

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

**INFLUÊNCIA DA POLI (ϵ -CAPROLACTONA) E DE COPOLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS NO DESEMPENHO DE BLENDS COM MATRIZ DE
POLI (ÁCIDO-LÁTICO)**

Taciana Regina de Gouveia Silva

Campina Grande
Setembro/2014

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

INFLUÊNCIA DA POLI (ϵ -CAPROLACTONA) E DE COPOLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS NO DESEMPENHO DE BLENDAS COM MATRIZ DE
POLI (ÁCIDO-LÁTICO)

Taciana Regina de Gouveia Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Prof^a. Dra. Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Setembro/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586i Silva, Taciana Regina de Gouveia.
Influência da poli (ϵ - caprolactona) e de copolímeros funcionalizados no desempenho de blendas com matriz de poli (ácido-lático) / Taciana Regina de Gouveia Silva. – Campina Grande, 2014.
109 f. : il. color

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo, Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo".
Referências.

1. Poli (ácido-lático). 2. Poli (ϵ - caprolactona).
3. Bipolímeros. 4. Blendas. I. Melo, Tomás Jeferson Alves de.
II. Araújo, Edcleide Maria. III. Título.

CDU 678.7(043)

DEDICATÓRIA

A todas as pessoas que acreditam em mim e que me amam acima de tudo. E com muito amor dedico a minha mãe, Ana Célia, que é fonte de inspiração e de orgulho para mim.

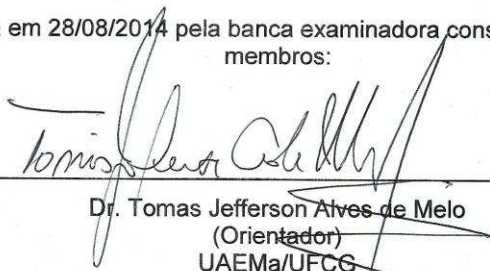
VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2008).
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010).
- Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho pela Faculdade Integrada de Patos (2014).

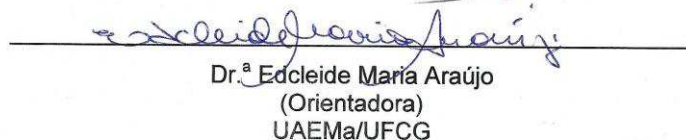
**INFLUÊNCIA DA POLI(E-CAPROLACTONA) E DE COPOLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS NO DESEMPENHO DE BLENDS DE MATRIZ DE
POLI(ÁCIDO-LÁCTICO)**

TACIANA REGINA DE GOUVEIA SILVA

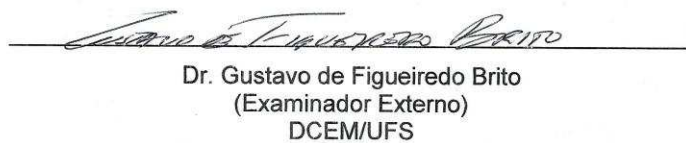
Tese Aprovada em 28/08/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



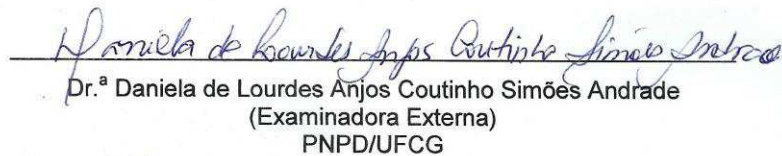
Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo
(Orientador)
UAEMa/UFCC



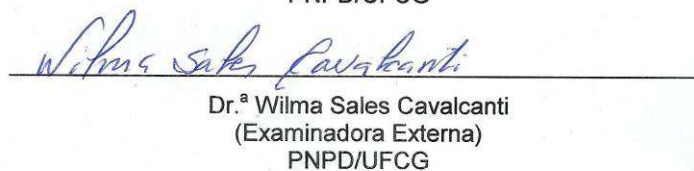
Dr.ª Edcleide Maria Araújo
(Orientadora)
UAEMa/UFCC



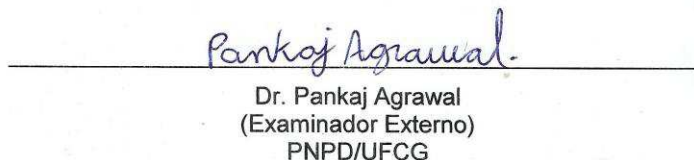
Dr. Gustavo de Figueiredo Brito
(Examinador Externo)
DCEM/UFS



Dr.ª Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade
(Examinadora Externa)
PNPD/UFCC



Dr.ª Wilma Sales Cavalcanti
(Examinadora Externa)
PNPD/UFCC



Dr. Pankaj Agrawal
(Examinador Externo)
PNPD/UFCC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida, a tranquilidade e a inteligência necessária para a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais, Lucas e Ana Célia, por todo o ensinamento e amor que me foi dado ao longo de todos esses anos e se hoje sou a mulher que sou, devo, muito a eles.

Aos meus irmãos, Hélvio e Gustavo, pela amizade e carinho.

Aos familiares pelos momentos de união e apoio.

Ao meu namorado, Diego, pelo companheirismo, compreensão, paciência, amor e confiança.

Ao Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo pelos ensinamentos transmitidos, paciência, prestatividade, acessibilidade, ao longo desse trabalho.

A Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo pela colaboração e paciência para a realização desse trabalho.

Aos professores da UAEMA/UFCG pela formação acadêmica.

Ao professor Dr. Gustavo de Figueiredo Brito, por ter aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Aos Pesquisadores Dr^a Daniela de Lourdes Anjos Coutinho S. Andrade, Dr. Pankaj Agrawal e Dr^a Wilma Sales Cavalcanti por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa do Prof. Tomás em especial a Aylanna, Emanuel, Gustavo e Pankaj, que foram de fundamental importância

para o desenvolvimento desse trabalho, e a todos os demais que contribuíram de alguma forma para a realização do mesmo.

Aos amigos: Ana Flávia (Flavinha), Bartira, Dayanne, Danielle Nascimento, Daniela Cibelle, Joseanne, Keila, Munique, Patrícia Costa, Polyana Tarciana, Rafaela, Ruth, Susane e a tantos outros pelo companheirismo, pela união nos momentos de alegria e tristeza e acima de tudo pela amizade cultivada, ao longo desses anos.

*

Aos funcionários da UAEMA/UFCG pela cooperação na realização deste trabalho.

