

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Jeane Paulino de Araújo**

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE ENTRE O BIOPOLÍMERO POLI(ÁCIDO LÁTICO)  
(PLA) E O POLIETILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ACRÍLICO (PEgAA) E DO  
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PEgAA NAS PROPRIEDADES E NA  
MORFOLOGIA DA BLENDAS PLA/PEgAA**

Campina Grande – PB

2015

**Jeane Paulino de Araújo**

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE ENTRE O BIOPOLÍMERO POLI(ÁCIDO LÁTICO)  
(PLA) E O POLIETILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ACRÍLICO (PEgAA) E DO  
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PEgAA NAS PROPRIEDADES E NA  
MORFOLOGIA DA BLENDAS PLA/PEgAA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

**Co-Orientador:** Dr. Pankaj Agrawal

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- A663a Araújo, Jeane Paulino de.  
Avaliação da reatividade entre o biopolímero poli(ácido láctico) (PLA) e o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) e do efeito da concentração de PEGAA nas propriedades e na morfologia da blenda PLA/PEgAA / Jeane Paulino de Araújo. – Campina Grande, 2015.  
80 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
- "Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Dr. Pankaj Agrawal".  
Referências.
1. Poli(ácido láctico). 2. Biopolímeros. 3. PEGAA.  
4. Blendas Poliméricas. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Agrawal, Pankaj. III. Título.

CDU 678.742.2(043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2013).

Jeane Paulino de Araújo

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE ENTRE O BIOPOLÍMERO POLI(ÁCIDO LÁTICO)  
(PLA) E O POLIETILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ACRÍLICO (PEgAA) E DO  
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PEgAA NAS PROPRIEDADES E NA  
MORFOLOGIA DA BLEND A PLA/PEgAA**

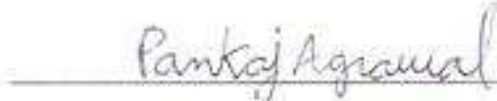
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovada em:

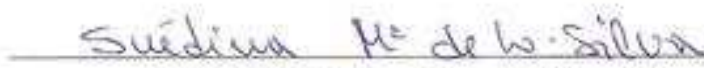
31, 08, 2015

  
Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Orientador  
UAEMa - UFCG

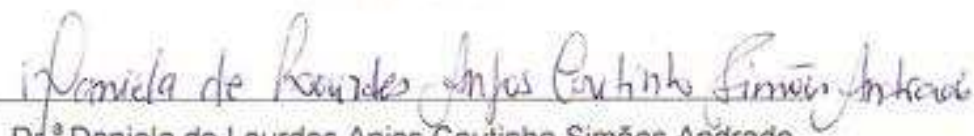


Dr. Pankaj Agrawal  
Co-Orientador  
UAEMa - UFCG



Prof.ª Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva

Examinador Interno  
UAEMa - UFCG

  
Dr.ª Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade

Examinador Externo

*Aos meus pais, José e Irene, e aos meus irmãos, que me incentivaram e apoiaram nesta trajetória.*

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer aqui a pessoas que de alguma forma contribuíram para esta conquista.

A minha família por todo o apoio e compreensão, especialmente a minha mãe Irene.

Ao professor Tomás Jeferson Alves de Mélo pela paciência, atenção e disponibilidade, sem as quais a realização deste trabalho não seria possível. Um orientador que nos contagia com seu prazer em buscar, produzir e compartilhar conhecimento.

A Pankaj Agrawal por sua dedicação e orientação durante todo o mestrado.

Aos colegas Jéssica, Reinaldo e Tatiara, pela amizade e auxílio recebidos.

A todos os professores do PPG-CEMat pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os funcionários e alunos dos laboratórios da UAEMa, pela ajuda.

À Crompton (Chemtura) pela doação do PEgAA.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O poli(ácido láctico) (PLA) tem despertado grande interesse tanto da academia como da indústria devido principalmente a sua biodegradabilidade, algumas propriedades mecânicas atraentes e por ser sintetizado a partir de matéria-prima de fontes renováveis. Entretanto, o PLA apresenta algumas desvantagens, como alta fragilidade, baixa taxa de cristalização, sensibilidade a umidade e a degradação em altas temperaturas, que limitam suas aplicações e comprometem seu processamento e desempenho final, sendo necessário muitas vezes modificar o PLA para que este possa atender as expectativas de mercado. Desse modo, foi realizada a modificação do PLA através de blendas com o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), sendo avaliada a reatividade entre os grupos funcionais dos dois polímeros e o efeito de diferentes concentrações do copolímero PEGAA nas propriedades das blendas. As blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% (em massa) do PEGAA foram preparados em uma extrusora dupla-rosca corrotacional, sendo caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e ensaios reológicos. A análise por FTIR indicou a ocorrência de uma reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEGAA. As análises DSC e DMTA indicaram que a adição do PEGAA levou à diminuição tanto da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) como da temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA nas blendas. Com o aumento do teor de PEGAA nas blendas houve aumento do tamanho dos domínios de PEGAA. Com a incorporação do PEGAA houve ligeiro aumento da resistência ao impacto para as blendas com 5 e 10% do PEGAA em relação ao PLA puro. A blenda PLA/PEgAA contendo 15% do PEGAA apresentou maior viscosidade complexa e o módulo de armazenamento a baixas frequências.

**Palavras-chave:** Poli(ácido láctico), Biopolímeros, PEGAA, Blendas poliméricas.



## ABSTRACT

The poly(lactic acid) (PLA) has attracted great interest from both academia and industry mainly due to its biodegradability, some attractive mechanical properties and because it is synthesized from raw materials from renewable sources. However, PLA has some drawbacks such as high brittleness, low crystallization rate, sensitivity to moisture, and deterioration at high temperatures, which limit its applications and compromise its processing and final performance, needing to be modified, so it can meet market expectations. Thus, the modification of PLA was carried by blending it with polyethylene grafted with acrylic acid (PEgAA), assessing the reactivity between the functional groups of the two polymers and the effect of different PEgAA copolymer content on the properties of PLA/PEgAA blend. PLA/PEgAA blends containing 5, 10, 15 and 20% (wt) of PEgAA were prepared in a co-rotational twin-screw extruder, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), mechanical properties, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and rheological measurements. FTIR results indicated that a polyesterification reaction between the hydroxyl groups of PLA and the carboxyl groups of PEgAA has occurred. DSC and DMTA analyses indicated that the addition of PEgAA to PLA led to the decrease in both the glass transition ( $T_g$ ) and the cold crystallization ( $T_{cc}$ ) temperatures. The PEgAA domains size increased with the increase in the PEgAA content. With the addition of PEgAA there was a slight increase in the impact strength of the blends containing 5 and 10% of PEgAA, when compared to that of neat PLA. The PLA/PEgAA blend containing 15% (wt) of PEgAA presented the highest complex viscosity and storage modulus at low frequencies.

**Keywords:** Poly(lactic acid), Biopolymers, PEgAA, Polymer blends.

## PUBLICAÇÕES

ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e do efeito da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. (ACEITO)

ARAÚJO, J. P.; SILVA, R. C.; LIMA, J. C. C.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. **Comportamento mecânico e térmico de blendas PLA/PEgAA**. In: Congresso Brasileiro de polímeros (13<sup>o</sup> CBPOL). Natal - RN 2015. (ACEITO)

ARAÚJO, J. P.; SILVA, R. C.; LIMA, J. C. C.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de PLA/PEgAA. In: ITO, E. N.; BALABAN, R. C. (Ed.). **ABPol-NE: Ciência e Tecnologia de Polímeros 2014**. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2014. p. 202-204.

ARAÚJO, J. P.; SILVA, R. C.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. **Influência do polietileno enxertado com ácido acrílico nas propriedades mecânicas e reológicas do poli(ácido láctico)**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (21<sup>o</sup> CBECIMAT). Cuiabá - MT 2014

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do poli(ácido láctico). .....	21
Figura 2 – Ciclo de vida do PLA.....	22
Figura 3 – Representação esquemática dos copolímeros. Os dois tipos de unidades repetidas são designados por círculos azuis e vermelhos. ....	24
Figura 4 – Esquema com as técnicas de processamento e de caracterização utilizadas. ....	42
Figura 5 – Espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEgAA. ....	47
Figura 6 – Espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEgAA, na região de absorção da carbonila. ....	48
Figura 7 – Espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEgAA, na região de absorção da ligação C-O. ....	49
Figura 8 – Esquema da possível reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA. ....	49
Figura 9 – Curvas DSC para o PLA, o PEgAA e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEgAA.....	51
Figura 10 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) do PLA puro e das blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEgAA. ....	53
Figura 11 – Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/PEgAA contendo diferentes concentrações de PEgAA: (a) módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) resistência ao impacto.....	55
Figura 12 – Micrografias da superfície de fratura das blendas PLA/PEgAA obtidas por MEV (500X): (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20% de PEgAA.....	56
Figura 13 – Difração de Raios X do PLA e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% do PEgAA.....	58
Figura 14 – Variação do torque em função do tempo para o PLA, o PEgAA e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEgAA. ....	59

Figura 15 – Curvas de viscosidade em baixas (reômetro rotacional) e altas (reômetro capilar) taxas de cisalhamento para o PLA puro e as blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de PEgAA.....	60
Figura 16 – Propriedades viscoelásticas do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEgAA: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ).....	62
Figura 17 – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus módulo de perda ( $G''$ ) para o PLA puro, o PEgAA e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEgAA.....	63
Figura 18 – Viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) versus a viscosidade real ( $\eta'$ ) para o PLA puro e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEgAA.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura química dos polímeros. ....	41
Tabela 2 – Principais bandas de absorção associadas a cada polímero. ....	47
Tabela 3 – Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e de fusão cristalina ( $T_m$ ) para o PLA, o PEGAA e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEGAA. ....	51
Tabela 4 – Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/PEGAA contendo diferentes concentrações de PEGAA. ....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DGP – Peróxido de dicumila
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica
- DRX – Difractometria de raios X
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- DTG – Termogravimetria derivada
- EAA – Copolímero etileno ácido acrílico
- EBA-GMA – Terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila
- EMAA-Zn – Ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico
- EMA-GMA – Terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila
- ESA – Copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi
- EVA – Copolímero etileno-co-acetato de vinila
- FP – Copolímero poli(etileno glutárico-co-tereftalato)
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- GMA-g-POE – Metacrilato de glicidila enxertado com o poli(etileno octeno)
- GPC – Cromatografia de permeação em gel
- IF – Índice de fluidez
- LA – Ácido láctico
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MFA – Microscopia de força atômica
- MOP - Microscopia óptica de luz polarizada
- OBC – Copolímero em bloco de olefinas
- PBAT – Copolímero poli(butileno adipato-co-tereftalato)
- PBSA – Poli(butileno succinato-co-adipato)
- PBSGAT – Poli(butileno succinato-co-glutarato-co-adipato-co-tereftalato)
- PCL – Policaprolactona
- PCL-co-LA - Copolímero aleatório poli( $\epsilon$ -caprolactona-co-D,L-ácido láctico)
- PDLA – Poli(D-ácido láctico)
- PDLA-PEG-PDLA – Copolímero tribloco poli(D-ácido láctico)/polietilenoglicol/ poli(D-ácido láctico)
- PE – Polietileno

PE verde – Polietileno verde  
PEG - Poli(etileno glicol)  
PEgAA – Polietileno enxertado com ácido acrílico  
PEgMA – Copolímero de etileno enxertado com anidrido maleico  
PES – Copolímero poli(etileno glicol)-succinato  
PESL – Copolímero poli(etileno glicol)-succinato-L-lactato  
PET – Poli (tereftalato de etileno)  
PETG – Copolímero poli(etileno tereftalato glicol)  
PHB – Polihidroxibutirato  
PLA – Poli(ácido lático)  
PLA-g-MAH – Copolímero poli(ácido lático) enxertado com anidrido maleico  
PLLA – Poli(L-ácido lático)  
POE – Poli(etileno octeno)  
POE-g-GMA – Copolímero poli(etileno octeno) enxertado com glicidil metacrilato  
PPC – Poli(carbonato de propileno)  
PS – Poliestireno  
PS-b-PMMA – Copolímero em bloco de poliestireno e poli(metil metacrilato)  
RI – Resistência ao impacto  
RT – Resistência à tração  
SAN – Copolímero estireno acrilonitrila  
SBS – Borracha de estireno e butadieno  
SEBS – Copolímero estireno-etileno/butadieno-estireno  
SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho  
SIS – Copolímero estireno-isopreno-estireno  
SMA – Copolímero anidrido maleico-estireno  
TG – Análise termogravimétrica  
T-GMA – Terpolímero aleatório de etileno, éster acrílico e metacrilato de glicidila  
TPU – Copolímero poliéster-poliuretano termoplástico  
TMDSC – Calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada  
WAXS – Espalhamento de raios-X em ângulo alto

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E$  – Módulo de Young

$E'$  – Módulo de armazenamento (estado sólido)

$E''$  – Módulo de perda (estado sólido)

$G'$  – Módulo de armazenamento (estado líquido viscoso)

$G''$  – Módulo de perda (estado líquido viscoso)

$\eta^*$  – Viscosidade complexa

$\eta^+$  – Viscosidade sob cisalhamento no regime transiente

$\eta_0$  – Viscosidade a taxa de cisalhamento zero

$\tan \delta$  – Fator de amortecimento

$T_{cc}$  – Temperatura de cristalização a frio

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_m$  – Temperatura de fusão cristalina

$\omega$  – Frequência angular



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.1 Biopolímeros e polímeros biodegradáveis .....	20
2.2 Poli(ácido láctico) (PLA) .....	21
2.3 Copolímeros .....	23
2.4 Blendas poliméricas.....	25
2.5 Blendas de PLA com copolímeros .....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Materiais .....	41
3.2 Métodos .....	41
3.2.1 Preparação das amostras .....	41
3.2.2 Caracterização das amostras.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	46
4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	49
4.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) .....	51
4.4 Propriedades mecânicas .....	54
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	55
4.6 Difratomia de raios X (DRX) .....	57
4.7 Reometria de torque .....	58
4.8 Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento.....	59
4.9 Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório.....	61
5 CONCLUSÕES .....	66
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	67
REFERÊNCIAS.....	68
ANEXO.....	77

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos produzidos a partir do petróleo e resistentes à degradação pela ação de micro-organismos causam diversos impactos ambientais quando são descartados de forma inadequada no meio ambiente. Este cenário tem motivado a indústria e a academia a estudar e desenvolver materiais poliméricos biodegradáveis, especialmente aqueles que são produzidos a partir de matéria-prima de fonte renovável (biopolímeros) (Djellali *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2014; Zeng, Li e Du, 2015).

Os biopolímeros são polímeros cuja matéria-prima provém de fontes renováveis, tais como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Estes polímeros podem ser biodegradáveis ou não e possuem o ciclo de vida mais curto em relação aos provenientes de fontes fósseis. Já os polímeros biodegradáveis, que podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, são polímeros cuja degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses quando em condições adequadas de biodegradação. Assim, é possível ter um biopolímero que não seja biodegradável, como o polietileno verde (PE verde), bem como um polímero biodegradável que não é um biopolímero, a exemplo do poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Existem ainda alguns polímeros que são biopolímeros e também apresentam uma excelente biodegradabilidade, que é o caso do poli(ácido láctico) (PLA) (Brito *et al.*, 2011; Imre e Pukánszky, 2013).

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico proveniente de fontes renováveis, fornecedoras de carboidratos, como milho, trigo e cana-de-açúcar, sendo o PLA comercial produzido a partir do milho (Lim, Auras e Rubino, 2008; Lasprilla *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2014). As propriedades mecânicas do PLA são comparáveis as de polímeros provenientes de fontes fósseis, como o poliestireno (PS) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), apresentando inclusive elevado módulo de elasticidade e transparência, quando no estado amorfo (Carrasco *et al.*, 2010; Liu e Zhang, 2011). Além disso, o PLA é biocompatível e bioabsorvível, e, portanto, apto a interagir com sistemas biológicos. Devido a essas e outras características o PLA vem sendo usado nas mais diversas aplicações, desde aplicações em embalagens flexíveis e rígidas a aplicações mais especializadas como as biomédicas.

Embora o PLA tenha muitas vantagens, tais como a biodegradabilidade, transparência e boas propriedades mecânicas (resistência e rigidez), apresenta algumas desvantagens, como alta fragilidade, baixa taxa de cristalização, sensibilidade à umidade e a degradação em altas temperaturas, que limitam suas aplicações e comprometem seu processamento e desempenho final. Assim, o PLA precisa muitas vezes ser modificado para atender as expectativas do mercado em diferentes aplicações (Chee *et al.*, 2013; Speranza, De Meo e Pantani, 2014). Um dos principais métodos para esta modificação é a mistura do PLA com outros polímeros, sejam eles homopolímeros e/ou copolímeros, formando as chamadas blendas poliméricas, um modo relativamente barato e rápido para ajustar as propriedades de polímeros e que se apresenta como alternativa a síntese de novos polímeros (Zhang, X. *et al.*, 2013; Imre, Renner e Pukánszky, 2014). A utilização de copolímeros com grupos funcionais potencialmente reativos com o PLA tem sido uma opção interessante, apresentando muitas vezes resultados superiores aos obtidos com alguns homopolímeros, principalmente em relação às propriedades mecânicas das blendas.

