

PATRÍCIA SCHMID CALVÃO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DO POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL P[3HB] E SEU COPOLÍMERO P[3HB-co-3HV] COM
ELASTÔMEROS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

**São Paulo
2009**

PATRÍCIA SCHMID CALVÃO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DO POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL P[3HB] E SEU COPOLÍMERO P[3HB-co-3HV] COM
ELASTÔMEROS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:

Engenharia de Materiais

Orientador:

Profª. Dra. Nicole Raymonde Demarquette

**São Paulo
2009**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de outubro de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Calvão, Patrícia Schmid

Obtenção e caracterização de misturas do polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-3HV] com elastômeros / P.S. Calvão. – ed.rev. – São Paulo, 2009.

150 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Blendas 2. Biomateriais (Processamento); Elastômeros I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento De Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II. t.

*Dedicado,
Aos meus pais, que me ensinaram a crescer
sem precisar passar por cima dos meus valores;
Aos meus irmãos, por estarem sempre ao
meu lado quando precisei.*

Agradecimentos

Essa tese é resultado de um trabalho de 5 anos. E esse período foi recheado de momentos maravilhosos, experiências fantásticas, superação de obstáculos, momentos difíceis, fáceis, de alegrias e tristezas... Muitas pessoas estiveram presentes em diversos momentos dessa caminhada e espero nessas poucas linhas agradecer-las de forma tão grandiosa quanto foi a presença dessas pessoas na minha vida.

Inicialmente, gostaria de agradecer imensamente à Professora Nicole Demarquette não só pela orientação do trabalho, mas pela paciência, pelas conversas e pela preocupação com minha formação como pesquisadora e como pessoa.

Je remercie très sincèrement Catherine Gauthier, Jean-Marc Chenal et Jean Yves Cavaille de m'avoir aidé pendant mon stage en France, pour votre soutien et patience. J'ai beaucoup appris à travailler avec vous. Je voudrais aussi remercier tous les membres du groupe MATEIS pour m'avoir accueillie à Lyon.

Agradeço à FAPESP e à CAPES pelo apoio financeiro e às empresas “PHB Industrial” e “DSM Elastômeros” pela doação de material.

Agradeço a todos os amigos do Laboratório de Reologia e Processamento de Materiais Poliméricos (àqueles que passaram pelo laboratório ou que ainda estão nele), com os quais eu tive o prazer de trabalhar. Cada um de vocês foi muito importante nessa minha trajetória e se eu não listo aqui o nome de todos é por medo de ser injusta esquecendo de alguém (e não são poucos!).

Agradeço ainda aos amigos de departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais, amigos da FATEC, amigos que fiz na França, novos amigos de profissão, amigos de academia, balada, viagens etc

A todos vocês presto uma homenagem, citando Vinicius de Moraes em um trecho de sua poesia “amigos”:

“E às vezes, quando os procuro, noto que eles não têm noção de como me são necessários, de como são indispensáveis ao meu equilíbrio vital, porque eles fazem parte do mundo que eu, tremulamente, construí e se tornaram alicerces do meu encanto pela vida”.

Agradeço, por fim, àqueles que são a minha base, o contraponto de minha alma: meus pais, meus irmãos (Cris e Fá) e minha família. Obrigada pela compreensão, sustentação, carinho e amor em todos os momentos. Amo vocês, incondicionalmente.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo com o poliéster biodegradável P[3HB] (poli[R-3-hidroxitirato]) e seu copolímero P[3HB-co-3HV] (poli[R-3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato]). Esses materiais são conhecidos por seu grande potencial de biodegradabilidade, porém sua utilização pela indústria ainda é limitada em função de seu baixo desempenho mecânico. Visando a tenacificação desses materiais, optou-se por misturá-los com os elastômeros EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno) e PVB (Poli(vinil butiral)). Foram estudados quatro grupos de blendas: P[3HB]/EPDM e P[3HB-co-3HV]/EPDM processados em misturadores internos e posteriormente prensadas em filmes; P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB extrudados e posteriormente injetados. As blendas foram obtidas nas concentrações de 10, 20 e 30% em peso de elastômeros.