À coordenação do PPG-CEMat, em especial à secretária Márcia, que sempre nos recebe com atenção e gentileza.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

INFLUÊNCIA DA POLI (ϵ -CAPROLACTONA) E DE COPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS NO DESEMPENHO DE BLENDS COM MATRIZ DE POLI (ÁCIDO-LÁTICO)

RESUMO

Os polímeros derivados do petróleo têm provocado impactos ambientais devido ao descarte inadequado. Uma alternativa para esse problema é a utilização de polímeros biodegradáveis ou a produção de blends a partir destes polímeros. Neste trabalho, foram preparadas blends de poli (ácido lático) - PLA, poli (ϵ -caprolactona) - PCL, com três copolímeros diferentes: EMA, E-GMA e o EMA-GMA que são copolímeros de etileno-acrilato de metila, etileno-metacrilato de glicidila e o terpolímero etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila, respectivamente. As composições utilizadas para as blends foram as seguintes: PLA/PCL (90/10), PLA/PCL (80/20), PLA/Copolímeros (90/10) e PLA/PCL/Copolímeros (80/10/10). Estas foram preparadas por fusão em uma extrusora de rosca dupla corrotativa e, em seguida, moldadas por injeção sob a forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT. Todas as composições foram caracterizadas por: ensaios mecânicos de tração e impacto, temperatura de distorção térmica - HDT, calorimetria exploratória diferencial - DSC, difração de raios X - DRX, análise térmica dinâmica-mecânica - DMTA, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR, microscopia eletrônica de varredura - MEV, reometria de torque, ensaio reológico e reometria capilar. As propriedades mecânicas apresentaram redução nos valores do módulo e da resistência à tração e um aumento no alongamento e na resistência ao impacto para todas as composições quando comparadas com o PLA puro, com destaque para as composições que continham o copolímero EMA-GMA. A HDT não apresentou mudanças significativas para as diferentes composições em comparação com o PLA puro. O comportamento térmico e termomecânico foi avaliado por DSC e por DMTA e foi possível observar a transição térmica das blends. Por DRX foi possível observar as fases cristalinas das blends de PLA. A morfologia da superfície de fratura observada por MEV ilustrou que ocorreram mudanças significativas em função da composição. Os resultados de reometria de torque não apresentaram

mudanças significativas no comportamento do PLA, enquanto que os resultados obtidos no ensaio reológico ilustraram aumento no módulo de armazenamento em todas as composições. A partir do ensaio de reometria capilar foi visto que houve redução da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento sob altas taxas de cisalhamento para todas as composições.

Palavras-chave: poli (ácido láctico), poli (ϵ -caprolactona), biopolímeros, blendas.

INFLUENCE OF POLY (ϵ -CAPROLACTONE) AND FUNCTIONALIZED COPOLYMERS ON THE PERFORMANCE OF BLENDS WITH POLY (LACTIC ACID)

ABSTRACT

The polymers derived from petroleum have caused environmental impacts due to improper disposal. An alternative to this problem is the use of biodegradable polymers or blends production from these polymers. In this work, blends of poly (lactic acid) - PLA, poly (ϵ -caprolactone) - PCL, were prepared with three different copolymers: EMA, E-GMA and EMA-GMA are copolymers the ethylene-methyl acrylate, ethylene-glycidyl methacrylate and terpolymer ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate respectively. The compositions used in the blends were as follows: PLA/PCL (90/10) PLA/PCL (80/20) PLA/Copolymer (90/10) and PLA/PCL/Copolymer (80/10/10). These were prepared by melting in an extruder twin screw co-rotating and then injection molded in the form of specimens tensile, impact and HDT. All compositions were characterized by: mechanical tensile and impact, heat distortion temperature - HDT, differential scanning calorimetry - DSC, X-ray diffraction - XRD, dynamic mechanical thermal analysis - DMTA, spectroscopy in the infrared region by transform Fourier - FTIR, scanning electron microscopy - SEM, torque rheometer, rheological testing and capillary rheometer. The mechanical properties showed reduced values of modulus and tensile strength and an increase in elongation and impact resistance for all compositions when compared with pure PLA, especially for compositions containing copolymer EMA-GMA. The HDT showed no significant changes for the different compositions compared with pure PLA. The thermal and thermomechanical behavior was evaluated by DSC and DMTA and it was possible to observe the thermal transition of the blends. XRD was possible to observe the crystalline phases of the blends of PLA. The morphology of the fracture surface was observed by SEM illustrated that significant changes as a function of composition. The torque rheometer results showed no significant change in the behavior of PLA, while the rheological test results illustrate the increase in storage modulus in all compositions. From the test capillary rheometer was

seen that there was a reduction in the apparent viscosity and shear stress at high shear rates for all compositions.

Keywords: poly(lactic acid), poly (ϵ -caprolactone), biopolymer, blends.

PUBLICAÇÕES

TRABALHO EM PERIÓDICOS

SILVA, T. R. G.; CUNHA, B. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Mechanical and Morphological Behavior of Blends Obtained from Biopolymers (PLA/PCL). In: **Materials Science Forum**, V. 775-776, p. 24-28, 2014.

TRABALHOS COMPLETOS EM CONGRESSOS

SILVA, T. R. G.; ARIMATÉIA, R. R.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Estudo Reológico de Blendas de PLA com Copolímeros Funcionalizados. In: **58° Congresso Brasileiro de Cerâmica – 58°CBC**, Bento Gonçalves-RS, 2014.

SILVA, T. R. G.; ARIMATÉIA, R. R.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Efeito de Terpolímero Funcionalizado nas Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PLA/PCL. In: **21° Congresso Brasileiro de Engenharia Ciência dos Materiais – 21° CBECIMAT**, Cuiabá-MT, 2014. (ACEITO)

SILVA, T. R. G.; CUNHA, B. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Estudo de Blendas de PLA com Copolímeros a Base de Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila. In: **12° Congresso Brasileiro de Polímeros – 12°CBPOL**, Florianópolis-SC, 2013.

SILVA, T. R. G.; CUNHA, B. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Comportamento Mecânico e Morfológico de Blendas Obtidas com os Biopolímeros (PLA/PCL). In: **20° Congresso Brasileiro de Engenharia Ciência dos Materiais – 20° CBECIMAT**, Joinville-SC, 2012.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1. Polímeros biodegradáveis.....	5
3.2. Poli (ácido lático) – PLA	7
3.3. Poli (ϵ -caprolactona).....	11
3.4. Blendas Poliméricas.....	12
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	16
5. METODOLOGIA	21
5.1. Materiais.....	21
5.2. Métodos	23
5.2.1. Preparação das Misturas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros em Extrusora de Rosca Dupla	23
5.2.2. Moldagem das Amostras.....	25
5.3. Caracterização dos Materiais	26
5.3.1. Ensaio Mecânico de Tração	26
5.3.2. Ensaio Mecânico de Impacto	26
5.3.3. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)	26
5.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	26
5.3.5. Difração de Raios X (DRX)	27
5.3.6. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	27
5.3.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	27