São vários os copolímeros que estão sendo utilizados na modificação do PLA através das blendas, sendo tanto comerciais como sintetizados experimentalmente. Muitos desses copolímeros contêm grupos funcionais epóxi, como o terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) (Brito *et al.*, 2012; Zhang, X. *et al.*, 2013), o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) (Liu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012), e o poli(etileno octeno) enxertado com o metacrilato de glicidila (POE-g-GMA) (Feng, *et al.*, 2012). É comum também a utilização de copolímeros que apresentam unidades repetidas do PLA associadas a unidades de outros polímeros, no intuito de favorecer a compatibilização, como o poli( $\epsilon$ -caprolactona-co-D,L-ácido lático) (PCL-co-LA) (Odent *et al.*, 2013) e o copolímero tribloco poli(D-ácido lático)/polietilenoglicol/poli(D-ácido lático) (PDLA-PEG-PDLA) (Rathi *et al.*, 2011). Outros copolímeros como o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Ma *et al.*, 2014), o poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) (Pivsa-Art *et al.*, 2014), o etileno-co-acetato de vinila (EVA) (Ma *et al.*, 2012) e o poliéster poliuretano termoplástico (TPU) (Jašo *et al.*, 2014) também estão sendo utilizados. Entretanto, como pode ser observado na literatura, há uma carência de trabalhos em que o copolímero polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) seja utilizado para modificar o PLA,

bem como de estudos acerca de reatividade entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEGAA.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a reatividade entre os grupos funcionais do biopolímero poli(ácido láctico) (PLA) e do polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), e o efeito de diferentes concentrações deste último nas propriedades e na morfologia de blendas PLA/PEgAA.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biopolímeros e polímeros biodegradáveis

Os chamados biopolímeros são polímeros cuja matéria-prima provém de fontes renováveis, tais como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Estes polímeros podem ser biodegradáveis ou não. A matéria-prima renovável, a biomassa em geral, utilizada na produção destes polímeros, por possuir um ciclo de vida mais curto, torna os biopolímeros potenciais substitutos de polímeros de fontes fósseis, cujo ciclo de vida é muito longo. Outros fatores como a escassez e aumento de preço do petróleo, também estimulam esta substituição. Além disso, tais polímeros apresentam consideráveis benefícios ambientais, como a diminuição de emissões de dióxido de carbono e outros gases (Ge *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2012).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses quando em condições adequadas de biodegradação. Estes polímeros podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, e essa capacidade de se degradar em meio biológico possibilita sua aplicação na área biomédica, além favorecer a compostagem de produtos manufaturados com estes materiais após o descarte (Brito *et al.*, 2011; Imre e Pukánszky, 2013).

Desse modo, podemos ter um biopolímero que seja não biodegradável, como polietileno verde (PE verde), bem como um polímero biodegradável que não é um biopolímero, a exemplo do poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Existem ainda alguns polímeros que são biopolímeros e também apresentam uma excelente biodegradabilidade, que é o caso do polihidroxibutirato (PHB) e do poli(ácido láctico) (PLA).

Embora biopolímeros e polímeros biodegradáveis ainda apresentem maior custo e suas propriedades sejam muitas vezes inferiores aos dos polímeros commodities tradicionais, a importância relativa desses na produção de materiais poliméricos pode aumentar ainda mais no futuro, com a melhora na tecnologia de produção, que possibilita uma melhor relação custo-benefício (Imre e Pukánszky, 2013).

## 2.2 Poli(ácido lático) (PLA)

O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biodegradável e biocompatível, sintetizado a partir do ácido lático proveniente de fontes renováveis como milho, trigo e cana-de-açúcar (Rasal, Janorkar e Hirt, 2010; Lasprilla *et al.*, 2012). A estrutura química do PLA é apresentada na Figura 1.

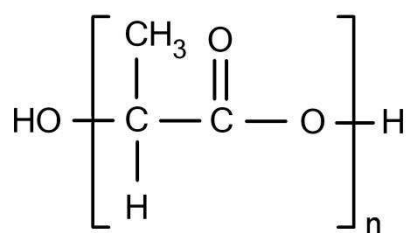


Figura 1 – Estrutura química do poli(ácido lático) (Brito *et al.*, 2011).

O ciclo de vida do PLA se inicia pela obtenção da matéria-prima de fonte renovável, fornecedora de carboidrato. Então, na produção do PLA via polimerização por abertura de anel, a mais utilizada, há a fermentação de um carboidrato pela ação de micro-organismos, gerando o ácido lático, uma molécula quiral que existe em duas formas enantioméricas, L- e D- ácido lático. Em seguida o ácido lático irá originar uma estrutura intermediária, um diéster cíclico, o lactato, que, devido aos dois carbonos assimétricos, existe em três diferentes formas: L-lactato, D-lactato e meso-lactato. Posteriormente, através da polimerização por abertura de anel do lactato, tem-se a formação do poli(ácido lático). O PLA composto quase que exclusivamente por L- ácido lático, pode ser chamado de L-poliácido lático - PLLA, enquanto aquele constituído preponderantemente por D-ácido lático denomina-se D-poliácido lático – PDLA, já aquele com proporções intermediárias de D e L-ácido lático é chamado de D,L-poliácido lático - PDLLA. Cada um desses tipos de PLA possui características distintas, principalmente em relação à cristalinidade, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão cristalina ( $T_m$ ). Assim, é possível a manipulação das propriedades do PLA obtido por meio do controle das proporções e das sequências de unidades de L- e D- ácido lático. Independentemente do tipo de PLA produzido, se este for submetido a condições ideais de biodegradação, após o descarte ele sofrerá hidrólise, reduzindo o tamanho das cadeias, seguido da sua

absorção por micro-organismos, que resultará na produção de  $\text{CO}_2$  e água, realimentando o ciclo através da fotossíntese (Lim, Auras e Rubino, 2008; Brito *et al.*, 2011; Lasprilla *et al.*, 2012). O ciclo de vida do PLA encontra-se ilustrado de forma simplificada na Figura 2.

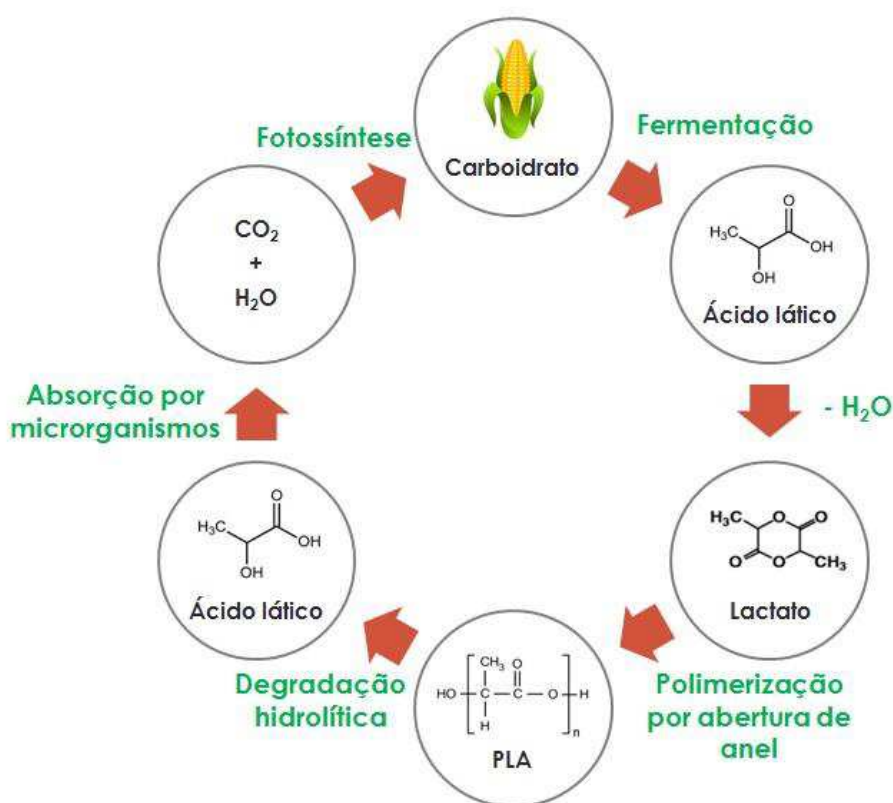


Figura 2 – Ciclo de vida do PLA.

O PLA apresenta propriedades mecânicas similares as de polímeros provenientes de fontes fósseis, como: elevado módulo de elasticidade, elevada rigidez, comportamento termoplástico, elevada transparência e biocompatibilidade (Carrasco *et al.*, 2010; Liu e Zhang, 2011). Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a de outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibuteno succinato (PBS), polihidroxibutirato (PHB) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). O PLA apresenta potencial para diversas aplicações como: fabricação de filmes orientados biaxialmente, peças injetadas, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro ou extrusão sopro, fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, descartáveis, filmes para agricultura, na área biomédica em implantes cirúrgicos, sistemas de administração de medicamentos, fios para sutura, entre outras (Auras *et*

*al.*, 2010). Apesar das propriedades do PLA possibilitarem tais aplicações, o seu uso ainda é limitado por algumas características como as baixas resistência ao impacto e taxa de cristalização, sendo necessária sua modificação para que possa atender as necessidades de mercado.

### 2.3 Copolímeros

Obter novos materiais de modo prático e econômico com melhores propriedades que aquelas apresentadas pelos homopolímeros é o desafio de muitos pesquisadores da área de polímeros. Uma forma de se alcançar tal objetivo é através da copolimerização, que permite a obtenção de um grupo de materiais chamados de copolímeros. Estes são produzidos geralmente a partir de dois ou mais monômeros, cujos meros se distribuem na cadeia em certo arranjo, formando um polímero diferenciado, que pode inclusive combinar as propriedades dos homopolímeros que estes monômeros poderiam originar (Callister Jr e Rethwisch, 2012).

Nos copolímeros, de acordo com o processo de obtenção e das frações relativas das unidades repetidas, diferentes sequências de arranjos das unidades repetidas ao longo das cadeias poliméricas são possíveis. Assim, pode-se ter um copolímero aleatório, se as unidades repetidas estão distribuídas aleatoriamente; um copolímero alternado, se as unidades repetidas alternam posição ao longo da cadeia; um copolímero em bloco, no qual as unidades repetidas idênticas ficam aglomeradas ao longo da cadeia; e um copolímero denominado enxertado, onde ramificações laterais provenientes de um homopolímero são enxertadas na cadeia principal de outro homopolímero (Callister Jr e Rethwisch, 2012). Estes tipos de copolímeros estão ilustrados na Figura 3, onde dois tipos de unidades repetidas são representados por círculos azuis e vermelhos. São exemplos de copolímeros aleatórios o etileno-acetato de vinila (EVA), a borracha sintética de estireno butadieno (SBR) e o estireno-acrilonitrila (SAN). Um raro exemplo de copolímero alternado é o anidrido maleico-estireno (SMA). Em relação aos copolímeros em bloco é possível citar a borracha de estireno e butadieno (SBS), o estireno-isopreno-estireno (SIS) e o estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS). Dentre os copolímeros enxertados disponíveis comercialmente tem-se o acrilonitrila-butadieno-estireno



(ABS), polipropileno enxertado com ácido acrílico (PPgAA), o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA) e o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA).

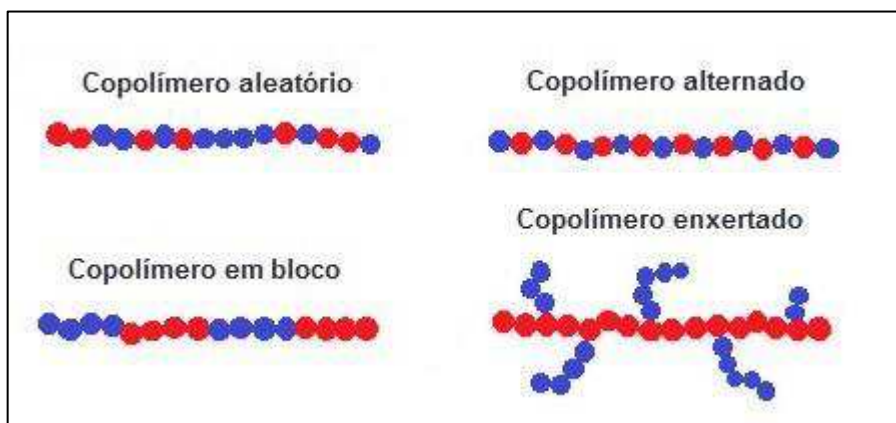


Figura 3 – Representação esquemática dos copolímeros. Os dois tipos de unidades repetidas são designados por círculos azuis e vermelhos (adaptado de Callister Jr e Rethwisch, 2012).

A nomenclatura dos copolímeros envolve a identificação dos monômeros que o constitui e a descrição do seu arranjo. Isto se dá colocando o prefixo “poli”, e em seguida citando o nome dos monômeros envolvidos, colocando entre os nomes de cada par de monômero um conectivo para denotar o tipo de arranjo pelo qual os dois monômeros estão relacionados. Assim, considerando dois monômeros A e B os copolímeros aleatório, alternado, em bloco e enxertado que podem ser produzidos a partir deles podem ser respectivamente denominados: poli(A-ran-B); poli(A-alt-B); poli A-block-poli B ou poli(A-b-B); poli A-graft-poli B ou poli(A-g-B). Têm-se ainda aqueles copolímeros cujo arranjo não é conhecido ou especificado, onde o conectivo utilizado é “co”. Deste modo, no caso dos monômeros exemplificados anteriormente este copolímero poderia ser denominado poli(A-co-B) (Utracki e Wilkie, 2014).

Em relação aos copolímeros enxertados, a enxertia pode ser feita de duas formas básicas: ‘*grafting to*’ ou ‘*grafting from*’. Na primeira o monômero a ser enxertado reage com a cadeia principal do polímero para formar o copolímero. Na segunda o copolímero é obtido pelo tratamento de um substrato do polímero com algum método para gerar iniciadores, onde estes permitem que em seguida ocorra na superfície do substrato a reação do polímero com o monômero a ser enxertado (Bhattacharya, Rawlins e Ray, 2009).

Considerando-se a forma '*grafting to*', um dos principais métodos para se produzir copolímeros enxertados, principalmente no caso daqueles a base de poliolefinas, é a extrusão reativa. Neste caso a obtenção do material é feita por fusão em uma extrusora, com pouco ou até ausência de solvente, pequeno tempo de reação e investimento em infraestrutura relativamente baixo (Moad, 1999).

## **2.4 Blendas poliméricas**

Uma blenda polimérica pode ser definida como a mistura de dois ou mais polímeros, sejam eles homopolímeros e/ou copolímeros, cuja finalidade é se obter um material com propriedades superiores aos dos componentes isolados. Pode apresentar fase contínua e fase dispersa, ou co-continuidade de fases, onde a distinção entre fase dispersa e matriz não ocorre (Utracki e Wilkie, 2014).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo em sua maioria imiscíveis devido à baixa entropia de mistura. A imiscibilidade leva a uma instabilidade termodinâmica, mas, por outro lado, é capaz de preservar características individuais de cada componente no mesmo material, o que pode ser comercialmente interessante. Caso a blenda apresente propriedades desejáveis para determinada aplicação, em geral superiores as dos componentes considerados separadamente, elas são ditas compatíveis. Entretanto, se a blenda apresenta propriedades inferiores às desejadas, ela é dita incompatível. Assim, mesmo uma blenda sendo imiscível, ela pode ser compatível, oferecendo as propriedades requeridas para uma dada aplicação. No caso da blenda imiscível e incompatível, ainda é possível modificar a interface do sistema com o uso de compatibilizantes, melhorando a interação entre os componentes, e consequentemente as propriedades (Zhang, N. *et al.*, 2013; Utracki e Wilkie, 2014; Wu *et al.*, 2014).

O uso de blendas na modificação de polímeros é realizado a mais de 40 anos. As blendas poliméricas são empregadas com diversas finalidades, como reduzir custos, melhorar a processabilidade e algumas propriedades específicas, tais como resistência a fratura, tenacidade e flamabilidade. Com o advento dos biopolímeros houve uma intensificação dos estudos e um desenvolvimento ainda maior da tecnologia de blendas, visto que várias das limitações dos biopolímeros podem ser superadas através dessas misturas (Imre, Renner e Pukánszky, 2014).

## 2.5 Blendas de PLA com copolímeros

A mistura do PLA com outros polímeros é uma maneira eficaz e conveniente para a modificação deste. Diversos polímeros têm sido empregados com essa finalidade, alterando inclusive tenacidade e a cristalização do PLA. Dentre os quais é possível destacar os copolímeros, cujos grupos funcionais podem reagir com os grupos funcionais do PLA permitindo a obtenção de blendas com propriedades superiores as do PLA e até as de blendas produzidas com alguns homopolímeros. A seguir serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram utilizados copolímeros para modificação do poli(ácido láctico).

Su *et al.* (2009) estudaram a compatibilidade, a estrutura e a interação das fases de blendas de PLA com o copolímero metacrilato de glicidila enxertado com o poli(etileno octeno) (GMA-g-POE) e compararam com blendas do PLA com o poli(etileno octeno) (POE). As blendas foram preparadas em um misturador interno, a 180°C e 50 rpm por 5 min, e moldadas por compressão a 180°C. Diferentes teores de GMA-g-POE e POE foram utilizados para modificar o PLA. As blendas foram caracterizadas por ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise dinâmico-mecânica (DMA). As propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto das blendas com o uso do GMA-g-POE foram bem superiores às apresentadas pelas blendas com POE. Os autores atribuíram estes resultados a reação do grupo epóxi do copolímero com o grupo terminal carboxílico do PLA, evidenciada por FTIR, que promoveu uma compatibilização entre o PLA e o GMA-g-POE.

Zhang *et al.* (2009) estudaram blendas ternárias de PLA com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e o terpolímero aleatório de etileno, éster acrílico e metacrilato de glicidila (T-GMA). Foram utilizadas diferentes frações em massa de PLA e PBAT (10, 20, 30 e 40% de PBAT) e em relação à somatória do conteúdo destes dois polímeros foi acrescido de 1 a 10% de T-GMA. As blendas foram caracterizadas por ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto, MEV, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios reológicos. Analisando as blendas com 90% de PLA e 10% de PBAT, se verificou que para teores de T-GMA de até 5% houve aumento do alongamento até a ruptura, e, ao contrário do esperado, a resistência à tração das blendas não diminuiu progressivamente com o

aumento do teor de T-GMA, sendo registrado o maior valor para a blenda com 5% deste copolímero. Em relação à resistência ao impacto foi observado que, na ausência do T-GMA esta tende a aumentar com o aumento do teor de PBAT nas blendas, enquanto que nas blendas em que o T-GMA foi incorporado há aumento da resistência ao impacto até certo teor deste terpolímero, a partir do qual esta resistência passa a diminuir progressivamente. Os autores atribuíram este aumento a reações entre os grupos epóxi do T-GMA e os grupos terminais carboxila e hidroxila do PLA e do PBAT. Já a redução da resistência ao impacto seria o resultado do excesso de grupos epóxi que propiciaram a reticulação. Por MEV se identificou blendas com separação de fases, com partículas de PBAT dispersas na matriz PLA, em que a incorporação do T-GMA melhorou a miscibilidade e tornou predominante o escoamento por cisalhamento. A adição do T-GMA também promoveu o aumento da temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PLA, além de ligeira redução da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), o que indica a redução da mobilidade das cadeias e da capacidade de cristalização do PLA nas blendas.

