

**Samantha Fonseca dos Santos**

**Análise de filmes poliméricos densos de  
AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS,  
Ângulo de Contato e AFM**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Programa de Pós-Graduação em Física**

Rio de Janeiro  
Agosto de 2005



**Samantha Fonseca dos Santos**

**Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Rio de Janeiro  
Agosto de 2005



**Samantha Fonseca dos Santos**

**Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Rodrigo Prioli Menezes**

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Rubén Jesus Sánchez Rodriguez**

Co-Orientador

Laboratório de Materiais Avançados – UENF

**Prof. Gilson Brand Baptista**

**Dr. Valéria Batista Nunes**

Puc-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do CTC – PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 19 de Agosto de 2005.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Samantha Fonseca dos Santos**

Graduou-se em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio em 2002. Atualmente é aluna de PhD na University of Central Florida.

Ficha catalográfica

Santos, Samantha Fonseca dos

Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, ângulo de contato e AFM / Samantha Fonseca dos Santos ; orientador: Rodrigo Prioli Menezes. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Física, 2005.

70 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. 3. Análise mecânica dinâmica. 4. Microscopia de força atômica. 5. Ângulo de contato. 6. PHAmcl. I. Menezes, Rodrigo Prioli. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Aos meus pais, por tudo,  
tudo e mais tudo.

## Agradecimentos

Aos amigos que conquistei e que me conquistaram. À Renatinha, minha irmã de coração. À Flávia, Clara, Lucas, Pedro e Renata por terem transformado o cavernão em um dos melhores lugares do mundo. Ao Henrique, que nunca deixou de me ajudar no laboratório e em quem eu descobri um bom amigo.

Ao Diogo, pelo grande carinho e apoio dedicados em uma fase tao complicada de minha vida. Por ter se feito presente, mesmo a distância, e sempre compreensivo. Com todo meu amor.

À minha irmã, aos meus primos e tios, por nunca terem deixado de acreditar em mim.

Ao Professor Rodrigo Prioli Menezes, por ter me recebido em seu laboratório e por não ter desistido de mim quando o tempo virou um problema. Pela ajuda inmensurável, comprometimento e, principalmente, pelo positivismo e pela enorme atenção. Uma pessoa boa.

Ao Professor Rubén Sanchez que nunca se incomodou de ser incomodado por mim. Pela grande ajuda e tempo gasto comigo. A sua esposa, D. Teresa, a quem também muito incomodei.

Ao Professor Gilson Brand Baptista por ter me acolhido e acreditado em mim me oferecendo essa oportunidade sem a qual esta dissertação não existiria.

Aos professores Geraldo Monteiro Sigaud e Eduardo Chaves Montenegro pela amizade e pelos exemplos de profissionalismo e competência que muito me inspiram.

A Clara, novamente, pela ajuda e apoio durante todo o desenvolvimento desta dissertação que muito contribuíram para o seu fechamento.

Ao Marcelo E.H M Costa, por toda ajuda e atenção me dadas desde o início.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física que contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

Ao CNPq e a PUC-Rio pelos auxílios financeiros concedidos para a realização deste trabalho.

## Resumo

Santos, S. F. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM.** Rio de Janeiro, 2005. 70p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho, foram estudadas filmes poliméricos densos formadas por acetato de celulose (AcC) e polihidroxiálcanoato de cadeia média PHAmcl, com diferentes concentrações relativas de cada polímero. Os filmes de PHAmcl/DAC foram preparadas a partir de soluções poliméricas, diluídas em dimetil cetona, na qual se realiza uma mistura com agitação contínua. Foram preparadas as amostras: AcC puro, PHAmcl puro e seis misturas com concentrações variando de 2% a 12% (m/v) de PHAmcl em AcC. Medidas de calorimetria diferencial exploratória e análise dinâmica mecânica foram realizadas a fim de se conhecer a miscibilidade das blendas formadas. A composição química das superfícies desses filmes foi caracterizada utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS). A morfologia e as propriedades mecânicas das amostras foram estudadas com o auxílio da microscopia de força atômica (AFM). Observou-se nas misturas um enriquecimento na superfície de PHAmcl e uma alteração da morfologia para toda a superfície com a incorporação de PHAmcl. Foi observada uma diminuição na dureza com o aumento a concentração de PHAmcl no filmes. Os filmes apresentaram miscibilidade até 10%PHAmcl/90%AcC em volume.

### **Palavras – chave**

Física – Dissertação; 2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X; 3. Calorimetria diferencial exploratória; 4. Análise mecânica dinâmica; 5. Microscopia de força atômica; 6. Ângulo de contato; 7. PHAmcl

## Abstract

Santos, S. F. **DSC, DMA, XPS, Contact Angle e AFM analysis of de AcC/PHAmcl thick films surfaces.** Rio de Janeiro, 2005. 70p. Msc. Dissertation – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, the study of thick films formed by cellulose acetate and medium chain length polyhydroxyalkanotes with different molar concentration of PHB is presented. The films were prepared by polymeric solutions diluted in dimethyl ketone with continued agitation. The solvent evaporation occurs on a glass plate in controlled atmosphere of 30<sup>0</sup> C. Eight samples were prepared: pure AcC and PHAmcl and mixtures with PHAmcl bulk concentrations in the range of 2 to 12% (w/v). Differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis measurements were performed in order to know the samples miscibility. The surface chemical composition of the samples was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The morphology and mechanical properties were studied by atomic force microscopy (AFM). PHAmcl surface enrichment and morphology modification of the films were observed on the whole surface with the increasing of PHAmcl. A decrease in the films hardness was observed for increasing PHAmcl bulk concentration. The films were found to be miscible until 10%PHAmcl/90%AcC bulk concentration.