5.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
5.3.9. Reometria de Torque	28
5.3.10. Ensaio Reológico por Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear	28
5.3.11. Reometria Capilar	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6.1. Ensaio Mecânico de Tração	30
6.2. Ensaio Mecânico de Impacto	37
6.3. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)	40
6.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
6.5. Difração de Raios X (DRX)	48
6.6. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	50
6.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	55
6.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	58
6.9. Reometria de Torque	68
6.10. Ensaio Reológico por Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear	70
6.11. Reometria Capilar	76
7. CONCLUSÕES	83
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
9. REFERÊNCIAS.....	86
10. ANEXOS	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composições das Blendas	24
Tabela 2: Propriedades Mecânicas do PLA Puro e de suas blendas PLA/PCL com 10 e 20% em PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros.....	43
Tabela 3: Propriedades Térmicas obtidas por DSC para o PLA Puro e suas blendas.....	47
Tabela 4: Valores de K, n e R ² para o PLA e suas blendas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros.	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos polímeros biodegradáveis.	6
Figura 2: Estrutura química do Poli (ácido láctico).	7
Figura 3: Reações do grupo epóxi do GMA com os grupos terminais (a) hidroxilas e (b) carboxilas.....	8
Figura 4: Rota petroquímica de ácido láctico.	9
Figura 5: Ciclo de produção de PLA via fermentação.	9
Figura 6a: Isômeros ópticos do PLA D- dextrogiro e L- levógiro.	10
Figura 7: Reação química por abertura de anel para a produção da PCL.	12
Figura 8: Estrutura química do Poli (ácido láctico).	21
Figura 9: Estrutura química da Poli (ϵ -caprolactona).	21
Figura 10: Estrutura química do copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA).	22
Figura 11: Estrutura química do copolímero de etileno – metacrilato de glicidila (E-GMA).	22
Figura 12: Estrutura química do terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMA-GMA).	23
Figura 13: Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla-rosca.	25
Figura 14: Fluxograma de preparação e caracterização das blendas.	25
Figura 15: Módulo de elasticidade do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	32
Figura 16: Resistência à tração do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	34
Figura 17: Alongamento Final do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	37
Figura 18: Resistência ao Impacto do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	40
Figura 19: Temperatura de distorção térmica (HDT) do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	42

Figura 20: Curvas de DSC do PLA puro e das blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	46
Figura 21: Difrátogramas de raios X do PLA puro e suas blendas (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	50
Figura 22: Módulo de Armazenamento (E') do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	53
Figura 23: Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	55
Figura 24: Espectros de FTIR do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	58
Figura 25: Fotomicrografias obtidas por MEV das blendas binárias PLA/PCL (90/10) com aumento de (a) 1000 e (b) 3000X, respectivamente.	60
Figura 26: Fotomicrografias obtidas por MEV das blendas binárias PLA/PCL (80/20) com aumento de (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	61
Figura 27: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda binária PLA/EMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	62
Figura 28: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda binária PLA/E-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	63
Figura 29: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda binária PLA/EMA-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	64
Figura 30: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda ternária PLA/PCL/EMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	65
Figura 31: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda ternária PLA/PCL/E-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	66
Figura 32: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda ternária PLA/PCL/EMA-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.	67
Figura 33: Curvas de torque em função do tempo para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.	70

Figura 34: Curvas do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.....	72
Figura 35: Curvas do módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c)PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.....	74
Figura 36: Curvas Viscosidade complexa $ \eta^* $ em função da frequência angular para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.....	76
Figura 37: Curvas de Fluxo para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados .	79
Figura 38: Curvas Viscosidade Aparente em função de altas taxas de cisalhamento para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados .	82

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASTM	American Society for Testing and Materials
DMTA	Análise Térmica Dinâmico Mecânica
DRX	Difração de Raios X.
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EBA-GMA	Etileno/acrilato de n-butila/metacrilato de glicidila
E-GMA	Etileno – metacrilato de glicidila
EMA	Etileno - acrilato de metila
EMA-GMA	Etileno - acrilato de metila - metacrilato de glicidila
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier
HDT	Temperatura de Distorção Térmica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBSA	Poli (butileno succinato-co-adipato)
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PEA	Poliesteramida
PEG	Poli (etileno glicol)
PHA	Polihidroxialcanoatos
PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	L-Poli (ácido láctico)
(P(6-HH))	Poli (6-hidroxihexanoato)
PNPD	Programa Nacional de Pós-Doutorado
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	rotações por minuto
T _{cc}	Temperatura de Cristalização a Frio
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
T _m	Temperatura de Fusão Cristalina
TPS	Amido Termoplástico

1. INTRODUÇÃO

Até o presente os materiais poliméricos derivados do petróleo ainda são dominantes no mercado mundial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas e grande versatilidade em aplicações de diversos produtos em vários segmentos de mercado. Porém o petróleo, além de ser uma fonte de energia cara e não renovável, gera um enorme passivo ambiental, representado por seus derivados, uma vez que diariamente são descartadas inadequadamente milhares de toneladas de plásticos e afins no meio ambiente (CALABRIA, 2010).

Diversas formas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Além da reciclagem, uma importante alternativa é o uso de polímeros biodegradáveis, que podem ser degradados pela ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos ou algas (ROSA et al., 2001).

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxicarbônicos. Os poliésteres biodegradáveis ainda apresentam um custo elevado, mas já despertam grande interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis. Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos, destacam-se o poli (hidroxibutirato) - PHB, a poli (ϵ -caprolactona) - PCL e o poli (ácido lático) – PLA (FALCONE et al., 2007). O poli (ácido lático) - PLA, é um polímero de grande interesse tecnológico devido às suas aplicações no campo ambiental, como plástico biodegradável e na área biomédica como material biocompatível (FALCONE, 2004). Entretanto, a fragilidade do PLA pode limitar a sua aplicação. Uma rota viável e que tem despertado o interesse da indústria e acadêmica é a mistura deste com outros polímeros produzindo blendas poliméricas. O interesse pelo desenvolvimento de novos polímeros, geralmente, tem como principal objetivo a obtenção de um material com propriedades diferenciadas para satisfazer as condições específicas de sua aplicação. Entretanto, este é um processo demorado e de alto custo o que, muitas vezes, o torna economicamente inviável. Neste contexto, as blendas poliméricas têm se mostrado uma alternativa bastante atraente, uma vez que suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas pela composição da blenda (GRANDE, 2010).

Dentre os vários polímeros, a poli (ϵ -caprolactona) - PCL é promissora, pois, apresenta várias características que podem ser utilizadas para a modificação do PLA. A PCL é um polímero semicristalino, tenaz e flexível, possui baixa temperatura de transição vítrea e funde-se a cerca de 60 °C (ROA et al., 2010), pode agir como plastificante polimérico, diminuindo o módulo e melhorando a processabilidade da blenda (VOGELSANGER, 2003).

Na literatura encontram-se alguns trabalhos de blendas de PLA com diversos polímeros e copolímeros, sendo que poucos trabalhos utilizaram os copolímeros propostos nessa pesquisa. Alguns exemplos de trabalhos reportados na literatura podem ser vistos a seguir.