Liu *et al.* (2010) estudaram blendas de PLA com o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) e o ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn). As blendas foram preparadas por extrusão em duas temperaturas distintas, 185 e 240°C, sendo em seguida moldadas por injeção a 190°C. O teor de PLA foi fixado em 80% e os outros 20% corresponderam ao EBA-GMA mais o EMAA-Zn, sendo variado os teores deste último de 0% até 20% nas blendas. As propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos, DSC, microscopia óptica de luz polarizada (MOP), MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), reometria de torque e FTIR. Os melhores resultados de resistência ao impacto foram obtidos para as blendas processadas a 240°C, chegando a 860 J/m para a blenda com 5% de EMAA-Zn. Por DSC e MOP se verificou que o aumento da temperatura pouco influenciou na cristalinidade e morfologia de cristalização das blendas. A análise morfológica mostrou que as blendas apresentaram separação de fases, tendo o PLA como matriz e uma subestrutura tipo 'salame' onde domínios de EMAA-Zn encontram-se dentro dos domínios da fase dispersa EBA-GMA. A reatividade entre os grupos funcionais dos polímeros foi evidenciada pela reometria de torque e por FTIR. O desempenho mecânico foi atribuído ao aumento da reatividade entre os

grupos epóxi com os grupos carbonila e hidroxila, baseado principalmente na vulcanização dinâmica entre o grupo epóxi do EBA-GMA e o EMAA-Zn, onde o íon de zinco foi responsável por catalisar a reação em elevadas temperaturas.

Rathi *et al.* (2011) produziram blendas de PLLA com o copolímero tribloco poli(D-ácido láctico)/polietilenoglicol/poli(D-ácido láctico) (PDLA-PEG-PDLA), por extrusão, em uma mini extrusora dupla rosca, utilizando duas frações do copolímero (5,7 e 15%), onde as amostras foram moldadas em seguida por injeção. Foi realizada a caracterização por ensaio mecânico de tração, DSC, FTIR, cromatografia de permeação em gel (GPC) e MOP. Constatou-se, através do ensaio de resistência à tração, que a blenda com maior teor do copolímero apresentou um significativo aumento nas propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e tenacidade, em comparação com o PLA puro. Por DSC verificou-se também para as blendas a coexistência de duas fases cristalinas e ao mesmo tempo a ausência da  $T_m$  do poli(etileno glicol) (PEG), que é a 50°C, indicando que este encontra-se no estado amorfo na blenda e que a segunda  $T_m$  está relacionada a fração de PDLA no copolímero. Além disso, através da microscopia óptica se observou significativa redução de tamanho dos esferulitos para a blenda com 15% do copolímero em relação ao PLA puro.

Liu *et al.* (2012) estudaram blendas reativas de PLA com EBA-GMA e o EMAA-Zn, com conteúdo fixo de PLA de 80% e três razões em massa de EBA-GMA e EMAA-Zn (3:1, 1:1, 1:3). As misturas foram feitas em uma extrusora dupla rosca corrotacional, em várias temperaturas (170, 185, 195, 210, 225, 240 e 255°C), com uma velocidade de 50 rpm, sendo as blendas posteriormente moldadas por injeção a 190°C com temperatura do molde de 35°C. Foram avaliadas principalmente as propriedades mecânicas e a morfologia das blendas obtidas. Se constatou que a tenacidade das blendas foi fortemente afetada pela temperatura de extrusão, bem como pela razão entre os teores de EBA-GMA e EMAA-Zn. Verificou-se uma acentuada transição dúctil-frágil numa faixa entre 195 e 210°C quando esta razão foi maior ou igual a 1. Uma estrutura tipo 'salame' foi formada independentemente da temperatura de mistura. O aumento da temperatura de mistura tanto favoreceu a compatibilização das blendas como a reticulação da fase EBA-GMA, o que pode, desfavoravelmente, melhorar sua resistência à cavitação.

Ma *et al.* (2012) estudaram blendas de PLA com o copolímero etilelo-coacetato de vinila (EVA), variando as quantidades de EVA e também o teor de

acetato de vinila (VA) neste. As blendas foram preparadas em um misturador interno a 170°C e 40 rpm por 4 min, sendo em seguida moldadas por compressão a 170°C. Foram realizados os ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto e flexão, MEV e MET. Por MEV se observou que com o aumento no teor de VA presente no EVA houve redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa EVA nas blendas, e pelo ensaio de resistência ao impacto se verificou um melhor efeito de tenacificação para frações entre 50 e 60% em massa de VA no EVA. Estes resultados, segundo os autores, evidenciaram a melhora da compatibilidade entre o PLA e o EVA com o aumento do teor de VA. Observou-se também que a resistência ao impacto em relação ao PLA puro chegou a ser multiplicada por um fator superior a 27 após a adição de 30% de EVA com teor de 50% de VA. Por outro lado, o tamanho médio das partículas da fase dispersa de EVA passou de 0,2 para 0,6  $\mu\text{m}$  quando o teor de EVA com 50% de VA nas blendas passou de 5 para 30%, o que foi atribuído ao efeito da coalescência entre as partículas do copolímero.

Brito *et al.* (2012) investigaram a influência do terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) no processamento e nas propriedades mecânicas e morfológicas do PLA, utilizando três concentrações do terpolímero. As blendas foram produzidas em uma extrusora dupla rosca contrarrotacional, com perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a matriz de 100, 170, 180, 180 e 180°C. As amostras foram moldadas por injeção a 160°C e temperatura do molde de 20°C. A caracterização das blendas foi feita por ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, reometria de torque, FTIR e MEV. As blendas apresentaram uma maior estabilidade durante o processamento em relação ao PLA puro. Foi evidenciado por FTIR que o anel epóxi do EMA-GMA e os grupos terminais carboxila e/ou hidroxila do PLA reagiram. Além disso, com o aumento da concentração do terpolímero houve uma redução no módulo de elasticidade e um aumento da resistência ao impacto até três vezes em relação ao PLA puro.

Feng *et al.* (2012) sintetizaram e utilizaram o copolímero poli(etileno octeno) enxertado com o metacrilato glicidila (POE-g-GMA) na preparação de blendas com matriz PLA em um misturador interno, a 180°C e 80 rpm por 8 min. Eles estudaram o efeito da enxertia do grupo GMA no poli(etileno octeno) (POE) nas propriedades térmicas e mecânicas, e na morfologia das blendas, através dos ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, DSC e MEV. Verificou-se que, enquanto

para as blendas PLA/POE não houve aumento significativo da resistência ao impacto, para as blendas PLA/POE-g-GMA tem-se um aumento expressivo desta propriedade com o aumento do teor do copolímero, chegando a super tenacificar o PLA. Além disso, por meio da análise morfológica por MEV, foi observada uma redução significativa do tamanho da fase dispersa para as blendas com POE-g-GMA. Por outro lado, por meio de DSC praticamente não se verificou alterações no comportamento térmico das blendas tanto com a adição do POE como do POE-g-GMA.

Zhang, X. *et al.* (2013) estudaram a influência do EMA-GMA na tenacidade e na cristalização do PLA a partir da produção de blendas de PLA com diferentes teores do terpolímero (10, 20 e 30% em massa). As blendas foram produzidas em um misturador interno, Haake Rheomix 600, a 200°C e 80 rpm por 5 min. Em seguida as amostras foram moldadas por compressão a 200°C. Foram analisadas as propriedades mecânicas e térmicas e a morfologia das blendas por meio dos ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, DSC e MOP. Os resultados indicaram um aumento nas propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto, além do aumento da taxa cristalização, com a incorporação do EMA-GMA, especialmente para o teor de 20% em massa do terpolímero.

Feng, Y. *et al.* (2013) prepararam blendas de PLA com o terpolímero EMA-GMA e estudaram a influência da adição de pequena quantidade (0,2%) do catalisador N,N-dimetilestearilamina (DMSA) nas propriedades destas blendas. A mistura foi realizada em um misturador interno a 180°C e 80 rpm durante 5 min, e posteriormente as amostras foram moldadas por compressão nesta mesma temperatura. A caracterização das blendas foi feita por meio de ensaios mecânicos, DSC, MEV, MET, GPC e FTIR. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto da blenda PLA/EMA-GMA pode ser consideravelmente aumentada pela adição do catalisador. A análise por FTIR indicou que o DMSA promoveu o aumento da compatibilização interfacial entre o EMA-GMA e o PLA. Por MET e MEV se verificou que com a presença do catalisador houve redução no tamanho das partículas da fase dispersa de EMA-GMA e um maior molhamento desta pelo PLA, evidenciando que o DMSA aumentou a compatibilidade das blendas PLA/EMA-GMA.

Odent *et al.* (2013) estudaram blendas de PLA com o copolímero aleatório poli( $\epsilon$ -caprolactona-co-D,L-ácido lático) (PCL-co-LA), utilizando diferentes frações

molares do comonômero ácido lático (LA). As blendas, preparadas em uma extrusora dupla rosca e moldadas por compressão a 200°C, foram caracterizadas por diversas técnicas, entre elas os ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto, MEV, MET e microscopia de força atômica (MFA). Os resultados mostraram que a blenda com percentual de 10% em massa do copolímero PCL-co-LA com fração molar de 28% do comonômero LA apresentou um aumento na resistência ao impacto de 4,2 vezes, em relação ao PLA puro. Os autores concluíram que este resultado pode ser explicado pela presença de uma segunda população de partículas de borracha em tamanhos nanométricos regularmente dispersas dentro da matriz de PLA.

Feng, L., Bian, X., Chen, Z., *et al.* (2013) sintetizaram e utilizaram os copolímeros poli(etileno glicol)-succinato (PES) e poli(etileno glicol)-succinato-L-lactato (PESL) na modificação do PLA por meio de blendas com diferentes teores destes copolímeros, preparadas em um reômetro de torque (XSS-300) a 200°C e 32 rpm por 8 min, e moldadas por compressão a 190°C. Dentre as técnicas de caracterização utilizadas estão os ensaios de resistência à tração, DSC, GPC e ensaio reológico em regime viscoelástico linear. Os resultados evidenciaram que a compatibilidade do PESL com o PLA foi ligeiramente superior a do PES. O alongamento foi consideravelmente aumentado pela mistura do PLA com PES ou PESL, enquanto a resistência à tração e o módulo elástico diminuíram com o aumento no teor destes copolímeros. Verificou-se, também, que as propriedades mecânicas das blendas foram pouco afetadas mesmo após 3 meses de envelhecimento. Observou-se ainda a redução na viscosidade complexa, no módulo de armazenamento e no módulo de perda com o aumento no teor de PES ou PESL.

Cui, Wang e Zhu (2013) investigaram a influência do copolímero poli(etileno glutárico-co-tereftalato) (FP) na resistência ao rasgo, no índice de fluidez (IF), na resistência do fundido e nas propriedades reológicas em reômetro capilar de blendas PLA/FP. As blendas foram preparadas com diferentes concentrações em massa de FP (2,5, 5, 7,5, 10, 15 e 20%) utilizando um misturador interno a 190°C e 250 rpm por 3 min, sendo em seguida moldadas por compressão a 190°C. A blenda com 5% em massa de FP foi a que apresentou maior resistência ao rasgo, com um aumento de mais de 50% em relação ao PLA puro, e também apresentou maior resistência do fundido, sendo 2,3 vezes maior que a do PLA puro. Para concentrações de FP superiores a 5% houve redução tanto da resistência ao rasgo quanto da resistência



do fundido, o que, segundo os autores, pode ser atribuído ao excesso de moléculas de FP que não podem reagir com as moléculas do PLA e acabam dispersas entre as moléculas de PLA reduzindo a interação entre elas e agindo como um plastificante. Em relação ao índice de fluidez, a blenda com 2,5% do copolímero FP foi a que apresentou menor valor. Com o aumento da concentração de FP houve aumento da fluidez do material, o que foi atribuído a ação lubrificante das moléculas dispersas deste copolímero. As curvas de viscosidade, obtidas através dos dados do reômetro capilar, mostraram que as blendas apresentam um comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade decresceu com o aumento da taxa de cisalhamento e também com a elevação da temperatura.

Zhang, N. *et al.* (2013) utilizaram um copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi (ESA) para compatibilizar blendas de PLA com outro copolímero, o PBAT. As blendas foram preparadas por extrusão em extrusora dupla rosca corrotacional com perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a matriz de 160, 165, 175, 190, 200, 210, 185, 180, 175, e 170°C, sendo moldadas por injeção a 170°C com temperatura do molde de 25°C. Estas blendas foram caracterizadas por ensaios mecânicos de resistência ao impacto e à tração, MEV, DSC, IF e ensaio reológico em regime viscoelástico linear, sendo avaliada também a resistência do fundido e a viscosidade intrínseca. Os resultados mostraram que a adição de até 0,1 e 0,2 % de ESA promoveu o aumento da resistência ao impacto para as blendas PLA/PBAT com 15 e 30% de PBAT, respectivamente, e, por outro lado, a adição de concentrações superiores de ESA levou a redução da resistência ao impacto. Os autores atribuíram esta redução ao excesso de grupos epóxi presente no ESA, que levam a formação de algumas reticulações, resultando na separação de fases com heterogênea distribuição da fase dispersa. Para a blenda com 15% de PBAT observou-se para o alongamento e a resistência à tração comportamento semelhante ao da resistência ao impacto, onde os valores das propriedades aumentaram até certas concentrações e começaram a diminuir para maiores concentrações de ESA. Por MEV foi observada a separação de fases, com partículas de PBAT dispersas no PLA, e que com a adição do ESA o mecanismo de tenacificação predominante passou a ser o escoamento por cisalhamento. A incorporação do ESA também aumentou a  $T_{cc}$ , a entalpia de cristalização e a entalpia de fusão, o que, segundo os autores, implica na redução da regularidade e baixa mobilidade das cadeias, o que poderia ser explicado pela reação entre o PLA

e o ESA. Além disso, a adição do ESA foi capaz de aumentar o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) também em altas frequências, reduzir o índice de fluidez e aumentar a resistência do fundido, o que foi atribuído a maior densidade de emaranhados devido a provável reação entre o ESA e o PLA.

Jašo *et al.* (2014) estudaram blendas de PLA com o copolímero poliéster-poliuretano termoplástico (TPU) com a concentração do PLA variando entre 10 e 80% (em massa). As blendas foram preparadas em um misturador interno a 190°C e 50 rpm por 15 min e moldadas por compressão a esta mesma temperatura. As amostras foram caracterizadas por reometria capilar, MEV, DRX, DSC, DMA e ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto. A partir dos resultados, se verificou que com o aumento na concentração de TPU houve redução na  $T_g$  e na  $T_m$  da fração correspondente ao PLA nas blendas, o que segundo os autores indica uma parcial miscibilidade entre os componentes. A resistência ao impacto em relação ao PLA puro mais que duplicou para a blenda com 40% de TPU, enquanto o módulo de elasticidade caiu progressivamente com o aumento no teor de TPU. Por reometria capilar observou-se que todas as blendas, bem como os componentes puros, exibiram um comportamento pseudoplástico, sendo que com o aumento do teor de TPU houve uma maior sensibilidade do fundido às taxas de cisalhamento empregadas. Na análise por MEV se observou uma morfologia com separação de fases para teores de PLA entre 10 e 30%, com o PLA como fase dispersa, e para teores entre 60 e 80% de PLA, sendo o TPU a fase dispersa. Já para as blendas com teores de PLA de 40 e 50% se observou uma co-continuidade de fases.

Zhao *et al.* (2014) empregaram o copolímero etileno ácido acrílico (EAA) para tenacificação do PLA, nas proporções de 10, 20 e 30% do copolímero, em blendas obtidas por extrusão em uma extrusora (*vane extruder*) a 30 rpm com perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a matriz de 165, 180, 180, 180 e 180°C. As blendas foram moldadas por compressão a 180°C e suas propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto, ensaios reológicos em regime viscoelástico linear e MEV. Através dos ensaios de resistência a tração e ao impacto, verificou-se que o maior alongamento até a ruptura e a maior resistência ao impacto, foi apresentada pela blenda contendo 20% do EAA. Os ensaios reológicos mostraram que a viscosidade complexa diminuiu gradualmente com o aumento no teor de EAA e em baixas frequências a viscosidade complexa para todas as blendas foi ligeiramente superior a do PLA

puro. Além disso, as blendas contendo 10 e 20% do copolímero EAA apresentaram uma morfologia com separação de fases, com partículas de EAA dispersas em uma matriz de PLA, enquanto a blenda com 30% de EAA apresentou uma estrutura co-contínua alongada.

Jiang *et al.* (2014) estudaram blendas de PLA com o copolímero poli(etileno tereftalato glicol) (PETG) compatibilizada por outro copolímero, o poli(ácido láctico) enxertado com anidrido maleico (PLA-g-MAH). As blendas foram preparadas numa porcentagem fixa de PLA e PETG, 80 e 20% respectivamente, e diferentes teores de PLA-g-MAH, 1, 3 e 5%. A mistura foi realizada em um misturador interno (Rheomix 600) a 190°C e 40 rpm durante 8 min. Em seguida, as blendas foram moldadas por compressão ou injeção a 190°C, sendo caracterizadas por MEV, reometria em regime viscoelástico linear, por ensaio de resistência à tração e por DSC. Os resultados mostraram que houve o refinamento da morfologia com a adição do compatibilizante PLA-g-MAH à blenda PLA/PETG, sendo os menores tamanhos e a mais estreita distribuição de tamanho de partículas da fase dispersa encontrada para a blenda com 3% em massa do PLA-g-MAH. Com a adição do compatibilizante houve aumento do módulo de armazenamento, onde a composição com 3% em massa do PLA-g-MAH foi também a que apresentou o maior módulo de armazenamento, indicando que as amostras compatibilizadas apresentam alta elasticidade interfacial devido ao reduzido tamanho da fase dispersa. Também se registrou o aumento do alongamento até a fratura com a adição do compatibilizante, sendo o aumento máximo de 320% para a blenda com a adição de 3% de PLA-g-MAH, passando dos 6,9% do PLA puro para 28,7% nesta blenda. Por outro lado, a cristalinidade da blenda PLA/PETG pouco mudou com a adição do terceiro componente.

Ma *et al.* (2014) compatibilizaram blendas de PLA e PBAT com peróxido de dicumila (DCP). As blendas foram preparadas em um misturador interno (Rheocord 90) a 170°C e 50 rpm por 4 min, e moldadas por compressão a 170°C. Foi utilizada uma fração fixa de PLA e PBAT, 80 e 20% respectivamente, e diferentes teores de DCP, 0,1, 0,2, 0,5 e 1%. As amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos de tração e impacto, ensaio reológico em regime viscoelástico linear, MEV e DMA, além do estudo da degradação hidrolítica. A partir dos resultados de DMA e MEV se observou a imiscibilidade das blendas, além da redução do tamanho dos domínios de PBAT com a adição do DCP. Com o aumento no teor de DCP se verificou o

aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade complexa, bem como um comportamento não Newtoniano cada vez mais pronunciado. Tanto o alongamento até a fratura como a resistência ao impacto aumentou com a adição do DCP, onde o alongamento passou de 200%, nas blendas sem DCP, para 300%, para as blendas com teores de 0,1 e 0,2% de DCP, enquanto a resistência ao impacto apresentou um valor máximo para a blenda com 0,5% de DCP. Nas blendas compatibilizadas verificou-se também a modificação do mecanismo de tenacificação, onde passou a predominar o escoamento por cisalhamento, em vez da cavitação e do descolamento interfacial (má adesão entre as fases) predominante nas blendas PLA/PBAT sem DCP.