Inicialmente, estudou-se efeito da incorporação de elastômeros na cristalinidade, estrutura cristalina, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas das matrizes, e o efeito do tipo de processamento utilizado. Observou-se que a adição dos elastômeros às matrizes semicristalinas aumentou a nucleação de esferulitos, resultando em um aumento da cristalinidade das mesmas. O PVB apresentou um efeito plastificante na estrutura do PHB. Os filmes apresentaram uma degradação térmica maior que as amostras injetadas, resultando em uma cristalização mais lenta e um grau de cristalinidade maior. Em um outro estudo, avaliou-se a morfologia, tensão interfacial, comportamento reológico, propriedades mecânicas e a biodegradabilidade das amostras estudadas. Foi observada uma morfologia de dispersão de gotas para todas as misturas, exceto para a mistura P[3HB]/EPDM obtida por injeção que apresentou um certo grau de co-continuidade. No caso das misturas injetadas foi visto que o fator que parece influenciar mais fortemente em sua morfologia final são as razões de viscosidade observadas entre a matriz e a fase dispersa das mesmas. A adição de elastômeros aumentou a resistência ao impacto do P[3HB], principalmente no caso da mistura P[3HB]/EPDM, o que pode estar relacionado à morfologia co-contínua observada nesta blenda. A incorporação dos elastômeros resultou em uma redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração do P[3HB], e aumento do alongamento, principalmente no caso da mistura com PVB. Foi visto que a biodegradação do P[3HB] e P[3HB-co-3HV] aumentou com a adição de elastômeros, devido à morfologia de dispersão e a diminuição do tamanho dos esferulitos que aumentam a área interfacial para a ação das enzimas, facilitando a biodegradação.

ABSTRACT

In this work a study with the biodegradable polyester P[3HB] (poly[R-3-hydroxybutyrate]) and its copolymer P[3HB-*co*-3HV] (poly[R-3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate]) was conducted. These materials are known for their high biodegradability but their use is still limited because of their poor mechanical properties. In order to improve these properties it was chosen to blend these biodegradable polymers with EPDM (Ethylene propylene diene monomer) and PVB (Polyvinyl butyral). Four groups of blends were obtained: P[3HB]/EPDM and P[3HB-*co*-3HV]/EPDM blends were prepared using an internal mixer and then compressed molded; P[3HB]/PVB and P[3HB]/EPDM blends were prepared using an extruder and further injected. The blend concentrations ranged from 10 to 30 wt. % of the rubbery phase.

Initially, the effect of rubber type on the crystallinity, the crystalline structure, thermal and dynamic-mechanical properties of the matrices and the effect of processing method to obtain the blends were investigated. The addition of elastomers on P[3HB] (and P[3HB-*co*-3HV]) increases the nucleation, resulting in an increase of matrix crystallinity. PVB showed a plasticizing effect on the P[3HB] structure. Film samples showed a higher thermal degradation than injected ones, resulting in a slower crystallization and higher crystallinity. The morphology, interfacial tension, rheological behavior, mechanical properties (tensile and impact) and biodegradability of samples were also studied. A droplet dispersion morphology type was obtained for all the blends except for P[3HB]/EPDM injected samples which presented some extent of degree of continuity. The experimental results indicated that the final morphology observed for the blends was controlled by the viscosity ratio between the matrix and dispersed phase. Elastomer addition increased P[3HB] impact strength mainly for P[3HB]/EPDM blends, probably due to its co-continuous morphology. Moreover, elastomer incorporation resulted in a decrease of P[3HB] elastic moduli and tensile strength and increase of elongation of break, mainly for P[3HB]/PVB blends. It was observed that P[3HB] and P[3HB-*co*-3HV] biodegradation increased with elastomer addition due to the droplet dispersion morphology and decrease of spherulites size which causes an increase of interfacial area for enzymes, facilitating biodegradation.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, une étude avec le polyester biodégradable P[3HB] (poly[R-3-hydroxybutyrate]) et son copolymère P[3HB-co-3HV] (poly[R-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate]) a été menée. Ces matériaux sont connus pour leur grand potentiel de biodégradation, mais leur utilisation par l'industrie est encore limitée en raison de leur faible performance mécanique. Afin d'améliorer ces propriétés, nous avons choisi de mélanger ces polymères biodégradables avec un EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) et un PVB (poly(vinyle butyrale)). Quatre groupes de mélanges ont été obtenus: les mélanges P[3HB]/EPDM et P[3HB-co-3HV]/EPDM ont été préparés en utilisant un mixeur interne puis par pressage à chaud nous obtenons des films; et les mélanges P[3HB]/PVB et P[3HB]/EPDM ont été préparés en utilisant une extrudeuse puis mis en forme par injection. Les mélanges ont été réalisés avec des taux massiques de 10, 20 et 30% d'élastomère.