Jaffar et al. (2014) estudaram blendas de PLA/PCL/EPO e puderam observar que tanto o módulo como a resistência à tração tiveram seus valores reduzidos e o alongamento à ruptura foi superior quando comparados a blenda sem adição do EPO. Por FTIR foi possível observar as possíveis reações existentes entre o PLA e o EPO. Shin et al. (2013) desenvolveram blendas de PLA/PCL utilizando como compatibilizante o E-GMA e os mesmos observaram que houve mudanças consideráveis nas propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas. Hassouna et al. (2012) estudaram o efeito da enxertia de no máximo 20% de moléculas de citrato na plastificação do PLA. Foi possível observar por FTIR que houve a reação de enxertia entre as moléculas da hidroxila e o citrato. Observou-se ainda que houve aumento nos valores da Tg e na temperatura de cristalização a frio do PLA. Shi et al. (2011) desenvolveram blendas de PLA/TPS/GPOE e verificaram que os valores de alongamento à ruptura e resistência ao impacto foram superiores quando adicionados o GPOE. Vilay et al. (2010) desenvolveram blendas de PLA/PCL compatibilizadas com um copolímero tribloco. Eles observaram que as propriedades mecânicas foram melhoradas quanto à tenacidade bem como a compatibilidade entre os polímeros, avaliadas por DSC e MEV. Zhang et al. (2009) estudaram blendas de PLA/PBAT compatibilizadas com o E-GMA. Observaram que as propriedades mecânicas tiveram aumento em sua resistência ao impacto e na resistência a tração, a morfologia foi modificada com a presença do copolímero. As propriedades reológicas apresentaram aumento nos módulos de armazenamento e de perda, e a viscosidade também

foi aumentada em todas as frequências utilizadas, comparada com a blenda sem o E-GMA.

Diante disso, a importância do desenvolvimento dessa pesquisa é no sentido de que na literatura poucos trabalhos foram publicados com relação à tenacificação ou mesmo da melhoria de algumas propriedades do PLA utilizando os copolímeros propostos nesta pesquisa.

Portanto, neste trabalho, foi avaliada a influência da poli (ϵ -caprolactona) e de copolímeros funcionalizados no desempenho de blendas com matriz de poli (ácido láctico). Também foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, reológicas e a morfologia desenvolvida.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal é avaliar a influência da poli (ϵ -caprolactona) e de copolímeros funcionalizados no desempenho de blendas com matriz de poli (ácido-lático).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência de diferentes concentrações da poli (ϵ -caprolactona) PCL no desempenho das blendas de PLA/PCL;
- Avaliar a influência de três tipos de copolímeros funcionalizados: copolímero de etileno-acrilato de metila – EMA; copolímero de etileno – metacrilato de glicidila - E-GMA e terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila - EMA-GMA no desempenho das blendas de PLA/copolímero e nas blendas PLA/PCL;
- Avaliar a influência da PCL e dos copolímeros (EMA, E-GMA e EMA-GMA) na mistura com PLA por meio das propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, reológicas e morfológicas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos. Estes polímeros podem ser classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas, entre outros. Estes materiais se degradam gerando dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (CALABRIA, 2010).

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos (BORSCHIVER et al., 2008).

Avérous (2004) classifica os polímeros biodegradáveis em quatro diferentes categorias, nas quais somente os três primeiros são obtidos de fontes renováveis:

(i) Polímeros agrícolas extraídos da biomassa, como o amido, a celulose, as proteínas, quitina, etc.;

(ii) Polímeros obtidos da produção microbiana, como os polihidroxicanoatos (PHA);

(iii) Polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, a exemplo do Poli (ácido lático) (PLA);

(iv) Polímeros usando monômeros obtidos de fontes fósseis, tais como: Poli (ϵ -caprolactona) (PCL), Poliesteramida (PEA), Poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA), poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). A Figura 1 apresenta estas classificações:

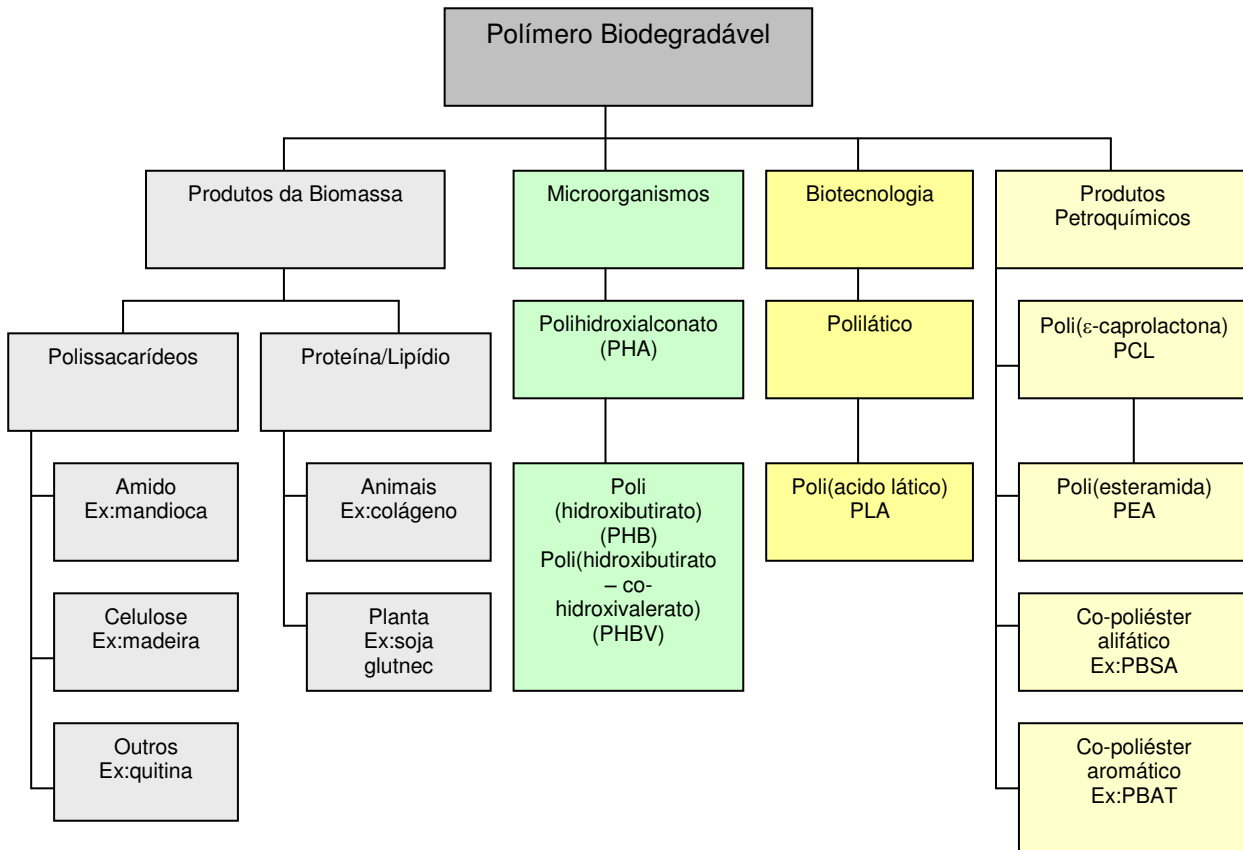


Figura 1: Classificação dos polímeros biodegradáveis.

