

BLENDA DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) E EPDM FUNCIONALIZADO COM ANIDRIDO MALEICO.

F.P. de Carvalho, A.C. Quental, M.I. Felisberti

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Caixa-Postal: 6154,
13083-970, Campinas - São Paulo, Brasil – email: fpres@iqm.unicamp.br

RESUMO

O poli(hidróxibutirato-co-valerato)-P(HB-co-HV) é um poliéster linear, biodegradável, produzido por bactérias, e que apresenta um alto grau de cristalinidade e, por consequência, baixa resistência ao impacto. Neste trabalho propõe-se a mistura do P(HB-co-HV) com os elastômeros EPDM, e o EPDM contendo 1% de anidrido maleico. As blendas foram preparadas através da mistura mecânica dos polímeros no estado fundido, em um misturador descontínuo em três composições diferentes, 50, 80 e 90% de P(HB-co-HV) e analisadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios de solubilidade seletiva e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dados de DSC indicam que a presença do EPDM-*g*-MA retarda significativamente a cristalização do P(HB-co-HV) sugerindo a reação entre o P(HB-co-HV) e o EPDM-*g*-MA. Nos ensaios de solubilidade seletiva, realizados em cloreto de metileno, foi possível verificar a presença de três fases distintas em todas as blendas de P(HB-co-HV)/EPDM-*g*-MA (solução de P(HB-co-HV) em cloreto de metileno, a fase insolúvel de EPDM-*g*-MA e uma interface turva) e somente duas fases na blenda de P(HB-co-HV)/EPDM, reforçando a hipótese de reação entre o EPDM-*g*-MA e o P(HB-co-HV).

PALAVRAS CHAVES: Blendas poliméricas, Processamento reativo e Viscosidade

INTRODUÇÃO

Devido à crescente utilização de polímeros, há um acúmulo cada vez maior destes materiais no ambiente. Uma alternativa atrativa para solucionar este problema é a utilização de polímeros biodegradáveis ⁽¹⁾. Um exemplo de um biopolímero que possui um alto potencial como plástico biodegradável é o poli(3-hidroxibutirato) (PHB), e seus copolímeros. No entanto, estes apresentam algumas desvantagens, como a baixa resistência ao impacto devido ao alto grau de cristalinidade ⁽²⁾. Além disso, o PHB e seus copolímeros, apresentam baixa estabilidade térmica o que dificulta o seu processamento ⁽³⁾. Uma solução para o aprimoramento das propriedades mecânicas desses biopolímeros, é a mistura do mesmo com um outro polímero de características químicas diferentes. A mistura de polímeros, para a obtenção de uma blenda, é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, se comparada à síntese de novos polímeros. Em geral, a mistura de dois polímeros leva a um sistema heterogêneo devido à imiscibilidade de materiais com alta massa molar. Esta situação, geralmente, leva a uma pobre adesão entre as fases, o que prejudica as propriedades mecânicas do material, restringindo seu uso para diversas aplicações. Assim, o uso de agentes compatibilizantes que podem ser adicionados ou gerados *in-situ* no processamento tem se mostrado eficiente no aumento da interação interfacial, com melhora das propriedades finais do material ^(4,5). Nesse trabalho é proposta a mistura do copolímero biodegradável, poli(hidróxibutirato-co-valerato) - P(HB-co-HV) com o elastômero etileno-propileno-dieno terpolímero (EPDM) enxertado com 1% de anidrido maléico.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Os materiais utilizados foram o poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) P(HB-co-HV), contendo 7% de HV, produzido pela Coopersucar, o elastômero polietileno-co-propileno-co-dieno (EPDM) enxertado com 1% de anidrido maléico (EPDM-*g*-MA) e razão etileno/propileno (E/P) de 55/45, produzido pela Uniroyal Chemical, e o EPDM com razão E/P de 67/28, produzido pela DSM.

Processamento em misturador interno (descontínuo)

As blendas foram processadas em um misturador descontínuo Haake Rheomix 600. No preparo da blenda 50/50, o elastômero foi processado a 160°C a 40 rpm por 3 minutos. Em seguida, diminuiu-se a temperatura da câmara para 150°C e adicionou-se o P(HB-co-HV), mantendo-se a mistura nestas condições por mais 3 minutos. Em seguida, aumentou-se a temperatura para 180°C, e manteve-se a mistura nestas condições por 5 minutos.

