível evidenciar que não há nenhuma interação na blenda em questão, devido a não haver nenhum deslocamento das bandas relativas aos grupos funcionais citados. Resultado similar foi observado para outras composições, contrariando as informações disponíveis na literatura para este sistema.

IV.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A técnica de DSC, mesmo não sendo conclusiva, é um método eficiente para se verificar a miscibilidade de blendas. Portanto, foram realizadas as análises de DSC para os homopolímeros e para os quatro conjuntos de blendas: PHB/PEPi-NF, PHB/PEPi-1F, PHB/PEPi-2F e PHB/ECO. As curvas de DSC foram deslocadas, em relação à ordenada, uma em relação à outra, para melhor visualização. Além disso, as figuras 17, 23 e 28, apresentam as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento de amostras que foram aquecidas a temperatura máxima de 200°C e resfriadas a -80°C. Entretanto, a figura 34 apresenta as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento de amostras que foram aquecidas a temperatura máxima de 215°C e resfriadas a -80°C.

A técnica de DMA é dita como mais sensível que a técnica de DSC para o estudo das relaxações (aproximadamente 1000 vezes) e, portanto, para uma melhor caracterização das misturas foi analisado também o comportamento dinâmico mecânico das blendas.

Nas figuras 17 e 18 encontram-se, respectivamente, as curvas de DSC normalizadas com respeito à massa de amostra, correspondentes ao segundo aquecimento, e de módulo de perda em função da temperatura ($E'' \times T$) para as blendas PHB/PEPi-NF, mostrando apenas a região de transição vítrea.

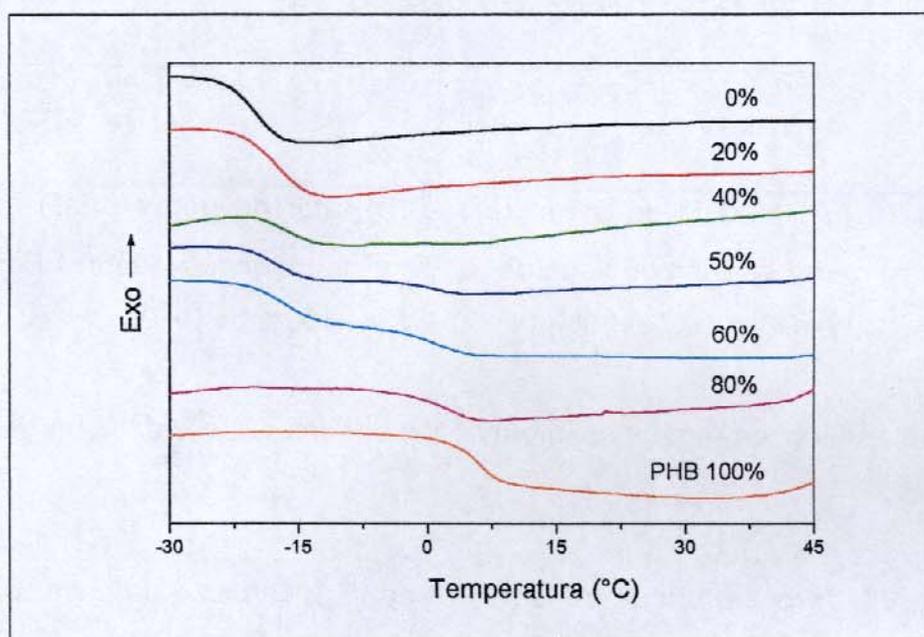


Figura 17. Curvas de DSC para as blendas, PHB/PEPi-NF, e homopolímeros, referentes ao segundo aquecimento, a taxa de 20°C/min.

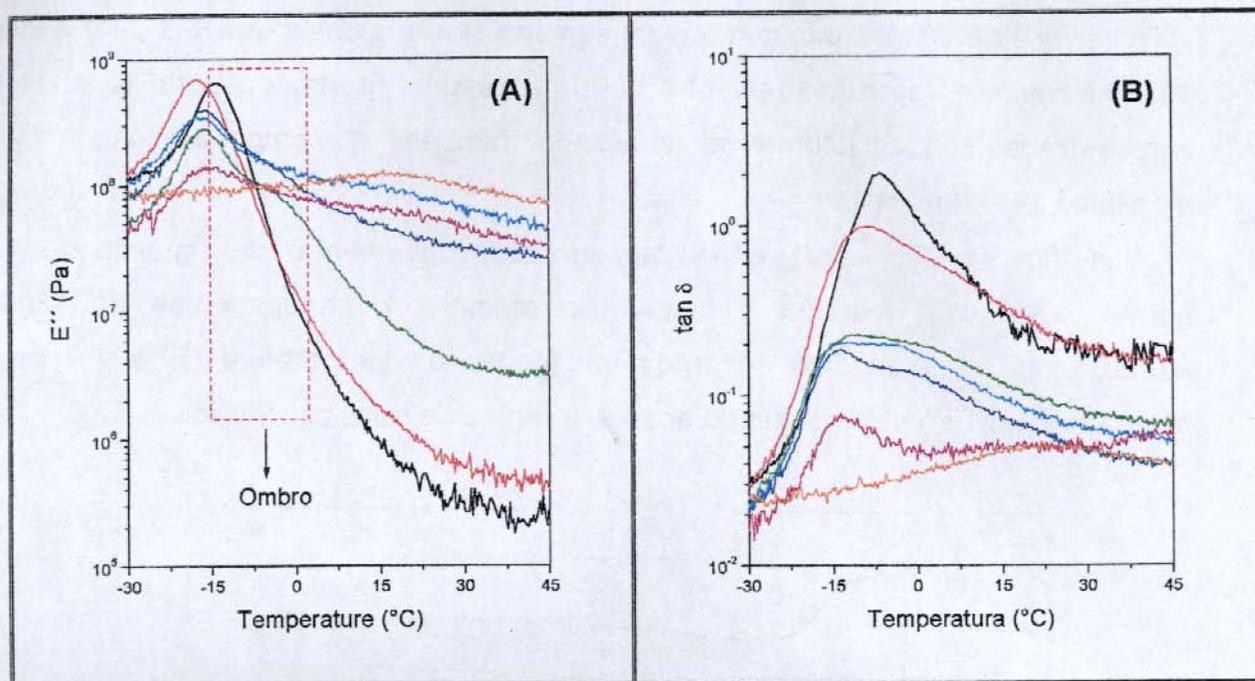


Figura 18. (A) Módulo de perda (E'') e (B) fator de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura, para os homopolímeros e para as blendas PHB/PEPi-NF; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela VII encontram-se as informações obtidas através das curvas de DSC e de $E'' \times T$.

Tabela VII. Temperatura de transição vítrea (T_g), variação de capacidade calorífica (ΔC_p) e largura de transição vítrea (ΔL) das blendas, PHB/PEPi-NF.

PHB (%)	T_g (°C) ^(a)	T_g (°C) ^(b)	T_g (°C) ^(c)	ΔC_p (J/g _{Fase} °C)		ΔL (°C)
				Experimental	Calculado	
0	-15	-8	-19	0,44	-	8
20	-16; -8	-11; 6	-17	0,47	-	8
40	-15; 4	-12; 0	-16	0,26	-	9
50	-15; 6	-14, -2	-16; 3	0,25; 0,13	0,50; 0,26	8; 9
60	-14; 3	-15; -4	-17; 2	0,29; 0,15	0,73; 0,25	6; 8
80	-13; 12	-14; 19	-15; 2	0,10; 0,25	0,50; 0,31	9; 6
100	15	22	5	0,27	-	6

(a) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $E'' \times T$.

- (b) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $\tan \delta \times T$.
- (c) método de meia largura (DSC).

Através das análises de DSC, é possível observar que as blendas contendo 20 e 40% em massa de PHB, apresentam uma única transição vítrea próxima à T_g da poli(epicloridrina), sugerindo que a fase amorfa é uma mistura miscível e rica no elastômero ou que a transição vítrea do PHB não pode ser detectada através da técnica de DSC.

A figura 17 mostra que as blendas contendo 50, 60 e 80% de PHB apresentam duas transições vítreas a temperaturas próximas as dos homopolímeros. Portanto, trata-se de sistemas imiscíveis.

A figura 19 mostra a dependência da temperatura de transição vítrea, determinada pelo método de meia largura da transição aplicado às curvas de DSC apresentadas na figura 17, com as composições das blendas. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de transição vítrea dos componentes puros das blendas.

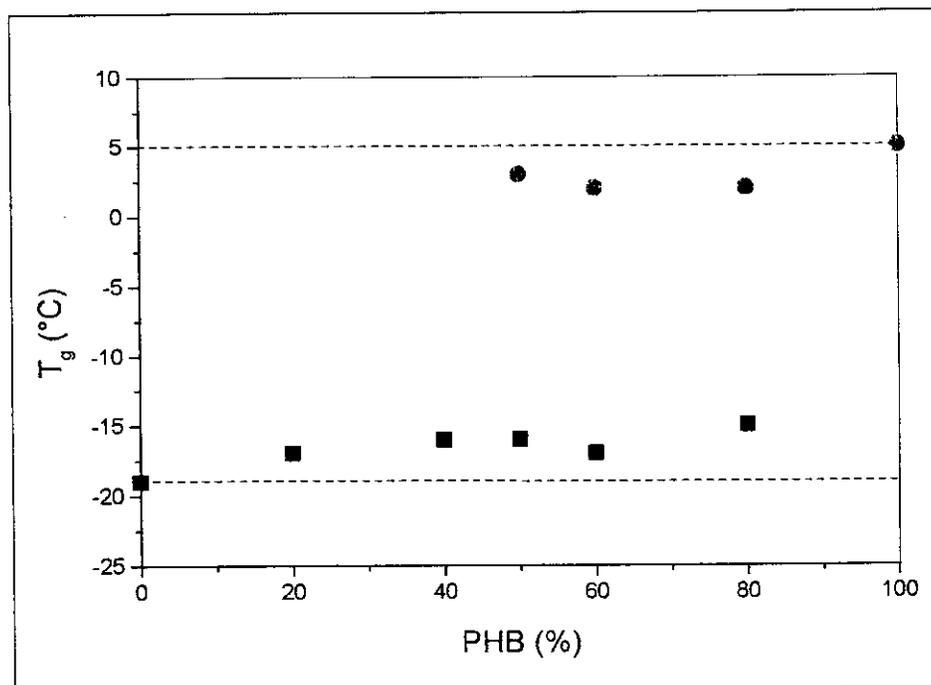


Figura 19. Dependência da temperatura de transição vítrea com a composição das blendas PHB/PEPi-NF determinada por DSC; (■) T_g a mais baixa temperatura e (●) T_g a mais alta temperatura.

É possível evidenciar a imiscibilidade irrefutável das blendas a partir de 50% de PHB, que possuem duas transições vítreas bem definidas em relação aos homopolímeros.

A figura 20 apresenta a dependência da largura das transições vítreas com a composição das blendas PHB/PEPi-NF. As linhas tracejadas, na figura 20, indicam as larguras das transições vítreas dos componentes puros das blendas. A largura da transição vítrea é definida como sendo a diferença entre a temperatura inicial e final da transição, sendo expressa em °C. Esse valor reflete o número ou a distribuição de modos e tempos de relaxações associados à transição vítrea, e no caso de misturas pode estar relacionada a um gradiente de concentração, também denominado microheterogeneidade.

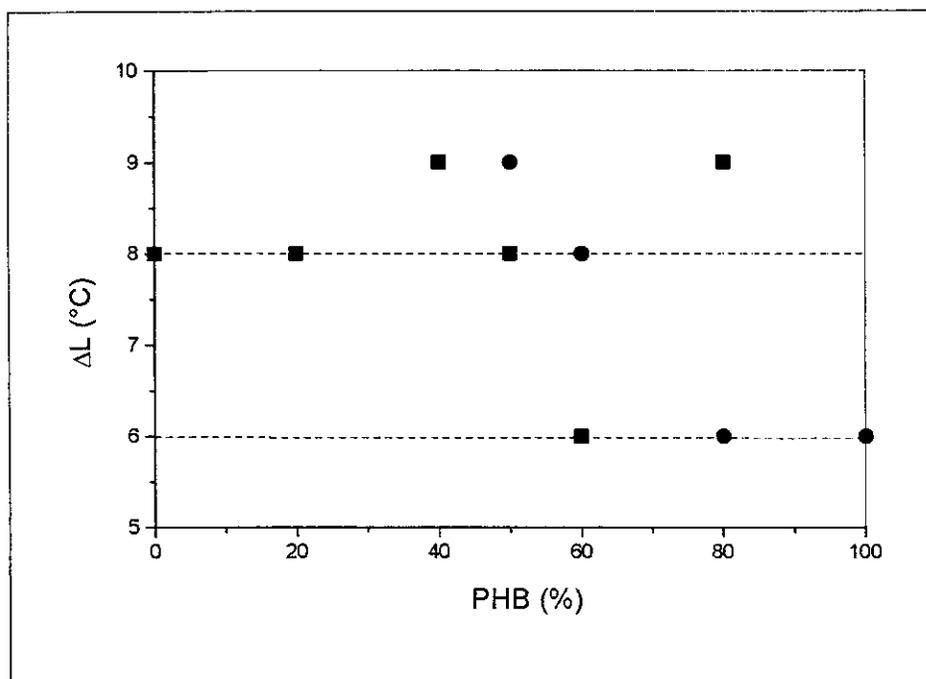


Figura 20. Largura das transições vítreas com a composição das blendas PHB/PEPi-NF, determinada por DSC; (■) transição a mais baixa temperatura e (●) transição a mais alta temperatura.

A largura das transições observadas a temperaturas menores para as blendas não varia significativamente. Entretanto, é possível observar que a largura da transição vítrea relacionada à fase PHB, que ocorre a temperatura mais alta, aumenta com a quantidade de PEPi em blendas que apresentam duas transições, indicando um maior

número de relaxações, que podem estar associados a diferentes microambientes, que são regiões com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia com vizinhanças distintas. Estes microambientes podem refletir diferenças morfológicas e de grau de cristalinidade na fase PHB das blendas ou, ainda, algum grau de mistura com o elastômero.

Em homopolímeros, a variação de capacidade calorífica (ΔC_p) representa a soma das contribuições de capacidades caloríficas dos grupos químicos que compõem a unidade repetitiva e está associada à diferença de mobilidade da cadeia polimérica a temperaturas abaixo e acima da transição vítrea⁽⁶⁹⁾. A temperaturas abaixo da transição vítrea o polímero encontra-se no estado vítreo, portanto apresenta mobilidade de cadeia limitada. Com o aquecimento a cadeia polimérica adquire mobilidade, ou seja, o número de graus de liberdade torna-se maior, o que leva a um aumento da capacidade calorífica. Assim, o ΔC_p exprime a diferença de graus de liberdade das macromoléculas em seus estados vítreo e líquido. Quanto maior a variação de C_p , maior o ganho de mobilidade na transição do estado vítreo para o líquido. As blendas que contêm 50, 60 e 80% de PHB apresentam duas transições vítreas, portanto, podem ser previstas duas variações de capacidade calorífica, a primeira relacionada à fase PEPi e a segunda relacionada à fase PHB. O ΔC_p experimental, expresso em J por °C e por grama de cada componente, foi obtido a partir da variação de fluxo de calor (W/g), dividindo-se este pela taxa de aquecimento (°C/s). Os ΔC_p s calculados, foram obtidos através da divisão do valor de ΔC_p experimental pela fração em massa do componente da mesma fase, considerando o caso de uma blenda totalmente imiscível, este valor também é expresso em J/g °C. Os ΔC_p s experimentais e calculados encontram-se na figura 21; as linhas tracejadas representam o ΔC_p para os componentes puros das blendas.

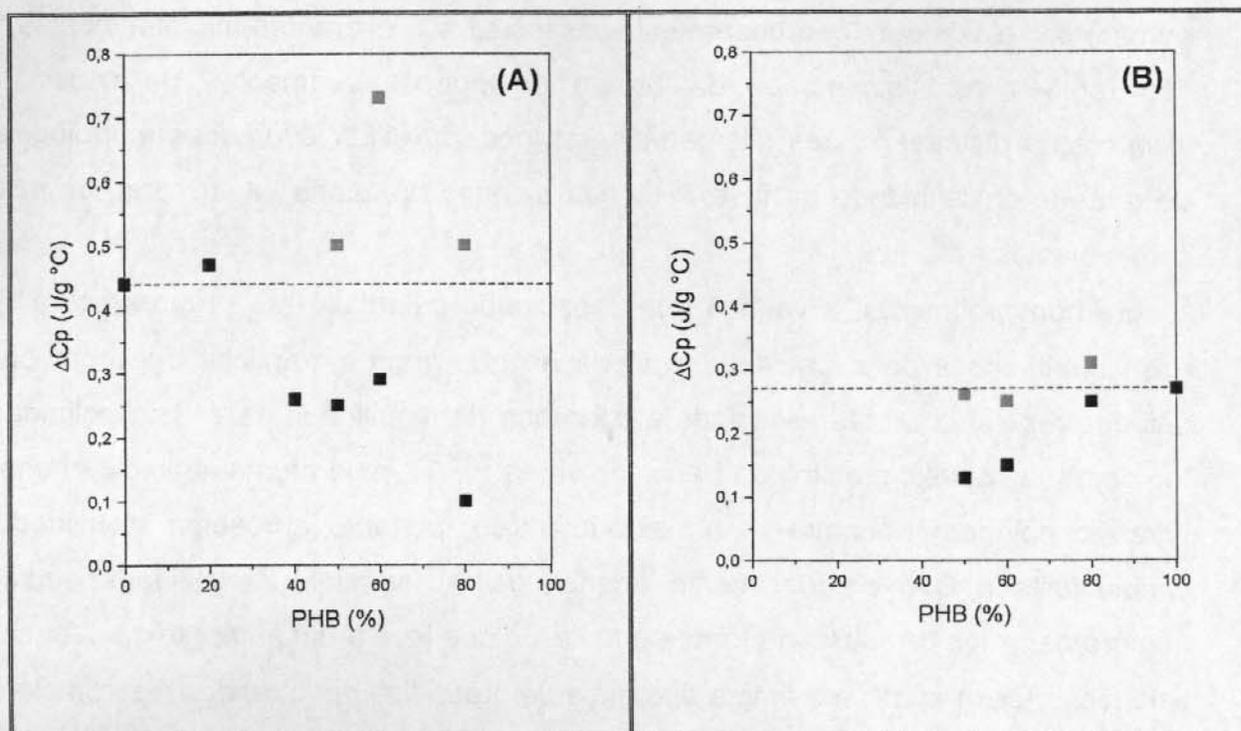


Figura 21. Variação de capacidade calorífica, ΔC_p , com a composição das blendas PHB/PEPi-NF; (A) ΔC_p relativo a mais baixa temperatura de transição vítrea e (B) ΔC_p relativo a mais alta temperatura de transição vítrea; (■) ΔC_p experimental e (□) ΔC_p calculado.

A figura 21 (A), indica que os valores de ΔC_p calculados para a transição vítrea do elastômero nas blendas fornecem indícios de que trata-se de uma fase pura. O mesmo pode ser observado na figura 21 (B), que mostra que o ΔC_p calculado praticamente não varia com a composição, indicando que a fase PHB também é pura.

Na análise dinâmico mecânica, as curvas de módulo de perda (E'') mostram picos situados em faixas de temperatura onde ocorrem as relaxações. A largura do pico reflete o número de relaxações, enquanto a área é proporcional à energia mecânica dissipada. A temperatura correspondente ao máximo dos picos é atribuída às transições, como a transição vítrea, transições secundárias, etc.

Através das curvas $E'' \times T$, é possível observar para todas as blendas um pico largo com o ponto de máximo próximo à T_g da PEPi, que dificulta a visualização da T_g relativa à fase amorfa do PHB, que se manifesta como um ombro, mais facilmente observado para as blendas ricas em PHB. Nas curvas de $\tan \delta \times T$ é possível notar

com mais clareza o ombro referente à transição da fase rica em PHB. Os máximos das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$ não devem necessariamente coincidir, aliás eles diferem, justamente porque fornecem informações distintas. Homopolímeros apresentam diferenças entre as temperaturas de pico da ordem de 10°C ; copolímeros aleatórios até 20°C ; blendas miscíveis em torno de 20°C e sistemas com ampla distribuição de tempos de relaxação podem apresentar diferenças superiores a 30°C . Quanto maior a diferença entre as temperaturas desses picos, maior a microheterogeneidade da fase em análise.

A figura 22 mostra a dependência da T_g com a composição das blendas, determinada a partir de DSC e DMA ($E'' \times T$). As linhas tracejadas mostram as T_g s dos componentes puros das blendas obtidas por DSC e DMA.

Há uma diferença nos valores das T_g s obtidas por DSC e DMA (tabela VII e figura 22) decorrente das diferenças inerentes às técnicas e as condições experimentais utilizadas em cada análise. Através da técnica de DMA foi possível detectar a segunda transição também para as blendas contendo 20 e 40% em massa de PHB, correspondente à fase PHB, o que não foi possível pela técnica de DSC.

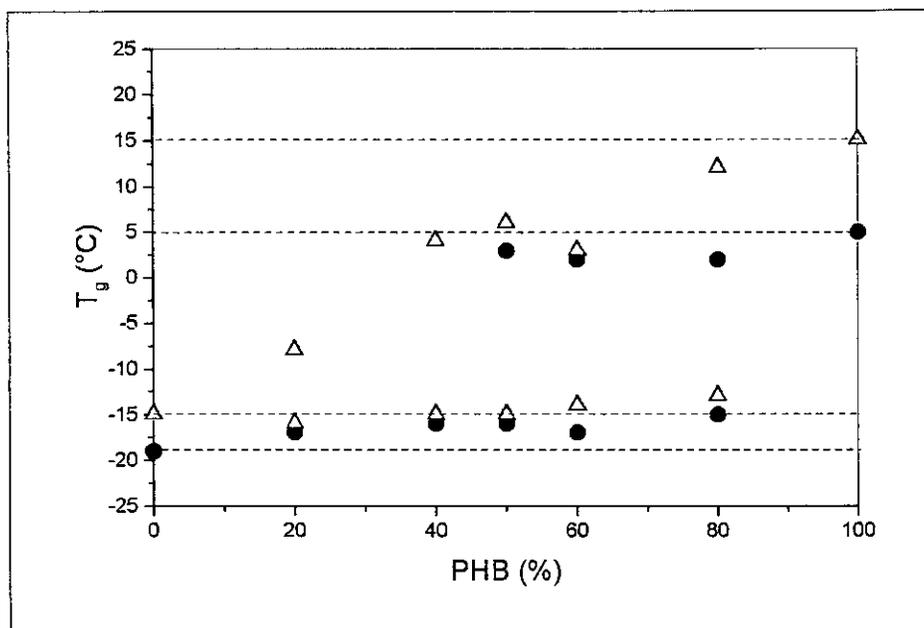


Figura 22. Temperatura de transição vítrea, em função da composição das blendas PHB/PEPi-NF, obtida por: (●) DSC e (Δ) DMA.