Fonte: Adaptado Avérous (2004).

A matéria-prima principal para a manufatura dos polímeros biodegradáveis é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata ou trigo; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa; ou proteínas, etc. Os benefícios da aplicação de polímeros de ocorrência natural como novos materiais incluem biodegradabilidade e uso de recursos renováveis, além da possibilidade do controle genético da produção visando à manipulação e modificação da estrutura e funcionalidade dos mesmos.

3.2. Poli (ácido láctico) – PLA

O poli (ácido láctico) - PLA é um poliéster alifático semicristalino, com temperatura de transição vítrea (Tg) próxima a 55°C e temperatura de fusão (Tm) a 160°C. A produção deste material pode ser realizada pela polimerização do ácido láctico, que em geral é obtido pela fermentação de açúcares (GRANDE, 2010).

O PLA possui em sua estrutura química grupos terminais carboxilas e hidroxilas, de acordo com a Figura 2. É reportado na literatura que esses grupos reagem com o anel epóxi presentes no metacrilato de glicidila (GMA) e que fazem parte das estruturas dos copolímeros utilizados nesta tese, E-GMA e EMA-GMA (ver Figuras 11 e 12, respectivamente), sendo que a reação com os grupos carboxila é mais reativa do que com os grupos hidroxila (BRITO, 2012). As Figuras 3(a) e 3(b) ilustram as possíveis reações entre o anel epóxi do metacrilato de glicidila com os grupos terminais carboxilas e hidroxilas do PLA e a estrutura do PLA, respectivamente.

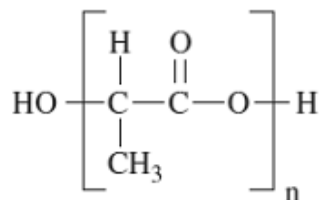
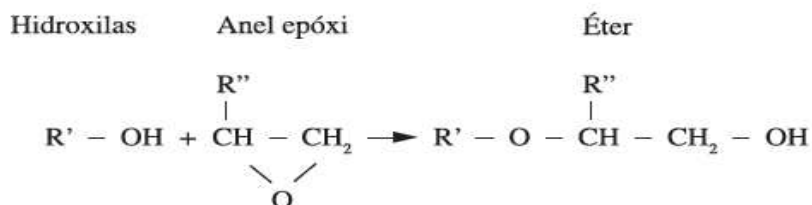


Figura 2: Estrutura química do Poli (ácido láctico).

Fonte: Rudnik (2008).



3(a)

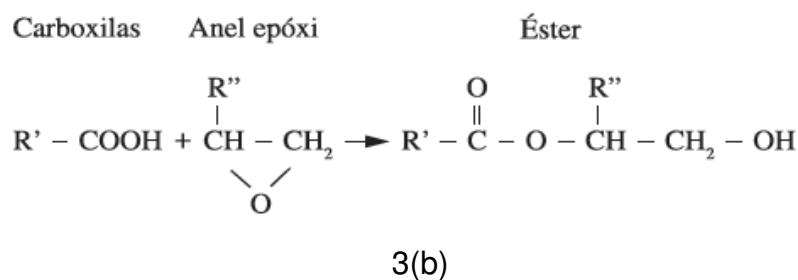


Figura 3: Reações do grupo epóxi do GMA com os grupos terminais (a) hidroxilas e (b) carboxilas

Fonte: Brito et al. (2012).

Este material apresenta propriedades físicas adequadas para a utilização em artigos moldados, fibras e filmes. Sua bioabsorção e biocompatibilidade despertam grande interesse em pesquisas para aplicações médicas como suturas, liberação controlada de drogas e fixação de fraturas (AVÉROUS, 2004). Contudo, apesar do PLA apresentar boa processabilidade, elevada resistência e excelente transparência, também apresenta elevada rigidez e fragilidade o que o impede de ser usado em algumas aplicações. Consequentemente, estudos têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas deste material, como o uso de plastificantes ou a mistura com outros polímeros e/ou copolímeros formando-se as blends poliméricas (RASAL et al., 2010).

O ácido láctico pode ser produzido comercialmente pela fermentação de microorganismos, ou por meio do ciclo petroquímico convencional. O ácido láctico produzido pelo ciclo petroquímico é a mistura racêmica opticamente inativa dos antionômeros de L (levógiro) e D (dextrógiro). O esquema de produção petroquímica do monômero, ilustrado na Figura 4, era predominante até aproximadamente a década de 90. Hoje, existem desenvolvido formas de fermentação mais viáveis (DORGAN et al., 2000). Sendo a mais empregada a fermentação conforme ilustrado na Figura 5, em que o amido de milho é convertido no ácido láctico pela fermentação bacteriana usando uma cepa do lactobacilo (DORGAN et al., 2000).

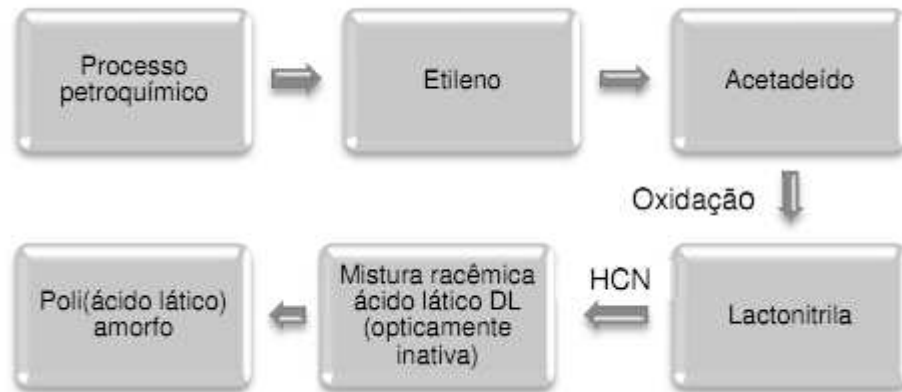


Figura 4: Rota petroquímica de ácido láctico.

Fonte: Adaptação de Gupta et al. (2007).

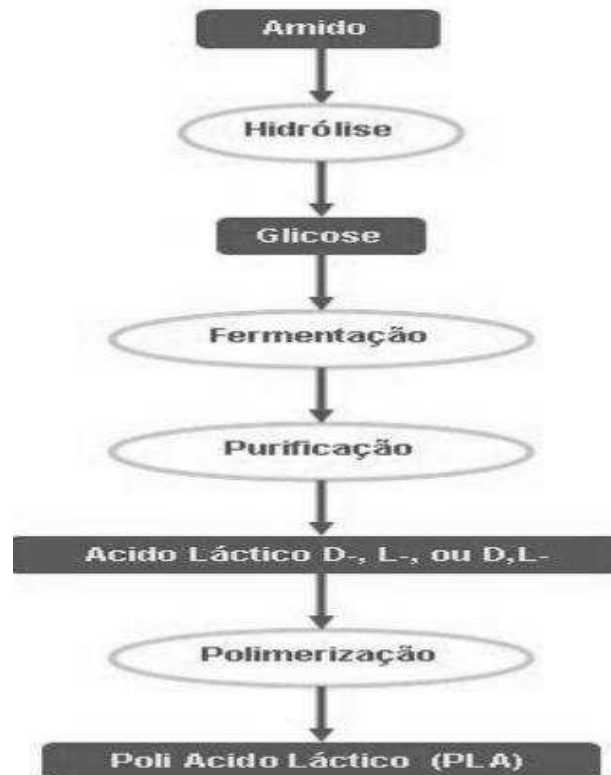


Figura 5: Ciclo de produção de PLA via fermentação.

