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

BLENDAS COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB) E COPOLÍMEROS ALEATÓRIOS: COMPORTAMENTO DE FASES E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Tese de Doutorado

Eduardo dos Santos Tada

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Campinas - SP

Dezembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Т12ь	Tada, Eduardo dos Santos. Blendas com poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização / Eduardo dos Santos Tada Campinas, SP: [s.n], 2009.
	Orientadora: Maria Isabel Felisberti.
1	Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	1. Blendas. 2. Poli(3-hidroxibutirato). 3. Cristalização I. Ferlisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
	Química. III. Título.

Título em inglês: Blends of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and random copolymers: phase behavior and crystallization kinetics

Palavras-chaves em inglês: Blends, Poly(3-hydroxybutyrate), Crystallization

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Maria Isabel Felisberti (orientadora), Eliana Aparecida de Rezende Duek (DCF-PUC-SP), Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva (FEQ-UFMG), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Marco-Aurelio De Paoli (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 14/12/2009

Dedico essa Tese de Doutorado: A minha querida esposa Susely, com amor Aos meus filhos Antônio Luís e Rafaela Maria Aos meus pais, Paulo e Maria da Glória Ao meu irmão João Paulo. Todos os dias agradeço a Deus Todo-Poderoso por colocar essas pessoas na minha vida

Agradecimentos

• A Deus, Pai de bondade, pelas graças e provações ocorridas ao longo dessa Tese de Doutorado.

• A Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, minha orientadora, por me aceitar como aluno, por me dar todas as condições e a orientação para a realização do meu trabalho e pela compreensão nas minhas deficiências.

• A Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida pelos conselhos sobre técnicas de linha de vácuo e FTIR.

• A Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek pela autorização na utilização de seu mini-misturador para a preparação de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

• Aos técnicos Diva (Análise dinâmico-mecânica), Daniel (Microscopia Eletrônica de Varredura), Sônia (Ressonância Magnética Nuclear), Fabiane (Calorimetria Diferencial Exploratória), pelos serviços prestados.

• Aos colegas de laboratório que convivi durante o doutorado: Antônio, Cecília, Renato, Clodoaldo, Lílian, Rose, Diva, Juliana, Cassiane, Émerson, Jonathan, Caio, Geovanna, Sabrina, Fabiane, Daniel, Ricardo e Débora, pelo caloroso ambiente de trabalho.

• Ao Instituto de Química – Unicamp pela minha formação.

• A CAPES, pelo apoio financeiro.

Campinas, 14 de dezembro de 2009, Festa de S. João da Cruz

Curriculum Vitae

Identificação

Nome: Eduardo dos Santos Tada

Data de Nascimento: 27 de julho de 1978

Local de nascimento: Franca – SP

Nacionalidade: Brasileira

Filiação: Paulo Tsunehiko Tada e Maria da Glória dos Santos Tada

Estado Civil: Casado

Residência: Rua Marechal Hermes da Fonseca, No. 26, Jardim Independência,

Barão Geraldo, Campinas, São Paulo, CEP 13084-517

E-mail: stadabr@yahoo.com.br

Formação

• Doutorado em Ciências

Título da Tese de Doutorado: *"Blendas de poli(3-hidróxibutirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização"*

Bolsa de Doutorado CAPES

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Campinas-SP

Período: 08/2003 - 12/2009

• Mestrado em Físico-Química

Título da dissertação de mestrado: *"Seleção de sistemas líquidos bifásicos para a reciclagem de catalisadores homogêneos de Pd e Rh".*

Bolsa de Mestrado Fapesp (processo 01/01856-9)

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Campinas-SP

Período: março/2001 - maio/2003

• Bacharelado em Química Tecnológica

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Campinas-SP

Período: março/1997 - janeiro/2001

• Licenciatura em Química

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Campinas-SP

Período: março/1998 - novembro/2003

Atividades Acadêmicas

• Iniciação Científica

Título: *"Estudos de propriedades físico-químicas de sistemas líquidos multifásicos e aplicações em processos de separação".*

Bolsa de pesquisa CNPq (processo 524381/96-8)

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Período: agosto/1999 – fevereiro/2001

• Iniciação Científica

Título: "Estudos de aromas frutais usando microextração em fase sólida acoplada em cromatografia gasosa: Desenvolvimentos básicos e a aplicação ao aroma do cupuaçu (Theobroma grandiflorum, Spreng)".

Bolsa de pesquisa Fapesp (processo 98/04760-8)

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto

Período: agosto/1998 - julho/1999

Trabalhos apresentados em congressos

- Tada, E.S.; Felisberti, M.I; "Phase behaviour of poly(hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate-co-vinylphenol) blends"; Polymer Blends 9th European Symposium; Palermo, Itália, 2007
- Tada, E.S.; Felisberti, M.I.; "Phase Behaviour in blends of poly(hydroxybutyrate) and poly(methyl methacrylate-co-vinylphenol)". 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites; Gramado, Brasil, 2007
- Tada, E.S.; Felisberti, M.I.; "Estudo da miscibilidade de misturas poliméricas de poli(3-hidróxibutirato) e copolímeros poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidróxietila)". 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Foz de Iguaçu, Brasil, 2006.
- Tada, E.S.; Felisberti, M.I.; "Miscibility in poly(hydroxibutirate)/poly(styreneacrylonitrile blends", First French-Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis, Brasil, 2005.
- Tada, E.S.; Felisberti, M.I.; "Análise Dinâmico-Mecânica de Blendas com poli(hidroxibutirato e copolímeros poli(estireno-acrilonitrila)", 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, Brasil
- Tada, E.S.; Valiante, F.A.; Loh, W.; "Efeito da massa molar e da composição de copolímeros no equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos com água/dextrana/copolímero", 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Brasil, Livro de Resumos, FQ-001, 2001.
- Tada, E.S.; Augusto, F.; "Efeito do tempo de extração e da força iônica da matriz na aplicação de SPME a compostos típicos de aromas frutais", 10° Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria, RS, Brasil, Livro de Resumos, CE-54, 1999.

- De Sousa, A.L.D.V.R.; Tada, E.S.; Valente, A.L.P.; Augusto, F.; da Rocha, E.C.; "Análise cromatográfica de pesticidas em chuchu empregando SPME", 10º Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria, RS, Brasil, Livro de Resumos, CE-57, 1999.
- Tada, E.S.; Augusto, F.; "Efeito do recobrimento da fibra na aplicação de microextração em fase sólida (SPME) a constituintes típicos de Aromas Naturais", 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Brasil, Livro de Resumos, QA-074, 1999.
- Augusto, F.; Pires Valente, A.L.; Tada, E.S.; Rivellino, S.R., "Screening of brazilian fruit aromas using SPME-GC-MS", Waterloo-ON, ExTech'99 -Advances in Extraction Technologies Symposium, Abstracts E49, v.25, 49-49, 1999.

Publicações

- Augusto, F.; Valente, A.L.P.; Tada, E.S.; Rivelino, S.R.; "Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction-gas chromatographymass spectrometry", *J. Chromatogr A*, 2000, 873, 117.
- Tada, E.S.; Pessoa-Filho, P.A.; Loh, W.; "Phase equilibrium in aqueous twophase systems containing ethylene oxide - propylene oxide block copolymers and dextran", *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 218, 2, 221-228.
- Quental, A.C.; Carvalho, F.P.; Tada, E.S.; Felisberti, M.I.; "Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade", *Quím. Nova*, aceito para publicação em 29/07/2009.

Resumo

Blendas do polímero biodegradável poli(hidroxibutirato) foram preparadas com os seguintes copolímeros aleatórios: poli(estireno-co-acrilonitrila)-SAN; poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidróxietila)-S-Hema; poli(metacrilato de metila-co-vinil fenol-P(MMA-co-VPh). Os copolímeros SAN foram sintetizados via copolimerização em massa, enquanto os copolímeros S-Hema foram sintetizados pela copolimerização em solução utilizando DMF como solvente. Os copolímeros foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). As blendas foram preparadas dissolvendo-se os polímeros em um bom solvente e adicionando-se à solução resultante um mau solvente para a coagulação dessas blendas. As análises das blendas por DSC, DMA e microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram que todas elas são imiscíveis. A cinética de cristalização do PHB em blendas P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB foi estudada por DSC. Esses estudos mostraram que a presença do copolímero P(MMA-co-VPh) causa a diminuição da taxa de cristalização do PHB e aumenta a energia de ativação do processo de cristalização do PHB. Para as blendas PHB/SAN, o efeito do copolímero em diminuir a taxa de cristalização do PHB é menor que nas blendas PHB/P(MMAco-VPh). Além disso, o teor de acrilonitrila no copolímero pouco afeta a taxa de cristalização do PHB. Os expoentes de Avrami "n" determinados para a cristalização do PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB são aproximadamente iguais ao expoente "n" para o PHB puro indicando que o mecanismo de cristalização do PHB não se altera nas blendas. Sendo assim, este trabalho possibilitou o entendimento de aspectos importantes referentes ao comportamento de fases e à cinética de cristalização de blendas contendo PHB

associado a copolímeros aleatórios.Os estudos cinéticos podem colaborar para a compreensão do comportamento de cristalização de copolímeros/PHB em equipamentos de processamento. Além disso, esse estudo pode ajudar na escolha do copolímero e de sua composição para um melhor controle da cristalização do PHB nessas blendas.

Abstract

Blends of biodegradable poly(hydroxybutyrate) were prepared with the following random copolymers: poly(styrene-co-acrylonitrile)-SAN; poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrilate)-S-Hema; poly(methylmethacrylateco-vinylphenol)-P(MMA-co-VPh).SAN copolymers were synthesized by bulk copolymerization; while S-Hema copolymers were synthesized by solution copolymerization using DMF as solvent. The resulting copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance (RMN) of ¹H and ¹³C, gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic-mechanical analysis (DMA). Blends were prepared using coprecipitation method where a binary homogeneous solution was added to a large volume of non solvent. DSC, DMA and scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed that all the blends are immiscible in the entire composition range. Despite the immiscible blends, DSC analysis show that the copolymers interferes in the PHB crystallization, being capable of suppress this process in some blends. Crystallization kinetics of the PHB in PHB/P(MMA-co-VPh) and PHB/SAN blends was studied by DSC and the results revealed that the presence of P(MMA-co-VPh) copolymer decreases the PHB crystallization rate and increases the activation energy for the overall crystallization process. In respect to PHB/SAN blends, the influence of the copolymer in decrease the PHB crystallization rate is lower than the observed in PHB/P(MMA-co-VPh) blends. Moreover, the acrylonitrile concentration in the copolymer causes little effect in the PHB crystallization rate. The Avrami exponent "n" determined for the crystallization process in PHB/P(MMA-co-VPh) and SAN/PHB blends are approximately equal to the "n" exponent for pure PHB indicating that the crystallization mechanisms for pure PHB do not change in the blends. This work made possible the understanding of important aspects of the phase behavior and crystallization kinetics of random copolymers/PHB blends. The crystallization kinetics studies can collaborate for the understanding of the behavior of crystallization of these blends in processing equipments. Moreover, this study can help in the choice of the copolymer and its composition for better control of the crystallization of PHB in these blends

ÍNDICE

ÍNDICE	DE FIGURAS	xxi
ÍNDICE	DE TABELAS	xxvii
LISTA D	DE ABREVIATURAS	xxx
PREFÁ	CIO E OBJETIVOS DESSA TESE DE DOUTORADO ILO I: INTRODUÇÃO AO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) - PHB	1
1 OS P	OLI(HIDROXIALCANOATOS) E O PHB	7
1.1 Sín	tese e produção do PHB	12
1.1.1	Biossíntese	13
1.1.2	Produção industrial	17
1.1.3	Custo de produção	19
1.2 Pro	priedades físicas do PHB	21
1.2.1	Estrutura cristalina	21
1.2.2	A morfologia do PHB sólido	
1.2.3	Fusão e transição vítrea do PHB	
1.2.4	Envelhecimento do PHB	
1.3 Pro	priedades químicas: Degradação térmica	
1.3.1	Mecanismo de degradação térmica do PHB	
1.3.2	Efeitos da degradação térmica sobre as propriedades físicas do PHB	
1.4 Ble	ndas poliméricas com PHB	
1.4.1	Miscibilidade de blendas poliméricas	
1.4.2	Métodos para avaliar a miscibilidade em blendas poliméricas	
1.4.3	Blendas miscíveis com PHB	
1.4.4	Blendas parcialmente miscíveis com PHB	54
1.4.5	Blendas imiscíveis com PHB	

2 BLENDAS PHB/COPOLÍMERO E A ESCOLHA DOS COPOL	ÍMEROS 61
3 REFERÊNCIAS	65
CAPÍTULO II: COMPORTAMENTO DE FASES DE BLENDAS COPOLÍMEROS ALEATÓRIOS	СОМ РНВ Е 75
1 PARTE EXPERIMENTAL	75
1.1 Materiais	75
1.2 Metodologia	
1.2.1 Síntese dos copolímeros S-Hema	
1.2.2 Síntese dos copolímeros SAN	77
1.2.3 Preparação de blendas S-Hema/PHB, SAN/PHB e P(MMA-co-VPh)/Pl	НВ78
1.2.4 Caracterização dos materiais	
1.2.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)	
1.2.4.2 Ressonância Magnética Nuclear	
1.2.4.3 Análise Elementar (C, H, N)	
1.2.5 Caracterização das blendas	
1.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	
1.2.5.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	
1.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	
2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
2.1 Copolímeros	
2.1.1 Considerações gerais sobre reatividade e rendimento das reações de cop	polimerização84
2.1.2 Caracterização dos copolímeros	
2.1.2.1 Copolímero P(MMA-co-VPh)	
2.1.2.2 Copolímeros SAN	
2.1.2.3 Copolímeros S-Hema	
2.1.2.4 Poli(hidróxibutirato)	
2.2 Blendas P(MMA-co-VPh)/PHB	94
2.2.1 Estudo morfológico de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB por SEM	
2.2.2 Comportamento de fases de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB	96

	2.2.2.1	Análise da transição vítrea das blendas por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	
	2.2.2.2	Comportamentos de cristalização e de fusão de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB analisado	s por
	DSC.	102	
	2.2.2.3	Análise dinâmico-mecânica de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB	107
2.	2.3	Conclusões Parciais	111
2.3	Blenda	s SAN/PHB	113
2.	3.1	Comportamento morfológico das blendas SAN/PHB	113
2.	3.2	Comportamento de fases de Blendas SAN/PHB	114
	2.3.2.1	Análise da transição vítrea das blendas SAN/PHB por DSC	114
	2.3.2.2	Comportamento de cristalização e de fusão de Blendas SAN/PHB analisado por DSC	119
	2.3.2.3	Análise Dinâmico-Mecânica de Blendas SAN/PHB	123
2.	3.3	Conclusões parciais	131
2.4	Blenda	s S-Hema/PHB	132
2.	4.1	Estudo morfológico de blendas S-Hema/PHB por SEM	132
2.	4.2	Análise dinâmico-mecânica (DMA) de blendas S-Hema/PHB	134
2.	4.3	Comportamento de fases de blendas S-Hema/PHB	139
	2.4.3.1	Análise da transição vítrea de blendas S-Hema/PHB por DSC	139
	2.4.3.2	Comportamento de cristalização e de fusão de misturas S-Hema/PHB analisadas por DSC	C 143
2.	4.4	Conclusões parciais	147
3 C		USÕES	148
4 R	EFERÉ	ÈNCIAS	149
5 4	PÊNDI	CF	
• 7 1			
CAF	PÍTULC) III: CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE BLENDAS DE COPOLÍME	ROS
ALE	EATÓR	IOS E PHB	163
		~	
1 IN	TROD	UÇAO	163
1.1	Cinétic	a de cristalização	163
1.2	Nuclea	ção e crescimento	165

1.3	Cris	talização global	
1.4	Nuc	leação, crescimento e cristalização global do PHB puro	
1.5	A C	ristalização do PHB em blendas miscíveis e imiscíveis	
	1.5.1	Blendas miscíveis	
	1.5.2	Blendas parcialmente miscíveis e imiscíveis	
2	ΡΑ	RTE EXPERIMENTAL	182
2.1	Cin	ética de cristalização de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB	
	2.1.1	Blendas P(MMA-co-VPh)/PHB	
	2.1.2	Blendas SAN/PHB	
3	RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1	Cin	ética de cristalização de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB	
	3.1.1	A taxa de cristalização das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB	
	3.1.2	A análise da cinética de cristalização de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB pelo modelo d	e Avrami. 194
	3.1.3	A energia de ativação do processo de cristalização global	
3.2	Bler	ndas SAN/PHB	
	3.2.1	A taxa de cristalização de blendas SAN/PHB	
	3.2.2	Análise da cinética de cristalização de blendas SAN/PHB pelo modelo de Avrami	
	3.2.3	A energia de ativação do processo de cristalização global	
4	CON	CLUSÕES	215
5	CON	CLUSÕES GERAIS DESSA TESE DE DOUTORADO	217
6	REFE	RÊNCIAS	218
7	APÊN	DICE	220

Índice de Figuras

Capítulo I

Figura 1: Estrutura molecular de alguns poli(hidroxialcanoatos) [3] e do PHB7
Figura 2 : [A] Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma célula da
bactéria Azotobacter chroococcum, mostrando os grânulos de PHB [2]. [B] Estrutura de um
grânulo de PHB [28]15
Figura 3: Mecanismo proposto para síntese do PHB na bactéria <i>R. eutrofa</i> [2]16
Figura 4: [A] Estrutura helicoidal proposta para a molécula de PHB (a barra indica o eixo da
cadeia polimérica); [B] Projeções da célula unitária do PHB nos planos \overline{cb} e \overline{ab} [41]22
Figura 5: [A] lamela de cadeia estendida; [B] lamela de cadeia dobrada [42]; [C] fibrila
formada pelo empacotamento de lamelas [43]; [D] esquema de um esferulito, mostrando as
fibrilas e os cristais lamelares [44]24
Figura 6: [A] Micrografia ótica de esferulitos de PHB com bandas [45]; [B] Ilustração
mostrando as mudanças de orientação da célula unitária e da elipsóide de índice de refração da
fibrila [46]25
Figura 7: [A] Mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica do PHB por eliminação cis;
[B] Reação de condensação entre oligômeros formados [66]
Figura 8: Formação dos ácidos crotônico e isocrotônico a partir da cisão dos monômeros
terminais dos oligômeros de PHB [66]
Figura 9: Conclímeros utilizados para as blendas com PHB 64

Capítulo II

Figura 10: RMN de ¹³ C do copolímero P(MMA-co-VPh) obtido em acetona deuterada87
Figura 11: [A] Espectros de RMN de ¹³ C dos copolímeros SAN obtidos em CDCl ₃ . [B] Picos
referentes às tríades centradas no estireno (S); [C] Picos referentes às tríades centradas em
acrilonitrila (A)
Figura 12: RMN de ¹ H dos copolímeros S-Hema obtidos em DMSO deuterado92
Figura 13: Espectro de RMN de ¹ H obtido para o PHB em CDCl ₃ 93

Figura 14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das fraturas criogênicas de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. A fase de copolímero nas blendas com 20 % a Figura 15: [A] Curvas de DSC de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB obtidas no 1º aquecimento a 20 °C/min; [B] Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2° aquecimento a 20 °C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização.....97 Figura 16: [A] Curvas de DSC de blendas P(MMA-co-VPh) obtidas no 2º aquecimento; [B] Curvas de DSC obtidas no 3º aquecimento a 20 °C/min. As setas indicam a transição vítrea do copolímero nas blendas. A curva em detalhe mostra uma transição vítrea suave por volta de 84 °C para a blenda com 60 % de PHB. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor Figura 17: Temperaturas de transição vítrea (Tg) de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. (0) Tg da fase rica em P(MMA-co-VPh); (□) Tg da fase rica em PHB.; (---)Tg do copolímero P(MMAco-VPh) puro; (—) Tg do PHB puro, medida no 2° aquecimento a 20 °C/min (Figura 15); (Δ) Tg da fase rica no copolímero medida no 3º aquecimento (Figura 16)......100 Figura 18: Temperaturas de fusão (T_F), Temperatura de cristalização no aquecimento (T_{CA}) e de cristalização no resfriamento (T_{CR}) de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB em função da composição. (----) T_F do PHB puro. A T_{CA} do PHB puro foi medida em amostras submetidas ao Figura 19: ΔH_F , ΔH_C e X em função da composição das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. ΔH_F medido no 1º aquecimento a 20 °C/min; O grau de cristalinidade X foi calculado a partir de Figura 20: [A] Módulo de armazenamento (E'); [B] módulo de perda (E'') e [C] fator de perda Figura 21: Temperaturas de transição vítrea do PHB puro e da fase PHB nas blendas P(MMAco-VPh)/PHB obtidas por DMA. (\circ) Tg determinada no ponto de máximo da curva de tan δ x T; (□) Tg determinada no ponto de máximo da curva de E'' x T......109 Figura 22: Variação de E' determinada a 150 °C com a concentração de copolímero P(MMA-Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas SAN19/PHB. As blendas com 20 % e 40 % (m/m) foram submetidas à extração do copolímero com THF a 70 °C.114

Figura 24: [A] Curvas de DSC de blendas SAN19/PHB obtidas no 1º aquecimento a 20 °C/min; [B] Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2° aquecimento a 20 Figura 25: Temperaturas de transição vítrea obtidas por DSC para as blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C]. (\circ) Tg da fase SAN; (\Box) Tg da fase PHB; (....) Tg do PHB puro; (---) Tg do copolímero SAN puro.....118 Figura 26: Temperaturas de fusão e de cristalização do PHB nas blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C] em função da composição. () Temperatura de fusão (T_F) do PHB medida no 1° aquecimento a 20 °C/min; (∇) T_F do PHB determinada no 2° aquecimento a 20 °C/min; (o) Temperatura de cristalização do PHB medida no resfriamento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ) Temperatura de cristalização do PHB medida no 2° aquecimento a 20 ^oC/min (T_{CA}); (....) Temperaturas de fusão do PHB puro......120 Figura 27: ΔH_F, ΔH_C e X em função da composição da blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C]. () ΔH_F medido no 1° aquecimento a 20° C/min; (Δ) ΔH_F medido no 2° aquecimento a 20 °C/min; (∇) Δ H_C (**0**) Grau de cristalinidade percentual do PHB nas blendas, Figura 28: Curvas de [A] Módulo de armazenamento (E'), [B] módulo de perda (E'') e [C] fator de perda (tan δ) em função da temperatura para as blendas SAN19/PHB......124 Figura 29: Tg das blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C] em função da composição. As Tg foram determinadas nos pontos de máximo das curvas de E'' versus Figura 30: Módulo de armazenamento E' a 150°C de blendas SAN/PHB em função da composição. () Módulos E' medidos por DMA. (...) Módulo E', calculado pela Equação 9; Figura 31: Curvas de módulo E' () e grau de cristalinidade X (**0**) em função da composição de copolímero em blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [A] e SAN39/PHB [C]. O grau de Figura 32: Micrografias de SEM das fraturas criogênicas de blendas S-Hema/PHB. As amostras com 20 % e 50 % (m/m) de S-Hema foram submetidas à extração deste copolímero em THF, a Figura 33: [A] Curvas de módulo de E', E'' e tanδ para blendas S-Hema30/PHB.135

Figura 34: Módulo de armazenamento E' a 140 °C de misturas S-Hema30/PHB [A] e S-Hema40/PHB [B] em função da composição da mistura. () Módulo E' medidos por DMA. (...) Módulo E', calculado pela Equação 9; (---) Módulo E', calculado pela Equação 10.136 Figura 35: Módulo E' (o) e grau de cristalinidade X () em função da composição de copolímero em blendas S-Hema30/PHB [A] e S-Hema40/PHB [B]. O grau de cristalinidade X Figura 36: [A] Curvas de DSC de blendas S-Hema30/PHB obtidas no 1º aquecimento a 10 °C/min; [B] Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2° aquecimento a 10 °C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização...140 Figura 37: Temperaturas de transição vítrea (Tg) de blendas S-Hema30/PHB e de blendas S-Hema40/PHB em função da composição. () Tg da fase S-Hema; (o) Tg da fase PHB; (----) Tg do copolímero S-Hema puro; (.....) Tg do PHB puro. As Tg obtidas por DMA foram determinadas no 1º aquecimento a 2 °C/min; Tg obtidas por DSC foram determinadas no 2° Figura 38: Temperaturas de fusão (T_F) e de cristalização T_C do PHB nas blendas S-Hema/PHB em função da composição. () Temperatura de fusão do PHB determinada no 1º aquecimento a 10 °C/min; (\diamond) Temperatura de fusão do PHB determinada no 2° aquecimento a 10 °C/min; (**o**) Temperatura de cristalização do PHB determinada no resfriamento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ)Temperatura de cristalização a frio do PHB determinada no 2º aquecimento a 10 °C/min (T_{CA}). As linhas horizontais indicam as temperaturas de fusão do PHB puro no 1º aquecimento (___), no 2° aquecimento (---) e a temperatura de cristalização medida no 1° resfriamento (....) Figura 39: $\Delta H_{\rm F}$, $\Delta H_{\rm C}$ e X em função da composição da mistura S-Hema/PHB. () $\Delta H_{\rm F}$ medido no 1° aquecimento a 10 °C/min; (Δ) Δ H_F medido no 2° aquecimento a 10 °C/min; (\diamond) Δ H_C; (\circ) Grau de cristalinidade percentual X do PHB nas blendas, calculado a partir de ΔH_F medido no 2º aquecimento a 10 °C/min. Os valores de entalpia são dados em unidades de J/g de PHB nas

Apêndice

Capítulo III

Figura 40: Núcleo polimérico de dimensões l x a x b, na qual l é a espessura de lamela e a=b; σ_e
é a energia superficial associada à formação da face que contém as dobras de cadeia (face b x
a); σ é a energia superficial associada à formação da face que contém os segmentos de cadeia
(face b x l ou a x l)167
Figura 41: Modelo de crescimento por nucleação secundária [6, 11]169
Figura 42: Recobrimento do substrato nos três diferentes regimes. Cada quadrado representa a
seção transversal da cadeia polimérica171
Figura 43: Regimes de crescimento definidos na teoria de Hoffman e Lauritzen [9]171
Figura 44: Variação da taxa de nucleação primária (I_p) e da taxa de nucleação secundária (I_s)
em função da temperatura de cristalização [12]172
Figura 45: Modelo de isoterma de cristalização de polímeros174
Figura 46: Nucleação e crescimento dos núcleos com o tempo de cristalização175

Figura 47 : Curvas de DSC correspondentes à cristalização isotérmica do PHB puro e do PHB
nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB186
Figura 48: Isotermas de cristalização determinadas pela integração das curvas da Figura 47 e
calculando-se os valores de x(t´) utilizando a equação 12
Figura 49: Taxa de cristalização Vc em função da temperatura de cristalização Tc para o PHB
puro e suas blendas com P(MMA-co-VPh)/PHB. As curvas contínuas foram calculadas pela
Equação 15
Figura 50: [A] Determinação de T_F^0 para o PHB puro e para as blendas segundo o método de
Hoffman-Weeks. (): retas ajustadas sobre os dados de T_F versus Tc. (–): reta T_F =Tc. Suas
equações e coeficientes de correlação são mostrados na legenda. [B] Variação de α versus
$\frac{1}{\text{Tc}\Delta T} \text{ com os valores de U*, C e T_F^0191}$
Figura 51: log{-ln[1-x(t')]} em função de log de t' para o PHB puro e para o PHB nas blendas
P(MMA-co-VPh)/PHB, em diferentes temperaturas de cristalização. As retas representam a
regressão linear ajustada sobre os dados
Figura 52: Variação de lnVc em função de 1/Tc obtidas para Tc <tc<sub>máx [A] e para</tc<sub>
Tc>Tc _{máx} .[B]. As retas representam a regressão linear ajustada aos pontos200
Figura 53: Curvas de DSC correspondents à cristalização isotérmica do PHB puro e do PHB
nas blendas SAN19/PHB. [A] PHB preparado por coprecipitação seguida de moldagem por
compressão entre 120 °C; [B] PHB submetido à moldagem por compressão a 180 °C (PHB _{SAN}).
Figura 54: Isotermas de cristalização do PHB puro e do PHB em blendas SAN19/PHB
determinadas pela integração das curvas de DSC da Figura 53204
Figura 55: Taxa de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas em função da Tc. A
concentração de acrilonitrila no SAN foi mantida constante enquanto que a concentração do
SAN na blenda variou de 0 (PHB) a 60 %205
Figura 56: Variação da taxa de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas em função da
Tc. A composição da blenda foi mantida constante enquanto que a concentração de acrilonitrila
no SAN variou de 19 a 39 mol%207
Figura 57: Log{-ln[1-X(t')]} em função de log t' para o PHB puro e para o PHB nas blendas
SAN19/PHB em diferentes temperaturas de cristalização. As retas representam a regressão
linear ajustada sobre os dados

Figura 58: Variação de lnVc em função de Tc⁻¹ para as blendas SAN19/PHB e SAN28/PHB.

Apêndice

Figura A: Curvas de DSC correspondentes à cristalização isotérmica do PHB puro e do PHB			
nas blendas PHB/SAN	220		
Figura B: Isotermas de cristalização determinadas pela integração das curva	.s da		
Figura A	221		
Figura C: log{-ln[1-x(t')]} em função de log t' para o PHB puro e para o PHB nas b	lendas		
SAN28/PHB e SAN39/PHB em diferentes temperaturas de cristalização. As retas repres	entam		
a regressão linear ajustada sobre os dados	222		
Figura D: Variação de lnVc em função de Tc ⁻¹ para as blendas SAN39/PHB	223		

Índice de Tabelas

Capítulo I

Tabela 1: Exemplos de PHA homopolímeros e copolímeros mais comuns
Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas de PHA e plásticos convencionais10
Tabela 3: Período de biodegradação completa de filmes de poli(hidroxibutirato-co-
hidroxivalerato) (P(HB-co-HV)) em diferentes meios [18]11
Tabela 4: Bactérias capazes de acumular o PHB 14
Tabela 5: Temperatura e tempo de degradação térmica sobre a temperatura de fusão (T_F) e o
grau de cristalinidade (X _C) do PHB, ambos determinados por DSC [69]40
Tabela 6: Estruturas moleculares de alguns polímeros miscíveis com o PHB50
Tabela 7: Valores de parâmetro de interação (χ_{12}) determinados a partir da depressão do ponto
de fusão do PHB (1) em blendas PHB/copolímero51
Tabela 8: Estruturas moleculares de alguns polímeros parcialmente miscíveis com o PHB55
Tabela 9: Estruturas moleculares de alguns polímeros imiscíveis com o PHB.

Capítulo II

Tabela 10: Condições de síntese dos copolímeros S-Hema e rendimento da reação	.77
Tabela 11: Condições reacionais e rendimentos para a síntese do SAN	.78
Tabela 12: Otimização da síntese do copolímero S-Hema 40	.86
Tabela 13: Concentrações de acrilonitrila (AN) nos copolímeros SAN.	.91
Tabela 14: Massas molares e polidispersão dos copolímeros SAN sintetizados	.91
Tabela 15: Massas molares dos copolímeros S-Hema sintetizados.	.92

Capítulo III

Tabela 16: Expoente de Avrami "n" para diferentes mecanismos de nucleação e formato de
cristais [9]176
Tabela 17: Faixas de temperaturas de cristalização utilizadas para cada blenda SAN/PHB184
Tabela 18: Valores de Kg, Vo e coeficiente de correlação R obtidos a partir da Equação 15 e
dos parâmetros ajustáveis U* e C193
Tabela 19: Valores de n, k, t _{50t} , e t _{50%} obtidos para o PHB puro cristalizado em diferentes
temperaturas de cristalização Tc196
Tabela 20: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 80 %
de PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc196
Tabela 21: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 70 %
de PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc196
Tabela 22: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 60 %
de PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc197
Tabela 23: ΔE calculado para o PHB puro e para o PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB a
partir da inclinação das curvas da Figura 13[A] e [B]201
Tabela 24: Valores de n, k, t50t, e t50% obtidos para as blendas SAN/PHB cristalizada em
diferentes temperaturas de cristalização Tc
Tabela 25: Valores de AE calculados para o PHB puro e para as blendas a partir da inclinação
das curvas da Figura 19213

Apêndice

Lista de Abreviaturas

E': módulo de armazenamento

E'': módulo de perda

E'_b: módulo de armazenamento calculado pela associação em série ou em paralelo dos módulos dos componentes puros da blenda.

E'_r : módulo e' calculado o componente semicristalino puro (phb)

E'_d : módulo e' para o copolímero puro

kg é uma constante associada ao processo de nucleação global

P(MMA-co-VPh): poli(metacrilato de metila-co-vinilfenol)

R: contante dos gases (8,31451 j/molk)

S-Hemam: poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) com m mol% de hema

SANx : poli(estireno-co-acrilonitrila) com x mol% de an

tanδ: fator de perda

Tc: temperatura de cristalização isotérmica

 T_{ca} : temperatura de cristalização determinada por dsc no aquecimento

 $T_{cr:}$ temperatura de cristalização determinada por dsc no resfriamento

 T_f : temperatura de fusão determinada por dsc no aquecimento

 T_{f}^{0} : temperatura de fusão no equilíbrio

 T_{∞} : é a temperatura na qual cessa qualquer movimento associado ao fluxo viscoso das macromoléculas e está associada à tg do polímero ou da blenda (t_∞= tg-c₂, onde c₂ é uma constante)

U*: é a energia de ativação para o transporte de macromoléculas da fase líquida para a interface núcleo-fase líquida

Vc: taxa de cristalização global determinada por dsc no modo isotérmico

V₀: fator pré-exponencial

 ΔH_{C} : entalpia de cristalização

 ΔH_F :entalpia de cristalização

 ΔH_{CA}^* : entalpia de fusão determinada por dsc pela integração do pico de cristalização no aquecimento

 ΔH_{CR}^* : entalpia de fusão determinada por dsc pela integração do pico de cristalização no resfriamento

 ΔH_{F}^{*} : entalpia de fusão determinada por dsc pela integração do pico de fusão

 ΔH_{F}^{0} : entalpia de fusão do phb 100% cristalino

 σ_e : energia superficial associada à face cristalina que contém as dobras da cadeia polimérica

 σ : energia superficial associada à face cristalina lateral que contém os segmentos de cadeia estirados.

Prefácio e Objetivos dessa Tese de Doutorado

Os polímeros são uma das mais importantes classes de materiais. Os polímeros sintéticos apresentam uma série de propriedades (resistência ao impacto, transparência e leveza) que tornaram possíveis a substituição de polímeros naturais e outros materiais (metais e madeira) na indústria automotiva [1], eletroeletrônicos, eletrodomésticos e na construção civil [2]. Além disso, os métodos de síntese e processamento desses materiais conferem a eles uma grande variabilidade de propriedades. Isso justifica porque quase 80% do mercado de plásticos atualmente utilizam classes de polímeros conhecidos há mais de 60 anos, como as poliolefinas (PP e PE), os polímeros à base de estireno (PS, SAN e ABS) e os poliésteres (PC, PET e PBT), muito dos quais com propriedades diferenciadas das de seus antecessores e conferidas por novas rotas sintéticas ou condições de processamento [2,3].

Nos últimos 30 anos, o consumo *per capita* de plásticos mundial sofreu um aumento maior que a capacidade do mercado em supri-los. Essa tendência pressiona para o desenvolvimento de novos materiais plásticos ou novas aplicações para os já existentes [3].

Um dos meios para se diversificar as propriedades dos polímeros já existentes é a preparação de blendas poliméricas. As blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros nas quais não há reações entre os componentes, ou as reações ocorrem apenas na interface entre fases (no caso das blendas serem heterogêneas). A combinação de polímeros permite um ajuste mais fino das propriedades do material final, e, em muitos casos, as propriedades da mistura são superiores às propriedades dos componentes puros. Para a indústria, a preparação de blendas permite reduzir o período de desenvolvimento de um novo produto e dispensa a construção de novas unidades de polimerização [2].

1

A aplicação de polímeros ou blendas em embalagens, filmes ou peças depende de propriedades tais como as propriedades mecânicas, óticas, elétricas, térmicas, etc. Por sua vez, estas propriedades dependem da constituição química do material, da microestrutura da molécula polimérica e da morfologia. A morfologia de uma mistura polimérica depende não só das condições de processamento, mas também do *comportamento de fases (miscibilidade)* entre os componentes e da *cinética de separação de fases*, quando a separação ocorre após a mistura.

No caso das blendas nas quais pelo menos um dos componentes é semicristalino, a cristalização sob resfriamento após o processamento no estado fundido determina as propriedades desses materiais. O conhecimento da cinética de cristalização do componente semicristalino permite o controle de parâmetros como a taxa de cristalização e o tamanho dos cristais formados.

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento de fases de blendas contendo o poliéster poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e diferentes copolímeros aleatórios, com ênfase na morfologia e no comportamento de cristalização do PHB nessas blendas.

O PHB é um termoplástico biodegradável com grande potencial na produção de embalagens e objetos moldados por injeção. No entanto, basicamente três fatores dificultam a aplicação prática do PHB. Primeiro, o PHB é um material de custo elevado por ser sintetizado por microorganismos. Segundo, o PHB sofre degradação térmica quando aquecido a temperaturas próximas de sua temperatura de fusão (T_F). Essa degradação térmica restringe a faixa de temperatura na qual ele pode ser processado mecanicamente em injetoras ou extrusoras. Terceiro, os corpos de prova de PHB recém processados passam por um longo processo de envelhecimento físico e cristalização secundária que resultará em corpos quebradiços. Esse processo de envelhecimento deve-se à lenta taxa de cristalização do PHB do estado fundido após o processamento.

A preparação de blendas com PHB pode diminuir seu custo e melhorar suas propriedades físicas. Dependendo do comportamento de fases (blendas homogêneas ou heterogêneas) e da morfologia da blenda, pode-se reduzir a T_F do PHB em relação à T_F do PHB puro, o que torna possível fundi-lo a temperaturas inferiores à temperatura de degradação. Além disso, a mistura do PHB com outros polímeros pode reduzir (ou mesmo inibir) sua cristalização do estado fundido, diminuindo os problemas causados pelo envelhecimento físico e pela cristalização secundária.

Para atingir os objetivos dessa Tese, foram estabelecidas as seguintes metas:

- I. A síntese de copolímeros poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) e copolímeros poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidróxietila) (S-HEMA) com diferentes composições
- II. A preparação de blendas SAN/PHB, S-HEMA/PHB e poli(metacrilato de metila-co-vinilfenol) (P(MMA-co-VPh)/PHB com diferentes composições.
- III. O estudo do comportamento de fases dessas blendas por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA).
- IV. O estudo da morfologia dessas blendas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM).
- V. O estudo da cinética de cristalização do PHB em blendas PHB/SAN e PHB/P(MMA-co-VPh) utilizando DSC.

Essa Tese de Doutorado foi organizada da seguinte forma: o Capítulo I compreende uma introdução sobre o PHB, sua síntese, propriedades físicas e químicas. Esse capítulo tratará também do comportamento de fases de blendas poliméricas com PHB, que foram agrupadas em blendas miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis.

O Capítulo II descreverá os estudos sobre o comportamento de fases e a morfologia das blendas SAN/PHB, S-Hema/PHB e P(MMA-co-VPh)/PHB.

3

O Capítulo III descreverá os estudos de cinética de cristalização do PHB nas blendas SAN/PHB e P(MMA-co-VPh)/PHB.

Referências

[1] Hemais, C.A.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003, 13, 107

[2] Bomtempo, J.V.; "A Competição em Plásticos e Engenharia"

http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1197031710.pdf, acessado em

março de 2008

[3]Brandstatter, F.; Kunstoffe Plast, 2004, 8, 1

Capítulo I: Introdução ao Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

Capítulo I: Introdução ao poli(3-hidroxibutirato) - PHB

1 Os Poli(hidroxialcanoatos) e o PHB

Os poli(hidroxialcanoatos) (PHA) são poliésteres alifáticos e quirais sintetizados principalmente por microorganismos a partir da fermentação de carboidratos, lipídios, alcanos, alcenos e ácidos alcanóicos [1]. Esses microorganismos estocam os PHA no interior de suas células e os utilizam como sua reserva energética [2].

A estrutura molecular genérica dos PHA é mostrada na figura 1.



Figura 1: Estrutura molecular de alguns poli(hidroxialcanoatos) [3] e do PHB.

A identidade dos PHA é dada pelo grupo R ligado ao carbono quiral e pelo número n de grupos metilênicos localizados entre o carbono quiral e a carbonila (em geral, n varia de 1 a 4). O grupo R pode ser H, um grupo alquila com o número de carbonos variando de 1 a 14. Na Tabela 1 estão listados os PHA mais comuns.

n=1; x ou y=0	R = H	Poli(3-hidróxipropionato)	
	$R = CH_3$ -	Poli(3-hidróxibutirato)	
	$R = CH_3CH_2$ - Poli(3-hidróxival)		
	$\mathbf{R} = \mathbf{CH}_3(\mathbf{CH}_2)_2 \text{-}$	Poli(3-hidróxiexanoato)	
	$\mathbf{R} = \mathbf{CH}_3(\mathbf{CH}_2)_4 -$	Poli(3-hidróxioctanoato)	
	$R = CH_3(CH_2)_8$ -	Poli(3-hidróxidodecanoato)	
n=1; x e y \neq 0	$R_1 = CH_3 - R_2 = CH_3CH_2 - CH_3CH_3 - C$	Poli(hidróxibutirato – co – hidróxivalerato)	
	$R_1 = CH_3 - R_2 = CH_3(CH_2)_2$ -	Poli(hidróxibutirato – co – hidróxiexanoato)	
n=2; x ou y =0	R = H	Poli(4-hidróxibutirato)	
	$\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{H}_3 -$	Poli(4-hidróxivalerato)	

Tabela 1: Exemplos de PHA homopolímeros e copolímeros mais comuns.