Tanto por DSC como por DMA é possível observar para as blendas contendo 20, 40, 50 e 60% de PHB que as transições estão “ligeiramente” deslocadas tanto em relação à T_g do PHB como da PEPi-NF, sugerindo que as blendas são parcialmente miscíveis, ou seja, nestas blendas coexistem fases que são misturas. Entretanto, o fato do ΔC_p e da largura da transição vítrea ser praticamente independente da composição enfraquece a hipótese de miscibilidade parcial. A blenda contendo 80% de PHB apresenta um comportamento de imiscibilidade total, devido à existência de duas transições nas mesmas regiões dos homopolímeros. Ainda é possível concluir que as transições vítreas relacionadas à fase rica em PEPi-NF apresentam valores muito próximos tanto para análise de DSC quanto para análise de DMA (E'' x T). Entretanto, os valores relativos às transições do PHB apresentam discordância para a maioria das blendas, em relação às duas técnicas em questão, o que demonstra a dificuldade em relação à determinação da transição vítrea do material cristalino, e os efeitos da história térmica sobre ela.

É importante ressaltar que as amostras analisadas por DMA apresentam história térmica correspondente à formação do filme por evaporação do solvente. Condição esta que garante a cristalização máxima do PHB. Por outro lado, as curvas de DSC no segundo aquecimento refletem as propriedades das blendas com outra história térmica: resfriamento a taxa controlada de 20°C/min a partir do estado fundido. Nesta condição, somente parte do PHB cristalizou, assim a fase amorfa e cristalina de uma mesma blenda analisada por DSC e DMA tem características necessariamente diferentes.

Apesar das diferenças intrínsecas das técnicas de DSC e DMA e das diferentes histórias térmicas das amostras analisadas, os resultados conduzem a conclusão de que as blendas são imiscíveis.

A técnica de DMA é tida como mais sensível que o DSC para detecção de transição vítrea. Entretanto, para algumas blendas analisadas, por exemplo, as de composições intermediárias, as transições vítreas são melhor observadas nas curvas de DSC do que DMA. Neste caso, o fator responsável por estas diferenças, que aparentemente contraria o esperado, é a história térmica das amostras, que como comentado anteriormente é diferente para cada caso.

As figuras 23 e 24 mostram, respectivamente, as curvas de DSC normalizadas com respeito à massa de amostra correspondentes ao segundo aquecimento, e de módulo de perda em função da temperatura ($E'' \times T$), para as blendas PHB/PEPi-1F, mostrando apenas a região de transição vítrea.

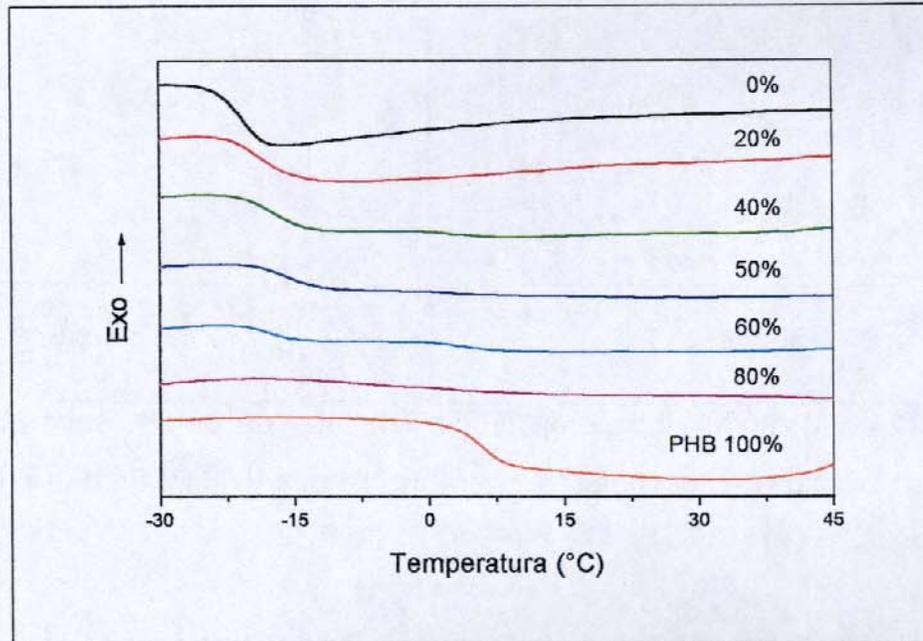


Figura 23. Curvas de DSC para as blendas, PHB/PEPi-1F, e homopolímeros, referentes ao segundo aquecimento, a taxa de 20°C/min.

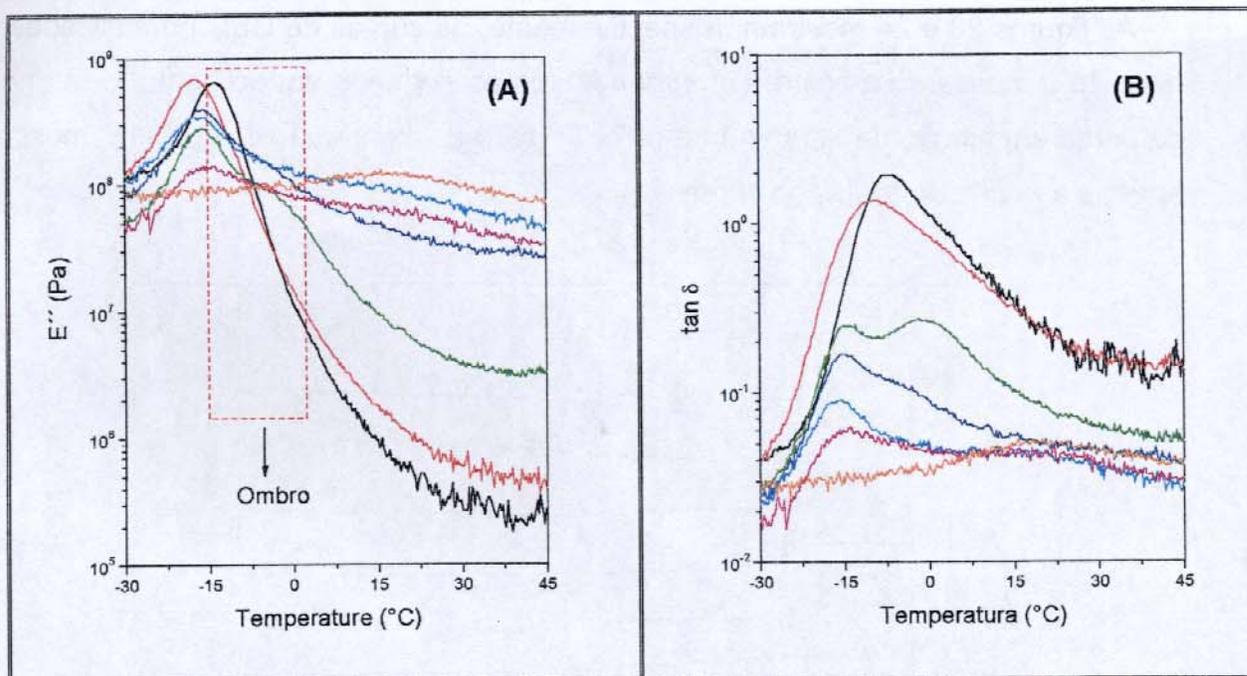


Figura 24. (A) Módulo de perda (E'') e (B) fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura, para os homopolímeros e para as blends PHB/PEPi-1F; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela VIII encontram-se as informações obtidas através das curvas de DSC e $E'' \times T$.

Tabela VIII. Temperatura de transição vítrea (T_g), variação de capacidade calorífica (ΔC_p) e largura de transição vítrea (ΔL) das blends, PHB/PEPi-1F.

PHB (%)	T_g (°C) ^(a)	T_g (°C) ^(b)	T_g (°C) ^(c)	ΔC_p (J/g _{Fase} °C)		ΔL (°C)
				Experimental	Calculado	
0	-16	-8	-23	0,46	-	9
20	-17; -10	-12; 6	-18	0,37	-	11
40	-16; -6	-14; -2	-18; 4	0,25; 0,08	0,42; 0,20	11; 9
50	-16; -4	-15; -5	-18; 3	0,17; 0,04	0,34; 0,08	10; 9
60	-16; 0	-16; 16	-18; 5	0,17; 0,08	0,43; 0,14	8; 7
80	-15; 13	-14; 20	-17; 6	0,15; 0,09	0,75; 0,12	23; 20
100	15	22	5	0,27	-	6

(a) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $E'' \times T$.

- (b) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $\tan \delta \times T$.
- (c) método de meia largura (DSC).

De acordo com a técnica de DSC a blenda contendo 20% de PHB apresenta uma única transição vítrea próxima à T_g da PEPi-1F, o que sugere que a fase amorfa é uma mistura miscível e rica no elastômero ou a transição vítrea do PHB não pode ser detectada. Entretanto, o módulo de perda em função da temperatura mostrou duas transições vítreas para essa composição de blenda, sendo que a primeira transição é muito próxima a T_g da PEPi e a segunda transição apresenta-se deslocada em relação a transição do PHB.

As blendas contendo 40, 50, 60 e 80% de PHB apresentam duas transições vítreas detectadas tanto pela técnica de DSC, como pela análise dinâmico mecânica. A análise de DSC indica sistemas imiscíveis com as T_g s não deslocadas em relação a cada um dos homopolímeros. Os gráficos de $E'' \times T$, mostram que a primeira transição vítrea encontra-se muito próxima da T_g da PEPi e a segunda T_g mostra-se deslocada, em relação ao PHB, com exceção da blenda contendo 80% de PHB, que apresenta duas transições bem definidas em relação a cada um dos homopolímeros. Este fenômeno está, novamente, relacionado às diferenças nas histórias térmicas das amostras analisadas por DSC e por DMA. A figura 25 apresenta as T_g s obtidas através das duas técnicas em questão. As linhas tracejadas mostram as T_g s dos componentes puros das blendas obtidas por DSC e DMA.

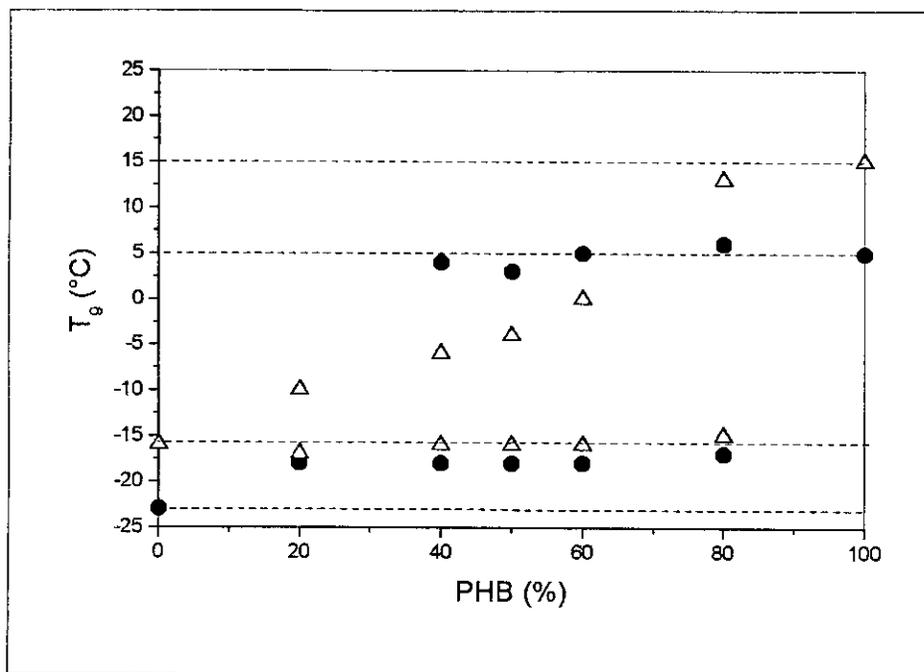


Figura 25. Temperatura de transição vítrea, em função da composição das blendas PHB/PEPi-1F, obtida por: (●) DSC e (Δ) DMA.

As transições que ocorrem a temperaturas mais baixas detectadas por DSC e DMA são próximas, enquanto as transições a temperaturas mais altas, referente à fase PHB, apresentam valores diferenciados, refletindo as diferenças na história térmica das amostras analisadas por DSC e por DMA. Entretanto, independentemente da técnica utilizada na análise da transição vítrea, a T_g referente ao elastômero não varia com a composição. Para a fase PHB, também não há diferença significativa entre as T_g s detectadas por DSC para amostras contendo mais que 50% em PHB. Estes resultados indicam que as fases coexistentes nas blendas PHB/PEPi-1F são constituídas pelos componentes puros.

A figura 26 mostra a dependência da largura das transições vítreas com a composição das blendas, PHB/PEPi-1F. As linhas tracejadas correspondem às larguras das transições vítreas para os componentes puros das blendas.

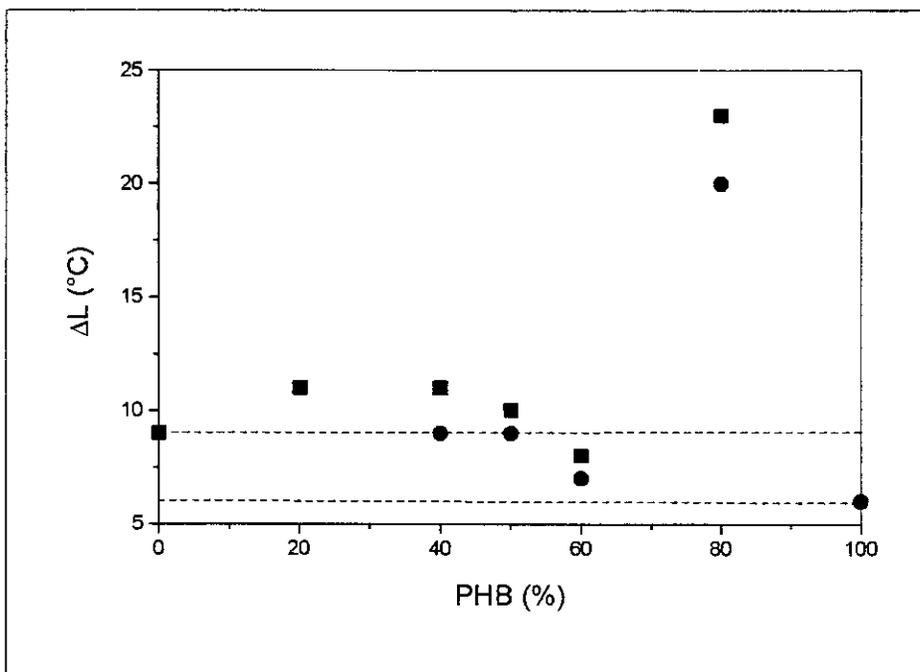


Figura 26. Largura das transições vítreas com a composição das blendas PHB/PEPi-1F, determinada por DSC; (■) transição a mais baixa temperatura e (●) transição a mais alta temperatura.

As larguras das transições vítreas para as blendas são ligeiramente maiores do que a dos componentes puros, com destaque para a blenda contendo 80% de PHB que apresenta os maiores valores de ΔL , indicando um maior número de relaxações. É válido que a blenda que contém 20% de PEPi-1F apresenta maior grau de mistura que a blenda contendo 20% de PEPi-NF, uma vez que as larguras das transições para a blenda contendo a PEPi-1F são maiores, o que é um resultado coerente, já que um maior grau de mistura é esperado para as blendas com a PEPi de menor massa molar. Deve ser considerada a presença e a fração da fase cristalina, assim como sua morfologia (discutidas no item IV.3.3 e IV.3.5, respectivamente) que influenciam as relaxações das blendas.

De acordo com a figura 27 é possível relacionar a dependência da variação de capacidade calorífica com a composição das blendas.

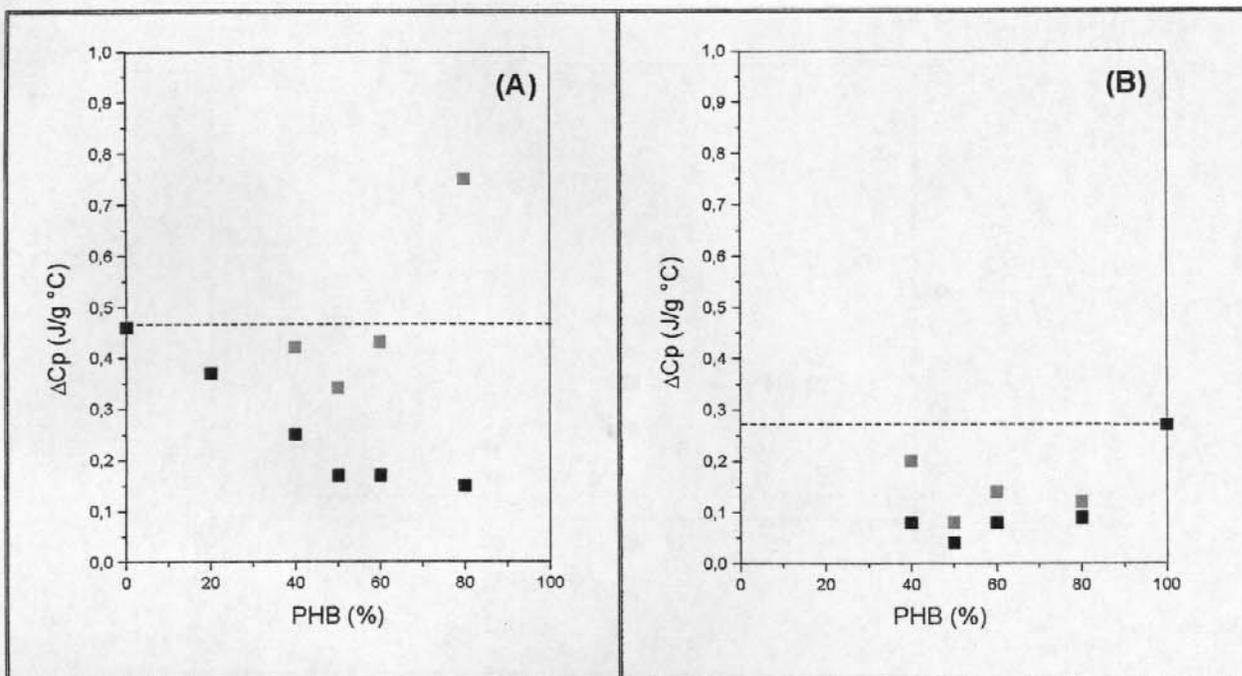


Figura 27. Variação de capacidade calorífica, ΔC_p , com a composição das blendas PHB/PEPi-1F; (A) ΔC_p relativo a mais baixa temperatura de transição vítrea e (B) ΔC_p relativo a mais alta temperatura de transição vítrea; (■) ΔC_p experimental e (□) ΔC_p calculado.

O comportamento do ΔC_p calculado para as duas transições vítreas, em função da composição das blendas, mostra que as fases que coexistem são contínuas pelos componentes puros.

Nas figuras 28 e 29 encontram-se, respectivamente, as curvas de DSC normalizadas, com respeito à massa de amostra, correspondentes ao segundo aquecimento, e de módulo de perda em função da temperatura ($E'' \times T$) para as blendas PHB/PEPi-2F, mostrando apenas a região de transição vítrea.

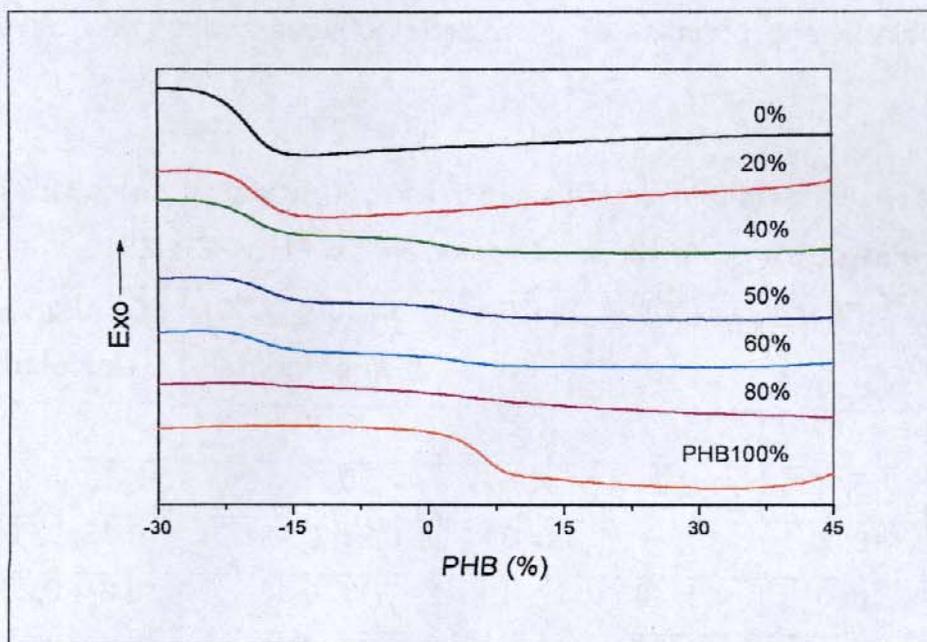


Figura 28. Curvas de DSC relativas às blendas, PHB/PEPi-2F, e homopolímeros, referentes ao segundo aquecimento, a taxa de 20°C/min.

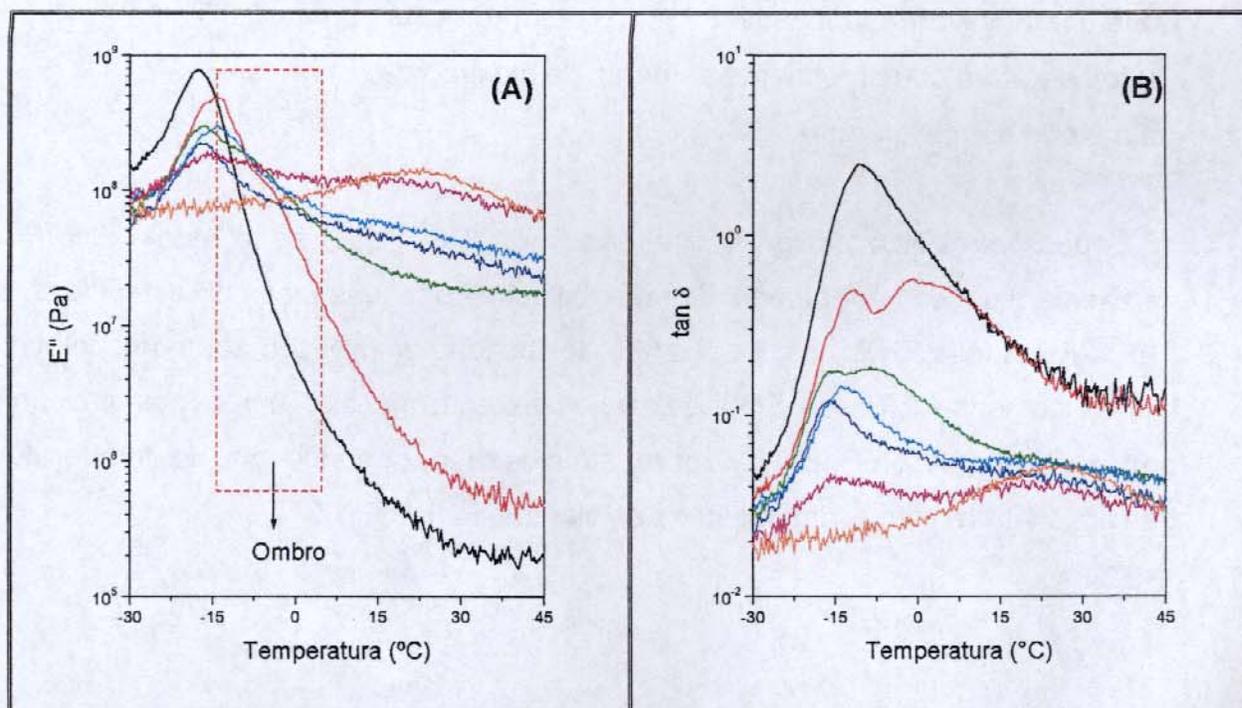


Figura 29. (A) Módulo de perda (E'') e (B) fator de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura, para os homopolímeros e para as blendas PHB/PEPi-2F; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela IX encontram-se as informações obtidas através das curvas de DSC e $E'' \times T$.