Tout d'abord, l'effet de l'incorporation des élastomères sur, la cristallinité et la microstructure du P[3HB], les propriétés thermo-mécaniques des mélanges ainsi que l'influence de la méthode de mise en œuvre ont été étudiées. L'ajout d'élastomères sur le P[3HB] (et P[3HB-co-3HV]) peut favoriser la nucléation, et il en résulte également une augmentation de la cristallinité de la matrice. Le PVB a montré un effet de plastification sur la structure du P[3HB]. Ensuite, la morphologie, la tension interfaciale, le comportement rhéologique, les propriétés mécaniques et la biodégradabilité des échantillons ont été analysés. Une morphologie du type dispersion de gouttelettes a été obtenue pour tous les mélanges, sauf pour le P[3HB]/EPDM injecté qui a montré un degré de co-continuité. Pour les mélanges injectés, les résultats indiquent que la morphologie finale est influencée fortement par les valeurs intrinsèques de viscosité de la matrice et de la phase dispersée. L'ajout d'élastomères a augmenté la résistance à l'impact du P[3HB], en particulier dans le cas du mélange P[3HB]/EPDM, ce qui peut être liée à la morphologie co-continue observée dans ce cas. L'incorporation des élastomères a entraîné une réduction du module d'élasticité et de la résistance à la traction par rapport au P[3HB] seul, toutefois l'allongement à la rupture augmente en particulier dans le cas de mélange avec PVB. La biodégradation du P[3HB] et P[3HB-co-3HV] s'est accélérée avec l'ajout d'élastomères en raison de la morphologie du type dispersion de gouttelettes des mélanges et de la diminution de la taille des spherulites qui ont provoqué une augmentation de la zone interfaciale pour l'action des enzymes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Composição do Lixo (em peso) Urbano no Brasil.....	1
Figura 2.1. Microscopia eletrônica de varredura da célula de uma bactéria metanotrófica contendo grânulos de P[3HB].....	7
Figura 2.2. Esquema do mecanismo de biodegradação de polímeros biodegradáveis ^[43]	14
Figura 2.3. Micrografia eletrônica de varredura de filmes de P[3HB-co-3HV] antes (a) e após (b) biodegradação em solo por 120 dias	15
Figura 3.1. Esquema do processo de extrusão.....	22
Figura 3.2. Esquema dos moldes de impacto de tração utilizados, exemplificando a direção do escoamento e corpo de prova utilizado	25
Figura 4.1. Diagrama esquemático dos cristais lamelares poliméricos formado pelos arranjos de moléculas intercalados pela fase amorfa.....	27
Figura 4.2. Diagrama esquemático do crescimento de esferulitos com nucleação homogênea (a) e (b) heterogênea	28
Figura 4.3. Procedimento do ensaio de DSC utilizado (P[3HB] injetado).....	38
Figura 4.4. Distribuição de massa molar obtida por GPC do P[3HB] processado à 170°C, 40 rpm e 15 min.	40
Figura 4.5 Imagem de SAXS (a) e correcao de Lorentz (b) do filme de P[3HB]	41
Figura 4.6. Curva de WAXS típica para P[3HB] (filme prensado).....	42
Figura 4.7. Curvas do primeiro e segundo aquecimento dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV].....	44
Figura 4.8. Grau de cristalinidade relativa em função da temperatura para os filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV]	46
Figura 4.9. Curvas de WAXS do P[3HB] (a) e P[3HB-co-3HV] (b) em diferentes temperaturas antes e após o resfriamento	47
Figura 4.10. Imagens de WAXS para o P[3HB-co-3HV] antes e após o resfriamento.....	48
Figura 4.11. Grau de cristalinidade relativa do P[3HB] na forma de filme e injetado.....	51
Figura 4.12. Curvas de GPC do P[3HB] virgem e do P[3HB] processado (filmes e injetados)	51
Figura 4.13. Imagens de WAXS nas três direções de aquisição para as amostras de P[3HB] injetado.....	52
Figura 4.14. Morfologia dos filmes P[3HB]/EPDM (a-c) e P[3HB-co-3HV] (d-f) em diferentes composições	54
Figura 4.15. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/EPDM (a) e P[3HB]/PVB (b) na composição 80/20.....	54
Figura 4.16. Imagens de WAXS das amostras injetadas de P[3HB] (a) e das blendas P[3HB]/EPDM (b) e P[3HB]/PVB (c) na composição 80/20.....	55
Figura 4.17. Curvas de WAXS das amostras injetadas de P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM (a) e P[3HB]/PVB (b) em diferentes concentrações.....	56
Figura 4.18. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada do P[3HB] (a) e P[3HB-co-3HV] (c) filmes e suas blendas com 30% de EPDM: (b) P[3HB]/EPDM e P[3HB-co-3HV]/EPDM.....	58
Figura 4.19. Grau de cristalinidade relativa do P[3HB]/EPDM em diferentes concentrações em função da temperatura para os filmes e amostras injetadas	59
Figura 4.20. Curvas do modulo de armazenamento (G') (a) e perda (G'') (b) em função da temperatura para o P[3HB] e suas blendas com PVB em diferentes composições.....	61
Figura 4.21. Curvas do modulo de armazenamento (G') (a) e perda (G'') (b) em função da temperatura para o P[3HB] e suas blendas com EPDM em diferentes composições.....	62
Figura 5.1. Esquema apresentando os fatores que influem nas propriedades finais de uma mistura polimérica.....	67
Figura 5.2 Esquema descrevendo a evolução da morfologia de blendas durante o processamento de dois polímeros imiscíveis em um mixer, onde assume-se que o ponto de fusão do polímero A é menor que o de B.....	68
Figura 5.3. Representação esquemática dos principais mecanismos de tenacificação observados em uma mistura polímero-borracha.	70