As blendas nas proporções 90/10 e 80/20 de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA foram obtidas a partir da diluição da blenda 50/50. O P(HB-co-HV) foi misturado com a blenda 50/50 no início do processamento. Nos 5 minutos iniciais, a temperatura de processamento foi de 150°C e a rotação de 40 rpm. Para os 5 minutos seguintes, a temperatura da câmara foi elevada para 180°C.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento DSC 2910 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas a 10°C/min até 200°C, e mantidas nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas a 10°C/min até -20°C, e mantidas nesta temperatura por 15 minutos. Por último aqueceu-se a 10°C/min até 200°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

As microscopias das blendas de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA foram obtidas em um equipamento Jeol JSM-6340F (FE SEM) com voltagem de aceleração de 3 kV, utilizando-se os elétrons secundários para a formação da imagem (SEI). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas em um equipamento Bal-Tel MCS 010, com uma camada de carbono e de ouro.

Ensaio de solubilidade seletiva

Para o ensaio de solubilidade, pesou-se cerca de 1,00 g das blendas e dos polímeros puros e dissolveu-se, sob forte agitação, em 30 mL de cloreto de metileno.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Processamento em misturador interno (descontínuo)

A principal dificuldade em misturar o EPDM-g-MA com o P(HB-co-HV) reside na diferença de viscosidade dos dois materiais, uma vez que a viscosidade do P(HB-co-HV) no estado fundido é baixa, apresentando um torque de equilíbrio a 0,22 N.m. Assim a mistura no estado fundido só foi possível após inúmeras tentativas e ajustes dos parâmetros experimentais. A micrografia mostrada na Figura 1, para a blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA na proporção 90/10 obtida por processamento a 180°C, mostra uma fase mais escura, o P(HB-co-HV) e uma fase mais clara, o EPDM-g-MA. Observa-se, que não houve mistura entre os componentes, uma vez que os *pellets* de EPDM-g-MA permaneceram inteiros. Além disso, quando a câmara do misturador foi aberta o P(HB-co-HV) escorreu dos rotores, ficando os "pellets" de EPDM-g-MA agregados junto aos rotores.

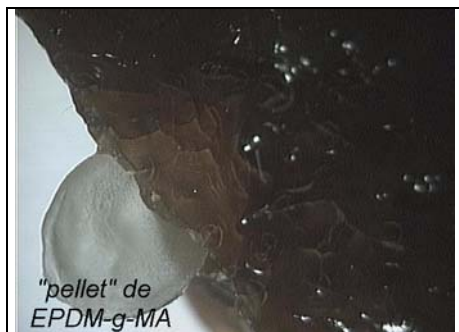


Figura 1. Blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA na composição 90/10, obtida através do processamento a 180°C (aumento de 10 vezes).

A Figura 2(a) mostra a curva de torque em função do tempo de processamento para o P(HB-co-HV) processado a 180°C e 40 rpm, enquanto a Figura 2(b) mostra as curvas de torque

e temperatura em função do tempo de processamento para a blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 50/50, em duas etapas, conforme descrito na parte experimental. A blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-AM 50/50 apresenta um torque de equilíbrio próximo a 1,22 N.m, enquanto o P(HB-co-HV) apresenta um torque de equilíbrio a 0,22 N.m. O aumento do torque para a blenda se deve à mistura efetiva dos dois componentes, uma vez que o EPDM-g-MA apresenta maior viscosidade (torque ~ 22N.m).

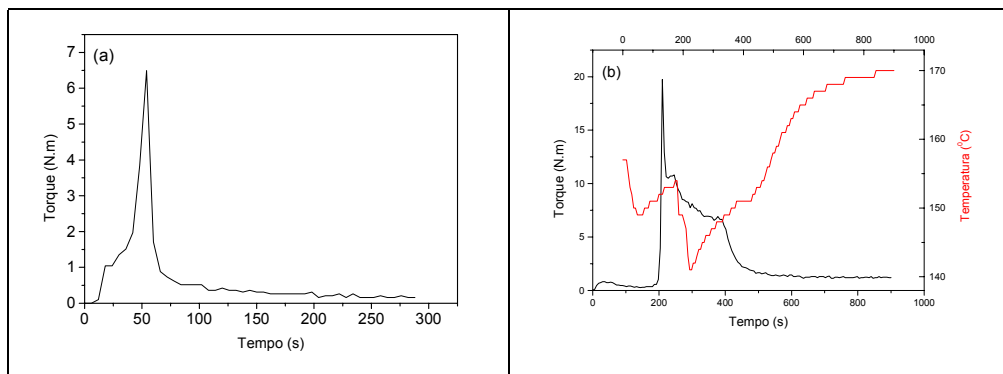


Figura 2. (a) Torque em função do tempo para o P(HB-co-HV) processado a 180°C e 40 rpm, (b) Torque e temperatura em função do tempo para a blenda P(HB-co-HV)/EPDM-g-AM 50/50 processada em duas etapas.