Tabela IX. Temperatura de transição vítrea (T_g), variação de capacidade calorífica (ΔC_p) e largura de transição vítrea (ΔL) das blendas, PHB/PEPi-2F.

PHB (%)	T_g (°C) ^(a)	T_g (°C) ^(b)	T_g (°C) ^(c)	ΔC_p (J/g _{Fase} °C)	ΔC_p (J/g _{Fase} °C)	ΔL (°C)
				Experimental	Calculado	
0	-18	-11	-22	0,46	-	11
20	-15; -5	-11; 0	-19	0,34	-	8
40	-16; 2	-16; -8	-20; 0	0,21; 0,13	0,35; 0,33	9; 8
50	-16; 6	-15; 16	-17; 4	0,17; 0,10	0,34; 0,20	8; 6
60	-14; 11	-14; 18	-18; 4	0,17; 0,13	0,43; 0,22	8; 9
80	-14; 14	-13; 20	-11; 5	0,07; 0,15	0,35; 0,19	8; 14
100	15	22	5	0,27	-	6

(a) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $E'' \times T$.

(b) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $\tan \delta \times T$.

(c) método de meia largura (DSC).

É possível afirmar através dos dados de DSC que as blendas PHB/PEPi-2F apresentam um comportamento de imiscibilidade com duas fases bem definidas, a fase PEPi-2F e a fase PHB, com as T_g s não deslocadas em relação aos homopolímeros. A blenda contendo 20% de PHB é a única exceção, já que apresenta uma única T_g próxima a T_g da PEPi-2F. A figura 30 mostra a dependência da temperatura de transição vítrea, com a composição das blendas PHB/PEPi-2F.

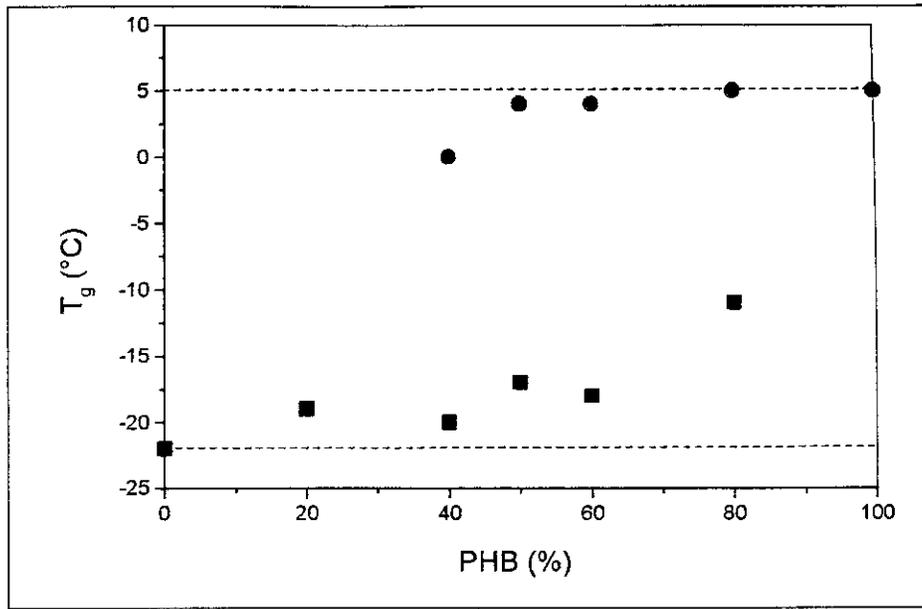


Figura 30. Dependência da temperatura de transição vítrea com a composição das blendas PHB/PEPi-2F determinada por DSC; (■) T_g a mais baixa temperatura e (●) T_g a mais alta temperatura.

De acordo com a figura 31 é possível observar a dependência das larguras de transições vítreas, com as composições das blendas PHB/PEPi-2F.

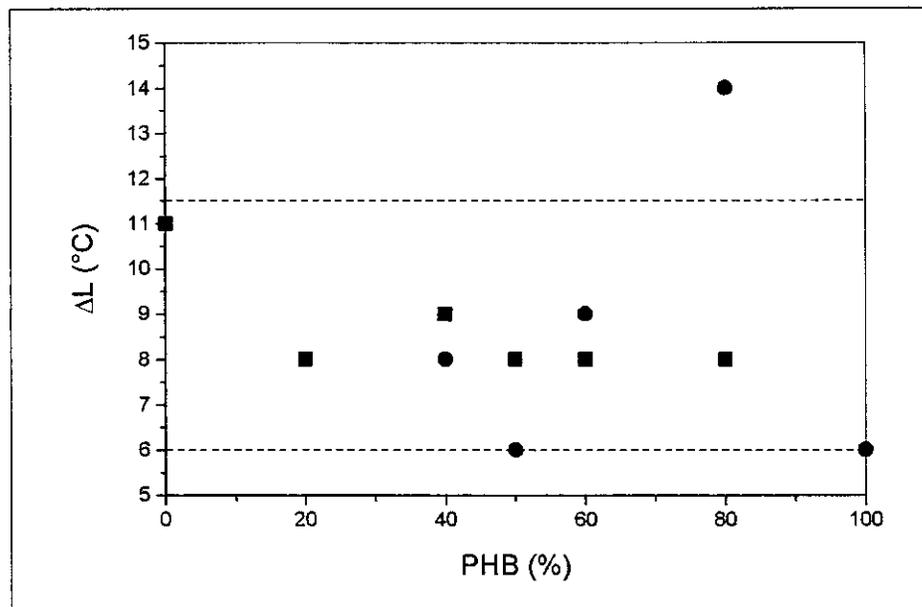


Figura 31. Largura das transições vítreas com a composição das blendas PHB/PEPi-2F, determinada por DSC; (■) transição a mais baixa temperatura e (●) transição a mais alta temperatura.

As transições apresentam larguras próximas, com exceção da blenda contendo 80% de PHB que apresenta o maior valor para ΔL , relacionado à transição a mais alta temperatura, fase PHB. A figura 32 mostra a dependência da variação da capacidade calorífica em relação à composição de cada uma das blendas.

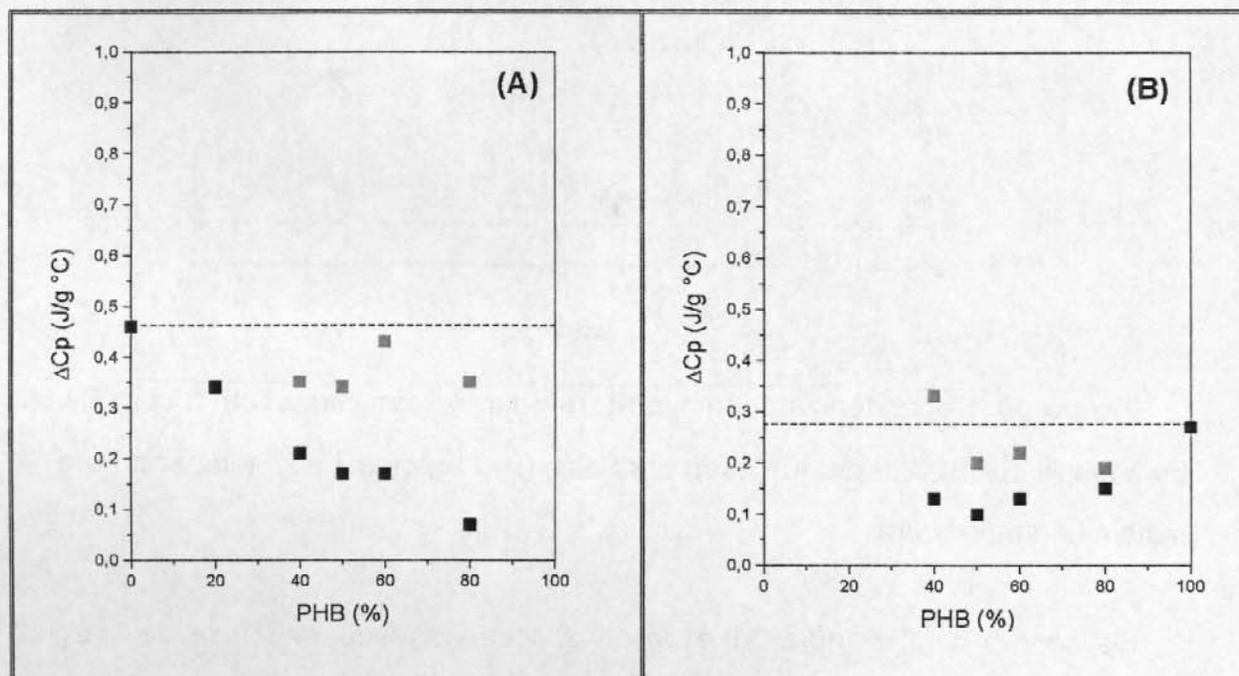


Figura 32. Variação de capacidade calorífica, ΔC_p , com a composição das blendas PHB/PEPi-2F; (A) ΔC_p relativo a mais baixa temperatura de transição vítrea e (B) ΔC_p relativo a mais alta temperatura de transição vítrea; (■) ΔC_p experimental e (□) ΔC_p calculado.

Novamente verifica-se que o ΔC_p calculado para a transição vítrea de cada fase não varia significativamente com a composição, o que mostra que as fases que coexistem são constituídas pelos componentes puros.

De acordo com as curvas de $E'' \times T$, é possível observar que para todas as composições há um pico com o ponto de máximo próximo à T_g da PEPi, que apresenta um ombro largo, o que dificulta a visualização da região de transição vítrea do PHB. Entretanto, para esse conjunto de blendas, PHB/PEPi-2F, há um ligeiro deslocamento da transição vítrea a mais baixa temperatura em relação a transição da PEPi-2F, o que pode estar refletindo a sobreposição de relaxações dos componentes das blendas. As transições relacionadas a fase PHB mostram-se deslocadas em relação a transição do

homopolímero para as composições contendo 20, 40 e 50% de PHB, o que poderia caracterizar a miscibilidade parcial dessas blendas ou apenas diferenciação no grau de cristalinidade do PHB. As blendas contendo 60 e 80% de PHB não apresentam deslocamento em relação a transição do PHB.

Enquanto não há diferença significativa nas T_g s referentes à transição que ocorre a menor temperatura, quando determinada pela curva $E'' \times T$ ou $\tan \delta \times T$, a transição a maior temperatura tem sua T_g variando significativamente quando determinada a partir das curvas de módulo e fator de perda.

A diferença entre os valores encontrados para as diferentes técnicas, DSC e DMA, em questão, podem ser vistas na figura 33.

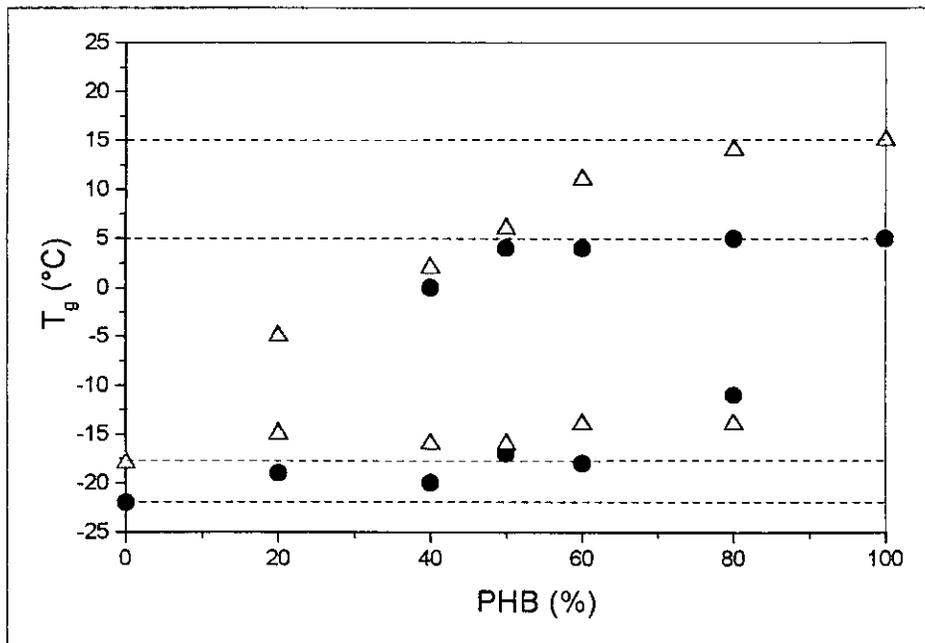


Figura 33. Temperatura de transição vítrea, em função da composição das blendas PHB/PEPi-2F, obtida por: (●) DSC e (Δ) DMA.

As maiores diferenças entre os valores de T_g , podem ser evidenciadas nas transições vítreas mais altas, o que já foi discutido anteriormente.

A análise térmica, também, foi feita para blendas PHB/ECO e as figuras 34 e 35 mostram, respectivamente, as curvas de DSC normalizadas com respeito à massa de amostra, correspondentes ao segundo aquecimento, e de módulo de perda em função da temperatura ($E'' \times T$) para as blendas PHB/ECO, mostrando apenas a região de transição vítrea.

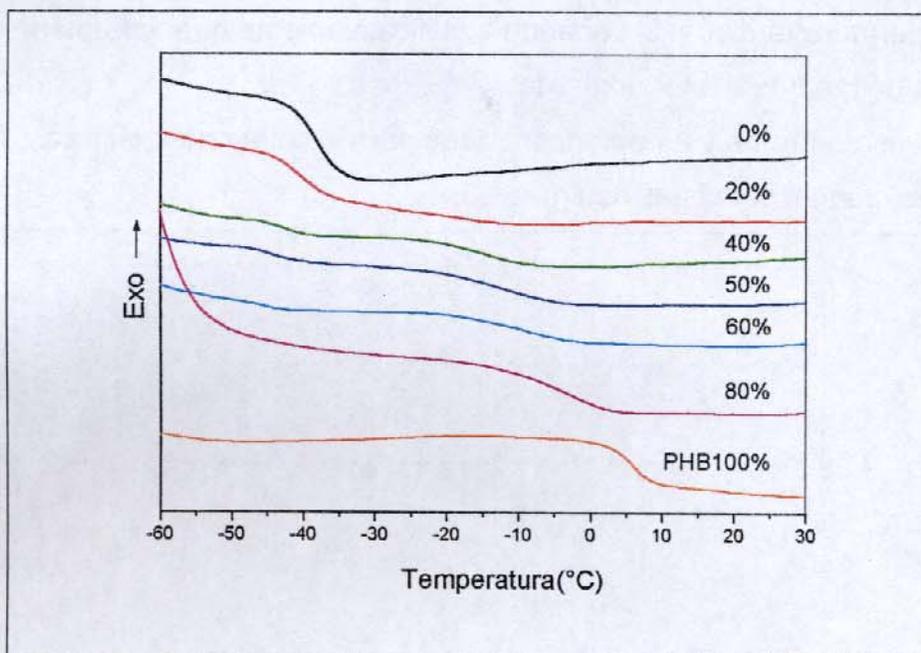


Figura 34. Curvas de DSC relativas às blendas, PHB/ECO, e homopolímeros, referentes ao segundo aquecimento, a taxa de 20°C/min.

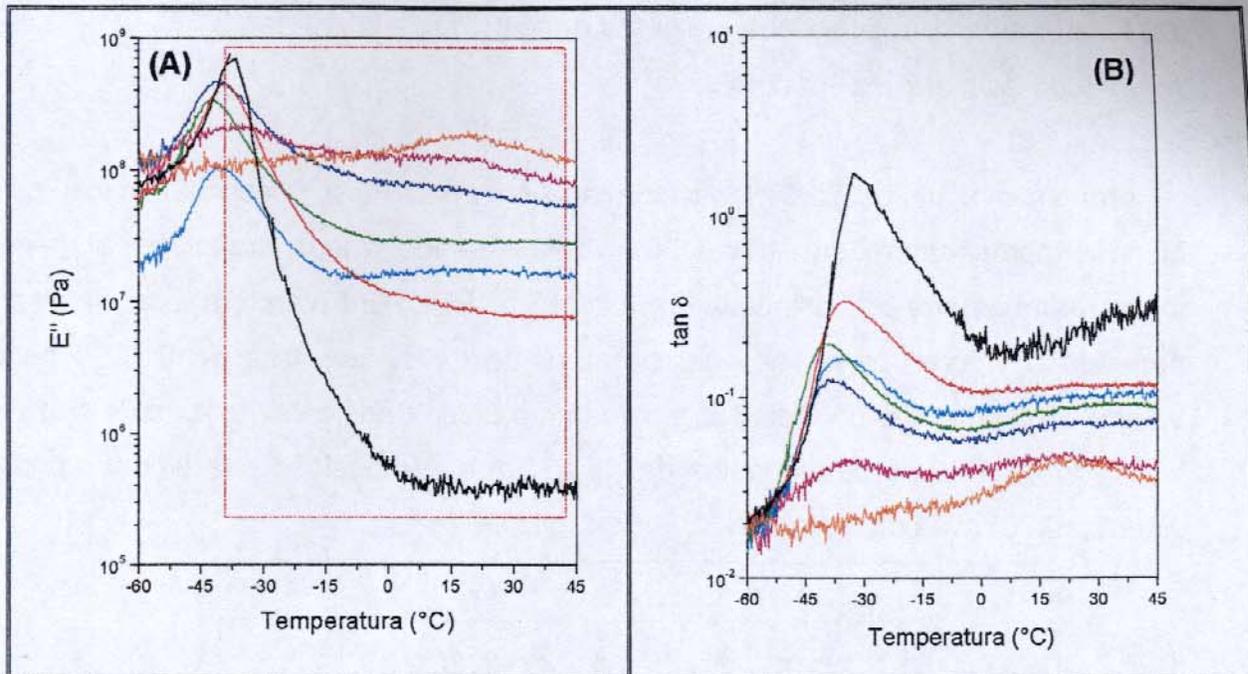


Figura 35. (A) Módulo de perda (E'') e (B) fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura, para os homopolímeros e para as blends PHB/ECO; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela X encontram-se as informações obtidas através das curvas de DSC e $E'' \times T$.

Tabela X. Temperatura de transição vítrea (T_g), variação de capacidade calorífica (ΔC_p) e largura de transição vítrea (ΔL) das blends, PHB/ECO.

PHB (%)	T_g (°C) ^(a)	T_g (°C) ^(b)	T_g (°C) ^(c)	ΔC_p (J/g _{Fase} °C)		ΔL (°C)
				Experimental	Calculado	
0	-38	-32	-39	0,54	-	11
20	-39; 10	-35; 17	-40; -23	0,32; 0,15	0,40; 0,75	9; 24
40	-40; 15	-42; 19	-42; -16	0,13; 0,19	0,22; 0,48	8; 16
50	-40; 15	-40; 13	-43; -14	0,03; 0,23	0,06; 0,46	11; 19
60	-39; 15	-35; 21	-46; -12	0,08; 0,21	0,20; 0,35	9; 19
80	-35; 14	-34; 21	-4	0,26	-	16
100	15	22	5	0,27	-	6

(a) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $E'' \times T$.

(b) temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva, $\tan \delta \times T$.

(c) método de meia largura (DSC).

Através dos dados fornecidos pela análise de DSC é possível verificar que as blendas apresentam duas transições vítreas, sendo que a transição a mais alta temperatura mostra-se deslocada em relação ao PHB. Entretanto, a fase elastomérica apresentou valores próximos a temperatura de transição vítrea do ECO. Apenas a blenda contendo 80% de PHB apresentou uma única transição vítrea, mais próxima da transição do PHB. A dependência das T_g s com a composição das blendas pode ser visualizada através da figura 36.

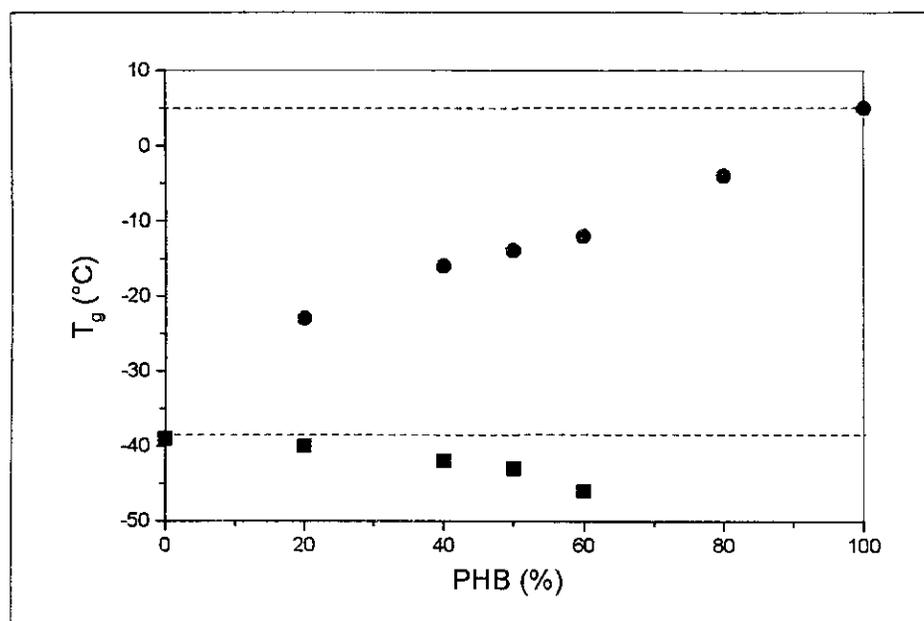


Figura 36. Dependência da temperatura de transição vítrea com a composição das blendas PHB/ECO, determinada por DSC; (■) T_g a mais baixa temperatura e (●) T_g a mais alta temperatura.

Na figura 37 está apresentada a dependência da largura das transições vítreas com a composição das blendas.