Figura 5.4. Representação esquemática do valor da distância interpartículas (DI) (entre duas partículas de elastômeros de diâmetro d).....	71
Figura 5.5. Morfologia de misturas PMMA/PS (a) e PMMA/PP (b) na composição 80/20 ^[123]	75
Figura 5.6. Número de Weber em função da razão de viscosidade para uma suspensão de dois fluidos newtonianos.....	76
Figura 5.7. Amostras injetadas (a) e filmes (b) submetidos aos ensaios de biodegradação em solo. Exemplo dos filmes colocados em bandejas (c) antes de serem cobertos por uma camada de solo.....	80
Figura 5.8. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/EPDM em diferentes composições.....	81
Figura 5.9. Índice de continuidade do EPDM e PVB em função da porcentagem de fase dispersa nas blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB.....	82
Figura 5.10. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/PVB e suas respectivas quantificações do tamanho da fase dispersa em diferentes composições.....	83
Figura 5.11. Viscosidade complexa em função da frequência para as fases puras P[3HB], EPDM e PVB.....	89
Figura 5.12. Resultados dos ensaios de tração: resistência a tração na ruptura (a); módulo de elasticidade (b); alongamento na ruptura (c) e alongamento na ruptura em função da cristalinidade (d) para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes concentrações.....	93
Figura 5.13. Superfície de fratura (ensaios de tração) do P[3HB] puro.....	95
Figura 5.14. Superfícies de fratura (ensaios de tração) para a blenda P[3HB]/EPDM (a e b) e P[3HB]/PVB (c e d) na composição 70/30.....	96
Figura 5.15. Representação esquemática da diferença do mecanismo de fratura ao impacto de acordo com a morfologia.....	97
Figura 5.16. Superfície de fratura (ensaio de impacto) do P[3HB] – amostra não-entalhada.....	98
Figura 5.17. Superfícies de fratura (ensaio de impacto) para a blenda P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições – amostras não-entalhadas.....	99
Figura 5.18. Perda de massa em função do tempo durante ensaios de biodegradação para os filmes de P[3HB]/EPDM (a), P[3HB-co-3HV]/EPDM (b) em diferentes concentrações.....	101
Figura 5.19. Perda de massa em função do tempo durante ensaios de biodegradação para as amostras injetadas de PHB/EPDM (a) e PHB/PVB (b) em diferentes concentrações.....	101
Figura 5.20. Imagens de MEV da superfície dos filmes de P[3HB] e suas blendas com EPDM antes e após 75 dias de biodegradação em solo.....	103
Figura 5.21. Imagens de MEV da superfície dos filmes de P[3HB-co-3HV] e suas blendas com EPDM antes e após 75 dias de biodegradação em solo.....	104
Figura 5.22. Comparação entre a (a) morfologia de esferulitos obtida por MO à temperatura ambiente do filme de P[3HB] e a (b) superfície do mesmo biodegradada após 75 dias (MEV).....	105
Figura 5.23. Imagens de MEV da superfície das amostras injetadas de P[3HB] e suas blendas com 10 e 30% em massa de EPDM e PVB antes e após 75 dias de biodegradação em solo.....	106
Figura 5.24. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] suas blendas com diferentes concentrações de EPDM (Imagens do material a 5 min na temperatura de 50°C após a fusão a 195°C).....	110
Figura 5.25. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada do P[3HB] injetado e suas blendas com diferentes concentrações de EPDM (Imagens do material a 5 min na temperatura de 50°C após a fusão a 195°C).....	111

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