As Figuras 3(a) e 3(b) mostram as curvas de torque e temperatura, respectivamente, em função do tempo de processamento, para as blends de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA nas composições 80/20 e 90/10. Estas blends foram obtidas a partir da diluição da blenda 50/50 no P(HB-co-HV). As diluições foram realizadas à temperatura de 150°C por 5 minutos a 40 rpm. Nestas condições o P(HB-co-HV) não estava fundido, pois sua fusão é próxima de 170°C, ocorrendo assim, a sua dispersão na forma de pó na blenda 50/50. Em seguida a temperatura da mistura foi elevada até 180°C, e mantida por mais 5 minutos, ocorrendo a fusão do P(HB-co-HV) e a inversão de fases, indicada pela viscosidade próxima das misturas e do P(HB-co-HV) puro. A curva de torque para as blends 90/10 e 80/20 (Figura 3(a)) são similares àquela do P(HB-co-HV) puro, (Figura 2(a)) com torque de equilíbrio próximo de 0,20 N.m, indicando que a fase contínua é o P(HB-co-HV).

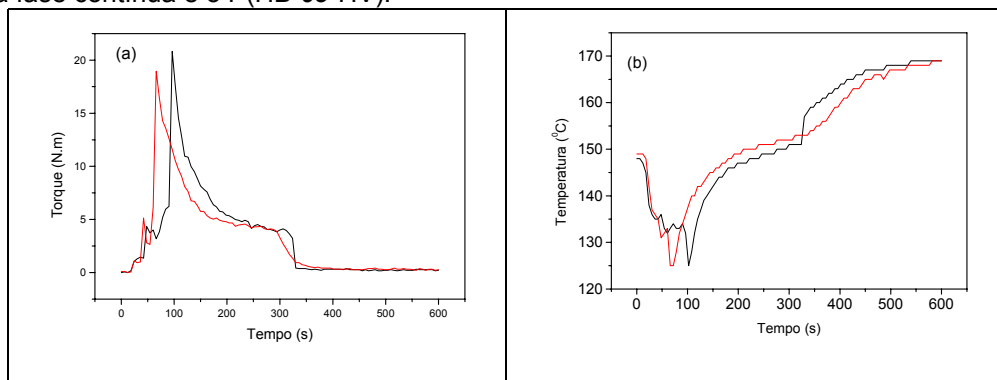


Figura 3. (a) Torque (b) Temperatura em função do tempo de processamento para as blends P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 90/10 (—) e 80/20 (—).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para a blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 50/50. Observa-se tanto grandes domínios esféricos compostos por EPDM-g-MA (Figura 4(b)), como domínios partidos, sugerindo uma certa adesão entre as fases (Figura 4(a)).

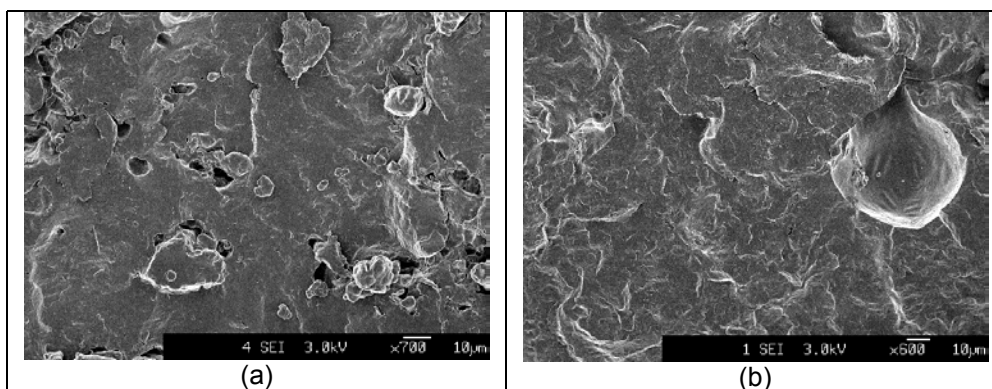


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo para a blenda P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 50/50.

A Figura 5 apresenta as microscopias eletrônicas da varredura (MEV) para as blendas de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 90/10 e 80/20, nas quais se observa a formação de grandes domínios compostos por EPDM-g-MA. Os domínios apresentam em média, para a blenda 90/10, um diâmetro de 80 a 95 μm , e para a blenda 80/20 um domínio de diâmetro em média de 75 a 85 μm .