Segundo a cadeia carbônica principal da unidade monomérica, os PHA podem ser classificados em PHA de cadeia curta (SCL = short chain lenght), PHA de cadeia média (MCL = medium chain lenght) e PHA de cadeia longa (LCL = long chain lenght). Os PHA SCL apresentam até 5 carbonos na unidade repetitiva. Os PHA MCL apresentam de 6 a 14 carbonos na unidade repetitiva. Os PHA LCL apresentam a unidade repetitiva com mais de 14 carbonos. Há ainda poliésteres PHA que podem apresentar simultaneamente unidades monoméricas do tipo SCL e MCL [4].

Os PHA existem na natureza como homopolímeros e copolímeros. Até o ano 2000, cerca de 125 diferentes unidades monoméricas HA (hidroxialcanoato) foram descobertas [5]. Devido a esse grande número de unidades HA que constituem os

PHA, existe uma grande quantidade de poliésteres PHA com as mais diferentes propriedades físico-químicas.

As propriedades de maior interesse identificadas em vários PHA são: 1- as propriedades mecânicas; 2- a biodegradabilidade; 3- a biocompatibilidade.

Quanto às propriedades mecânicas, elas variam bastante entre os PHA, dependendo do tipo do monômero e da composição do copolímero. Os PHA SCL são termoplásticos semicristalinos com propriedades mecânicas semelhantes às de plásticos convencionais, como o polipropileno e o polietileno [6,7]. Por outro lado, os PHA MCL são elastômeros semicristalinos, com baixas temperaturas de fusão, baixos valores de módulo elástico e elevados valores de alongamento na ruptura [7].

Devido às suas propriedades mecânicas, os PHA podem, em princípio, ser extrudados e injetados em equipamentos convencionais para a produção de embalagens plásticas e sacos de lixo, garrafas e outros objetos moldados por injeção e artigos de higiene pessoal [1, 8, 9, 10, 11, 12].

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas de alguns PHA e de alguns termoplásticos convencionais.

Talvez a principal vantagem dos PHA sobre os polímeros sintéticos da indústria petroquímica é a biodegradação. Devido à sua biodegradação em ambientes naturais, os PHA têm potencial para contribuir na redução do acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente [13, 14, 15].

Os polímeros biodegradáveis são materiais, cuja degradação resulta primariamente da ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural, podendo gerar CO₂, CH₄, H₂O, biomassa, componentes celulares e outros produtos [16].

Os PHA podem ser completamente degradados a CO_2 e H_2O em condições aeróbicas ou podem ser degradados a CH_4 , CO_2 e H_2O sob condições anaeróbicas.

9

Polímero	Ponto de Fusão (ºC)	Módulo de Young (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Temperatura de transição vítrea (Tg, ºC)
P(3HB) [10]	179	3,5	40	5	4
P(3HB-co-3HV) [17]					
11 mol% de 3HV 20 mol% de 3HV 28 mol% de 3HV 34 mol% de 3HV	157 114 102 97	3,7 1,9 1,5 1,2	38 26 21 18	5 27 700 970	2 -5 -8 -9
P(3HB-co-4HB)					
[7] 3mol% de 4HB 10 mol% de 4HB 16 mol% de 4HB 64 mol% de 4HB 90 mol% de 4HB	166 159 - 50 50	- - 30 100	28 24 26 17 65	45 242 444 591 1080	
P(4HB) [7]	53	149	104	1000	-
Poli(3- hidroxihexanoato-co- 3-hidroxioctanoato) P(3HHx-co-3HO) [7]	61	-	10	300	-
Poli(3-hidroxibutirato- co-3-hidroxiexanoato)	52	_	20	850	-4
P(3HB-co-3HHx)			20	850	-7
Polipropileno (PE) [7]	170	1,7	38	400	-10
Poli(tereftalato de etileno) (PET) [7]	262	2,2	56	7300	-
Poli(etileno de baixa densidade) (PEBD) [7]	130	0,2	10	620	-30

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas de PHA e plásticos convencionais.
Essa biodegradação é realizada por um grande número de microorganismos (bactérias ou fungos) presentes em diferentes meios (Tabela 3).

Ambiente	Tempo de biodegradação completa (100% de perda de massa; semanas)	
Esgoto anaeróbico	6	
Sedimentos de estuário	40	
Esgoto aeróbico	60	
Solo	75	
Água salgada	350	

Tabela 3: Período de biodegradação completa de filmes de poli(hidroxibutirato-cohidroxivalerato) (P(HB-co-HV)) em diferentes meios [18].

As condições de biodegradação dos PHA dependem das características do PHA e das condições experimentais. Como características do PHA, podem-se citar a massa molar, a microestrutura (homopolímero ou copolímero) [19], grau de cristalinidade e espessura da lamela [20]. Quanto às condições experimentais, a biodegradação dos PHA depende da atividade microbiana do meio, da umidade do meio, do pH, da temperatura e da área superficial do corpo de prova a ser degradado [19].

Finalmente, outra propriedade de vários PHA é a biocompatibilidade. A biocompatibilidade de um material polimérico pode ser definida como a aceitação mútua entre o material polimérico e um meio fisiológico no qual ele é inserido. A biocompatibilidade envolve dois fenômenos: o efeito do meio fisiológico sobre o material, e o efeito do material polimérico sobre o meio fisiológico. O primeiro efeito influencia a degradação do polímero no meio fisiológico. O último efeito refere-se à resposta do meio fisiológico sobre a implantação do material [21].

Devido à sua biocompatibilidade, muitos estudos foram realizados sobre a preparação de implantes de PHA para a aplicação nas áreas de liberação controlada de drogas [21] e engenharia de tecidos [22].

A técnica de engenharia de tecidos consiste na regeneração de órgãos e tecidos vivos através do recrutamento do tecido do próprio paciente, que são dissociados em células e cultivados sobre suportes (*scaffolds*) biológicos ou sintéticos, para então serem novamente inseridos no paciente [16].

Muitos PHA foram testados como implantes em cobaias sem qualquer relato de citotoxicidade, tanto em relação aos polímeros quanto em relação a seus produtos de degradação [22, 23]. Essa baixa citotoxicidade pode ser justificada para implantes de poli(3-hidróxibutirato) e de poli(4-hidróxibutirato), uma vez que os produtos da degradação *in vivo* desses PHA são os ácidos 3- e 4-hidróxibutírico. Esses ácidos são componentes naturais do sangue humano e são facilmente metabolizados [21,24]. Além disso, o fato dos PHA serem sintetizados por microorganismos descarta a presença de resíduos metálicos de catalisadores como impurezas tóxicas nesses materiais.

Após essa introdução sobre as propriedades dos PHA, será tratado especificamente do poli(3-hidroxibutirato) (PHB). O PHB é um dos PHA mais estudados e preferencialmente produzidos pela indústria. Como essa Tese de Doutorado envolve esse poliéster e suas blendas, é necessário detalhar a sua produção, bem como algumas de suas propriedades físicas e químicas

1.1 Síntese e produção do PHB

O PHB pode ser obtido por três vias: a polimerização por abertura de anel da β -butirolactona racêmica ou quiral (via sintética) [25]; a fermentação de fontes renováveis e não renováveis por microorganismos; a produção de PHB por plantas geneticamente modificadas [6, 26].

O meio mais utilizado para a obtenção de PHB para fins industriais ou para pesquisa é a síntese por microorganismos, especialmente bactérias [2, 3]. A biossíntese permite a obtenção do PHB com todas as suas unidades na configuração R (100% isotático), o que não é possível por via sintética [25, 27]. Dependendo da relação entre unidades R/S no PHB obtido por via sintética, o poliéster pode se tornar não biodegradável. Além disso, a biossíntese permite um maior acúmulo de PHB em células de bactérias do que aquele observado em plantas transgênicas [26].

Portanto, os itens a seguir tratarão da síntese e produção industrial do PHB utilizando bactérias. Não será tratado sobre a preparação do PHB por plantas transgênicas ou por via sintética.

1.1.1 Biossíntese

Nesse item serão tratadas em linhas gerais as condições necessárias para a produção do PHB por bactérias e o mecanismo de síntese do PHB por esses microorganismos.

A síntese de PHB pode ser realizada por mais de 70 gêneros de bactérias, entre as quais algumas são citadas na Tabela 4. As bactérias que sintetizam o PHB podem ser divididas em dois grupos segundo a composição do meio de cultura necessária para a síntese do PHB [3, 7].

No primeiro grupo de bactérias (Grupo I, Tabela 4), a condição necessária para a síntese do PHB é garantir que, durante a fase de crescimento exponencial da bactéria, o meio de cultura seja deficiente em um nutriente necessário para o crescimento celular dessas bactérias, mas contenha um excesso de reserva carbônica (glicose, p. ex.).

Grupo I	Grupo II		
Bacillus megaterium [5]	Alcaligenes latus [3]		
Ralstonia eultrophus [3]	Azotobacter vinelandii [3]		
Protomonas extorquens [3]	Escherichia coli [3]		
Protomonas oleovorans [3]			

Tabela 4: Bactérias capazes de acumular o PHB

O nutriente em deficiência pode ser N, Mg, S, P, K ou O. Essa deficiência de nutrientes durante o crescimento das bactérias induz a interrupção de seu crescimento celular e o consumo da reserva carbônica para a produção de PHB [3, 7].

No segundo grupo de bactérias (Grupo II, Tabela 4), a síntese de PHB por esses microorganismos não necessita da deficiência de nutrientes no meio de cultura [6]. Não serão dados maiores detalhes sobre esse grupo, uma vez que os processos industriais de produção de PHB comumente usam o primeiro grupo de bactérias.

O PHB sintetizado por bactérias é acumulado no citoplasma de suas células na forma de grânulos com diâmetros entre 0,2 a 0,5 μm (Figura 2). Segundo a estrutura proposta para esses grânulos, eles apresentam um núcleo hidrofóbico composto pelo PHB, envolvido por uma monocamada fosfolipídica. Associadas a essa monocamada estão as enzimas responsáveis pela síntese (PHA sintase) e pela degradação (PHA despolimerase) do PHB (Figura 2[B]).



Figura 2 : **[A]** Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma célula da bactéria *Azotobacter chroococcum*, mostrando os grânulos de PHB [2]. [B] Estrutura de um grânulo de PHB [28].

O mecanismo da síntese do PHB que será descrito nesse trabalho é aquele proposto para a bactéria *Ralstonia eutrofa* (antigamente conhecida como *Alcaligenes eutrofus*). Esse mecanismo envolve três etapas, como mostra a Figura 3.

A primeira etapa consiste na dimerização da acetil coenzima A em acetoacetil-CoA, catalisada pela enzima β -cetotiolase (PhaA). Na segunda etapa, a enzima PHA-Redutase (PhaB) catalisa a hidrogenação da acetoacetil-CoA, formando o monômero (R)-3-hidróxi-butiril-CoA. A terceira etapa corresponde à etapa de polimerização de (R)-3-hidroxi-butiril-CoA, catalisada pela enzima PHB – polimerase (PhaC), formando o PHB [5,25].

A etapa de iniciação da polimerização de (R)-3-hidróxi-butiril-CoA envolve a ligação de duas moléculas desse monômero a dois grupos tióis. Esses grupos tióis pertencem aos aminoácidos cisteína que constituem o sítio ativo da enzima PHB-polimerase. Segue-se a condensação de dois monômeros, deixando um dos dois grupos tióis livre. A etapa de propagação da polimerização envolve a ligação de

outro monômero ao grupo tiol livre, seguida de outra condensação, levando ao crescimento da cadeia de PHB.



Figura 3: Mecanismo proposto para síntese do PHB na bactéria R. eutrofa [2].

A atividade estereoespecífica da enzima PHA sintase (PhaC) permite que apenas os monômeros de configuração R sejam polimerizados para a formação do PHB. Isso explica porque todas as unidades monoméricas do PHB estão na configuração R, conferindo total isotaticidade a esse poliéster.

1.1.2 Produção industrial

A produção industrial do PHB no Brasil foi desenvolvida por uma *joint venture* entre a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana-de-açúcar do Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e pelo ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP). O projeto de produção do PHB intitulado "Produção de Plásticos Biodegradáveis de Cana-de-Açúcar por rota Biotecnológica" foi submetido por essas instituições à FINEP em 1990.

O método desenvolvido pelo projeto Copersucar-IPT-ICB consiste na produção de PHB através da fermentação de sacarose de cana pela bactéria *R*. *eutropha*, geneticamente modificada para o consumo de sacarose. Linhagens não modificadas de *R. eutropha* são capazes de metabolizar apenas açúcar invertido, e não sacarose [29,30].

O método envolve duas fases que ocorrem em fermentadores tipo *fed-batch*. Na primeira fase, as bactérias são induzidas a crescer em um meio de cultura sem limitação de nutrientes necessários ao crescimento, até atingir a concentração celular desejada de bactérias. Nessa etapa não há acúmulo de PHB pela bactéria.

Na segunda fase, a síntese do PHB é induzida limitando-se os nutrientes necessários para o crescimento celular da bactéria (fósforo, p. ex.), em um meio com excesso da fonte de carbono, no caso o açúcar de cana, que é continuamente alimentado ao fermentador na forma de xarope. Após 45-50 horas, o processo do fermentador *fed-batch* é interrompido. Nesse período final, a massa celular seca é de 125-150 kg/m³, e a porcentagem de PHB acumulado sobre a massa celular seca está entre 65 e 70 %.

Após a interrupção do processo fermentativo e a inativação térmica da massa celular em um trocador de calor, procede-se à etapa de recuperação do PHB da massa celular. A massa celular inativada é diluída na proporção de 1 parte de fermentado para 2 partes de água. Essa suspensão é então tratada com ácido

fosfórico e, em seguida, com hidróxido de cálcio. O material é então floculado com a adição de um polieletrólito aniônico, como poliacrilamida1. Após centrifugação, o material precipitado é encaminhado para um sistema de extração em múltiplos estágios em contra-corrente, com o solvente retificado O solvente utilizado são álcoois de cadeia média [31]. Ao final do processo de recuperação, o PHB é recolhido em uma peneira, seco a baixa pressão e extrudado em *pellets* [31,32].

O projeto Copersucar-IPT-ICB permitiu a integração da produção de PHB no processo de produção de açúcar e álcool de usinas sucroalcooleiras. Essa integração encontrou condições excepcionalmente favoráveis no Brasil devido às características da indústria de açúcar e álcool brasileira, bastante desenvolvida durante o programa PROALCOOL. Algumas características dessa indústria que favorecem a produção de PHB são a disponibilidade de energia térmica e elétrica, obtida a partir de fontes renováveis; a existência de um programa eficiente de tratamento de efluentes na usina de cana; a disponibilidade de açúcar em grandes quantidades, que é utilizado como substrato para o crescimento das bactérias do PHB; finalmente, a disposição de tecnologia para o processo de fermentação.

Nesse caso, a energia necessária aos processos de produção (do PHB) provém da queima do bagaço da cana, os efluentes do processo e a biomassa resultante após a extração do polímero podem ser utilizados como fertilizante na plantação da cana e os solventes utilizados na purificação do polímero são derivados da fermentação alcoólica, naturais e biodegradáveis, portanto sem representar impacto ambiental [29].

De 1995 a 2000, a primeira produção em planta piloto do PHB no Brasil, utilizando o processo Copersucar-IPT-ICB, foi realizada na usina de açúcar e álcool Usina da Pedra. Os objetivos dessa planta piloto foram testar a viabilidade do processo e desenvolvê-lo; capacitar trabalhadores para a produção; suprir

¹ O copolímero com unidades acrilamida e acrilato de sódio é conhecido por "poliacrilamida aniônica"

pesquisadores com uma quantidade de PHB suficientes para testes e para realizar uma avaliação econômica do custo de produção de PHB [30]. A capacidade de produção de PHB pela Usina da Pedra em 1997 foi de 8 a 10 ton de PHB por ano.

Em 2000, a produção comercial de PHB se iniciou com a criação da empresa PHB Industrial, em Serrana, próxima à Usina da Pedra [30]. A produção de PHB pela PHB Industrial é a única produção industrial de PHB a partir de cana-de-açúcar e integrada em usina sucroalcooleira. Essa empresa opera desde 2005 com uma planta de capacidade máxima de 60 toneladas de PHB por ano. O nome comercial dado ao PHB produzido foi Biocycle[®].

1.1.3 Custo de produção

Um dos fatores que impede a substituição de artigos produzidos com polímeros sintéticos da indústria petroquímica por artigos produzidos com PHB é seu elevado custo de produção.

A empresa britânica Zeneca Bioproducts, subsidiária da Imperial Chemical Industries (ICI), foi a pioneira na produção de PHB e de seu copolímero poli(3hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) comercializados sob o nome comercial de BIOPOL[™], ao custo de US\$16,00/kg [1, 3, 33]. Esse preço é muito superior ao preço de materiais como polietileno e polipropileno, que está na faixa de US\$0,25/kg a US\$0,50/kg [34].

Considerando o processo de produção do PHB, a estratégia para diminuir seu custo é maximizar as variáveis de processo, como a *produtividade* (massa de PHB produzido por unidade de volume, por unidade de tempo), *o conteúdo de PHB acumulado* pela bactéria (em % de PHB da massa celular seca), o *rendimento de PHB* (quantidade de PHB produzido por quantidade de substrato fornecido à bactéria) e a quantidade de PHB obtido no processo de *recuperação*.

Os meios mais estudados para se maximizar as variáveis mencionadas são: a seleção de melhores linhagens de bactérias que acumulem grande quantidade de PHB em suas células; a modificação genética das bactérias para que acumulem mais PHB em suas células, ou para que utilizem substratos de baixo custo para a síntese do PHB [35]; o desenvolvimento de processos fermentativos que aproveitem o máximo do potencial dessas bactérias; a utilização de diferentes nutrientes limitantes que são fornecidos à bactéria; o desenvolvimento de processos de recuperação do PHB presente na biomassa que não utilizem solventes orgânicos [36].

Lee e Choi [37] estimaram para uma produção de PHB de 100.000 ton/ano, um custo final de produção de US\$2,60/kg de PHB. O microorganismo considerado na estimativa foi Aucaligenes latus, que propicia elevada concentração de PHB (98,7 g/L), elevado conteúdo de PHB na célula (88,3%) e elevada produtividade (4,84g de PHB/Lh). O processo de recuperação do PHB da massa celular foi considerado estimativa digestão do material celular na a com surfactante/hipoclorito que permite a recuperação de até 95% do PHB produzido.

Outra estratégia para reduzir o custo do PHB é fornecer à bactéria substratos (fontes de carbono) de baixo custo, como os resíduos de usinas de açúcar (melaços de cana ou beterraba), resíduos das fábricas de laticínios (soro de leite), óleos e gorduras [38], ao invés de fornecer substratos puros como glicose e frutose. O custo do substrato fornecido à bactéria contribui significantemente para o custo de produção do PHB. Considerando o processo de produção do PHB por *E. coli* recombinante, o custo do substrato foi estimado em 38% do custo de produção. A escala de produção considerada foi 100.000 ton/ano, a concentração de PHB foi de 157g/L, o conteúdo de PHB na célula foi de 77% e a produtividade foi de 3,2g/Lh [36].

No Brasil, a produção de PHB se beneficiou da presença de substratos de baixo custo fornecidos por sua indústria sucroalcooleira.Um substrato de baixo custo

que foi estudado pela PHB industrial na produção de PHB foi o açúcar invertido, presente no hidrolisado do bagaço de cana [39].

De modo geral, o atrelamento da produção de PHB com a produção em usina sucroalcooleira com todas as suas vantagens (substrato de baixo custo, energia, solventes para extração, etc) permitiu que o custo de produção do PHB pelo PHB industrial seja o menor do mundo. Enquanto na Europa, o PHB é produzido a US\$10-20,00/kg, no Brasil esses custos estão entre US\$2,5-5,00/kg (dados de 2004) [29]. No entanto, esse preço ainda é muito superior aos preços dos polímeros sintéticos da indústria petroquímica, o que desestimula a ampla comercialização do PHB.

1.2 Propriedades físicas do PHB

O PHB no estado sólido é um material semicristalino, que apresenta uma fase cristalina e uma fase amorfa. A porcentagem mássica de cristais (grau de cristalinidade) presentes em filmes de PHB cristalizados a partir do estado fundido varia entre 60 e 90% [40]. Esse caráter semicristalino do PHB responde por todas as propriedades físicas e mecânicas desse poliéster. Portanto, nesse item serão descritos: a estrutura cristalina do PHB; a morfologia do PHB no estado sólido; as transições de fase induzidas pela troca de calor; o efeito da cristalização sobre suas propriedades mecânicas.

1.2.1 Estrutura cristalina

Os estudos de difração de raios-X em fibras cristalinas de PHB mostraram que as moléculas de PHB apresentam conformação helicoidal (Figura 4).







[B]

Figura 4: [A] Estrutura helicoidal proposta para a molécula de PHB (a barra indica o eixo da cadeia polimérica); [B] Projeções da célula unitária do PHB nos planos \overline{cb} e \overline{ab} [41].

O passo da hélice mede 5,96 Å, e o comprimento da unidade monomérica é de 2,98 Å. Portanto, o passo da hélice é formado por dois monômeros HB (hélice 2_1) [41].

1.2.2 A morfologia do PHB sólido

Nesse item será discutida a morfologia observada em amostras de PHB cristalizadas a partir do estado fundido. Essas amostras apresentam diferentes estruturas que podem ser organizadas na seguinte ordem crescente de suas dimensões: cristais lamelares, fibrilas (*lamellar stacks*) e esferulitos.

Os esferulitos são estruturas esféricas formadas durante o processo de cristalização pelo crescimento radial de fibrilas a partir de um núcleo central Figura 5[D] e Figura 6 [A]). As fibrilas são estruturas formadas pelo empacotamento em paralelo de cristais lamelares (Figura 5[C]).

Por sua vez, os cristais lamelares são cristais em forma de fita formados pelo empacotamento em paralelo de moléculas de PHB, de modo que o eixo da cadeia polimérica (eixo c) é perpendicular às faces da fita (Figura 5[A] e [B]).



Figura 5: [A] lamela de cadeia estendida; **[B]** lamela de cadeia dobrada [42]; **[C]** fibrila formada pelo empacotamento de lamelas [43]; **[D]** esquema de um esferulito, mostrando as fibrilas e os cristais lamelares [44].

Os esferulitos de PHB, quando observados em um microscópio óptico de luz polarizada, mostram-se como estruturas circulares, com um padrão de Cruz de Malta e bandas concêntricas claras e escuras (Figura 6).

Esses esferulitos são caracterizados pelo raio e pelo espaçamento entre as bandas. Ambos os parâmetros dependem da temperatura de cristalização e da massa molar do PHB [40].



Figura 6: [A] Micrografia ótica de esferulitos de PHB com bandas [45]; [B] Ilustração mostrando as mudanças de orientação da célula unitária e da elipsóide de índice de refração da fibrila [46].

Barham e colaboradores [40] estudaram a variação do raio e do espaçamento entre bandas de esferulitos em amostras de PHB (\overline{Mn} =1,3.10⁵ g.mol⁻¹; \overline{Mw} =3,6.10⁵ g.mol⁻¹) fundidas a 200 °C e cristalizadas em temperaturas variando entre 50 °C e 95 °C. Os autores observaram que o espaçamento entre bandas é aproximadamente constante (≈9nm) a temperaturas de cristalização variando entre 50 e 80 °C. Para valores de Tc maiores que 80 °C, o espaçamento entre bandas aumenta intensamente com a temperatura de cristalização. De modo semelhante, o raio dos esferulitos varia pouco quando a Tc varia de 50 a 60 °C. Para temperaturas maiores ou iguais a 65 ° C, o raio aumenta continuamente com a Tc.

A cristalização do PHB em temperaturas entre 70 °C e 95 °C produz esferulitos de raio variando entre 0,5 mm e 1,0 mm. A formação desses esferulitos de elevadas dimensões é justificada pela baixa taxa de nucleação do PHB [47], principalmente em elevadas temperaturas de cristalização. Devido à baixa taxa de nucleação, poucos núcleos se formam durante a cristalização do PHB, a partir dos quais serão formados grandes esferulitos.

Os esferulitos são formados pelo crescimento radial das fibrilas durante a cristalização do PHB a partir do estado fundido. Nessas fibrilas, a célula unitária do PHB se dispõe de modo que o eixo a se orienta paralelamente ao raio do esferulito. As bandas concêntricas claras e escuras surgem pela rotação dos eixos c e b ao redor do eixo a da célula unitária [48].

Os cristais lamelares que se empacotam para formar as fibrilas do esferulito (Figura 5[C]) são caracterizados pela espessura da lamela (l_C), que varia com a massa molar do PHB, com a temperatura de cristalização [40, 41,42] e com a taxa de resfriamento a partir do estado fundido. A espessura de lamela é igual ao comprimento do segmento da cadeia polimérica de PHB cristalizada na lamela (Figura 5 [A] e [B])

Yu e Marchessault [50] estudaram a variação da espessura de lamela de monocristais de PHB em amostras com massas molares variando de 382 g.mol⁻¹ a 1,4.10⁵ g.mol⁻¹. Os cristais foram obtidos por precipitação em soluções diluídas em clorofórmio/etanol, a 60 °C. A espessura de lamela dos cristais foi determinada por espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS). Os resultados mostram que a espessura de lamela aumenta rapidamente até a massa molar de 2.10³ g.mol⁻¹. Para massas molares maiores, a espessura de lamela é aproximadamente constante e próximo a 4,8 nm (48 Å) [49].

As lamelas cristalinas formadas por moléculas de PHB com massas molares menores que 2.10³ g.mol⁻¹ apresentam espessuras de lamela maiores ou próximas do comprimento de cadeia estendida. Isso indica que as moléculas de PHB que constituem as lamelas estão totalmente estendidas (Figura 5[A]). Por outro lado, os cristais lamelares formados por moléculas de PHB com massas molares maiores ou iguais a 2.10³ g.mol⁻¹ apresentam espessuras menores que o comprimento da cadeia estendida [49, 50]. Portanto, as moléculas de PHB que constituem essas lamelas realizam dobras para se ajustarem nos cristais.

A fase amorfa do PHB localiza-se nos espaços interlamelar e interfibrilar dos esferulitos. Essa fase é constituída pelas dobras de cadeias, por segmentos de cadeia polimérica não cristalizados nas lamelas e por segmentos de cadeias, cujas extremidades estão cristalizadas em lamelas adjacentes (Figura 5[D]).

1.2.3 Fusão e transição vítrea do PHB

A fusão da fase cristalina do PHB é um processo irreversível, caracterizada pela temperatura de fusão (T_F) e pela entalpia de fusão (ΔH_F). Há pelo menos três evidências sobre a irreversibilidade da fusão do PHB. Primeiro, a variação dos parâmetros T_F e ΔH_F com a taxa de aquecimento submetida ao PHB. Segundo, o super-resfriamento $\Delta T=T_F^{0}$ -Tc, que mostra o deslocamento da temperatura de cristalização em relação à temperatura de fusão no equilíbrio (T_F^{0}). Num processo reversível, a temperatura de cristalização seria idêntica à temperatura de fusão no equilíbrio (T_F^{0}). Terceiro, a existência de cristalis lamelares compostos por cadeias poliméricas dobradas. Na condição de equilíbrio, as cadeias poliméricas estariam totalmente estendidas nos cristais lamelares.

A temperatura de fusão do PHB relaciona-se diretamente com a espessura de lamela. A temperatura de fusão de monocristais de PHB diminui linearmente com o inverso da espessura de lamela desses cristais (1/lc). Portanto, quanto maior a espessura de lamela, maior será a T_F associada a essa lamela.

A temperatura de fusão apresenta a mesma dependência com a massa molar mostrada pela temperatura de cristalização. Os estudos sobre a fusão de monocristais lamelares e esferulitos de oligômeros de PHB [42, 50] mostraram que a T_F aumenta rapidamente com a massa molar do PHB até a massa molar 2.10³ g.mol⁻¹. A partir dessa massa molar, a T_F varia em torno de 177-180°C [50].

Sobre a variação da temperatura de fusão em função da temperatura de cristalização do PHB, a T_F aumenta com a temperatura de cristalização devido à

formação de cristais lamelares mais espessos a elevadas temperaturas de cristalização.

A temperatura de fusão no equilíbrio (T_F^0) é definida como a temperatura do processo de fusão de cristais lamelares com espessura infinita. Nessa condição, as cadeias poliméricas estão totalmente estendidas nos cristais, e a temperaturas de cristalização e fusão são idênticas.

Barham e colaboradores [40] obtiveram a temperatura de fusão no equilíbrio do PHB igual a (195±5) °C, aplicando o método de Hoffman-Weeks (item 1.4.2)

Androsh e colaboradores [42] estudaram o efeito da massa molar de oligômeros de PHB sobre a o comportamento de cristalização, sobre a transição vítrea e a morfologia desses oligômeros. A entalpia de fusão do PHB cristalizado do estado fundido (ΔH_F) depende da massa molar e da história térmica do PHB. Amostras de oligômeros do PHB com massas molares iguais a 500, 1,0.10³, 2.10³ e 5.10³ g.mol⁻¹ foram resfriadas do estado fundido a -5°C/min. Após a cristalização dos oligômeros, as amostras foram aquecidas até a fusão à taxa de 20°C/min. Considerando a variação de ΔH_F em função da massa molar dos oligômeros, os autores observaram que o valor de ΔH_F aumenta rapidamente até 100 j.g⁻¹ quando a massa molar do PHB é igual a 2.10³ g.mol⁻¹. Para massas molares maiores, a entalpia de fusão é praticamente independente da massa molar [42]

A entalpia de fusão é comumente medida pela integração do pico correspondente ao processo de fusão, observado por Calorimetria diferncial exploratória (DSC). Barham e colaboradores [40] submeteram amostras de PHB a *recozimento* em 160° até não se observar variação na densidade dessas amostras. O grau de cristalinidade dessas amostras foi determinado através da medida de suas densidades, considerando que a densidade da fase amorfa do PHB é 1,177 g cm⁻³ e a densidade da fase cristalina é de 1,260 g cm⁻³. Os autores também mediram a entalpia de fusão dessas amostras por DSC. Os dados de entalpia de fusão e grau de

cristalinidade permitiram aos autores estimar a entalpia de fusão do PHB 100 % cristalino, cujo valor foi de 146 J/g.

O processo de fusão do PHB previamente cristalizado a partir do estado fundido depende da história térmica do poliéster. Chen e colaboradores [51] submeteram amostras de PHB à cristalização a partir do estado fundido segundo taxas de resfriamento variando de -200°C/min a -2,5 °C/min, utilizando DSC. Após o resfriamento, as amostras foram novamente aquecidas sob a mesma taxa de 10 °C/min para se estudar o comportamento de fusão do PHB.

As curvas de DSC obtidas nas taxas de resfriamento variando de -40°C/min a -2,5 °C/min mostraram picos de fusão com um ombro a temperaturas inferiores. O formato dos picos de fusão foi explicado considerando-o como o resultado de três processos [51, 52]. Primeiro, a fusão dos cristais imperfeitos cristalizados durante o resfriamento. A fusão desses cristais corresponde ao ombro no pico. Segundo, a formação de cristais com espessuras de lamelas maiores e mais estáveis (recristalização). Terceiro, a fusão dos cristais formados na recristalização. Esse processo responde pelo pico localizado a maior temperatura. A curva de aquecimento obtida após o rápido resfriamento do estado fundido (-200 °C/min) mostra um pico exotérmico referente à cristalização a frio do PHB e outro pico a elevadas temperaturas referente à fusão do PHB. Esse pico de fusão é estreito e não apresenta ombro, indicando que nessas condições não houve recristalização.

A transição vítrea em um polímero semicristalino corresponde à mudança do estado vítreo para o estado líquido, que ocorre em sua fase amorfa [53] A temperatura na qual ocorre a transição vítrea é a temperatura de transição vítrea (Tg). Em temperaturas abaixo da Tg, os segmentos de cadeia e grupos pendentes apresentam mobilidade restrita (relaxações secundárias). Em temperaturas acima da Tg, as moléculas poliméricas apresentam mobilidade translacional, além dos graus de liberdade rotacionais e vibracionais [53]. A presença da descontinuidade na curva

de dH/dT versus T durante a transição vítrea permite visualizar essa transição por DSC. A variação de capacidade calorífica a pressão constante (ΔC_P) que ocorre durante a transição vítrea é observada como uma descontinuidade nas curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas por DSC. A temperatura de transição vítrea pode ser medida nessas curvas à meia altura da transição, à meia largura da transição ou no ponto de inflexão da transição.

A Tg de polímeros semicristalinos depende de variáveis experimentais (preparação da amostra, história térmica, taxa de aquecimento ou resfriamento), parâmetros moleculares (taticidade, massa molar, polidispersão, ramificações ou grupos pendentes à cadeia polimérica), grau de cristalinidade, etc [53]. Quanto à Tg do PHB, é necessário falar sobre sua dependência com a massa molar e o grau de cristalinidade do PHB.

Androsch e colaboradores [42] estudaram a variação da Tg em função da massa molar do PHB, utilizando DSC. As medidas de Tg foram realizadas em amostras de PHB previamente submetidas a resfriamento rápido "quenching". Portanto, a análise Tg foi realizada em amostras de PHB amorfas para que a presença de cristais não interferisse no efeito da massa molar sobre a Tg. O comportamento da Tg com a massa molar do PHB é similar ao comportamento de fusão discutido anteriormente. A Tg aumenta intensamente quando a massa molar varia até 2.10^3 g.mol⁻¹, permanecendo aproximadamente constante (Tg \approx 3,5 °C ou 276 K) para massas molares maiores.

A influência da presença de cristais lamelares sobre a transição vítrea do PHB foi estudada por Shafee e colaboradores [54] utilizando análise termo-dielétrica (DETA). Esses autores estudaram a variação da perda dielétrica (ϵ '') em função da temperatura em amostras de PHB ($\overline{Mn} = 3,1.10^4$ g.mol⁻¹) previamente submetidas ao "quenching" (amostras amorfas), ou amostras previamente cristalizadas a partir do estado fundido em temperaturas variando de 30 °C a 150 °C. A Tg é determinada no

ponto de máximo das curvas de ε '' em função da temperatura. Os autores observaram que Tg das amostras cristalizadas a 30 °C são todas maiores que a Tg medida para a amostra de PHB amorfo. Além disso, as larguras do pico correspondente à transição vítrea das amostras cristalizadas são maiores que a largura do pico referente à transição do PHB amorfo.

A primeira observação é explicada considerando que a cristalização causa o confinamento de segmentos de moléculas de PHB nos espaços interlamelar e interfibrilar. Esse confinamento em espaços reduzidos restringe a mobilidade translacional dos segmentos de PHB [54]. Portanto, para que esses segmentos passem pela transição vítrea, é necessário o aquecimento do material.

A segunda observação é explicada considerando que a largura de pico das curvas de ε '' versus T é proporcional ao número de processos ou modos de relaxação dielétrica das moléculas de PHB. Nas amostras cristalizadas, a presença de cristais lamelares cria um maior número de "microambientes" para os segmentos de moléculas de PHB, quando comparado com a amostra amorfa. Portanto, o número de processos de relaxação local nas amostras cristalizadas é maior do que para a amostra amorfa.

1.2.4 Envelhecimento do PHB

O envelhecimento de corpos de prova de PHB recém processados consiste em lentas mudanças nas propriedades físicas das fases amorfa e cristalina do PHB, que levam ao enrijecimento e fragilização desses corpos. Nesse item, será tratada a natureza desse processo de envelhecimento, suas conseqüências sobre as propriedades físicas do PHB e a reversão dos efeitos do envelhecimento por recozimento dos corpos de provas.

Vários trabalhos tratam o envelhecimento de corpos de prova de PHB, dos quais podem-se citar os trabalhos de De Konning, Lemstra e colaboradores [55, 56,

57], Biddlestone e colaboradores [58], Hobbs [59], Hurrel e Cameron [60,61], Bergman e Owen [62], e Heo [63]. A partir desses trabalhos é possível chegar a algumas conclusões, que serão detalhadas a seguir.

O envelhecimento de corpos de PHB recém processados é causado por dois fenômenos: o envelhecimento físico (*physical ageing*) [55, 60, 61] e a cristalização secundária do PHB [55, 58, 62, 63].

O envelhecimento físico em polímeros é um processo de relaxação molecular que levam as propriedades de uma fase <u>vítrea</u>, tais como entalpia, volume livre e constante dielétrica, para valores próximos ao esperado para uma condição de equilíbrio [64]. Essa relaxação ocorre devido à mobilidade das cadeias poliméricas da fase vítrea não ser nula a temperaturas abaixo da Tg. Nessas condições, a mobilidade residual da fase vítrea permite lentas mudanças de conformações das cadeias poliméricas, que causam a relaxação da fase vítrea, reduzindo o volume livre (relaxação do volume livre). Menor volume livre indica menor mobilidade molecular, que leva ao enrijecimento do material.

O envelhecimento físico ocorre no PHB devido à sua transição vítrea estenderse por uma larga faixa de temperatura, que inclui a temperatura ambiente (vide item 1.2.3). Assim, à temperatura ambiente, uma fração da fase amorfa do PHB ainda estará vítrea (T<Tg) e passível de sofrer os processos de relaxação que levam ao envelhecimento físico.

A cristalização secundária do PHB é definida como a lenta etapa de cristalização que sucede a etapa de crescimento e colisão (*"impingement"*) dos esferulitos (cristalização primária). Bilddlestone [58], Heo [63] e seus colaboradores propuseram que a cristalização secundária do PHB envolve a formação de cristais imperfeitos, de baixa densidade eletrônica, no espaço interlamelar dos esferulitos. Essa proposta baseia-se em duas evidências. Primeiro, as análises de DSC de corpos de prova de PHB cristalizados a partir do estado fundido e envelhecidos por 60 dias

a 23 °C mostraram dois picos de fusão: um pico de baixa intensidade a 77 °C atribuído à fusão dos cristais imperfeitos formados na cristalização secundária do PHB [58]; um pico de maior intensidade a 177 °C atribuído à fusão dos esferulitos. Segundo, as análises de SAXS resolvido no tempo realizadas em amostras de PHB durante a cristalização secundária mostraram que a espessura da fase amorfa (l_a) diminui com o tempo, enquanto que a espessura de lamela permanece constante [63]. Essa diminuição de l_a foi atribuída à formação de cristais na região interlamelar.

A relaxação do volume livre (envelhecimento físico) e a redução da espessura da fase amorfa devido ao crescimento de cristais no espaço interlamelar (cristalização secundária) restringem a mobilidade das cadeias poliméricas de PHB na fase amorfa. Uma evidência para a redução da mobilidade da fase amorfa foi observada por Bergman e Owen [62], que monitoraram a cristalização a frio do PHB à 20 °C utilizando análise termodielétrica (DETA). Os autores observaram que a resistência à relaxação dielétrica ($\Delta \epsilon$) medida para a fase amorfa do PHB diminui progressivamente com o tempo de cristalização secundária. A resistência à relaxação dielétrica ($\Delta \epsilon$) reflete a população de dipolos (grupos polares da cadeia polimérica) que participam do processo de relaxação dielétrica da fase amorfa. A diminuição de $\Delta \epsilon$ reflete a diminuição do número de dipolos que participam da relaxação dielétrica devido à restrição de mobilidade imposta pela fase cristalina sobre as cadeias da fase amorfa.

A perda da mobilidade das cadeias poliméricas diminui a capacidade da fase amorfa em dissipar energia mecânica por escoamento viscoso (deformação plástica). Essa conclusão é baseada no trabalho de Hobbs [59], que realizou testes de propagação de fratura em corpos de prova de PHB envelhecidos durante diferentes períodos. O autor determinou o valor da taxa crítica de liberação de energia de deformação (G_C) para cada corpo de prova envelhecido. Gc é definida como a energia crítica (dada em Jm⁻¹) necessária para criar uma nova superfície de fratura [65], é uma medida da resistência à fratura do material. Portanto, quanto menor Gc, menor a capacidade do material de dissipar energia mecânica por escoamento viscoso. O valor de Gc medido para os corpos de prova diminui de 11kJ m⁻² para 7kJ m⁻² (valores médios) em 8 dias de envelhecimento. Após esse período, o valor de Gc aumenta ligeiramente e estabiliza em 8 kJ m⁻² após 22 dias.

Com respeito aos efeitos do envelhecimento do PHB sobre suas propriedades físicas, serão descritos apenas os efeitos de envelhecimento sobre o grau de cristalização, a resistência ao impacto (método Izod), o módulo elástico, a tenacidade e o alongamento na ruptura de corpos de prova de PHB.

