

## Capítulo 4

### Conclusões e perspectivas futuras

As superfícies de blendas de PVC/PHB com diferentes concentrações relativas de cada polímero foram caracterizadas quanto a sua composição química através da análise de espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS). Medidas de ângulo de contato estático e dinâmico foram realizadas a fim de conhecermos a energia superficial das blendas. A morfologia da superfície das blendas foi observada através da microscopia de força atômica (AFM). Imagens de força lateral foram obtidas para um reconhecimento das diferentes fases, ou seja, dos polímeros presentes na superfície. Nanoindentações também foram realizadas para obtermos informações sobre as características mecânicas das blendas estudadas. A fim de obtermos informações quanto a miscibilidade das blendas foram feitas medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Os estudos da composição química da superfície revelaram uma segregação de PHB na superfície visto que sua concentração superficial apareceu maior que a concentração total de PHB na blenda. Porém, nas blendas estudadas, a composição de PHB na superfície apareceu aproximadamente constante na faixa de  $18 \pm 2\%$ , mesmo para as blendas de concentração mais baixa, como por exemplo, a blenda com 2% de PHB.

Quando um sistema não é totalmente homogêneo, ele apresenta duas fases separadas. A fim de minimizar a energia superficial da blenda, é esperado que o material mais hidrofóbico do sistema ocupe a interface blenda-ar. No nosso caso esse material seria o PVC, que tem ângulo de contato maior que o PHB. Apesar de, na situação final, ainda termos mais PVC que PHB na superfície da blenda, seria esperado, na situação de mínima energia, que o PHB se concentrasse no interior da blenda e não aparecesse na superfície. Essa segregação superficial de PHB que observamos, pode ter ocorrido durante o processo de fabricação das blendas. Uma rápida evaporação do solvente pode aprisionar as moléculas de

PHB na superfície, um fenômeno conhecido como efeito do solvente. Também pode ter ocorrido essa segregação do PHB na superfície, devido a diferença de densidade de cada um dos polímeros. Ou seja, em solução, sendo o PHB o polímero de menor densidade esse segregaria então mais próximo à superfície durante a preparação.

A mudança no processo de fabricação das blendas, a ser estudado futuramente, poderia ajudar a esclarecer esse fenômeno da segregação do PHB na superfície das blendas.

As medidas do ângulo de contato estático ressaltam a grande quantidade de PVC (aproximadamente 80% para todas as blendas) na superfície. É difícil notar a presença do PHB dentro da faixa de erros experimentais.

Porém com a medida de ângulo de contato dinâmico podemos perceber claramente a diferença no comportamento dos polímeros puros e das blendas. Ao esperarmos um tempo suficiente para que haja uma reorganização das moléculas na superfície da blenda, notamos que o PHB, por ser mais hidrofílico, se dirige à interface superfície-água, diminuindo o ângulo de contato da gota até este se aproximar do ângulo de contato do PHB. Podemos concluir que a situação de equilíbrio termodinâmico (mínima energia) é alcançada (nesse caso o equilíbrio é a segregação do PHB na interface superfície-água) quando esperamos tempo suficiente para tal.

A análise da morfologia das blendas confirmou a presença do PHB na superfície, uma vez que estas são semelhantes à superfície do PHB puro. Mesmo a superfície da blenda com mais baixa concentração de PHB, se apresentou semelhante à superfície do polímero puro. Podemos observar as lamelas na superfície das blendas, porém, não é possível perceber os pontos de nucleação nas blendas PVC/PHB2% e na PVC/PHB4%. Nessas blendas também não se observa uma orientação definida das lamelas, que se orientam aleatoriamente. Já a partir de 5% de PHB na blenda, podemos observar claramente a presença dos pontos de nucleação, assim como das lamelas orientadas radialmente a partir do ponto de nucleação. Para essas blendas é possível notar a mudança na orientação das lamelas na interface interesferulítica.

Vale notar que, mesmo com a mesma concentração de PHB na superfície, como sugerido pela análise de XPS, é possível observar o PHB em graus diferentes de cristalização em cada blenda.

Através das imagens de morfologia é possível observarmos regiões “lisas” (menos rugosas), sugerindo estado amorfo. Análises de força lateral indicaram claramente a presença, nessa região menos cristalina, de PHB amorfo misturado na matriz de PVC. Ou seja, conseguimos observar a presença tanto do PHB cristalino, como do PHB amorfo na superfície das blendas.

Nas nanoindentações podemos observar uma pequena diferença na dureza da região cristalina e da região amorfa da superfície. Obter informações puramente superficiais com as nanoindentações torna-se extremamente difícil, uma vez que as indentações penetram a superfície sendo influenciadas também pelo volume da amostra. Utilizando uma força de  $6,6\mu\text{N}$ , conseguimos indentar aproximadamente 30-40nm, o que acreditamos ser menor que o diâmetro da estrutura cristalina em questão. Portanto foi possível conseguimos notar uma pequena diferença entre a parte amorfa e cristalina das blendas com as nanoindentações realizadas.

Nanoindentações realizadas com uma força maior ( $13,2\mu\text{N}$ ), ou seja, conseguindo informações não só da superfície como também do volume, revelaram o aumento na dureza das blendas conforme aumentamos a concentração de PHB. Como vimos que o PHB cristalino é mais duro que o PHB amorfo, sugerimos que haja mais PHB no estado cristalino conforme aumentamos a concentração de PHB nas blendas.

As análises de DSC sugerem que as misturas não são imiscíveis, porém, devido à limites experimentais, não foi possível com essa técnica, afirmar ou não a total miscibilidade das amostras estudadas. Contudo, as análises de microscopia de força lateral revelaram uma separação dos polímeros na fase amorfa, o que nos leva a concluir que as misturas são parcialmente miscíveis.

É possível concluir que as técnicas de superfície aqui utilizadas nos permitem uma boa caracterização das blendas.