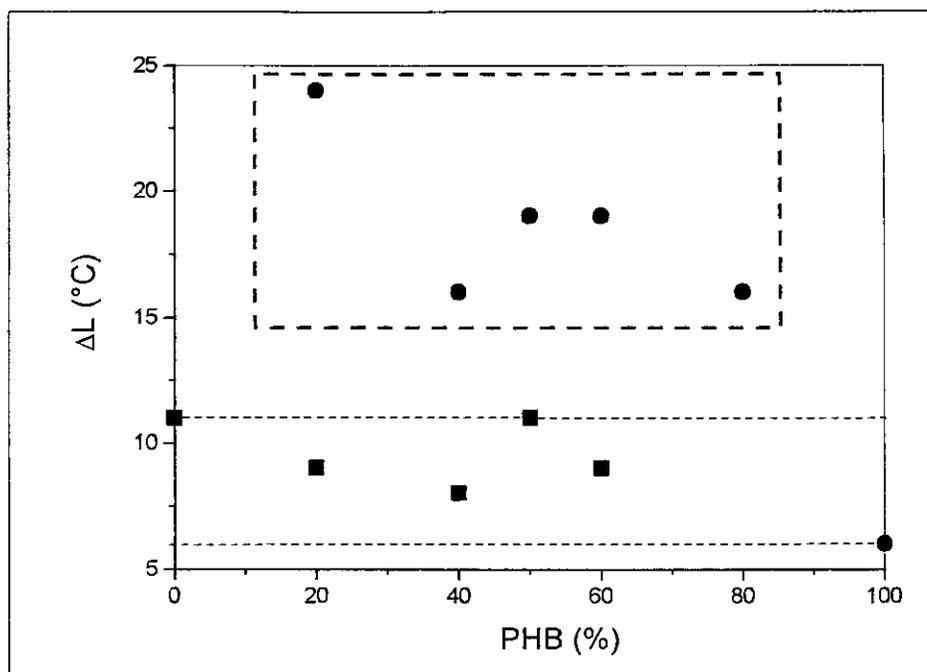


Figura 37. Largura das transições vítreas com a composição das blendas PHB/ECO, determinada por DSC; (■) transição a mais baixa temperatura e (●) transição a mais alta temperatura.

Em amostras com baixo teor de PHB, a largura da transição vítrea que ocorre a mais baixa temperatura é similar à do ECO, enquanto que a largura da transição a mais alta temperatura é superior à dos polímeros puros, e tende a aumentar com o teor de ECO nas blendas. Esta observação e a dependência das T_g s com a composição sugere a coexistência de uma fase constituída praticamente do elastômero, e uma fase rica em PHB.

De acordo com as curvas fornecidas pelo módulo de perda em função da temperatura ($E'' \times T$), é possível visualizar que para as blendas contendo o copolímero, ECO, como fase elastomérica, há existência de dois picos, sendo que o de menor intensidade é relativo à transição vítrea do PHB.

Nas figuras 38 (A), 38 (B), 38 (C) e 38 (D) encontram-se as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura ($E' \times T$), obtidas por DMA, para as blends de PHB/PEPi-NF, PHB/PEPi-1F, PHB/PEPi-2F e PHB/ECO, respectivamente.

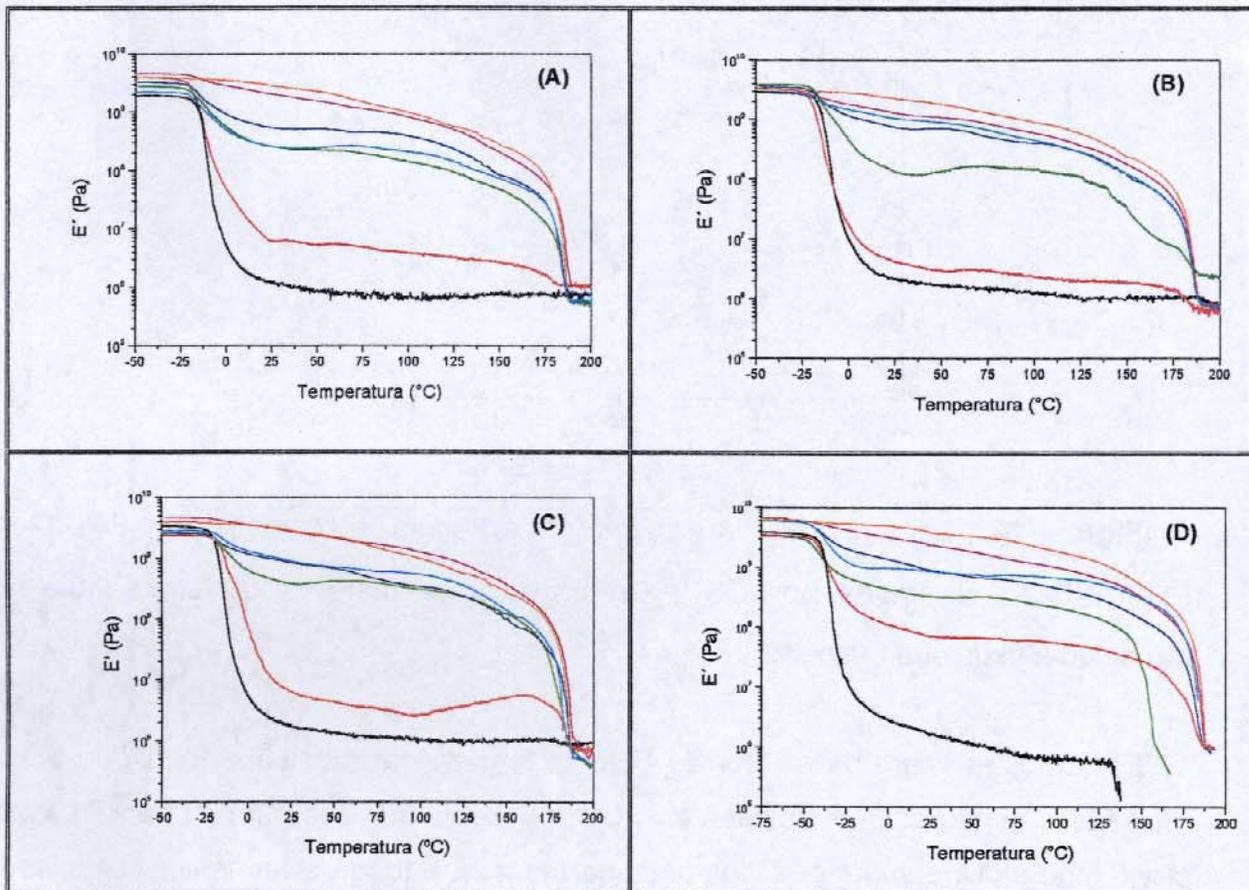


Figura 38. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para os homopolímeros e para as blends: (A) PHB/PEPi-NF, (B) PHB/PEPi-1F, (C) PHB/PEPi-2F e (D) PHB/ECO; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

A curva, $E' \times T$, relativa ao PHB apresenta duas quedas: a primeira, de menor magnitude, ocorrendo entre 0°C e 50°C é relativa à transição vítrea e a segunda, de maior magnitude, corresponde à fusão e ocorre a temperaturas maiores que 170°C . Os elastômeros, PEPi e ECO, apresentam uma única queda no valor do módulo de armazenamento, correspondente a transição vítrea. As curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para as blends apresentam quedas relativas às transições de cada fase: a região de transição vítrea entre -20°C e 20°C

para as blendas com a PEPi e entre -50°C e 20°C para as blendas com o ECO, as quais não são possíveis de distinguir pois, ocorrem em intervalos de temperatura que se sobrepõe. É possível observar a região de fusão do PHB nas blendas, acima de 150°C .

Nota-se que a blenda PHB 40%/PEPi-1F, apresenta uma diminuição do módulo de armazenamento até cerca de 25°C e então, observa-se um aumento desse valor, na faixa de 40°C a 130°C , o que está relacionado ao fato das cadeias de PHB na blenda terem ganho mobilidade suficiente, durante o aquecimento, e cristalizado.

Entre a região de transição vítrea e a fusão do PHB observa-se uma forte dependência do módulo de armazenamento com a composição, o que pode fornecer informações sobre a morfologia das blendas. O aumento do teor de PEPi, independentemente da massa molar, ou do ECO acarreta em diminuição no módulo de armazenamento.

A 125°C , por exemplo, as blendas PHB/PEPi-NF, PHB/PEPi-1F, PHB/PEPi-2F e PHB/ECO, possuem 3 fases distintas: PHB líquido, PHB cristalino e PEPi líquida ou o ECO líquido. Na figura 39 está evidenciada a dependência do módulo de armazenamento a 125°C com a composição das blendas. Nota-se que blendas de PEPi contendo até 40% de PHB apresenta módulo superior a 10^7 Pa, indicando que a fase cristalina do PHB é responsável pelas propriedades mecânicas destas blendas a 125°C . Isto só é possível se o PHB constituir a matriz e o elastômero a fase dispersa. Diminuindo a concentração de PHB para 20% o módulo cai para cerca de 10^5 Pa, da mesma ordem de grandeza do módulo do elastômero puro, que a 125°C se apresenta como líquido. Daí se conclui que a matriz das blendas com PEPi contendo 20% de PHB é a fase líquida do elastômero, contendo PHB (líquido e cristalino) como fase dispersa. O mesmo não ocorre para a blenda de ECO com mesma composição, a qual o PHB ainda se encontra, possivelmente, como matriz (módulo da ordem de $5 \cdot 10^7$ Pa).

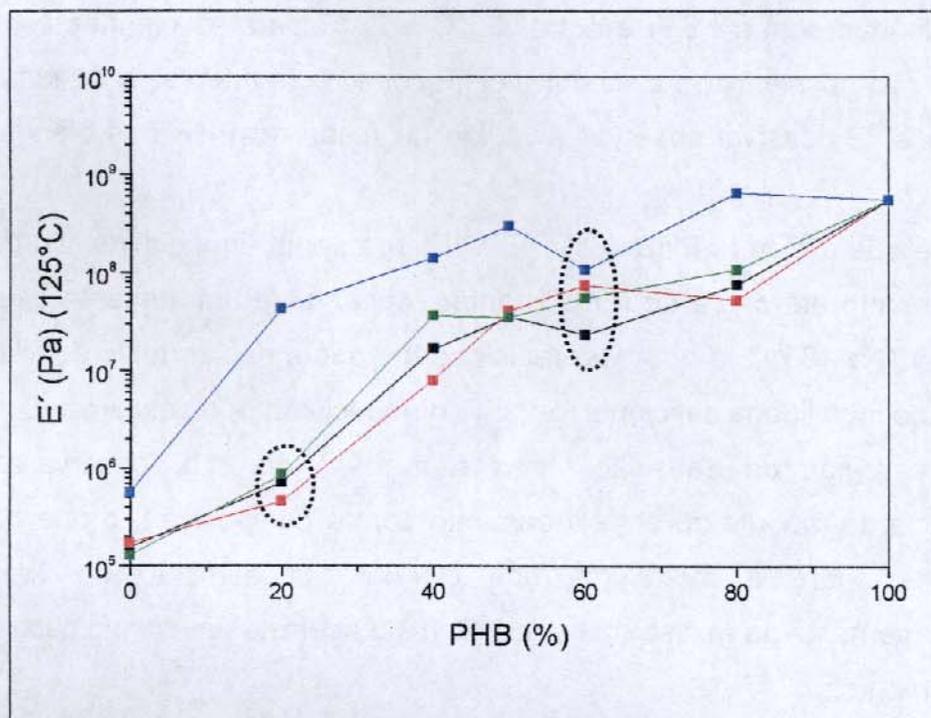


Figura 39. Módulo de armazenamento a 125°C em função do teor de PEPi, com diferentes massas molares, ou ECO, nas blendas; (■) PHB/PEPi-NF, (■) PHB/PEPi-1F, (■) PHB/PEPi-2F e (■) PHB/ECO.

As blendas com as diferentes massas molares da PEPi (PEPi-NF, PEPi-1F e PEPi-2F) apresentam comportamentos parecidos, devido à fase PHB cristalina estar determinando o módulo de armazenamento para todas as composições, com exceção das blendas que contém 80% de PEPi.

IV.3.3. Cristalização e Fusão do PHB Puro e nas Blendas: PHB/PEPi e PHB/ECO

A degradação térmica do PHB em relação à temperatura a que este polímero é submetido é caracterizada principalmente pela diminuição da massa molar, que tem início a partir da temperatura de fusão e se estende até a formação de produtos voláteis em torno de 250°C.

As figuras 40 (A) e 40 (B) apresentam as curvas de DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento do PHB, respectivamente, submetido a diferentes temperaturas máximas (200°C, 215°C e 230°C), a taxa de 20°C/min.

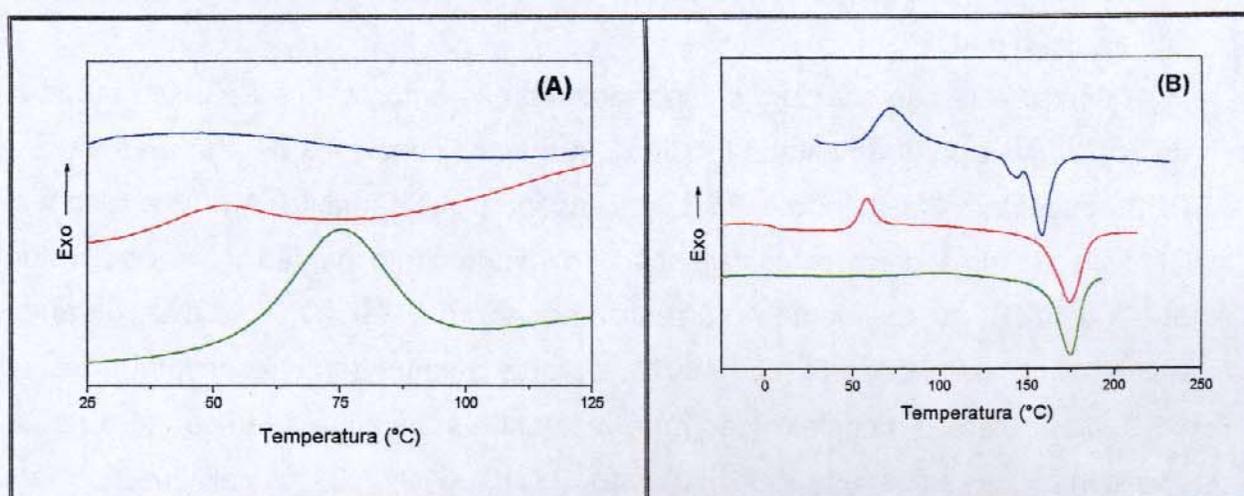


Figura 40. Curvas de DSC normalizadas com respeito à massa para o PHB: (A) resfriamento e (B) segundo aquecimento a 20°C/min; (■) PHB aquecido a 230°C, (■) PHB aquecido a 215°C e (■) PHB aquecido a 200°C.

A tabela XI apresenta os dados relacionados às curvas das figuras 40 (A) e 40 (B): Temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização no resfriamento (T_{c_r}) e temperatura de cristalização no aquecimento ($T_{c_{aq}}$), para as amostras de PHB, tomadas como as temperaturas correspondentes ao ponto de mínimo e de máximo dos picos, respectivamente.

Tabela XI. Resultados obtidos por DSC para o PHB com diferentes histórias térmicas.

PHB	T_f (°C)	T_{cR} (°C)	T_{cAQ} (°C)
PHB-230°C	160	-	72
PHB-215°C	175	52	59
PHB-200°C	175	76	-

A figura 40, assim como os dados apresentados na tabela XI mostram que a temperatura máxima a que o PHB é submetido influencia seu comportamento de cristalização e fusão.

A figura 40 (A) apresenta o comportamento das amostras de PHB resfriadas a taxa de 20°C/min, a partir do estado fundido. Para estas condições de análise a amostra de PHB aquecida a 230°C não sofre cristalização no resfriamento. A amostra aquecida a 215°C sofre uma discreta cristalização no resfriamento na faixa de temperatura de 30°C a 70°C, e finalmente a amostra aquecida a 200°C, cristaliza durante seu resfriamento na faixa de 50°C a 100°C. Durante o segundo aquecimento, a técnica de DSC, não detectou a cristalização para a amostra submetida à temperatura de 200°C. Entretanto, as amostras aquecidas até 230°C e 215°C, cristalizam no segundo aquecimento a 72°C e 59°C, respectivamente. Isso ocorre, pois o material não cristalizado no resfriamento tem um ganho de mobilidade propício à organização e empacotamento das cadeias de PHB. Este resultado sugere que o PHB aquecido a 200°C não teve a sua história térmica totalmente apagada e que algum grau de ordem molecular permaneceu no estado líquido, devido à alta viscosidade do meio e ao pequeno intervalo de tempo à temperatura de 200°C. Como consequência, ao resfriar o material a energia envolvida na nucleação é menor, em virtude da existência de regiões organizadas, assim o PHB cristaliza a temperaturas maiores.

Aquecendo-se o PHB a temperaturas maiores, a probabilidade de completa destruição de vestígios de uma fase cristalina aumenta, tornando a cristalização no resfriamento mais lenta, a ponto de se manifestar em temperaturas menores, para as quais a probabilidade de nucleação é maior.

Essa discussão é válida se não houver alteração de massa molar. Entretanto, sabe-se que o PHB a temperaturas imediatamente superiores à temperatura de fusão, sofre degradação térmica com conseqüente diminuição de massa molar, a qual é proporcional ao tempo de exposição^[70,71]. Portanto, pode-se dizer que as três amostras submetidas a diferentes temperaturas máximas, sofreram um certo grau de degradação. Assim, o comportamento de cristalização observado pode ser um reflexo de dois fatores: história térmica e degradação térmica.

O PHB aquecido a 200°C tem menor chance de ter sofrido queda de massa molar que as amostras submetidas a 215°C e 230°C. A conseqüência da diminuição da massa molar seria o deslocamento das temperaturas de cristalização e fusão para valores menores, o que é observado completamente para a amostra aquecida a 230°C e parcialmente para a amostra aquecida a 215°C, para a qual só foram observadas alterações no comportamento de cristalização.

É possível observar na figura 40 (B), curvas referentes ao segundo aquecimento, que o PHB aquecido a 230°C apresenta cristalização na faixa de 50°C a 80°C e dois picos endotérmicos de intensidades diferentes, a aproximadamente 160°C, que são atribuídos à fusão. A presença de dois picos de intensidade próxima indica a existência de duas famílias de cristais com espessuras de lamelas distintas ou uma possível recristalização do PHB^[37]. Em trabalhos anteriores^[71] foi constatado que o PHB tende a sofrer recristalização durante a análise por DSC, pois ao se aumentar a taxa de aquecimento o PHB deixou de apresentar dois picos relativos à fusão e passou a exibir apenas um pico largo, o que não aconteceria se houvessem frações cristalinas com diferentes espessuras de lamelas, pois sua característica seria mantida a diferentes taxas de aquecimento. A recristalização é definida como a fusão de cristais pequenos ou defeituosos existentes no polímero, seguido de cristalização^[37]. Este fenômeno se manifesta em experimentos conduzidos a baixas taxas de aquecimento, pois há tempo suficiente para que ocorra a fusão, a recristalização e novamente a fusão. Quanto maior for a taxa de aquecimento, menor a chance de que ocorra a recristalização, pois o material atinge rapidamente temperaturas acima da sua temperatura de fusão, sendo impossível sua recristalização. A amostra aquecida a 215°C cristalizou parcialmente no resfriamento e no aquecimento e fundiu a 175°C, havendo um único pico relacionado a

sua fusão. A amostra aquecida a 200°C fundiu, assim como a amostra anterior, a 175°C.

Destes últimos resultados pode-se concluir que o PHB submetido à temperatura de 230°C de fato sofreu queda de massa molar, o que resultou em abaixamento da temperatura de cristalização e de fusão. Já as amostras submetidas às temperaturas de 200°C e 215°C tem comportamento de fusão similar, sugerindo que a temperatura de 215°C no experimento de DSC não foi condição suficiente para que a degradação do PHB pudesse alterar significativamente o comportamento de fusão.

A massa molar influencia a temperatura de fusão no sentido de que as cadeias maiores, sob as mesmas condições de cristalização, tem maior probabilidade de formar estruturas cristalinas que apresentem lamelas com maiores espessuras e que, portanto, fundem a maior temperatura. Entretanto, as diferenças observadas para a cristalização nestes dois casos reforça a hipótese de que a amostra submetida a 200°C preservou vestígios da fase cristalina, o que “facilitou” a cristalização no resfriamento subsequente, pois cadeias com dimensões similares deveriam cristalizar em temperaturas próximas.

As figuras 41 (A), 41 (B), 41 (C) e 41 (D) apresentam as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento dos homopolímeros e das blendas, PHB/PEPi-NF, submetidas a diferentes temperaturas máximas e portanto, com diferentes histórias térmicas, a taxa de 20°C/min.

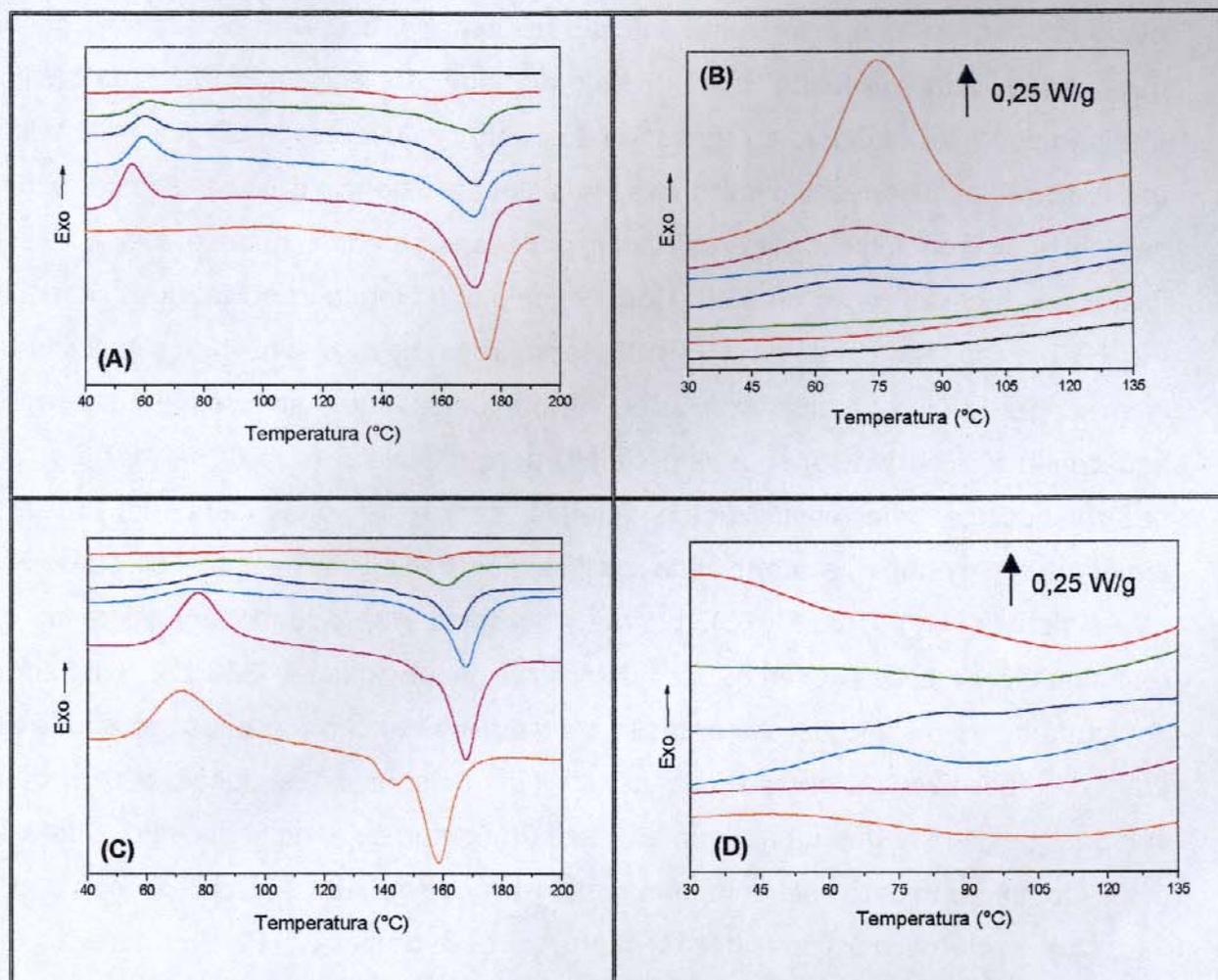


Figura 41. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa para os homopolímeros e para as blendas, PHB/PEPi-NF. (A) e (C) segundo aquecimento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 200°C e 230°C, respectivamente; (B) e (D) resfriamento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 200°C e 230°C, respectivamente; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

As curvas de DSC na figura 41 (A) correspondentes à etapa do segundo aquecimento para o PHB e para as blendas, PHB/PEPi-NF, após as amostras terem sido resfriadas de 200°C a -80°C à taxa de 20°C/min, mostram um pico exotérmico, referente à cristalização das blendas, o que não ocorreu para o PHB puro, pois este sofreu total cristalização no resfriamento, figura 41 (B). As amostras com essa história térmica, aquecimento máximo a 200°C e resfriamento a -80°C, apresentam um único

pico endotérmico, que é referente à fusão do material cristalino. É possível observar que a temperatura de fusão diminui com o aumento do teor de PEPi-NF na blenda, o que não pode ser atribuído à depressão do ponto de fusão causado por miscibilidade, uma vez que as blends são imiscíveis, mas sim a existência de cristais imperfeitos, ou seja, efeitos morfológicos. No resfriamento dessas blends, nota-se que a PEPi-NF influenciou a cristalização do PHB. Como exemplo, a blenda imiscível que contém 80% de PHB e apenas 20% de PEPi-NF, apresenta uma diminuição significativa na intensidade do pico de cristalização no resfriamento, a qual se completa no segundo aquecimento. Além disso, enquanto o PHB puro cristaliza na faixa de 100°C a 50°C, nas blends a sua cristalização, quando ocorre, é observada em faixas de temperaturas menores, evidenciando a influência da PEPi-NF na cristalização do PHB.