De Koning e Lemstra [56] estudaram a variação do grau de cristalinidade e das propriedades mecânicas de corpos de PHB em função do tempo de envelhecimento. Todas essas propriedades foram determinadas em corpos de prova PHB previamente extrudados na presença de um nucleante (nitreto de boro) e injetados em um molde a 60 °C para garantir a conclusão rápida da cristalização primária. Os autores observaram que o grau de cristalinidade das amostras envelhecidas a 25 °C durante 200 horas (≈ 8 dias) aumentou de 56 % para 63 %. Após 1 mês de envelhecimento, a mesma amostra apresentou um grau de cristalinidade de 65 %.

O envelhecimento do PHB causa o aumento do módulo elástico, indicando o aumento da rigidez. Por outro lado, a resistência ao impacto diminui com o envelhecimento, indicando a fragilização dos corpos de prova. O módulo e a resistência ao impacto dos corpos atingem um valor constante após 100 dias de envelhecimento. Em contrapartida, os corpos de prova recém processados apresentam comportamento dúctil, com alongamento na ruptura de 45 %. No entanto, durante o tempo de envelhecimento, o alongamento diminui gradativamente até atingir valores menores que 10% após duas semanas ou mais de envelhecimento.

As propriedades mecânicas de corpos de prova de PHB envelhecidos podem ser restauradas com um tratamento térmico (recozimento). De Koning e Lemstra [56] mostraram que o aquecimento dos corpos de prova de PHB envelhecidos (150 dias) a 110 °C durante 10 horas faz com que o alongamento na ruptura dos corpos de prova aumente de 5 % para 42 %. Em seguida, os corpos foram envelhecidos por mais 150 dias e novos testes sobre esses corpos de prova mostraram que o alongamento na ruptura estabilizou-se em 28 %. Portanto, o recozimento restaurou e preveniu em grande extensão os efeitos do envelhecimento do PHB.

Posteriormente, De Koning e colaboradores [57] concluíram que a reversão dos efeitos de envelhecimento do PHB pelo recozimento é causada por uma mudança da morfologia lamelar dos corpos de prova tratados. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de corpos de prova envelhecidos por mais de 10 dias mostraram que sua morfologia corresponde a uma dispersão lamelar que apresentam uma elevada área interfacial de contato com a fase amorfa. Por outro lado, as imagens de TEM de amostras tratadas por recozimento mostraram que as fibrilas apresentam lamelas mais espessas. Esses resultados, juntamente com as análises por DSC permitiram concluir que o recozimento provoca a fusão dos cristais imperfeitos formados durante o envelhecimento. Esses cristais fundidos recristalizam sobre os cristais mais perfeitos, aumentando sua espessura e reduzindo a área interfacial de contato com a fase amorfa, diminuindo a rigidez do PHB.

1.3 Propriedades químicas: Degradação térmica

A degradação térmica do PHB ocorre com o aquecimento desse poliéster a temperaturas próximas a seu ponto de fusão (170-200 °C). Nessas condições ocorre a quebra das ligações ésteres entre as unidades repetitivas e a rápida redução de sua

massa molar média. Nesse item serão comentados o mecanismo de degradação térmica do PHB e o efeito dessa degradação térmica sobre as propriedades físicas. O conhecimento desse processo é necessário nesse trabalho de doutorado, pois todas as blendas foram aquecidas à fusão do PHB durante as análises por DSC.

1.3.1 Mecanismo de degradação térmica do PHB

Grassie, Murray e Holmes [66, 67, 68] separaram os produtos da degradação térmica do PHB utilizando as técnicas de análise térmica por volatilização (TVA) sob ar, atmosfera inerte (nitrogênio) ou sob vácuo. A identificação dos compostos foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância nuclear magnética (RMN), espectroscopia de massas e cromatografia em fase gasosa (CG).

Além disso, os autores aqueceram sob vácuo as amostras de PHB em temperaturas entre 170 °C e 200 °C em um equipamento de TVA e estudaram a variação da massa molar média do PHB em função do tempo de degradação. As massas molares foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). As curvas de massa molar (\overline{Mn}) em função do tempo de aquecimento obtidas em diferentes temperaturas mostram que, em uma primeira etapa, a massa molar do PHB diminui com o tempo de aquecimento, para em seguida sofrer um aumento brusco. Após esse aumento no valor de \overline{Mn} , os valores de massa molar voltam a diminuir continuamente com o tempo de aquecimento [66]

Os produtos formados na degradação térmica do PHB dependem da temperatura de degradação, do tempo de degradação e da massa molar original do PHB. A degradação do PHB em temperaturas entre 170-200 °C produz principalmente oligômeros. A degradação do PHB em temperaturas entre 250-300 °C têm como produtos majoritários o ácido trans-1-butenóico (ácido crotônico) e dímeros do PHB. Além disso, são formados em menores quantidades o ácido cis-1-

butenóico (ácido isocrotônico) e oligômeros de baixa massa molar (tetrâmeros e trímeros).

Os oligômeros obtidos da degradação térmica do PHB são formados pela quebra aleatória das ligações C-O na cadeia polimérica, segundo o mecanismo de eliminação cis (Figura 7A). A cisão da cadeia polimérica do PHB produz dois tipos de oligômeros. O primeiro tipo são oligômeros, cujos grupos terminais são um grupo hidroxila e um grupo carboxílico. O segundo tipo compreende oligômeros, que apresentam como grupos terminais um grupo vinílico e um grupo carboxílico.

Com o avanço do tempo de degradação térmica, a quantidade de oligômeros com grupos hidroxilas terminais diminui devido às reações de condensação entre esses grupos e os grupos carboxílicos dos oligômeros formados (Figura 7B). Essas reações de condensação são responsáveis pelo aumento da massa molar do PHB observado nos períodos iniciais do processo de degradação [68]. Elas prosseguem até o consumo total dos grupos hidroxilas dos oligômeros.

Cadeia polimérica do PHB



Figura 7: [A] Mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica do PHB por eliminação cis; [B] Reação de condensação entre oligômeros formados [66].

Os produtos "monoméricos" produzidos preferencialmente em temperaturas de degradação entre 250-300 °C (ácido crotônico e ácido isocrotônico) são formados pela cisão dos grupos terminais dos oligômeros de PHB, segundo o mecanismo de eliminação cis (Figura 8). O produto majoritário da cisão dos grupos terminais é o ácido crotônico.



Figura 8: Formação dos ácidos crotônico e isocrotônico a partir da cisão dos monômeros terminais dos oligômeros de PHB [66].

1.3.2 Efeitos da degradação térmica sobre as propriedades físicas do PHB

O efeito da degradação térmica sobre várias propriedades físicas do PHB é explicado considerando-se que a degradação térmica causa a redução de massa molar do PHB e que suas propriedades físicas variam com a massa molar.

Erceg, Kovačić e Klarić estudaram a variação da temperatura de fusão (T_F) e do grau de cristalinidade (Xc) do PHB em função da temperatura e do tempo de degradação térmica [69]. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

A Tabela 5 mostra que a T_F do PHB degradado durante 10 min diminui consideravelmente quando a temperatura de degradação é maior ou igual a 220 °C. A variação de X_C com a temperatura ou o tempo de degradação não é regular. No entanto, pode-se dizer que o aquecimento da amostra a 220 °C durante 10 min causa a diminuição do grau de cristalinidade em relação à amostra aquecida a 180 °C, por 10 min.

Degradação Isotérmica por 10 min ¹		Degradação a 190°C por diferentes			
			tempos ²		
Temperatura de	$T_F(^{\circ}C)$	$X_{C}(\%)$	Tempo de	$T_F(^{\circ}C)$	$X_{C}(\%)$
degradação			degradação		
térmica (°C)			térmica (min) ²		
180	165,8	67,7	0	169,3	66,0
190	164,2	65,2	5	166,9	65,9
200	163,0	65,5	10	164,2	65,2
210	152,7	66,2	20	164,9	66,8
220	140,2	61,1	40	159,0	64,0

Tabela 5: Temperatura e tempo de degradação térmica sobre a temperatura de fusão (T_F) e o grau de cristalinidade (X_C) do PHB, ambos determinados por DSC [69].

¹Tratamento térmico das amostras no DSC: aquecimento a 40°C/min até a temperatura de degradação; isoterma de 10 min; resfriamento a 40 °C/min até 50 °C; aquecimento a 10°C/min até a fusão da amostra. Os resultados de $T_F e X_C$ foram medidos no 2° aquecimento; ² Aquecimento a 40 °C/min até 190 °C; isoterma de 0-40 min; as demais etapas são idênticas ao tratamento anterior.

A diminuição da T_F do PHB com a temperatura e o tempo de degradação é explicada considerando que a redução da massa molar na degradação pode causar a redução da espessura de lamela do PHB. Por sua vez, a redução da espessura de lamela causa a redução da T_F do PHB [69].

O efeito da degradação térmica sobre a viscosidade do PHB fundido foi estudada por Al-Hadi e colaboradores [70]. Esses autores aqueceram o PHB até a fusão a 185 °C em um reômetro oscilatório, cuja placa girava a uma freqüência de 50 s⁻¹ sobre o polímero fundido, sendo observado que a viscosidade do PHB fundido diminui drasticamente quando o tempo de residência do poliéster no reômetro é maior que 90 segundos.

A diminuição da viscosidade e da tensão de cisalhamento do PHB fundido é resultado da diminuição da massa molar média do PHB e a consequente redução das dimensões de sua cadeia polimérica. Esses estudos sobre o comportamento de escoamento do PHB fundido em condições de degradação térmica levam à conclusão que o tempo de residência do PHB no estado fundido é uma variável

importante no controle do escoamento desse poliéster em equipamentos de extrusão ou moldagem por injeção.

O efeito da degradação térmica sobre as propriedades mecânicas do PHB foi estudado por Hoffmann e colaboradores [71]. Esses autores submeteram filmes de PHB a diferentes condições de temperatura (180 °C e 190 °C), durante diferentes períodos (de 5 s a 600 s). Após cada período de aquecimento, o filme era resfriado à temperatura ambiente e submetidos a *recozimento* a 75 °C por 32 horas. Após *recozimento*, a massa molar do PHB foi determinada por GPC e as propriedades mecânicas através de ensaios de tração.

O aquecimento prolongado do PHB a 190 °C prejudica consideravelmente a resistência a tração desse poliéster. Após 10 min de aquecimento a 190 °C, a resistência à tração do filme de PHB é reduzida para 1/3 da resistência à tração do filme no tempo zero. Esta propriedade depende da temperatura de degradação térmica e da massa molar média. O efeito da temperatura de degradação e da massa molar sobre a resistência a tração é explicado considerando que essas variáveis afetam a cinética de cristalização do PHB, que por sua vez afetará a morfologia do PHB. Elevadas temperaturas de degradação (190 °C), assim como baixas massas molares, levam à formação de poucos núcleos durante o processo de cristalização de PHB. A presença de poucos núcleos leva ao crescimento esferulitos de grandes dimensões.

Esferulitos grandes são responsáveis pela rigidez e fragilidade dos filmes de PHB, como pode ser concluído pelo trabalho de Barham e Keller [72]. Esses autores utilizaram o método de cristalização "semeadura" (*self-seeding*) para produzir filmes de PHB cujos esferulitos apresentavam raios inferiores a 20 µm. Os ensaios de tração desses filmes mostraram que eles apresentaram alongamento na ruptura de até 40 % a temperatura ambiente. Por outro lado, os ensaios de tração de filmes de PHB

cujos esferulitos apresentaram dimensões da ordem de milímetros mostraram valores de alongamento na ruptura entre 0,8 e 2 %.

Os efeitos da degradação sobre as propriedades do PHB mostrados nesse item permitem concluir que o processamento desse poliéster em extrusoras ou injetoras deve ocorrer em condições restritas de temperatura (janela de processabilidade reduzida).

1.4 Blendas poliméricas com PHB

Os itens 1.1.3, 1.2.4 e 1.3 mostraram que o PHB apresenta três desvantagens em relação aos polímeros da indústria petroquímica: 1 - o elevado custo de produção; 2 - o material é rígido e frágil por apresentar esferulitos grandes e devido ao processo de envelhecimento; 3 - degradação térmica a temperaturas próximas do ponto de fusão.

Os meios estudados para contornar essas desvantagens podem ser divididos em duas categorias. A primeira envolve a síntese de copolímeros aleatórios P(HBco-HA), nos quais HA é um monômero hidróxialcanoato. A variação da composição desses copolímeros permite obter materiais mais dúcteis e menos frágeis que o PHB. Alguns exemplos desses copolímeros são o poli(3-hidroxibutirato-co-3hidroxivalerato (P(3HB-co-3HV)) e o poli (3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) (P(3HB-co-4HB)).

A segunda categoria envolve a aditivação do PHB com agentes nucleantes [73] e plastificantes [69, 74], ou a mistura com polímeros (blendas poliméricas).

As blendas poliméricas com PHB podem ser preparadas em solução, por mistura mecânica ou por polimerização *in situ*. O comportamento de fases da blenda influencia as estruturas que nelas se formam durante a preparação (morfologia) e as propriedades mecânicas da mistura final. Além disso, dependendo da miscibilidade entre os componentes da blenda, o PHB pode apresentar taxa de cristalização e temperatura de fusão inferiores aos valores observados para o PHB puro [75, 76]. A diminuição da taxa de cristalização do PHB em uma mistura pode diminuir os efeitos da cristalização sobre suas propriedades mecânicas. Por outro lado, a diminuição do ponto de fusão permite que o PHB seja fundido e processado a temperaturas inferiores à temperatura de degradação, diminuindo a extensão de sua degradação térmica. Outro benefício da preparação de blendas com PHB é o baixo custo que a mistura pode ter em relação ao custo do PHB puro.

1.4.1 Miscibilidade de blendas poliméricas

Quanto ao comportamento de fases, as blendas poliméricas podem ser classificadas em blendas *miscíveis, parcialmente miscíveis* ou *imiscíveis*. A blenda miscível é uma mistura homogênea a nível molecular, em uma determinada condição de P, T e composição da blenda. As blendas imiscíveis e parcialmente miscíveis são misturas heterogêneas, que apresentam duas ou mais fases em uma determinada condição de P, T e composição. A diferença entre elas está na composição das fases. Nas blendas imiscíveis, cada uma das fases é constituída por um dos componentes puros. Por outro lado, nas blendas parcialmente miscíveis, cada uma das fases são misturas miscíveis de todos os componentes da blenda.

1.4.2 Métodos para avaliar a miscibilidade em blendas poliméricas

As três categorias de blendas poliméricas podem ser identificadas por análise térmica utilizando-se dois critérios: o critério da transição vítrea e a depressão do ponto de fusão.

Segundo o critério da transição vítrea, as blendas, cuja fase amorfa é uma mistura miscível (homogênea) de todos os seus componentes apresentam uma única transição vítrea a temperaturas intermediárias à Tg dos componentes puros e dependente da composição. Essa variação da Tg com a composição de uma blenda

miscível pode ser expressa por várias equações, como as de Fox [77, Equação 1], Gordon-Taylor [78, Equação 2] e Kwei [79, Equação 3].

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \qquad Tg = \frac{w_1Tg_1 + w_2Tg_2}{w_1 + kw_2} \qquad Tg = \frac{w_1Tg_1 + kw_2Tg_2}{w_1 + kw_2} + qw_1w_2$$

Equação 1 Equação 2 Equação 3

nas quais w_i é a fração mássica do componente i; Tg_i é a Tg do componente i puro; k representa a relação $\frac{\Delta Cp_1}{\Delta Cp_2}$, na qual ΔCp_i é a variação de capacidade calorífica do componente i puro na transição vítrea [80]. A constante q na equação de Kwei (Equação 3) reflete o balanço entre interações de moléculas poliméricas idênticas (auto-associação) e as interações entre moléculas poliméricas diferentes (interações intermoleculares) presentes na blenda. [81,82]. Na prática, k e q tratado como um parâmetro ajustável [82, 83].

As blendas imiscíveis apresentam duas ou mais transições vítreas em temperaturas idênticas às Tg dos componentes puros. Esse comportamento indica que cada uma das fases presentes numa blenda imiscível é constituída por apenas um dos componentes da blenda.

As blendas parcialmente miscíveis apresentam duas ou mais transições vítreas. No entanto, diferente das blendas imiscíveis, a Tg destas fases está deslocadas em relação às Tg dos componentes puros. Esse comportamento indica que cada uma das fases de uma blenda parcialmente miscível é uma mistura miscível de todos os seus componentes.

A miscibilidade de blendas nas quais pelo menos um dos componentes é semicristalino também pode ser identificada se a mistura de um componente miscível com o polímero semicristalino provoca a diminuição de sua temperatura de fusão no equilíbrio (T_F^{o}) [84].

Para explicar a depressão da temperatura de fusão no equilíbrio de um polímero semicristalino na presença de um componente miscível deve-se primeiro definir μ^0 como o potencial químico do polímero puro nas condições de P e T padrões. Quando um polímero semicristalino é aquecido até T_F^o , têm-se uma fase líquida em equilíbrio com a fase cristalina. Além disso, o potencial químico do polímero nas fases líquida (μ_p^1) e cristalina (μ_p^c) e o potencial químico padrão são iguais entre sí ($\mu_p^1 = \mu_p^c = \mu^0$). A adição de um componente miscível na fase líquida provoca a diminuição de μ_p^1 em relação a μ^0 e μ_p^c . ($\mu_p^1 < \mu^0, \mu_p^c$). Devido à diminuição de μ_p^1 , uma nova condição de equilíbrio ($\mu_p^1 = \mu_p^c = \mu^0$) será alcançada apenas se a temperatura de fusão de equilíbrio do componente semicristalino na blenda (T_{FB}^0) for menor que a temperatura de fusão para o polímero puro ($T_{FB}^0 < T_F^o$)

A partir da diferença entre os valores de T_F^{o} para o polímero semicristalino puro e para o mesmo polímero na mistura, é possível calcular o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) utilizando-se a equação derivada por Nishi e Wang [84].

$$-\left[\frac{\Delta H^{O} V_{lu}}{R} \left(\frac{1}{2u} - \frac{1}{T_{F}^{O}}\right) + \frac{1}{T_{F}^{O}} + \frac{1}{m_{2}} + \left(\frac{1}{m_{2}} - \frac{1}{m_{1}}\right) \phi_{1}\right] = \beta = \gamma_{1} \phi^{2}$$

Equação 4

na qual os subscritos 1 e 2 referem-se aos polímeros amorfo e semi-cristalino, respectivamente; R é a constante dos gases; V_{iu} é o volume molar das unidades repetitivas do componente i; ϕ_i é a fração volumétrica do componente i; ΔH^0 é a entalpia de fusão do polímero 100 % cristalino por mol de unidade repetitiva; m_i é o grau de polimerização do polímero i; χ_{12} é o parâmetro de interação entre os polímeros; T_{FB}^{0} é a temperatura de fusão no equilíbrio do componente semicristalino

na mistura, e T_F^{o} é a temperatura de fusão no equilíbrio do polímero semicristalino puro.

Em blendas nas quais os componentes apresentam elevados graus de polimerização ($m_1 e m_2$), a equação de Nishi-Wang pode ser reescrita como:

$$-\left\lfloor\frac{\Delta \boldsymbol{H}^{\boldsymbol{o}}\boldsymbol{V}_{1}}{\boldsymbol{R}\boldsymbol{V}_{2}}\left(\frac{1}{\boldsymbol{T}_{\boldsymbol{F}\boldsymbol{B}}^{\mathrm{O}}}-\frac{1}{\boldsymbol{T}_{\boldsymbol{F}}^{\mathrm{O}}}\right)\right\rfloor=\boldsymbol{\beta}=\boldsymbol{\chi}_{12}\boldsymbol{\phi}_{1}^{2}$$

Equação 5

As temperaturas de fusão no equilíbrio $(T_{FB}^{0} e T_{F}^{0})$ são estimadas segundo o procedimento de Hoffman-Weeks [85], utilizando-se DSC. Segundo esse método, amostras do polímero semicristalino puro ou da blenda semicristalina são resfriadas do estado fundido e cristalizadas em diferentes temperaturas T_{C} . Após o término da cristalização, as amostras são novamente aquecidas à fusão em T_{F} . A relação entre a temperatura de fusão (T_{F}) e a temperatura de cristalização (T_{C}) é dada pela Equação 4.

$$T_F \stackrel{o}{=} T_F^{\mathbf{0}} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{T_C}{\gamma} \stackrel{o}{=} T_F^{\mathbf{0}} (1 - \eta) + \eta T_c$$

Equação 4

Na qual T_F é a temperatura de fusão medida no ponto de mínimo do pico de fusão, considerando que os picos referentes a processos endotérmicos são mostrados como picos negativos em curvas de DSC; γ é um parâmetro morfológico que expressa a relação entre a espessura de lamelas determinada em estágios avançados da cristalização e a espessura de lamelas formada determinada nos estágios iniciais da cristalização [44]. O inverso de γ ($\eta = 1/\lambda$) é chamado de parâmetro de estabilidade
dos cristais. Os cristais são mais estáveis se η tende a zero, e serão mais instáveis se η tende a 1 [84].

A Equação 4 derivada por Hoffman e Weeks indica que a T_F de um polímero semicristalino varia linearmente com a T_C se o parâmetro morfológico 1/ γ (a inclinação da curva) for constante. O ponto de interseção entre as retas definidas por T_F versus T_C experimentais de acordo a Equação 4 com a reta definida por T_F = Tc fornece o valor estimado da T_F^0 do polímero puro ou do polímero na blenda. A reta T_F = Tc representa a condição para que o processo de fusão do polímero semicristalino ocorra em equilíbrio (vide item 1.2.3).

O parâmetro de interação χ_{12} foi inicialmente concebido considerando uma mistura de macromoléculas nas seguintes condições: disposição randômica de macromoléculas apolares ou fracamente polares na mistura; as macromoléculas são totalmente flexíveis; as interações entre as unidades monoméricas (1---1; 2---2 e 1---2) são fracas e limitam-se à unidades vizinhas apenas; as energias das interações $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}$ e ε_{12} não dependem da composição da mistura. Nessas condições, o parâmetro χ_{12} não depende da composição da blenda e o gráfico de β em função de ϕ_1^2 é uma reta que passa pela origem [76], e cuja inclinação fornece o valor de χ_{12} .

$$\chi = \frac{z(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})}{RT}$$

Equação 5

A Equação 4 ou Equação 5 prevê que, se o valor de T_F^0 para o componente semicristalino da blenda for menor que a T_F^0 do componente puro, o valor de χ_{12} será menor que zero e a blenda será miscível no estado fundido.

Valores de χ_{12} <0 indicam que a densidade das interações entre os polímeros 1 e 2 é maior que a densidade de interações entre cadeias dos polímeros puros [86]. As interações entre os polímeros que favorecem a miscibilidade são: as ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, complexo por transferência de carga, etc. [87].

É importante ressaltar que o parâmetro χ_{12} , determinado pela Equação 4 pode sofrer desvios da estimativa real devido à influência de variações morfológicas na fase cristalina do componente semicristalino [97]. Essas variações morfológicas influenciam o valor do parâmetro morfológico 1/ γ (Equação 4) que resultará em estimativas errôneas dos valores de T_F^0 e χ_{12} . Portanto, para que valores de χ_{12} <0 sejam associados a blendas miscíveis, deve-se observar se χ_{12} não está sob efeito de fatores morfológicos.

A origem dessas variações morfológicas é encontrada em pelo menos três fenômenos: primeiro, o aumento da espessura de lamela (*lamellar thickenning*) observado quando um polímero semicristalino é cristalizado em determinada T_C durante um longo período [85]; segundo, o aumento da espessura de lamela devido à recristalização ou à reorganização durante o aquecimento [85]; terceiro, a diminuição da espessura de lamela devido à mistura de um polímero semicristalino com outros polímeros [84].

O parâmetro χ_{12} pode ser influenciado também pela composição caso os componentes da blenda se associem por interações específicas fortes, como ligações de hidrogênio [88]. Para explicar a dependência de χ_{12} com a composição, pode-se considerar inicialmente uma blenda entre dois homopolímeros miscíveis $(1)_n/(2)_n$, nos quais $(1)_n$ apresenta grupos OH em cada uma das unidades repetitivas e $(2)_n$ apresenta grupos carbonila em cada uma das suas unidades repetitivas. As interações entre esses grupos não se limitam a unidades vizinhas apenas. As ligações de hidrogênio entre grupos OH (auto-associação) podem formar dímeros (1--1) ou ainda os multímeros (---(1)_x---). Por outro lado, as ligações de hidrogênio entre grupos OH e carbonila (interações intermoleculares) formam espécies do tipo 1---2. A distribuição das espécies 1---2, 1---1 e --(1)_x-- na mistura (1)_n/(2)_n varia com a sua composição [88^[A,B,C], 89]. Essa dependência das interações 1---2 com a composição da blenda é a origem da dependência do parâmetro de interação χ_{12} com a composição. Em blendas nas quais o parâmetro χ_{12} depende da composição é possível observar que a curva β *versus* ϕ^2 desvia-se da linearidade ou não intercepta a origem.

No caso de uma blenda composta de um homopolímero $(1)_n$ de unidades repetitivas 1, e um copolímero $(23)_n$ de unidades repetitivas 2 e 3, o parâmetro χ_{12} pode ser expresso como na Equação 6 [90].

$$\chi_{12} = \phi_2 \chi_{12} + \phi_3 \chi_{13} - \phi_2 \phi_3 \chi_{23}$$

Equação 6

Na qual ϕ_i é a fração volumétrica do monômero i (i=2 ou 3) no copolímero; $\chi_{12} e \chi_{13}$ são os parâmetros de interação binário entre os segmentos de cadeia do homopolímero e do copolímero; χ_{23} é o parâmetro de interação binário entre as unidades repetitivas 2 e 3 do copolímero.

Os parâmetros de interação χ_{12} e χ_{13} podem ser determinados a partir de uma blenda com um homopolímero de unidades A e outro homopolímero de unidades C ou D, respectivamente. Do mesmo modo, o parâmetro χ_{23} pode ser determinado a partir de uma blenda com homopolímeros constituídos de unidades 2 e 3.

Como essa Tese de Doutorado estuda a miscibilidade de blendas de PHB com copolímeros, os itens a seguir discutirão as blendas de PHB miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. A discussão será restrita às blendas de PHB com copolímeros randômicos, que são constituídos por apenas dois monômeros.

1.4.3 Blendas miscíveis com PHB

Nesse item serão discutidos os seguintes tópicos: o efeito da composição do copolímero sobre a miscibilidade de blendas com PHB; as interações entre os componentes com o PHB que favorecem a miscibilidade; as blendas miscíveis que apresentam propriedades mecânicas melhores que o PHB puro.

A Tabela 6 apresenta as estruturas moleculares de alguns copolímeros miscíveis com o PHB.

Tabela 6: Estruturas moleculares de alguns polímeros miscíveis com o PHB.



¹grau de saponificação igual a 80 %; ²blendas PHB/(S)-PLA cujo (S)-PLA apresenta $Mw \ge 2,0.10^4$ g.mol⁻¹ são parcialmente miscíveis ou imiscíveis; ¹

As blendas dos polímeros listados na Tabela 6 com o PHB apresentaram uma única transição vítrea a temperaturas dependentes da composição e depressão do ponto de fusão. Os valores de χ_{12} determinados utilizando o método de depressão do ponto de fusão para essas blendas são mostrados na Tabela 7. Observa-se nessa tabela que todos os valores de χ_{12} são negativos, indicando que essas blendas são miscíveis no estado fundido.

Copolímero	Composição do copolímero	Massa molar do copolímero (g.mol ⁻¹)	X 12	Referência
P(E-co-VAc) (EVA)	86 % (m/m) de VAc	$\overline{Mw} = 6.5.10^5$	-0,071	[94]
P(VAc-co-VA)	9 mol% de VA	-	-0,21	[92]
P(VDC-co-AN)	20 mol% de AN	$\overline{Mw} = 2,5.10^4$	-0,267	[97]
P(S-co-VPh)	20 mol% de VPh 30 mol% de VPh 40 mol% de VPh 50 mol% de VPh 100% de VPh	$\overline{Mw} = 6,1.10^{5}$ $\overline{Mw} = 7,4.10^{5}$ $\overline{Mw} = 4,7.10^{5}$ $\overline{Mw} = 3,6.10^{5}$ $\overline{Mw} = 5,2.10^{3}$	-0,7±0,1 -1,3±0,1 -0,7±0,1 -1,0±0,1 -1,4	[100]

Tabela 7: Valores de parâmetro de interação (χ_{12}) determinados a partir da depressão do ponto de fusão do PHB (1) em blendas PHB/copolímero

Sobre a dependência da miscibilidade com a composição do copolímero, Yoon e colaboradores [94] observaram que blendas com PHB e o copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com 86 % (m/m) de acetato de vinila (VAc) são miscíveis em qualquer proporção. Por outro lado, o copolímero EVA com 70 % de VAc é totalmente imiscível com o PHB. Gonzáles e colaboradores [100] observaram que blendas PHB/P(S-co-VPh) são miscíveis em qualquer proporção somente se a concentração de VPh no copolímero for maior ou igual a 20 mol% (Tabela 7).

Sobre as interações que favorecem a miscibilidade da blenda, pode-se observar que o PHB é miscível com vários polímeros que apresentam grupos OH pendentes na cadeia, como o poli(vinil fenol) (PVPh)[83] e o poli(4,4-diidroxidiphenil ether) (PHDPE) [103].

A Tabela 7 mostra que os menores valores de χ_{12} são para as blendas de PHB e os copolímeros com grupos OH.

Os grupos OH são capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com a carbonila do PHB, o que favorece a miscibilidade da mistura. De modo geral, as análises de FTIR de blendas com PHB indicaram as possíveis interações: interações OH---OH entre os polímeros com grupos OH (auto-associação); interações OH---O=C entre o polímero e o PHB (interação intermolecular). Essas duas interações podem ser representadas como duas reações em equilíbrio (Equação 7).

 $B_{1} + B_{h} \xrightarrow{K_{B}} B_{h+1} \quad (auto-associação)$ $B_{h} + A_{1} \xrightarrow{K_{A}} B_{h}A_{1} \quad (interação intermolecular)$

Equação 7

Onde B₁ e A₁ são os segmentos dos polímeros A ou B que não estão associados; B_h e B_{h+1} são segmentos formados pela associação de unidades h ou h+1 através de ligações de hidrogênio. Supõe-se aqui que o polímero A não é capaz de se auto-associar por ligações de H, como é o caso do PHB. Quanto maior for a relação $\frac{K_A}{K_B}$, maior é a tendência do polímero B de se associar ao polímero A, favorecendo a miscibilidade do sistema.

Iriondo e colaboradores [104] estudaram as ligações de hidrogênio em blendas PHB/PVPh por FTIR, e determinaram um valor de $\frac{K_A}{K_B} \approx 0.6$. Por outro lado, Coleman e Painter estimaram um valor de $\frac{K_A}{K_B} \approx 0.1$ para blendas que envolvem a interação entre um gupo OH alquílico (como o poli(álcool vinílico, PVA) e a carbonila de ésteres [89]. Esses valores indicam que o PVPh tende a estabelecer interações intermoleculares com o PHB, enquanto que a auto-associação é fortemente favorecida em polímeros como o PVA.

Esses resultados explicam porque os polímeros PVPh e PVA apresentam comportamentos de miscibilidade opostos com o PHB: as blendas PHB/PVPh são miscíveis em qualquer proporção, enquanto que blendas PHB/PVA são imiscíveis ou parcialmente miscíveis, dependendo da concentração de PVA nessa blenda [107]. Além disso, os copolímeros P(S-co-VPh) tornam-se totalmente miscíveis com PHB com o aumento da concentração de VPh do copolímero, enquanto que copolímeros poli(acetato de vinila-co-álcool vinílico) (P(VAc-co-VA)) passam de miscíveis para imiscíveis quando a concentração de VA aumenta de 9 para 22 mol% [92].

Sobre as propriedades mecânicas de blendas com PHB, entende-se que as blendas com melhores propriedades mecânicas que o PHB puro apresentam maiores valores de alongamento na ruptura e resistência ao impacto quando submetidas a esses ensaios de tração e resistência ao impacto, respectivamente.

El-Taweel e colaboradores [105] realizaram ensaios de tração em três tipos de materiais: blendas PHB/PHB atático (aPHB, 3.10^4 g.mol⁻¹), o PHB aditivado com plastificante e blendas PHB/PVA aditivadas com plastificante. O plastificante utilizado foi o PHB-diol, obtido da polimerização por abertura de anel da β -butirolactona com butileno glicol, na presença de óxido de dibutil zinco. O objetivo dos autores foi investigar quais dos seguintes fatores melhor contribuem com as propriedades mecânicas das blendas: transição vítrea da blenda, massa molar do PVAc, grau de cristalinidade da blenda e temperatura do ensaio de tração.

Os autores concluíram que o PHB é um material com elevados valores de módulo de Young (1800 MPa) e tensão na ruptura (21 MPa), mas com alongamento na ruptura de apenas 1 %. Em outras palavras, o PHB é um material rígido e frágil, como exposto anteriormente. A massa molar do polímero amorfo (PVAc) e o grau

de cristalinidade da blenda (X) são os fatores que mais contribuem para as propriedades mecânicas das blendas. De modo geral, o aumento da massa molar do PVAc e a diminuição de X para valores menores que 40% provocam o aumento do alongamento na ruptura da blenda. Em blendas PHB/PVAc/plastificante (70 %/15 %/15 %) preparadas com PVAc de massas molares (\overline{Mn}) de 2,3.10⁴ e 2,5.10⁵ g.mol⁻¹, o alongamento na ruptura foi de 8 % e 18 %, respectivamente. Por outro blendas PHB/aPHB (50)%/50 %) lado. nas e PHB/PVAc (2.5.10⁵ g.mol⁻¹)/plastificante (40 %/30 %/30 %), com valores de X iguais 27 % e 33 %, o alongamento na ruptura foi de 150 % e 400 %, respectivamente. A diminuição da Tg das blendas devido ao aumento da concentração de plastificante não contribui para as propriedades mecânicas das blendas. A formulação PHB/plastificante (70 %/30 %) e a blenda PHB/PVAc/plastificante (70 %/10 %/20 %) apresentam valores de Tg iguais a -47 °C e -24 °C, e valores de alongamento na ruptura iguais a 1 % e 2 %, respectivamente. A Tg determinada por DSC para o PHB puro é de 5 °C.

Pode-se concluir nesse item que a mistura do PHB com polímeros miscíveis capazes de reduzir seu grau de cristalinidade pode melhorar as propriedades mecânicas da blenda.

1.4.4 Blendas parcialmente miscíveis com PHB

A Tabela 8 apresenta a estrutura molecular de alguns polímeros parcialmente miscíveis com PHB.

Nesse item a discussão será limitada ao trabalho de Chen e colaboradores [106] sobre a miscibilidade de blendas PHB/poli(vinil butiral-co-álcool vinílico) (PVB). Esse trabalho mostra como dois polímeros a princípio imiscíveis (1-2 e 1-3), podem apresentar certo grau de mistura (miscibilidade parcial) variando-se a composição do copolímero amorfo (2-3).

Tabela 8: Estruturas moleculares de alguns polímeros parcialmente miscíveis com o

 PHB.



Chen e colaboradores [106] sintetizaram copolímeros P(VB-co-VA) com concentração de unidades álcool vinílico (VA) variando de 16,5 % a 55 % (m/m). Com cada um dos copolímeros foram preparadas blendas com 50 % de PHB através de mistura mecânica. Essas blendas foram caracterizadas por DSC e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os autores concluíram que os polímeros PHB e PVB, a princípio imiscíveis, tornam-se parcialmente miscíveis quando a concentração de VA no copolímero é intermediária a 16 % e 55 % em massa. Essa conclusão foi obtida considerando-se os seguintes resultados: as blendas apresentam duas transições a temperaturas que tendem a se aproximar quando a concentração de VA no copolímero varia entre 25 % e 36 %(m/m); segundo, a temperatura de fusão do PHB na blenda diminui com o aumento da concentração de VA no copolímero de 16,5 % a 33 %(m/m); terceiro, o grau de cristalinidade do PHB na blenda apresenta um valor mínimo na faixa de composição do copolímero compreendida entre 25 % e 36 % (m/m).

Os parâmetros de interação binário da Equação 6 foram obtidos pelos autores: $\chi_{\text{HB-VB}} = +0,0058; \chi_{\text{HB-VA}} = +0,039; \chi_{\text{VA-VB}} = +0,07.$ Provavelmente a copolimerização de unidades VB com unidades VA causa a "diluição" das unidades VA, o que diminui a tendência dessas unidades de autoassociarem por ligações de hidrogênio [110]. Isso favorece as interações PHBcopolímero.

Finalmente, o exame da Tabela 7 e Tabela 8 sugere a seguinte conclusão sobre a miscibilidade do PHB com copolímeros: se pelo menos um dos monômeros do copolímero forma um homopolímero miscível com o PHB, então é possível determinar uma composição ou uma faixa de composições para esse copolímero nas quais ele seja pelo menos parcialmente miscível com o PHB.

1.4.5 Blendas imiscíveis com PHB

A Tabela 9 apresenta algumas estruturas moleculares de polímeros imiscíveis com o PHB.

De acordo com o descrito no item 1.4.2, blendas imiscíveis apresentam transições vítreas a temperaturas idênticas às Tg dos componentes puros e independente da composição da blenda. No entanto, há casos nos quais efeitos morfológicos afetam a Tg de blendas imiscíveis, causando sua variação com a composição. Tal dependência da Tg com a composição não pode ser confundida com miscibilidade parcial entre os componentes imiscíveis. Neste contexto, será discutida a influência de efeitos morfológicos sobre as Tg de blendas polietileno/poliestireno (PE/PS) e a possibilidade de se observar esses efeitos em blendas com PHB.





¹ As blendas PHB/PPC com concentrações de PCC \geq 70%m/m são miscíveis; ²As blendas PHB/PSBU com concentrações de PSBU \geq 80%m/m são parcialmente miscíveis.

Thirtha e colaboradores [120] prepararam blendas PE/PS com concentrações de PS variando de 20 % a 90 % em massa em uma extrusora monorosca. O exame das superfícies de fratura de todas essas blendas por SEM mostraram uma morfologia de fases distintas, o que indica que PS e PE são imiscíveis em qualquer

proporção. Entretanto, a Tg da fase PS nas blendas é maior que a Tg do PS puro e aumenta com a concentração de PE na blenda. Por outro lado, a Tg da fase PE aumenta continuamente quando a concentração de PE na blenda na faixa de 0 a 50% em massa. Se houvesse miscibilidade parcial entre os componentes da blenda, o resultado esperado seria a aproximação entre as Tg das fases ricas em PS e em PE.

A variação da Tg da fase PS com a composição da blenda foi explicada pelos autores considerando-se a variação da morfologia da blenda com a sua composição. Nas blendas com baixas concentrações de PS (20 % e 35 % em massa), observou-se por SEM a presença de domínios isolados de PS cercados pela matriz de PE. Após a mistura mecânica dessas blendas, a matriz de PE cristaliza a partir do estado fundido causando uma contração de volume. Essa contração de volume exerce pressão sobre os domínios de PS, o que reduz o volume livre nesses domínios e causa o aumento da Tg da fase PS. Já as blendas com 70 % e 90 % de PS apresentam a fase PE dispersa na matriz de PS. Nessas blendas, as Tg das fases PS e PE variam em paralelo com a composição da blenda. No entanto, essa variação da Tg não é mais explicada pela pressão da fase cristalina sobre a fase PS. Os autores sugeriram que o aumento da Tg da fase PS com a concentração de PE deve-se ao mecanismo de formação de uma camada de PS imobilizada na superfície dos domínios de PE. Essa camada imobilizada de PS teria a Tg maior que a Tg do PS no "*bulk*" da blenda.

He e colaboradores [121] estudaram as propriedades térmicas, morfológicas e de biodegradação de blendas PHB/PBSA (PHB/poli(succinato de butileno-co-adipato de butileno) e PHB/PBSC (PHB/poli(succinato de butileno-co-ɛ-caprolactona). Os autores observaram por microscopia óptica com luz polarizada que a morfologia das blendas PHB/PBSA muda de fase dispersa de PBSA para fase contínua com o aumento da concentração de copolímero nas blendas. Os autores também determinaram as Tg para blendas PHB/PBSA imiscíveis por DSC. As amostras foram rapidamente resfriadas do estado fundido ("quenching") até a

temperatura de -100 °C. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 20°C/min sendo observada a cristalização do PHB entre 58 °C e 61 °C. Esta metodologia permitiu analisar o comportamento de fases das blendas amorfas. Neste caso, foram observadas duas transições vítreas. Com base nesses resultados, os autores classificaram as blendas PHB/PBSA como imiscíveis para qualquer composição. Os autores não fizerem nenhuma associação entre a variação das Tg das fases com efeitos morfológicos. Entretanto, a análise morfológica permite concluir que a diminuição da Tg da fase PBSA com o aumento da concentração de PHB ocorre nas blendas cuja morfologia ou é co-contínua, ou apresenta a fase PBSA como fase dispersa. Isso sugere que algum efeito morfológico está por trás da variação da Tg da fase PBSA em função da concentração de PHB das blendas.