### Keys – Words

1. Physics – Dissertation;
2. X-ray photoelectron spectroscopy;
3. Differential scanning calorimetry.;
4. Dynamic mechanical analysis;
5. Atomic Force Microscopy;
6. Contact angle;
7. PHAmcl

## Sumário

1. Introdução	14
2. Polímeros: Introdução e conceitos fundamentais	19
2.1. Classificação dos polímeros	19
2.2. Propriedades térmicas: Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ), Temperatura de fusão cristalina (T <sub>m</sub> )	21
2.3. Modificação física de polímeros: misturas poliméricas	22
2.4. Acetato de Celulose (AC)	24
2.5. Polihidroxialcanoato de cadeia média (PHAmcl)	26
3. Procedimentos experimentais	28
3.1. Preparação dos filmes poliméricos densos de PHAmcl e Acetato de Celulose	28
3.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)	29
3.2.1. Princípios básicos	29
3.2.2. Instrumentação utilizada	31
3.2.3. Análise semi-quantitativa	33
3.3. Ângulo de Contato	34
3.3.1. Princípios básicos	34
3.3.2. Instrumentação utilizada	36
3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	37
3.4.1. Princípios básicos	37
3.4.2. Medidas de propriedades mecânicas	39
3.4.3. Instrumentação utilizada	40
3.5. Caloria Diferencial Exploratória (DSC)	42
3.5.1. Princípios básicos	42
3.5.2. Instrumentação utilizada	43
3.6. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	44
3.6.1. Princípios básicos	44
3.6.2. Instrumentação utilizada	45
4. Resultados e Discussão	46

4.1.1. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	46
4.1.2. Ensaios Oscilatórios. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	50
4.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)	51
4.2.1. Análise qualitativa através da técnica de XPS	52
4.2.2. Análise semi-quantitativa através da técnica de XPS	55
4.3. Ângulo de contato	56
4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	58
4.4.1. Morfologia	58
4.4.2. Medidas qualitativas das propriedades mecânicas dos filmes com AFM	62
4.4.3. Micro indentações	64
5. Conclusões	66
Referências	68

## Lista de figuras

Figura 2.1 - Monômero da celulose, com as hidroxilas a serem substituídas e monômero do ácido acético	25
Figura 2.2 - Monômero do di-acetato de celulose	26
Figura 2.3 – PHAmcl	27
Figura 3.1 - Foto tirada do interior da câmara de XPS utilizada	32
Figura 3.2 - Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície	35
Figura 3.3 - Aparato experimental utilizado para a medida de ângulo de contato	37
Figura 3.4 - Esquema do sistema de detecção do AFM	38
Figura 3.5 - Microscópio de força atômica utilizado	40
Figura 3.6 - Foto do Microdurômetro	41
Figura 3.7 - Esquema representando a casula utilizada nas medidas de DSC	42
Figura 3.8 – Prensa utilizada no fechamento da panela contendo as amostras para as medidas de DSC	43
Figura 3.9 – Suporte utilizado para as medidas de DSC	44
Figura 3.10 – Instrumentação utilizada para as medidas de DMA	45
Figura 4.1 – Termograma dos filmes PHAmcl/AcC	48
Figura 4.2 – Variação da temperatura de fusão com a composição de acetato	49
Figura 4.3 -Variação do calor de fusão com a composição de PHA	50
Figura 4.4 - Módulo dinâmico de armazenamento obtido por DMA	51
Figura 4.5 – Espectros de alta resolução fornecidos por XPS na região de energia de ligação do carbono 1s	53
Figura 4.6 - Gráfico com resultados dos dois cálculos diferentes para a fração molar de PHAmcl na superfície. Apesar da diferença nos valores, eles apresentam o mesmo comportamento	55

Figura 4.7 – Imagens das gotas sobre a superfície de (a) AcC e (b) PHAmcl	56
Figura 4.8 - Fração molar de PHAmcl na superfície e o ângulo de contato. Notar como os dois resultados seguem o mesmo comportamento.	57
Figura 4.9 – Imagens das superfícies dos filmes obtidas por AFM	59
Figura 4.10 – Imagens ópticas dos filmes com concentrações de 6, 8 e 10% de PHAmcl no volume	60
Figura 4.11 – Imagens com alta resolução dos filmes contendo 2, 6 e 12% de PHAmcl no volume	61
Figura 4.12 – Imagem da superfície desgastada de um dos filmes poliméricos	62
Figura 4.13 – Área projetada dos riscos em função da concentração de PHAmcl	63
Figura 4.14 – Dureza relative em função da concentração de PHAmcl	63
Figura 4.15 – Dureza em função da concentração de PHAmcl	64

## Lista de tabelas

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

54