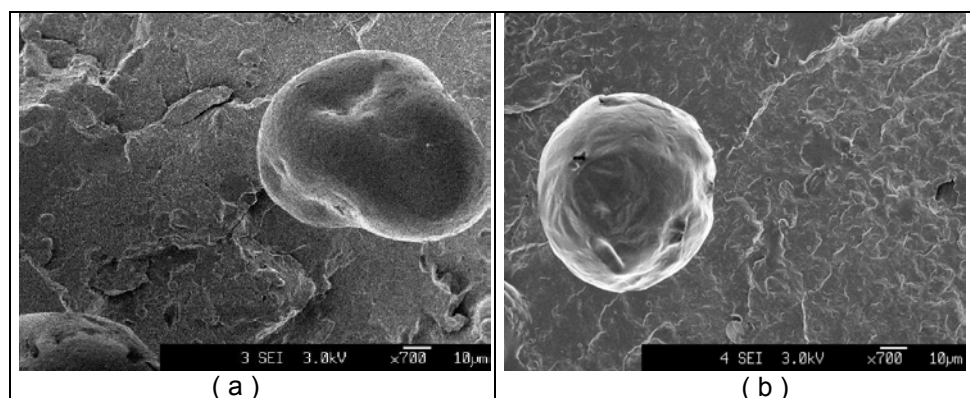


Figura 5. Micrografias por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. (a) Blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 90/10; (b) Blenda de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA 80/20

Embora o processo de mistura proposto tenha promovido a quebra dos “pellets” de EPDM-g-MA, e portanto, a sua mistura com o P(HB-co-HV), o diâmetro das fases ainda é relativamente grande, em parte, devido a diferença de viscosidade entre os polímeros, e em parte à imiscibilidade dos mesmos. A intenção de misturar um EPDM enxertado com 1% de anidrido maleico, reside na possibilidade de ocorrer reação entre o grupo anidrido e o grupo éster do P(HB-co-HV)⁽⁶⁾.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 6 (a) apresenta as curvas de DSC, normalizadas em relação à massa, referentes ao segundo aquecimento em que é possível observar a cristalização do P(HB-co-HV). O P(HB-co-HV) não cristaliza durante o resfriamento, mas somente no aquecimento. Há diferenças significativas nas temperaturas de cristalização do P(HB-co-HV), quando puro e nas blendas, sendo que quanto maior o teor de EPDM-g-MA nas blendas, maior é o deslocamento do pico de cristalização para temperaturas maiores, sugerindo uma possível reação entre o P(HB-co-HV) e os grupos anidridos do EPDM-g-MA. A Tabela 1 apresenta as temperaturas de cristalização, entalpia de fusão e o grau de cristalinidade para o P(HB-co-HV) puro, e para o P(HB-co-HV) nas blendas 90/10, 80/20, 50/50.

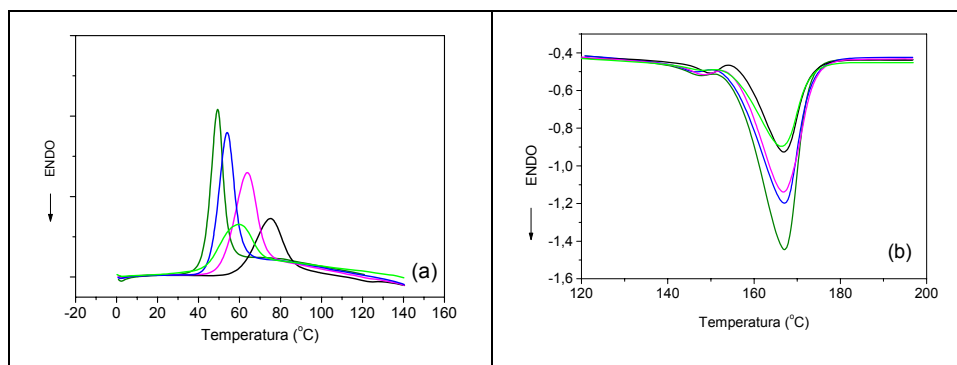


Figura 6. Curvas de DSC mostrando (a) Cristalização das blendas de P(HB-co-HV) com EPDM-g-MA e com EPDM; (b) Fusão das blendas de P(HB-co-HV) com EPDM-g-MA e EPDM. P(HB-co-HV) puro (—) Blenda 90/10 (—), 80/20 (—), 50/50 com EPDM-g-MA (—), 50/50 com EPDM (—)

Em relação à fusão do P(HB-co-HV) puro e nas blendas pode-se verificar pela Figura 6(b) que não há diferença, ou seja, a faixa de temperatura de fusão continuou entre 158^oC e 166^oC. O mesmo comportamento também foi observado para o pico de fusão a cerca de 147^oC, referente à fusão de cristais formados a partir de lamelas de espessura menor.