A depressão da Tg da fase dispersa já foi observada em blendas imiscíveis com poli(propileno) isotático (iPP) e o elastômero poli(etileno-co-1-octeno) (EO), nas quais o elastômero era a fase dispersa [122]. A Tg das fases de blendas iPP/EO foi determinada por análise dinâmico-mecânica (DMA). Os corpos de prova das blendas foram resfriados até -100 °C, para em seguida serem aquecidos a uma taxa de 2 °C/min, sob freqüência de 1Hz e amplitude de deformação de 2 %. Os autores observaram que a Tg da fase EO diminui de -48 °C a -57 °C com o aumento da fração volumétrica de IPP de 60 % para 95 %. Para que ocorra a depressão da Tg, é necessária boa adesão interfacial entre as fases. Além disso, é necessário que a fase elastomérica passe por uma contração de volume durante o resfriamento maior que a fase PP. Nessas condições, a matriz de PP limita a contração de volume da fase elastomérica. Em outras palavras, a fase elastomérica a apresentar um maior volume livre do que essa fase teria na mesma condição térmica, na ausência da matriz de PP. Esse aumento do volume livre causa a depressão da Tg da fase elastomérica. A depressão da Tg da fase PBSA nas blendas PHB/PBSA sugere que o mesmo fenômeno ocorre em blendas iPP/EO.

Lima e Felisberti [116] estudaram a miscibilidade, o comportamento de cristalização e a morfologia de blendas PHB (\overline{Mw} =4,5.10⁵ g.mol⁻¹) e poli(epicloridrina) (PEC, \overline{Mw} =9,0.10⁵ g.mol⁻¹; $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ =3) e blendas com PHB e o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (ECO, $\overline{Mw}=9,0.10^5$ g.mol⁻¹; $\overline{Mw}/\overline{Mn}=5$) com 48 mol% de unidades epicloridrina. As blendas foram preparadas pela evaporação das soluções dos polímeros em clorofórmio ("*casting*"). As análises por DMA e DSC mostraram que, em geral, todas as blendas apresentam duas transições vítreas, indicando que os componentes não são miscíveis. Os estudos por DSC do processo de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas mostraram que a mistura do PHB com PEP e ECO retardam a cristalização do PHB, sendo o copolímero ECO o mais eficiente nesse efeito. Além disso, a morfologia de blendas PHB/PEP e PHB/ECO em forma de filmes cristalizados a partir do estado fundido em temperaturas iguais a 60 °C e 70 °C foi estudada por microscopia ótica com luz polarizada (MOLP). Os autores observaram que o PHB nas blendas cristaliza como esferulitos que preenchem todo o campo visual do filme, não sendo possível observar as fases PEC e ECO. Os resultados de cristalização aliados às observações por MOLP sugerem que os polímeros PEC e ECO se localizam na região intraesferulítica.

Carvalho, Quental e Felisberti [123] estudaram a morfologia, a miscibilidade, comportamentos mecânicos e de cristalização das blendas com PHB e o elastômero termoplástico AES (acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-estireno). O AES é constituído por cadeias livres do copolímero EPDM (poli(etileno-co-propileno-co-dieno), por cadeias livres do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) e por um copolímero de enxertia entre o SAN e o EPDM (SAN-g-EPDM). As blendas contendo 90 %, 80 % e 50 % em massa de PHB foram preparadas por mistura mecânica dos componentes no estado fundido em um misturador Haake. Também foram preparadas blendas com 90 %, 80 % e 70 % em massa de PHB em

uma extrusora dupla-rosca. As análises por DMA mostraram que as blendas PHB/AES não são miscíveis e apresentam 4 fases: EPDM, SAN, PHB amorfo e PHB cristalino. Além disso, os testes de resistência ao impacto Izod em corpos de provas das blendas extrudadas mostraram que a resistência ao impacto da blenda com 70% de PHB (30 % AES), de 69±6 J/m, é comparável à resistência ao impacto do poliestireno de alto impacto (HIPS; (69±6) J/m). Portanto, foi possível obter blenda AES/PHB tenacificada com resistência ao impacto 190 % maior que a resistência ao impacto do PHB puro.

Dias, Antunes, Santos e Felisberti [118] estudaram a miscibilidade, a degradação térmica e a biocompatibilidade de blendas de PHB com o polímero biodegradável e biocompatível poli(p-dioxanona) (PPD). As blendas foram obtidas pela secagem das soluções dos polímeros em clorofórmio ("*casting*"). A concentração de PHB nas blendas em forma de filmes variou de 20 % a 80 % em massa. As análises dinâmico-mecânicas mostraram que as blendas PPD/PHB são imiscíveis em toda a faixa de concentração. Os resultados de análise termogravimétrica das blendas mostraram que a estabilidade térmica dos componentes da blenda é maior que a estabilidade dos componentes puros. Os testes de citotoxicidade mostraram que as blendas não apresentam citotoxicidade direta ou indireta à proliferação de células fibroblásticas em suas superfícies, mostrando que essas blendas são biocompatíveis e com possibilidade de aplicação como suporte para o crescimento celular.

2 Blendas PHB/copolímero e a escolha dos copolímeros

Os sistemas estudados nessa Tese de Doutorado foram blendas binárias de PHB com copolímeros. Esse item esclarece as seguintes questões: o porquê do preparo de blendas com PHB; o porquê da escolha de copolímeros para as misturas com PHB; a escolha dos três copolímeros descritos nessa Tese (poli(estireno-coacrilonitrila, poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) e poli(metacrilato de metila-co-vinil fenol).

Sobre a preparação de blendas com PHB, ela pode ser justificada por três motivos. Primeiro, a mistura do PHB com outros polímeros pode produzir blendas com custo inferior ao custo do PHB puro (item 1.1.3). Segundo, os polímeros amorfos e miscíveis com PHB podem retardar, ou mesmo inibir, o processo de cristalização do PHB a partir do estado fundido, a exemplo do observado por Xing e colaboradores [83] para as blendas PHB/poli(vinilfenol) (PVPh). Após o quenching das blendas a partir do estado fundido, os autores observaram que blendas PHB/PVPh com mais de 40 % de PVPh não cristalizam no aquecimento seguinte em experimentos de DSC. Além disso, a adição de um polímero miscível de elevada Tg (PVPh, Tg≈143 °C) ao PHB provoca o aumento da Tg da blenda e a diminuição do intervalo T_F – Tg. Esse intervalo é a faixa de temperatura na qual é permitida a cristalização do PHB (vide Capítulo 2). Além disso, se a adição do polímero provoca o aumento da Tg da blenda para valores maiores que a Tc do PHB puro (Tc= $60 \,^{\circ}$ C), é possível resfriar a blenda do estado fundido até uma temperatura T tal que $T_C < T < T_g$. Nessas condições, o PHB cristalizaria numa matriz vítrea, rígida, o que desfavorece essa cristalização. A redução ou inibição do processo de cristalização do PHB por influência do segundo componente pode reduzir os efeitos do envelhecimento do PHB (item 1.2.4) e reduzir seu grau de cristalinidade (item 1.4.3), o que influencia as propriedades mecânicas da blenda. O terceiro motivo para o preparo de blendas de PHB deve-se ao fato de que polímeros miscíveis ou parcialmente miscíveis podem também diminuir a T_F do PHB (item 1.4.4) para valores inferiores à temperatura de degradação térmica (item 1.3.1), diminuindo os efeitos dessa degradação sobre as propriedades mecânicas do poliéster processado no estado fundido.

A escolha de copolímeros para as blendas com PHB pode ser justificada considerando que sua síntese (copolimerização) permite controlar a composição desses copolímeros. Ajustando-se a composição de monômeros no meio reacional é possível sintetizar copolímeros de mesma identidade, mas de composições diferentes [124]. Dessa forma é possível controlar uma das principais variáveis que responde pela miscibilidade entre polímeros. Como foi visto no item 1.4.3, é possível transformar a blenda poli(estireno-co-vinilfenol) (P(S-co-VPh)/PHB de imiscível para miscível mudando o teor de vinil fenol no copolímero. Além disso, o item 1.4.4 mostra que a miscibilidade parcial entre o PHB e o copolímero poli(vinil butiral-co-álcool vinílico) (PVB) pode ser otimizada ajustando-se a composição do copolímero.

O copolímero P(MMA-co-VPh) (Figura 9) foi escolhido para ser misturado com o PHB considerando que ele apresenta grupos funcionais capazes de estabelecerem ligações de hidrogênio, o que favoreceria a miscibilidade entre os polímeros. Li e Chen [125] mostraram que o grupo OH do copolímero P(MMA-co-VPh) estabelece ligações de hidrogênio com o átomo de oxigênio do PEO, o que torna as blendas P(MMA-co-VPh)/PEO miscíveis.

Quanto ao copolímero S-Hema, não é de conhecimento do autor da Tese, trabalhos que tratem sobre interações específicas em blendas miscíveis com esse copolímero. No entanto, o homopolímero poli(metacrilato de 2-hidróxietila) (PHEMA) é capaz de estabelecer ligações de hidrogênio entre seus grupos OH e os grupos carbonila e nitrogênio presentes nos polímeros poli(vinil metil cetona) (PMVK) [126] e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) [127], respectivamente.





Isso torna esses polímeros miscíveis com o PHEMA. Esses resultados sugerem que o copolímero S-Hema pode interagir com o PHB e favorecer a miscibilidade.

O SAN é um polímero comercial que pode ser encontrado com diferentes composições. Ele é miscível com alguns poliésteres, como poli(ε-caprolactona, PCl, [128]). Entretanto, poucos estudos existem sobre a miscibilidade entre SAN e PHB que possam responder a essa questão. Dave e colaboradores [129,130] estudaram o efeito da miscibilidade entre SAN e um copolímero do PHB, o P(HB-co-HV), sobre a biodegradabilidade de blendas com esses polímeros. Esses autores observaram que blendas com SAN e P(HB-co-HV) (50/50 % em massa) apresentavam no DSC duas

transições vítreas. A transição de menor temperatura, 5 °C, foi idêntica à transição vítrea do P(HB-co-HV) puro, e a transição do SAN (108 °C) mostrou-se deslocada para 50 °C. Devido ao deslocamento da transição vítrea, blendas com SAN e P(HB-co-HV) foram consideradas parcialmente miscíveis. Esses estudos utilizaram um único tipo de SAN (45 % de acrilonitrila), um copolímero do PHB e enfocaram a biodegradação dessas blendas, pouco esclarecendo sobre a miscibilidade entre SAN e PHB. Portanto, são necessários estudos de blendas SAN/PHB com diferentes proporções SAN:PHB, e com copolímeros SAN de diferentes composições para esclarecer a miscibilidade entre PHB e SAN.

A segunda razão para a escolha dos copolímeros SAN, S-Hema e MMA-VPh são seus elevados valores de Tg, todos acima de 100 °C. Como foi explicado nesse item para as blendas PHB/PVPh, os componentes miscíveis com PHB podem elevar a Tg da blenda, o que desfavorece a cristalização do PHB.

3 Referências

- [1] Roy, I.; Keshavarz, T.; Philip, S.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007, 82, 233
- [2] Marchessault, R.H.; Lenz, R.W.; *Biomacromolecules*, 2005, 6, 1.
- [3] Lee, S.Y.; Trends Biotechnol, 1996, 14, 431
- [4] Doi, Y.; Kitamura, S.; Abe, H.; *Macromolecules*, **1995**,28, 4822
- [5] Sudesh, K.; Abe, H; Doi, Y.; Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 1503

[6] Suriyamongkol, P.; Weselake, R.; Narine, S.; Moloney, M.; Shah, S.; *Biotechnol. Adv.* **2007**, 25, 148

- [7] Khanna, S.; Srivastava, A.K.; Process Biochem., 2005, 40, 607
- [8] Asrar, J.; Pierre, J.R.; U.S.Patent 6,620,869, 2003
- [9] Williams, S.F.; Martin, D.P.; Skraly, F.A.; U.S. Patent. 6,620,869, 2003
- [10] Martini, F.; Perazzo, L.; Vietto, P.; U.S. Patent 4,826,493, 1989.
- [11] Isao, N.; U.S. Patent 5,536,564, **1996**

- [12] Isao, N.; US Patent 5,990,271, **1999**
- [13] Franchetti, S.M.M.; Marconato, J.C.; Quím. Nova, 2006, 29, 811
- [14] Hänggi, U.J.; FEMS Microbio. Rev. 1995, 16, 213
- [15] Ren, X.; J. Clean. Product., 2003, 11, 27
- [16] Barbanti, S.H.; Zavaglia, C.A.C.; Duek, E.A.R, Polímeros, 2005, 15, 13.
- [17] Avella, M; Martuscelli, E.; Raimo, M.; J. Mat. Sci.; 2000, 35, 523
- [18] Luzier, W.D.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1992, 89, 839
- [19] Koyama, N.; Doi Y.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 826
- [20] Abe, H.; Doi, Y.; Aoki, H.; Akehata, T.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 1791
- [21] Pouton, C.W.; Akhtar, S.; Adv. Drug. Delivery. Rev., 1996, 18, 133
- [22] Chen, G.Q.; Wu, Q.; Biomaterials, 2005, 26, 6565
- [23] Cheng, S.; Chen, G.Q.; Leski, M.; Zou, B.; Wang, Y.; Wu, Q.; *Biomaterials*, 2006, 3758
- [24] Martin, D.P.; Willians S.F.; *Biochem. Eng. J.* 2003, 16, 97
- [25] Muller, H.M.; Seebach, D.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, 32, 477
- [26] van Beilen, J.B.; Poirier, Y.; Plant Journal, 2008, 54, 684
- [27] Abe, H.; Matsubara, I.; Doi, Y.; Hori, Y.; Yamaguchi, A.; *Macromolecules*, 1994, 27, 6018
- [28] Zinn, M.; Withol, B.; Egli, T.; Advan. Drug. Deliv. Rev., 2001, 53, 5.
- [29] Squio, C.R.; Aragão, G.M.F.; Quím. Nova, 2004, 27, 615
- [30] Velho, L.; Velho, P.; "The development of a sugar based plastic in Brazil. The role of Government Schemes in fostering Public Sector Research-Industry Relations", "2006 Technology Transfer Society Conference", Atlanta, Georgia, 2006.
- *http://www.cherry.gatech.edu/t2s2006/papers/velho-1004-T.pdf*, acessado em março de 2009

[31] Nonato, R.V.; Mantelatto, P.E.; Rossel, C.E.V, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2001,** 57, 1

[32] Afonso, E.D.; *Dossiê Técnico: Desenvolvimento de plásticos biodegradáveis*, Centro de Educação profissional SENAI Nilo Betanin, 2006

http://sbrtv1.ibict.br/upload/dossies/sbrt-

dossie52.pdf?PHPSESSID=64334f285b16b5788c05044baea53549, acessado em março de 2009

[33] Byrom, D.; Trends Biotechnol, 1987, 5, 246

[34]http://www.gate2biotech.com/polyhydroxyalkanoates-the-biodegradable-

plastics/, acessado em março de 2009

[35] Lee, S.Y.; Choi, J.; Wong, H.H.; Int. J. Biol. Macromol. 1999, 25, 31

[36] Lee, S.Y.; Choi, J.; Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999, 51, 13

[37] Lee, S.Y.; Choi, J; Polym. Degrad. Stability, 1998, 59, 387

[38] Solaiman, D.K.Y.; Ashby, R.D.; Foglia, T.A.; Marmer, W.N.; *Appl. Microbiol. Biotechnol*, **2006**, 71, 783

[39]www.revistapesquisa.fapesp.br/extras/imprimir.phb?id=1967&bid=1, acessado em março de 2009

[40] Barham, P.J.; Keller, A.; Otun, E.L.; Holmes, P.A.; J. Mat. Sci; 1984, 19 2781

[41] Cornibert, J.; Marchessault, R.H.; J. Mol. Biol. 1972, 72, 735

[42]Androsch, R.; Radusch, H.J.; Funari, S.S.; Eur. Polym. J., 2007, 43, 4961

[43] Eisele, U.; "Introduction to polymer physics", Springer-Verlag, Berlim, 1990, pág. 83

[44]Hoffman, J.D.; Davis, G.T.; Lauritzen Jr., J.I.; In. "*Treatise in Solid State Chemistry*"; Hannay, N.B. (editor); Plenum Press, 1976, vol. 3

[45] Sarzi, A.C.; "Utilização de PET micronizado como o agente de nucleação para poli(3-hidroxibutirato); Projeto de Iniciação Científica Fapesp 2007/59974-3, Campinas, IQ/Unicamp, 2008; Orientadora: Profa. Maria Isabel Felisberti

[46] Murayama, E; "Optical Properties of Ringed Spherulites"; 2002, www.op.titech.ac.jp/lab/okui/murayam/ringed_en.pdf, acessado em março de 2009
[47] Barham, P.J.; J.Mat. Sci., 1984, 19, 3826

[48] Gazzano, M.; Focarete, M.L.; Riekel, C.; Scandola, M.; *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 604

[49] Marchessault, R.H., Coulombe, S.; Can. J. Chem. 1981, 59, 38

[50]Yu, G., Marchessault, R.H. Polymer, 2000, 41, 1087

[51]Chen C.; Fei, B.; Peng, S.W.; Zhuang, Y.G.; Dong, L.S.; Feng, Z.L.; *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38, 1663

[52]Gunaratne, L.M.W.K.; Shanks, R.A.; Amarasinghe, G.; *Thermochim Acta*, 2004, 423, 127

[53] Utracki, L.A.; "Polymer Alloys and Blends:Thermodynamics and Reology", Hanser Publishers, Nova Iorque, 1989, pág. 93

[54] Shafee, E.E.; Eur. Polym. J., 2001, 37, 1677

[55] de Konning, P.J.M; Lemstra, P.J; Hill, D.J.T.; Carswell, T.G.; O'Donell, J.H.;

Polymer, 1992, 33, 3295

[56] de Konning, P.J.M; Lemstra, P.J; *Polymer*, **1993**, 34, 4089

[57] de Konning, P.J.M.; Scheeren, A.H.C.; Lemstra, P.J.; Peeters, M.; Reynaers,

H.; Polymer, 1994, 35, 21, 4598

[58] Biddlestone, F.; Harris, A.; Hay, J.N.; Hammond, T.; Polym. Int., 1996, 39, 221

[59] Hobbs, J.K.; J. Mat. Sci, 1998, 33, 2509

[60] Hurrel, B.L.; Cameron, R.E.; J. Mat. Sci, 1998, 33, 1709

[61] Hurrel, B.L.; Cameron, R.E.; Polym. Int. 1998, 45, 308

[62] Bergman, A.; Owen, A.; Polym. Int., 2004, 53, 863

[63]Heo K.Y.; Yoon J.W.; Jin, K.S.; Jin, S.W.; Sato, H.; Ozaki, Y.H.; Satkowski,

M.M.;Noda, I.;Ree, M.; J. Phys. Chem B, 2008, 112, 4571

[64] Struik, L.C.E.; "*Physical Aging in amorphous polymers and other materials*", Elsevier, New York, 1978, págs 1-9

[65] Ward, I.M.; Hadley, D.W.; "An introduction to the mechanical properties of solid polymers", John Wiley & Sons, New York, 1993, págs 250-251

[66] Grassie, N.; Murray E.J.; Holmes, P.A.; Polym. Degrad. Stab. 1984, 6, 47

[67]Grassie, N.; Murray E.J.; Holmes, P.A.; Polym. Degrad. Stab., 1984, 6, 95

[68]Grassie, N.; Murray E.J.; Holmes, P.A.; Polym. Degrad. Stab., 1984, 6, 127

[69] Erceg, M.; Kovačić T.; e Klarić, I.; Polym. Degrad. Stab. 2005, 90, 3138

[70]El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Muller, G.; Riemschneider, M.; *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 363

[71]Hoffmann, A; Kreuzberger, S; Hinrichsen, G.; Polym. Bull., 1994, 33, 355

[72]Barham, P.J.; Keller, A.; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1986, 24, 69

[73] Barham, P.J.; J. Mat. Sci.; 1984, 19, 3826

[74] Baltieri, R.C.; Mei, L.H.I.; Bartoli, J.; *Macromol. Symp.*, 2003, 197, 33

[75] Hay, J.N.; Sharma, L.; Polymer, 2000, 41, 5749

[76] Flory, P.J.; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1953, págs 568-576

[77] Fox, T.G.; Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 123

- [78] Gordon, M.; Taylor, J.S.; J. Appl. Chem., 1952, 2, 493
- [79] Kwei, T.K.; Taylor, J.S.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn, 1984, 22, 307
- [80] Araújo, M.A.; Stadler, R.; Cantow, H.J.; *Polymer*, **1988**, 29, 2235

[81]Lin, A.A.; Kwei, K.; Reiser, A.; Macromolecules, 1989, 22, 4112

[82] Kuo, S.W.; Tsai, H.T.; Macromolecules 2009, 42, 4701

[83] Xing, P.X.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z.; Avella, M.; Martuscelli, E.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 2726

- [84] Nishi, T.; Wang, T.T.; *Macromolecules*, **1975**, 8, 909.
- [85] Hoffman, J.D.; Weeks, J.J.; J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 1962, 66, 13.

[86] Rubinstein, M.; Colby, R.H.; "Polymer Physics", Oxford University Press, Oxford, 2003, pág 143.

[87] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T.; "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979, págs 26-31

[88] Coleman, M.M.; Graf, J.F.; Painter, P.C.; "Specific Interactions and the

Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co., Inc, Basel, 1991.

[A] págs. 212-220; [B] pág. 338; [C] págs. 354-360

[89] Coleman, M.M.; Graf, J.F.; Painter, P.C.; Prog. Polym. Sci., 1995, 20, 1,

[90] Roe, R.J.; Rigby, D.; Adv. Polym. Sci., 1987, 82, 103

[91] Greco, P.; Martuscelli, E.; Polymer, 1989, 30, 1475

[92] Xing, P.X; Ai, X.; Dong, L.; Feng, Z.; Macromolecules, 1998, 31, 6898

[93] Huang, H.; Hu, Y.; Zhang, J.; Sato, H.; Zhang, H.; Noda, I.; Ozaki, Y.; *J.Phys. Chem. B.*; **2005**, 109, 19175

- [94] Yoon, J.S.; Oh, S.H.; Kim, M.N.; Polymer, 1998, 39, 2479
- [95] Avella, M.; Martuscelli, E.; Polymer, 1988, 29, 1731
- [96] Chiu, H.J.; Chen, H.L.; Lin, J.S.; Polymer, 2001, 42, 5749
- [97] Lee, J.C.; Nakajima, K.; Ikehara, T.; Nishi, T.; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1997, 35, 2645
- [98] Al-Salah, H. A.; Polym. Bull. 1998, 41, 593
- [99] Koyama, N.; Doi, Y.; Macromolecules, 1996, 29, 5843
- [100] Gonzalez, A.; Iriarte, M.; Iriondo, P.J.; Iruin, J.J.; Polymer, 2004, 45, 4139
- [101] Koyama, N.; Doi, Y.; Can. J. Microbiol.; 1995, 41, 316
- [102] Koyama, N.; Doi, Y.; Polymer, **1997**, 38, 7, 1589
- [103] Li, J.; Fukuoka T.; He, Y.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; Inoue, Y.; *J. Appl. Polym Sci.*, **2005**, 97, 2439
- [104] Iriondo, P..; Iruin, J. J.; Fernandez-Berridi, M. J.; *Macromolecules* 1996, 29, 5605

[105] El Taweel, S.H.; Stoll, B.; Höhne, G.W.H.; Mansour, A.A.; Seliger, H.; *J.Appl. Polym. Sci*; **2004**, 94, 2528

- [106] Chen, W.; David, D.J.; MacKnight, W.J.; Karasz, F.E.; *Polymer*, 42, **2001**, 8407
- [107] Azuma, Y.; Yoshie, N.; Sakurai, M.; Inoue, Y.; Chûjo, R.; *Polymer*, **1992**, 33, 4763
- [108] Zhang, L.; Xiong, C.; Deng, X.; J. Appl. Polym. Sci., 1995, 6, 103
- [109] Zhang, L.; Deng, X.; Zhao, S.; Huang, Z.; J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65, 1849
- [110] He, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y.; Prog. Polym. Sci.; 2004, 29, 1021
- [111] He, Y.; Masuda, T.; Cao, A.; Yoshie, N.; Doi, Y.; Inoue, Y.; *Polym. J.*; 1999, 31, 184
- [112] Yoon, J.S.; Lee, W.S.; Jin, H.J.; Chin, I.J.; Kim, M.K.; Go, J.H.; *Eur. Polym. J.*, **1999**, 35, 781
- [113] Yang, H.; Li, Z.S.; Lu, Z.Y.; Sun, C.C.; Eur. Polym. J. 2005, 41, 2956
- [114] Yang, D.Z.; Hu, P.; J. Appl. Polym. Sci. 2008, 109, 1635
- [115]Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T.; Polymer, 2003, 44 2503
- [116] Lima, J.A.; Felisberti, M.I.; Eur. Polym. J., 2006, 42, 602
- [117] Siciliano, A.; Seves, A.; De Marco, T.; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 8065
- [118] Dias, M.; Antunes, M.C.M.; Santos Jr.; A.R.; Feliberti, M.I.; *J Mater Sci: Mater Med*, **2008**, 19, 3535
- [119] Antunes, M.C.M.; Felisberti, M.I.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2005, 15, 134
- [120] Thirtha, V.; Lehman, R.; Nosker, T.; Polymer, 2006, 47, 5392
- [121] He, Y.; Masuda, T.; Cao, A.; Yoshie, N.; Doi, Y.; Inoue, Y.; *Polym. J*, **1999**, 31, 184

[122] Mäder, D.; Bruch, M.; Maier, R.D.; Stricker, F.; Mülhaupt, R., *Macromolecules*, **1999**, 32, 1252

[123] Carvalho , F. P.; Quental, A. C.; Felisberti, M.I.; *J. Appl. Polym Sci*, **2008**, 110, 880

[124] Coutinho, F. M. B.; Oliveira, C. M. F.; "*Reações de Polimerização em Cadeia: Mecanismo e Cinética*", Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006, págs 63-77.

[125] Lin, C.L.; Chen, W.C.; Kuo, S.W.; Chang, F.C.; Polymer, 2006, 47 3436

[126]Guo, Q.; Huang, J.; Li, X.; Eur. Polym.J., 1996, 32, 321

[127]Cesteros, L.C.; Meaurio, E.; Katime, I.; Macromolecules 1993, 26, 2323

[128] Chiu, S.C.; Smith, T.G.; J. Appl. Polym Sci, 1984, 29, 1781

[129] Dave, P.; Gross, R.A.; Brucato, C.; Wong, S.; McCarthy, S.P.; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1990**, 62, 231.

[130] Dave, P.; Parikh, M.; Reeve, M.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P.; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1990**, 63, 726.

Capítulo II: Comportamento de fases de blendas com PHB e copolímeros aleatórios

Capítulo II: Comportamento de fases de blendas com PHB e copolímeros aleatórios

1 Parte Experimental

1.1 Materiais

Os monômeros metacrilato de 2-hidróxietila (PA, Acros), acrilonitrila (PA, Vetec) e estireno (doado pela Resicril) foram passados através de uma coluna com alumina para a remoção do inibidor de polimerização. Em seguida, esses monômeros foram destilados sob baixa pressão e estocados a -10 °C.

O iniciador de polimerização peróxido de benzoíla (Aldrich) foi seco a baixa pressão em um dessecador contendo P_2O_5 , durante 4 horas.

Os solventes clorofórmio (PA, Nuclear) e dimetilformamida (DMF, PA, Vetec) foram utilizados sem purificação. O solvente tetrahidrofurano (THF, PA, Vetec), utilizado como fase móvel na cromatografia por permeação em gel (GPC), foi refluxado durante 8 horas na presença de hidreto de lítio e alumínio (LiAlH) e destilado sob atmosfera de argônio. O THF foi novamente refluxado na presença de sódio metálico durante 8 horas, destilado sob atmosfera de argônio e estocado para uso.

O PHB utilizado neste trabalho foi doado pela PHB Industrial. Para a sua utilização neste trabalho, o PHB integral foi purificado em duas etapas. Na primeira etapa o PHB integral foi dissolvido em clorofórmio a 60 °C, sob agitação, resultando uma solução 10 % (10g/100mL). Na segunda etapa, a solução de PHB integral foi adicionada lentamente a um volume de etanol comercial 20 vezes maior, sob agitação, causando a coagulação do poliéster. O PHB coagulado foi seco a baixa pressão, a 70 °C, durante 48 horas. O procedimento de purificação do PHB foi

repetido mais uma vez. A massa molar informada pelo fornecedor é $\overline{Mw} = 2,0.10^5$ g.mol⁻¹.

O copolímero P(MMA-co-VPh) (\overline{Mn} =3,9.10³ g.mol⁻¹; \overline{Mw} =5,6.10³ g.mol⁻¹) foi adquirido junto à Aldrich e utilizado como recebido.

Os monômeros metacrilato de 2-hidróxietila, acrilonitrila (PA, Vetec), estireno serão citados ao longo desse relatório pelas siglas HEMA, AN e S, respectivamente.

1.2 Metodologia

1.2.1 Síntese dos copolímeros S-Hema

Nessa seção serão descritas as sínteses dos copolímeros S-Hema por polimerização em solução [1]. Foram sintetizados os copolímeros S-Hema com 34 mol % de Hema (S-Hema30) e o copolímero S-Hema com 42 mol % de Hema (S-Hema40), sendo o procedimento de síntese semelhante para ambos. A preparação desses materiais envolveu quatro etapas: síntese, isolamento, purificação e secagem.

Na primeira etapa, foram adicionadas as quantidades aferidas do peróxido de benzoíla, dos monômeros e dimetilfomamida (DMF, solvente) em um tubo *Schlenk* com torneira *stop-flow*. O conteúdo do *Schlenk* foi desgaseificado três vezes congelando-o em N_2 líquido seguido de vácuo. Em seguida, o *Schlenk*, cujo conteúdo foi mantido a baixa pressão, foi transferido para um banho de óleo de silicona a 60 °C permanecendo imerso até o final da reação.

Na segunda etapa, após o período adequado de polimerização, o *Schlenk* foi resfriado à temperatura ambiente e foi adicionado 1 mL de água para a interrupção da polimerização. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um funil de adição e gotejada sobre um béquer contendo um volume de solução água/etanol 1:1 (não solvente) para a precipitação dos copolímeros. Os copolímeros precipitados foram filtrados e secos em estufa sob baixa pressão, a 70 °C, durante 24 horas.

Na terceira etapa, os copolímeros sintetizados foram purificados preparandose uma solução 5 % do polímero em THF e gotejando-se essa solução em um béquer com hexano sob agitação vigorosa.

A Tabela 10 sumariza as condições de síntese dos copolímeros S-Hema e o rendimento da reação.

Copolímero	%Iniciador	%Hema	%S	Massa	Tempo de	Massa de	Rendimento
	(g/g)	(g/g)	(g/g)	total ^A (g)	reação (h)	copolímero	$(\% g/g^B)$
S-Hema30	0,2	8,2	26,4	141,9	24	15,5	31
S-Hema40	0,5	19,5	16,3	144,3	3,0	3	6

Tabela 10: Condições de síntese dos copolímeros S-Hema e rendimento da reação.

^AConteúdo do reator; ^B razão entre a massa de copolímero e a massa total de monômeros.

1.2.2 Síntese dos copolímeros SAN

Os copolímeros poli(estireno-co-acrilonitrila) com diferentes concentrações de acrilonitrila foram sintetizados por polimerização em massa, segundo o procedimento descrito por Chiu e Smith [2]. Na primeira etapa, foram adicionadas as quantidades aferidas do peróxido de benzoíla, estireno e acrilonitrila em um tubo *Schlenk* com torneira *stop-flow*. A mistura líquida no *Schlenk* foi desgaseificada três vezes congelando-o em N₂ líquido seguido de vácuo. Em seguida, o *Schlenk*, cujo conteúdo foi mantido a baixa pressão, foi transferido para um banho de óleo de silicona a 60 °C permanecendo imerso até o final da reação. Após o período adequado de polimerização, o *Schlenk* foi resfriado à temperatura ambiente e foi adicionado à mistura reacional 1 mL de clorofórmio úmido para a interrupção da polimerização. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um funil de adição e gotejada sobre um béquer contendo um volume de etanol comercial 10 vezes maior que o volume da solução polimérica, sob agitação, para a precipitação

do copolímero produzido. O copolímero recuperado foi separado e seco em estufa sob baixa pressão, a 70 °C, durante 24 horas.

Os copolímeros sintetizados foram purificados preparando-se uma solução 5% (g/mL) do copolímero em clorofórmio e gotejando-se essa solução em etanol, como descrito acima. Essa purificação foi realizada para a eliminação de oligômeros produzidos durante a polimerização [3,4].

A Tabela 11 sumariza as condições de síntese dos copolímeros SAN. Os monômeros estireno e acrilonitrila serão identificados pelas siglas S e AN, respectivamente. O número após a sigla SAN representa a concentração de AN expressa em mol %.

SAN	Iniciador	S	AN	Massa	Tempo de	Massa do	Rendimento
	(% g/g)	(%g/g)	(%g/g)	Total (g) ^A	reação(h)	copolímero (g)	$(\% g/g)^{B}$
SAN19	0,1	96,0	4,0	400,1	2,0	11,6	2,9
SAN28	0,1	91,7	8,3	500,0	2,0	17,5	3,5
SAN39	0,3	75,6	24,0	50	2,5	6,31	2,5

Tabela 11: Condições reacionais e rendimentos para a síntese do SAN.

^AMassa total da mistura reacional; ^BRazão entre a massa de copolímero e a massa total de monômeros

O rendimento da reação foi calculado pela razão entre a massa de copolímero obtido na 1^ª purificação e a massa total de monômeros no início da reação. Os copolímeros obtidos da 2^ª purificação foram caracterizados e utilizados na preparação de blendas com SAN/PHB.

1.2.3 Preparação de blendas S-Hema/PHB, SAN/PHB e P(MMA-co-VPh)/PHB.

Inicialmente as blendas foram preparadas por "*casting*" dissolvendo-se os polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do mesmo. Entretanto, as misturas binárias obtidas por esse método apresentaram separação de fases

macroscópica, principalmente quando o solvente apresenta baixa pressão de vapor, como dimetilformamida (DMF). O longo tempo de evaporação do solvente é responsável pela evolução da morfologia com dimensões submicrométricas até a milímetros. Assim, optou-se pelo método de co-precipitação para o preparo das blendas.

As blendas S-Hema/PHB, SAN/PHB e P(MMA-co-VPh)/PHB foram preparadas dissolvendo-se os componentes em um solvente e adicionando-se a solução resultante em um excesso de não-solvente para a coagulação de ambos os componentes. As blendas S-Hema30/PHB e S-Hema40/PHB foram preparadas utilizando clorofórmio como solvente e hexano como não solvente. As blendas P(MMA-co-VPh)/PHB foram preparadas utilizando dimetilformamida a 80 °C como solvente, e utilizando uma solução aquosa de HCl 10 % (mL/mL) como não solvente. Para as blendas SAN/PHB foi utilizado clorofórmio e etanol como solvente e não solvente, respectivamente.

Após a coagulação, os materiais foram filtrados e secos em estufa a vácuo a 70 °C, durante 24 horas. As concentrações de S-Hema nas blendas S-Hema/PHB foram iguais a 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 95 % em massa. As concentrações de P(MMA-co-VPh) nas blendas P(MMA-co-VPh) /PHB foram iguais a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 % em massa. As concentrações de SAN nas blendas SAN/PHB foram iguais a 20, 40, 60 e 80 % em massa.

Após a secagem das blendas, corpos de prova desses materiais foram preparados por moldagem por compressão. As blendas S-Hema/PHB coaguladas foram colocadas em um molde circular metálico e moldadas por compressão em uma prensa Marconi, produzindo corpos de prova em forma de filmes circulares. As blendas foram comprimidas sob 8,5 a 17 MPa, a 100 °C. As blendas P(MMA-co-VPh)/PHB coaguladas foram moldadas por compressão a temperaturas entre 100-120 °C, sob pressões variando entre 3,4 e 8,5 MPa, para a obtenção dos corpos de

prova. As blendas SAN/PHB foram colocadas no mesmo molde circular citado anteriormente e colocados na prensa previamente aquecida a 180 °C, durante 1 min, sob pressão de 1,3 MPa. As condições de temperatura e pressão utilizadas na preparação das blendas foram determinadas por tentativa e erro de modo a obterem-se blendas uniformes.

As blendas preparadas foram caracterizadas por calorimetria diferencial de diferencial exploratória (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

1.2.4 Caracterização dos materiais

1.2.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os copolímeros S-Hema e SAN sintetizados foram analisados por GPC em um cromatógrafo GPC-Waters 150-CV, com detector diferencial de índice de refração. A coluna utilizada para análise dos copolimeros foi TKS-GEL, com dimensões iguais a 7,5 x 300 mm e tamanho de partícula igual a 10 μ m.

As amostras foram analisadas utilizando THF (HPLC) como fase móvel, a uma vazão de 1 mL/min. A temperatura da coluna e do detector foi mantida a 30°C. A curva de calibração utilizada na determinação das massas molares dos copolímeros S-Hema, SAN e P(MMA-co-VPh) foi preparada a partir de padrões monodispersos de poliestireno.

Através das análises por GPC foram determinados os valores de massa molar numérica média (\overline{Mn}), massa molar ponderal média (\overline{Mw}) e de polidispersão (M_w/M_n) para os polímeros sintetizados.

1.2.4.2 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica utilizada para determinar-se a composição dos copolímeros S-Hema foi RMN de ¹H. A composição dos copolímeros SAN e P(MMA-co-VPh) foi determinada por RMN de ¹³C. Amostras dos copolímeros S-Hema, SAN e P(MMA-co-VPh) foram analisadas por RMN em um espectrômetro de RMN Variant modelo Inova 500, de 500 MHz.

As amostras de copolímeros S-Hema para RMN de ¹H foram preparadas misturando-se 20 mg do copolímero e 0,6 mL de DMSO deuterado em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro interno. As condições de análise foram : delay de 0,2s; pulso de 39,2° ; tempo de aquisição 2,667 s; largura de pulso de 6000 Hz. O número de acumulações variou de 98 a 160.

As amostras de copolímeros SAN para RMN de 13 C foram preparadas misturando-se 300 mg do copolímero e 4 mL de CDCl₃ em um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro interno. As condições de análise foram: delay de 10s; pulso de 45°; tempo de aquisição 1,3 s; largura de pulso de 3165 Hz. O número de acumulações variou entre 1400 e 5000.

As amostras de copolímeros P(MMA-co-VPh) para RMN de ¹³C foram preparadas misturando-se 300 mg do copolímero e 4 mL de acetona deuterada em um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro interno. As condições de análise foram : delay de 1s; pulso de 45°; tempo de aquisição 2,048 s; largura de pulso de 8000 Hz. O número de acumulações foi igual a 1000.

1.2.4.3 Análise Elementar (C, H, N)

A concentração mássica de acrilonitrila (AN) nos copolímeros SAN foi determinada também através da análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N).

As amostras sólidas dos copolímeros foram analisadas em um instrumento CHN Analyzer Series II, modelo 2400, da Perkin Elmer.

1.2.5 Caracterização das blendas

1.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As blendas foram analisadas por DSC em um calorímetro DSC modelo 2910, da TA Instruments, cuja calibração de entalpia e temperatura foi feita com padrão de índio. Todas as análises foram realizadas em fluxo de argônio de 50 mL/min. As curvas de DSC foram todas normalizadas pela massa da amostra.

- Análise das blendas S-Hema/PHB

As amostras de blendas S-Hema/PHB com 6-8 mg foram submetidas ao seguinte programa de análise:

1- aquecimento de 30 °C a 195 °C, a 10 °C/min (1° aquecimento); 2- resfriamento de 195 °C a -50 °C a 20 °C/min; 3- isoterma de 5 min; 4- aquecimento de -50 °C a 200 °C a 10 °C/min (2° aquecimento).

- Análise das blendas SAN/PHB e P(MMA-co-VPh)/PHB

Amostras com 8 a 10 mg das blendas P(MMA-co-VPh) foram submetidas ao seguinte programa:

1- aquecimento de -50 °C a 210 °C, a 20 °C/min (1° aquecimento); 2- resfriamento de 210 °C a -50 °C a 20 °C/min; 3- isoterma de 5 min; 4- aquecimento de -50 °C a 20 °C/min (2° aquecimento).

Para as blendas S-Hema/PHB, P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB a temperatura de fusão (T_F) e a entalpia de fusão (ΔH_F) foram determinadas utilizando as curvas de DSC referentes ao 1° e ao 2° aquecimento. As temperaturas de cristalização no resfriamento (T_{CR}), de cristalização no aquecimento (T_{CA}), as

entalpias de cristalização no resfriamento (ΔH_{CR}) e de cristalização no aquecimento (ΔH_{CA}) foram determinadas a partir das curvas de DSC correspondentes e ao 2° aquecimento. As temperaturas de transição vítrea (Tg) foram determinadas das curvas de DSC correspondentes ao 2° aquecimento.

1.2.5.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As blendas S-Hema/PHB, P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB foram analisadas por DMA em um instrumento DMTA V da Rheometric Scientific.

Os corpos de prova de blendas apresentaram as seguintes dimensões médias: 5 mm de comprimento, 4 mm de largura, 1 mm de espessura.

As amostras foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,1% e freqüência de 1 Hz. As amostras foram aquecidas de -100 °C (temperatura inicial) a 200 °C (temperatura final) a uma taxa de 2 °C/min.

A análise dinâmico-mecânica forneceu o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura. A partir desses dados foram determinadas as Tg para as blendas e dos polímeros puros.

1.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A análise morfológica de blendas S-Hema/PHB, SAN/PHB e P(MMA-co-VPh)/PHB foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6360LV.