Wu *et al.* (2014) estudaram blendas de PLA com o copolímero em bloco de olefinas (OBC), e investigaram a influência da adição de outro copolímero, EMA-GMA, e de um tratamento térmico de recozimento no comportamento das blendas. A mistura foi realizada em um misturador interno (HAAKE PolyLab OS) a 60 rpm e 190°C durante 5 min, posteriormente foi feita a moldagem por injeção a 190°C e temperatura do molde de 50°C. As blendas PLA/OBC foram preparadas com duas concentrações de OBC, 10 e 30% em massa, enquanto para as blendas PLA/OBC/EMA-GMA foi utilizada uma concentração fixa de PLA de 90% e diferentes concentrações de EMA-GMA, 1, 2, 3 e 5%. O recozimento foi realizado numa estufa a 90°C por período de tempo que variou de 0,25 a 24 h. As amostras foram caracterizadas principalmente por ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto, DSC, SEM e TEM. Através dos resultados se verificou que as blendas PLA/OBC apresentaram alongamento na ruptura inferior ao do PLA puro e aumento não significativo da resistência ao impacto, além de exibir uma morfologia com separação de fases, onde partículas de OBC encontram-se dispersas na matriz PLA. Quando submetidas ao recozimento, estas blendas com aumento do tempo do tratamento tiveram um aumento na resistência ao impacto e uma redução na intensidade do pico de cristalização a frio, e, por outro lado, mesmo após 5 h de tratamento não ocorreu mudança significativa no tamanho nem na distribuição de tamanho da fase dispersa. Para as blendas PLA/OBC/EMA-GMA a resistência ao impacto foi inferior a das blendas PLA/OBC, mas o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa foi menor em comparação com as blendas PLA/OBC. Entretanto, as blendas ternárias PLA/OBC/EMA-GMA após serem submetidas ao recozimento tiveram aumento da sua resistência ao impacto,

apresentando uma acentuada transição frágil-dúctil quando o tempo de exposição passou de 0,25 para 0,5 h. Além disso, com o aumento do tempo de recozimento estas blendas também apresentaram aumento da cristalinidade do PLA e significativo aumento do tamanho dos domínios da fase dispersa. Segundo os autores, este aumento pode ter favorecido o escoamento por cisalhamento e assim contribuído para o aumento da resistência ao impacto, especialmente a partir de 0,5 h de tratamento.

Pivsa-Art *et al.* (2014) prepararam blendas de PLA com o copolímero poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e estudaram a influência de diferentes concentrações deste copolímero (10, 15, 20, 30, 40 e 50% em massa) no comportamento das blendas obtidas. A mistura foi realizada em uma extrusora dupla rosca a 80 rpm, com perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a matriz de 100, 150, 160, 170 e 130°C. Parte das amostras foi moldada por compressão durante 7 min, com o PLA e as blendas a 200°C e o PBSA a 130°C, enquanto outra parte foi submetida ao processo de fiação numa matriz com diâmetro interno de 1 mm, numa temperatura de 180°C para o PLA e as blendas e 105°C para o PBSA, sendo as fibras estiradas a 70 e a 90°C. A caracterização foi feita por meio de ensaio reológico no regime viscoelástico linear, DMA, MEV, DSC e ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto. Através do ensaio reológico se verificou que o PLA apresenta um comportamento mais pseudoplástico do que o PBSA, e que a viscosidade do fundido é reduzida com o aumento do teor de PBSA nas blendas. Por MEV foi possível observar uma morfologia com separação de fases, onde partículas de PBSA encontram-se dispersas na matriz PLA, havendo significativo aumento do tamanho dos domínios da fase dispersa para concentrações do PBSA superiores a 20%. Nas curvas DCS se observou que a  $T_g$  e a  $T_m$  do PLA nas blendas não foram significativamente alteradas, evidenciando a imiscibilidade destas blendas e que a cristalização do PLA não foi afetada pelo PBSA. Com o aumento da concentração do copolímero a resistência à tração e o módulo elástico das blendas diminuíram, enquanto o alongamento na ruptura permaneceu praticamente inalterado. Para teores de até 20% de PBSA houve aumento significativo da resistência ao impacto. Em relação às fibras, se observou que o estiramento a 90°C e principalmente a 70°C proporcionou o aumento do módulo elástico e da resistência à tração em comparação com as fibras não

estiradas, devido a maior orientação, entretanto o estiramento reduziu o alongamento na ruptura.

Kowalczyk *et al.* (2014) modificaram o PLA através de blendas com o copolímero aleatório poli(butileno succinato-co-glutarato-co-adipato-co-tereftalato) (PBSGAT) utilizando concentrações de 5, 15, 25 e 35% em massa deste copolímero. As blendas foram preparadas em um misturador interno (Brabender) operando a 190°C e 60 rpm por 15 min, sendo moldadas em seguida por compressão. As amostras foram caracterizadas por MEV, MET, DSC, análise termogravimétrica (TG), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto, e espalhamento de raios-X em ângulo alto (WAXS). Por MEV se observou blendas com separação de fases, onde partículas do copolímero PBSGAT se encontram dispersas na matriz de PLA, havendo aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa com o aumento da concentração deste copolímero. A DMTA confirma essa separação de fases e o deslocamento do pico relacionado com a  $T_g$  do PLA, segundo os autores, pode ser resultado de uma parcial miscibilidade do PLA com o PBSGAT. Por WAXS se constatou que o PLA utilizado trata-se de um polímero amorfo. O aumento na entalpia de fusão nas blendas, verificado por DSC, foi atribuído à cristalização a frio do PLA. Com o aumento da concentração do PBSGAT nas blendas se observou, de um modo geral, a redução da tensão de escoamento e da tensão de ruptura, além do aumento do alongamento até a ruptura e da resistência ao impacto. A partir das micrografias obtidas por MEV e MET foi possível observar nas blendas a formação de vazios dentro das partículas de PBSGAT quando as amostras foram deformadas (cavitação), e que a incorporação do copolímero fez prevalecer o escoamento por cisalhamento. Os autores concluíram que as partículas de PBSGAT inibiram a formação de microfibrilamento sob tensão (*crazing*), e a cavitação facilitou o escoamento por cisalhamento, provocando o aumento da deformação na ruptura e da tenacidade.

Nofar *et al.* (2015) estudaram blendas de PLA com o PBAT e de PLA com o PBSA. As blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA, contendo 75% em massa de PLA, foram preparadas em um misturador interno (DDRV501 Brabender) a 150°C e 100 rpm por 10 min, sendo posteriormente moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas por ensaios reológicos em reômetro oscilatório e por MEV, além da análise da tensão interfacial. Nos ensaios reológicos a varredura foi realizada tanto

em função do tempo como da frequência angular. Foi avaliada ainda a influência de duas taxas de cisalhamento ( $0,20$  e  $0,05 \text{ s}^{-1}$ ) no comportamento reológico e na morfologia das blendas. Em baixas frequências as duas blendas, em relação ao PLA puro, apresentaram maior viscosidade complexa, devido à relaxação das partículas da fase dispersa, e maior módulo de armazenamento, devido ao efeito interfacial de possíveis interações. Verificou-se por MEV que a blenda PLA/PBAT apresentou menor tamanho dos domínios da fase dispersa, o que segundo os autores pode ser atribuído a menor tensão interfacial e também a mais favorável razão de viscosidade entre o PLA e o PBAT. A viscosidade sob cisalhamento no regime transiente (crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento,  $\eta^+$ ) diminuiu a partir de certo período de tempo para as blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA. Este comportamento foi mais pronunciado para a blenda PLA/PBSA, o que segundo os autores é um indício de coalescência, que é mais favorecida na blenda PLA/PBSA devido à larga diferença de viscosidade entre os dois polímeros. Além disso, se verificou por MEV o aumento do tamanho dos domínios da fase dispersa das blendas depois de submetidas ao cisalhamento. Este aumento foi maior quando utilizada a menor taxa de cisalhamento ( $0,05 \text{ s}^{-1}$ ), e a blenda PLA/PBSA foi a que apresentou maior tamanho dos domínios da fase dispersa em cada taxa de cisalhamento.

Di Lorenzo *et al.* (2015) estudaram blendas de PLA com o copolímero poli(carbonato de propileno) (PPC). As blendas, contendo 10, 20 e 40% em massa de PPC, foram preparadas em um misturador interno (Rheocord EC) a  $190^\circ\text{C}$  e 60 rpm por 6 min e em seguida moldadas por compressão na mesma temperatura. As amostras foram caracterizadas por GPC, DSC, calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (TMDSC), MO, TG, MEV, DMA e ensaio mecânico de resistência à tração. Foi observada nas blendas a redução da massa molar com o aumento da fração de PPC. Por TG se verificou a ocorrência de uma única etapa de degradação para as blendas, entretanto o aumento da concentração de PPC nas blendas provocou a antecipação do início desta degradação. Todas as blendas apresentaram uma morfologia com separação de fases, onde partículas de PPC encontram-se dispersas na matriz PLA. Estas partículas exibiram tamanho uniforme e homogênea distribuição na matriz, mesmo para a blenda com maior concentração (40%) de PPC. Por DMA se observou que com a redução do teor do PLA nas blendas, e consequente aumento do teor de PPC, a intensidade do pico relacionado

à transição vítrea ( $T_g$ ) diminuiu e foi movido para temperaturas menores, sendo este deslocamento atribuído a possíveis interações entre os grupos funcionais dos dois polímeros. O aumento da concentração do PPC também reduziu o módulo elástico e aumentou o alongamento até a ruptura das blendas. Além disso, a adição do PPC aumentou a taxa de cristalização do PLA.

Wu, Wang e Chen (2015) investigaram a influência do copolímero em bloco de poliestireno e poli(metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA), com diferentes proporções de massa molar entre os blocos, na cristalização do PLA. Foram sintetizados e utilizados dois tipos de poliestireno (PS), com diferentes massas molares, e três tipos PS-*b*-PMMA, com proporções de massa molar entre PS e PMMA de 1:2, 1:4 e 1:6. As blendas PLA/PS e PLA/PS-*b*-PMMA, apresentando teor fixo de 99,5% (em massa) do PLA, foram preparadas em um misturador interno (PLASTOGRAPH), a 50 rpm e 200°C por 5 min, e moldadas por compressão, a 200°C por 5 min. As amostras foram caracterizadas principalmente por DSC, MOP e DRX. Por DSC se verificou que tanto o PS como o PS-*b*-PMMA não afetaram significativamente a  $T_g$  do PLA nas blendas. Por outro lado, a adição destes dois polímeros, com exceção daquele PS-*b*-PMMA com proporção de massa molar de 1:6, foi capaz de reduzir a  $T_{cc}$  do PLA. Através da MOP se observou que, após um tratamento térmico em temperatura constante (200°C por 5 min), a blenda com PS apresentou uma estrutura com separação de fases típica de uma blenda imiscível, enquanto as blendas com PS-*b*-PMMA apresentaram uma estrutura homogênea e com uma única fase quando a razão da massa molar entre PS e PMMA foi de 1:4 e 1:6. Observou-se também que após um tratamento térmico em temperatura menor (105°C) a incorporação tanto do PS como do PS-*b*-PMMA aumentou o número e reduziu o tamanho dos esferulitos do PLA. Por DRX se verificou o surgimento de um pico intenso e agudo para a blenda PLA/PS-*b*-PMMA, quando a razão da massa molar entre PS e PMMA foi de 1:4. Os autores atribuíram estes resultados a ação nucleante do PS e a maior compatibilidade entre o PLA e o PMMA. A queda na taxa de cristalização verificada para a blenda com PS-*b*-PMMA com razão da massa molar entre PS e PMMA de 1:6 foi atribuída as longas cadeias dos blocos de PMMA que passaram a dificultar a mobilidade das cadeias do PLA.

Nos trabalhos acima citados verifica-se que através da modificação do PLA a partir de blendas com copolímeros com grupos funcionais que reagem com os grupos terminais do PLA foi possível aumentar propriedades como alongamento até



a ruptura, tenacidade e taxa de cristalização. Observa-se a influência de parâmetros de processamento como temperatura, que pode favorecer inclusive a compatibilidade entre os componentes da blenda. O teor de determinado grupo reativo no copolímero também se mostrou um fator importante, podendo interferir no tamanho dos domínios da fase dispersa e na compatibilidade da blenda. Em alguns casos se observa o uso de um catalizador ou de um terceiro polímero para potencializar as reações entre os elementos da blenda e, conseqüentemente, melhorar seu desempenho. Percebe-se, no entanto, que poucos trabalhos fazem um estudo mais aprofundado da reatividade entre os grupos funcionais e dos seus efeitos nas propriedades finais das blendas produzidas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

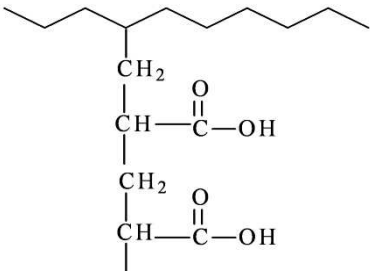
#### 3.1 Materiais

Poli(ácido láctico) (PLA), Ingeo® 2002D, NatureWorks, fornecido pela Cargill, São Paulo - SP. Densidade relativa de 1,24, IF= 4-8 g/10 min (190°C/2,16kg). Este PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4,25%, e uma quantidade de monômero residual de 0,3%.

Polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (POLYBOND 1009), IF= 5-6 g/10min (190°C/2,16kg), fornecido pela Crompton (Chemtura), São Paulo - SP.

A estrutura química dos dois polímeros utilizados é mostrada na Tabela 1, enquanto as fichas técnicas dos respectivos polímeros estão em anexo.

Tabela 1 – Estrutura química dos polímeros.

Polímero	Estrutura
PLA	$\text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n \text{H}$
PEgAA	 <p>The structure shows a polyethylene backbone (represented by a zigzag line) with two acrylic acid side chains. Each side chain consists of a methylene group (CH<sub>2</sub>) attached to a methine group (CH) which is part of a carboxylic acid group (C=O and C-OH).</p>

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Preparação das amostras

Primeiramente o PLA e o PEGAA foram secados sob vácuo a 80°C por 4 h e posteriormente misturados a frio de forma manual para promover a homogeneização. Em seguida as blendas PLA/PEGAA, contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA, foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca

corrotacional, modelo ZSK 18 mm (L/D=40) da Coperion-Werner-Pfleiderer, onde a temperatura em todas as zonas foi mantida em 180°C, sendo utilizada taxa de alimentação de 5 kg/h e velocidade de rotação de 250 rpm. Durante o processo de extrusão, o material extrusado foi simultaneamente granulado.

As amostras destinadas aos ensaios mecânicos (resistência à tração e ao impacto) foram secadas em estufa, sob vácuo, a 80°C por 16 h, e depois foram moldadas por injeção a 160°C em uma injetora Fluidmec, modelo H3040, com temperatura do molde de 20°C.

Como referência, o PLA puro utilizado nas análises foi processado nas mesmas condições das blendas. Já em relação ao PEgAA as amostras para as análises foram preparadas a partir dos grânulos.

### 3.2.2 Caracterização das amostras

Dependendo da técnica utilizada o PLA e as blendas PLA/PEgAA tiveram um histórico de processamento antes de serem submetidos às técnicas de caracterização, sendo utilizados desde os grânulos não extrusados até amostras provenientes de corpos de prova injetados. A Figura 4 mostra um esquema que relaciona as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho com o respectivo histórico de processamento de suas amostras. A seguir serão detalhadas as condições de ensaio destas técnicas.

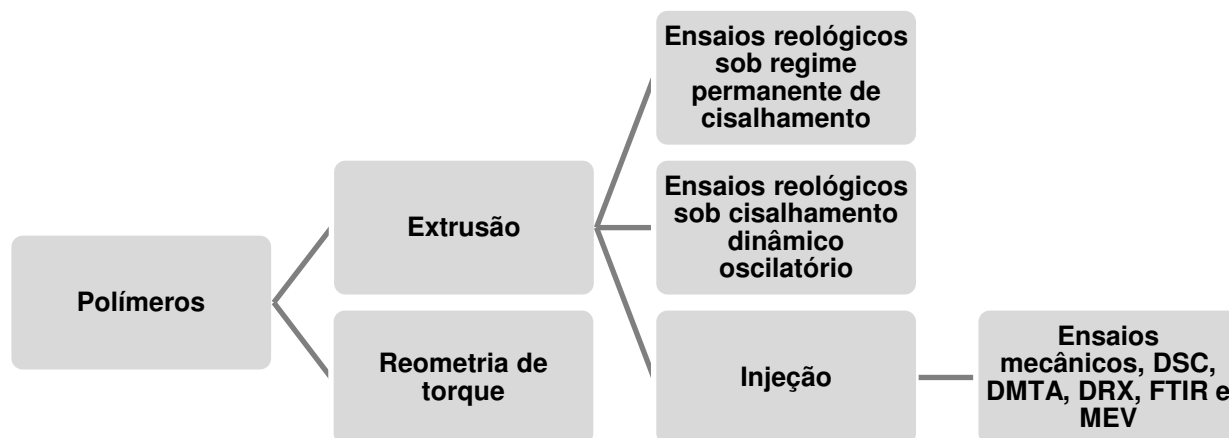


Figura 4 – Esquema com as técnicas de processamento e de caracterização utilizadas.

### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 no modo de refletância total atenuada (ATR). As amostras na forma de pó, provenientes de corpos de prova injetados no caso do PLA e das blendas, foram caracterizadas com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as análises por DSC foi utilizado um equipamento SDT Q20 da TA Instruments, operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e a temperatura variando da ambiente até 200°C em atmosfera de nitrogênio. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 5 mg, sendo no caso do PLA e das blendas provenientes de corpos de prova injetados.

### Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Nas análises de DMTA foi utilizado um Reômetro Anton Paar Modelo Physica MCR 301, no modo DMTA. Os ensaios foram realizados com amostras provenientes de corpos de prova injetados, com temperatura variando de 30 até 150°C e taxa de aquecimento de 5°C/min, frequência de 1Hz e deformação de 0,1%, sob atmosfera de ar.