Tabela I – Temperaturas de cristalização (T_c), Entalpia de fusão (ΔH_f) e Grau de Cristalinidade (X_c) do P(HB-co-HV) puro e do P(HB-co-HV) nas blendas com EPDM-g-MA.

	P(HB-co-HV)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g _{P(HB-co-HV)})	X_c %
EPDM-g-MA	Puro	49	57	39
	90	54	53	36
	80	64	54	37
	50	75	55	37
EPDM	50	60	55	37

Embora a cristalização seja afetada, a faixa de temperatura de fusão e a entalpia de fusão, expressa em termos de massa de P(HB-co-HV) nas blendas, praticamente não varia.

Ensaio de solubilidade seletiva.

O P(HB-co-HV) é solúvel em cloreto de metileno, enquanto os elastômeros não o são. Em todas as blendas de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA observou-se a formação de três fases distintas: uma fase superior, composta pelo EPDM-g-MA intumescido, uma fase intermediária e turva, e uma fase totalmente incolor contendo o P(HB-co-HV) totalmente solubilizado.

Já a blenda do P(HB-co-HV)/EPDM resultou em apenas duas fases, sugerindo que a fase turva observada para as blendas P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA se deva à presença de um copolímero possivelmente formado pela enxertia de EPDM-g-MA no P(HB-co-HV).

CONCLUSÕES

A mistura mecânica no estado fundido do P(HB-co-HV) com um elastômero é possível mesmo que haja uma grande diferença de viscosidade, desde que as condições de mistura sejam adequadas. As análises realizadas sugerem que há reação química entre os componentes das blendas.

AGRADECIMENTOS:

FAPESP (Processo n^o 01/07841-3), CNPq (Processo n^o 479749/01-9), Coopersucar S.A., DSM e Uniroyal Chemical.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. M. Avella, E. Martuscelli, M.Raimo, J. Mater. Sci **35** (2000) 523-530.
2. Y.Inoue, N.Yoshie, Prog. Polym. Sci **17** (1992) 571-593.

3. F.D.Kopinke, M.Remmler, K.Mackenzie, *Polymer Degradation And Stability* 52 (1996) 25-38.
4. D.R.Paul, H.J.W & Keskkula, "Polymer Blends" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H.F. Mark, N.M.Bilakes, C.G.Overberger, G.Menges & J.I.Kroschwits, (eds), 2^a ed, J.Wiley & Sons, New York, vol 12 (1998)
5. L.A.Utracki, "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology" Hanser Publisher, Inc., New York, (1990)
6. B.D.Favis, "Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing" in: *Polymer Blends*, vol. 1, ed. Paul DR and Bucknall CB, John Wiley & Sons, New York (2000)

BLEND OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-HYDROXYVALERATE) AND EPDM FUNCTIONALIZED WITH MALEIC ANHYDRIDE.

F.P. de Carvalho, A.C. Quental, M.I. Felisberti

Institute of Chemistry - State University of Campinas, Post office box: 6154,
13083-970 - Campinas –São Paulo, Brasil – e-mail: fpres@iqm.unicamp.br

ABSTRACT

Poli(hidroxibutirato-co-valerato)-P(HB-co-HV) is a linear and biodegradable polyester produced by a bacteria. This polymer presents a high degree of crystallinity and consequently low impact resistance. The aim of this work was to mixture P(HB-co-HV) with EPDM containing 1% of maleic anhydride. The blends with different compositions, 50, 80 and 90% of P(HB-co-HV) were obtained through mechanical mixture using an internal mixer. The samples were analyzed through differential scanning calorimetry (DSC), selective solubility tests and field emission scanning electron microscope (FE SEM). The DSC data showed that the presence of EPDM-g-MA delays significantly the crystallization of P(HB-co-HV) suggesting a reaction between P(HB-co-HV) and EPDM-g-MA. Selective solubility tests, carried out in methylene chloride, was verified the presence of three distinct phases in all the blends of P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA (solution of PHB in methylene chloride, the insoluble phase of EPDM and a muddy interface) and two phases in the blend of P(HB-co-HV)/EPDM, strengthening the hypothesis of reaction between the EPDM-g-MA and the P(HB-co-HV).

Key-words: Polymeric Blends, Processing, Viscosity.