As figuras 41 (C) e 41 (D), curvas referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento, respectivamente, das amostras aquecidas a 230°C, mostram um comportamento distinto de cristalização e fusão em relação às amostras aquecidas a 200°C. É possível observar na figura 41 (C), dois picos de fusão para todas as composições, ainda que para algumas, esse fenômeno seja muito discreto. Como já foi discutido anteriormente este comportamento está relacionado à recristalização do PHB. Os picos exotérmicos, figura 41 (C), são expressivos para o PHB e para a blenda contendo 80% de PHB; para as demais composições esses picos tornam-se mais discretos. Além disso, para a maioria das curvas referentes ao resfriamento, figura 41 (D), não há cristalização detectável. Essa situação pode ser justificada pela degradação térmica sofrida pelo PHB puro e presente nas blends, que foram aquecidas a 230°C, o que ocasionou a diminuição da massa molar do PHB. Assim a cristalização é muito pequena ou inexistente para essas amostras o que também ocorre no segundo aquecimento.

Na tabela XII estão dispostas as informações sobre a temperatura de cristalização no resfriamento ($T_{c,r}$), temperatura de cristalização no segundo aquecimento ($T_{c,aq}$), temperatura de fusão (T_f), correspondente ao pico mais intenso, e as entalpias relacionadas a essas transições, além do grau de cristalinidade e da entalpia total de cristalização $\Delta H_{c,total}$ de cada blenda. As informações sobre cristalização foram obtidas das figuras 41 (A) e 41 (B).

Os cálculos das entalpias, correspondentes à fusão ou à cristalização da fase cristalina das blendas, constituída por PHB, foram feitos de acordo com a equação (13):

$$\Delta H_f = \Delta H_{f1} / W \quad (13)$$

onde, ΔH_{f1} é a entalpia, correspondente a fusão ou a cristalização da blenda, indicada na própria curva de DSC e W é a fração em massa de PHB na blenda^[72].

O grau de cristalinidade foi calculado através da equação (14), considerando-se o valor da entalpia de fusão, para o PHB 100% cristalino, como sendo 151J/g^[21].

$$X_c = \frac{\Delta H_{f1}}{W \Delta H_{f^\circ}} \times 100\% \quad (14)$$

onde, ΔH_{f° é a entalpia de fusão correspondente ao PHB 100% cristalino, ΔH_{f1} é a entalpia correspondente a fusão da blenda e W é a fração em massa de PHB na blenda.

Tabela XII. Resultados obtidos por DSC para o PHB e para as blendas, PHB/PEPi-NF.

PHB (%)	T _{c_r} ^(B) (°C)	ΔH _{c_r} ^(B) (J/g _{PHB} °C)	T _{c_{aq}} ^(A) (°C)	ΔH _{c_{aq}} ^(A) (J/g _{PHB} °C)	ΔH _{c_{total}} ^(A e B) (J/g _{PHB} °C)	T _f ^(A) (°C)	T _f ^(C) (°C)	ΔH _f ^(C) (J/g _{PHB} °C)	X _c ^(C) (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	55	13	69	8	21	150	158	29	19
40	60	15	63	12	27	172	162	36	24
50	70	35	61	16	51	172	165	54	36
60	-	-	60	21	21	171	168	82	54
80	70	54	56	22	76	172	168	84	56
100	76	61	-	-	61	175	160	90	60

(A): dados obtidos através da figura 41 (A)

(B): dados obtidos através da figura 41 (B)

(C): dados obtidos através da figura 41 (C)

Um ponto importante a ser observado na tabela XII e figura 41(C) é a temperatura de fusão, $T_f^{(C)}$, do PHB puro que se mostra menor do que a temperatura de fusão das blendas contendo 80, 60, 50 e 40% de PHB. Como já foi discutido anteriormente, o PHB e as blendas expostas à temperatura de 230°C, devem ter sofrido degradação térmica, assim houve diminuição de massa molar do PHB, ocasionando a diminuição da temperatura de fusão. No caso das blendas, o elastômero, provavelmente, funcionou como uma proteção para a porção cristalina da blenda, em relação à degradação térmica. Por isso, o valor encontrado para a fusão das blendas é maior do que para o PHB.

As blendas aquecidas a 200°C, figura 41 (A), apresentam as temperaturas de fusão, $T_f^{(A)}$, obtidas das curvas de DSC da figura 41 (A), coerentes com as referências bibliográficas citadas neste trabalho. Comparando os valores de $T_f^{(A)}$ e $T_f^{(C)}$ é possível perceber que todos os valores encontrados para as blendas aquecidas a 200°C apresentam-se maiores, devido ao material não ter sido degradado.

A figura 42, mostra a dependência do grau de cristalinidade (X_c) e da entalpia de fusão (ΔH_f), em relação a porcentagem em massa de PHB nas blendas, aquecidas a 230°C.

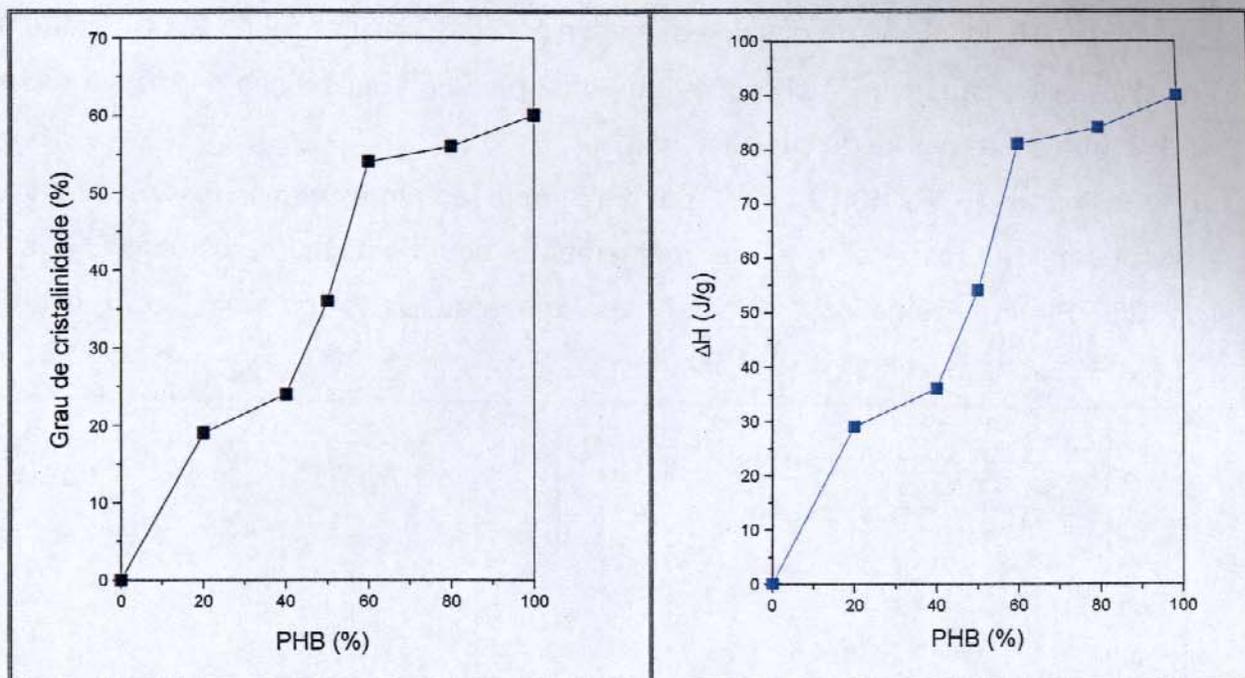


Figura 42. Grau de cristalinidade (X_c) (■) e entalpia de fusão (ΔH_f) (■), em função da porcentagem em massa de PHB, para as blendas PHB/PEPi-NF.

Através da tabela XIII e da figura 42 é possível observar que os valores de ΔH_f apresentam alterações significativas com o aumento do teor de elastômero nas blendas, quando comparadas ao PHB puro, sugerindo que a adição do elastômero afeta a cinética de cristalização do PHB nas blendas, mesmo com o comportamento de imiscibilidade, o que ocasiona a redução do grau de cristalinidade das blendas, mostrando que esse valor é dependente da composição.

A entalpia de cristalização total, $\Delta H_{c_{total}}$, obtida da soma das entalpias de cristalização no resfriamento e no aquecimento é sempre menor que a entalpia de fusão. Há duas razões principais para isto: a primeira se deve à incerteza na determinação do início e fim do processo e, portanto, da determinação da área. Picos pouco intensos estão associados a uma incerteza maior na determinação de suas áreas. O segundo fator está relacionado a fenômenos como a recristalização, já discutido, e a reorganização, que levam a um aumento da perfeição dos cristais já existentes e ao aumento do grau de cristalinidade e da temperatura de fusão.

Há ainda um ponto a considerar que é o fato do $\Delta H_{c_{total}}$ ter sido determinado a partir de ensaios em que as amostras foram submetidas à temperatura máxima de 200°C,

enquanto ΔH_f foi obtido de ensaios que a temperatura máxima foi de 230°C. Entretanto, é difícil prever quais as implicações que uma pequena diminuição de massa molar do PHB teria sobre o grau de cristalinidade.

As figuras 43 (A), 43 (B), 43 (C) e 43 (D) apresentam as curvas de DSC, referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento dos homopolímeros e das blends, PHB/PEPi-1F, submetidas a diferentes temperaturas e portanto, com diferentes histórias térmicas, a taxa de 20°C/min.

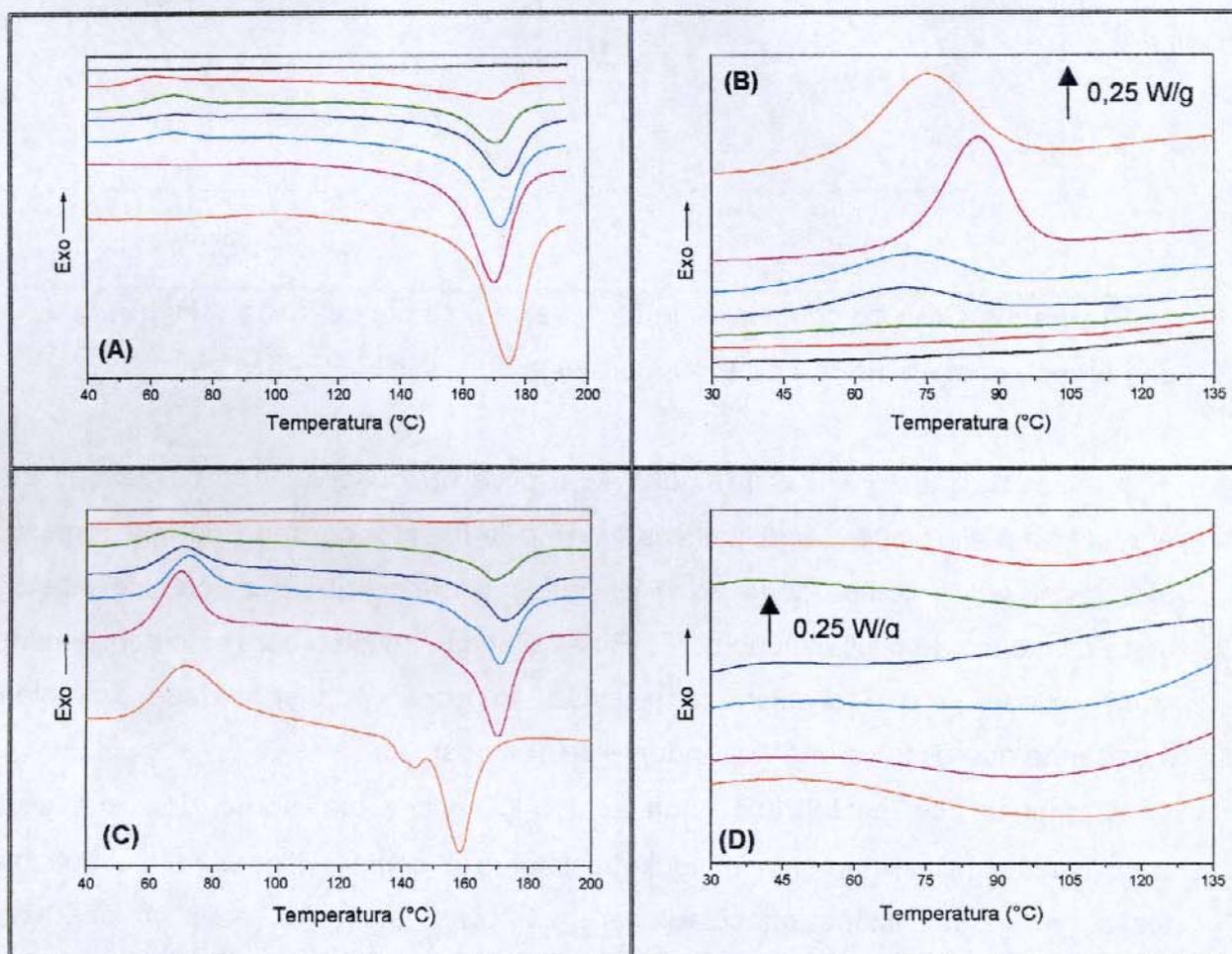


Figura 43. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa para os homopolímeros e para as blends, PHB/PEPi-1F. (A) e (C) segundo aquecimento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 200°C e 230°C, respectivamente; (B) e (D) resfriamento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 200°C e 230°C, respectivamente; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela XIII estão dispostas as informações sobre a temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cr}), temperatura de cristalização no segundo aquecimento (T_{caq}), temperatura de fusão (T_f) correspondente ao pico mais intenso e as entalpias relacionadas a essas transições, além do grau de cristalinidade e da entalpia total de cristalização $\Delta H_{c_{total}}$ de cada blenda. As informações sobre cristalização foram obtidas das curvas 43 (A) e 43 (B).

Tabela XIII. Resultados obtidos por DSC para o PHB e para as blendas PHB/PEPi-1F.

PHB (%)	$T_{cr}^{(B)}$ (°C)	$\Delta H_{cr}^{(B)}$ (J/g _{PHB} °C)	$T_{caq}^{(A)}$ (°C)	$\Delta H_{caq}^{(A)}$ (J/g _{PHB} °C)	$\Delta H_{c_{total}}^{(A \text{ e } B)}$ (J/g _{PHB} °C)	$T_f^{(A)}$ (°C)	$T_f^{(C)}$ (°C)	$\Delta H_f^{(C)}$ (J/g _{PHB} °C)	$X_c^{(C)}$ (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	62	20	20	169	156	29	19
40	70	10	68	16	26	171	170	65	43
50	71	37	69	4	41	174	173	77	51
60	72	44	69	5	49	172	171	82	54
80	86	68	-	-	68	170	171	85	56
100	76	61	-	-	61	175	160	90	60

(A): dados obtidos através da figura 43 (A)

(B): dados obtidos através da figura 43 (B)

(C): dados obtidos através da figura 43 (C)

Comparando as figuras 41 (B) e 43 (B), e os dados das tabelas XII e XIII, é possível observar que as blendas PHB/PEPi-1F apresentam maiores valores para T_{cr} , em relação às blendas PHB/PEPi-NF, o que pode estar relacionado ao efeito de massa molar do elastômero. Assim, a PEPi-1F por apresentar menor massa molar, influencia menos na formação de núcleos estáveis de PHB, após a fusão. Fato que pode ser reforçado pela blenda contendo 60% de PHB, que na presença de PEPi-1F apresenta cristalização no resfriamento, o que não ocorreu para a mesma composição no sistema anterior, PHB/PEPi-NF. Entretanto, não foi possível detectar, por DSC, a cristalização no resfriamento para a blenda contendo 20% de PHB na presença de PEPi-1F. Como a

discussão envolve sistemas imiscíveis, pode-se dizer que a fase dispersa, PEPi, com maior massa molar, dificulta a formação de núcleos cristalinos, fazendo com que o PHB cristalize a menores temperaturas, pois a taxa global de cristalização das blendas foi diminuída.

Em relação à cristalização no segundo aquecimento, figura 43 (A), as blendas PHB/PEPi-1F, submetidas ao aquecimento a 200°C, apresentam para as composições contendo 40, 50 e 60% de PHB maiores valores para as temperaturas de cristalização no aquecimento, $T_{c_{aq}}$, em comparação com os valores encontrados para as blendas PHB/PEPi-NF, figura 41 (A), o que mostra que o crescimento dos núcleos cristalinos das composições que contém a PEPi-1F, requer maior energia térmica.

As temperaturas de fusão, $T_f^{(C)}$, obtidas das curvas de DSC da figura 43 (C), foram deslocadas para maiores valores, em relação às blendas PHB/PEPi-NF, devido à menor influência da PEPi-1F na porção cristalina das blendas, por ter menor massa molar. Essa observação mostra que a proteção da fase cristalina por parte do elastômero, em relação à degradação térmica, não está relacionada apenas a PEPi de maior massa molar. Pode-se dizer que com a diminuição da massa molar da PEPi, as blendas apresentaram as temperaturas de fusão com valores próximos da T_f esperada, de acordo com a literatura, para o PHB puro. Dessa forma, os valores de $T_f^{(A)}$, obtidos das curvas de DSC da figura 43 (A), para as blendas, PHB/PEPi-1F, apresentam valores próximos aos valores de $T_f^{(C)}$, o que indica que a degradação térmica dessas blendas, como já foi citado, foi menor do que para o sistema anterior.

A blenda que contém 20% de PHB, apresenta o valor de $T_f^{(A)}$ próximo aos valores encontrados para as demais blendas com a PEPi-1F, e maior valor quando comparada a blenda de mesma composição, entretanto com a PEPi-NF.

A figura 44, mostra a dependência do grau de cristalinidade (X_c) e da entalpia de fusão (ΔH_f), em relação a porcentagem em massa de PHB nas blendas aquecidas a 230°C.

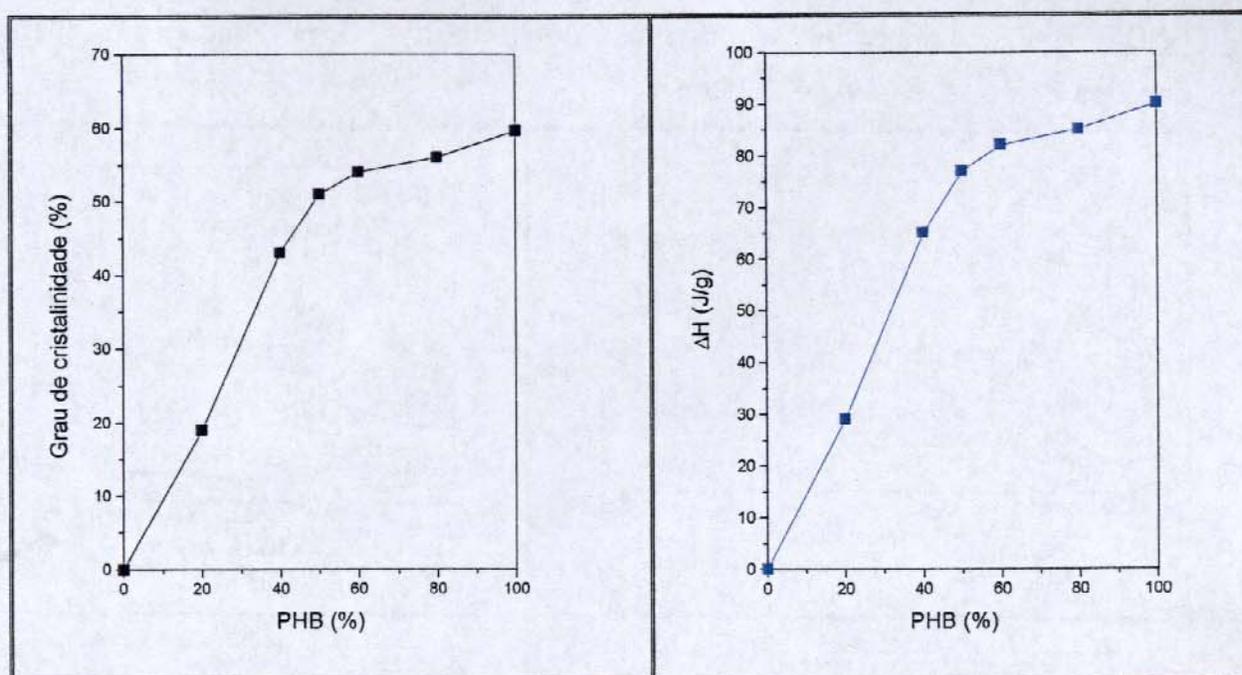


Figura 44. Grau de cristalinidade (X_c) (■) e entalpia de fusão (ΔH_f) (■), em função da porcentagem em massa de PHB, para as blendas PHB/PEPi-1F.

Avaliando a figura 44 e a tabela XIII, é possível observar que à medida que se diminui o teor de PHB nas blendas ocorre a redução do grau de cristalinidade, fato que pode ser atribuído a influência da PEPi-1F, que dificulta a formação de cristais, ocasionando a diminuição da cristalinidade do PHB. É importante ressaltar que a blenda contendo apenas 20% de PHB apresenta um pico de fusão quase imperceptível, figura 43 (C). Da mesma forma que ocorreu para o sistema PHB/PEPi-NF, é possível observar que os valores de ΔH_f apresentam alterações significativas com o aumento da proporção de PEPi-1F nas blendas, quando comparadas ao PHB puro, o que reforça a idéia de que adição do elastômero afeta a cinética de cristalização do PHB nas blendas, independentemente de sua massa molar. Entretanto, as entalpias de fusão para o sistema contendo a PEPi-1F apresenta valores iguais ou maiores que o sistema com a PEPi-NF, como consequência seu grau de cristalinidade também apresenta valores maiores e mais próximos entre si.