### Ensaio mecânicos

Para os ensaios de resistência à tração foi utilizada uma máquina universal de ensaios AG-IS 100 kN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min e em temperatura ambiente. O experimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 638, onde os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova do Tipo I.

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento modelo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura SSX-550 Superscan da Shimadzu. Os ensaios foram realizados em superfícies de fratura de corpos de prova do ensaio de impacto recobertas com ouro. A voltagem utilizada no filamento foi de 10 kV em alto vácuo.

### Difratometria de raios X (DRX)

Os ensaios de DRX foram realizados em corpos de prova injetados utilizando um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu (radiação Cu K $\alpha$ ) operando na faixa de  $2\theta$  de 2 a 30° a uma taxa de 2°/min.

### Reometria de torque

Por reometria de torque foi analisado o comportamento reológico no modo dinâmico de mistura com o uso de um reômetro de torque, Haake PolyLab QC da Thermo Scientific, com rotores do tipo roller. Nesta análise foram utilizados os grânulos não extrudados, sendo monitorada a evolução do torque em função do tempo, a 180°C e velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm. No caso das blendas, o copolímero foi adicionado à câmara de mistura quando completados os primeiros 5 min de experimento.

### Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento

O comportamento reológico em regime permanente foi avaliado, utilizando amostras extrudadas e na forma de grânulos, em dois reômetros distintos: rotacional (baixas taxas de cisalhamento) e capilar (altas taxas de cisalhamento). As análises foram realizadas a 180°C, sob várias taxas de deformação e atmosfera de ar. O reômetro oscilatório/rotatório utilizado foi o Anton Paar MRC 301, no modo permanente, com placas paralelas de 25 mm diâmetro e abertura (*gap*) de 1 mm. O reômetro capilar utilizado foi o Ceast SR20 da Instron, utilizando um capilar com razão L/D = 30 e D = 1,0 mm.

### Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

Também foi analisado o comportamento reológico no regime viscoelástico linear utilizando um reômetro Anton Paar MRC 301 no modo oscilatório, numa faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s, em atmosfera de ar. A deformação utilizada foi

determinada a partir da varredura de amplitude da deformação, sendo entre 2% e 5%, de modo a assegurar que a varredura de frequência tenha sido realizada dentro da região de viscoelasticidade linear. Estas análises foram realizadas em amostras na forma de grânulos, extrudados no caso do PLA puro e das blendas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de se obter informações sobre possíveis reações entre os grupos funcionais presentes nos polímeros foi empregada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na Figura 5 tem-se os espectros de FTIR do PLA puro, do PEGAA e das blendas PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA, enquanto na Tabela 2 estão relacionadas as principais bandas de absorção associadas a cada polímero identificadas nestes espectros. Na Figura 5 verifica-se bandas de absorção para o PLA puro a 2998 e 2950  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo  $\text{CH}_3$ , a 1747  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PLA, a 1453, 1382 e 1360  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a flexão e deformação da ligação C-H, a 1182 e 1079  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento da ligação C-O do C-O-C do PLA (Vilay *et al.*, 2009; Auras *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2013; Djellali *et al.*, 2013). Para o copolímero PEGAA se observa bandas de absorção a 2917, 2851, 1467 e 720  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento e flexão da ligação C-H dos grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) do copolímero, e a 1715  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo ácido carboxílico proveniente da fração de ácido acrílico do copolímero (Rasal e Hirt, 2009; Djellali *et al.*, 2013). Em relação às blendas observa-se também as principais bandas de absorção do PLA, além das bandas de absorção relacionadas ao grupo metileno do PEGAA, onde estas aumentam de intensidade a medida que o teor de PEGAA nas blendas aumenta.

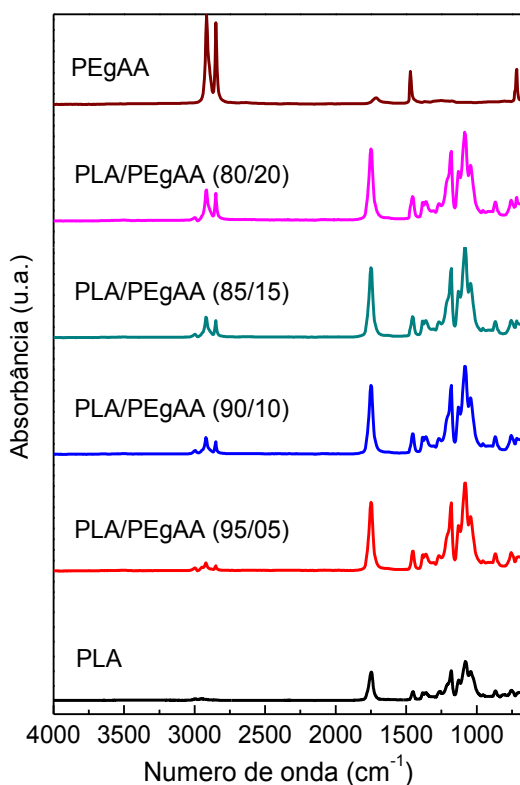


Figura 5 – Espectros de FTIR do PLA puro, do PEGAA e das blendas de PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA.

Tabela 2 – Principais bandas de absorção associadas a cada polímero.

Polímero	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligações
PLA	2998 e 2950	C-H (CH <sub>3</sub> )
	1747	C=O (éster)
	1453, 1382 e 1360	C-H
	1182 e 1079	C-O (C-O-C)
PEGAA	2917, 2851, 1467 e 720	C-H (-CH <sub>2</sub> -)
	1715	C=O (ácido carboxílico)

Nas Figuras 6 e 7 tem-se os espectros de FTIR do PLA puro, do PEGAA e das blendas PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA, em faixas de absorção específicas. É possível observar a partir da Figura 6 que para as blendas houve aumento significativo na intensidade da banda de absorção na região da carbonila do grupo éster do PLA e, por outro lado, se verifica



a ausência da banda de absorção da carbonila associada ao grupo ácido carboxílico do PEGAA. Para as blendas estas bandas, conforme observado na literatura, também poderiam aparecer uma bem ao lado da outra formando um pico duplo, o que seria uma evidência da preservação destes grupos mesmo com possíveis interações e/ou reações entre os polímeros (Janorkar, Metters e Hirt, 2004; Rasal e Hirt, 2009). Já na Figura 7 observa-se para as blendas o aumento na intensidade das bandas de absorção da ligação C-O do PLA, bandas estas que não estão presentes no espectro do PEGAA. O aumento na intensidade das bandas de absorção observadas nas Figuras 6 e 7 indicam que pode ter havido uma reação de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila do PLA e o grupo ácido carboxílico do PEGAA. De acordo com alguns autores (Takasu *et al.*, 2003; Saint-Loup, Robin e Boutevin, 2003; Velmathi *et al.*, 2005), grupos hidroxila podem reagir com grupos carboxila, via policondensação, para formar poliésteres. Esta reação, ilustrada na Figura 8, é capaz de gerar um grupo éster, onde a carbonila do ácido acrílico passa a compor esse grupo e ao mesmo tempo tem-se a formação de mais ligações C-O-C, o que poderia explicar o aumento na intensidade da banda de absorção da carbonila do grupo éster e da ligação C-O.

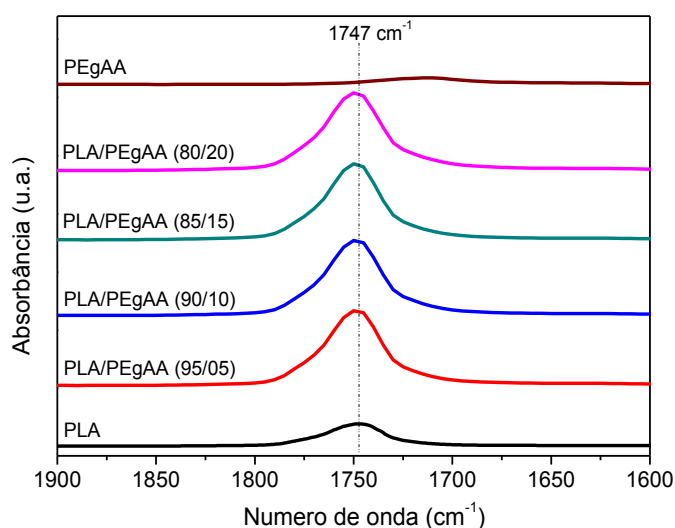


Figura 6 – Espectros de FTIR do PLA puro, do PEGAA e das blendas de PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA, na região de absorção da carbonila.

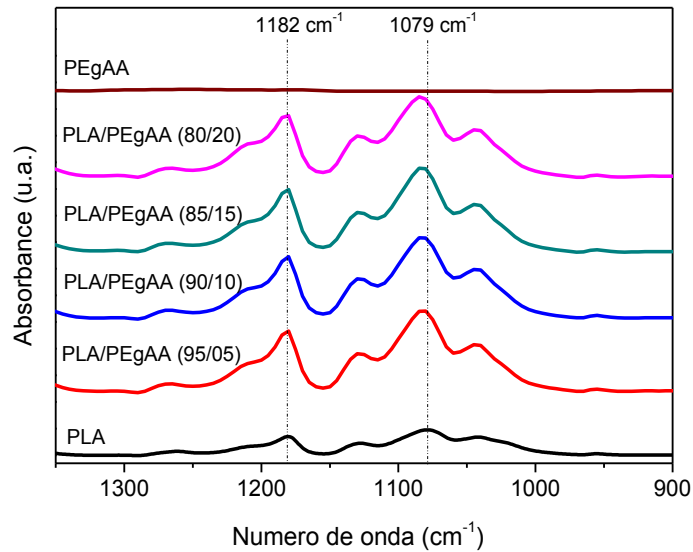


Figura 7 – Espectros de FTIR do PLA puro, do PEGAA e das blendas de PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA, na região de absorção da ligação C-O.

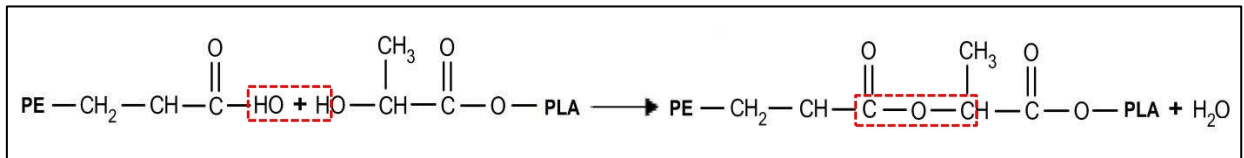


Figura 8 – Esquema da possível reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEGAA.

#### 4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das blendas foi analisado por DSC. Na Figura 9 são apresentadas as curvas DSC do PLA puro, do PEGAA e das blendas PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA, enquanto na Tabela 3 estão relacionadas as temperaturas de transição vítrea, cristalização a frio e de fusão cristalina associadas a cada polímero identificadas nestas curvas. Para o PLA puro observa-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) deste polímero em torno de 61°C e um evento exotérmico com máximo em cerca de 110°C, atribuído a cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA (Di Lorenzo, Rubino e Cocca, 2013; Cock *et al.*, 2013). Também é observado para o PLA puro um evento endotérmico caracterizado por um pico duplo com máximo em 151 e 159°C, referente a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de diferentes estruturas cristalinas do PLA,

fases  $\beta$  e  $\alpha$ , respectivamente (Fukushima, Tabuani e Camino, 2009; Mohapatra, Mohanty e Nayak, 2012). O PEgAA apresenta um evento endotérmico com máximo em cerca de 130°C, característico da  $T_m$  deste copolímero e se deve a fração de polietileno (PE) presente no mesmo (Wong e Lam, 2002; Gallego *et al.*, 2014). Para as blendas os dois eventos térmicos relacionados à fusão do PLA e do PEgAA estão presentes, indicando que estas blendas são imiscíveis. Sendo possível observar, também, que o evento endotérmico referente a  $T_m$  do PEgAA se intensifica a medida em que se aumenta a concentração de PEgAA nas blendas. Verifica-se que a  $T_g$  do PLA nas blendas com até 10% do PEgAA praticamente não se altera, enquanto para as blendas com 15 e 20% deste copolímero a  $T_g$  é deslocada para temperaturas menores, cerca de 3°C, o que sugere a ocorrência de alguma interação física e/ou química entre os polímeros, que pode está facilitando o movimento de segmentos moleculares para estas blendas. Percebe-se, também, que todas as blendas têm a  $T_{cc}$  do PLA deslocada para temperaturas menores, de 5 a 11°C, onde a menor  $T_{cc}$  é observada para a blenda com 20% do PEgAA, cerca de 99°C. O deslocamento da  $T_{cc}$  para temperaturas menores pode ser resultado da maior mobilidade conferida as moléculas do PLA por possíveis interações com regiões amorfas do PEgAA que facilitaram a cristalização.

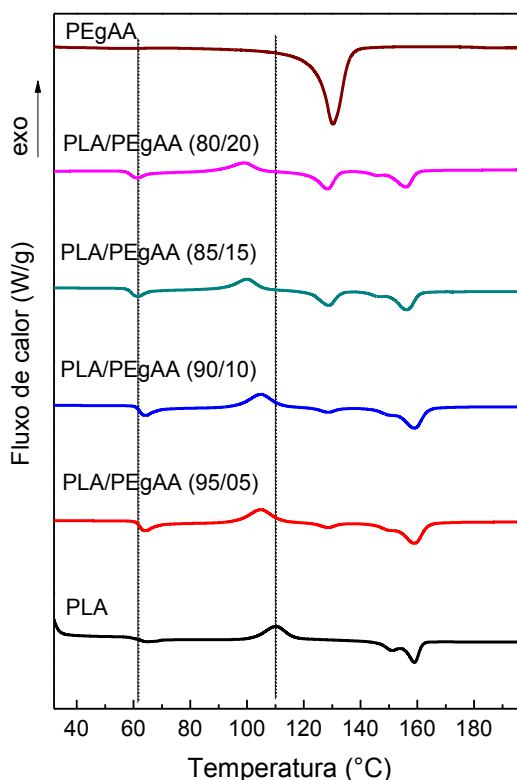


Figura 9 – Curvas DSC para o PLA, o PEGAA e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEGAA.

Tabela 3 – Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e de fusão cristalina ( $T_m$ ) para o PLA, o PEGAA e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEGAA.

PLA/PEGAA	$T_g$ (°C) PLA	$T_{cc}$ (°C) PLA	$T_m$ (°C) PLA	$T_m$ (°C) PEGAA
100/0	61,5	110,0	151,1; 159,0	-
95/05	61,7	104,9	149,9; 158,9	128,6
90/10	61,7	105,0	149,7; 158,9	128,5
85/15	59,1	100,1	146,1; 156,2	128,8
80/20	59,0	99,1	145,5; 155,8	128,3
0/100	-	-	-	130,2

### 4.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi empregada no intuito de observar melhor nas blendas a influência do teor do PEGAA na transição vítrea e na cristalização a frio relacionadas ao PLA. A Figura 10 mostra os resultados da DMTA para o PLA puro e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA.

A Figura 10a apresenta o módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para o PLA e as blendas PLA/PEgAA. Em relação ao PLA puro observa-se que  $E'$  sofre uma acentuada redução a partir de  $60^\circ\text{C}$  até cerca de  $72^\circ\text{C}$ , o que pode ser atribuído ao aumento na mobilidade de segmentos de cadeia do PLA, com conseqüente redução da resistência do material à deformação aplicada.  $E'$  começa a aumentar em torno de  $105^\circ\text{C}$ , o que está relacionado com a cristalização a frio do PLA, que leva a um aumento da rigidez deste polímero. Para as blendas PLA/PEgAA se observa que a queda no  $E'$  ocorre a temperaturas mais baixas, indicando que a incorporação do PEgAA facilitou a mobilidade dos segmentos de cadeias do PLA. O aumento no  $E'$ , associado a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA, também é deslocado para temperaturas mais baixas com a adição do PEgAA, sendo este deslocamento maior para a blenda contendo 20% de PEgAA, cerca de  $10^\circ\text{C}$ . Tal deslocamento se deve provavelmente ao aumento da mobilidade das cadeias do PLA, o que facilitou a cristalização.

A Figura 10b mostra o módulo de perda ( $E''$ ) como uma função da temperatura para o PLA puro e as blendas PLA/PEgAA. Pode ser observado que o PLA puro apresenta um pico em  $E''$  com máximo em cerca de  $68^\circ\text{C}$ , o que de acordo com Pluta *et al.* (2007) corresponde a relaxação de segmentos moleculares e está relacionado com a transição vítrea do PLA. O  $E''$  para o PLA puro apresenta também um aumento que se inicia em torno de  $105^\circ\text{C}$ , que, como discutido para o  $E'$ , está associado a cristalização a frio deste polímero. Para as blendas há um deslocamento no máximo do  $E''$  para temperaturas mais baixas, entre 3 e  $5^\circ\text{C}$ , o que se deve ao aumento da mobilidade dos segmentos de cadeia do PLA, conforme discutido anteriormente.

A Figura 10c mostra o fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura para o PLA e as blendas PLA/PEgAA. Para o PLA puro se verifica que  $\tan \delta$  apresenta um pico intenso com máximo em torno de  $72^\circ\text{C}$ , atribuído a  $\alpha$ -relaxação, que está associado a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PLA (Martin e Averous, 2001). Para o PLA puro outro pico de menor intensidade, com máximo em torno de  $104^\circ\text{C}$ , associado a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA também é observado. Nas blendas a adição do PEgAA diminuiu a intensidade do pico relacionado a  $T_g$  e o desloca para temperaturas menores, indicando que o PEgAA aumentou a mobilidade de segmentos das cadeias do PLA, levando a redução da  $T_g$ , o que também foi observado por DSC para a blenda com 15 e 20%

do PEGAA. Se verifica ainda que o pico relacionado a  $T_{cc}$  também é deslocado para temperaturas menores com a incorporação do copolímero PEGAA, indicando que este favoreceu a mobilidade de segmentos moleculares do PLA nas blendas, o que também pode ser verificado por DSC. Os deslocamentos observados tanto em relação à  $T_g$  como a  $T_{cc}$  devem estar relacionados com possíveis reações evidenciadas por FTIR (Figuras 5, 6 e 7), que devem ter ocorrido entre as moléculas do PLA e moléculas de regiões amorfas do PEGAA.