Todas as amostras foram congeladas em N_2 líquido e fraturadas em seguida. As amostras cujo copolímero constituía a fase dispersa foram submetidas a extração dessa fase com THF a 70 °C.

Após a extração da fase dispersa, as amostras foram recobertas com ouro para a análise no SEM. A aceleração do feixe de elétrons utilizada no SEM foi de 20 keV.
2 Resultados e Discussão

2.1 Copolímeros

2.1.1 Considerações gerais sobre reatividade e rendimento das reações de copolimerização

O rendimento das reações de síntese dos copolímeros S-Hema e SAN foi baixo porque as reações foram interrompidas a baixas conversões (vide Tabela 10 e Tabela 11, e itens 1.2 e 1.2.2). Esse procedimento foi utilizado porque para altas conversões da reação de copolimerização a composição do copolímero desvia-se da composição desejada. Esse comportamento é explicado considerando que as razões de reatividade dos monômeros S (r_s) e AN (r_{AN}) são diferentes e menores que 1 ($r_s=0,4$; $r_{AN}=0,04$, respectivamente) [5]. O mesmo pode-se afirmar das razões de reatividade para os monômeros S (r_s) e Hema (r_{hema}), cujos valores são iguais a 0,53 e 0,41, respectivamente [1]. As constantes de reatividade para os diferentes monômeros são definidas segundo as equações 1 e 2

$$r_{1} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$
 Equação 1
 $r_{2} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ Equação 2

Nas quais o subscrito 1 refere-se ao monômero estireno e o subscrito 2 referese aos monômeros AN ou HEMA; k são as constantes de velocidade das reações de propagação:

$$mm_{1^{\bullet}} + M_{1} \xrightarrow{k_{11}} mm_{1}m_{1^{\bullet}}$$

$$mm_{2^{\bullet}} + M_{2} \xrightarrow{k_{22}} mm_{2}m_{2^{\bullet}}$$

$$mm_{1^{\bullet}} + M_{2} \xrightarrow{k_{12}} mm_{1}m_{2^{\bullet}}$$

$$mm_{2^{\bullet}} + M_{1} \xrightarrow{k_{21}} mm_{2}m_{1^{\bullet}}$$

nas quais ~~m_i. é a cadeia em crescimento e M_i é o monômero a ser adicionado à cadeia em crescimento. O fato das razões de reatividade para os monômeros serem diferentes resulta em copolímeros S-Hema e SAN cujas frações molares de Hema (F_{Hema}) e AN (F_{AN}) são diferentes da fração molar dos monômeros, f_{Hema} e f_{AN} , no meio reacional. A curva definida por F_i (i = AN ou Hema) versus f_i apresenta um ponto de inflexão (F_i ; f_i) no qual a composição do copolímero e a composição do meio reacional são iguais (ponto azeotrópico). Para valores de r_1 (1=S) e r_2 = (AN ou Hema) menores que 1, a composição do copolímeros desvia-se no sentido de se afastar do ponto azeotrópico com o aumento da conversão de monômeros em copolímeros. Portanto, baixas conversões evitam esses desvios de composição por cadeia mais ampla e em cadeias com distribuição não uniforme de co-monômeros. Estes fatores contribuem para que os copolímeros sejam quimicamente indefinidos.

A mostra que a síntese do copolímero S-Hema30 foi realizada em um período maior (24h) que a síntese do copolímero S-Hema40 (3 h). Esse fato é justificado considerando que a velocidade de copolimerização entre S e Hema aumenta com o aumento da razão entre monômeros Hema/S [6]. Portanto, a reação de síntese do S-Hema30 é a mais lenta e foi necessário um maior período de reação para a produção de uma quantidade de copolímero suficiente para a preparação das blendas.

A Tabela 10 mostra que na síntese do copolímero S-Hema 40 foi utilizado mais que o dobro da quantidade de iniciador do que na síntese de S-Hema 30. Esse

fato é justificado considerando que é necessária uma quantidade maior de iniciador para a produção de S-Hema 40 de massa molar reduzida (Tabela 12) e de mesma ordem de grandeza que a massa molar do copolímero S-Hema30. O tempo de reação afeta também a polidispersão dos copolímeros. Observando-se os valores de polidispersão e tempo de reação, conclui-se que quanto maior o período de reação, maior a polidispersão dos copolímeros S-Hema.

A Tabela 12 apresenta resultados para uma série de reações conduzidas para a otimização das condições de síntese do copolímero S-Hema 40.

Copolímero	% Iniciador (%g/g)	Tempo de reação(h)	<u>Mw</u> (g.mol ⁻¹) .10 ⁻⁴	<u>Mn</u> (g.mol ⁻¹) .10 ⁻⁴	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
S-Hema40(1)	0,2	10	16,3	9,2	1,8
S-Hema40(2)	0,2	3	15,1	9,3	1,6
S-Hema40*	0,5	3	7,0	5,2	1,3

Tabela 12: Otimização da síntese do copolímero S-Hema 40.

*Copolímero utilizado nesse trabalho para a preparação das blendas

Observa-se que são produzidos copolímeros S-Hema40 de elevadas massas molares quando se utiliza apenas 0,2 % (m/m) de iniciador, independente do período da reação.

Portanto, foi necessário aumentar a quantidade de iniciador na síntese do S-Hema40 para se obter um copolímero com massa molar comparável ao S-Hema30. A síntese e caracterização dos copolímeros S-Hema40(1) e S-Hema40(2) não estão descritas nessa tese, pois esses copolímeros de massas molares elevadas não foram utilizados na preparação das blendas.

2.1.2 Caracterização dos copolímeros

2.1.2.1 Copolímero P(MMA-co-VPh)

A Figura 10 apresenta o espectro de RMN de ¹³C do copolímero P(MMA-co-VPh).



Figura 10: RMN de ¹³C do copolímero P(MMA-co-VPh) obtido em acetona deuterada.

O multipleto centrado em aproximadamente 20 ppm corresponde ao carbono do grupo metila (1) do segmento de metacrilato de metila. O multipleto localizado entre 110 e 120 ppm corresponde aos 2 carbonos presentes no anel aromático das unidades estirênicas (10) [7] O teor de vinil fenol no copolímero é calculado a partir da Equação 5,

$$\% \text{VPh} = \frac{\left(\frac{I_{10}}{2}\right)}{\left(\frac{I_{10}}{2}\right) + I_1}$$
Equação 5

na qual I_{10} representa a área do multipleto correspondente aos carbonos do grupo benzênico do estireno (10) e I_1 representa a área do carbono do grupo metila do monômero metacrilato de metila.

A massa molar média numérica (\overline{Mn}) e a massa molar ponderal média (\overline{Mw}) foram determinadas para o copolímero por GPC, e seus valores são iguais a 4,0.10³ g.mol⁻¹ e 5,8.10³ g.mol⁻¹, respectivamente. A polidispersão é igual a 1,5.

2.1.2.2 Copolímeros SAN

A composição dos copolímeros SAN foi determinada por RMN de ¹³C e por análise elementar. A Figura 11[A] apresenta a região do espectro de RMN dos copolímeros SAN na qual se observam o multipleto atribuído aos carbonos do anel aromático do estireno, que é centrado em 127 ppm.

É possível observar também os picos correspondentes ao carbono do grupo nitrila em 122 ppm, e os multipletos entre 140 e 146 ppm que são atribuídos ao carbono quaternário do anel aromático no estireno (Figura 11[B];[8]). Os mesmos deslocamentos químicos são observados nos espectros dos demais copolímeros, com pequenos desvios no deslocamento químico.



[A]



Figura 11: [A] Espectros de RMN de ¹³C dos copolímeros SAN obtidos em CDCl₃. [B] Picos referentes às tríades centradas no estireno (S); [C] Picos referentes às tríades centradas em acrilonitrila (A).

As áreas sob os picos atribuídos ao C quaternário do estireno são proporcionais à concentração de tríades (seqüência de três monômeros) centradas no monômero estireno (S), da cadeia polimérica [9]. Dessa forma, a área do pico em 146 ppm (Figura 11[B]) é proporcional à concentração de tríades SSS, enquanto que a área do pico em 142,6 ppm é proporcional à concentração das tríades SSA e ASS (A = acrilonitrila), que apresentam o mesmo deslocamento químico [9, 10].

Por outro lado, as áreas sob os picos atribuídos ao grupo nitrila são proporcionais à concentração de tríades centrada em acrilonitrila (A). Assim, a área dos picos próximos em 122 ppm (Figura 11 [C]) é proporcional à concentração de tríades SAS no copolímero [9, 10], e o pico em 121 é provavelmente atribuído às tríades AAS e SAA que apresentam o mesmo deslocamento químico. A fração molar de acrilonitrila nos SAN foi determinada pela relação entre as áreas dos picos correspondentes às tríades centradas na unidade acrilonitrila (119-123ppm) e a área dos picos correspondentes às tríades centradas no monômero estireno (139-147 ppm), segundo a Equação 3

AN(mol%) =
$$\frac{\sum I_{AN}}{\sum I_{AN} + \sum I_{S}}$$
 Equação 3

na qual ΣI_{AN} representa a somatória das áreas referentes às tríades referentes à acrilonitrila (AN) e ΣI_S às tríades referentes ao estireno (S) [9].

A Tabela 13 apresenta as concentrações de acrilonitrila nos copolímeros SAN determinadas por RMN de ¹³C e análise elementar (CHN). A Tabela 13 mostra que há boa concordância entre os teores de AN determinados por RMN ¹³C e a análise elementar.

Copolímero	AN (mol%) RMN de ¹³ C	AN (mol%) CHN
SAN19	18	19,4±0,5
SAN28	28	28±1
SAN39	36	38,5±0,5

Tabela 13: Concentrações de acrilonitrila (AN) nos copolímeros SAN.

A Tabela 14 apresenta os valores de massa molar determinados por GPC para os copolímeros SAN.

Tabela 14: Massas molares e polidispersão dos copolímeros SAN sintetizados.

Copolímeros	\overline{Mw}	Mn	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	Tempo de reação
	(g.mol ⁻¹).10 ⁻⁵	(g.mol ⁻¹).10 ⁻⁵		(h)
SAN19	5,1	3,4	1,5	2,0
SAN28	5,1	3,4	1,5	2,0
SAN39	6,2	5,0	1,2	2,5

2.1.2.3 Copolímeros S-Hema

Na Figura 12 encontram-se os espectros de RMN de ¹H para os copolímeros S-Hema30 e S-Hema40.

As áreas dos multipletos centrados em 4,7 ppm e 6,8 ppm correspondentes aos prótons da hidroxila do monômero Hema e aos prótons aromáticos do monômero estireno, respectivamente, foram utilizadas para a determinação da composição dos copolímeros. A composição dos copolímeros é calculada utilizando-se a Equação 4 [11],

Hema(mol%) =
$$\frac{5 \cdot I_{H}}{5 \cdot I_{H} + I_{A}}$$
 Equação 4

na qual I_H representa a área sob o pico referente aos prótons aromáticos do estireno, e I_A representa a área do próton referente à hidroxila do monômero Hema.





A fração molar de Hema nos copolímeros S-Hema30 e S-Hema40 foram 34 mol % e 42 mol %, respectivamente. Os valores de massa molar dos copolímeros S-Hema são apresentados na Tabela 15.

 Tabela 15: Massas molares dos copolímeros S-Hema sintetizados.

Copolímeros	<u> </u>	<u> </u>	\overline{Mw} / \overline{Mn}	Tempo de reação (h)
S-Hema 30	9,0	5,0	2,0	24
S-Hema 40	7,0	5,0	1,4	3,0

2.1.2.4 Poli(hidróxibutirato)

A Figura 13 apresenta o espectro de RMN de ¹H para o PHB utilizado nesse trabalho.



Figura 13: Espectro de RMN de ¹H obtido para o PHB em CDCl₃

O dupleto localizado entre 1 e 1,5 ppm é atribuído aos prótons do grupo metila do PHB. Os multipletos localizados em 5,3 e 2,5 ppm são atribuídos aos prótons dos grupos metino e metileno do PHB, respectivamente [12]. Considerando que o espectro apresenta apenas um tipo de grupo R (o grupo metila), conclui-se que o poliéster em questão é o homopolímero PHB.

A massa molar informada pelo fornecedor é de 2,0.10⁵ g.mol⁻¹ (\overline{Mw}).

2.2 Blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

2.2.1 Estudo morfológico de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB por SEM

A Figura 14 apresenta as micrografias de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB obtidas por SEM.

As micrografias das blendas com 20 e 30 % de copolímero mostram orifícios esféricos e alongados, respectivamente, resultantes da extração do copolímero com THF. Isso mostra que, nessas blendas, o copolímero é a fase dispersa.

A micrografia da blenda com 60 % de PHB mostra regiões alongadas constituídas pela fase de PHB circundados por regiões vazias resultantes da extração do copolímero. As blendas com 40 % e 50 % de PHB apresentam a fase do PHB circundada pala fase do copolímero.

Esses resultados sugerem que as blendas com 40 % a 60 % de P(MMA-co-VPh) apresentam morfologia co-contínua. A micrografia da blenda com 70 % de copolímero mostra a fase PHB como partículas circulares dispersas na matriz constituída pelo copolímero.As micrografias de SEM de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB mostram que elas são imiscíveis para qualquer composição.



30% P(MMA-co-VPh)

30% P(MMA-co-VPh)

Figura 14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das fraturas criogênicas de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. A fase de copolímero nas blendas com 20 % a 40 % em massa de copolímero foi extraída em THF, a 70 °C, durante 10 min.

2.2.2 Comportamento de fases de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

2.2.2.1 Análise da transição vítrea das blendas por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 15 apresenta as curvas de DSC para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

As curvas de DSC correspondentes ao primeiro aquecimento apresentam nitidamente picos de fusão para o PHB e todas as suas blendas. A detecção da transição vítrea do PHB é prejudicada pelo fato da fração amorfa do PHB nestes materiais ser reduzida. O P(MMA-co-VPh) apresenta um evento térmico em torno de 130 °C, similar a um pico, provavelmente associado à sua história térmica, pois esse copolímero é sabidamente amorfo [13].

As curvas de DSC mostradas na Figura 15[B] correspondem à etapa de resfriamento. Observa-se na curva do PHB um pico exotérmico em 63 °C, correspondente à cristalização. Já para as blendas, observa-se um pico exotérmico de baixa intensidade apenas para a blenda com 10 % de P(MMA-co-VPh).

As curvas correspondentes às demais blendas não apresentam pico de cristalização, indicando que o copolímero impede a cristalização do PHB no resfriamento.

A Figura 15[C] apresenta as curvas de DSC das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB e dos componentes puros, correspondentes ao 2º aquecimento. A curva correspondente ao PHB puro mostra a sua transição vítrea, localizada entre 0 °C e 20 °C. Além disso, a curva mostra um pico endotérmico em 176 °C, correspondente à fusão da fase cristalina do PHB. A curva correspondente ao copolímero puro mostra sua transição vítrea localizada entre 100 °C e 120 °C.

96



Figura 15: [A] Curvas de DSC de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB obtidas no 1° aquecimento a 20 °C/min; [B] Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2° aquecimento a 20 °C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização.

As curvas das blendas com 70 % a 90 % de copolímero não apresentam picos de cristalização, nem de fusão. A curva da blenda com 60 % de copolímero apresenta um pico de cristalização a frio e um pico de fusão, sendo ambos os picos de baixa intensidade.

Entre as blendas com 70 % a 90 % de P(MMA-co-VPh), apenas a blenda com 90% apresenta uma única transição vítrea. Porém, essa transição ocorre na mesma faixa de temperatura correspondente à transição vítrea do P(MMA-co-VPh), indicando imiscibilidade. A transição vítrea da fase PHB provavelmente não foi detectada pela baixa concentração desse polímero. As demais blendas, com 70 % a 80 % de PHB, apresentam duas transições vítreas. A transição vítrea a menor temperatura (\approx 20 °C) é atribuída à fase PHB da blenda. A transição vítrea a maior temperatura (\approx 120 °C) é atribuída à fase do copolímero.

Para as curvas das blendas com 40 a 90 % de PHB (Figura 15[C]) observamse os seguintes eventos:

1 – a transição vítrea da fase PHB, localizada em 10°C, aproximadamente; 2 – um pico exotérmico, correspondente à cristalização a frio do PHB, cuja temperatura varia com a composição da blenda. 3 – Um pico endotérmico, correspondente à fusão do PHB, cuja temperatura varia com a composição da blenda.

Nota-se que o comportamento térmico das blendas no 2° aquecimento em experimentos de DSC (Figura 15[C] é diferente do observado no 1° aquecimento (Figura 15[A]). Esse fato está relacionado às diferenças de história térmica dos materiais nessas duas situações. O 1° aquecimento revela eventos térmicos associados às condições de preparo e armazenamento das blendas. Por outro lado, o 2° aquecimento reflete as características destes materiais após serem resfriados a partir do estado fundido à taxa de 20 °C/min.

Para as blendas com 50 a 70 % de PHB, a transição vítrea da fase do copolímero e o pico de cristalização a frio do PHB se sobrepõem (Figura 15[C]).

Portanto, para o estudo do comportamento de fases de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB, fez-se necessário um tratamento térmico nas amostras que permitisse identificar a transição vítrea do copolímero. Esse tratamento térmico consistiu na fusão das blendas em 210-220 °C, seguida de resfriamento a -20 °C/min até -50 °C. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 20 °C/min até 125 °C (2° aquecimento) para garantir a cristalização do PHB e novamente resfriadas à -20 °C/min até -50 °C. As curvas de DSC correspondentes ao 2° aquecimento são apresentadas na Figura 16[A]. Finalmente, as blendas foram aquecidas a 20 °C/min até 210-220 °C (3° aquecimento) para a fusão do PHB nas blendas. As curvas de DSC correspondentes a essa etapa são apresentadas na Figura 16[B]



Figura 16: [A] Curvas de DSC de blendas P(MMA-co-VPh) obtidas no 2° aquecimento; [B] Curvas de DSC obtidas no 3° aquecimento a 20 °C/min. As setas indicam a transição vítrea do copolímero nas blendas. A curva em detalhe mostra uma transição vítrea suave por volta de 84 °C para a blenda com 60 % de PHB. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor comparação entre as mesmas.

A Figura 17 apresenta as Tg medidas para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB, a partir das curvas de DSC da Figura 15[C] e Figura 16[B]. Os dados da Figura 17 conduzem a três conclusões sobre a miscibilidade de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.



Figura 17: Temperaturas de transição vítrea (Tg) de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. (\circ) Tg da fase rica em P(MMA-co-VPh); (\Box) Tg da fase rica em PHB.; (---)Tg do copolímero P(MMA-co-VPh) puro; (—) Tg do PHB puro, medida no 2° aquecimento a 20 °C/min (Figura 15); (Δ) Tg da fase rica no copolímero medida no 3° aquecimento (Figura 16)

A primeira conclusão é que os componentes das blendas não são miscíveis, pois as blendas com 20 a 80 % de copolímero apresentam duas transições vítreas, ligeiramente deslocadas em relação às transições dos componentes puros.

Esses resultados sugerem que existe nessas blendas pelo menos três fases segregadas: uma fase amorfa concentrada em PHB e uma fase amorfa concentrada em copolímero. Os picos de fusão indicam a presença da fase cristalina do PHB. A segunda conclusão é que possivelmente há uma quantidade limite de copolímero dissolvida na fase PHB, pois a Tg da fase PHB das blendas com 20% a 50% de PHB está deslocada para temperaturas superiores à Tg do PHB puro. A dissolução de um componente de elevada Tg na fase de um componente de Tg reduzida leva à elevação da Tg dessa fase devido à redução da mobilidade molecular pela introdução de um componente mais rígido.

A terceira conclusão é que a quantidade de PHB dissolvida na fase copolímero é desprezível, pois a Tg desta fase nas blendas com 10 a 20% de PHB é próxima à Tg do copolímero puro.

Por outro lado, a Tg da fase copolímero nas blendas com 30% a 80% de PHB está deslocada para temperaturas maiores que a Tg do copolímero puro. O deslocamento esperado para a Tg da fase copolímero, caso o PHB dissolvesse na fase do copolímero, seria para temperaturas inferiores à Tg do copolímero puro.

Um comportamento similar também foi observado para blendas PP/PS e PE/PS [14]. Esse comportamento pode ser explicado considerando duas informações: a *morfologia* das blendas (item 2.2.1) e a *diminuição de volume específico* que o componente semicristalino sofre quando passa pelo processo de cristalização.

A Figura 14 mostra que as blendas com 40 % a 50 % de copolímero apresentam morfologia co-contínua, e as blendas com 20 % a 30 % de copolímero apresentam o PHB como matriz. Portanto, para essas blendas a fase PHB envolve a fase do copolímero. Quando a fase PHB da blenda cristaliza no aquecimento (Figura 16 [A]), ocorre uma contração de volume específico. A fase PHB em contato com a fase do copolímero exerce uma pressão sobre a fase do copolímero. Como, a Tg aumenta com a pressão aplicada sobre materiais amorfos, a cristalização do PHB causa o aumento da Tg do copolímero na blenda. O aumento da Tg do copolímero nas blendas com 30 % a 50 % de P(MMAco-VPh) devido à cristalização do PHB pode ser mais acentuado se o copolímero apresentar-se líquido (acima da Tg) quando o PHB cristalizar. Essa condição é satisfeita nas blendas citadas, pois a cristalização do PHB se sobrepõe à Tg do copolímero, no segundo aquecimento (Figura 15[C]). Nessas condições, o copolímero P(MMA-co-VPh) torna-se líquido durante a cristalização do PHB. Já nos experimentos que deram origem às curvas de DSC apresentadas na Figura 16[A], o PHB foi cristalizado isotermicamente a 121 °C, também satisfazendo à condição em que o PHB cristalizando comprime a fase P(MMA-co-VPh).

As blendas com 10 %, 40 % e 90 % de PHB apresentaram uma única transição vítrea, correspondente à fase amorfa do componente majoritário. Provavelmente, a transição vítrea do componente minoritária dessas blendas, caracterizada pela descontinuidade na curva de DSC, foi suave demais para ser observada.

2.2.2.2 Comportamentos de cristalização e de fusão de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB analisados por DSC.

A Figura 15[B] mostra que apenas o PHB puro e a blenda com 90 % de PHB cristalizam no resfriamento. Por outro lado, a Figura 15[C] mostra que apenas as blendas com 10 a 60 % de copolímero cristalizam no aquecimento. Esses resultados indicam que, na taxa de resfriamento utilizada (-20 °C/min), o PHB nessas blendas não tem tempo suficiente para cristalizar, sendo necessário o segundo aquecimento para completar seu processo de cristalização.

Após a cristalização do PHB nas blendas com 40 a 90 % de PHB, ocorre a fusão da fase cristalina caracterizada pelos picos de fusão (Figura 15[C]).

As blendas com 10 % a 30 % de PHB não apresentam picos de cristalização nem de fusão indicando que essas blendas são amorfas.

A partir da Figura 15 foram medidas as temperaturas de fusão, de cristalização no resfriamento (T_{CR}) e de cristalização no aquecimento (T_{CA}) do PHB em blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. Esses dados são mostrados na Figura 18.



Figura 18: Temperaturas de fusão (T_F) , Temperatura de cristalização no aquecimento (T_{CA}) e de cristalização no resfriamento (T_{CR}) de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB em função da composição. (----) T_F do PHB puro. A T_{CA} do PHB puro foi medida em amostras submetidas ao "*quenching*".

A Figura 18 mostra que a T_{CA} do PHB nas blendas aumenta quase que linearmente com o aumento da concentração de P(MMA-co-VPh), sugerindo que o PHB nas blendas cristaliza mais lentamente que o PHB puro. Esses resultados sugerem que o copolímero afeta a cinética de cristalização do PHB, no sentido de diminuir a taxa de cristalização do PHB. Para comprovar essa sugestão, foi estudada

a cinética de cristalização isotérmica do PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. Esse estudo será detalhado no capítulo III dessa Tese.

De acordo com a tendência apresentada no gráfico de temperatura de cristalização no aquecimento (T_{CA}) em função do teor de copolímero, as blendas com teores maiores que 60% em massa não cristalizam porque seus valores de T_{CA} são muito próximos da fusão.

A Figura 18 mostra que a T_F do PHB nas blendas diminui com o aumento da concentração de P(MMA-co-VPh) nas blendas. A redução da T_F do PHB nas blendas pode ser o efeito da ação conjunta de três eventos distintos: a degradação térmica do PHB, a solubilidade limite do copolímero no PHB e efeitos morfológicos associados à fase cristalina.

O primeiro evento é a degradação térmica do PHB nas blendas quando essas blendas são aquecidas em temperaturas superiores à T_F do PHB puro, no caso aquecidas até 210 °C. Essa degradação consiste na quebra das cadeias poliméricas do PHB, levando à redução de sua massa molar e de sua T_F . Como as amostras foram aquecidas até 210 °C e em seguida resfriadas sempre à taxa de 20 °C/min, o tempo total que as mesmas foram aquecidas a temperaturas entre 180 °C e 210 °C foi de 3 min. De acordo com o trabalho de Erceg, Kovačić e Klarić (ref. [69], Capítulo I), o PHB mantido isotermicamente a 180 °C e a 210 °C por 10 min tem uma queda de temperatura de fusão de 169,3 °C (não tratado) para 165,8 °C e 152,7 °C, respectivamente. Os autores atribuíram esta queda da T_F à redução da massa molar do PHB resultante da degradação. Estas informações indicam que a degradação térmica não pode ser descartada, ainda que provavelmente tenha ocorrido em menor extensão para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

O segundo evento consiste na mistura de uma quantidade mínima do copolímero na fase amorfa do PHB. Isto resulta na diminuição do potencial químico do PHB na mistura amorfa, resultando na diminuição da T_F . Esta hipótese é

reforçada pelo fato da Tg da fase PHB aumentar com o teor de copolímero na blenda (Figura 17[B]), sugerindo a solubilização mútua, ainda que limitada, a baixas concentrações. Importante ressaltar que a T_F diminui com o aumento da concentração do copolímero sugerindo que há mesmo uma solubilização deste no PHB.

Quanto a possíveis efeitos morfológicos, a diminuição da T_F pode simplesmente refletir a menor espessura de lamela, associadas a menores faixas de temperaturas de cristalização. Estas últimas, por sua vez, resultam de efeitos cinéticos, que serão discutidos no capítulo III. Assim conclui-se que a queda da T_F nas blendas reflete os três fatores citados, não sendo possível determinar a contribuição de cada um deles separadamente.

A Figura 19 apresenta a variação das entalpias de fusão (ΔH_F), entalpia de cristalização (ΔH_C) e grau de cristalinidade (X) para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

Os valores de ΔH_F , ΔH_C , X foram calculados pelas equações 6, 7 e 8.

$$\Delta H_{F} = \frac{\Delta H_{F}^{*}}{c}$$
 Equação 6

$$\Delta H_{\rm C} = \frac{\Delta H_{\rm CR}^* + \Delta H_{\rm CA}^*}{c}$$
 Equação 7

$$X = \frac{\Delta H_{F}}{\Delta H_{F}^{0}}$$
 Equação 8

nas quais ΔH_F^* é a entalpia medida pela integração do picos de fusão da blenda; ΔH_{CR}^* é a entalpia de cristalização medida pela integração do pico de cristalização no resfriamento; ΔH_{CA}^* é a entalpia de cristalização medida pela integração do pico de cristalização no aquecimento (Figura 15[C]); c é a fração mássica de PHB nas blendas; ΔH_F^0 é a entalpia de fusão do PHB supondo 100% cristalino igual a 151J/g de PHB [15]. Os valores de ΔH_F^* , ΔH_{CR}^* e ΔH_{CA}^* são dados em J/g de blenda. A divisão dessas entalpias por c, a fração mássica de PHB nas blendas, fornece os valores de ΔH_F e ΔH_c que são dados em unidades de J/g de PHB.



Figura 19: ΔH_F , ΔH_C e X em função da composição das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. ΔH_F medido no 1º aquecimento a 20 °C/min; O grau de cristalinidade X foi calculado a partir de ΔH_F , medido no 2º aquecimento a 20 °C/min.

A Figura 19 mostra que as blendas com 10 a 40 % de copolímero apresentam seus valores de ΔH_C e X próximos do PHB. Isso indica que, após o 1° aquecimento, o PHB nas blendas cristaliza atingindo um grau de cristalinidade semelhante ao PHB puro. Portanto, o copolímero P(MMA-co-VPh) (mesmo não sendo miscível com o poliéster) afeta a cinética de cristalização do PHB, mas não afeta o grau de cristalinidade da fase PHB.

2.2.2.3 Análise dinâmico-mecânica de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

As miscibilidade de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB foi estudada também por análise dinâmico-mecânica (DMA). Através de DMA, foi possível estudar a variação do módulo de armazenamento E', do módulo de perda E'' e do fator de perda tan δ das blendas em função da temperatura.

A análise dinâmico-mecânica foi realizada somente para as blendas com 50% a 90 % de PHB, porque a elevada concentração de PHB nessas blendas confere estabilidade dimensional para resistir à deformação senoidal do DMA. As demais blendas, com maior concentração do copolímero, são frágeis e fraturavam na garra do DMA antes dos testes. Essa fragilidade é devido à baixa massa molar do copolímero P(MMA-co-VPh).

As curvas de E', E'' e tan δ_{1} para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB são mostradas na Figura 20. A transição vítrea de polímeros é caracterizada no DMA como um pico no gráfico de E''versus temperatura e de tan δ_{1} versus temperatura.

As curvas de E'' com a temperatura para as blendas estudadas mostrou uma transição vítrea correspondente à transição da fase amorfa do PHB, cuja Tg variou entre 21 °C e 25 °C. A segunda transição vítrea, correspondente à fase amorfa do copolímero, não foi observada porque foi sobreposta pelo pico de relaxação da fase cristalina do PHB, localizado entre 100 °C e 150 °C (Figura 20 [A]; [16]). A observação de uma transição vítrea associada à fase PHB é evidência indiscutível de que as blendas são imiscíveis ou parcialmente miscíveis.



Figura 20: [A] Módulo de armazenamento (E'); [B] módulo de perda (E'') e [C] fator de perda (tan δ) em função da temperatura para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

O pico nas curvas de tan δ versus temperatura referente à transição vítrea da fase PHB nas blendas tem sua intensidade e área pouco alterada com o aumento da concentração do copolímero em comparação com o pico referente à fusão do PHB. Por outro lado, o pico a temperaturas mais elevadas aumenta sua intensidade consideravelmente com o aumento do teor de P(MMA-co-VPh).

A partir da Figura 20[B] foi determinada a Tg da fase PHB nas blendas e os resultados estão mostrados na Figura 21 . Não foi possível determinar a Tg da fase P(MMA-co-VPh) por DMA, pois a transição vítrea do copolímero e a relaxação da fase cristalina do PHB estão sobrepostas (Figura 20[B] e Figura 20C]).



Figura 21: Temperaturas de transição vítrea do PHB puro e da fase PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB obtidas por DMA. (\circ) Tg determinada no ponto de máximo da curva de tan δ x T; (\Box) Tg determinada no ponto de máximo da curva de E' x T.

A análise do gráfico da Figura 21 mostra que a transição vítrea da fase PHB nas blendas com 10 a 50 % de copolímero está deslocada para temperaturas superiores à Tg do PHB puro.

Esses resultados conduzem às mesmas conclusões da análise das blendas por DSC: os componentes das blendas não são miscíveis, mas há certo grau de mistura do copolímero com a fase PHB.

Comparando-se a Figura 17 e a Figura 21, observa-se que as Tg medidas para as blendas por DSC são menores que as Tg medidas por DMA. A diferença entre os resultados de DMA e DSC pode ser justificada considerando duas informações: a história térmica da blenda e o princípio de detecção da Tg pelas diferentes técnicas.

Os dados de DMA foram obtidos para blendas com história térmica diferente daquela para as blendas analisadas por DSC. Enquanto a determinação da Tg por DMA foi realizada no 1º aquecimento a 2 °C/min, as medidas de Tg das blendas por DSC foram realizadas em dois tratamentos térmicos distintos (item 2.2.2.1). Esse fato pode acarretar diferenças nas Tg medidas. A transição vítrea só é detectada quando a escala de tempo do experimento coincide com os tempos de relaxação associados a esta transição [17]. No experimento de DSC, a taxa de aquecimento determina a escala de tempo do experimento, enquanto nos experimentos de DMA a escala de tempo é determinada predominantemente pela freqüência. Portanto, as condições para os experimentos DSC e DMA são totalmente distintas.

A partir da Figura 20[A] foi determinado o valor de E' a 150 °C. A variação de E' a 150 °C com a composição da blenda é mostrada na Figura 22. As blendas com 0 a 40 % em massa de copolímero apresentam valores de E' a 150 °C com mesma ordem de grandeza. Esse resultado sugere que a fase PHB é a matriz nessas blendas. Isso porque o PHB puro e a fase PHB nas blendas a 150 °C ainda são semicristalinos e rígidos, ao contrário da fase P(MMA-co-VPh). Isto vai ao encontro

com as conclusões apresentadas sobre as micrografias de SEM para essas blendas (Figura 14).

Por outro lado, a blenda com 50 % de copolímero apresenta um valor de E' com uma ordem de grandeza menor que o do PHB puro e das demais blendas. Isso sugere que a morfologia da blenda com 50 % de copolímero é diferente das demais blendas, e que talvez seja co-contínua. Esse resultado concorda com as conclusões apresentadas nas observações das micrografias de SEM (Figura 14).



Figura 22: Variação de E' determinada a 150 °C com a concentração de copolímero P(MMA-co-VPh) nas blendas.

2.2.3 Conclusões Parciais

De acordo com o trabalho de Xing e colaboradores (ref. [83], Capítulo I), o poli(vinil fenol) de massa molar \overline{Mn} de 5,2.10³ g.mol⁻¹ é miscível com PHB de massa molar \overline{Mn} de 2,9.10⁵ g.mol⁻¹. Gonzalez e colaboradores (ref. [100], Capítulo

I) demonstraram que copolímeros de estireno e vinil fenol (P(S-co-VPh)) contendo mais que 20 mol% de vinil fenol também são miscíveis com PHB de massas molares iguais a \overline{Mn} =2,2.10⁵ g.mol⁻¹ e \overline{Mw} =3,7.10⁵ g.mol⁻¹. Neste estudo a massa molar \overline{Mn} dos copolímeros esteve compreendida entre 1,4.10⁴ e 4.0.10⁴ g.mol⁻¹, e a massa molar \overline{Mw} variou entre 3,6.10⁴ e 7,4.10⁴ g.mol⁻¹.

Apesar destas evidências de que o grupo fenol é capaz de interagir com os grupos carbonila do PHB e assim promover a miscibilidade, esta não foi verificada para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB). Note que a massa molar do copolímero P(MMA-co-VPh) é baixa (\overline{Mn} =3,9.10³ g.mol⁻¹) e que o teor de vinil fenol é alto (56 mol%). Em princípio seria esperado que esse copolímero fosse miscível com o PHB. Uma possível explicação para este resultado inesperado é que as auto associações no P(MMA-co-VPh) (interações OH---OH e OH---O=C) predominem sobre as associações por ligações de hidrogênio envolvendo os grupos hidroxila do P(MMA-co-VPh) e as carbonilas do PHB.

Lin e colaboradores [18] observaram por FTIR que a banda de estiramento da carbonila do copolímero P(MMA-co-VPh) é o resultado da sobreposição de duas bandas. Uma banda a 1705 cm⁻¹ atribuída aos grupos carbonila dos segmentos de MMA interagindo por ligações de hidrogênio com os grupos OH de segmentos VPh, e uma banda em 1730 cm⁻¹ atribuída aos grupos carbonila livres. Os autores observaram também que a mistura do copolímero com PEO diminui a intensidade do pico em 1705 devido à substituição das interações C=O---HO por interações OH---O com o oxigênio do PEO. Além disso, a banda do grupo OH é deslocada para baixos números de onda, sugerindo que as ligações de hidrogênio OH---HO e OH— O=C são também substituídas pelas interações OH---O entre o copolímero e o PEO. Essa interação copolímero-PEO é responsável pela miscibilidade dessas blendas.

Considerando que o PHB é imiscível com PMMA e com copolímeros P(S-co-VPh) dependendo de sua composição, é possível que a composição do copolímero utilizado neste trabalho não teria permito uma interação com PHB mais favorável que as interações entre macromoléculas do copolímero (auto-associações).

2.3 Blendas SAN/PHB

2.3.1 Comportamento morfológico das blendas SAN/PHB

A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das blendas SAN19/PHB.As micrografias para as blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB estão no apêndice desse capítulo.

As micrografias com 20 % e 40 % em massa de SAN19 mostram uma morfologia de fase dispersa, provavelmente a fase SAN19 na matriz de PHB. Já para as amostras com 60 % e 80 % de SAN19 também se observam domínios dispersos em uma matriz que nesse caso é possivelmente constituída por SAN. As micrografias das blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB apresentadas no apêndice apresentam a mesma tendência em relação à composição da blenda, com exceção das blendas com 60 % de SAN para as quais as micrografias sugerem morfologia co-contínua.

Comparando-se as micrografias das blendas submetidas à extração com THF, observa-se que os vazios nas blendas com 40 % (m/m) de SAN19 são menores que os vazios nas blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB de mesma concentração. Esse resultado sugere que o aumento da concentração de acrilonitrila nessas blendas causa um aumento dos domínios do copolímero.



60% SAN19

80% SAN19

Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas SAN19/PHB. As blendas com 20 % e 40 % (m/m) foram submetidas à extração do copolímero com THF a 70 °C.

2.3.2 Comportamento de fases de Blendas SAN/PHB

2.3.2.1 Análise da transição vítrea das blendas SAN/PHB por DSC

A Figura 24 apresenta as curvas de DSC para as blendas SAN19/PHB. As curvas de DSC para as demais blendas, SAN28/PHB e SAN39/PHB, são mostradas na Figura C do Apêndice.

As curvas de DSC correspondentes ao 1º aquecimento a 20 °C/min (Figura 24[A]) apresentam picos de fusão para o PHB puro e para as blendas com 20 % a

80% em massa de SAN. Este mesmo comportamento foi observado para as blendas com SAN28/PHB e SAN39/PHB (vide Apêndice, Figura C)

As curvas correspondentes ao resfriamento a 20 °C/min (Figura 24[B]) mostram picos de cristalização para o PHB puro, para as blendas com 20 % e 60 % de SAN19, para as blendas com 20 % a 60 % de SAN28 (Figura A) e para as blendas com 20 % a 80 % de SAN39 (Figura A). A maioria das blendas apresentam cristalização no 2° aquecimento, sendo mais intensas para as blendas com 20 e 60% de SAN19.

As blendas com 80 % de SAN mostram forte supressão da cristalinidade do PHB não sendo observado pico de fusão para a blenda com SAN19. No caso das blendas com 80% de SAN 19 e SAN39 observa-se um pico pouco intenso, mas com área crescente com o aumento da concentração de acrilonitrila no copolímero.

Além disso, a curva correspondente ao 2º aquecimento do PHB puro mostra um pico de cristalização, ao contrário das curvas correspondentes ao PHB utilizado na preparação de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB (Figura 15[C]) e blendas S-Hema/PHB Figura 36[C] e Figura B[3] do Apêndice).



Figura 24: [A] Curvas de DSC de blendas SAN19/PHB obtidas no 1° aquecimento a 20 °C/min; [B] Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2° aquecimento a 20 °C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização.

Essa diferença no comportamento de cristalização do PHB deve-se provavelmente a diferença nos métodos de preparação dos três tipos de blendas estudadas nessa tese. O PHB puro submetido ao mesmo tratamento térmico das blendas SAN/PHB (moldagem por compressão a 180 °C) poderia sofrer degradação térmica, o que retardaria seu processo de cristalização.

Considerando que as blendas SAN/PHB prosseguem seu processo de cristalização no 2º aquecimento em menor ou maior extensão, pode-se concluir que o grau de cristalinidade do PHB nas blendas antes da cristalização nesse aquecimento é menor que no 1º aquecimento. Isso favorece a observação das transições vítreas da fase PHB e da fase SAN no 2º aquecimento.

A Figura 25 apresenta a Tg determinada por DSC no 2° aquecimento a 20° C/min, em função da composição das blendas SAN/PHB.

O exame da Figura 25 conduz a três conclusões sobre o comportamento de fases de blendas SAN/PHB. A primeira conclusão é que os componentes das blendas não são miscíveis independente da composição da blenda e da concentração de AN no copolímero, pois todas as blendas apresentam duas transições vítreas. Esses resultados sugerem que existem nessas blendas pelo menos três fases segregadas: uma fase amorfa concentrada em PHB e uma fase amorfa concentrada em copolímero e a fase cristalina do PHB. A imiscibilidade das blendas SAN/PHB provavelmente é causada pela elevada massa molar dos copolímeros.

A segunda conclusão é que o aumento da concentração de acrilonitrila no copolímero aparentemente favorece certo grau de mistura entre os componentes, pois as Tg da fase PHB e da fase SAN estão mais próximas entre si para as blendas SAN39/PHB.



Figura 25: Temperaturas de transição vítrea obtidas por DSC para as blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C]. (\circ) Tg da fase SAN; (\Box) Tg da fase PHB; (....) Tg do PHB puro; (---) Tg do copolímero SAN puro.