Fonte: NATURPLAS (2012).

O ácido láctico é uma molécula quiral existente como dois estereoisômeros, L- e D- ácido láctico, o qual pode ser biologicamente ou quimicamente sintetizado. O ácido láctico sintetizado biologicamente produz quase exclusivamente o L-ácido láctico, ver Figura 6a, levando a produção do L-

poliácido láctico (PLLA), com baixo peso molecular. Por outro lado, o processo químico leva a várias taxas de L- e D- ácido láctico. Na verdade, a reação química leva a formação de um diéster cíclico, o lactide, mostrado na Figura 6b, como um passo intermediário a produção do PLA. Uma polimerização por abertura de anel do lactide leva a formação dos dois enantiômeros L- e D- ácido láctico. Este tipo de polimerização tem a vantagem de produzir polímeros com maiores pesos moleculares e permitir o controle das propriedades finais do PLA pelo ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido láctico (BORDES et al., 2009).

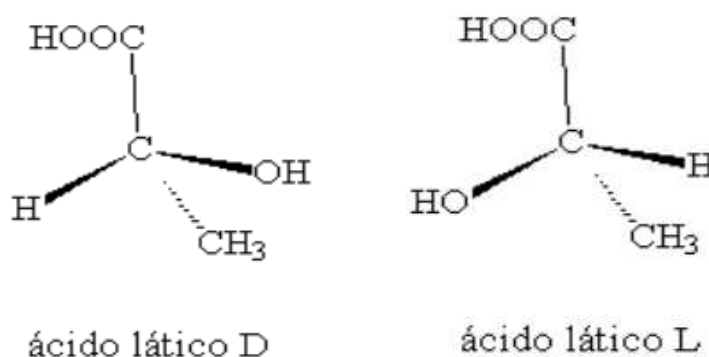


Figura 6a: Isômeros ópticos do PLA D- dextrogiro e L- levógiro.

Fonte: Lunt (1998).

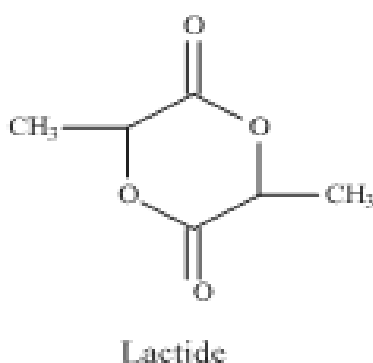


Figura 6b : Reação química por abertura de anel para a produção do PLA.

Fonte: Motta & Duek (2006).

Os tipos de PLA comercialmente disponíveis são: PLLA e o PDL-LA os quais são produzidos a partir do L-lactídio e D,L-lactídio respectivamente (MARTIN & AVÉROUS, 2001).

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com a de vários polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade e rigidez, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem, (ZHANG & SUN, 2005). O PLA é também de diversas formas similar ao poli (tereftalato de etileno) - PET (HUNEAULT & LI, 2007). Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a dos outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutileno succinato - PBS, polihidroxibutirato - PHB e poli (ϵ -caprolactona) - PCL.

Com relação à degradação, sob condições de alta temperatura e elevada umidade, o PLA irá se degradar rapidamente e desintegrar dentro de semanas ou meses. O principal mecanismo de degradação é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de umidade e temperatura. Tamanho dos espécimes, cristalinidade e misturas (blendas, compósitos) também afetam a taxa de degradação. Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas (quando acontece na presença do ar) como em condições anaeróbicas (sem a presença do ar) de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos (AVÉROUS et al., 2008).

3.3. Poli (ϵ -caprolactona)

A poli (ϵ -caprolactona) - PCL também chamada de poli (6-hidroxihexanoato) (P(6-HH)), é um poliéster sintético de cadeia linear (SANTOS, 2011), que apresenta uma baixa temperatura de fusão de 60 °C, temperatura de transição vítrea de - 60 °C e cristalinidade em torno de 50 % (MURPHY, 2012).

A PCL é geralmente preparada pela abertura do anel e polimerização do ϵ -caprolactona (ROSA et al., 2001), como pode ser visto na Figura 7. Devido à sua biocompatibilidade tem capacidade de formar blendas e copolímeros

compatíveis com uma vasta gama de outros polímeros e, tem sido utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade dos materiais, expandindo as suas aplicações. A PCL tem sido estudada como substrato para biodegradação e como matriz em sistemas de liberação de drogas. A PCL é importante pela sua grande aplicação industrial e forma sistemas miscíveis com diversos polímeros sintéticos, inclusive com o PVC (CAMPOS, 2010). Além disso, o seu caráter biodegradável torna atraente para uso em embalagens biodegradáveis (NANNI et al., 2011).

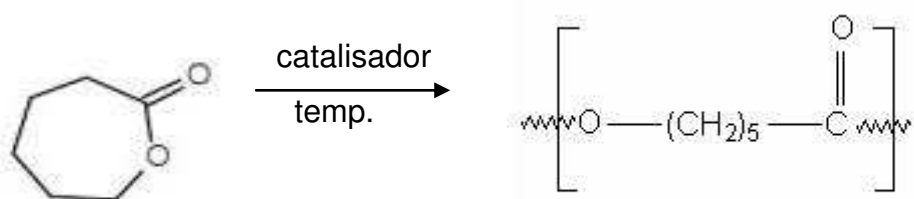


Figura 7: Reação química por abertura de anel para a produção da PCL.

Fonte: Tavares (2011)

A poli (ϵ -caprolactona) – PCL tem alta permeabilidade à água, devido a cadeia longa, ao oxigênio e ao CO_2 e as suas propriedades mecânicas são comparáveis às do polietileno de baixa densidade. É um polímero com baixa viscosidade e de fácil processamento. A PCL pode ser encontrada em algumas aplicações tais como: sacos biodegradáveis; adesivos; indústria do calçado; suturas; sistemas de liberação controlada de medicamentos e talas ortopédicas (NATURPLAS, 2012).

A degradação da PCL é muito lenta, podendo chegar aos 3 anos, devido à sua cristalinidade e hidrofobicidade, e por isso é indicada para implantes de longa duração (TAVARES, 2011).

3.4. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são materiais obtidos da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros (UTRACKI, 2002). O desenvolvimento de blendas poliméricas foi impulsionado por motivações de ordem econômica e

técnica. Do ponto de vista econômico, a sua fabricação é um processo muito menos dispendioso do que a produção de novos polímeros (SADI, 2010). Do ponto de vista técnico, a preparação de blendas pode melhorar propriedades como: resistência ao impacto, resistência à degradação, resistência a solventes, processabilidade, tenacidade, dentre outras (UTRACKI, 2002).