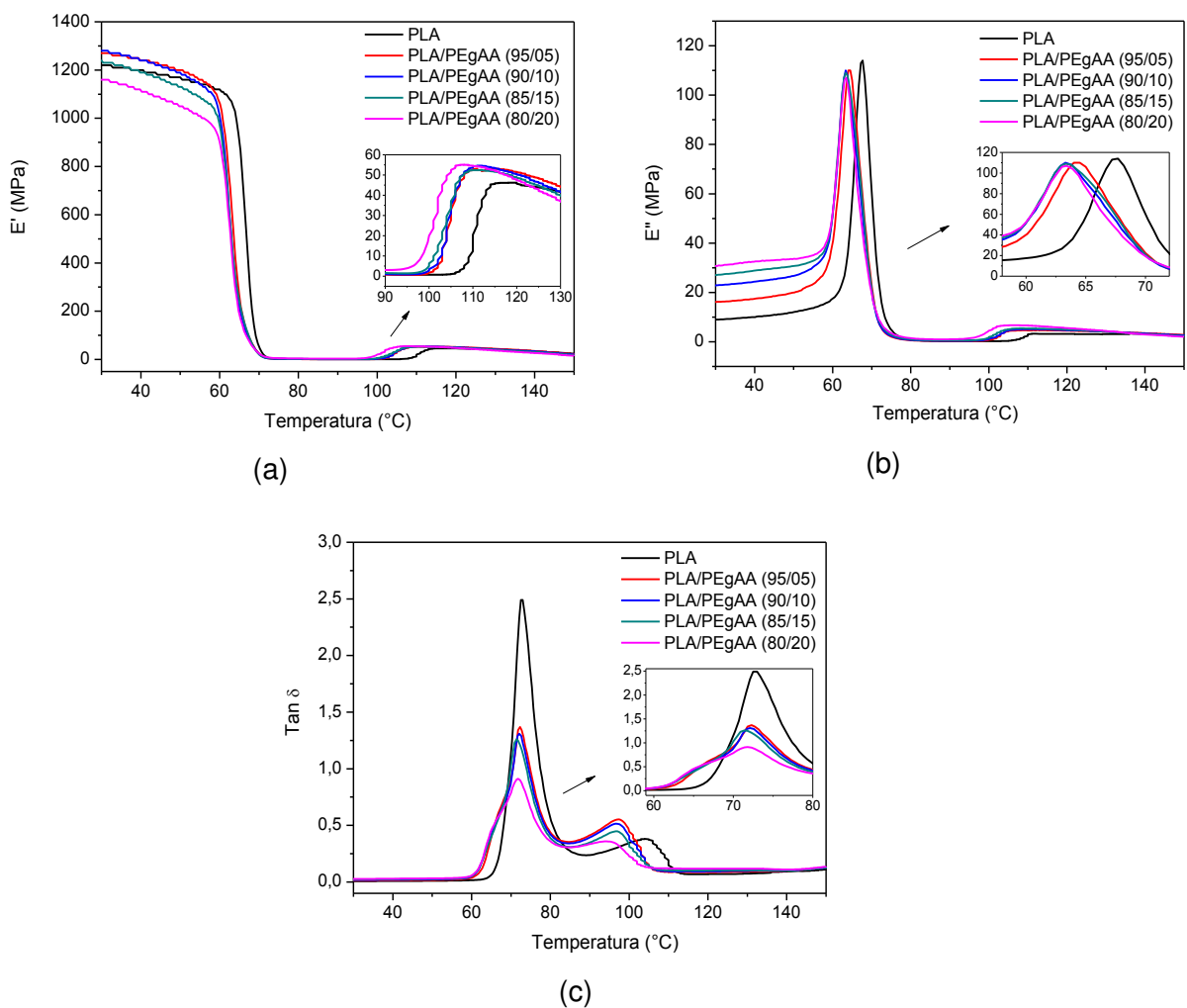


Figura 10 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) do PLA puro e das blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA.

#### 4.4 Propriedades mecânicas

Na Tabela 4 e na Figura 11 são apresentados o módulo elástico (E), a resistência à tração (RT) e a resistência ao impacto (RI) do PLA puro e das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de PEgAA. Os resultados mostram que com o aumento do teor do copolímero PEgAA, de 5 até 20%, há uma progressiva redução da resistência a tração das blendas, enquanto o módulo elástico se mantém praticamente inalterado para o teor de até 10% do PEgAA nas blendas. Para as blendas com teores do PEgAA de 15 e 20% há redução do módulo elástico. A resistência ao impacto aumentou com a adição do copolímero para as blendas com até 10% do PEgAA. O aumento na resistência ao impacto para estas blendas pode estar relacionado a mudanças na interface ocorridas durante o resfriamento após o processamento, e também com a ocorrência de interação física e/ou química entre os grupos funcionais do PLA e do PEgAA, como evidenciado por FTIR (Figuras 5, 6 e 7). As blendas com 15 e 20% do PEgAA, considerando o desvio padrão, não apresentaram aumento significativo da resistência ao impacto, o que pode estar associado a morfologia destas blendas.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/PEgAA contendo diferentes concentrações de PEgAA.

PLA/PEgAA	E (MPa)	RT (MPa)	RI (J/m)
100/0	3056,1 ± 146,9	58,8 ± 1,4	28,2 ± 0,9
95/05	3090,4 ± 88,8	48,4 ± 3,3	35,1 ± 2,2
90/10	3012,0 ± 103,8	45,1 ± 1,6	35,3 ± 3,6
85/15	2762,7 ± 59,0	40,7 ± 1,5	33,9 ± 4,2
80/20	2722,7 ± 42,8	36,6 ± 1,3	31,7 ± 2,6

E= módulo elástico; RT= resistência à tração; RI= resistência ao impacto

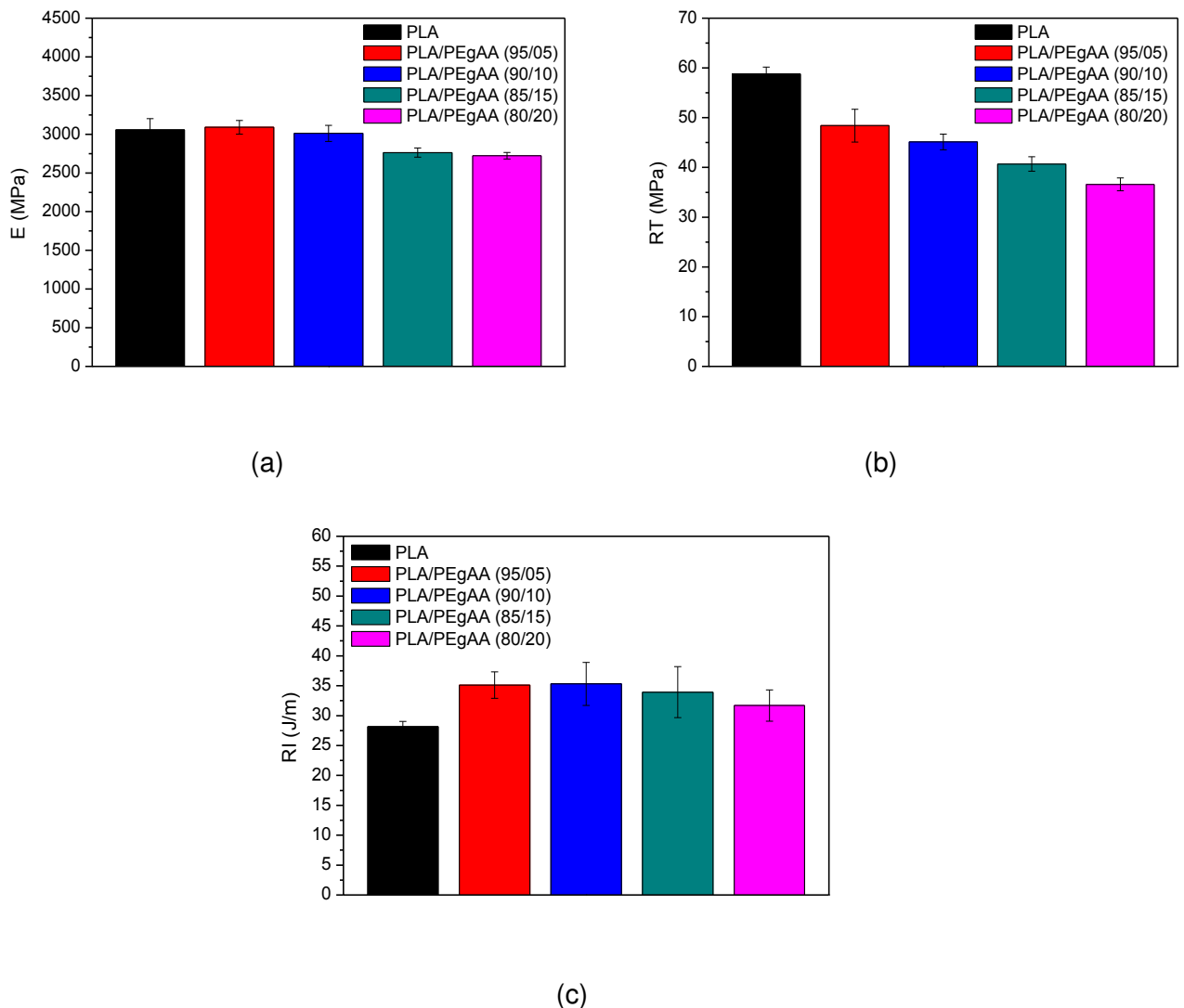


Figura 11 – Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas PLA/PEgAA contendo diferentes concentrações de PEGAA: (a) módulo elástico, (b) resistência à tração e (c) resistência ao impacto.

#### 4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Sendo as propriedades mecânicas das blendas poliméricas fortemente influenciadas pela morfologia, que por sua vez é um reflexo das possíveis reações ou interações entre os componentes da blanda, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada no intuito de analisar a morfologia das blendas obtidas. Na Figura 12 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA, numa ampliação de 500X. Observa-se que as blendas resultantes apresentam separação de fases, onde partículas de PEGAA encontram-se dispersas



na matriz PLA. Pode ser observado também que com o aumento do teor do copolímero há um aumento no tamanho médio dos domínios da fase dispersa, o que pode ser atribuído a coalescência das partículas do PEGAA. De acordo com Sundararaj e Macosko (1995), em muitas blendas imiscíveis a coalescência é favorecida pelo aumento da concentração da fase dispersa. De um modo geral, se verifica ainda a heterogeneidade no tamanho das partículas da fase dispersa, além de vazios devido a partículas da fase dispersa que foram sacadas da matriz. Isto mostra que mesmo havendo reação entre os grupos hidroxila do PLA e grupos carboxila do PEGAA, conforme evidenciado por FTIR (Figuras 5, 6 e 7), esta não foi suficiente para promover melhor adesão entre as fases PLA e PEGAA.

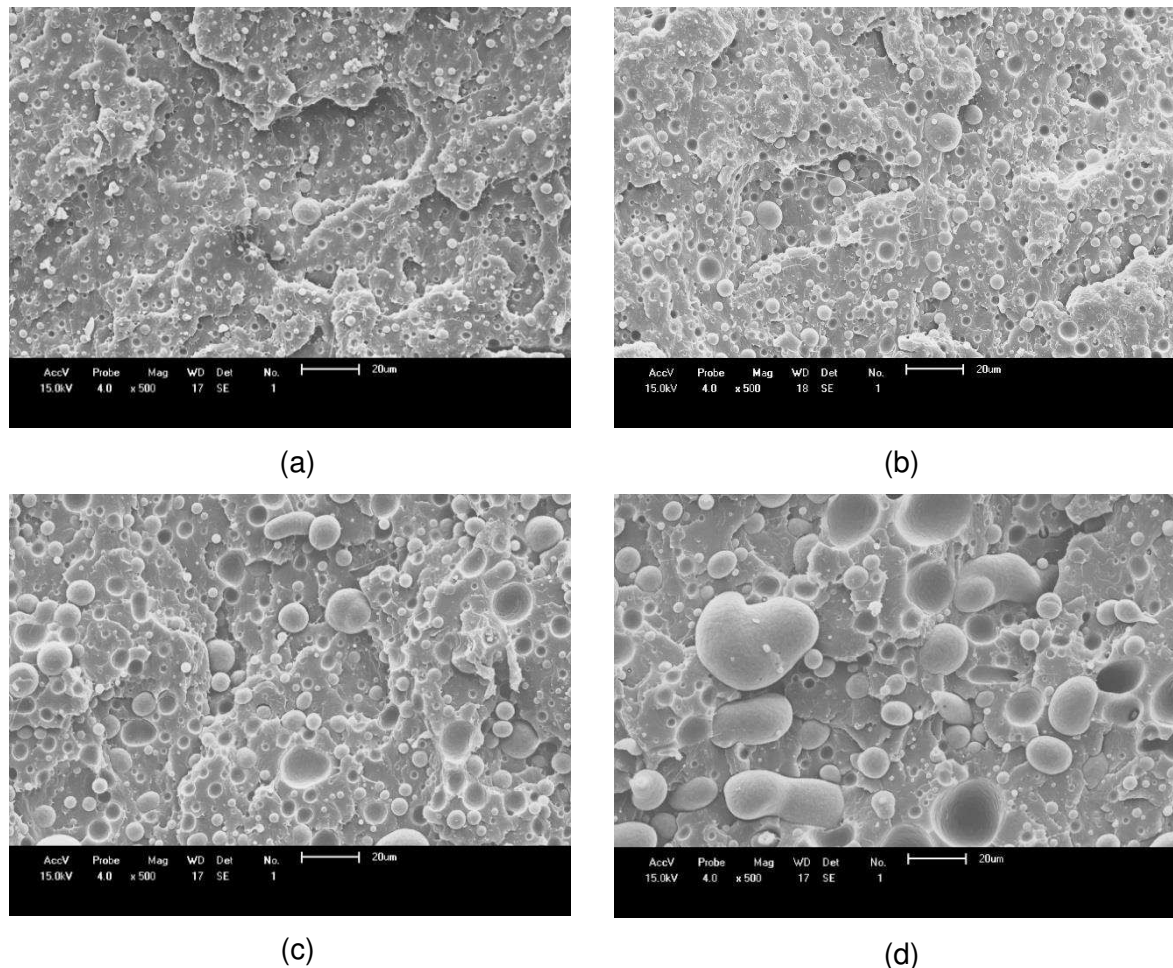


Figura 12 – Micrografias da superfície de fratura das blendas PLA/PEGAA obtidas por MEV (500X): (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20% de PEGAA.

#### 4.6 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para investigar a estrutura cristalina do PLA e das blendas produzidas. A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X do PLA puro e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% do copolímero PEGAA. Analisando os difratogramas verifica-se que o PLA puro apresenta um halo entre 5 e 27°, sendo verificado a ausência de qualquer pico no mesmo, o que indica que o PLA utilizado neste estudo é predominantemente amorfo. Em relação às blendas, também se observa a presença do halo, mas se verifica também que com a incorporação do PEGAA há o surgimento de dois picos bem definidos em 21,7 e 24,0° e o aumento na intensidade destes com o aumento no teor do copolímero. Estes picos correspondem aos planos cristalográficos (110) e (200) e são característicos do polietileno (PE) que está presente no copolímero (Lahor, Nithitanakul e Grady, 2004; Furukawa, *et al.*, 2006; Passador, Ruvolo Filho e Pessan, 2012). Ainda se verifica nas blendas a ausência de picos relacionados a estrutura cristalina do PLA (Gorrasi e Pantani, 2013; Su *et al.*, 2009; Zhang, X. *et al.*, 2013), o que mostra que a adição do PEGAA não alterou a cristalinidade do PLA no estado sólido.

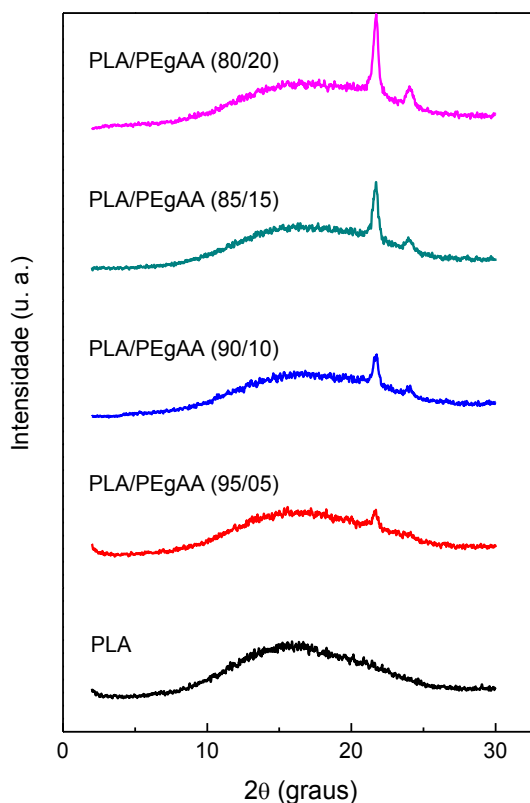


Figura 13 – Difração de Raios X do PLA e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% do PEGAA.

#### 4.7 Reometria de torque

A reometria de torque foi utilizada para investigar a ocorrência de possíveis reações entre os grupos funcionais do modificador com os do PLA, visto que reações químicas tendem produzir um aumento abrupto do torque. Na Figura 14 são exibidas as curvas de torque em função do tempo para o PLA puro, o PEGAA e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEGAA, onde para estas blendas o copolímero, nas devidas frações, foi adicionado à câmara de mistura após completados os primeiros 5 min do experimento. Verificou-se para o PLA puro que após a fusão dos grânulos houve uma queda gradativa do torque, o que indica que deve ter havido degradação do material por quebra de ligações na cadeia principal (Brito *et al.*, 2012). Para o PEGAA após a fusão dos grânulos há uma redução do torque, mas este se mantém com valor bem superior ao do PLA e praticamente se estabiliza com menos de 5 min de experimento, indicando que o copolímero PEGAA apresenta uma boa estabilidade térmica com reduzida perda de massa molar nas

condições do ensaio. Para as blendas não há aumento significativo do torque após fusão dos grânulos do copolímero, o que aponta para uma baixa interação entre os componentes das blendas. Por outro lado, a sensibilidade do reômetro de torque pode não ter sido suficiente para detectar pequenas mudanças estruturais resultantes de possíveis reações, estas mudanças podem ser melhor identificadas por outros ensaios reológicos de maior sensibilidade.