As figuras 45 (A), 45 (B), 45 (C) e 45 (D) apresentam as curvas de DSC, referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento dos homopolímeros e das blendas,

PHB/PEPi-2F, submetidas a diferentes temperaturas e portanto, com diferentes histórias térmicas, a taxa de 20°C/min.

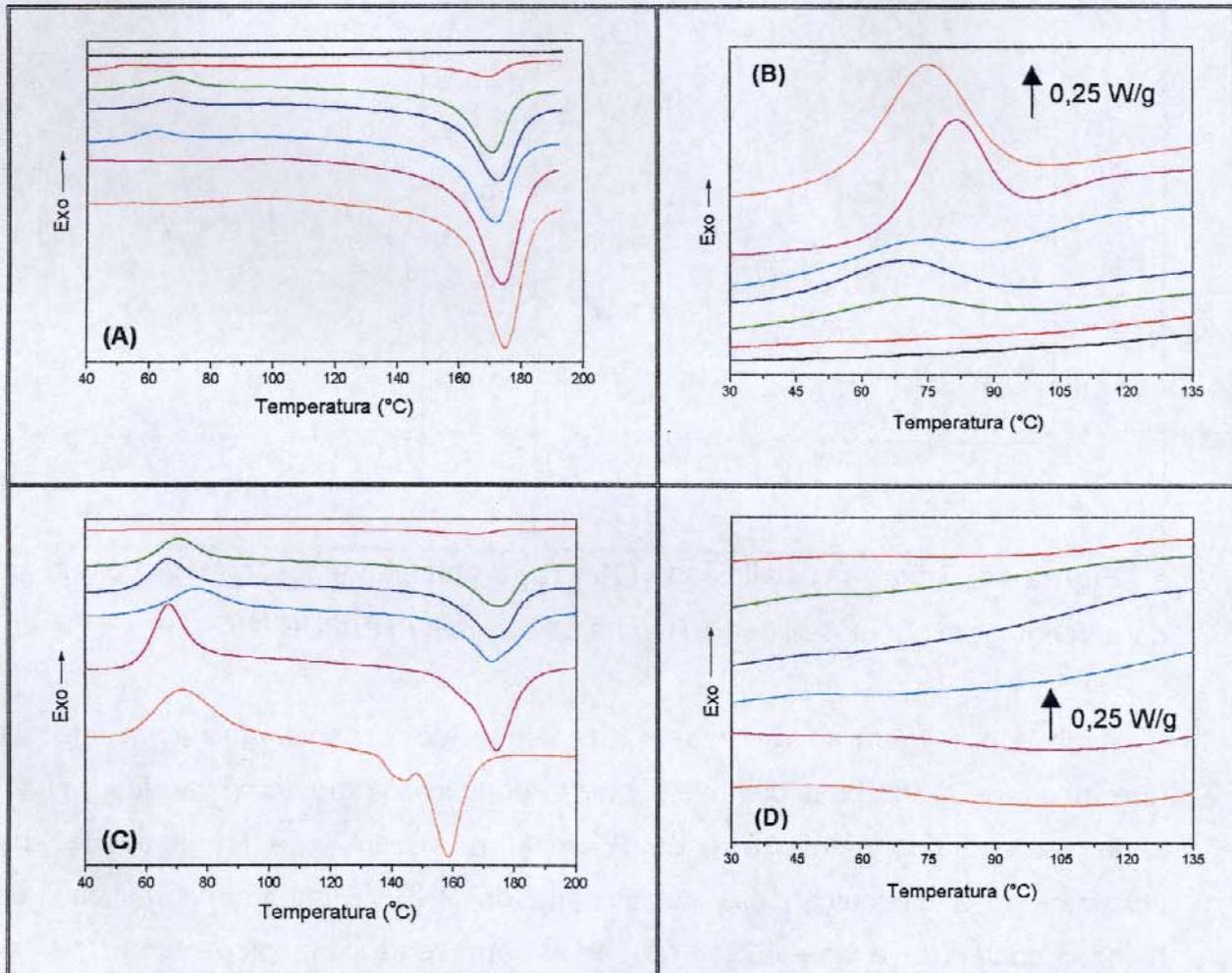


Figura 45. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa para os homopolímeros e para as blends, PHB/PEPi-2F. (A) e (C) segundo aquecimento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 200°C e 230°C, respectivamente; (B) e (D) resfriamento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 200°C e 230°C, respectivamente; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela XIV estão dispostas as informações sobre a temperatura de cristalização no resfriamento ($T_{c,r}$), temperatura de cristalização no segundo aquecimento ($T_{c,aq}$), temperatura de fusão (T_f) correspondente ao pico mais intenso e as entalpias relacionadas a essas transições, além do grau de cristalinidade e da entalpia total de

cristalização $\Delta H_{c_{total}}$ de cada blenda. As informações sobre cristalização foram obtidas das curvas 45 (A) e 45 (B).

Tabela XIV. Resultados obtidos por DSC para o PHB e para as blendas PHB/PEPi-2F.

PHB (%)	$T_{c_r}^{(B)}$ (°C)	$\Delta H_{c_r}^{(B)}$ (J/g _{PHB} °C)	$T_{c_{aq}}^{(A)}$ (°C)	$\Delta H_{c_{aq}}^{(A)}$ (J/g _{PHB} °C)	$\Delta H_{c_{total}}^{(A \text{ e } B)}$ (J/g _{PHB} °C)	$T_f^{(A)}$ (°C)	$T_f^{(C)}$ (°C)	$\Delta H_f^{(C)}$ (J/g _{PHB} °C)	$X_c^{(C)}$ (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	54	11	54	6	17	170	168	25	17
40	72	33	68	14	47	171	174	85	56
50	70	45	67	7	52	173	174	87	58
60	74	20	63	7	27	172	172	85	56
80	82	60	-	-	60	174	174	88	58
100	76	61	-	-	61	175	160	90	60

(A): dados obtidos através da figura 45 (A)

(B): dados obtidos através da figura 45 (B)

(C): dados obtidos através da figura 45 (C)

De acordo com a figura 45 (B) e a tabela XIV, é possível observar que T_{c_r} e $T_{c_{aq}}$ para o conjunto de blendas contendo a PEPi-2F, apresentam valores próximos aos encontrados para as blendas contendo a PEPi-1F. O que indica que a cinética de cristalização para as blendas com a PEPi de menor massa molar é similar ao de blendas com massa molar intermediária, pois o componente cristalino consegue se reorganizar a temperaturas mais altas, durante o resfriamento. A cristalização no aquecimento, ocorre a maiores temperaturas para as blendas com PEPi-1F e 2F, sugerindo que é necessário maior mobilidade das cadeias de PHB para que ocorra o crescimento dos cristais mesmo havendo menor interferência nas cadeias poliméricas do PHB. Este fenômeno pode estar relacionado à maior extensão na cristalização durante o resfriamento, à medida que a massa molar do elastômero diminui.

A fusão, para os três conjuntos de blendas, ocorreu com valores próximos para $T_f^{(A)}$, obtidas das curvas de DSC das figuras 41 (A), 43 (A) e 45 (A), pois nesse caso a

porção cristalina das blendas não sofreu degradação térmica. Entretanto, os valores de $T_f^{(C)}$, obtidas das curvas de DSC da figura 45 (C), para as blendas PHB/PEPi-2F mostra maiores valores para todas as blendas, quando comparadas às blendas de mesma composição, o que confirma o fato de que a PEPi com menor massa molar exerce menor influência na porção cristalina das blendas e a proteção dessa porção por parte do elastômero, em relação à degradação térmica, não está relacionada a maior massa molar da PEPi, e sim o contrário.

Da mesma maneira que aconteceu para os sistemas anteriores, a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade aumentaram com o aumento de PHB nas blendas, PHB/PEPi-2F. Entretanto, esses valores mostraram-se praticamente constantes para as blendas contendo 80, 60, 50 e 40% de PHB e para o homopolímero, como pode ser visualizado na figura 46.

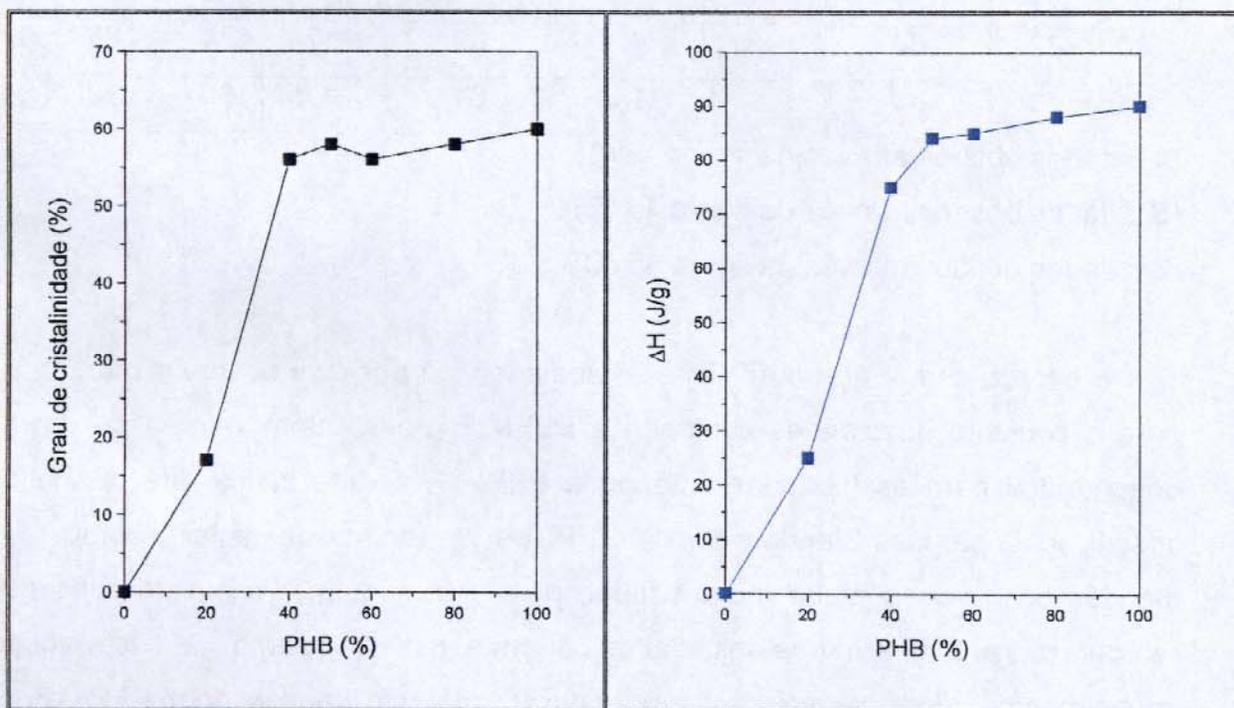


Figura 46. Grau de cristalinidade (X_c) (■) e entalpia de fusão (ΔH_f) (■), em função da porcentagem em massa de PHB, para as blendas PHB/PEPi-2F.

A figura 46 mostra que a fração de PHB que cristaliza em cada blenda tende a ser constante, que não há um efeito da PEPi, de menor massa molar, na cristalinidade do

PHB. A blenda com 20% de PHB apresentou valores de X_c e ΔH_f abaixo dos encontrados para as demais composições.

As figuras 47 (A) e 47 (B) apresentam as curvas de DSC, referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento, respectivamente, para o PHB, ECO e as blendas, PHB/ECO, a taxa de 20°C/min. Neste caso as amostras foram submetidas à temperatura máxima de 215°C e resfriadas a -80°C.

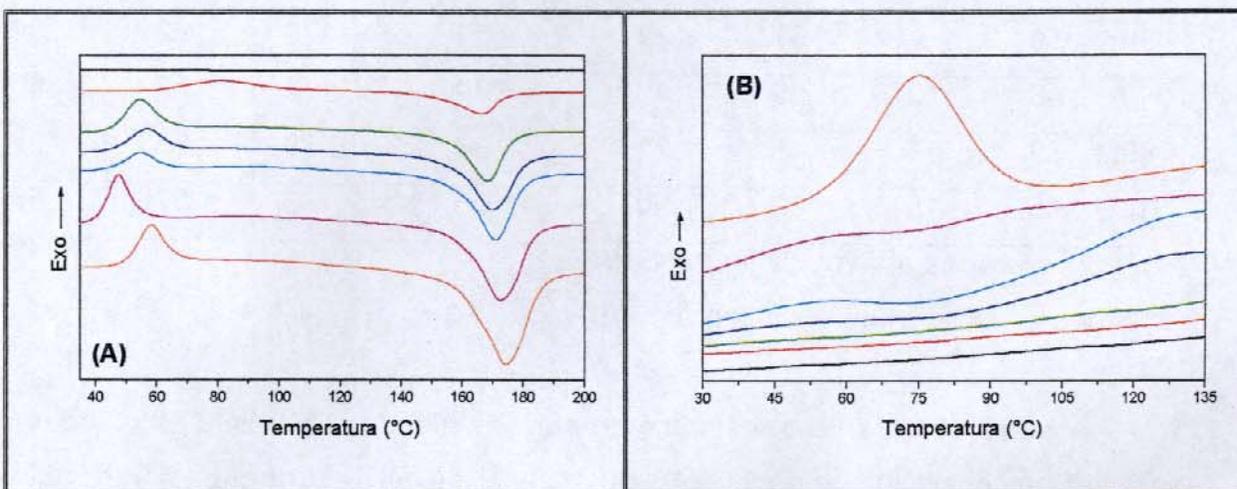


Figura 47. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa para o PHB, ECO e para as blendas, PHB/ECO. (A) segundo aquecimento a taxa de 20°C/min e (B) resfriamento a taxa de 20°C/min, amostras aquecidas a 215°C; (■) 0%, (■) 20%, (■) 40%, (■) 50%, (■) 60%, (■) 80% e (■) 100% de PHB.

Na tabela XV estão dispostas as informações sobre a temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cr}), temperatura de cristalização no segundo aquecimento (T_{caq}), temperatura de fusão (T_f) correspondente ao pico mais intenso e as entalpias relacionadas a essas transições, além do grau de cristalinidade e da entalpia total de cristalização, $\Delta H_{c_{total}}$, de cada blenda.

Tabela XV. Resultados obtidos por DSC para o PHB e para as blendas PHB/ECO.

PHB (%)	$T_{c_r}^{(B)}$ (°C)	$\Delta H_{c_r}^{(B)}$ (J/g _{PHB} °C)	$T_{c_{aq}}^{(A)}$ (°C)	$\Delta H_{c_{aq}}^{(A)}$ (J/g _{PHB} °C)	$\Delta H_{c_{total}}^{(A \text{ e } B)}$ (J/g _{PHB} °C)	$T_f^{(A)}$ (°C)	$\Delta H_f^{(A)}$ (J/g _{PHB} °C)	$X_c^{(A)}$ (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	81	77	77	167	80	53
40	-	-	55	48	48	169	82	54
50	56	8	57	31	39	170	82	54
60	58	10	55	19	29	171	83	55
80	59	11	48	27	38	173	85	56
100	76	18	52	50	68	175	87	58

(A): dados obtidos através da figura 47 (A)

(B): dados obtidos através da figura 47 (B)

A cristalização durante o resfriamento para as blendas PHB/ECO, só foi detectada para as composições contendo 50, 60 e 80% de PHB. Entretanto a cristalização durante o aquecimento foi evidenciada para todas as composições de blendas. As entalpias de cristalização total, referentes às blendas PHB/ECO, variam pouco com exceção da blenda que contém 20% de PHB, a qual era esperado um valor menor em relação às demais blendas, por apresentar menor teor de material cristalino, PHB, para cristalizar. A temperatura de fusão diminui, assim como a de cristalização durante o resfriamento, com o aumento do teor do elastômero. A depressão do ponto de fusão se deve mais a efeitos morfológicos do que de diluição, uma vez que as blendas são imiscíveis.

Na figura 48 pode ser evidenciada a dependência das entalpias de fusão e cristalização total, além do grau de cristalinidade em função da porcentagem em massa de PHB nas blendas PHB/ECO.

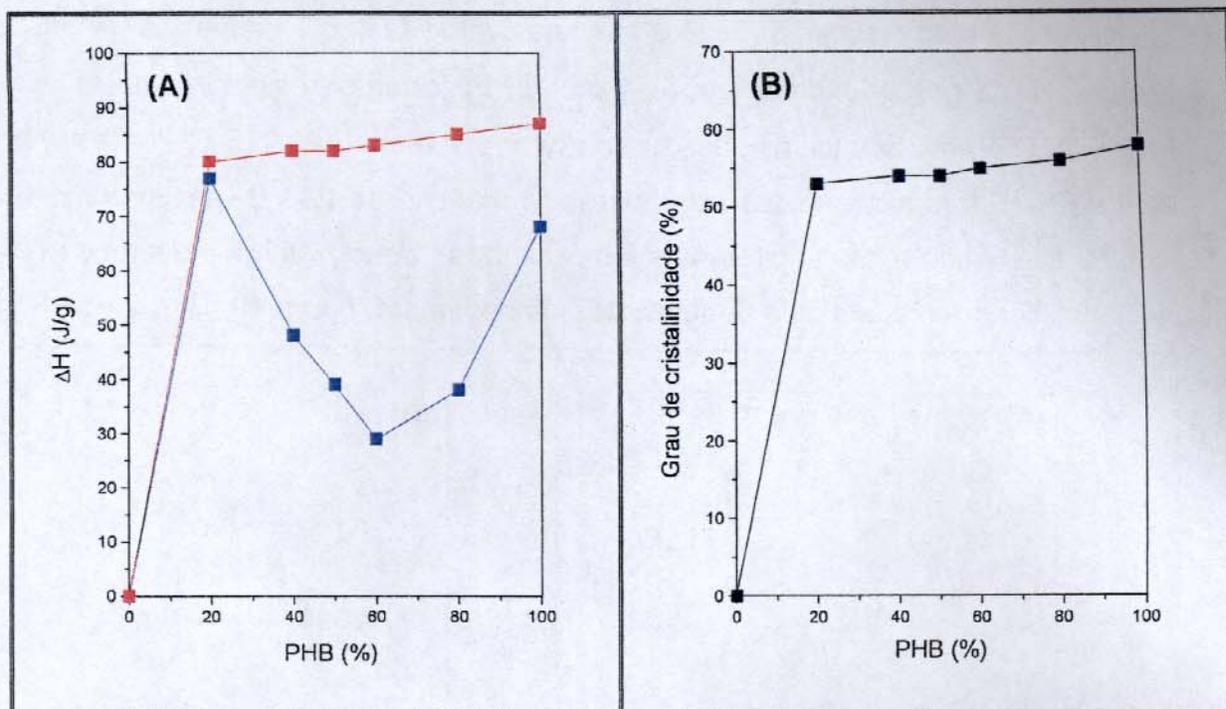


Figura 48. (A) Entalpia de fusão (ΔH_f) (■) e entalpia de cristalização total ($\Delta H_{c_{total}}$) (■); (B) grau de cristalinidade (X_c) (■), em função da porcentagem em massa de PHB, para as blendas PHB/ECO.

As blendas apresentaram aumento nos valores das temperaturas de fusão com o aumento do teor de PHB. Entretanto, não apresentaram alterações significativas nos valores das entalpias de fusão com o aumento do teor de ECO nas blendas, quando comparados à entalpia de fusão do PHB puro, sugerindo que a adição do copolímero não afeta a cristalização. Esta pequena diferença nos valores das entalpias de fusão pode estar relacionada a um efeito de diluição por parte do ECO na matriz de PHB. O grau de cristalinidade das blendas apresenta valores, praticamente, constantes, o que indica que a cristalinidade dessas blendas pode ser considerada a mesma, ou seja, a porção cristalina que consegue cristalizar é a mesma.

As blendas, PHB/PEPi-1F e PHB/ECO, apresentam as massas molares dos elastômeros muito próximas. Assim, é possível analisar o efeito de composição da PEPi-1F e do ECO em relação ao polímero cristalino, PHB.

As figuras 49 (A) e 49 (B), evidenciam o efeito de composição entre a PEPi-1F e o ECO, através da temperatura de cristalização no resfriamento (T_c), temperatura de

cristalização no aquecimento ($T_{c_{aq}}$) e temperatura de fusão (T_f), além das entalpias de fusão (ΔH_f) e grau de cristalização (X_c). É importante ressaltar que as blendas PHB/ECO foram aquecidas a temperatura máxima de 215°C e as blendas PHB/PEPi-1F foram aquecidas a temperatura máxima de 230°C, assim como o PHB puro foi submetido a essas diferentes temperaturas, o que justifica a diferença no grau de cristalinidade e na entalpia de fusão do homopolímero, figura 49 (B).

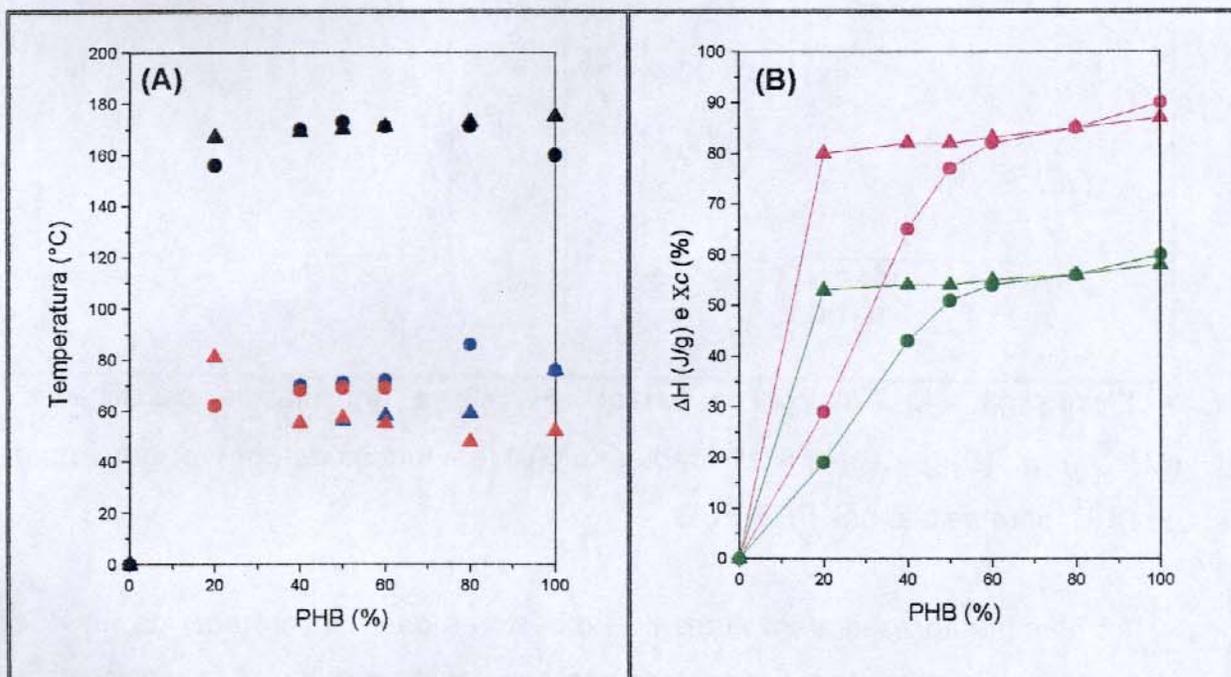


Figura 49. (A) PHB/PEPi-1F: T_{c_r} (●), $T_{c_{aq}}$ (●) e T_f (●) e PHB/ECO: T_{c_r} (▲), $T_{c_{aq}}$ (▲) e T_f (▲); (B) PHB/PEPi-1F: ΔH_f (●) e X_c (●) e PHB/ECO: ΔH_f (▲) e X_c (▲), em função da porcentagem em massa de PHB.