O grau de cristalinidade das blendas diminui com o teor de copolímero (item 2.3.2.2) e, em princípio, isso deveria diminuir a Tg da fase PHB, o que não ocorre para a maioria das misturas. Ao contrário, a Tg da fase PHB desloca-se para temperaturas maiores que a Tg do PHB puro, sugerindo algum grau de mistura com o SAN. O aumento do grau de mistura entre os componentes de blendas com SAN variando-se da concentração de AN já foi observada em blendas SAN/PC [19] e SAN/poli(caprolactona) (PCI) [20].

2.3.2.2 Comportamento de cristalização e de fusão de Blendas SAN/PHB analisado por DSC

A Figura 26 apresenta as temperaturas de cristalização (T_C) e de fusão (T_F) do PHB presente nas blendas SAN/PHB em função da composição, determinadas por DSC (Figura 24 e Figura C do Apêndice).

A temperatura de fusão no 1° aquecimento é maior que a determinada no 2° aquecimento para o PHB puro. Além disso, a Figura 26 mostra também que os valores de T_F determinados no 1° e no 2° aquecimento para as blendas são menores que o valor de T_F do PHB puro determinado no 1° aquecimento e praticamente iguais ao valor de T_F do PHB puro determinado no 2° aquecimento. Esse resultado sugere que diferença entre os valores de T_F determinados no 1° e no 2° aquecimento pode ser causada tanto por degradação térmica do PHB, quanto por um grau de mistura reduzido entre os componentes da blenda, independente da composição do SAN. Esta questão já foi discutida tanto no item 2.2.2.2 para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB, quanto no item 2.4.3.2 para blendas S-Hema/PHB, e também se aplica às blendas SAN/PHB.


Figura 26: Temperaturas de fusão e de cristalização do PHB nas blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C] em função da composição. () Temperatura de fusão (T_F) do PHB medida no 1° aquecimento a 20 °C/min; (∇) T_F do PHB determinada no 2° aquecimento a 20 °C/min; (o) Temperatura de cristalização do PHB medida no resfriamento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ) Temperatura de cristalização do PHB medida no 2° aquecimento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ) Temperatura de cristalização do PHB medida no 2° aquecimento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ) Temperatura de cristalização do PHB medida no 2° aquecimento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ) Temperatura de cristalização do PHB medida no 2° aquecimento a 20 °C/min (T_{CA}); (....) Temperaturas de fusão do PHB puro.

Para a maioria das blendas SAN/PHB, o PHB cristaliza parcialmente no resfriamento e continua sua cristalização no 2° aquecimento. A temperatura de cristalização determinada no 2° aquecimento (T_{CA}) tende a ser maior em relação aos valores da temperatura de cristalização determinada no resfriamento com o aumento da concentração do copolímero. Esse comportamento não é observado para as blendas SAN19/PHB.

A Figura 27 apresenta as entalpias de fusão (ΔH_F) e de cristalização (ΔH_C), dadas em Joule por grama de PHB, em função da composição blendas SAN/PHB. Mostra também o grau de cristalinidade (X) do PHB nas misturas SAN/PHB, em função da composição da blenda, o qual diminui com o aumento da concentração de SAN nas blendas. Estes resultados mostram que mesmo as blendas sendo imiscíveis, a cinética de cristalização do PHB é influenciada pelo SAN.



Figura 27: ΔH_F , ΔH_C e X em função da composição da blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C]. () ΔH_F medido no 1° aquecimento a 20° C/min; (Δ) ΔH_F medido no 2° aquecimento a 20°C/min; (∇) ΔH_C (o) Grau de cristalinidade percentual do PHB nas blendas, calculado a partir de ΔH_F medido no 2° aquecimento a 20°C/min

2.3.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica de Blendas SAN/PHB

A Figura 28 apresenta os módulos de armazenamento (E'), de perda (E'') e o fator de perda (tan δ) em função da temperatura para as blendas SAN19/PHB. As correspondentes curvas para as blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB são mostradas na Figura D do apêndice.

As curvas de E' versus temperatura do SAN apresentam uma queda brusca em torno de 100 °C devido à transição vítrea. Já a curva E' versus temperatura para o PHB apresenta uma queda em aproximadamente 21 °C e outra em 180 °C, que são atribuídas à transição vítrea e à fusão do PHB, respectivamente..

Para as blendas SAN/PHB, as curvas E' versus temperatura apresentam três quedas: a primeira, de baixa magnitude, ocorre na faixa de temperatura correspondente à transição vítrea do PHB; a segunda, de magnitude maior, porém perceptivelmente variável com a composição da blenda, é atribuída à transição vítrea da fase SAN. Finalmente, a terceira queda em E' deve-se à fusão do PHB.

A curva de E'' versus temperatura para os copolímeros SAN apresentam um pico entre 100 °C e 130 °C, dependendo do teor de acrilonitrila e atribuída à transição vítrea. Por outro lado a curva E'' versus temperatura do PHB apresenta um pico entre 0 °C e 50 °C atribuída à transição vítrea do PHB, e outro pico localizado em aproximadamente 150 °C atribuído à relaxação da fase cristalina do PHB.

As curvas E'' versus T correspondentes as blendas SAN/PHB apresentam um pico entre 0 °C e 50 °C atribuída à transição vítrea do PHB, um pico localizado entre 100 e 130 °C atribuído à transição vítrea do copolímero, e um "ombro" localizado entre 150 e 200 °C atribuído à relaxação da fase cristalina do PHB.



Figura 28: Curvas de [A] Módulo de armazenamento (E'), [B] módulo de perda (E'') e [C] fator de perda (tan δ) em função da temperatura para as blendas SAN19/PHB.

A curva de fator de perda tanô versus temperatura para os copolímeros SAN apresentam um pico em 125 °C aproximadamente, atribuído à transição vítrea. Por outro lado a curva tanô versus T do PHB apresenta um pico em torno de 25 °C , atribuído à transição vítrea do PHB, e outro pico localizado em aproximadamente 150 °C atribuído à relaxação da fase cristalina do PHB. As curvas tanô versus temperatura correspondentes as blendas SAN/PHB apresentam um pico entre 0 °C e 50 °C atribuída à transição vítrea do PHB, um pico localizado entre 100 e 180 °C atribuído à relaxação da fase cristalina do PHB. Pode-se observar para as curvas E'' versus temperatura para as blendas SAN/PHB que o pico atribuído à transição vítrea do PHB pouco se altera em área. Possivelmente isto é conseqüência da diminuição do grau de cristalinidade X do PHB com o aumento da fração amorfa, o que em parte parece compensar a diminuição da concentração de PHB nas blendas, fazendo com que a área do pico da curva E'' versus temperatura referente à transição vítrea do PHB pouco varie.

A partir das curvas de E'' versus temperatura foram determinadas as Tg para os polímeros puros e para as blendas SAN/PHB (Figura 29). Todas as blendas apresentam duas transições vítreas ocorrendo a temperaturas próximas às Tg dos polímeros puros, indicando que as blendas SAN/PHB não são miscíveis, independente da composição da blenda ou da composição do copolímero.

125



Figura 29: Tg das blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [B] e SAN39/PHB [C] em função da composição. As Tg foram determinadas nos pontos de máximo das curvas de E'' versus temperatura.

A partir da Figura 28 e da figura D no Apêndice, foram medidos os valores de E' a 150 °C, para cada composição das blendas SAN/PHB. Esses valores foram relacionados com a composição das blendas na Figura 30. Utilizando os modelos mecânicos em série e em paralelo calculou-se E' pelas Equações 9 e 10 [21]

Associação em série

$$- \mathbf{R} \mathbf{d} - \mathbf{E'}_B = w_R E'_R + w_d E'_d \qquad \mathbf{Equação 9}$$

Associação em paralelo

nas quais $E'_R e E'_d$ são os módulos E' para o PHB puro e o copolímero SAN puro, respectivamente; E'_B é o módulo E' da blenda; R e d são o PHB e os copolímeros SAN, respectivamente.

A análise desses dados não é simples, considerando que o grau de cristalinidade do PHB varia com a composição das blendas, e que este parâmetro pode ter forte impacto sobre as propriedades mecânicas. Este fato faz com que os modelos mecânicos usados para descrever a dependência do módulo E' com a composição não sejam tão efetivos. Apesar disso, algumas conclusões podem ser tiradas.

Observa-se pela Figura 30 que as blendas com 20 e 40 % de copolímero SAN apresentam valores de E' mais próximos dos valores de E' calculado pelo modelo em série, sugerindo que o PHB é a matriz nessas blendas. Para as blendas com 80 % de SAN19 e SAN28, o valor de E' está mais próximo do valor calculado pelo modelo em paralelo, sugerindo que o copolímero é a matriz nessas blendas.



Figura 30: Módulo de armazenamento E' a 150 °C de blendas SAN/PHB em função da composição. () Módulos E' medidos por DMA. (...) Módulo E', calculado pela Equação 9; (---) Módulo E', calculado pela Equação 10.

O valor de E' para as blendas com 60 % SAN19, 60 % SAN28, 60 % SAN39 e 80% SAN39 situam-se praticamente a meia distância entre os valores calculados por ambos os modelos

A Figura 31 relaciona o módulo E' medido a 150 °C para as blendas e para os polímeros puros com o grau de cristalinidade do PHB medido no 1° aquecimento a 20 °C/min. Pode-se notar que o grau de cristalinidade diminui com o aumento da concentração de SAN em todas as blendas SAN/PHB, independente da composição do copolímero. A Figura 31 sugere que a concentração de copolímero afeta o grau de cristalinidade do PHB nas blendas e causa a diminuição do módulo E' das blendas.



Figura 31: Curvas de módulo E' () e grau de cristalinidade X (o) em função da composição de copolímero em blendas SAN19/PHB [A], SAN28/PHB [A] e SAN39/PHB [C]. O grau de cristalinidade X foi medido por DSC no 1° aquecimento a 20 °C/min.

2.3.3 Conclusões parciais

Os copolímeros SAN, de modo geral são imiscíveis com poliésteres, como poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(tereftalato de butileno) (PBT). Keitz e colaboradores [22] observaram que blendas contendo policarbonato $(\overline{Mn} = 3,410^5 \text{ g.mol}^{-1})$ e SAN $(\overline{Mn} = 1,1.10^5 - 1,5.10^5 \text{ g.mol}^{-1})$, com teores de AN entre 13 % e 32 % (m/m) (23 mol% a 48 mol%), são parcialmente miscíveis, uma vez que apresentam duas transições vítreas deslocadas das transições dos componentes puros. As blendas cujo SAN possuía teores de AN variando de 25 % a 27 % em massa (40 a 42 mol%) foram consideradas as mais miscíveis por apresentarem os maiores deslocamentos de transição vítrea, entretanto ainda foram consideradas heterogêneas.

Shiu e Smith [2] observaram que as blendas poli(ε -caprolactona) (\overline{Mw} =4,0.10⁵ g.mol⁻¹)/SAN(\overline{Mw} =3,4.10⁵-4,5.10⁵ g.mol⁻¹) eram miscíveis apenas quando eram compostas por SAN com teores de AN variando de 8 % a 28 %(m/m) (15 mol% a 43 mol%). As blendas com 8 % a 24 % (m/m) de AN no SAN eram miscíveis em todas as proporções dos componentes, enquanto que blendas com 28 % de AN no SAN eram miscíveis apenas para concentrações de poli(ε -caprolactona) (PCl) menor que 70%. Shiu e Smith atribuíram a miscibilidade de blendas PCl/PHB a interações ácido-base entre o oxigênio da carbonila do PCl (aceptor de prótons) e o hidrogênio terciário presente nos segmentos AN (doador de prótons).

O reduzido grau de mistura entre os copolímeros SAN e o PHB pode ser explicado considerando que nesses polímeros não há grupos funcionais capazes de estabeleceram interações específicas fortes. Dessa forma, as interações entre macromoléculas idênticas (PHB---PHB e SAN---SAN) são mais favorecidas que as interações entre SAN e PHB. Além disso, as elevadas massas molares dos copolímeros SAN19, SAN28 e SAN39 (\overline{Mw} iguais a 5,1.10⁵ g.mol⁻¹, 5,1.10⁵ g.mol⁻¹

e $6,2.10^5$ g.mol⁻¹, respectivamente) e do PHB ($2,5.10^5$ g.mol⁻¹) contribuem para reduzir a entropia de mistura e desfavorece a mistur a entre esses polímeros.

2.4 Blendas S-Hema/PHB

2.4.1 Estudo morfológico de blendas S-Hema/PHB por SEM

A Figura 32 mostra as micrografias obtidas por SEM de blendas S-Hema/PHB. As blendas com 20 % e 50 % em massa de S-Hema foram submetidas a extração da fase rica em copolímero com THF.

As micrografias das blendas com 20 % de copolímero mostram orifícios com formato variando de esférico a elíptico, os quais eram primordialmente ocupados pelos copolímeros S-Hema, indicando que nessas blendas o copolímero é a fase dispersa e o PHB é a matriz. Nas blendas com 50 % de copolímero, não há predominância de uma fase sobre a outra, indicando que a morfologia dessas blendas é co-contínua. Nas blendas com 80 % de S-Hema observa-se que a matriz é constituída pelo copolímero. No entanto, não é possível distinguir a fase de PHB dispersa na matriz. A morfologia das blendas mostradas na Figura 32 concorda com a previsão de morfologia baseada nos resultados de DMA da Figura 34.



90% S-Hema30

80% S-Hema40

Figura 32: Micrografias de SEM das fraturas criogênicas de blendas S-Hema/PHB. As amostras com 20 % e 50 % (m/m) de S-Hema foram submetidas à extração deste copolímero em THF, a 70 °C, durante 2 min.

2.4.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA) de blendas S-Hema/PHB

A Figura 33 apresenta as curvas de módulo de E', E'' e tanδ em função da temperatura para as blendas S-Hema30/PHB. As respectivas curvas para as blendas S-Hema40/PHB estão no apêndice desse capítulo (Figura A).

A curva de módulo de armazenamento E' versus temperatura para o PHB apresenta uma queda brusca em torno de 180 °C devido à sua fusão, enquanto que para o copolímero S-Hema 30 esta queda ocorre a aproximadamente 100 °C e é devida à transição vítrea desse copolímero.

Para as blendas, as curvas E' x T apresentam duas quedas principais, a primeira referente a transição vítrea do copolímero e a segunda referente à fusão do PHB. A magnitude dessas quedas é uma função da composição das blendas. As blendas mais ricas em PHB apresentam valores maiores de E' em temperaturas intermediárias à Tg do S-Hema30 e à fusão do PHB.

A partir da Figura 33, foram medidos os valores de E' a 140 °C, para cada composição das blendas S-Hema/PHB. Esses valores foram relacionados com a composição das blendas na Figura 34.



Figura 33: Curvas de módulo de E'[A], E''[B] e tanδ [C] para blendas S-Hema30/PHB.



Figura 34: Módulo de armazenamento E' a 140 °C de misturas S-Hema30/PHB [A] e S-Hema40/PHB [B] em função da composição da mistura. () Módulo E' medidos por DMA. (...) Módulo E', calculado pela Equação 9 ; (---) Módulo E', calculado pela Equação 10.

Observa-se na Figura 34 que os módulos experimentais medidos para as misturas com 5 a 30 % de S-Hema30, e os módulos medidos para as misturas com 5 a 20 % de S-Hema40 estão próximos dos módulos calculados pela Equação 9. Esses resultados sugerem que existe nessas misturas uma fase contínua constituída pelo PHB (componente rígido) e uma fase dispersa constituída pelo componente dúctil (copolímeros S-Hema).

Por outro lado, os módulos E' a 140°C das blendas S-Hema30/PHB e S-Hema40/PHB com 90 a 95 % de copolímero estão mais próximos dos valores de módulo calculado Equação 10. Esses resultados sugerem que nessas misturas existem uma fase contínua dúctil, concentrada em copolímero S-Hema, e uma fase dispersa constituída pelo PHB. As misturas com 40 a 80 % de S-Hema30 e as misturas com 30 a 80 % de S-Hema40 apresentam seus valores de E' intermediários aos valores de E' calculados pela Equação 9 e Equação 10. Além disso, o módulo dessas misturas diminui gradativamente com o aumento da concentração do copolímero, independentemente da composição. Essa diminuição gradativa não permite identificar uma composição exata na qual ocorre a mudança PHB matriz – PHB fase dispersa", nas blendas S-Hema/PHB.

A diminuição gradativa do módulo E' com a composição do copolímero em blendas S-Hema/PHB pode ser o resultado de dois fenômenos.

O primeiro refere-se às mudanças morfológicas das blendas S-Hema/PHB descritas acima. A fase PHB dessas blendas passa de matriz para fase dispersa, com o aumento da concentração do copolímero.

O segundo fenômeno é a diminuição do grau de cristalinidade X da fase PHB das blendas, com o aumento da concentração de copolímero. A fase cristalina do PHB é responsável pelos elevados módulos E' nas blendas, cuja matriz é o PHB. Portanto, se X da fase PHB diminuir, o módulo E' também diminuirá nas blendas.

A Figura 35 apresenta a variação de E' (140 °C) e X com a composição de blendas S-Hema/PHB. O grau de cristalinidade X foi determinado a partir das curvas de DSC referentes ao 1° aquecimento, portanto, reflete a mesma história térmica das amostras avaliadas por DMA.



Figura 35: Módulo E' (0) e grau de cristalinidade X () em função da composição de copolímero em blendas S-Hema30/PHB [A] e S-Hema40/PHB [B]. O grau de cristalinidade X foi medido por DSC no 1º aquecimento a 10 °C/min.

A Figura 35 mostra que o grau de cristalinidade X da fase PHB nas blendas praticamente não varia com o aumento da concentração de S-Hema30, mas apresenta uma tendência de queda com o aumento da concentração de S-Hema40. Esses resultados indicam que o grau de cristalinidade X do PHB nas blendas não é o principal responsável pela diminuição do valor de módulo E' com o aumento da concentração de copolímero nas blendas S-Hema/PHB, a qual é bastante acentuada. Portanto, conclui-se que a diminuição gradativa de E' com o aumento da concentração de copolímero nas blendas deve-se a alterações morfológicas.

2.4.3 Comportamento de fases de blendas S-Hema/PHB

2.4.3.1 Análise da transição vítrea de blendas S-Hema/PHB por DSC

A Figura 36 apresenta as curvas de DSC para as blendas S-Hema30/PHB. As demais curvas para as blendas S-Hema40/PHB estão no apêndice desse capítulo (Figura B).

A Figura 37 apresenta as temperaturas de transição vítrea (Tg) das misturas S-Hema/PHB em função da composição. As Tg das misturas foram determinadas por DSC e DMA (Figura 36 e Figura 33).

Os dados de Tg da Figura 37 sugerem três conclusões sobre a miscibilidade de blendas S-Hema/PHB. Primeiro, os componentes das blendas S-Hema/PHB não são miscíveis, independente da composição da blenda e da composição do copolímero. Segundo, o aumento da concentração de Hema de 34 % para 42 % no copolímero favorece a mistura de uma quantidade limite de PHB na fase do copolímero.

A primeira conclusão foi tirada observando-se que todas as blendas S-Hema30/PHB e S-Hema40/PHB apresentam duas transições vítreas. A transição vítrea de menor Tg é atribuída à fase concentrada em PHB, e a transição vítrea de maior Tg é atribuída à fase rica em copolímero.

A segunda conclusão foi tirada observando-se os dados de Tg obtidos por DMA. As blendas S-Hema30/PHB com 5 a 60 % de copolímero apresentam a Tg da fase PHB deslocadas para temperaturas superiores à Tg do PHB puro, exceto a blenda com 10 % e 30 % de S-Hema30. Esse efeito não se deve a diferenças no grau de cristalinidade como será discutido no item 2.4.3.2. Por outro lado, a Tg da fase rica no copolímero é próxima à Tg do copolímero puro. Essa tendência sugere que há uma quantidade de copolímero dissolvido na fase PHB, e sugere que não há quantidade considerável de PHB na fase do copolímero.



Figura 36: [A] Curvas de DSC de blendas S-Hema30/PHB obtidas no 1° aquecimento a 10 °C/min; [B] Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2° aquecimento a 10 °C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização.



Figura 37: Temperaturas de transição vítrea (Tg) de blendas S-Hema30/PHB e de blendas S-Hema40/PHB em função da composição. () Tg da fase S-Hema; (0) Tg da fase PHB; (----) Tg do copolímero S-Hema puro; (.....) Tg do PHB puro. As Tg obtidas por DMA foram determinadas no 1º aquecimento a 2 °C/min; Tg obtidas por DSC foram determinadas no 2º aquecimento a 10 °C/min.

As blendas S-Hema40/PHB com 20 a 95 % de copolímero apresentam a Tg da fase do copolímero deslocadas para temperaturas inferiores à Tg do copolímero puro, com exceção da blenda com 20 % de PHB. Essa tendência sugere que há uma quantidade limite de PHB dissolvido na fase do copolímero, em blendas S-Hema40/PHB.

Os resultados de DSC (2º aquecimento; Figura 36[C]) mostram que as blendas S-Hema30/PHB com 5 a 40 % (m/m) de PHB, e as blendas S-Hema40/PHB com 10 a 50 % de PHB apresentam a Tg da fase PHB deslocadas para temperaturas inferiores à Tg do PHB puro. Para as blendas S-Hema30/PHB com 80 %, 90 % e 95 % (m/m) de PHB, e para as blendas S-Hema40/PHB com 90 % e 95 % de PHB, não foi possível determinar a Tg da fase do copolímero por DSC, pois a descontinuidade na transição foi muito suave, provavelmente devido à baixa concentração desse componente. Por outro lado, não foi possível observar a Tg da fase PHB nas blendas S-Hema40/PHB com 5 e 10 % de PHB devido também ao efeito de diluição. A diminuição da Tg da fase PHB nas blendas mais concentradas em copolímero é explicada considerando o grau de cristalinidade do PHB nas blendas. Será visto no item 2.4.3.2 que nas blendas S-Hema30/PHB, o grau de cristalinidade do PHB diminui progressivamente quando a concentração de PHB é menor que 50 %. Por outro lado, nas blendas S-Hema40/PHB o grau de cristalinidade diminui quando a concentração de PHB é menor ou igual a 30 %. No item 1.2.3 do capítulo I ("Fusão e Transição vítrea do PHB") foi discutido que, de modo geral, a Tg do PHB diminui com a diminuição do grau de cristalinidade. Portanto, concluiu-se que o copolímero, a elevadas concentrações, provoca a diminuição do grau de cristalinidade do PHB nas blendas, o que causará a diminuição da Tg do PHB em relação ao PHB puro.

As Tg da fase PHB determinadas por DMA para as blendas S-Hema30 e S-Hema40 apresentam uma variação com a composição diferente daquela observada por DSC.

2.4.3.2 Comportamento de cristalização e de fusão de misturas S-Hema/PHB analisadas por DSC

A Figura 38 apresenta as temperaturas de cristalização (T_C) e de fusão (T_F) do PHB presente nas misturas S-Hema/PHB em função da composição determinadas por DSC (Figura 36[C]).



Figura 38: Temperaturas de fusão (T_F) e de cristalização T_C do PHB nas blendas S-Hema/PHB em função da composição. () Temperatura de fusão do PHB determinada no 1° aquecimento a 10 °C/min; (\diamond) Temperatura de fusão do PHB determinada no 2° aquecimento a 10 °C/min; (o) Temperatura de cristalização do PHB determinada no resfriamento a 20 °C/min (T_{CR}); (Δ)Temperatura de cristalização a frio do PHB determinada no 2° aquecimento a 10 °C/min (T_{CR}); (Δ)Temperatura de cristalização a frio do PHB determinada no 2° aquecimento a 10 °C/min (T_{CR}); (Δ)Temperatura de cristalização a frio do PHB determinada no 2° aquecimento a 10 °C/min (T_{CA}). As linhas horizontais indicam as temperaturas de fusão do PHB puro no 1° aquecimento (____), no 2° aquecimento (---) e a temperatura de cristalização medida no 1° resfriamento (....) para o PHB puro.

A análise dos dados da Figura 38 permite obter três conclusões sobre a cristalização do PHB nas blendas. Primeiro, o copolímero reduz a taxa de

cristalização do PHB nas blendas. Segundo, quanto maior a concentração de copolímero menor será a taxa de cristalização do PHB. Terceiro, o efeito em diminuir a taxa de cristalização do PHB é maior para o compolímero S-Hema40.

A primeira conclusão é obtida observando-se que todas as blendas apresentam valores de T_{CR} menores que a T_{CR} do PHB puro. A diminuição da T_{CR} do PHB nas blendas indica que o PHB demora mais para cristalizar que o PHB puro.

A segunda conclusão foi obtida observando-se que as blendas com 70 a 90 % de S-Hema30 e as blendas com 80 a 90 % de S-Hema 40 cristalizam apenas no aquecimento. Portanto, pode-se concluir que nas blendas mais concentradas em copolímero, o PHB não tem tempo o suficiente para cristalizar no resfriamento, sendo obrigado a cristalizar no 2° aquecimento.

A terceira conclusão é tirada observando que a diminuição dos valores de T_{CR} de blendas S-Hema40/PHB com a concentração do copolímero é mais acentuada que a diminuição de T_{CR} observada para as blendas S-Hema30/PHB.

O efeito do copolímero em diminuir a taxa de cristalização do PHB nas blendas pode ser explicado considerando três informações: primeiro, a Tg da fase do copolímero é maior que a T_{CR} da fase PHB; segundo, a morfologia das blendas; terceiro, a temperatura de fusão da fase cristalina do PHB nas blendas.

Como a Tg do copolímero é maior que a T_{CR} do PHB nas blendas, o PHB cristaliza na presença de um componente vítreo no resfriamento. Esse fato causa um aumento da energia de ativação para o crescimento da fase cristalina do PHB [23].

As blendas com mais de 50 % de copolímero apresentam ou morfologia cocontínua, ou apresentam o copolímero como a matriz, como indicou a Figura 32. Portanto, nessas blendas a fase PHB está cercada pela fase do copolímero.

Esse fato indica que, para a fase cristalina crescer, é necessário que ela expulse ou oclua uma quantidade maior da fase do copolímero. Portanto, a energia de ativação para o crescimento da fase cristalina deve ser maior nas blendas mais concentradas em copolímero do que a energia de ativação das blendas nas quais o PHB é a matriz.

A temperatura de fusão T_F da fase PHB medida no 1° aquecimento diminui com o aumento da concentração de copolímero nas blendas. Esse fato sugere que existe uma quantidade limite de copolímero dissolvendo-se na fase amorfa do PHB nas blendas.

As temperaturas de fusão (T_F) das misturas S-Hema/PHB determinadas no 2° aquecimento a 10 °C/min são em geral menores que as T_F medidas no 1° aquecimento a 10 °C/min, independentemente da composição do copolímero. Essa diminuição da T_F pode ser causada tanto pela degradação térmica do PHB após ser aquecido até a fusão, ou pode ser o resultado de algum grau de mistura entre o PHB e o copolímero. A diminuição da T_F pode ser causada também por efeitos morfológicos associados à fase cristalina, o que pode ser considerado um efeito mais significativo. Diferentemente das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB, as blendas S-Hema/PHB foram aquecidas a 190 °C no 1° aquecimento. Portanto, ficaram menos tempo expostas a condições que causam a degradação térmica do PHB. Assim, a degradação térmica do PHB pode ser menos acentuada nas blendas em questão.

A Figura 39 apresenta as entalpias de fusão (ΔH_F) de cristalização (ΔH_C) e a variação do grau de cristalinidade X do PHB nas blendas S-Hema/PHB em função da composição. Para as misturas S-Hema30/PHB, os valores de X, ΔH_C e ΔH_F medido no 2° aquecimento diminuem com o aumento da concentração de S-Hema30 de 50 % para 95 %. Para as misturas S-Hema40/PHB, os valores de X e ΔH_F medido no 2° aquecimento diminuem com o aumento da concentração de S-Hema40 de 70 % para 95 %. A variação de ΔH_C com a concentração de S-Hema40 é mais complexa, mas pode-se afirmar que todos os valores de ΔH_C determinados para essas misturas são inferiores ao valor de ΔH_C para o PHB puro.



Figura 39: ΔH_F , ΔH_C e X em função da composição da mistura S-Hema/PHB. () ΔH_F medido no 1º aquecimento a 10 °C/min; (Δ) ΔH_F medido no 2º aquecimento a 10 °C/min; (\diamond) ΔH_C ; (\circ) Grau de cristalinidade percentual X do PHB nas blendas, calculado a partir de ΔH_F medido no 2º aquecimento a 10 °C/min. Os valores de entalpia são dados em unidades de J/g de PHB nas blendas.

Esses resultados indicam que o grau de cristalinidade do PHB é reduzido quando a concentração de S-Hema30 ou S-Hema40 é elevado, podendo atingir o valor zero para as misturas com 95 % de copolímero.

As análises morfológicas por DMA e SEM indicam que as drásticas variações morfológicas de blendas S-Hema/PHB com a composição influenciam a Tg (Figura 37), $\Delta H_F e \Delta H_C$ do PHB nas blendas. Pode-se observar que nas composições onde o PHB é a matriz ou fase co-contínua, os valores de Tg, $\Delta H_F e \Delta H_C$ são elevados e próximos aos do PHB puro. Por outro lado, nas composições onde o PHB é a fase dispersa, os valores de Tg, $\Delta H_F e \Delta H_C$ sofrem uma queda considerável.

2.4.4 Conclusões parciais

A escolha dos copolímeros S-Hema para misturar com PHB baseou-se no pressuposto de que os grupos hidroxilas das unidades Hema poderiam interagir por ligações de hidrogênio com os grupos carbonila do PHB. Esse pressuposto baseou-se em três informações obtidas da literatura. Primeiro, os copolímeros poli(acetato de vinila-álcool vinílico) (P(VAc-co-VA)) com 9 mol% e 89 mol% de álcool vinílico são miscíveis com PHB (ref. [95] e [96], Capítulo I), e parcialmente miscível quando a concentração de álcool vinílico é de 15 mol% [ref. [95], Capítulo I). Segundo, os copolímeros poli(butirato de vinila-co-álcool vinílico) são parcialmente miscíveis com PHB [ref. [111], Capítulo I). Terceiro, o poli(álcool vinílico) também é parcialmente miscível com o PHB (ref[112], Capítulo I). Por outro lado, o copolímero P(VAc-co-VA) com 20 mol% mostrou-se imiscível com o PHB (ref. [95], Capítulo I). O mesmo foi observado para os copolímeros S-Hema30 e S-Hema40.

As blendas PHB/P(VAc-co-VA) com 89 mol% de VA foram estudadas por Huang e colaboradores (ref. 93, Capítulo I) no estado fundido (180°C) por FTIR. Nessas condições, os autores argumentaram que alguns grupos OH que interagem por ligações de hidrogênio com grupos carbonila do mesmo copolímero passam a interagir com os grupos carbonila do PHB, que se encontram no estado amorfo. Por serem as ligações OH----HO entre macromoléculas do copolímero mais fortes que as ligações C=O---HO, elas pouco se dissociam e quase não há variação da banda de OH no espectro de FTIR.

Não é de conhecimento do autor da Tese estudos de comportamento de fases em blendas de PHB com copolímeros S-Hema. No entanto, sabe-se que o homopolímero P(Hema) é imiscível com o copolímero P(HB-co-HV) com 21 mol% de HV. Gracida e colaboradores [24] estudaram o comportamento de fases de blendas P(Hema)/P(HB-co-HV) obtidas por "casting" utilizando DSC, DMA e difração de raios-X. A concentração de P(Hema) nas blendas variou entre 20 e 50 % (m/m). As análises de DSC das blendas mostraram uma única Tg no 2° aquecimento próxima da Tg do poliéster puro (-4 °C) e independente da composição. A Tg do homopolímero P(Hema) é igual a 42 °C e não foi observada nas blendas devido à sua sobreposição com a cristalização do copolímero. Os valores de T_F determinados no 1° aquecimento e os valores de grau de cristalinidade determinados por difração de Raios-X também não variam com a composição, indicando que essas blendas são imiscíveis.

Blendas com P(Hema) e poli(4-vinil piridina) (P(4-VP)) são miscíveis em toda faixa de concentração devido à interação entre os grupos OH do P(Hema) e o nitrogênio da P(4-VP) [25]. Esse fato indica que polímeros com grupos básicos (aceptores de elétrons) favorecem a miscibilidade com P(Hema). Além disso, esse fato sugere que os grupos carbonila do PHB não são básicos o suficiente para estabelecer interações intermoleculares com os copolímeros S-Hema.

Esses estudos descritos anteriormente sugerem que os grupos hidroxila dos copolímeros S-Hema com concentrações de Hema iguais a 34 e 42 mol% não estabelecem ligações de hidrogênio com a carbonila do PHB, estando preferencialmente associados entre si. Portanto, a miscibilidade da blenda não é promovida.

3 Conclusões

Neste trabalho foram estudados o comportamento de fases e a morfologia de blendas com o poliéster semicristalino e biodegradável PHB e os copolímeros SAN, S-Hema e P(MMA-co-VPh). O PHB é imiscível com todos os copolímeros estudados, mesmo com aqueles que são capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com o PHB (S-Hema e P(MMA-co-VPh)), o que favoreceria a miscibilidade entre eles.

A morfologia e a composição das blendas afetam o comportamento de cristalização do PHB, principalmente nas blendas com os copolímero SAN e P(MMA-co-VPh). De modo geral, conclui-se que o copolímero afeta a cinética de cristalização do PHB, no sentido de retardá-la, nas blendas com morfologia co-contínua e nas blendas cuja matriz é o copolímero. As blendas cuja matriz é o PHB apresentam valores de ΔH_C e X mais elevados que as demais blendas, ou semelhantes ao PHB. Isso indica que o PHB nessas misturas cristaliza de forma semelhante ao PHB puro.

4 Referências

[1] Sánchez-Chaves, M.; Martinez, G.; Madruga, E. L.; J. Polym. Sci.: Part A: Pol. Chem, 1999, 37, 2941

- [2] Chiu, S.C.; Smith, T.G.; J. Appl. Polym. Sci, 1984, 29, 1797
- [3] Callaghan, T.A.; Takakuwa, K.; Paul, D.R.; Padwa, A.R., *Polymer*, **1993**, 34, 3796

[4] Hasha, D.L.; Priddy, D.B.; Rudolf, P.R.; Stark, E.J.; Pooter, M.d.; Van Damme, F.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 3046

[5] Coutinho, F.M..B.; Oliveira, C.M.F.; *Reações de Polimerização em cadeia*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006, pág. 68

[6] Lebduska, J.; Snuparek Jr., J.; J. of Polym. Sci.: Part C: Pol.Lett, 1984, 22, 261.

[7] Lin, C.L.; Chen, W.C.; Liao, C.S.; Su, Y.C.; Huang, C.F.; Kuo, S.W.; Chang, F.C.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 6435

[8] Brar, A.S.; Hekmatyar, S.K.; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **1999**, 37, 721.

[9] Schaefer, J.; *Macromolecules*, **1971**, 4, 107

[10] Hill, D.J.T.; O'Donnell, J.H.; O'Sullivan, P.W.; *Macromolecules*, **1982**, 15, 960.

[11]Schoonbrood, H.A.S.; Aerdts A. M.; German, A.L.; van der Velden, G. P. M.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 5518

- [12] Doi, Y.; Kunioka, M.; Nakamura, Y.; Soga, K.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 1274
- [13] Lin, C.L.; Chen, W.C.; Kuo, S.W.; Chang, F.C.; Polymer, 2006, 47, 3436

[14] Thirta, V.; Lehman, R.; Nosker, T.; Polymer, 2006, 47, 5392

[15]Chen, W., David, D. J., MacKnight, W. J., Karasz, F. E., Polymer, 2001, 42, 8407

- [16] Yamaguchi, M.; Arakawa, K.; J. Appl. Polym. Sci. 2007, 103, 3447
- [17] Navarro Cassu, S.; Felisberti, M.I.; Quim. Nova, 2005, 28, 255
- [18] Lin, C.L.; Chen, W.C.; Kuo, S.W.; Chang, F.C.; Polymer, 2006, 47, 3436
- [19] Keitz, J.D.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.; J. Appl. Polym. Sci., 1989, 29, 3131.
- [20] Chen, W.; David, D.J.; MacKnight, W.J.; Karasz, F.E.; Polymer, 2001, 42, 8407
- [21] Finelli, L.; Sarti, B.; Scandola, M.; J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem. 1997, A34, 13.
- [22] Keitz, J.D.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.; J. Appl. Polym. Sci., 1989, 29, 3131.
- [23]Di Lorenzo, M.L.; Prog. Polym. Sci. 2003, 28, 663.
- [24] Gracida, J.; Perez-Guevara, F.; Cardoso-Martinez, J.; J. Mat. Sci., 2005, 40, 2565
- [25] Cesteros, L.C.; Meaurio, E.; Katime, I.; Macromolecules, 1993, 23, 2323

Apêndice



Figura A: Curvas de [1] módulo de armazenamento (E'), [2] módulo de perda (E'') e [3] tanδ para blendas S-Hema40/PHB



Figura B: curvas de DSC de blendas S-Hema40/PHB. [A]Curvas de DSC de blendas S-Hema/PHB obtidas no 1º aquecimento a 10 °C/min; [B]Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [C] curvas obtidas no 2º aquecimento a 10 °C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização.



Figura C: curvas de DSC de blendas SAN/PHB. [1] Curvas de DSC obtidas no 1° aquecimento a 20 °C/min; [2]Curvas obtidas no resfriamento a 20 °C/min; [3] curvas obtidas no 2° aquecimento a 20° C/min. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização.



Figura C: continuação



Figura D: Curvas de [1] módulo de armazenamento (E'), [2] módulo de perda (E'') e [3] tanδ para blendas SAN/PHB


Figura D: continuação



Figura E: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de blendas SAN/PHB. (*) Blendas cujo copolímero foi extraído com THF.



60% SAN28



80% SAN28



20% SAN39*



28ku X38,888 0.5мм 20% SAN39

Figura E: continuação

40% SAN39*

1 Min



40% SAN39



60% SAN39 Figura E: continuação



80% SAN39

Capítulo III: Cinética de Cristalização de blendas de copolímeros aleatórios e PHB

Capítulo III: Cinética de Cristalização de blendas de copolímeros aleatórios e PHB

1 Introdução

1.1 Cinética de cristalização

Os estudos de cinética de cristalização de polímeros semicristalinos têm como objetivos avaliar os mecanismos de formação de uma fase cristalina em uma fase líquida [1a]. Essa fase líquida pode ser uma solução do polímero, pode ser o próprio polímero puro fundido, ou pode ser uma mistura de polímeros.

Comparado à cristalização de materiais não poliméricos, o processo de cristalização de polímeros semicristalinos oferece condições excepcionais para serem explorados por estudos cinéticos realizados a uma temperatura de cristalização (T_c) constante. A cristalização de polímeros semicristalinos ocorre a temperaturas bem inferiores à sua temperatura de fusão T_F , ao contrário de moléculas pequenas e quimicamente definidas, por exemplo. Cormia, Price e Turbull [2, 3] observaram que o grau de super-resfriamento relativo (T_F^o -Tc) necessário para o início da nucleação do polietileno é três vezes maior que o super-resfriamento observado para n-alcanos com 16 ou 32 átomos de carbono em suas cadeias. Isso permite estudar a variação da taxa de cristalização do polímero em função da Tc numa faixa ampla de temperaturas. Além disso, a taxa de cristalização de polímeros é relativamente lenta quando comparada com a de moléculas pequenas. Isso permite que um rápido resfriamento do polímero a partir do estado fundido evite a sua cristalização antes de se atingir a Tc.

A realização de estudos cinéticos da cristalização de polímeros puros ou em blendas envolve, de modo geral, cinco escolhas. Primeiro, deve-se escolher um

parâmetro experimental que exprima o grau de avanço do processo de cristalização. Segundo, é necessária uma técnica experimental para se determinar esse parâmetro. Terceiro, deve-se definir se o modo do experimento de cristalização será *isotérmico* ou *não isotérmico*. Quarto, deve-se definir se o experimento cinético envolve o processo de cristalização global (*overall crystallization*), ou tratará separadamente dos mecanismos de cristalização (nucleação e crescimento). Quinto, é necessário um modelo teórico capaz de descrever os resultados experimentais e que gere novas informações a partir destes.

Em geral, a escolha da técnica experimental e do modo do experimento define as demais escolhas. Por exemplo, através da técnica de DSC pode-se quantificar a variação de entalpia do processo de cristalização (ΔH_C) de um polímero numa determinada Tc (modo isotérmico) ou durante o seu resfriamento a partir do estado fundido (modo não isotérmico). A partir dos valores de $\Delta H_{\rm C}$ é possível determinar a variação do grau de cristalização x em função do tempo. X representa o grau de avanço do processo de cristalização e será definido mais à frente. No entanto, por ser a calorimetria uma técnica não específica, os valores de ΔH_{C} determinados correspondem ao processo global de cristalização, e não de um mecanismo específico atuante no processo (nucleação ou crescimento). Por outro lado, a microscopia ótica com luz polarizada e estágio quente (MOLPEQ) permite observar tanto a formação dos núcleos durante a cristalização do polímero (nucleação), quanto o crescimento desses núcleos que vão originar os esferulitos (crescimento). Na técnica de MOLPEQ, o parâmetro que exprime o avanço do processo de cristalização é o raio dos esferulitos. A variação do raio dos esferulitos em função do tempo permite determinar a taxa de crescimento G, em µm/min.