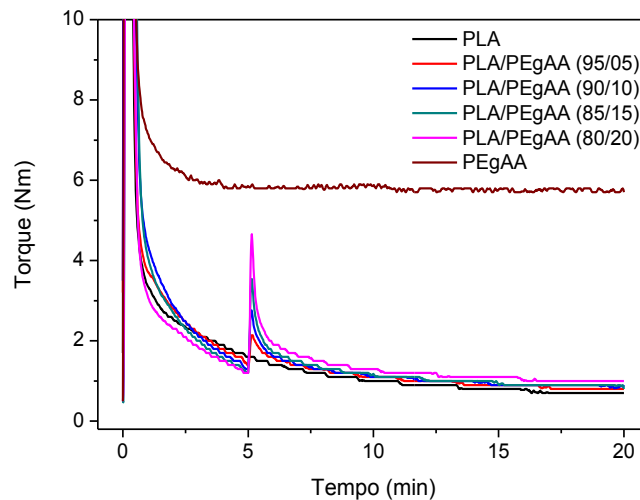


Figura 14 – Variação do torque em função do tempo para o PLA, o PEGAA e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa de PEGAA.

#### 4.8 Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento

O estudo reológico em regime permanente de cisalhamento foi realizado sob baixas (reômetro rotacional no modo permanente) e altas taxas de cisalhamento (reômetro capilar) para analisar a interação entre as fases e a processabilidade das blendas produzidas. Nesta análise, os dados dos dois reômetros foram colocados juntos dando origem às curvas de viscosidade apresentadas na Figura 15. Nesta figura tem-se as curvas de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento e em altas taxas de cisalhamento para as blendas PLA/PEGAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero PEGAA. A junção dos dados obtidos nos dois reômetros apresentou continuidade da curva de viscosidade, o que significa boa concordância entre as medidas realizadas em equipamentos distintos. Observa-se que em baixas taxas de cisalhamento todas as blendas apresentaram viscosidade superior e maior inclinação na região de platô ou de viscosidade a taxa de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ) em

comparação com o PLA puro. Isto sugere a ocorrência de maior grau de emaranhados moleculares nas blendas, podendo estar relacionado com a alta massa molar do PEgAA, bem como ser consequência de interações físicas e/ou químicas entre o PLA e o PEgAA, como a reação de poliesterificação evidenciada por FTIR. A blenda com 15% de PEgAA apresentou maior viscosidade, porém a blenda com 20%, maior inclinação na região de platô. Já em altas taxas de cisalhamento, observa-se tanto para o PLA puro como para as blendas uma redução expressiva na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudoplástico (Hamad, Kaseem e Deri, 2011). Nas taxas acima de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , compatíveis com o processo de moldagem por injeção, não se observa diferença significativa entre as viscosidades das blendas e do PLA puro. Devido os resultados em baixas taxas de cisalhamento não terem apontado para uma tendência esperada, que pudesse ser correlacionada com dados da literatura, foi feito um segundo ensaio. Com os dados obtidos nesta nova análise se verificou as mesmas características para todas as curvas observadas no ensaio anterior e, portanto, foi descartada a interferência da amostragem nos resultados.

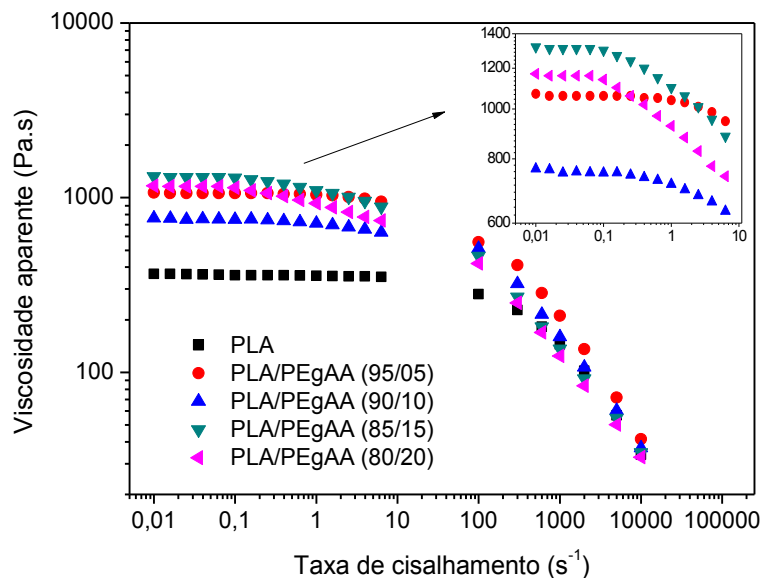


Figura 15 – Curvas de viscosidade em baixas (reômetro rotacional) e altas (reômetro capilar) taxas de cisalhamento para o PLA puro e as blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de PEgAA.

#### 4.9 Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

As propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório foram estudadas dentro do regime viscoelástico linear, no qual é possível obter informações a respeito das características viscosa e elástica de polímeros em baixas frequências, uma vez que os dados obtidos neste regime são sensíveis a pequenas diferenças de estrutura. Na Figura 16 tem-se a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA em função da frequência angular ( $\omega$ ). Em relação ao gráfico  $\eta^*$  versus  $\omega$  (Figura 16a) observa-se que a viscosidade das blendas é superior a do PLA puro em toda a faixa de frequência estudada, e que a viscosidade destas blendas aumenta com o aumento do teor do PEgAA quando este teor é de até 15%. Este comportamento pode ser atribuído a alta viscosidade do PEgAA, mas também pode estar associado a reação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA, como observado por FTIR (Figuras 5, 6 e 7). Entretanto, quando o teor do PEgAA é aumentado para 20% se observa uma redução na viscosidade da blenda. Esta redução pode estar relacionada com o deslizamento interfacial, em blendas imiscíveis, para altas concentrações do PEgAA (Utracki e Wilkie, 2014). Se verifica também uma mudança na inclinação da curva com o aumento do teor do PEgAA nas blendas, de modo que as blendas apresentam um comportamento pseudoplástico a frequências menores que o PLA, o que foi observado na literatura para outras blendas do PLA (Xu e Huang, 2012; Zhao *et al.*, 2014) e pode ser atribuído a relaxação das partículas da fase dispersa. No gráfico  $G'$  versus  $\omega$  (Figura 16b) observa-se que todas as blendas apresentam valores de  $G'$  superiores ao do PLA puro a baixas frequências, e que há aumento de  $G'$  a baixas frequências com o aumento da concentração do PEgAA para blendas com até 15% deste copolímero. Este aumento está relacionado com o tempo de relaxação das partículas da fase dispersa, que tende a aumentar com o aumento do tamanho destas partículas (Calvão, Yee e Demarquette, 2005; Wu *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2014). Além disso, a redução do  $G'$  com o aumento do teor do PEgAA para 20% deve estar relacionado ao deslizamento interfacial entre as fases PLA e PEgAA. Em relação ao gráfico  $G''$  versus  $\omega$  (Figura 16c) verifica-se que  $G''$  segue a mesma tendência observada para  $G'$ .

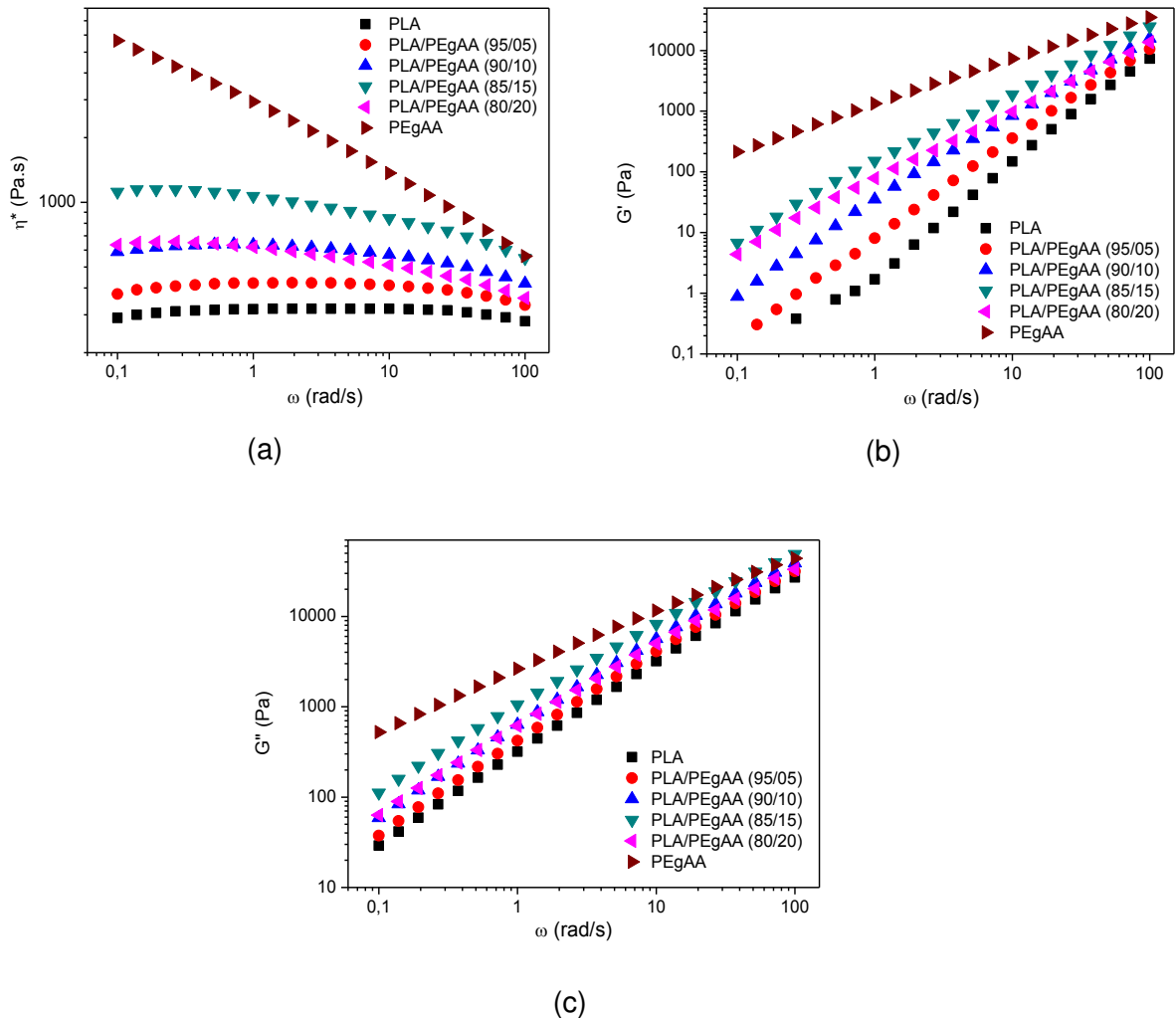


Figura 16 – Propriedades viscoelásticas do PLA puro, do PEGAA e das blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ).

A Figura 17 mostra o gráfico  $G'$  versus  $G''$  para PLA puro e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA. Através do gráfico  $G'$  versus  $G''$  pode-se obter informações acerca das características viscosa e elástica de polímeros. Uma vez que  $G'$  está associado a componente elástica e  $G''$  está associado a componente viscosa do polímero, a reta  $G'=G''$  divide o gráfico em duas partes: acima da reta,  $G'>G''$ , o material apresenta comportamento mais elástico do que viscoso; abaixo da reta,  $G'<G''$ , o material apresenta comportamento mais viscoso (Wang *et al.*, 2012; Feng, L., Bian, X., Cui, Y., *et al.*, 2013; Feng, L., Bian, X., Chen, Z., *et al.*, 2013). Assim, ao observar a Figura 17 verifica-se que as curvas correspondentes ao PLA puro e as blendas encontram-se abaixo da reta  $G'=G''$ , o que mostra que no estado fundido tanto o PLA puro como as blendas apresentam

comportamento mais viscoso do que elástico. Por outro lado, observa-se que o PEGAA apresentou um comportamento mais elástico em relação ao PLA puro e as blendas. Além disso, o caráter elástico das blendas aumentou com o aumento do teor de PEGAA.

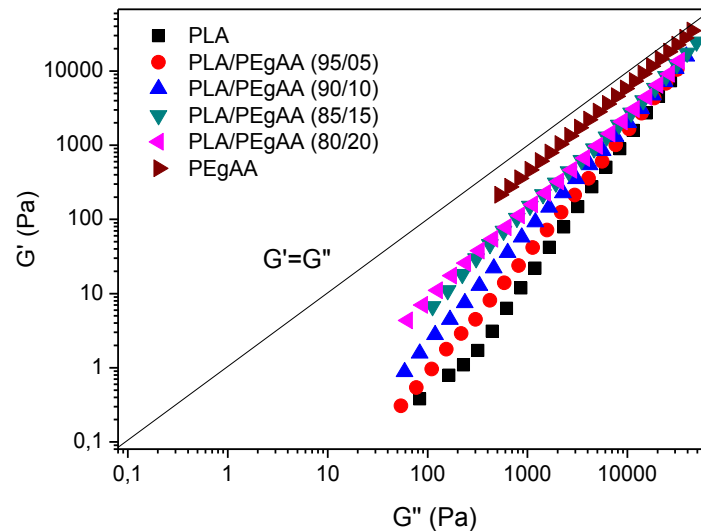
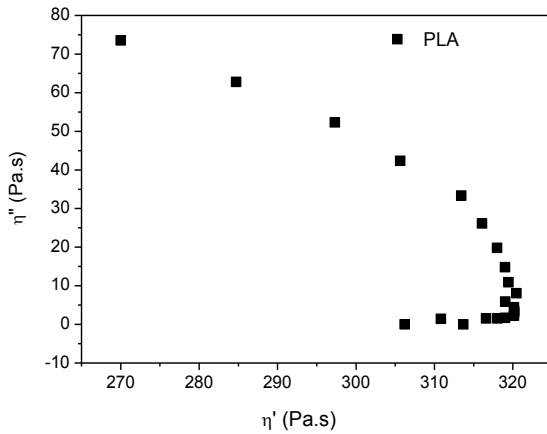


Figura 17 – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus módulo de perda ( $G''$ ) para o PLA puro, o PEGAA e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA.

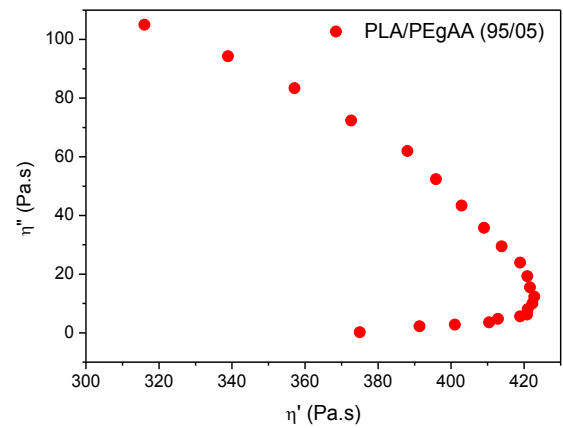
A Figura 18 apresenta a viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) em função da viscosidade real ( $\eta'$ ) do PLA puro e das blendas PLA/PEGAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEGAA, onde  $\eta'' = G'/\omega$  e  $\eta' = G''/\omega$ . É possível analisar a miscibilidade de blendas poliméricas através do gráfico da viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) versus a viscosidade real ( $\eta'$ ). Uma forma semicircular da curva resultante sugere uma boa compatibilidade e homogeneidade de fases. Por outro lado, o desvio desta forma mostra uma dispersão não homogênea com segregação de fases devido à imiscibilidade. Quando este desvio resulta na formação de dois arcos, isto indica a ocorrência de duas fases com diferentes tempos de relaxação (Li *et al.*, 2011; Meng *et al.*, 2012; Xu e Huang, 2012). Na Figura 18 observa-se que as blendas com 5 e 10% do copolímero exibem um único arco, indicando que estas blendas apresentam um maior grau de homogeneidade e compatibilidade entre as fases PLA e PEGAA. Por outro lado as blendas com 15 e 20% do PEGAA são as que mais se afastam do formato semicircular, ocorrendo a formação de dois arcos correspondentes a relaxação das fases PLA e PEGAA, um indício de que estas blendas apresentam



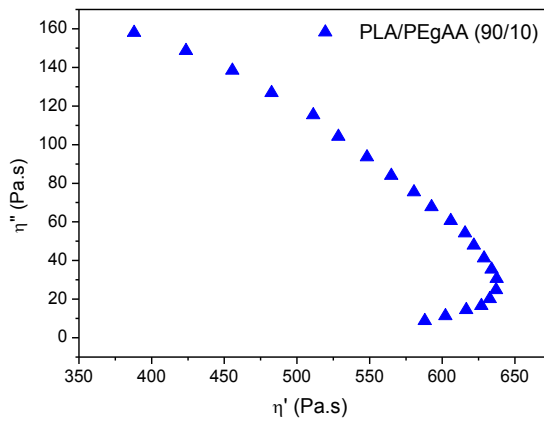
uma estrutura mais heterogênea e menos compatível. Estes resultados estão em conformidade com as micrografias obtidas por MEV (Figura 12), onde se observa que as blendas com 15 e 20% do PEGAA são as que apresentam uma estrutura menos homogênea, com maior tamanho e forma mais irregular das partículas da fase dispersa.



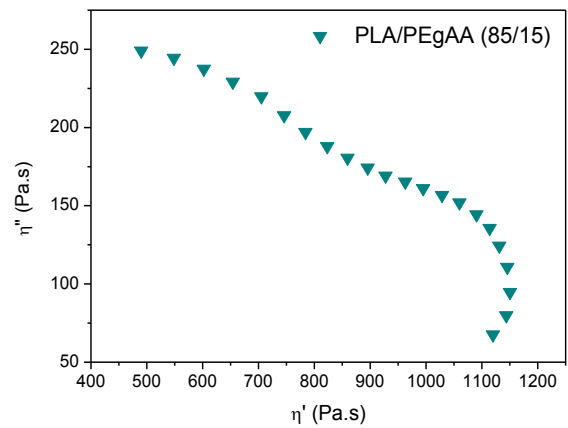
(a)



(b)



(c)



(d)

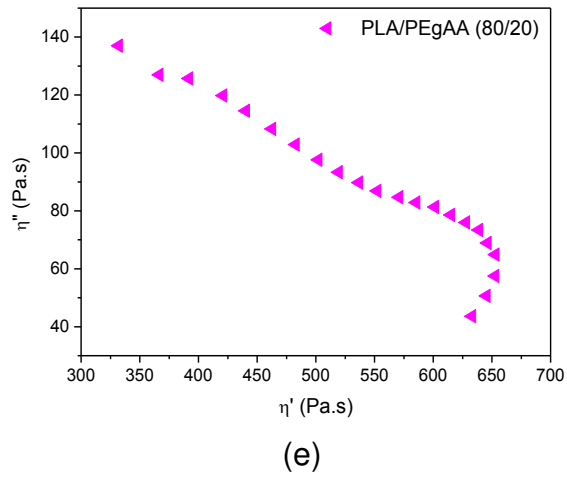


Figura 18 – Viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) versus a viscosidade real ( $\eta'$ ) para o PLA puro e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10, 15 e 20% em massa do PEgAA.