Existem três métodos principais de obtenção de blendas poliméricas:

- ✓ Por solução, onde a mistura dos componentes ocorre através de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de evaporação do solvente;
- ✓ Por reticulado polimérico interpenetrante (IPN), obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam dois reticulados, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles;
- ✓ Por mistura mecânica, onde os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento (MARINI, 2008).

Os misturadores contínuos são os mais utilizados industrialmente por possibilitar maior produtividade, sendo as extrusoras os equipamentos mais comuns (ARAÚJO, 2002).

Quanto ao estado de mistura entre os polímeros envolvidos, as blendas poliméricas podem ser classificadas como: totalmente miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis (UTRACKI, 1989).

Blendas miscíveis só são obtidas quando interações específicas estão presentes, tais como: pontes de hidrogênio, pares do tipo doador-aceptor com elétrons e interações iônicas. A intensidade da interação entre pares poliméricos pode ser estimada através dos parâmetros de Flory-Huggins, para os pares em questão. Quanto maior o parâmetro, menor é a miscibilidade. A mistura de dois polímeros imiscíveis leva com frequência a um material com propriedades mecânicas fracas (SIQUEIRA et al., 1993).

Segundo Utracki (1989) o caráter de miscibilidade de uma blenda definirá o comportamento de fluxo, orientação, morfologia e o desempenho do

produto entre outros fatores. Em muitos casos, as condições de equilíbrio termodinâmico da mistura polimérica são difíceis de serem alcançados ou, se atingidas, não se mantêm após seu processamento. Segundo a termodinâmica clássica o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações para sistemas poliméricos:

- Se ΔG_m for maior que zero ($\Delta G_m > 0$), o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes.
- Se ΔG_m for igual a zero ($\Delta G_m = 0$), o sistema estará em equilíbrio dinâmico.
- Se ΔG_m for menor que zero ($\Delta G_m < 0$) o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Entretanto, o fato da variação de energia livre de mistura ser negativa não é uma condição suficiente para que o sistema seja miscível, desde que a necessidade de existir a estabilidade de fases, que é garantida pela derivada segunda da variação de energia livre de misturas seja maior que zero. Assim sendo, o critério adicional para existir estabilidade da miscibilidade de fases é dado por:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da blenda, T é a temperatura constante e P é a pressão constante na expressão.

A miscibilidade é um parâmetro muito importante no estudo de blendas poliméricas e depende de três fatores: da compatibilidade, da proporção relativa em que os componentes estão na mistura e das condições de processo (temperatura, pressão, solvente, etc.) em que foram preparadas. O termo miscibilidade se refere à dispersão estável em escala molecular com a formação de uma fase homogênea ou metaestável, sendo um termo comercial comumente empregado em misturas poliméricas (VALLIM et al., 2005).

As transições térmicas T_g (temperatura de transição vítrea) e T_m (temperatura de fusão cristalina) são critérios interessantes para avaliação de miscibilidade. Isto porque uma blenda polimérica imiscível apresentará duas T_g 's idênticas correspondentes as T_g 's dos componentes individuais. Um sistema parcialmente miscível também apresentará duas T_g 's, mas, os valores estarão compreendidos entre as T_g 's dos constituintes puros. Esta técnica é válida desde que as transições vítreas dos polímeros constituintes da blenda não sejam muito próximas (PELICANO, 2009).

Segundo Utracki (1989), quando uma blenda formada por polímeros cristalinos e amorfos exibe miscibilidade no estado fundido, a T_m do constituinte cristalino será inferior em relação a T_m do mesmo quando puro, pois a presença da segunda fase dificulta a cristalização do polímero cristalino.

Do ponto de vista tecnológico, as blendas são normalmente classificadas em compatíveis ou incompatíveis. Diz-se que uma blenda é compatível quando suas propriedades finais apresentam um comportamento aditivo ou sinérgico em relação aos valores apresentados pelos componentes individuais. Já um sistema incompatível é aquele que apresenta valores de propriedades inferiores aos apresentados pelos componentes individuais, tratando-se neste caso de efeito antagônico. Uma blenda pode ser imiscível, porém compatível, isto é, apesar de apresentar segregação de fases, as propriedades de interesse apresentam comportamento satisfatório, desejado comercialmente (CASARIN, 2004).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Neste item será feita uma breve revisão bibliográfica específica de artigos científicos em ordem cronológica nos últimos anos de autores que estudaram o sistema PLA/PCL e outros sistemas de interesse com o PLA:

Sarazin et al. (2008) relataram melhorias na resistência ao impacto e alongamento de blendas PLA/PCL por meio da adição de amido termoplástico. As misturas binárias e ternárias de poli (ácido láctico) (PLA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e amido termoplástico (TPS) foram preparadas pelo processo de extrusão, seguida de injeção. A morfologia, reologia e propriedades físicas foram examinadas. Quando o TPS de alta concentração de glicerol foi misturado com o PLA, um aumento na ductilidade das amostras foi alcançado e este efeito aumentou com o incremento da fração volumétrica de TPS. Os resultados para a mistura ternária mostraram uma ductilidade ainda maior com um alongamento na ruptura de 55% em relação a 5% para o PLA puro. Um aumento substancial na energia de impacto foi observado com algumas misturas, cerca de três vezes maior, quando comparado com a energia de PLA puro. As propriedades mecânicas para a mistura ternária indicaram claramente um efeito sinérgico que excedeu os resultados obtidos por qualquer dos pares binários.

Simões et al. (2009) avaliaram o desempenho de misturas binárias de poliésteres alifáticos biodegradáveis para superar algumas limitações dos polímeros puros, tais como: fragilidade, baixa rigidez e baixa tenacidade. Misturas binárias de PCL e PLA foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla, seguidas pela moldagem por injeção. Foram analisados o módulo de elasticidade, tensão de ruptura e a tenacidade das blendas poliméricas biodegradáveis. Os resultados indicaram que a PCL se comportou como um polímero plastificante para o PLA. A tensão à ruptura foi efetivamente melhorada pela adição de PCL. A mistura dos dois polímeros biodegradáveis mostrou-se como imiscível.

Ren et al. (2009) estudaram misturas binárias e ternárias de amido termoplástico (TPS), PLA e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) preparadas pelo processo de extrusão. A concentração de TPS em ambas as misturas binárias e ternárias foi fixada em 50% em peso, sendo o restante PLA

e PBAT. Compatibilizante com grupos funcionais a base de anidrido foi usado para melhorar a afinidade interfacial entre o TPS e os poliésteres sintéticos. A adição de uma pequena quantidade de compatibilizante aumentou acentuadamente as propriedades mecânicas das misturas. Houve um aumento no alongamento à ruptura com teor crescente de PBAT. A análise morfológica das misturas mostrou que a maioria das partículas TPS ficaram bem dispersas na matriz de poliéster para as misturas compatibilizadas, fato não observado para as misturas não compatibilizadas.