Através da figura 49 (A) é possível verificar que as temperaturas de cristalização no resfriamento aumentam com a diminuição do teor de elastômero, PEPi-1F ou ECO, nas blendas. Entretanto, os valores não são próximos, apresentando uma diferença de 13°C a 27°C, sendo que a blenda contendo 60% de ECO não apresentou cristalização durante o resfriamento o que não aconteceu para a blenda com a mesma quantidade de PEPi-1F. As temperaturas de cristalização no aquecimento também não coincidem, além da blenda contendo 20% de PEPi-1F não cristalizar no aquecimento. Em relação

às temperaturas de fusão, é possível evidenciar que as blendas PHB/PEPi-1F e PHB/ECO apresentam valores próximos.

Na figura 49 (B) evidencia-se a proximidade dos valores das entalpias de fusão das blendas contendo os diferentes elastômeros, com exceção das composições contendo 20% e 40% de PHB, para as quais há evidências de diferenças de morfologia (item IV.3.3 - análise do módulo de armazenamento em função da temperatura). Para as blendas com ECO o PHB é a matriz e para as blendas com PEPi-NF, PEPi-1F e PEPi-2F o mesmo ocorre com exceção das blendas com 20% de PHB, para as quais a PEPi é a matriz. Isto ocorre, provavelmente, porque a cinética de cristalização dessas blendas acontece de maneiras distintas, já que com alto teor de elastômero a porção cristalina das blendas sofre maior interferência, durante sua fusão e conseqüente cristalização. A blenda com 20% de ECO mostrou maior grau de cristalinidade em relação à blenda com 20% de PEPi-1F, o que sugere que a PEPi-1F tem maior influência sobre o PHB, um possível efeito morfológico.

IV.3.4. Comportamento de Fases das Blendas: PHB/PEPi e PHB/ECO

Conforme foi discutido no item IV.3.2, as técnicas de DSC e DMA, mostraram que as blendas são imiscíveis. As figuras 50 (A) e 50 (B), mostram as T_g s para as fases coexistentes nas blendas de diferentes composições mostrando que, independentemente da massa molar da PEPi, as blendas PHB/PEPi são imiscíveis e que as fases coexistentes são constituídas pelos polímeros puros. Somente as blendas PHB/ECO apresentam uma tendência a ter uma fase constituída praticamente do elastômero e uma fase que é uma mistura rica em PHB, pois apresenta T_g dependente da composição.

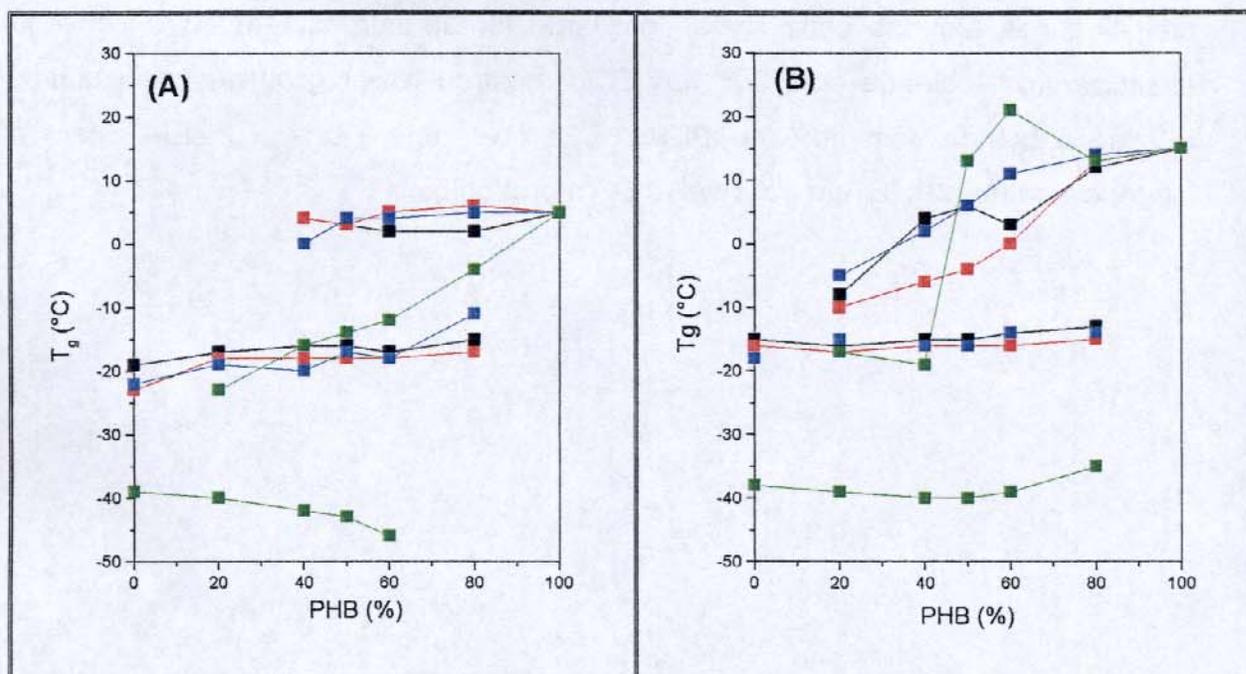


Figura 50. Temperaturas de transição vítreas para os sistemas: (■) PHB/PEPi-NF, (■) PHB/PEPi-1F, (■) PHB/PEPi-2F e (■) PHB/ECO. (A) obtidas através das curvas de DSC e (B) curvas de $E'' \times T$.

A temperatura de cristalização no resfriamento, temperatura de cristalização no segundo aquecimento, temperatura de fusão e o grau de cristalinidade do PHB puro e do PHB contido nas blendas, para os quatro conjuntos de blendas estudadas, estão evidenciados nas figuras 51 (A), 51 (B), 51 (C) e 51 (D), respectivamente. A

temperatura de fusão das blendas PHB/PEPi está relacionada às amostras aquecidas a 230°C. Entretanto, as blendas PHB/ECO foram aquecidas a 215°C.

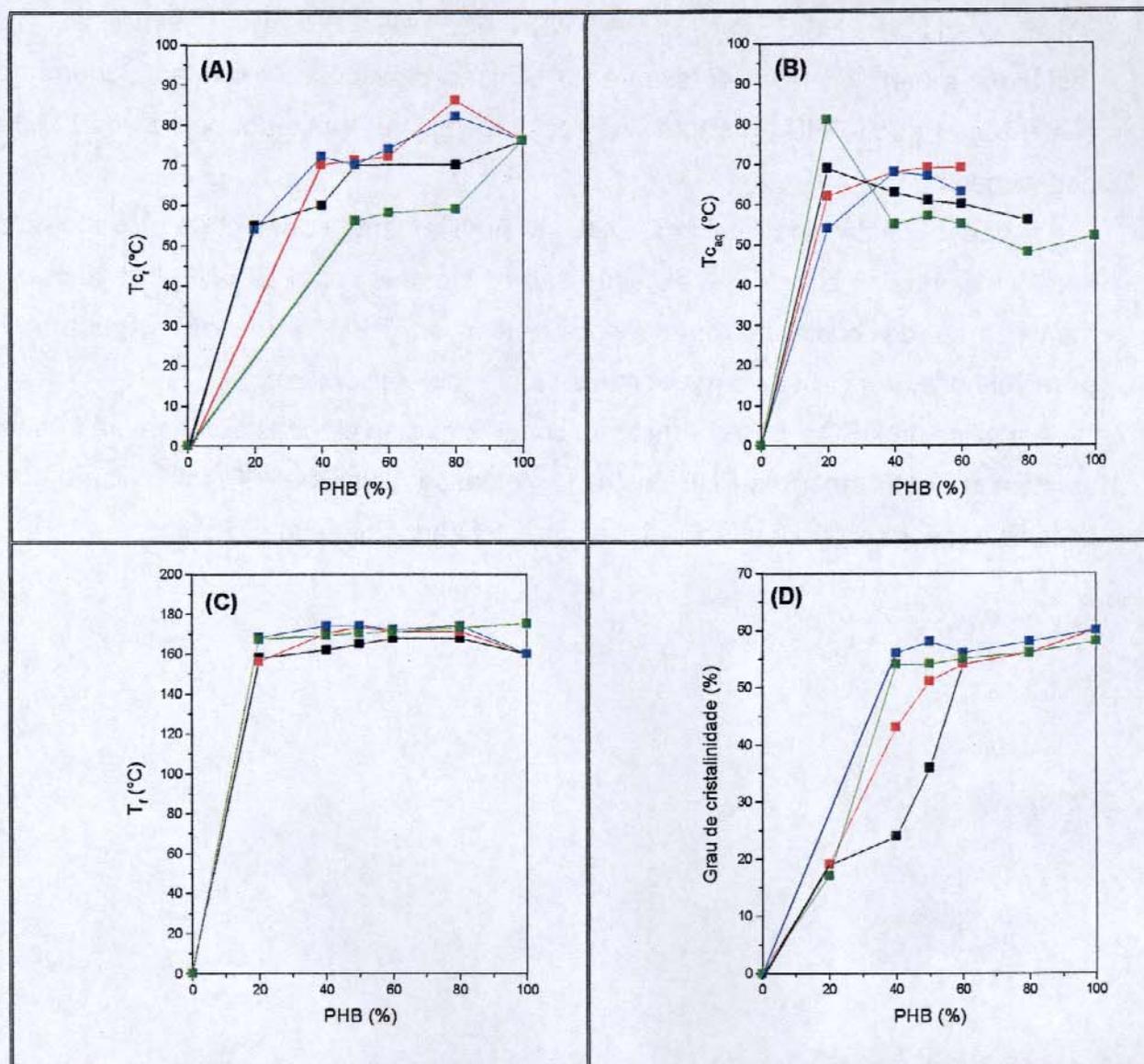


Figura 51. (A) temperatura de cristalização no resfriamento, (B) temperatura de cristalização no segundo aquecimento, (C) temperatura de fusão e (D) grau de cristalinidade, em função da porcentagem em massa de PHB; (■) PHB/PEPi-NF, (■) PHB/PEPi-1F, (■) PHB/PEPi-2F e (■) PHB/ECO.

De um modo geral a temperatura de cristalização no resfriamento (T_c) tende a diminuir com o aumento do teor do elastômero. O efeito de massa molar da PEPi sobre

T_{Cr} é pequeno, assim como para T_{Caq} , com exceção da blenda com 20% de PHB, para a qual o elastômero PEPi é a fase contínua.

As blendas PHB/PEPi-NF, PHB/PEPi-1F, PHB/PEPi-2F e PHB/ECO foram resfriadas a partir da fusão a taxa de 20°C/min e para quase todas as blendas houve cristalização do PHB durante o resfriamento e posteriormente no segundo aquecimento.

O grau de cristalinidade, figura 51 (D), é praticamente constante e próximo do PHB para a maioria das blendas. A exceção são as blendas com PEPi-NF, que apresentam menor grau de cristalinidade quando o teor de PHB é menor e igual a 50%, possivelmente por causa da maior massa molar do elastômero.

A análise de DSC e DMA permitiram concluir que as blendas apresentam três fases: elastômero, PHB amorfo e PHB cristalino. A massa molar da PEPi influencia o grau de cristalinidade, mas não a miscibilidade, caracterizando um efeito cinético.

IV.3.4. Estudo do Comportamento de Cristalização - Morfologia da Fase Cristalina

O tamanho e a distribuição do tamanho dos cristais, assim como a sua forma e orientação, determinam a fusão do material e dependem exclusivamente das condições de nucleação e crescimento dos cristais. O tamanho dos esferulitos depende da razão entre a densidade de nucleação e o crescimento dos cristais do material, ou seja, a cinética de cristalização determina a morfologia e o grau de cristalinidade do polímero.

A figura 52 apresenta as micrografias para o PHB puro, cristalizado isotermicamente por duas horas nas temperaturas de 60°C e 70°C.

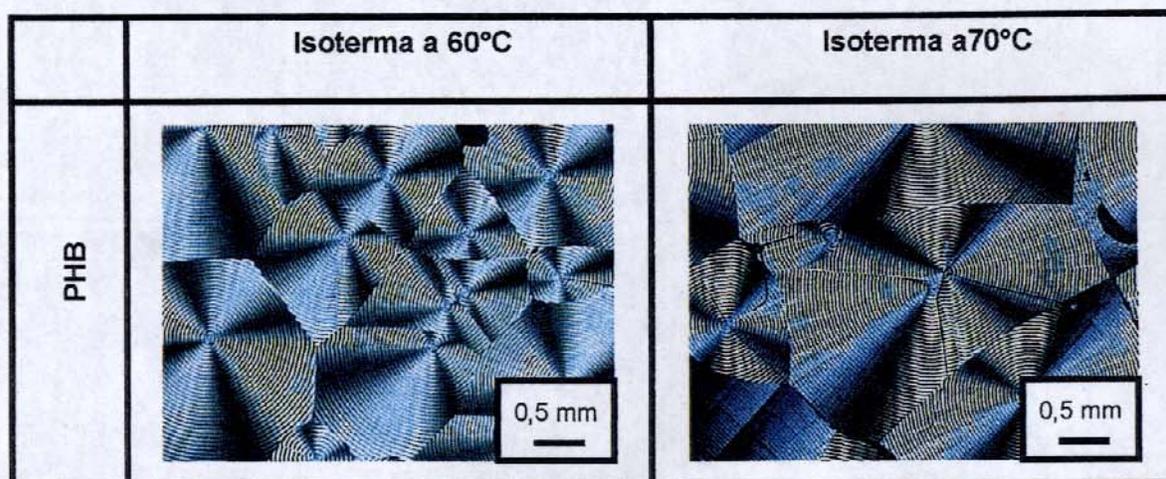


Figura 52. Micrografias do PHB puro em função da cristalização isotérmica a 60°C e 70°C por duas horas.

A comparação entre a morfologia do PHB, figura 52, cristalizado isotermicamente a menor temperatura, 60°C, permite verificar que a morfologia estabelecida a essa temperatura é caracterizada pela presença de mais esferulitos, com tamanhos mais regulares, que o PHB cristalizado a 70°C, indicando maior taxa de nucleação em relação ao crescimento. Isso ocorre pois a energia livre crítica de cristalização para que um núcleo em formação se estabilize e cresça diminui com a redução da temperatura. Dessa forma, o tamanho crítico do núcleo também diminui, aumentando a probabilidade de formação de núcleos estáveis, com conseqüente aumento na densidade de nucleação e no número de esferulitos. Para a temperatura de

cristalização isotérmica de 70°C, o tamanho crítico do núcleo aumenta em relação à temperatura de 60°C, com redução na densidade de nucleação. Entretanto, os esferulitos crescem mais, pois a taxa de crescimento dos núcleos aumenta com o aumento da temperatura de cristalização.

Na figura 53 é possível verificar o efeito da PEPi-NF sobre a cristalização isotérmica do PHB, a 60°C e 70°C.

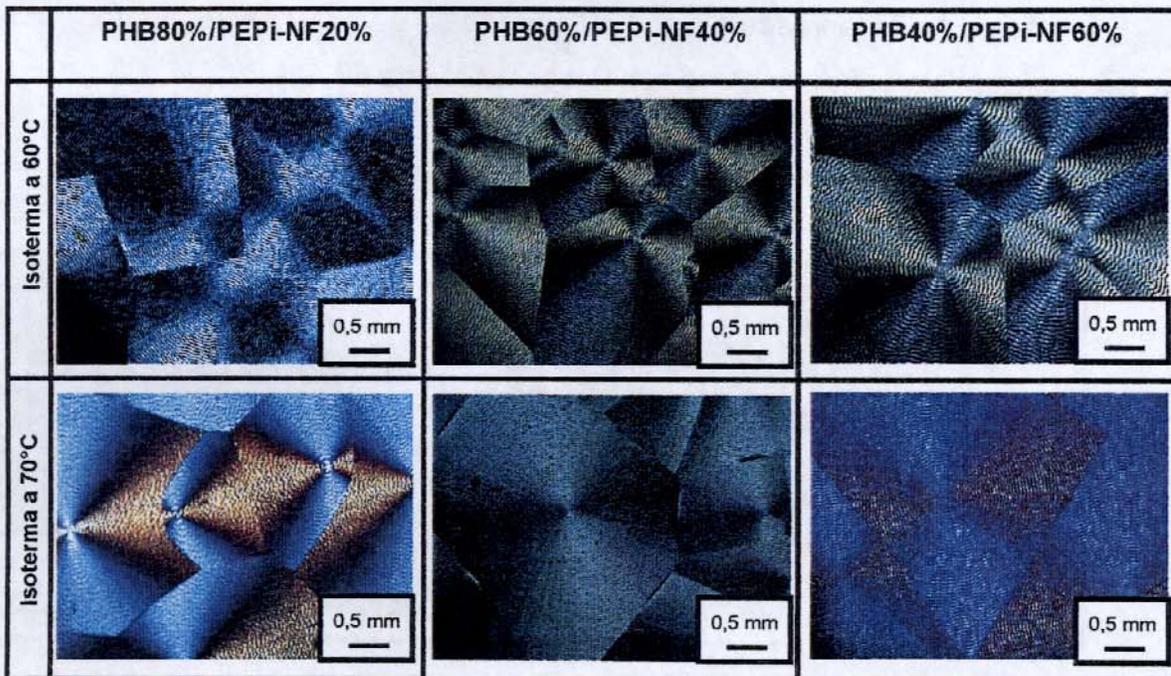


Figura 53. Micrografias das blendas: PHB80%/PEPi-NF20%, PHB60%/PEPi-NF40% e PHB40%/PEPi-NF60%, em função da cristalização isotérmica a 60°C e 70°C por duas horas.

As micrografias das blendas, figura 53, mostram que o aumento da PEPi-NF nas blendas resulta em uma diminuição na taxa de nucleação comparativamente à taxa de crescimento do PHB nas blendas, já que é possível observar a diminuição do número de esferulitos, os quais aumentam de tamanho. Isto fica mais evidenciado para a condição de cristalização a 60°C. A taxa de crescimento dos núcleos cristalinos passa a ser favorecida com o aumento do teor de elastômero nas blendas, o que pode ocorrer

devido ao elastômero diminuir a capacidade de formação de núcleos cristalinos, sem inibir o crescimento dos esferulitos.

Em relação à temperatura de cristalização isotérmica, observa-se a mesma tendência do PHB puro, ou seja, para uma blenda cristalizada a 60°C, observa-se um maior número de esferulitos que a 70°C.

As figuras 54 e 55 mostram o efeito da PEPi-1F e da PEPi-2F, respectivamente, sobre a cristalização isotérmica do PHB, a 60°C e 70°C.

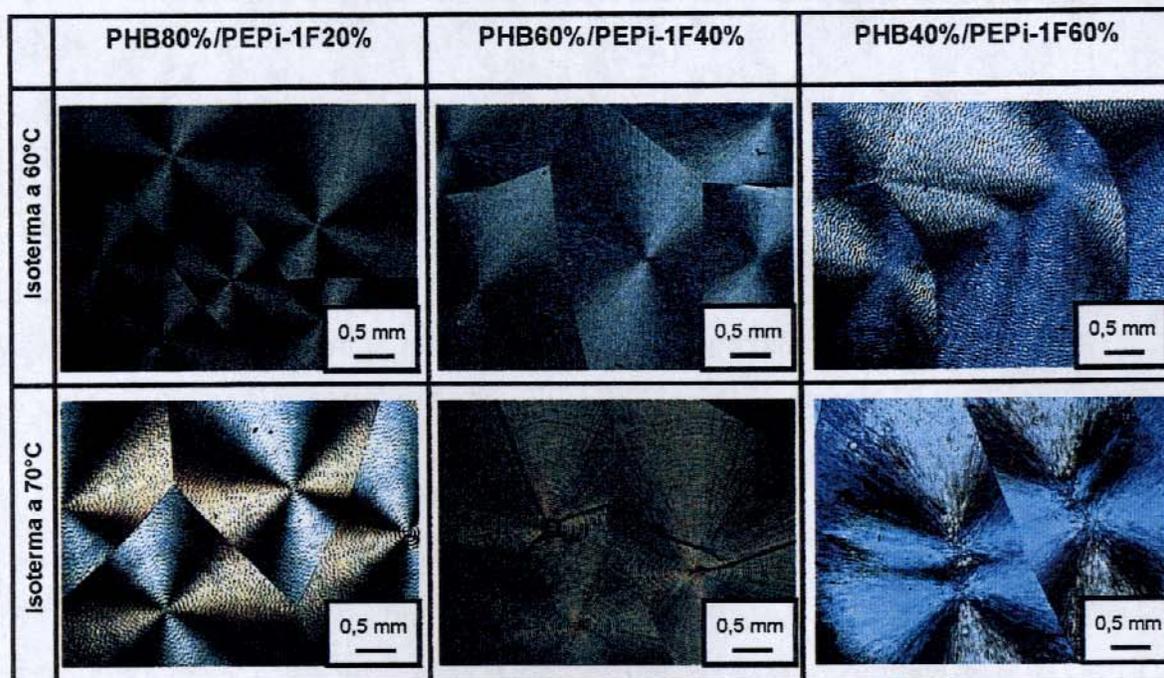


Figura 54. Micrografias das seguintes blends: PHB80%/PEPi-1F20%, PHB60%/PEPi-1F40% e PHB40%/PEPi-1F60%, em função da cristalização isotérmica a 60°C e 70°C por duas horas.