## 5 CONCLUSÕES

O efeito de diferentes concentrações do copolímero PEgAA nas propriedades mecânicas, reológicas, térmicas, termomecânicas e na morfologia de blendas PLA/PEgAA foi investigado por FTIR, DSC, DMTA, ensaios mecânicos, MEV, DRX e ensaios reológicos. Por FTIR verificou-se que pode ter ocorrido uma reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila presentes no PLA com os grupos carboxila presentes no PEgAA. Resultados de DSC e DMTA indicaram que a adição do copolímero PEgAA aumentou a mobilidade de segmentos de cadeia do PLA nas blendas, levando a uma diminuição tanto da  $T_g$  como da  $T_{cc}$  do PLA durante o aquecimento. Os resultados das propriedades mecânicas indicaram que a resistência ao impacto do PLA foi ligeiramente aumentada para as blendas com 5 e 10% do PEgAA. Da medição reológica sob cisalhamento dinâmico-oscilatório observou-se que a viscosidade complexa das blendas aumentou com o aumento do teor de PEgAA, para um teor de até 15% deste, e apresentou mudança na inclinação da curva em baixas frequências, comportamento que foi atribuído a alta viscosidade do PEgAA, podendo estar associado também com a reação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA. A blenda PLA/PEgAA contendo 15% do PEgAA apresentou maior viscosidade complexa e módulo de armazenamento a baixas frequências. Assim, de um modo geral, o principal efeito da modificação do PLA com o copolímero PEgAA foi o ganho na propriedade mecânica de resistência ao impacto para as blendas com menores teores deste copolímero, devido a prováveis reações entre estes polímeros. Entretanto, a baixa concentração do grupo ácido acrílico no PEgAA associada ao fenômeno da coalescência, nas blendas com maiores concentrações deste copolímero, podem ter limitado os ganhos nesta e em outras propriedades.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer uma extração seletiva do PLA nas blendas e realizar FTIR na fração insolúvel;
- Utilizar catalisadores para potencializar a reatividade entre os grupos funcionais do PLA e do PEGAA;
- Utilizar copolímeros de PEGAA com massa molar e teores de grupos funcionais distintos.

## REFERÊNCIAS

AURAS, R. A.; LIM, L. T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. **Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. John Wiley & Sons, 2010.

BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W.; RAY, P. **Polymer grafting and crosslinking**. Wiley Online Library, 2009.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Tenacificação do Poli (Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 2, p. 164-169, 2012.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2012.

CALVÃO, P. S.; YEE, M.; DEMARQUETTE, N. R. Effect of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PMMA/PS and PMMA/PP blends. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2610-2620, 2005.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116-125, 2010.

CHEE, W. K.; IBRAHIM, N. A.; ZAINUDDIN, N.; ABD RAHMAN, M. F.; CHIENG, B. W. Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly (lactic acid)/Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 2013.

CHOI, K. M.; CHOI, K. M.; CHOI, M. C.; HAN, D. H.; PARK, T. S.; HA, C. S. Plasticization of poly (lactic acid)(PLA) through chemical grafting of poly (ethylene glycol)(PEG) via in situ reactive blending. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 8, p. 2356-2364, 2013.

COCK, F.; CUADRI, A. A.; GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 716-723, 2013.

CUI, L.; WANG, Z. C.; ZHU, P. Tearing and Rheological Properties of Fully Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Poly (Ethylene Glutaric-Co-Terephthalate) Copolyester Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 52, n. 5, p. 674-684, 2013.

DI LORENZO, M. L.; OVYN, R.; MALINCONICO, M.; RUBINO, P.; GROHENS, Y. Peculiar crystallization kinetics of biodegradable poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends. **Polymer Engineering & Science**, 2015.

DI LORENZO, M. L.; RUBINO, P.; COCCA, M. Miscibility and properties of poly (l-lactic acid)/poly (butylene terephthalate) blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3309-3317, 2013.

DJELLALI, S.; HADDAOUI, N.; SADOON, T.; BERGERET, A.; GROHENS, Y. Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly (lactic acid) and poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. **Iranian Polymer Journal**, v. 22, n. 4, p. 245-257, 2013.

FENG, L.; BIAN, X.; CUI, Y.; CHEN, Z.; LI, G.; CHEN, X. Flexibility Improvement of Poly (L-lactide) by Reactive Blending With Poly (ether urethane) Containing Poly (ethylene glycol) Blocks. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 7, p. 824-834, 2013.

FENG, L.; BIAN, X.; CHEN, Z.; LI, G.; CHEN, X. Mechanical, aging, optical and rheological properties of toughening polylactide by melt blending with poly (ethylene

glycol) based copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1591-1600, 2013.

FENG, Y.; HU, Y.; YIN, J.; ZHAO, G.; JIANG, W. High impact poly (lactic acid)/poly (ethylene octene) blends prepared by reactive blending. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 2, p. 389-396, 2012.

FENG, Y.; ZHAO, G.; YIN, J.; JIANG, W. Reactive compatibilization of high-impact poly (lactic acid)/ethylene copolymer blends catalyzed by N, N-dimethylstearylamine. **Polymer International**, 2013.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 4, p. 1433-1441, 2009.

FURUKAWA, T.; SATO, H.; KITA, Y.; MATSUKAWA, K.; YAMAGUCHI, H.; OCHIAI, S.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. **Polymer journal**, v. 38, n. 11, p. 1127-1136, 2006.

GALLEGO, R.; LÓPEZ-QUINTANA, S.; BASURTO, F.; NÚÑEZ, K.; VILLARREAL, N.; MERINO, J. C. Synthesis of new compatibilizers to poly (lactic acid) blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 3, p. 522-530, 2014.

GE, H.; YANG, F.; HAO, Y.; WU, G.; ZHANG, H.; DONG, L. Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly (L-lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2832-2839, 2013.

GORRASI, G.; PANTANI, R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 5, p. 1006-1014, 2013.

GUO, W.; TAO, J.; YANG, C.; SONG, C.; GENG, W.; LI, Q.; WANG, Y.; KONG, M.; WANG, S. Introduction of environmentally degradable parameters to evaluate the biodegradability of biodegradable polymers. **PloS one**, v. 7, n. 5, p. e38341, 2012.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly (lactic acid)/polystyrene polymer blend. **Journal of materials science**, v. 46, n. 9, p. 3013-3019, 2011.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

IMRE, B.; RENNER, K.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in poly (lactic acid)/thermoplastic polymer blends. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 1, p. 2-14, 2014.

JANORKAR, A. V.; METTERS, A. T.; HIRT, D. E. Modification of poly (lactic acid) films: enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process. **Macromolecules**, v. 37, n. 24, p. 9151-9159, 2004.

JAŠO, V.; CVETINOV, M.; RAKIĆ, S.; PETROVIĆ, Z. S. Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, 2014.

JIANG, W.-R.; BAO, R.-Y.; YANG, W.; LIU, Z.-Y.; XIE, B.-H.; YANG, M.-B. Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly (ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride. **Materials & Design**, v. 59, p. 524-531, 2014.

KOWALCZYK, M.; PIORKOWSKA, E.; DUTKIEWICZ, S.; SOWINSKI, P. Toughening of polylactide by blending with a novel random aliphatic–aromatic copolyester. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 59-68, 2014.



LAHOR, A.; NITHITANAKUL, M.; GRADY, B. P. Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with a sodium-neutralized carboxylate ionomer. **European polymer journal**, v. 40, n. 11, p. 2409-2420, 2004.

LASPRILLA, A. J.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices – A review. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 1, p. 321-328, 2012.

LI, K.; PENG, J.; TURNG, L. S.; HUANG, H. X. Dynamic rheological behavior and morphology of polylactide/poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends with various composition ratios. **Advances in Polymer Technology**, v. 30, n. 2, p. 150-157, 2011.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.

LIU, H.; GUO, L.; GUO, X.; ZHANG, J. Effects of reactive blending temperature on impact toughness of poly (lactic acid) ternary blends. **Polymer**, v. 53, n. 2, p. 272-276, 2012.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super toughened poly (lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. **Macromolecules**, v. 43, n. 14, p. 6058-6066, 2010.

LIU, H.; ZHANG, J. Research progress in toughening modification of poly (lactic acid). **Journal of polymer science part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 15, p. 1051-1083, 2011.

MA, P.; CAI, X.; ZHANG, Y.; WANG, S.; DONG, W.; CHEN, M.; LEMSTRA, P. J. In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 145-151, 2014.

MA, P.; HRISTOVA-BOGAERDS, D. G.; GOOSSENS, J. G. P.; SPOELSTRA, A. B.; ZHANG, Y.; LEMSTRA, P. J. Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 1, p. 146-154, 2012.

MARTIN, O.; AVEROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209-6219, 2001.

MENG, B.; DENG, J.; LIU, Q.; WU, Z.; YANG, W. Transparent and ductile poly (lactic acid)/poly (butyl acrylate)(PBA) blends: structure and properties. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 1, p. 127-135, 2012.

MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 1, p. 81-142, 1999.

MOHAPATRA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. Poly (lactic acid) and layered silicate nanocomposites prepared by melt mixing: Thermomechanical and morphological properties. **Polymer Composites**, v. 33, n. 12, p. 2095-2104, 2012.

NOFAR, M.; MAANI, A.; SOJOURI, H.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J. Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow. **Journal of Rheology**, v. 59, n. 2, p. 317-333, 2015.

ODENT, J.; LECLÈRE, P.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P. Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 914-922, 2013.

PASSADOR, F. R.; RUVOLLO FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Caracterização estrutural de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT obtidos por diferentes sequências de mistura. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 357-363, 2012.

PIVSA-ART, W.; PIVSA-ART, S.; FUJII, K.; NOMURA, K.; ISHIMOTO, K.; ASO, Y.; YAMANE, H.; OHARA, H. Compression molding and melt-spinning of the blends of

poly (lactic acid) and poly (butylene succinate-co-adipate). **Journal of Applied Polymer Science**, 2014.

PLUTA, M.; JESZKA, J.; BOITEUX, G. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 7, p. 2819-2835, 2007.

RASAL, R. M.; HIRT, D. E. Micropatterning of covalently attached biotin on poly (lactic acid) film surfaces. **Macromolecular bioscience**, v. 9, n. 10, p. 989-996, 2009.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Progress in polymer science**, v. 35, n. 3, p. 338-356, 2010.

RATHI, S.; CHEN, X.; COUGHLIN, E. B.; HSU, S. L.; GOLUB, C. S.; TZIVANIS, M. J. Toughening semicrystalline poly (lactic acid) by morphology alteration. **Polymer**, v. 52, n. 19, p. 4184-4188, 2011.

SAINT-LOUP, R.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Synthesis of Poly (ethylene terephthalate)-block-Poly (tetramethylene oxide) Copolymer by Direct Polyesterification of Reactive Oligomers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, n. 7, p. 970-982, 2003.

SPERANZA, V.; DE MEO, A.; PANTANI, R. Thermal and Hydrolytic Degradation Kinetics of PLA in the Molten State. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 37-41, 2014.

SU, Z.; LI, Q.; LIU, Y.; HU, G. H.; WU, C. Compatibility and phase structure of binary blends of poly (lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly (ethylene octane). **European Polymer Journal**, v. 45, n. 8, p. 2428-2433, 2009.

SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647-2657, 1995.

TAKASU, A.; OISHI, Y.; IIO, Y.; INAI, Y.; HIRABAYASHI, T. Synthesis of aliphatic polyesters by direct polyesterification of dicarboxylic acids with diols under mild conditions catalyzed by reusable rare-earth triflate. **Macromolecules**, v. 36, n. 6, p. 1772-1774, 2003.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. Springer Reference, 2014.

VELMATHI, S. NAGAHATA, R.; SUGIYAMA, J.; TAKEUCHI, K. A Rapid Eco-Friendly Synthesis of Poly (butylene succinate) by a Direct Polyesterification under Microwave Irradiation. **Macromolecular rapid communications**, v. 26, n. 14, p. 1163-1167, 2005.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; AHMAD, Z.; PASOMSOUK, K.; TODO, M. Characterization of the Mechanical and Thermal Properties and Morphological Behavior of Biodegradable Poly(L-lactide)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Poly(L-lactide)/Poly(butylene succinate-co-L-lactate) Polymeric Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1784-1792, 2009.

WANG, L.; JING, X.; CHENG, H.; HU, X.; YANG, L.; HUANG, Y. Blends of linear and long-chain branched poly (l-lactide) s with high melt strength and fast crystallization rate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 30, p. 10088-10099, 2012.

WONG, A. Y.; LAM, F. Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. **Polymer testing**, v. 21, n. 6, p. 691-696, 2002.

WU, C.-P.; WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y. Influence of asymmetric ratio of polystyrene-block-poly (methyl methacrylate) block copolymer on the crystallization rate of PLA. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 160-169, 2015.

WU, D.; ZHANG, Y.; YUAN, L.; ZHANG, M.; ZHOU, W. Viscoelastic interfacial properties of compatibilized poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide blend. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 7, p. 756-765, 2010.

WU, M.; WU, Z.; WANG, K.; ZHANG, Q.; FU, Q. Simultaneous the thermodynamics favorable compatibility and morphology to achieve excellent comprehensive mechanics in PLA/OBC blend. **Polymer**, v. 55, n. 24, p. 6409-6417, 2014.

XU, L. Q.; HUANG, H. X. Relaxation behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blend and a new method for calculating its interfacial tension. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S2, p. 272-277, 2012.

ZENG, J. B.; LI, K. A.; DU, A. K. Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32546-32565, 2015.

ZHANG, N.; WANG, Q.; REN, J.; WANG, L. Preparation and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. **Journal of materials science**, v. 44, n. 1, p. 250-256, 2009.

ZHANG, N.; ZENG, C.; WANG, L.; REN, J. Preparation and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend with epoxy-functional styrene acrylic copolymer as reactive agent. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 286-292, 2013.

ZHANG, X.; LI, Y.; HAN, L.; HAN, C.; XU, K.; ZHOU, C.; ZHANG, M.; DONG, L. Improvement in toughness and crystallization of poly (L-lactic acid) by melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 12, p. 2498-2508, 2013.

ZHAO, Y. Q.; CHEN, F. Q.; WU, Z. H.; FENG, Y. H.; QU, J. P. Morphology, mechanical, and rheological properties of poly (lactic acid)/ethylene acrylic acid copolymer blends processing via vane extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 8, 2014.

## ANEXO A – Ficha técnica do PLA



### NatureWorks® PLA Polymer 2002D Extrusion/Thermoforming

NatureWorks® PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived primarily from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment. See table at right for properties.

#### Applications

Potential applications for PLA polymer 2002D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Blister pack
- Cold drink cups

#### Processing Information

PLA polymer 2002D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed.

#### Machine Configuration

PLA polymer 2002D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Typical Material & Application Properties <sup>(1)</sup>		
Physical Properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (190°C/2.16K)	4-8	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81)	D256
Shrinkage is similar to PET <sup>(2)</sup>		

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide

#### Process Details

##### Startup and Shutdown

PLA polymer 2002D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

##### Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 4 hours at 158°F (70°C) or to a dew point of -30°F (-34°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and

Processing Temperature Profile <sup>(1)</sup>		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

promptly reseal any unused material.

(1) NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide is available at [www.natureworksllc.com](http://www.natureworksllc.com)



## NatureWorks® PLA Polymer 2002D

### Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. PLA is made primarily of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the PLA polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria are involved in PLA degradation. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Natureworks® PLA meets the requirements of these four standards with limitation of maximum layer thickness of 1650 µm and for coating layers up to 37 µm thick.

### FDA Status

#### U.S. Status-

This is to advise you that on January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-fcn.html>. This grade of NatureWorks® PLA may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced NatureWorks® PLA formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

### European Status

This grade of NatureWorks® PLA complies with Commission Directive 2002/72/EC as amended by 2004/19/EC. No SML's for the above referenced grade exist in Commission Directive 2002/72/EC or as amended by 2004/19/EC. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Directive 2002/72/EC, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm<sup>2</sup> of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with EU-Directive 2002/72/EC the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in EU-Directives 93/8/EEC (amending 82/711/EEC) and 85/572/EEC

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements. This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

### Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.



## NatureWorks® PLA Polymer 2002D

### Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for PLA polymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to PLA polymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

### Hazards and Handling Precautions

PLA polymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient

for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling PLA polymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

### Combustibility

PLA polymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

### Disposal

**DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER.** For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

### Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

### Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

### Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information in the U.S. and Canada,  
call toll-free 1-877-423-7659  
In Europe, call 31-(0)35-699-1344  
In Japan, call 81-33-285-0824



NatureWorks and the NatureWorks logo are trademarks of NatureWorks LLC  
Copyright © 2005 NatureWorks LLC

NWPKG0310205V2



## ANEXO B – Ficha técnica do PEgAA



Technical Information  
www.chemtura.com  
Effective: 06.23.2008

### Polybond® 1009 Polymer Modifier

Polybond 1009 is a chemically modified polyolefin.

#### Applications

- Chemical coupling agent for glass and mica reinforced polyethylene.
- Provides good adhesion to a variety of substances including aluminum, stainless steel, and tin plated steel.

#### Typical Physical Properties

Composition	Acrylic acid modified high-density polyethylene
Appearance	Pellets
Melt Flow Rate (190.2.16)	5 – 6 g/10 min. (ASTM D-1238)
Density @ 23°C	0.95 g/cc (ASTM D-792)
Acrylic Acid Level	6 weight %
Melting Point	127°C (DSC)

#### Suggested Processing Temperatures

Feed Zone	160°C	182°C
Middle Zone	170°C	188°C
Front Zone	177°C	193°C
Die/Nozzle	177°C	200°C
Melt Temp	177 – 190°C	193 – 205°C*

\* Melt temperature **MUST** be kept **BELOW 230°C** to prevent polymer degradation and uncontrolled foaming resulting in loss of properties.

#### Storage and Handling Precautions

Keep Polybond 1009 dry prior to processing since it is hygroscopic in nature. Tie liners of open gaylords when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, Polybond 1009 can be dried in a hopper dryer or oven for a few hours at 105°C to remove moisture.

A slight pungent odor is normal during processing of Polybond 1009. Purge equipment with polyethylene before and after running Polybond 1009.

For additional handling information, please see the Material Safety Data Sheet.

The information contained herein relates to a specific Chemtura product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Chemtura standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Chemtura. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Chemtura and the Chemtura logo are trademarks of Chemtura Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2007 Chemtura Corporation. All rights reserved.