A análise da cinética de cristalização isotérmica de polímeros por DSC é comumente realizada utilizando-se o modelo de cristalização de Avrami adaptada por Flory e Mandelkern [4]. A cinética de cristalização não isotérmica pode ser

analisada sob a ótica do modelo de Osawa [5], entre outros. Por outro lado, os estudos de cristalização isotérmica de polímeros realizados por MOLPEQ são analisados segundo o modelo de Hoffman e Lauritzen [6].

Neste capítulo serão descritos os resultados dos estudos cinéticos da cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/ PHB e blendas SAN/PHB. Esses estudos foram realizados por DSC no modo isotérmico. Portanto, para se entender melhor a cristalização do PHB, os itens a seguir tratarão dos seguintes assuntos: os mecanismos de nucleação e crescimento do PHB e o processo de cristalização global; o modelo de cristalização de Avrami, e o de Hoffman e Lauritzen; o efeito da mistura do PHB com outros polímeros sobre a sua cinética de cristalização.

1.2 Nucleação e crescimento

A formação de uma fase cristalina em uma fase líquida super-resfriada de um polímero fundido ocorre segundo os mecanismos de *nucleação e crescimento*. A *nucleação* (ou *nucleação primária*) é a formação na fase líquida de pequenas regiões com arranjo ordenado de moléculas (núcleos) a partir das quais crescerá a fase cristalina. Segundo os mecanismos físicos de formação dos núcleos, a nucleação pode ser classificada em *homogênea* ou *heterogênea*. Na nucleação homogênea, os núcleos são formados em uma fase líquida pura por meio de flutuações aleatórias nas propriedades dessa fase (p. ex. temperatura ou concentração). Na nucleação heterogênea, os núcleos são formados sobre a superfície de impurezas sólidas dispersas na fase líquida [7,8]. A nucleação pode ser classificada também em atérmica e térmica. Na nucleação atérmica, todos os núcleos na fase líquida se formam e começam a crescer no instante inicial (t=0) do processo de cristalização. Em outras palavras, a nucleação atérmica (ou esporádica), o número de núcleos que se formam por unidade de tempo ou de espaço é constante e aleatória [9].

Segundo a *Teoria Clássica de Nucleação* aplicada para materiais moleculares [7, 10], a formação do núcleo depende do transporte de moléculas da fase líquida para a interface núcleo-fase líquida e da diferença de energia livre entre o núcleo (G_N) e a fase líquida (G_L) , que é chamada de energia livre para a formação do núcleo $(\Delta G_N = G_N - G_L)$. Por sua vez, o valor de ΔG_N (Equação 1) apresenta uma contribuição energética associada à formação do núcleo, que é favorável ao processo de nucleação, e uma contribuição associada a formação de superfícies interfaciais, que se opõe à formação do núcleo.

$\Delta G_N = \Delta G_C V + \Sigma A_i \sigma_i$ Equação 1

na qual ΔG_C é a energia livre de cristalização, dada em unidades de energia por volume, V é o volume do núcleo, Ai é a área da face i do núcleo, e σ_i é a energia livre superficial associada à formação da superfície i.

Para que um núcleo se forme e cresça é necessário superar a barreira de ativação ao processo de nucleação. Essa condição ocorre quando o núcleo apresenta dimensões superiores à dimensão crítica. A barreira de ativação ΔG_N^* é o valor de ΔG_N correspondente à formação de um núcleo com as dimensões críticas.

Segundo o modelo concebido por Hoffman e Lauritzen [6] para a nucleação e crescimento de polímeros, a expressão para ΔG_N^* associado à nucleação homogênea de um núcleo de formato paralelepípedo retângulo, formado por v segmentos de cadeias e v-1 dobras (Figura 40) é dada pela Equação 2.



Figura 40: Núcleo polimérico de dimensões l x a x b, na qual l é a espessura de lamela e a=b; σ_e é a energia superficial associada à formação da face que contém as dobras de cadeia (face b x a); σ é a energia superficial associada à formação da face que contém os segmentos de cadeia (face b x l ou a x l).

na qual T_F^0 é a temperatura de fusão no equilíbrio; ΔH_F e a entalpia de fusão e f (Equação 3) é um fator que corrige o valor de ΔH_F devido à sua variação com a temperatura.

$$\mathbf{f} = \frac{2\mathbf{T}\mathbf{c}}{\mathbf{T}_{\mathrm{F}}^{0} - \mathbf{T}\mathbf{c}}$$
 Equação 3

Os valores das dimensões críticas a*, b* e l* são dadas pelas equações 4 e 5, respectivamente.

$$a^* = b^* = \frac{4\sigma}{\Delta G_F}$$
 Equação 4

$$\mathbf{l}^* = \frac{4\sigma_{e}}{\Delta G_{F}}$$
 Equação 5

A taxa de formação de núcleos (taxa de nucleação primária, I_p), que é dada em número de núcleos por unidade de volume e por unidade de tempo, depende de ΔG_N^* e é expressa pela Equação 6.

$$I_{p} = I_{0} \exp\left(-\frac{U^{*}}{R(Tc - T_{\infty})}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{N}^{*}}{kTc}\right) \qquad \text{Equação 6}$$

na qual observam-se três termos: I_0 , que é o fator pré-exponencial, e dois termos exponenciais. No primeiro termo exponencial, U* é a energia de ativação para o transporte de macromoléculas da fase líquida para a interface núcleo-fase líquida; R é a constante dos gases; Tc é a temperatura de cristalização; T_∞ é a temperatura na qual cessa qualquer movimento associado ao fluxo viscoso das macromoléculas e está associada à Tg do polímero ou da blenda (T_∞= Tg-C, onde C é uma constante). No segundo termo exponencial, k é a constante de Boltzman.

Substituindo-se a expressão de ΔG_N^* (equação 2) no segundo termo exponencial da equação 6 obtém-se a equação 7.

$$\mathbf{I}_{p} = \mathbf{I}_{0} \exp\left(-\frac{\mathbf{U}^{*}}{\mathbf{R}(\mathbf{T}\mathbf{c} - \mathbf{T}_{\infty})}\right) \exp\left(-\frac{32\boldsymbol{\sigma}^{2}\boldsymbol{\sigma}_{e}\mathbf{T}_{F}^{0^{2}}}{\mathbf{k}\Delta\mathbf{H}_{F}(\Delta\mathbf{T}f)^{2}\mathbf{T}\mathbf{c}}\right) \qquad \text{Equação 7}$$

O gráfico definido por ln $I_p+{U^*/[R(Tc-T_{\infty})]}$ versus $1/Tc(\Delta Tf)^2$ é linear, cuja inclinação é dada pela Equação 8.

inclinação =
$$-\frac{32\sigma^2\sigma_{e}T_{F}^{0^2}}{k\Delta H_{E}}$$
 Equação 8

A equação 7 descreve a dependência de I com a temperatura de cristalização, $I_p = 0$ para Tc = T_∞ (Equação 7) pois nessas condições as macromoléculas não difundem para interface núcleo-fase líquida por estarem "congeladas" e o primeiro termo exponencial da Equação 7 é nulo. Além disso, $I_p = 0$ se Tc = T_F^{0} , pois nessas condições a barreira de ativação ΔG_N^* e as dimensões a*,b* e l* tendem a infinito, e o segundo termo exponencial da equação 7 é nulo. O valor de I_p apresenta um valor máximo para valores de Tc entre T_∞ e T_F^{0} .

A etapa de *crescimento* envolve a deposição de macromoléculas sobre o núcleo formado, causando o aumento de suas dimensões. Segundo o modelo de

Hoffman e Lauritzen, a formação de uma "camada" cristalina sobre uma superfície cristalina pré-existente é chamada de nucleação secundária [8], e a camada cristalina é chamada de núcleo de superfície (*surface nucleus*) [6,11]. Uma imagem do modelo de crescimento é dada pela Figura 41.



Figura 41: Modelo de crescimento por nucleação secundária [6, 11].

De acordo com o modelo, a cristalização ocorre pela nucleação secundária de macromoléculas sobre substratos de comprimento L. Durante a cobertura do substrato, a macromolécula deverá dobrar-se em vários pontos de cadeia para depositar segmentos de dimensões 1 x a x b sobre o substrato. Os segmentos depositados e os segmentos que se dobram definem dois tipos de planos, aos quais estão associados às energias livres superficiais σ e σ_e . A taxa de propagação das macromoléculas ao longo do substrato é *g*. A taxa de deposição do primeiro segmento sobre o substrato é *i*. As sucessivas nucleações secundárias sobre o substrato fazem com que o cristal cresça segundo uma taxa G (Tc), em μ m min⁻¹, mensurável por várias técnicas experimentais. A taxa de crescimento é expressa pela Equação 9.

$$G(Tc) = G_0 \exp\left(\frac{U^*}{R(T - T_{\infty})}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_{NS}^*}{kTc}\right)$$
 Equação 9

Na qual ΔG_{NS}^* é a energia de ativação do processo de nucleação secundária [8], cuja expressão é dada pela equação 10

$$\Delta G''^{*}_{NS} = \frac{\beta b \sigma \sigma_{e} T_{F}^{0}}{\Delta H_{F} f \Delta T}$$
 Equação 10

na qual β é uma constante que depende do *regime* de crescimento. Substituindo-se a equação 9 na equação 8, obtém-se a equação 11.

$$G(Tc) = G_0 \exp\left(\frac{U^*}{R(T - T_{\infty})}\right) \exp\left(\frac{\beta b \sigma \sigma_e T_F^0}{k \Delta H_F f T c \Delta T}\right)$$
Equação 11

Dependendo da relação entre as taxas i e g, o crescimento pode ocorrer segundo três regimes de crescimento, que são chamados regime I, regime II e regime III. O regime I caracteriza-se por apresentar g >>i [6, 8]. Em outras palavras, a superfície do substrato é totalmente coberta por uma monocamada de núcleo secundário antes que outro núcleo seja formado sobre o mesmo substrato. O regime I ocorre para elevados valores de Tc. A expressão da taxa de propagação do esferulito G(Tc) (Equação 11) apresenta $\beta = 4$ para o regime I.

O regime III é caracterizado por apresentar i > g [8,9]. Nessas condições ocorrem rápidas nucleações sobre o substrato, de modo que os núcleos formados não têm tempo de se espalharem pela superfície do substrato. Este regime ocorre a temperaturas inferiores aos regimes I e II, e apresenta a expressão de G(Tc) com $\beta = 4$.

O regime II é caracterizado pela competição entre os processos de nucleação secundária e de recobrimento do substrato ($i \ge g$) [6, 8]. Nessas condições podem ocorrer nucleações simultâneas sobre o substrato. No entanto, diferentemente do regime III, os núcleos podem crescer sobre o substrato. Este regime ocorre a temperaturas intermediárias entre os regimes I e III, e a Equação 11 apresenta $\beta=2$.



A Figura 42 ilustra o recobrimento do substrato nos três diferentes regimes.

Figura 42: Recobrimento do substrato nos três diferentes regimes. Cada quadrado representa a seção transversal da cadeia polimérica.

Experimentalmente, a taxa G(Tc) é obtida pela tangente da curva do raio do esferulito em função do tempo de cristalização t, a uma temperatura Tc fixa. Assim, é possível obter valores de G(Tc) para diferentes Tc. Esses dados são ajustados em uma função linear de $\ln G + \frac{U^*}{R(T-T_{\infty})}$ versus $\frac{1}{fTc\Delta T}$ (Figura 43). As regiões que se diferem pela inclinação da reta são os regimes I, II e III.



Figura 43: Regimes de crescimento definidos na teoria de Hoffman e Lauritzen [9]. A taxa de crescimento G(Tc), que depende da taxa de nucleação secundária (I_s) apresenta as mesmas dependências com a Tc que aquelas descritas anteriormente

para a taxa de nucleação $I_p(Tc)$. No entanto, a curva de $I_p(Tc)$ versus Tc é deslocada para temperaturas inferiores em relação à curva de G(Tc) versus Tc (Figura 44).



Figura 44: Variação da taxa de nucleação primária (I_p) e da taxa de nucleação secundária (I_s) em função da temperatura de cristalização [12].

Isso ocorre porque, considerando um núcleo de formato de paralelepípedo, a nucleação primária envolve a formação de um núcleo de seis faces no meio fundido, enquanto que a nucleação secundária, que ocorre sobre uma superfície cristalina préexistente, envolve a formação de apenas quatro novas faces [9]. Dessa forma, a energia superficial para a formação das faces ($\Sigma A_i \sigma_i$, Equação 1) é maior para a nucleação primária do que para a nucleação secundária. Como conseqüência, a energia de ativação para a nucleação primária (ΔG_N^* , Equação 2) é maior que a energia de ativação para a nucleação secundária ($\Delta G'_{NS}^*$, Equação 10) em temperaturas Tc próximas da T_F [12]. Portanto, para que a nucleação primária ocorra é necessário um super-resfriamento (ΔT) maior que para a nucleação secundária.

1.3 Cristalização global

A cristalização de polímeros previamente fundidos numa determinada temperatura Tc é descrita de forma geral pela variação do *grau de cristalização* do

polímero, x, em função do tempo de cristalização *t*. A variável *x* pode ser obtida por DSC utilizando a equação 12 [13].

Х

$$= \frac{\int_{0}^{t} \frac{dH}{dt} dt}{\int_{0}^{t} \frac{dH}{dt} dt}$$
Equação 12

Na qual a integral do numerador representa a área do pico de cristalização compreendida entre o início da cristalização (t=0) e o tempo t, e a integral no denominador representa a área total do pico de cristalização compreendida entre o início e o final (t= ∞) da cristalização.

Note que o grau de cristalização ou avanço da cristalização *x*, definido pela equação 12, difere do grau de cristalinidade X, definida pela Equação 8 do capítulo II. O grau de cristalinidade fornece informações sobre a fração da fase cristalina no polímero semi-cristalino. Enquanto que o grau de cristalinidade de polímeros semi-cristalinos nunca atinge valor igual a 100% devido à presença da fase amorfa, o grau de cristalização pode atingir o valor de 100% (ou 1) quando o processo de cristalização é concluído.

O avanço do processo de cristalização pode ser visualizado em uma curva de grau de cristalização x em função do tempo t chamada de isoterma de cristalização (Figura 45).

Essa curva apresenta formato sigmoidal, independentemente se a cristalização for realizada no modo isotérmico ou não isotérmico. A isoterma apresenta um segmento inicial no qual x não varia com tempo, que é chamado de "tempo de indução aparente" [1b,4,14].



Figura 45: Modelo de isoterma de cristalização de polímeros.

Segue-se um segmento no qual *x* varia linearmente com t. A taxa de cristalização global (V₀) é comumente tomada como a inclinação (tan α) dessa região linear, ou como o valor inverso de t_{50%}, que corresponde ao tempo no qual *x* = 0,5. Portanto, V₀ é expresso em unidades de min⁻¹, por exemplo.

Em seguida, observa-se o retardamento do processo de cristalização atribuído ao "choque" ("*impingement*") dos cristais e a conseqüente interrupção de seu crescimento. Em polímeros como poli(adipato de etileno) e poli(tereftalato de etileno) (PET), o processo de cristalização atinge um estado de pseudo-equilíbrio, onde X não varia com o tempo. Para o polietileno, no entanto, o retardamento da cristalização pelo "*impingement*" não interrompe a variação de X, que cresce continuamente com t [1c]. Essa variação de x é comumente chamada de *cristalização secundária*, que pode ocorrer segundo os seguintes mecanismos: aumento da espessura das lamelas previamente cristalizadas; a formação de novas lamelas adjacentes às lamelas previamente cristalizadas [1,9].

O modelo de Avrami descreve, de forma geral, o processo de cristalização e fornece uma expressão matemática para a variação de x(t,T) versus tempo, que leva

em conta as taxas dos fenômenos de nucleação e crescimento. O modelo foi adaptado para a cristalização isotérmica de polímeros por Flory e Mandelkern [4]

Segundo o modelo de Avrami, um número I de núcleos surgem a uma taxa constante I(Tc) e se distribuem pela fase líquida. Esses núcleos crescem em uma, duas ou três dimensões a uma taxa constante G (Tc). Após um determinado período, esses cristais se "chocam" interrompendo seu crescimento (Figura 46; [9]).



Figura 46: Nucleação e crescimento dos núcleos com o tempo de cristalização.

Após as considerações anteriores, a variação de x com t para a cristalização de polímeros é descrita pela Equação 13.

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{m}_{c}}{\mathbf{m}_{0}\mathbf{X}} = 1 - \exp(-\mathbf{k}(\mathbf{T}\mathbf{c})\mathbf{t}^{n})$$
 Equação 13

Na qual m_c é a massa de cristais formados até o instante t, m_0 é a massa total, X é o grau de cristalinidade, k(Tc) é a constante da taxa de cristalização e n é o expoente de Avrami. Os valores de k(Tc) e n dependem dos mecanismos de nucleação e crescimento e das dimensões dos cristais formados, conforme indicado na Tabela 16.

Os parâmetros da equação de Avrami são obtidos experimentalmente através da forma linearizada da equação de Avrami, dada pela Equação 14.

$$\log_{10}[-\ln(1-x)] = \log_{10}[k(Tc)] + n \log_{10}(t)$$
 Equação 14

A Equação 14 é a equação de uma reta cujos coeficientes angular e linear fornecem "n" e $\log_{10}[k(Tc)]$, respectivamente.

Na prática é possível observar que a equação de Avrami não se ajusta inteiramente à curva experimental definida por x em função de t.

Tabela 16: Expoente de Avrami "n" para diferentes mecanismos de nucleação e formato de cristais [9].

Mecanismo Forma dos cristais	Nucleação térmica	Nucleação atérmica		
Linear	2	1		
Circular	3	2		
Esférico	4	3		
Fibrilar	≤2	≤1		
Circular lamelar	≤3	≤2		

Por exemplo, para o polipropileno [14] a curva de Avrami se ajusta até os valores de *x* em torno de 0,5. A etapa de cristalização secundária não se ajusta à curva de Avrami. Tais desvios podem ocorrer em polímeros cujos núcleos que se desenvolvem durante a cristalização provêm tanto de mecanismos de nucleação térmica, quanto de nucleação atérmica, como é o caso poliamida ou do polipropileno [1d].

Ainda é possível observar em experimentos de cinética de cristalização que o expoente de Avrami assume valores fracionários. Tal caso pode ocorrer pelas seguintes razões [13]:

- A razão entre as densidades da fase cristalina (ρ_c) e da fase amorfa (ρ_l) do polímero não é constante durante a cristalização.
- As velocidades de nucleação I(Tc) e de crescimento G(Tc) variam durante a cristalização. Se I(Tc) ou G(Tc) diminui, n diminuirá também.
- A morfologia dos cristais em crescimento muda durante o processo de cristalização.

A taxa de cristalização global apresenta as mesmas dependências com a Tc que as taxas de nucleação e crescimento. Assim, pode-se observar que a inclinação da isoterma na região linear (Figura 45), que é uma medida da taxa de cristalização global, diminui à medida que a temperatura de cristalização se aproxima da T_F ou da Tg do polímero, e assume um valor máximo entre essas temperaturas [9]. A taxa de cristalização global pode ser expressa pela Equação 15 [9]:

$$Vc = V_0 \exp\left(\frac{U^*}{R(Tc - T_{\infty})}\right) \exp\left(\frac{Kg}{Tc\Delta T}\right)$$

Equação 15

n qual V_0 é o fator pré-exponencial, Kg é uma constante associada ao processo de nucleação global; T ∞ =Tg-C, U* e os demais parâmetros foram definidos anteriormente (item 1.2).

1.4 Nucleação, crescimento e cristalização global do PHB puro

Barham [15] estudou os mecanismos de nucleação do PHB puro (\overline{Mn} =1,3.10⁵g mol-1; \overline{Mw} =3,6.10⁵ g mol-1) ou de formulações com agentes nucleantes como talco e sacarina utilizando MOLPEQ. O autor realizou vários experimentos avaliando a etapa de nucleação do PHB puro e das formulações cristalizadas a 100°C ou 120°C, respectivamente, durante 2 min. Em ambos os casos, os valores da densidade de núcleos distribuem-se aleatoriamente em torno de um valor médio (distribuição Gaussiana). O autor concluiu que o PHB cristaliza por nucleação térmica (ou esporádica).

Barham também determinou a taxa de nucleação (I_p) em diferentes temperaturas de cristalização (Tc), sendo que esses dados se ajustaram bem a uma reta definida por $\ln I_p + U^*/R(Tc-T\infty)$ versus $1/(Tc\Delta T^2)$ (Equação 7). Supondo que a inclinação dessa reta seja dada pela Equação 8 (nucleação homogênea), o autor estimou o valor do termo $\sigma^2 \sigma_e$. Esse valor se aproxima do valor calculado a partir de determinações independentes de $\sigma e \sigma_e$. Esse resultado levou o autor a concluir que a nucleação do PHB puro é homogênea.

Barham, Keller e colaboradores [16] estudaram a morfologia e a cinética de cristalização do PHB puro. Os autores determinaram a taxa de crescimento dos esferulitos (G) em diferentes temperaturas de cristalização Tc, utilizando MOLPEQ. Os valores de G determinados para cada Tc ajustam bem à reta definida por $\ln G + \frac{U^*}{R(T-T_{a})}$ versus $\frac{1}{fTc\Delta T}$. Observou-se que essa reta apresenta uma mudança de inclinação a Tc \approx 130 °C. Esse resultado foi interpretado pelos autores como uma mudança do regime de crescimento (item 1.2) de III para II.

Owen e colaboradores [17] estudaram o crescimento dos esferulitos de PHB e sua cristalização global utilizando MOLPEQ e DSC, respectivamente. A taxa de crescimento dos esferulitos de PHB foi determinada em amostras fundidas e cristalizadas a temperaturas Tc variando entre 20 ° e 120 °C. Os autores observaram que o valor máximo da taxa de crescimento ($\approx 250 \,\mu$ m/min) ocorre a Tc = 80 °C. Esses autores determinaram também as isotermas de cristalização (Figura 45) para temperaturas de cristalização variando de 60 °C a 95 °C, as quais foram utilizadas para calcular os valores de k e n da equação de Avrami (Equação 13). Os valores de n determinados em diferentes Tc variaram de 2,15 a 2,47.

1.5 A Cristalização do PHB em blendas miscíveis e imiscíveis

A menos que se diga o contrário, todos os estudos sobre a cristalização do PHB em blendas descritos a seguir foram realizados fundindo-se a blenda e resfriando-as até a temperatura de cristalização isotérmica.

1.5.1 Blendas miscíveis

A cristalização de um polímero pelo seu resfriamento a partir do estado fundido ocorre em uma faixa de temperatura compreendida entre a Tg e a T_F^0 [8]. A mistura do polímero semicristalino com outro miscível pode reduzir sua T_F^0 . Além disso, se a Tg do polímero miscível for maior ou menor que a Tg do polímero semicristalino, a mistura homogênea pode apresentar sua Tg maior ou menor que a Tg do polímero semicristalino, respectivamente. Essa variação do intervalo [Tg;T_F⁰] pode causar o deslocamento da temperatura $T_{máx}$ (Figura 44) na qual a taxa de cristalização é máxima [13]. De modo geral, se a mistura causar a aproximação entre $T_{máx}$ e a Tc em que o polímero é cristalizado (diminuição de $|T_{máx}$ -Tc]), então sua taxa de cristalização irá aumentar. Por outro lado, se a mistura provocar o distanciamento entre $T_{máx}$ e Tc (aumento de $|T_{máx}$ -Tc]), então a taxa de cristalização do polímero diminuirá.

Os estudos da cinética de cristalização isotérmica do PHB por MOLPEQ foram realizados em blendas miscíveis na forma de filmes obtidos por "casting" e contendo os seguintes polímeros: PVPh (\overline{Mn} =5200 g mol⁻¹;[18]), PVAc (\overline{Mn} =2,3.10⁵ g mol⁻¹; [19]), PEO (\overline{Mn} =2.10⁴g mol⁻¹; [20]), poli(ácido lático) atático (p(R,S-LA); \overline{Mn} =5,0.10³g mol⁻¹; [21]) e p(VAc-co-VA) com 9 mol% de VA [22]. Em todas essas blendas, o aumento da concentração do polímero diluente diminui a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB em toda a faixa de temperatura de cristalização.

Hay e Sharma [23] estudaram a cinética de cristalização do PHB em blendas PHB/PVAc obtidas por mistura mecânica utilizando DSC e MOLPEQ. As isotermas de cristalização do PHB puro e das blendas foram determinadas em duas faixas de temperaturas de cristalização: entre 24 °C e 68 °C (temperaturas próximas às Tg das blendas), e entre 107 °C e 130 °C (temperaturas próximas às T_F das blendas). As isotermas determinadas em Tc menores mostraram que a taxa de cristalização do PHB diminui com o aumento da concentração de PVAc nas blendas. Esse comportamento foi explicado considerando que o aumento da concentração de PVAc provoca o aumento das Tg das blendas no sentido da Tc. Por outro lado, as isotermas determinadas a maiores temperaturas mostraram que a taxa de cristalização aumenta com a concentração de PVAc nas blendas. Esse comportamento foi explicando considerando que, nessa faixa de temperatura as blendas apresentam maior nucleação que o PHB puro, como foi observado por MOLPEQ. O expoente de Avrami n determinado a partir das isotermas do PHB puro e das blendas varia em torno de 2,5±0,2 e não parece afetado pela composição ou temperatura de cristalização.

1.5.2 Blendas parcialmente miscíveis e imiscíveis

Greco e Martuscelli [19] também estudaram a cristalização do PHB em blendas imiscíveis elastômero poli(etileno-co-propileno) (EPR)/PHB utilizando MOLPEQ. As blendas foram preparadas por "casting" utilizando clorofórmio como solvente, e a concentração de EPR nas blendas foi igual a 15% (m/m) e 30% (m/m). Observou-se que os esferulitos de PHB cristalizados a partir do estado fundido crescem na presença de domínios dispersos de EPR e que esses esferulitos ocluem esses domínios durante o crescimento. Além disso, os autores observaram que a taxa de crescimento dos esferulitos do PHB puro e do PHB nas blendas são muito semelhantes independentemente da temperatura de cristalização, indicando que a fase de EPR não interfere na cristalização do PHB.

Avella e colaboradores [24] estudaram a miscibilidade, a morfologia, as propriedades mecânicas e o comportamento de cristalização de blendas imiscíveis PHB/poli(óxido de metileno) (POM) por DSC e MOLPEQ. As blendas foram obtidas por mistura mecânica dos componentes fundidos, e a concentração de PHB

nas blendas variou de 20 % (m/m) a 80 % (m/m). Utilizando DSC, os autores resfriaram as blendas a partir do estado fundido até 153 °C para permitir a cristalização total da fase POM. Em seguida as blendas foram resfriadas novamente até 120 °C para permitir a cristalização do PHB. As isotermas de cristalização para o PHB e para cada blenda foram determinadas para Tc=120 °C. Ao contrário das blendas imiscíveis PHB/EPR, a cristalização do PHB é retardada pela mistura com POM: o tempo $t_{50\%}$ aumenta com o aumento da concentração de POM nas blendas. Os autores explicaram que a redução na taxa de cristalização do PHB é causada pela diminuição do número de núcleos presentes nas gotas da fase PHB dispersa na fase POM. Essa diminuição do número de núcleos seria causada pelo aumento da dispersão das gotas de PHB na fase POM, com o aumento da concentração de POM, ou pela migração de "impurezas", que funcionam como nucleantes da fase PHB, para a fase POM. No mesmo trabalho, Avella e colaboradores estudaram a cristalização de blendas POM/PHB por MOLPEQ, em condições similares aos estudos por DSC. Os autores observaram que os esferulitos de PHB tendem a englobar a fase cristalina pré-existente de POM, o que tornou impossível medir o raio dos esferulitos de PHB.

Lima e Felisberti [25] também estudaram o comportamento de cristalização de blendas imiscíveis com PHB e poli(epicloridrina), e blendas com PHB e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (ECO) utilizando DSC e microscopia ótica com luz polarizada. De modo geral, para ambas as blendas PHB/PEP e PHB/ECO, a entalpia de cristalização medidas no 1º resfriamento (ΔH_{Cc}) diminui com o aumento da concentração do componente amorfo, enquanto que a entalpia de cristalização medida no 2º aquecimento (ΔH_{CH}) aumenta com a concentração do componente amorfo. Esse resultado indica que PEP e ECO retardam a cristalização do PHB no resfriamento, que é obrigado a finalizar sua cristalização no 2º aquecimento. Esse efeito em retardar a cristalização do PHB é maior para as blendas com ECO. As imagens de microscopia ótica de amostras de blendas PHB/PEP e PHB/ECO cristalizadas a 60 °C e 70 °C mostraram que o componente amorfo de ambas as blendas é segregado no espaço intraesferulítico.

Os estudos descritos nesse item mostram que polímeros imiscíveis com o PHB podem ou não afetar sua cinética de cristalização.

2 Parte Experimental

2.1 Cinética de cristalização de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB

As blendas P(MMA-co-VPh)/PHB e SAN/PHB preparadas de acordo com o descrito no item 1.1.3 do capítulo II foram analisadas por DSC em um calorímetro DSC modelo 2910, da TA Instruments, cuja calibração de entalpia e temperatura foi feita com padrão de índio. Todas as análises foram realizadas sob fluxo de argônio de 50 mL/min. As curvas de DSC foram todas normalizadas pela massa da amostra.

2.1.1 Blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

A cinética de cristalização isotérmica de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB com 20 %, 30 % e 40 % em massa de P(MMA-co-VPh) foi estudada através de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Essas composições foram escolhidas pois as análises de DSC dessas blendas (Capítulo II, figura 6) mostraram que a fase PHB cristaliza. As análises de DSC das blendas com 60 a 90 % de copolímero não revelaram a cristalização do PHB.

Cerca de 6 a 8 mg de amostras do PHB puro e das blendas com 60, 70 e 80 % de PHB foram pesadas em porta amostras de alumínio e seladas. Essas amostras foram então depositadas no forno do DSC e submetidas ao seguinte tratamento térmico: 1- aquecimento a 20 °C/min até 205 °C (para as blendas com 60 e 70 % de PHB), até 210 °C (para a blenda com 80 % de PHB puro), ou até 220 °C (para o

PHB puro); **2**- resfriamento a aproximadamente -40 °C/min de 210 °C ou 220 °C até a temperatura de cristalização (Tc); **3**- isoterma de 20 a 50 min. A temperatura de fusão das blendas variou porque o aumento da concentração do copolímero provoca o deslocamento do pico de fusão do PHB nas blendas para temperaturas menores que a T_F do PHB puro (Figura 6). Portanto, essas blendas foram aquecidas em temperaturas menores que o PHB puro para restringir a degradação térmica desse poliéster.

As amostras das blendas foram cristalizadas isotermicamente na etapa 3 em temperaturas iguais a 316 K (43 °C), 326 K (53 °C), 336 K (63 °C), 446 K (73 °C), 456 K (83 °C), 365 K (92 °C) e 375 K (102 °C). As amostras de PHB puro foram cristalizadas em temperaturas maiores, iguais a 365 K (92 °C), 373 K (100 °C), 378 K (105 °C) e 383 K (110 °C). Isso porque, nessas temperaturas, a taxa de cristalização do PHB mostrou-se lenta o suficiente para que o PHB cristalizasse apenas na etapa isotérmica, e não na etapa do resfriamento a 40 °C/min. Após a cristalização da amostra, elas foram novamente aquecidas a 20 °C/min até 210 °C. A T_F medida nessa etapa foi relacionada com a T_c para se obter a temperatura de fusão no equilíbrio, segundo o método de Hoffman-Weeks.

A partir da etapa 3 do tratamento térmico, foram obtidas as curvas de DSC em termos de fluxo de calor em função do tempo, que mostram a evolução do pico de cristalização do PHB nas blendas com o tempo.

2.1.2 Blendas SAN/PHB

Amostras de PHB e blendas SAN/PHB pesando entre 6 a 8 mg foram pesadas em porta-amostras de alumínio, seladas e submetidas ao seguinte tratamento térmico no forno do DSC: 1- aquecimento a 20 ^oC/min até 210 ^oC; 2- resfriamento a aproximadamente -40 ^oC/min de 210 ^oC até a temperatura de cristalização (Tc); 3-

isoterma de 20 a 30 min. Para o PHB puro, as amostras foram aquecidas até 220 °C durante o 1° aquecimento.

As amostras das blendas SAN/PHB foram cristalizadas isotermicamente ma etapa 3 em faixas de temperaturas mostradas na Tabela 17. As amostras de PHB puro foram cristalizadas em temperaturas iguais a 377 K (104 °C), 379 K (106 °C) e 381 K (108 °C). As isotermas de cristalização forram determinadas para cada composição da blenda do mesmo modo que para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

Tabela 17: Faixas de temperaturas de cristalização utilizadas para cada blenda SAN/PHB

Blenda SAN/PHB	Faixa de temperaturas de cristalização (T _c , K)	Faixa De Temperaturas De Cristalização (T _c , ^O C)		
40 % SAN19	375 a 383	102-110		
60 %SAN19	373 a 383	100-110		
40 %SAN28,60 % SAN28 e 40 %SAN39	377 a 383	104-110		
60 % SAN39	377 a 385	104-112		

3 Resultados e Discussão

3.1 Cinética de cristalização de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

As análises de DSC das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB descritas no capítulo II dessa Tese mostraram que, com exceção da blenda com 90 % (m/m) de PHB, as blendas não cristalizam durante o 1º resfriamento a partir do estado fundido. Isso sugere que o copolímero P(MMA-co-VPh) interfere no processo de cristalização do PHB. Para confirmar essa sugestão, foram realizados estudos de cinética de cristalização isotérmica para as blendas com 60 %, 70 %, 80 % (m/m) de PHB e para o PHB puro.

Para se estudar a cinética de cristalização das blendas e do PHB puro, as amostras desses materiais foram aquecidas no forno do DSC a uma temperatura acima da TF e resfriadas à maior taxa possível no equipamento utilizado (\approx -40 °C/min) até a temperatura de cristalização Tc. As amostras foram então mantidas isotermicamente em Tc durante um período adequado para se observar o final do processo de cristalização do PHB (item 2.1.1). Durante o experimento isotérmico, foi observada a evolução do pico de cristalização do PHB puro ou do PHB nas blendas em função do tempo, que é mostrado na Figura 47.

A partir das áreas delimitadas pelo pico de cristalização das curvas mostradas na Figura 47, foi calculado o *grau de cristalização* definido pela Equação 12.

O tempo real t do experimento foi normalizado pelo tempo inicial t_0 , no qual se observou o início da cristalização, de forma a criar uma nova escala de tempo a partir de zero. O tempo do experimento normalizado será notado como t'.

A partir dos valores de grau de cristalização x e de tempo de cristalização normalizado t' foram obtidas as isotermas de cristalização (Figura 48). Foram obtidas também curvas de Avrami, que serão melhor analisadas no item 3.1.2.

A regressão linear realizada na região linear das isotermas de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas fornece o valor da taxa de cristalização global Vc desse poliéster.



Figura 47 : Curvas de DSC correspondentes à cristalização isotérmica do PHB puro e do PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.



Figura 48: Isotermas de cristalização determinadas pela integração das curvas da Figura 47 e calculando-se os valores de x(t') utilizando a equação 12.

3.1.1 A taxa de cristalização das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB

Nesse item serão discutidos os efeitos da temperatura de cristalização e da composição da blenda sobre a taxa de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

A Figura 49 apresenta a variação da taxa de cristalização Vc do PHB puro e do PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB em função da temperatura de cristalização.



Figura 49: Taxa de cristalização Vc em função da temperatura de cristalização Tc para o PHB puro e suas blendas com P(MMA-co-VPh)/PHB. As curvas contínuas foram calculadas pela Equação 15.

A Figura 49 mostra que os valores de Vc do PHB puro são maiores que os valores de Vc do PHB nas blendas, na faixa de temperatura analisada. Não foi possível determinar a taxa de cristalização do PHB puro para as temperaturas de cristalização entre 313 K e 366 K, pois a cristalização do PHB iniciava-se durante o resfriamento a partir do estado fundido, antes de se atingir a temperatura de

cristalização desejada. No entanto, esse mesmo fato permite concluir que a taxa de cristalização do PHB puro é maior que a taxa de cristalização do PHB nas blendas, nessa mesma faixa de temperatura de cristalização.

A Figura 49 mostra também que os valores de Vc em geral diminuem com o aumento da concentração de copolímero nas blendas.

Quanto à variação de Vc em função de Tc, observa-se que todas as curvas apresentam um ponto de máximo, no qual a taxa de cristalização é máxima. A taxa de cristalização Vc diminui com o aumento ou a diminuição da Tc para temperaturas menores ou maiores que os valores de Tc no ponto de máximo (Tc_{máx}). A diminuição de Vc para Tc< Tc_{máx} é explicada pelo aumento da viscosidade do meio fundido. Esse aumento da viscosidade dificulta a difusão de moléculas do PHB para o sítio de cristalização, causando a diminuição da taxa de crescimento da fase cristalina do PHB, o que refletirá na diminuição da taxa de cristalização global.

A diminuição de Vc para Tc> Tc_{máx} é explicada considerando que quanto mais próximos forem os valores de Tc da temperatura de fusão do PHB, maior será o valor da energia livre de ativação para a formação de um núcleo estável. O elevado valor da energia de ativação em temperaturas próximas à temperatura de fusão do PHB causa a diminuição da taxa de nucleação do PHB, o que refletirá na diminuição da taxa de cristalização global do PHB.

As curvas contínuas mostradas na Figura 49 foram calculadas usando a Equação 15, considerando-se as constantes U* e $T_{\infty}(=Tg-C)$ como variáveis ajustáveis. Os valores de Tg utilizados foram aqueles determinados por DSC no segundo aquecimento a 20 °C/min (Capítulo II, Figura 8). O valor de C escolhido foi de 51,6 K por ser um valor já utilizado para o PHB [18]. Os valores de U* e T_{∞} são comumente obtidos por experimentos que determinam a dependência da fluidez da massa de polímeros ("bulk fluidity") com a temperatura. Para uma grande variedade de polímeros, U* e T_{∞} assumem valores "universais" próximos a 17,2 kj.mol⁻¹ e (Tg-

51,6) K [6]. No entanto, os resultados de cinética de cristalização fornecem para o poliestireno valores de U* e T_{∞} iguais a 6,3 kJ.mol⁻¹ e (Tg-30) K. Essa discrepância foi explicada considerando que a U* e T_{∞} relacionam-se com uma camada de macromoléculas adsorvida na superfície do cristal e que apresenta certa mobilidade. Nesse caso, é de se esperar que essa camada tenda a apresentar um valor de "temperatura de transição vítrea efetiva" (T_{∞}) maior que a temperatura das moléculas localizadas no seio da massa polimérica. Também pode-se esperar que uma camada fracamente adsorvida sobre a superfície do cristal apresente valores de energia de ativação para o transporte de moléculas U* menor que para aquelas localizadas na massa polimérica [6]. Esses resultados mostram as discrepâncias entre os valores de U* e T_{∞} obtidos por medidas de fluidez podem diferir dos valores determinados por experimentos de cinética de cristalização. Portanto, podem-se usar U* e T_{∞} como variáveis ajustáveis.

Os melhores valores de U* escolhidos (vide apêndice) foram aqueles que melhor resultaram em retas com coeficientes de correlação mais próximos de -1 para os gráficos de $\left[\ln Vc + \frac{U^*}{R(T_c - T\infty)}\right] = \alpha$ versus $\frac{1}{Tc(T_F^0 - Tc)}$ (Figura 50[B]). Os coeficientes angular e linear dessas retas fornecem a constante Kg do processo de nucleação e $\ln V_0$, respectivamente. A estimativa inicial do valor de U* foi dada pela Equação 16 [23].

$$\ln Vc = \ln Vo - \frac{U^*}{R(Tc - T_m)}$$
 Equação 16

Na qual os valores de Vc utilizados foram aqueles determinados a temperaturas $Tc < T_{Cmáz.}$

O valor de T_F^0 utilizado no cálculo de $\Delta T = T_F^0$ -Tc foi determinado para o PHB puro e para o PHB nas blendas utilizando o método de Hoffman-Weeks (item 2.1.1 e Figura 50[A]). Os valores de T_F^0 para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB encontramse na Tabela C no Apêndice desse capítulo. Foi estudado também se o gráfico de α versus $\frac{1}{Tc(T_F^0 - Tc)}$ é linear caso o mesmo valor de T_F^0 for atribuído tanto ao PHB

puro quanto às blendas e igual a 459 K (186 °C) [26].



Figura 50: [**A**] Determinação de T_F^{0} para o PHB puro e para as blendas segundo o método de Hoffman-Weeks. (----): retas ajustadas sobre os dados de T_F versus Tc. (–): reta T_F =Tc. Suas equações e coeficientes de correlação são mostrados na legenda. [B] Variação de α versus $\frac{1}{Tc\Delta T}$ com os valores de U*, C e T_F^{0} .

A Tabela 3 apresenta os valores de Kg, V_o e do coeficiente de correlação R das retas α versus $\frac{1}{Tc\Delta T}$ obtidos para o PHB puro e o PHB nas blendas.

Hoffman e Lauritzen [6] consideram que valores de coeficiente de correlação R maiores que 0,99 representam um bom ajuste dos dados experimentais à Equação 15. Baseando-se nesse critério, a Tabela 18 mostra bons ajustes aos dados experimentais que podem ser alcançados utilizando-se os parâmetros C iguais a 30 K ou 51,6 K [27].