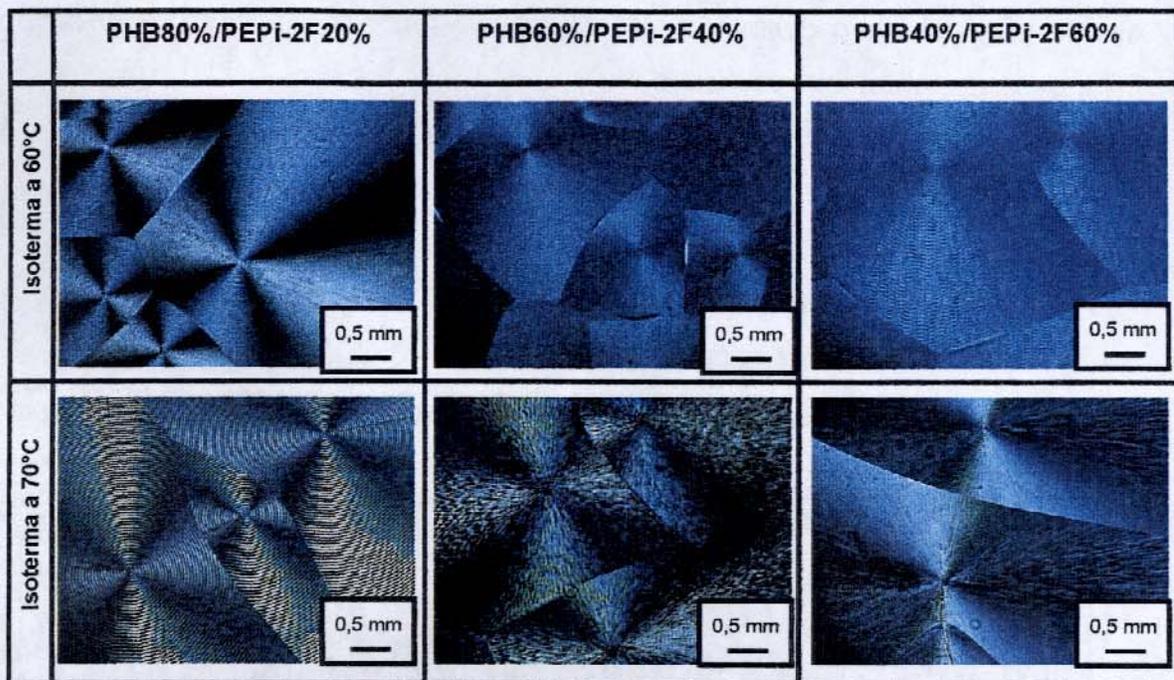


Figura 55. Micrografias das blendas: PHB80%/PEPi-2F20%, PHB60%/PEPi-2F40% e PHB40%/PEPi-2F60%, em função da cristalização isotérmica a 60°C e 70°C por duas horas.

É possível observar nas figuras 54 e 55, as mesmas tendências já descritas para as blendas PHB/PEPi-NF, ou seja, o aumento da concentração de PEPi-NF, PEPi-1F e PEPi-2F nas blendas leva à diminuição da taxa de nucleação, comparativamente ao crescimento dos esferulitos. Todas as blendas apresentam menor taxa de nucleação quando comparadas ao PHB puro.

A figura 56 mostra o efeito de massa molar do elastômero (PEPi-NF, PEPi-1F e PEPi-2F) sobre a cristalização isotérmica das blendas contendo 50% de PHB, a 60°C e 70°C.

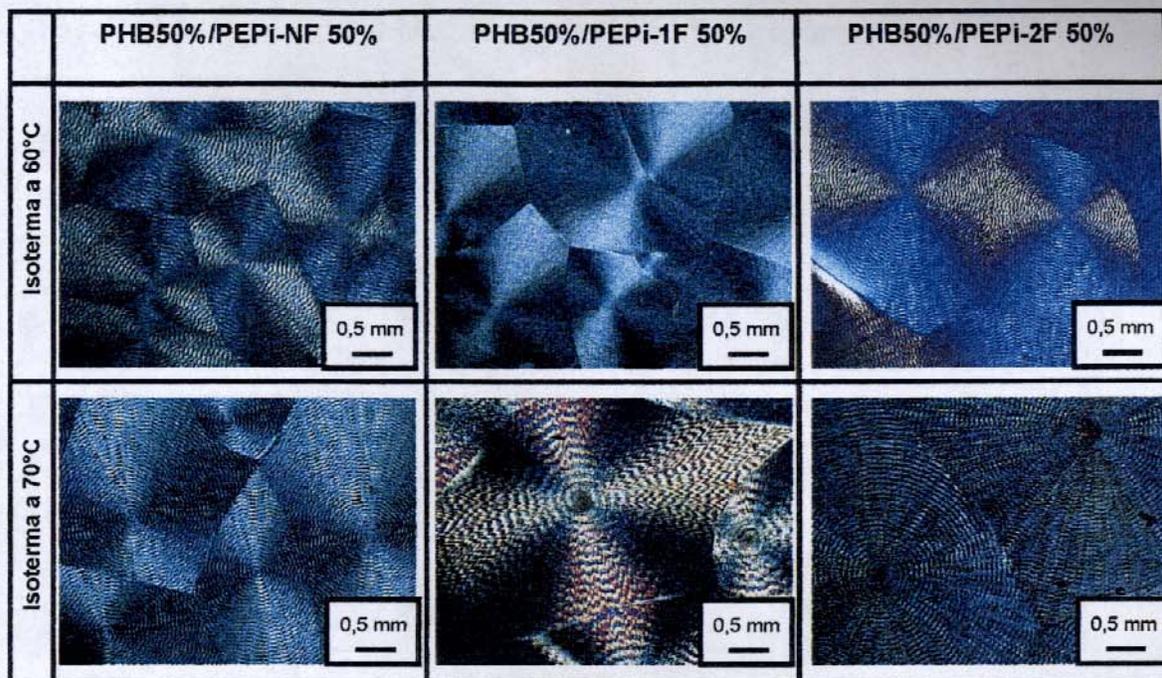


Figura 56. Micrografias das seguintes blendas: PHB50%/PEPi-NF50%, PHB50%/PEPi-1F50% e PHB50%/PEPi-2F50%, em função da cristalização isotérmica a 60°C e 70°C por duas horas.

É possível observar que a massa molar do elastômero influencia a taxa global de cristalização do PHB, independentemente das temperaturas de cristalização, 60°C ou 70°C. A uma mesma temperatura de cristalização a diminuição da massa molar do elastômero implica em um menor número de esferulitos de PHB, porém com um maior tamanho. Este fato pode estar relacionado à redução da viscosidade da fase elastomérica, ocasionando o aumento da difusão das cadeias de PHB o que leva ao aumento da taxa de crescimento dos cristais de PHB nas blendas. Esse comportamento é uma tendência que pode ser observada para os três conjuntos de blendas, comparando-se às figuras 53, 54 e 55.

A figura 57, mostra o efeito do ECO sobre a cristalização isotérmica do PHB, a 60°C e 70°C.

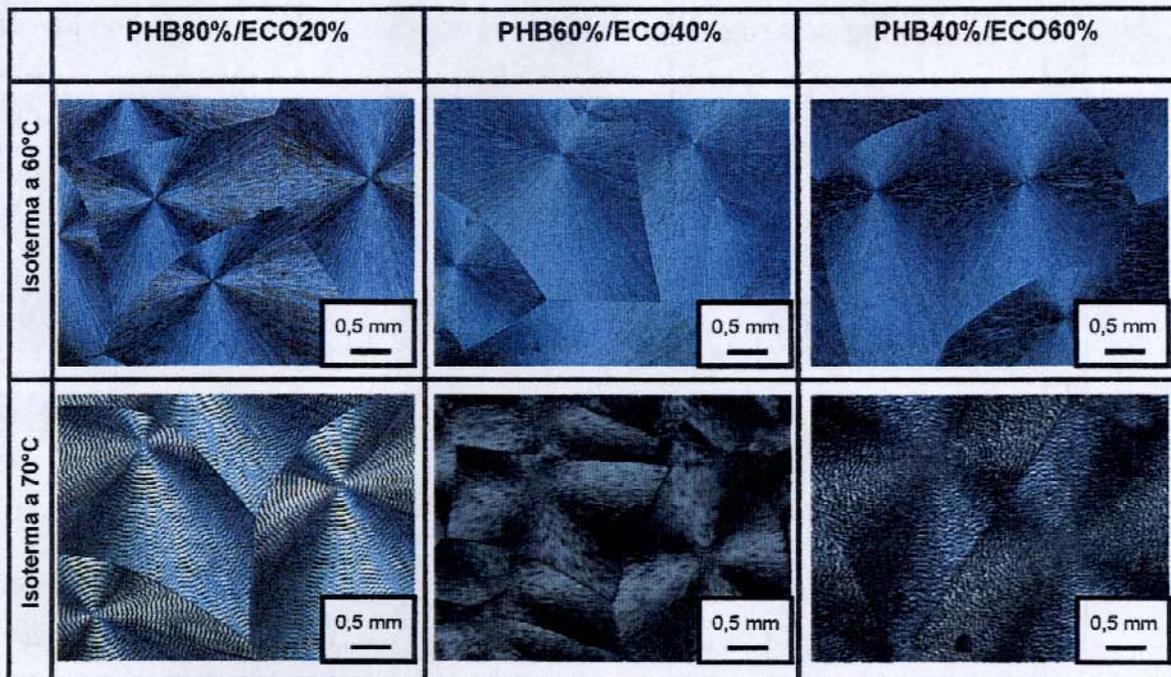


Figura 57. Micrografias das blendas: PHB80%/ECO20%, PHB60%/ECO40% e PHB40%/ECO60%, em função da cristalização isotérmica a 60°C e 70°C por duas horas.

A presença do elastômero ECO afeta a cristalização do PHB de forma similar a PEPi, em particular a PEPi-1F, provavelmente porque a PEPi-1F e o ECO tenham massas molares mais próximas.

Para todas as blendas citadas, foi evidenciado um comportamento de imiscibilidade, item IV.3.2. Entretanto, não é possível localizar a fase elastomérica nas micrografias e afirmar se o componente elastomérico encontra-se em zonas interesferulíticas ou intraesferulíticas. A figura 58 mostra a cristalização do PHB, logo após a fusão do material cristalino na blenda, PHB60%/PEPi-NF40%.

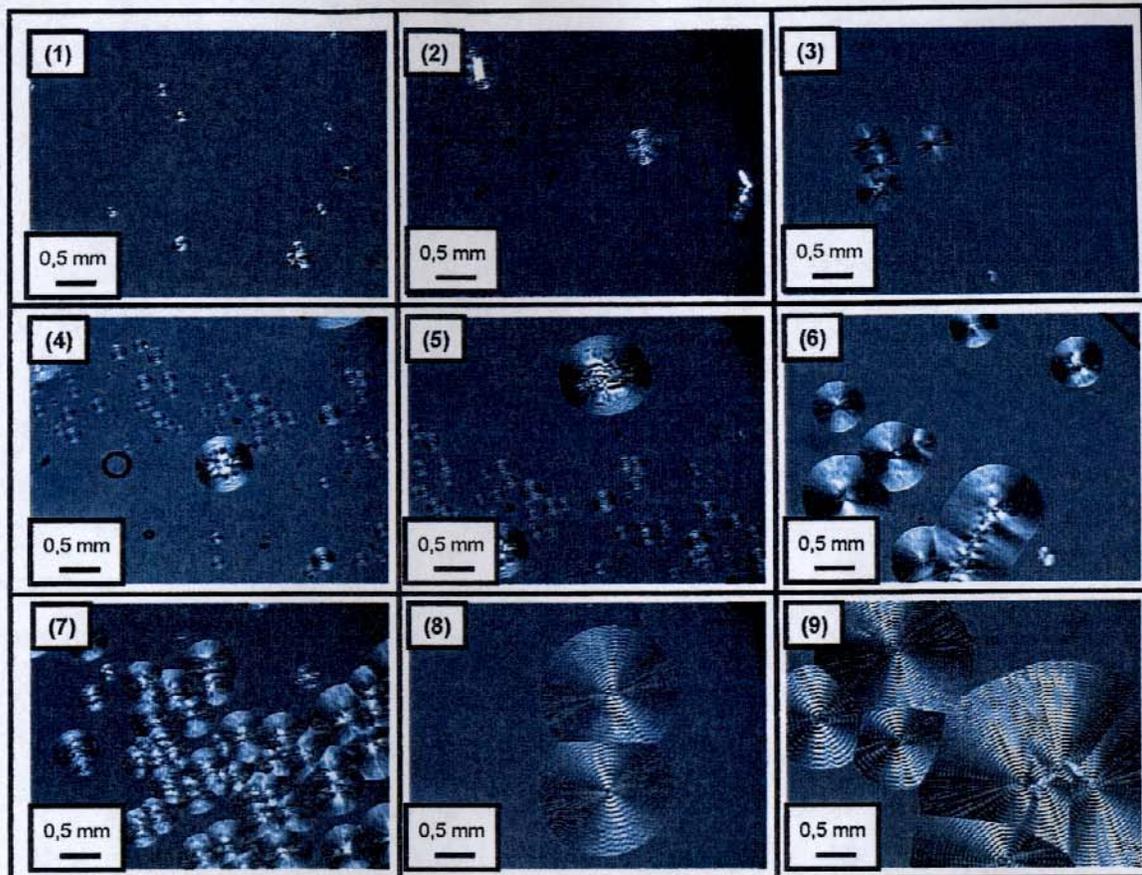


Figura 58. Micrografias da blenda PHB60%/PEPi-NF40%, em função da temperatura de cristalização variável com o tempo, a partir do estado fundido, num intervalo de 40 minutos.

A blenda PHB60%/PEPi-NF40% foi resfriada lentamente a partir do estado fundido. Observa-se, na figura 58, que os esferulitos surgem aleatoriamente, crescem até suas paredes se encontrarem e tomam todo o material. Entretanto, é possível supor que o elastômero encontra-se disperso na matriz de PHB, pois não há delimitações para o crescimento do PHB que esteja relacionado à fase elastomérica. Este comportamento indica que o elastômero encontra-se entre as fibrilas dos esferulitos, regiões intraesferulíticas.

V. CONCLUSÃO

As blendas PHB/PEPi são imiscíveis independentemente da massa molar da PEPi. Já as blendas PHB/ECO sugerem a coexistência de uma fase constituída praticamente do elastômero, e uma fase que é uma mistura rica em PHB

O comportamento de fases das blendas não é afetada pela massa molar da PEPi, a qual parece influenciar apenas a cinética de cristalização, induzindo à formação de uma fase cristalina com morfologia distinta e alterando, em alguns casos, o grau de cristalinidade.

O estudo da morfologia das blendas de PHB/PEPi e PHB/ECO mostrou que o aumento da concentração do elastômero diminuiu a taxa de nucleação, porém aumentou a taxa de crescimento dos esferulitos. A diminuição da massa molar da PEPi, dificultou a nucleação dos cristais de PHB, em contraponto aumentou a taxa de crescimento dos esferulitos. A análise de micrografias, logo após a fusão da amostra, indicou que o elastômero encontra-se em regiões intraesferulíticas. Portanto, mesmo as misturas sendo imiscíveis o componente amorfo afetou a formação da fase cristalina, justamente por ele se encontrar entre as fibrilas dos esferulitos de PHB.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Thomas, D.A., Sperling, L.H., "Polymer Blends: Interpenetrated Polymer", Paul, D.R., Newman, Academic Press, New York, 1978.
- [2] Felisberti, M.I., Tese de Livre Docência, "Blendas Poliméricas: Miscibilidade e Compatibilidade", UNICAMP, 1998.
- [3] Marcos, J.I., Orlandi, E., Zerbi, G., *Polymer*, 1990, 31, 1889.
- [4] Turchette, R., Dissertação de Mestrado, "Blendas de PMMA com o Elastômero AES", UNICAMP, 2002.
- [5] Meng, Y. Z., Tjong, S. C, *Polymer*, 1999, 40, 2711.
- [6] Ikejima, T., Yoshie, N., Inoue, Y., *Polym Degrad Stab*, 1999, 66, 263.
- [7] Simielli, E.R., *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 1993, jan/ mar, 45.
- [8] Ultracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, New York, 1990, 2.
- [9] Walsh, D. J., "Polymer Properties" in "Encyclopedia of Comprehensive Polymer Science", Allen, G., Bevington, J. C., Booth, C., Prince, C., (eds), Pergamon Press, Oxford, Volume 2, 136, 553.
- [10] Haje, E. Jr., "Compósitos e Blendas", IBM, Campinas, 1989.
- [11] Kroschwitz, J. I., "Polymers: Polymer Characterization and Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1990, 480, 837.
- [12] Kotera, A., "Polymer Fractionation", Capítulo B. 1, Academic Press, New York, 1967.
- [13] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Capítulo 13, Cornell Univ., Academic Press, Ithaca, New York, 1967.
- [14] Scandola, M., Focarete, M. L., Adamus, G., Sikorska, W., Baranowska, I., Swierczek, S., Gnatowski, M., Kowalczyk, M., Jedlinski, Z., *Macromolecules*, 1997, 30, 2568.
- [15] Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. L., Holmes, P. A., *Journal of Materials Science*, 1984, 19, 2781.
- [16] Braunegg, G., Lefebvre, G., Genser, K. F., *Journal of Biotechnology*, 1998, 65, 127.
- [17] Iriondo, P., Iruin, J. J., Fernandez-Berridi, M. J., *Macromolecules*, 1996, 29, 5605.

- [18] Nonato, R. V., Mantelatto, P. E., Rossell, C. E. V., *Appl Microbiol Biotechnol*, **2001**, 57, 1.
- [19] Ayorinde, F. O., Saeed, K. A., Price, E., Morrow, A., Collins, W. E., McInnis, F., Pollac, S. K., Eribo, B. E., *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, **1998**, 21, 46.
- [20] Sudesh, K., Abe, H., Doi, Y., *Prog. Polym. Science*, **2000**, 25, 1503.
- [21] Chen, W., David, D. J., MacKnight, W. J., Karasz, F. E., *Polymer*, **2001**, 42, 8407.
- [22] Braunegg, G., Lefebvre, G., Genser, K., *Journal of Biotechnology*, **1998**, 65, 127.
- [23] Doi, Y., Sudesh, K., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 1503.
- [24] Ceccorulli, G., Pizzoli, M., Scandola, M., *Macromolecules*, **1993**, 26, 6722.
- [25] Avella, M., Martuscelli, E., Raimo, M., *Journal of Material Science*, **2000**, 35, 523.
- [26] Lehrle, R., Williams, R., French, C., *Macromolecules*, **1995**, 28, 4408.
- [27] Murray, J., Grassie, N., *Polymer Degradation and Stability*, **1984**, 6, 127.
- [28] Doyle, V., Pearson, R., *Journal of Materials Science*, **1996**, 7, 381.
- [29] Zhao, K., Deng, Y., Chen, J. C., Chen, G-Q., *Biomaterials*, **2003**, 24, 1041.
- [30] Pachekoski, W. M., Agnelli, J. A. M., Rosa, D. S., "Blendas de Poli(hidroxitirato) (PHB) com Polipropileno (PP)", *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, **2000**, 14.
- [31] *Revista Meio Ambiente Industrial*, 24^a Ed, **2000**, 23-44.
- [32] Avella, M., Martuscelli, E., *Polymer Papers*, **1988**, 29, 1731.
- [33] Chandra, R., Rustgi., *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1273.
- [34] El-Shafee, E., Saad, G. R., Fahmy, S. M., *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 2091.
- [35] Ikejima, T., Inoue, Y., *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 41, 351.
- [36] Xing, P., Dong, L., An, Y., Feng, Z., Avella, M., Martuscelli, E., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2733.
- [37] Zhang, L. L., Goh, S. H., Lee, S. Y., Hee, G. R., *Polymer*, **2000**, 41, 1439.
- [38] Hay, J. N., Sharma, L., *Polymer*, **2000**, 41, 5749.
- [39] Choe, S., Cha, Y-J., Lee, H-S., Ion, J. S., Choi, H. J., *Polymer*, **1995**, 36, 4977.
- [40] Ion, J-S., Oh, S-H., Kim, M-N., *Polymer*, **1998**, 39, 2479.

- [41] Mano, E. B., Mendes, L. C., "Introdução a Polímeros", Capítulo 12, Instituto de Macromoléculas - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Editora Edgard Blücher LTDA.
- [42] Gagnon, S. D., "Polyether Elastomers" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bilakes, N., Overberger, G. C., Menges, G., Kroschwitz, J. I., 2nd, John Wiley & Sons, New York, Volume 06, **1989**, 307.
- [43] Silva, M. A., De Paoli, M. A., Felisberti, M. I., *Polymer*, **1998**, 39, 2551.
- [44] Soto-Oviedo, M. A., De Paoli, M. A., *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 76, 219.
- [45] Lindfors, K. R., Pan, S., Dreyfuss, P., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2919.
- [46] Brochu, S., Ampleman, G., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5539.
- [47] Cheng, H. N., Smith, D. A., *Makromol. Chem*, **1991**, 192, 267.
- [48] Fernandes, A. C., Barlow, J. W., Paul, D. R., *Journal of Applied Polymer Science*, **1986**, 32, 5481.
- [49] Clark, J. N., Higgins, J. S., Kim, C. K., Paul, D. R., *Polymer*, **1992**, 33, 3137.
- [50] Cabral, L. C., Godoy, V. M. B., Felisberti, M. I., "Análise Dinâmica Mecânica de Blendas de Poli(estireno-co-metacrilato de metila) e Poliepicloridrina", Anais do 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros, **2003**.
- [51] Qipeng, G., *Eur. Polym. Journal.*, **1990**, 26, 1333.
- [52] Qipeng, G., *Polymer Communications*, **1991**, 32, 62.
- [53] Goós, S. C. H., "Modificação de Poliamida 6 com Elastômeros de Epicloridrina", Dissertação de mestrado, IQ/UNICAMP, **1997**.
- [54] Dubini, E., Paglia, E.D., Betrame, P.L., Canetti, M., Seves, A., Marcandalli, B., Martuscelli, E., *Polymer*, **1993**, 34, 996.
- [55] Eisele, U., "Introduction to Polymer Physics", Springer-Verlag, New York, **1990**, Parte II, 79.
- [56] Fatou, J. G., "Encyclopedia of Polymer and Engineering" - Supplement Volume, Mark, F., Bilakes, N., Overberger, G. C., Menges, G., Kroschwitz, J. I., 2nd, John Wiley & Sons, New York, **1989**, 231.
- [57] Saito, W., *Macromolecules*, **1991**, 24, 4446.

- [58] Manrich, S., Tese de Doutorado, "Cristalização e Fusão de Blendas Constituídas por Poliuretano Acrilato (PUA) e Resina Epóxi (RE)", UFSCar, **1993**.
- [59] Gedde, W. U., "Polymer Physics", Klumer Academic Publishers, **1985**, 251.
- [60] Rodriguez, F., "Principles of Polymer Systems", 2nd, Hemisphere Publishing Corporation, New York, **1982**, 213.
- [61] Canevarolo, Jr. S. V., "Ciencia dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros", Artliber Editora Ltda, **2002**, 67.
- [62] Avella, M., Martuscelli, E., Greco, P., *Polymer*, **1991**, 32, 1647.
- [63] Sadocco, P., Canetti, M., Seves, A., Martuscelli, E., *Polymer*, **1993**, 34, 3368.
- [64] Turchete, R., Felisberti, M. I., "Avaliação da Miscibilidade de Blendas de Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e Poli(metacrilato de metila)", Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, **1999**.
- [65] Boyer, R. F., *J. Polymer Sci*, **1952**, 9, 197.
- [66] Bellamy, L. J., "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", London: Methuen, **1996**.
- [67] Turi, E. A., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New Jersey, **1981**.
- [68] Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, New York, **1990**.
- [69] Suzuki, H., Nishio, Y., Kimura, N., Mathot, V. B. F.J., Murakami, Y., *Polymer*, **1994**, 35, 3698.
- [70] Quental, C. A., Felisberti, M. I., "Comportamento Térmico e Morfológico do Poli(hidroxibutirato) – PHB", Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, **2001**.
- [71] Antunes, M. M. C., Dissertação de Mestrado, "Transesterificação do Poli(3-hidroxibutirato) com Etilenoglicol via Catálise Ácida – Influência nas Propriedades Finais e Morfologia", UNICAMP, **2003**.
- [72] Shuai, X., He, Y., Na, Y., Inoue, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80, 2600.