Também valores de R>0,99 foram obtidos utilizando tanto uma mesma T_F^0 para todas as blendas, como a T_F^0 determinada pelo método de Hoffman-Weeks.

A Figura 49 mostra o ajuste das curvas definida pela Equação 15 utilizando C igual a 51,6 K, e os valores de T_F^{0} determinados pelo método de Hoffman-Weeks para cada uma das blendas. Observa-se que as curvas se ajustam bem aos dados experimentais. A taxa máxima de cristalização prevista pela curva para o PHB puro ocorre a temperatura $Tc_{máx} \approx 353$ K (≈ 80 °C). Esse fato concorda com os dados de Owen e colaboradores [17] que mostraram que a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB apresenta um valor máximo nessa temperatura.

Os valores de Kg determinados para o PHB puro nesse trabalho (Tabela 18) variou entre $5,76.10^5$ e $7,86.10^5$ K² dependendo dos valores de C, U* e T_F. Esses valores são superiores aos valores de Kg que constam na literatura para o PHB puro, porém da mesma ordem de grandeza. Xing e colaboradores [18] estudaram o crescimento dos esferulitos de PHB puro e do PHB em blendas PHB/PVPh utilizando MOLPEQ. Eles encontraram uma valor de Kg igual a 4,61 x 10^5 K² para o PHB puro, utilizando nos cálculos as constantes C e U* nos valores de 51,6 K e 16,5 kJ/mol. Esse valor é próximo ao valor determinado por Barham e colaboradores [16] (4,99 x 10^5 K²) utilizando no cálculo as constantes C e U* nos valores de 48 K e 10,25 kJ/mol. A massa molar média ponderada (\overline{Mw}) e a massa molar média numérica (\overline{Mn}) do PHB utilizado foram iguais a 3,50.10⁵ g.mol⁻¹ e 1,30.10⁵ g.mol⁻¹, respectivamente.

PHB (T∞=285,4-51,6)									
$T_F^0(K)$		U*((kJ/mol))		$Kg(K^2) \cdot 10^{-5}$		$V_0(s^{-1})$		R	
446		16,2		5,75 1,2		1,2 x	10 ¹²	-0,9998	
459		17,0		7,86.		$1,4x10^{15}$		-0,9998	
		8	80 %1	PHB (T∞=2	83,5	5-51,6)			
$T_F^{0}(K)$	U	J*(kJ/mol	Kg	Kg(K ²).10 ⁻⁵		ν _ο (s ⁻¹)	R	Kg(PHB)Kg(blenda)	
441		6,2		2,31	5165		-0,995	2,5	
459		6,9		4,03	306261		-0,996	2,0	
70 % PHB (T∞=287,5-51,6)									
$T_F^{0}(K)$	U*	*(kJ/mol)	Kg	$g(K^2).10^{-5}$	۷	/ ₀ (s ⁻¹)	R	Kg(PHB) Kg(blenda)	
440,9		10,4		5,09 2,11	1, 8,	8 x 10 ⁹ 8 x 10 ⁴	-0,999 -0,995	1,1 2,7	
459		12,6		9,50 4,17		$5x10^{14}$ $7x10^{7}$	-0,999′ -0,996	7 0,8 5 1,9	
60 % PHB (T∞=287,5-51,6)									
$T_F^{0}(K)$	U*	*(kJ/mol)	Kg	$g(K^2).10^{-5}$	$\mathbf{V}_{0}\left(\mathbf{s}^{-1}\right)$		R	Kg(PHB)Kg(blenda)	
439		9,6		2,89	9,	$3 \ge 10^5$	-0,996	2,0	
459		12,6		5,23	1,	7×10^8	-0,994	1,5	

Tabela 18: Valores de Kg, Vo e coeficiente de correlação R obtidos a partir da Equação 15 e dos parâmetros ajustáveis U* e C.

A Tabela 18 mostra que os valores de Kg para as blendas são em geral menores que os valores de Kg para o PHB puro. Esse resultado sugere que o processo de nucleação do PHB é retardado pela presença do copolímero [26], uma vez que Kg é uma constante ligada ao processo de nucleação global.

A relação $\frac{Kg(PHB)}{Kg(blenda)}$ é aproximadamente 2 para as blendas com 80 e 60 % de

PHB (vide Tabela 3). Esse fato sugere que o PHB e as blendas com 80 % e 60 % de PHB cristalizam em regimes diferentes. Segundo Barham [16], o PHB cristaliza no regime III a temperaturas inferiores a 403 K (130 °C), portanto esse é o regime esperado para a faixa de temperatura empregada nesse trabalho. O fato da inclinação
Kg do PHB (Figura 50B) ser o dobro da inclinação observada nas blendas sugere que o termo β na Equação 11 é 4 para o PHB (regime III) e 2 para as blendas, sugerindo que o copolímero induza essas blendas a cristalizarem no regime II. Mudanças de regime de cristalização do PHB já foram observadas em blendas miscíveis com PVAc [19].

É possível observar também na Figura 50B que a curva correspondente à blenda com 70 % de PHB apresenta uma mudança de inclinação por volta de 356 K (83 °C). Independente dos valores de U*, C e T_F^{0} , a Tabela 18 mostra que a temperaturas de cristalização menores que 356K o valor de $\frac{Kg(PHB)}{Kg(blenda)}$ é aproximadamente 1, sugerindo que nessas temperaturas a blenda com 70 % de PHB cristaliza no regime III. Para temperaturas maiores que 356 K, o valor de $\frac{Kg(PHB)}{Kg(blenda)}$ é aproximadamente 2, sugerindo que a blenda cristaliza no regime II. Essa provável mudança de regime também é observada como uma "irregularidade" na curva ajustada às taxas de cristalização da blenda com 70 % de PHB (Figura 49).

3.1.2 A análise da cinética de cristalização de blendas P(MMA-co-VPh)/PHB pelo modelo de Avrami

Os valores de k e n da equação de Avrami para o PHB puro e para o PHB nas blendas foram obtidos a partir da inclinação e da intercepção das retas ajustadas à região linear das curvas de Avrami, respectivamente. Substituindo-se os valores de n e k na equação de Avrami (Equação 13 e assumindo x = 0,5, é possível calcular os valores de t_{50%} a partir da equação 17

$$t_{50t} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{\frac{1}{n}}$$
 Equação 17



Figura 51: $\log\{-\ln[1-x(t')]\}$ em função de log de t' para o PHB puro e para o PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB, em diferentes temperaturas de cristalização. As retas representam a regressão linear ajustada sobre os dados.

Os valores de $t_{50\%}$ calculados pela equação 17 serão notados como " t_{50t} ", e foram comparados com os valores de $t_{50\%}$ medidos diretamente nas isotermas de cristalização da Figura 48.

Os valores de n, k, t_{50t} e $t_{50\%}$ obtidos para o PHB puro e para o PHB nas blendas são mostrados nas Tabelas 19, 20, 21 e 22.

Tabela 19: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para o PHB puro cristalizado em diferentes temperaturas de cristalização Tc.

TC (K)	n	$k \cdot 10^{2} (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
366	2,4	59,4	1,1	1,1
372	2,2	17,7	1,9	1,8
380	2,2	2,4	4,6	4,6
383	2,3	0,4	9,0	9,3

Tabela 20: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 80 % de PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc.

Tc (K)	n	$k \ge 10^2 (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
327	2,0	10,4	2,6	2,5
335	2,3	11,6	2,2	2,2
345	2,4	15,6	1,9	1,8
355	2,3	7,0	2,7	2,6
366	2,2	7,5	2,8	2,6
376	2,3	1,9	4,7	4,8
380	2,2	0,5	9,2	8,8

Tabela 21: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 70 % de PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc.

Tc (K)	n	$k \ge 10^2 (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
326	2,6	1,2	4,8	5,5
335	2,0	8,3	2,9	3,0
346	2,0	11,2	2,5	2,5
356	1,9	4,3	4,3	4,3
365	2,5	1,3	4,9	4,8
375	2,6	0,5	6,8	6,5

Tc (K)	n	$k \ge 10^2 (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
326	2,5	0,3	8,4	10,2
336	2,5	0,7	6,3	7,1
346	2,4	3,3	3,5	3,5
355	2,6	1,4	4,4	4,3
366	2,2	2,0	5,0	4,7
375	2,4	0,3	9,8	9,9

Tabela 22: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 60 % de PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc.

A Tabela 19 mostra que os valores de n para o PHB puro variam de 2,2 a 2,4 e apresenta valor médio de 2,3 \pm 0,1. Esse valor médio concorda com o valor médio de 2,2 obtido por Weihua e colaboradores [28] na faixa de Tc variando de 379 K a 385 K (106 °C a 112 °C).

Os valores médios de n para as blendas com 80 %, 70 % e 60 % são 2,2 \pm 0,1; 2,3 \pm 0,3 e 2,4 \pm 0,1, respectivamente. Esses valores são praticamente idênticos ao valor médio de n para o PHB puro. Esse resultado indica que os mecanismos de cristalização do PHB não se alteram com a presença do copolímero [28] durante o período de crescimento, no qual a equação linearizada de Avrami se ajusta bem aos dados.

A variação dos valores de k e de t_{50t} ou $t_{50\%}$ com a temperatura de cristalização, mostrados nas tabelas 4, 5, 6 e 7. são opostas. Para o PHB puro, os valores de k diminuem continuamente com o aumento de Tc, enquanto que os valores de t_{50t} ou $t_{50\%}$ aumentam continuamente com Tc.

A variação de k com Tc mostra que para todas as blendas o valor de k atinge um valor máximo em uma determinada Tc, assim como na variação da taxa de cristalização (Vc) com Tc. Por outro lado, a análise de t_{50t} ou $t_{50\%}$ com Tc revela que para todas as blendas existe um valor de Tc na qual o valor de t_{50t} ou $t_{50\%}$ é mínimo. As Tabela 19, 5 e 6 mostram que os valores de t_{50t} e $t_{50\%}$ apresentam boa concordância entre si para o PHB puro e para as blendas com 80 % e 70 % de PHB, respectivamente.

As maiores discrepâncias entre os valores de t_{50t} e $t_{50\%}$ ocorrem para a blenda com 60 % de PHB (Tabela 22), cristalizada em 326 K (53 °C) e 336 K (63 °C). Essa discrepância se deve ao fato de que a forma linearizada da equação de Avrami não se ajustou nas regiões das curvas de Avrami que ficam próximas ao tempo de meia vida, na região linear da isoterma de cristalização (Figura 48). Uma explicação para o desvio da equação de Avrami é a ocorrência de dois mecanismos de nucleação (esporádica e instantânea) ocorrendo simultaneamente. Essa possibilidade é razoável considerando que o tratamento térmico das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB no DSC durante o primeiro aquecimento pode não ter sido suficiente para apagar a história térmica dessas blendas e destruir "domínios" capazes de realizar a nucleação instantânea paralelamente à nucleação esporádica.

Outra provável explicação é a existência de algum grau de mistura do copolímero P(MMA-co-VPh) na fase amorfa do PHB nas blendas com 60 % de PHB. Assim, durante a cristalização, a fase cristalina tende a expelir o copolímero o que desacelera o processo de cristalização, reduz a região linear da isoterma de cristalização e pode causar o desvio da equação de Avrami [1c,d].

3.1.3 A energia de ativação do processo de cristalização global

Como foi dito anteriormente, o processo de cristalização é um processo ativado, que depende da energia de ativação para o transporte molecular, e da variação de energia livre para a formação de um núcleo.

Para o processo de cristalização global, é possível medir a energia de ativação global desse processo através das taxas de cristalização global (Vc) e da temperatura de cristalização Tc.

As energias de ativação global do processo de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas foram calculadas utilizando a Equação 18 [29].

$$Vc = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RTc}\right)$$
 Equação 18

nas quais ΔE é a energia de ativação global; Vc é a taxa de cristalização global determinada pela inclinação da região linear das isotermas de cristalização; A é o fator pré-exponencial que não varia com a Tc; R é a constante dos gases, igual a 8,31451 Jmol⁻¹K⁻¹.

A Equação 18 mostra que o valor de ΔE é obtido da inclinação do gráfico de ln Vc contra 1/Tc.

A Figura 52 mostra o gráfico de ln Vc versus 1/Tc, obtidos para o PHB puro e para as blendas. Os valores de Vc utilizados nas curvas para o PHB puro e nas curvas das blendas foram determinados em temperaturas de cristalização Tc>Tc_{máx} (Figura 49).

As curvas da Figura 52[A] apresentam inclinação negativa. Por outro lado, as curvas da Figura 52[B] apresentam inclinação positiva. Como a Equação 18 mostra que a inclinação das curvas é dada por (- Δ E/RT), conclui-se que os valores de Δ E determinados pela Figura 52[A] são positivos enquanto que os determinados pela Figura 52[B] são negativos.



Figura 52: Variação de lnVc em função de 1/Tc obtidas para Tc<Tc_{máx} [A] e para Tc>Tc_{máx}.[B]. As retas representam a regressão linear ajustada aos pontos.

A partir da inclinação de cada uma das curvas foram obtidos os valores de ΔE para o processo de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas, mostrados na Tabela 23.

Todos os valores de ΔE calculados para as blendas são superiores ao valor de ΔE calculado para o PHB puro, considerando Tc>Tc_{máx}. Isso indica que o processo de cristalização do PHB puro apresenta uma barreira de ativação menor que a barreira de ativação para a cristalização do PHB nas blendas.

Concentração de P(MMA- co-VPh) (% g/g)	$(\Delta E \pm erro^1)$ kj.mol ⁻¹ Tc <tc<sub>máx</tc<sub>	$(\Delta E \pm erro^{1}) \text{ kj.mol}^{-1}$ Tc>Tc _{máx}
100 (PHB Puro)		-140±16
20	57±12	-29±5
30	35±10	-23±8
40	26±3	-34±11

Tabela 23: ΔE calculado para o PHB puro e para o PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB a partir da inclinação das curvas da Figura 52[A] e [B].

¹Erro obtido da regressão linear realizada nas curvas da Figura 52[A] e [B].

Uma provável explicação para o elevado valor de ΔE das blendas em relação ao ΔE do PHB puro deve considerar a dependência de ΔE com a variação de energia livre ΔG^* para a formação de um núcleo. Como foi dito anteriormente, os valores de ΔE foram medidos na faixa de temperatura na qual a taxa de cristalização global diminui com o aumento de Tc (Figura 49). Nessa faixa de temperatura, a etapa lenta do processo de cristalização é a etapa de nucleação. Portanto, a presença da fase P(MMA-co-VPh) ou mesmo a sua solubilização no PHB (ainda que restrita) aumenta a barreira de ativação para a nucleação.

O efeito de um componente imiscível em diminuir a taxa de cristalização do componente cristalino e aumentar a energia de ativação para a formação do núcleo já foi observado por Chun [30] para blendas de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)(PHBV)/poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN). Os autores observaram que a constante cinética k diminui com o aumento da concentração de SAN em blendas PHBV/SAN. Como a constante k depende da taxa de nucleação, os autores concluíram que a adição de SAN provocou a diminuição da taxa de nucleação desses poliésteres, reduzindo a taxa de cristalização da fase cristalina. Provavelmente, o mesmo fenômeno esteja acontecendo nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB.

Por outro lado, os valores de ΔE calculados para Tc<Tc_{máx} diminuem com o aumento da concentração do copolímero nas blendas. Esse fato poderia estar relacionado ao aumento da fluidez conferida pelo copolímero de reduzida massa molar ou à solubilização deste na fase PHB. Lembrar que o aumento da concentração do copolímero desloca a transição vítrea da fase PHB para Tg's maiores, sugerindo certo grau de mistura (Capítulo II, Figura 8).

3.2 Blendas SAN/PHB

A Figura 53 apresenta as curvas de DSC referentes à cristalização isotérmica do PHB puro e das blendas PHB/SAN19 com 40 % e 60 % de SAN. A Figura 53A mostra as curvas de cristalização do PHB submetido ao mesmo tratamento térmico que as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB (item 1.1.3, Capítulo II) enquanto que a Figura 53B mostra as curvas de cristalização do PHB submetido ao mesmo tratamento térmico que as blendas SAN/PHB. O PHB submetido ao mesmo tratamento termico ao mesmo tratamento que as blendas SAN/PHB será chamado PHB_{SAN}.

As demais curvas de DSC das blendas com SAN28 e SAN39 estão no Apêndice desse Capítulo, na Figura A.

As isotermas de cristalização obtidas pela integração das curvas da Figura 53 são mostradas na Figura 54. As demais isotermas referentes às blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB são mostradas no apêndice desse capítulo (Figura B).



Figura 53: Curvas de DSC correspondentes à cristalização isotérmica do PHB puro e do PHB nas blendas SAN19/PHB. [A] PHB preparado por coprecipitação seguida de moldagem por compressão entre 120 °C; [B] PHB submetido à moldagem por compressão a 180 °C (PHB_{SAN}).



Figura 54: Isotermas de cristalização do PHB puro e do PHB em blendas SAN19/PHB determinadas pela integração das curvas de DSC da Figura 53.



Figura 55: Taxa de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas em função da Tc. A concentração de acrilonitrila no SAN foi mantida constante enquanto que a concentração do SAN na blenda variou de 0 (PHB) a 60 %.

3.2.1 A taxa de cristalização de blendas SAN/PHB

A partir das isotermas de cristalização determinou-se a taxa de cristalização global Vc, tomada como a inclinação da região linear. A Figura 55 mostra a dependência de Vc com Tc, com a composição das blendas e com a composição do SAN.

De modo geral, a taxa de cristalização das blendas com SAN19 e SAN28 tende a diminuir com o aumento da temperatura de cristalização. A blenda com 60 % de SAN19 apresenta um aumento da taxa de cristalização à Tc igual a 377 K (104 °C), provavelmente devido ao desvio padrão associado à determinação das taxas de cristalização por DSC.

A taxa de cristalização das blendas com 40 % e 60 % de SAN39 aparentemente variam em torno de um valor constante e não dependem tanto da temperatura de cristalização. Comportamento semelhante já foi observado por Greco e Martuscelli [19] para a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB em blendas PHB/PVAc. A taxa de crescimento dos esferulitos de PHB na blenda com 70 % de PVAc é constante e não varia com a temperatura de cristalização.

A Figura 55 mostra que a blenda com 40 % de SAN19 cristalizada em temperaturas variando de 375 K (102 °C) a 383 K (110 °C) apresenta taxa de cristalização semelhante ao PHB puro. Por outro lado, o aumento da concentração do copolímero de 40 % para 60 % diminui a taxa de cristalização do PHB em toda faixa de Tc utilizada.

As blendas SAN28/PHB com 40 % e 60 % de SAN a taxa de cristalização decrescente com o aumento da temperatura de cristalização, porém é praticamente independente da composição.

Observa-se que a variação da taxa de cristalização do PHB moldado por compressão (PHB_{SAN}) apresenta um pico em 380 K (107 °C). Esse comportamento é bem diferente do PHB moldado por compressão a temperaturas inferiores à fusão

(180 °C), cuja taxa de cristalização aumenta com a diminuição de Tc até atingir um valor máximo. Isso mostra o efeito da preparação da amostra sobre o comportamento de cristalização do PHB. Esse resultado indica que o PHB sofreu degradação térmica a temperaturas próximas à fusão durante a moldagem por compressão, o que reduz sua taxa de cristalização.

A Figura 56 mostra as taxas de cristalização do PHB em blendas com a mesma composição, mas com as concentrações de acrilonitrila nos SAN diferentes.



Figura 56: Variação da taxa de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas em função da Tc. A composição da blenda foi mantida constante enquanto que a concentração de acrilonitrila no SAN variou de 19 a 39 mol%.

A Figura 56 mostra que entre as blendas com 40 % de SAN, a taxa de cristalização diminui com o aumento do teor de acrilonitrila no copolímero. Para as blendas com 60 % de SAN, a taxa de cristalização segue a seguinte ordem crescente: SAN28>SAN19>SAN39 no intervalo de temperatura de cristalização compreendido entre 377 K (104 °C) e 379 K (106 °C).

Esse comportamento pode ser justificado considerando que as micrografias das blendas SAN/PHB mostradas no capítulo II e em seu apêndice sugerem que as blendas com 40 % de SAN (60 % de PHB) apresentam morfologia co-contínua, enquanto que as blendas com 60 % de SAN (40 % de PHB) apresentam a fase SAN como matriz. Portanto as blendas com 40 % de SAN apresentam o comportamento de cristalização mais semelhante à da fase PHB. Por outro lado, nas blendas com 60 % de SAN, o PHB cristaliza na presença de uma matriz, cuja Tg aumenta com o teor de acrilonitrila.

3.2.2 Análise da cinética de cristalização de blendas SAN/PHB pelo modelo de Avrami

A Figura 57 apresenta as curvas de Avrami para o PHB puro e para as blendas SAN19/PHB com 40 e 60 % de acrilonitrila. As demais curvas de Avrami para as blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB são mostradas no Apêndice desse capítulo (Figura C).

A partir da Figura 57 e das curvas de Avrami do Apêndice foram determinados os valores de n, k, t_{50t} e $t_{50\%}$ obtidos para o PHB puro e para o PHB nas blendas mostradas na Tabela 24.

A partir da Tabela 24 verificou-se que a média entre todos os valores de n é de 2,4 \pm 0,2. Pode-se concuir que o mecanismo de cristalização do PHB não se altera na presença dos copolímeros SAN [28]. Também pode-se concluir a partir da Tabela 24 que os valores do coeficiente de Avrami variam entre 2,3 \pm 0,3 para a blenda com 40 % de SAN19, até o valor de 2,6 \pm 0,1 (blendas com 40 % de SAN28).



Figura 57: $Log\{-ln[1-x(t')]\}$ em função de log t' para o PHB puro e para o PHB nas blendas SAN19/PHB em diferentes temperaturas de cristalização. As retas representam a regressão linear ajustada sobre os dados.

A média entre todos os valores de n é de 2,4 \pm 0,2. Pode-se concluir que o mecanismo de cristalização do PHB não se altera na presença dos copolímeros SAN [28].

40 % SAN19				
$T_{c}(K)$	n	$k \ge 10^2 (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
375	2,1	12,2	2,6	2,3
377	2,1	7,8	2,2	2,8
379	2,7	1,9	1,9	3,8
381	2,4	2,2	2,7	4,2
383	2,2	0,5	2,8	9,3
		60 % SAN19		
$T_{c}(K)$	n	$k \ge 10^2 (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
373	2,7	1,3	4,4	4,3
376	2,1	1,2	6,8	7,2
377	2,4	1,6	4,8	4,6
379	2,1±0,3	1,2±0,6	7±2	7±2
381	2,1	0,6	9,9	7,8
383	1,6	2,2	8,6	8,7
	40 % SAN28			
$T_{c}(K)$	n	$k \ge 10^2 (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
378	2,6	2,1	4,0	4,2
380	2,3	1,1	6,1	5,8
381	2,5	0,4	8,1	8,2
383	2,5	0,2	10,2	10,1

Tabela 24: Valores de n, k, t_{50t} , e $t_{50\%}$ obtidos para as blendas SAN/PHB cristalizada em diferentes temperaturas de cristalização Tc.

60 % SAN28				
$T_{c}(K)$	n	$K \ge 10^{2} (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
378	2,4	1,6	4,7	4,7
379	2,7	0,4	6,8	7,0
381	2,5	0,4	7,6	7,9
383	2,6	0,7	11,4	11,8
		40 % SAN39		
$T_{c}(K)$	n	$K \ge 10^{2} (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
378	2,4	0,7	7,0	6,7
380	2,1	1,6	5,5	5,8
381	2,4	0,9	6,1	6,3
383	2,1	1,0	7,6	7,7
	60 %SAN39			
$T_{c}(K)$	n	$K \ge 10^{2} (min^{-1})$	t _{50t} (min)	t _{50%} (min)
377	2,5	0,5	7,1	7,2
379	2,4	0,4	9,0	8,2
381	2,3	0,4	9,7	10,3
383	2,8	0,2	8,6	8,8

Tabela 24: continuação

3.2.3 A energia de ativação do processo de cristalização global

A Figura 58 apresenta a variação de lnVc com 1/Tc para as blendas SAN19/PHB e SAN28/PHB.

A partir das inclinações das curvas mostradas na Figura 58 foi calculada a energia de ativação do processo de cristalização global de blendas SAN/PHB utilizando-se a Equação 18. Esses valores são mostrados na Tabela 25.



Figura 58: Variação de lnVc em função de Tc⁻¹ para as blendas SAN19/PHB e SAN28/PHB.

A energia de ativação para as blendas SAN39/PHB não foi calculada devido ao baixo coeficiente de correlação da reta ajustada (vide Figura D no Apêndice). Comparando-se a Tabela 23 e a Tabela 25 observa-se que os copolímeros SAN não afetam consideravelmente a energia de ativação do processo de cristalização global do PHB como o faz o copolímero P(MMA-co-VPh), no sentido de inibir essa cristalização.

No Capítulo II foi observado por DSC que o aumento da concentração de copolímero nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB provoca o aumento da temperatura da transição vítrea da fase PHB (Figura 17) e da temperatura de cristalização no aquecimento (T_{CA}) do PHB nas blendas.

Concentração de SAN19 (% g/g)	(ΔE ± erro ¹) kj.mol ⁻¹
0 (PHB Puro)	-141±16
40	-177±5
60	-142±8
Concentração de SAN28 (% g/g)	(ΔE ± erro ¹) kj.mol ⁻¹
40	-170±5
60	-214±8

Tabela 25: Valores de ΔE calculados para o PHB puro e para as blendas a partir da inclinação das curvas da Figura 58

Além disso, observou-se que a cristalização do PHB é suprimida nas blendas com 10 a 40 % em massa de PHB, o que sugere que uma fração dos grupos carbonila do PHB interagem com o grupo OH do copolímero P(MMA-co-VPh) segundo fortes interações específicas como ligações de hidrogênio [31]. Essa sugestão baseia-se no estudo do comportamento de cristalização de blendas miscíveis PVPh/PHB (\overline{Mn} =5,2.10³ g.mol⁻¹ e \overline{Mn} =2,7.10⁵ g.mol⁻¹ que foram analisadas por DSC por Xing e colaboradores [32]. As blendas foram preparadas por "casting" utilizando uma mistura de THF/clorofórmio 1:1 (m/m). As blendas foram resfriadas a partir do estado fundido rapidamente ("quenching") até 243 K (-30 °C). Em seguida, as blendas foram aquecidas sob uma taxa de 10 °C/min até 463 K (190 °C). Os autores observaram que as blendas com teor de PVPh maior ou igual a 40 % (m/m) não cristalizam no aquecimento. Essa supressão da cristalização do PHB pode ser um efeito das interações carbonila-hidroxila entre PHB e PVPh, que já foram caracterizadas por FTIR [33].

Por outro lado, Iriondo e colaboradores estudaram o efeito da composição e das ligações de hidrogênio carbonila-hidroxila em blendas PVPh/PHB atático

(PHBa) e PVPh/PHB utilizando FTIR sobre o grau de cristalinidade. As blendas foram aquecidas até 160 °C (PVPh/PHBa) ou até a fusão no caso de blendas PVPh/PHB. As blendas foram resfriadas e os espectros de FTIR foram obtidos em temperaturas variando entre 393 K a 493 K (120 °C a 160 °C). A partir das bandas de carbonila do PHB foi calculada a fração de grupos carbonilas "livres", que não participam das ligações de hidrogênio, e a constante de inter-associação Ka. Os autores observaram que a constante Ka determinada para as blendas PVPh/PHBa são maiores que Ka determinada para as blendas PVPh/PHB. Os autores atribuíram as diferenças de Ka à diferença de grau de cristalinidade entre as duas blendas. As blendas com o copolímero amorfo PHBa apresentam valores de Ka maiores que as blendas com o PHB semi-cristalino. Esses resultados sugerem que a associação entre grupos carbonila e OH desfavorece a cristalinidade do meio.

Os resultados apresentados no Capítulo II indicaram que há um certo grau de mistura do copolímero P(MMA-co-VPh) na fase PHB. Por outro lado, embora o aumento da Tg da fase PHB também é observado nas blendas SAN/PHB (Figura 24), o copolímero SAN não influencia tanto o comportamento de cristalização do PHB, sugerindo que seu grau de mistura com o poliéster é menor que aquele observado para o copolímero P(MMA-co-VPh). Esses resultados sugerem que o copolímero P(MMA-co-VPh) afeta mais o comportamento de cristalização do PHB por seu grau de mistura com o poliéster ser maior que o dos copolímeros SAN. A baixa miscibilidade entre SAN e PHB favorece a cristalização do PHB nessas blendas.

O efeito de um copolímero em retardar a cristalização do PHB não é restrito a blendas miscíveis. Comportamento semelhante já foi observado em blendas imiscíveis com PHB (\overline{Mw} =4,7.10⁵ g.mol⁻¹; \overline{Mn} =2,4.10⁵ g.mol⁻¹) e os copolímeros poli(succinato de butileno-co-adipato de butileno) (PBSA; \overline{Mw} =2,3.10⁵ g.mol⁻¹; \overline{Mn} =1,2.10⁵ g.mol⁻¹) e poli(succinato de butileno-co-ε-caprolactona) (PBSC;

 $\overline{Mw} = 1,5.10^5 \text{ g.mol}^{-1}; \overline{Mn} = 6,5.10^4 \text{ g.mol}^{-1})$ [34]. He e colaboradores estudaram as blendas PBSA/PHB e PBSC/PHB preparadas por "casting" utilizando clorofórmio como solvente. As análises por DSC mostraram que ambas as blendas são imiscíveis. As blendas PBSA/PHB apresentam duas transições vítreas cujas temperaturas são próximas às Tg dos polímeros PBSA e PHB puros (-39,6 °C e 6,3 °C, respectivamente). Por outro lado, as blendas PBSC/PHB apresentam duas transições vítreas, cujas Tg tendem a se aproximarem com o aumento da concentração de PBSC na blenda, sugerindo certo grau de mistura entre esses componentes. Os autores estudaram também a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB em função da temperatura de cristalização em ambas as blendas utilizando MOLPEQ. A taxa de crescimento dos esferulitos de PHB nas blendas imiscíveis PBSA/PHB é praticamente idêntica à taxa de crescimento dos esferulitos de PHB puro, independente da composição. Por outro lado, a taxa de crescimento do PHB nas blendas PBSC/PHB com 50 % (m/m) de PHB é inferior à taxa de crescimento observada para o PHB puro, provavelmente devido ao grau de mistura entre os componentes.

4 Conclusões

Neste capítulo foram estudados o comportamento de cristalização de blendas com o PHB e os copolímeros P(MMA-co-VPh) e SAN. Os estudos de cinética de cristalização das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB mostraram que, de modo geral, o aumento da concentração de copolímero diminui a taxa de cristalização global do PHB nas blendas em relação ao PHB puro. Os expoentes de Avrami n determinados para as blendas com 60 %, 70 % e 80 % de PHB em cada uma das temperaturas de cristalização são praticamente idênticos ao expoente n determinado para o PHB puro. A partir desses resultados, pode-se concluir que o mecanismo de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas é os mesmo durante a etapa de crescimento.

A constante Kg determinada para as blendas P(MMA-co-VPh)/PHB é menor que o valor de Kg para o PHB puro. Além disso, energia de ativação ΔE do processo de cristalização global determinado para o PHB é menor que o valor de ΔE determinado para as blendas. Esses resultados levam à conclusão de que o copolímero P(MMA-co-VPh) retarda o processo de nucleação do PHB (nucleação primária e secundária). Esse fato justifica a diminuição da taxa de cristalização do PHB nas blendas em relação à taxa de cristalização do PHB puro.

De modo geral, a adição de copolímero SAN ao PHB diminui sua taxa de cristalização, porém a composição do SAN pouco afeta a taxa de cristalização do PHB. Os expoentes de Avrami determinados para as blendas SAN/PHB mostram que seus valores são próximos do expoente n determinado para o PHB puro, indicando que o mecanismo de cristalização do PHB puro e do PHB nas blendas é o mesmo durante a etapa de crescimento. A adição de SAN ao PHB também não afeta tanto a sua energia de ativação do processo de cristalização como o faz o copolímero P(MMA-co-VPh) provavelmente por ser o grau de mistura desse copolímero na fase PHB maior que aquele observado para os copolímeros SAN. Esses resultados sugerem a conclusão de que o copolímero P(MMA-co-VPh) provoca a diluição das moléculas de PHB ao redor dos cristais em crescimento, o que leva à redução da taxa de crescimento desses cristais. Além disso, pode-se concluir que o elevado grau de cristalinidade de blendas SAN/PHB pode ser responsável pela imiscibilidade do sistema.

5 Conclusões Gerais dessa Tese de Doutorado

• As análises de DSC, DMA e SEM mostraram que as blendas de P(MMA-co-VPh)/PHB, SAN/PHB e S-Hema/PHB são imiscíveis, independente da composição da blenda e da composição do copolímero.

• Os dados de Tg determinados por DSC e DMA sugerem que as blendas S-Hema/PHB e SAN/PHB apresentam três fases: uma fase amorfa constituída de copolímeros puro, uma fase amorfa constituída pelo PHB e uma fase cristalina de PHB. Por outro lado, nas blendas P(MMA.co-VPh)/PHB, o aumento da Tg da fase PHB com o aumento da concentração do copolímero sugere que essas blendas sejam compostas de quatro fases: uma fase constituída pelo copolímero amorfo puro, uma fase amorfa pura de PHB e uma fase amorfa constituída por PHB e P(MMA-co-VPh). Em outras palavras, os dados de Tg obtidos por DMA e DSC sugerem que há uma quantidade limite de copolímero P(MMA-co-VPh) dissolvida na fase PHB. Além disso, a Tg do copolímero é influenciada pela morfologia da blenda.

• Provavelmente as interações de hidrogênio estabelecidas entre os grupos OH dos copolímeros S-Hema e P(MMA-co-VPh) e a carbonila do PHB (inter-associação) sejam menos favoráveis que as interações entre grupos hidroxila (auto-associação). Esse fato justificaria a imiscibilidade dessas blendas. Com relação às blendas P(MMA-co-VPh)/PHB as inter-associações entre PHB e copolímero seriam mais favoráveis que nas demais blendas. Possivelmente, essa seja a causa do grau de mistura limitado entre PHB e o copolímero, da diminuição do grau de cristalinidade do PHB com o aumento da concentração de copolímero e do efeito do copolímero sobre a cinética de cristalização do PHB.

• As análises de DSC mostraram que o aumento da concentração de copolímero em blendas P(MMA-co-VPh)/PHB pode retardar ou mesmo suprimir a cristalização do PHB. Esse efeito pode ser explicado considerando certo grau de mistura entre o copolímero e a fase amorfa do PHB e a diluição das moléculas de PHB na interface cristal-líquido

• O estudo da cinética de cristalização das blendas P(MMA-co-VPh)/PHB mostrou que a constante de nucleação global Kg do PHB puro é menor que a constante determinada para as blendas. Pode-se concluir que a mistura do copolímero com o PHB diminui a nucleação global desse poliéster.

• A energia de ativação da cristalização global calculada para o PHB a temperaturas próximas de sua T_F é maior que a energia calculada para o PHB nas blendas P(MMA-co-VPh)/PHB. Além disso, a energia de ativação da cristalização do PHB em blendas SAN/PHB.é muito semelhante à energia do PHB puro indicando que os copolímeros SAN tem pouca influência na cristalização do PHB quando comparados ao copolímero P(MMA-co-VPh).

6 Referências

[1] Sharples, A.; "Introduction to Polymer Crystallization", Edward Arnold Ltda, Londres, 1966,[a] págs. 4-5; [b] pág. 29; [c] pág. 63; [d] págs.54-55; [e] págs 90-91
[2] Price, R.L.; Cormia, F.P.; Turbull, D.; J.Chem. Phys. 1962, 37, 1333

[3] Cormia, F.P.; Turbull, D.; J.Chem. Phys. 1961, 34, 820

[4] Mandelkern, L.; Quinn Jr, F.A.; Flory, P.J.; J. Appl. Phys., 1951, 25, 830

[5] Ozawa, T.; *Polymer*, **1971**, 150

[6] Hoffman, J.D.; Davis, G.T.; Lauritzen Jr., J.I.; In. "Treatise in Solid State Chemistry"; Hannay, N.B. (editor); Plenum Press, 1976, vol. 3

[7] Manrich, S.; Zanotto, E.D.; Hage Jr., E.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1992**, 1, 15

[8] Di Lorenzo, M.L.; Prog. Polym. Sci.; 2003, 28, 663

[9] Gedde, U.; *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers, London, 1999, págs. 175 - 176

[11] Gornick, F.; Hoffman, J.D.; Ind. Eng. Chem., 1966, 58, 41

[12] Eisele, Ü.; "Introduction to Polymer Physics", Springer-Verlag, Berlin, 1990, pág 87.

[13] Long, Y.; Shanks, R.A; Stachurski, Z.H.; Prog. Polym. Sci., 1995, 20, 651.

[14] Mark, J.; Ngai, K.; Graessley, W.; Mandelkern, L.; Samulski, E.; Koening, J.;

Wignall, G.; "*Physical Properties of Polymers*", Cambridge University Press, 3^a ed., 2004, pág. 247

[15] Barham, P.J.; J. Mat. Sci.; 1984, 19, 3826

[16] Barham, P.J.; Keller, A.; Otun, E.L.; Holmes, P.A.; J. Mat. Sci; 1984, 19 2781

[17] Owen A.J.; Heinzel, J.; Škrbić, Ž.; Divjaković, V.; Polymer, **1992**, 33, 1563

[18] Xing, P.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z.; Avella, M.; Martuscelli, E.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 2726

[19] Greco, P.; Martuscelli, E.; Polymer, 1989, 30, 1475

[20] Avella, M.; Martuscelli, E.; *Polymer*, **1988**, 29, 1731

[21] Koyama, N.; Doi, Y.; Can. J. Microbiol., 1995, 41, 316

[22]Xing, P.; Ai, X.; Dong, L.; Feng, Z.; Macromolecules, 1998, 31, 6898

[23] Hay, J.N.; Sharma, L.; *Polymer*, **2000**, 41, 5749

[24] Avella, M.; Martuscelli, E.; Orsello, G.; Raimo, M.; Pascucci, B.; *Polymer*, **1997**, 38, 6135

[25] de Lima, J. A.; Felisberti, M.I.; Eur. Polym. J., 2006, 42, 602

[26]Xing, P., Ai, X., Dong, L. Feng, Z. Macromolecules 1998, 31, 6898-6907

[27] Xing, P.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z.; Macromolecules, 1997, 30, 2726.

[28] Weihua, K.; He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; J. Appl. Polym. Sci., 2004, 94, 2466

[29] An, Y.; Dong, L.; Li, L.; Mo, Z.; Feng, Z.; Eur. Polym. J., 1999, 35, 365

[30] Chun, Y.S.; Kim, W.N.; J. Appl. Polym. Sci, 2000, 77, 673

[31] He, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y.; Prog. Polym. Sci, 2004, 29, 1091

[32]Xing, P.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z.; Avella, M.; Martuscelli , E.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 2726

[33]Iriondo , P.; Iruin , J. J.; Fernandez-Berridi , M. J., *Macromolecules* 1996, 29, 5605

[34] He, Y.; Masuda, T.; Cao, A.; Yoshie, N.; Doi, Y.; Inoue, Y.; Polym. J., 1999, 31, 184

^[10] Turbull, D.; Fischer, J.C.; J. Chem. Phys., 1949, 17, 71





Figura A: Curvas de DSC correspondentes à cristalização isotérmica do PHB puro e do PHB nas blendas PHB/SAN.



Figura B: Isotermas de cristalização determinadas para o PHB puro, para as blendas SAN28/PHB e para as blendas SAN39/PHB pela integração das curvas da Figura A



Figura C: $\log\{-\ln[1-x(t')]\}$ em função de log t' para o PHB puro e para o PHB nas blendas SAN28/PHB e SAN39/PHB em diferentes temperaturas de cristalização. As retas representam a regressão linear ajustada sobre os dados.



Figura D: Variação de lnVc em função de Tc⁻¹ para as blendas SAN39/PHB

Tabela A: Ajuste de U* para se obter coeficientes de correlação mais próximos de -1 para o gráficos de $\left[\ln Vc + \frac{U^*}{R(T_c - T\infty)} \right] = \alpha^1$ versus $\frac{1}{Tc(T_F^0 - Tc)}^2$ da blenda com 80 % de PHB.

U* (kJ/mol)	R
$2,4^{3}$	-0,973
3,3	-0,985
6,2	-0,995*
12,5	-0,988
16,6	-0,983

 ${}^{1}T_{\infty}$ = (285,4-51,6) K; R = 8,31451kJ mol⁻¹ K⁻¹; ${}^{2}T_{F}{}^{o}$ = 446 K;Valor estimado pela Equação 15 ; *Valor escolhido

Tabela B: Valores de ln Vc e Tc para a blenda P(MMA-co-VPh)/PHB com 20 % de copolímero. Os valores em negrito foram aqueles utilizados na Equação 15 para a estimativa inicial de U* mostrado na Tabela A.

Tc (K)	ln Vc
326,6	-5,4
335,1	-5,1
344,8	-4,9
355,0	-5,3
365,8	-5,4
375,7	-5,8
380,4	-6,6