Liao et al. (2009) desenvolveram blendas ternárias de poli (ácido láctico) (PLA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e amido em mistura por fusão. As blendas foram desenvolvidas para diminuir custo e tenacificar o PLA. Com a adição do PCL, o PLA tornou-se flexível e a sua resistência à tração foi reduzida. Para melhorar a compatibilidade entre os materiais PLA/PCL (70/30) e amido, o ácido acrílico enxertado foi escolhido como alternativa para a preparação de misturas ternárias (PLA/PCL-g-AA). Devido à formação de grupos éster carbonila, a mistura PLA/PCL-g-AA/amido apresentou uma melhor dispersão e homogeneidade do amido na matriz PLA/PCL-g-AA, conseqüentemente, conduziu a uma melhoria aparente das propriedades mecânicas e térmicas, como também uma maior facilidade no processamento.

Rao et al. (2011) prepararam misturas de PLA e PCL utilizando o misturador interno do Haake RHEOMIX e as mesmas foram caracterizadas por propriedades reológicas e mecânicas. As misturas de PLA/PCL exibiram um aumento na percentagem de alongamento, resistência ao impacto quando comparada com a do PLA puro. Entre as várias proporções de misturas consideradas no referido estudo, a proporção 80/20 de PLA/PCL foi a que exibiu a maior capacidade de alongamento e resistência ao impacto. Os resultados reológicos revelaram que a PCL apresentou maior elasticidade em fusão e viscosidade quando comparado com o PLA.

Noroozi et al. (2012) desenvolveram blendas de PCL/PLA para estudar as suas propriedades térmicas e reológicas. Os termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram dois picos de fusão separados nas misturas, que são indicativos da imiscibilidade em todas as composições. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi mostrado a morfologia das fases dispersas de PCL na matriz de PLA, para uma concentração de até 40%

em peso de PCL. Acima desta concentração, a morfologia co-contínua começa a aparecer, o qual torna-se novamente dispersa na morfologia das misturas com concentração de PCL maior do que cerca de 60% em peso. As propriedades viscoelásticas das misturas foram investigadas utilizando reometria rotacional e apresentaram resultados significativos para o G' em baixas frequências, ou seja o aumento do módulo de armazenamento mais uma indicação de sistema imiscível, corroborando com os resultados obtidos por DSC.

Song et al. (2012) prepararam blendas de PLA com epóxi contendo (etileno/acrilato de n-butila/metacrilato de glicidila) - EBA-GMA elastomérico e (etileno/ácido metacrílico/ionômero de zinco) - EMAA-Zn. A compatibilização interfacial entre a matriz de PLA e a fase dispersa do EBA-GMA durante a mistura reativa foi grandemente aumentada com o aumento no grau de neutralização e/ou funcionalidade de EMAA-Zn. Por conseguinte, a resistência ao impacto do PLA resultante das misturas aumentou com o aumento do grau de neutralização dos ionômeros. A alteração da T_g da fase EBA-GMA nas misturas ternárias PLA indica que a dimensão final da reticulação da EBA-GMA em grande parte é dependente da concentração de grupos ácido carboxílico livres nos ionômeros. As análises morfológicas revelaram um menor tamanho de partícula e distribuição mais uniforme corroborando com os resultados de resistência ao impacto das misturas.

Brito et al. (2012) estudaram blendas de PLA com o terpolímero copolímero etileno acrilato de metila (EMA-GMA). E observaram que a adição do EMA-GMA tornou o PLA mais estável durante o processamento. Por FTIR comprovou-se a existência de reação química entre os grupos terminais do PLA e do EMA-GMA. A partir dos ensaios mecânicos observou-se uma resistência ao impacto três vezes superior à do PLA puro.

Cock et al. (2013) estudaram as propriedades térmicas e reológicas de poliésteres biodegradáveis comerciais: dois PLAs, uma PCL e a mistura PLA/PCL. Os materiais foram caracterizados por termogravimetria/análise térmica diferencial (TG/DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e microscopia de luz polarizada. Os resultados demonstraram que as propriedades térmicas e reológicas e a microestrutura, são fortemente dependentes da história térmica dos

componentes. Este fato decorre da cinética de recristalização do PLA. Curiosamente, o PCL pode desempenhar o papel de agente nucleante para a cristalização do PLA, tornando-a mais rápida.

Chee et al. (2013) desenvolveram blendas de PLA/PCL por fusão. O metacrilato glicídico (GMA) foi adicionado como agente de compatibilização reativa, para melhorar a adesão interfacial entre as fases imiscíveis do PLA e PCL. A influência do GMA nas propriedades mecânicas e morfológicas das misturas foi estudada. Com a adição de GMA como agente de compatibilização as propriedades de alongamento e a resistência ao impacto foram superiores. A análise da superfície de fratura das amostras obtidas por MEV revelou uma aparência mais refinada o que indica uma melhor dispersão quando adicionado o GMA.

Choi et al. (2013) desenvolveram um método simples para a mistura reativa *in situ* de poli (etileno-glicol) (PEG) introduzido para melhorar a ductilidade do PLA. Os grupos de monômeros de PEG reagiram com as cadeias de PLA para formar copolímeros de enxerto, o que foi confirmado a partir dos resultados dos espectros de RMN, de FTIR e difratogramas de raios X - DRX. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA enxertado diminuiu significativamente em comparação a do PLA. Por outro lado, o grau de cristalinidade do PLA enxertado foi superior ao do PLA puro. O módulo de Young foi reduzido e o alongamento à ruptura foi aumentado em 380%.

Ma et al. (2014) prepararam misturas reativas de PLA/PBAT na presença de peróxido de dicumilo (DCP) como um iniciador reativo. A compatibilidade dos dois componentes foi melhorada, o que foi evidenciado por uma redução no tamanho do domínio PBAT e pela adesão interfacial entre ambos. O estudo reológico revelou que tanto o módulo de armazenamento (G') quanto a viscosidade complexa (η^*) das misturas foram superiores quando adicionado o DCP. As propriedades mecânicas das misturas de PLA/PBAT foram melhores. Houve um aumento no alongamento de 200% para 300% e a resistência ao impacto praticamente dobrou o valor quando comparado as amostras sem o DCP, passando de 60 J/m para 110 J/m.

Monticelli et al. (2014) desenvolveram uma nova e eficiente compatibilização de PLA e PCL que consiste na adição de moléculas de poliédrico silsesquioxano oligomérico - (POSS). Para este fim, dois diferentes

tipos de POSS foram explorados: um sem funcionalidades específicas (POSS OIB) e outro caracterizado por grupos hidroxila (POSS-OH) potencialmente capazes de fazer o silsesquioxano compatível com ambas as matrizes poliméricas. Além disso, a fim de melhorar a aderência de silsesquioxano para os componentes da mistura, um POSS funcionalizado com amino foi submetido a enxertia de uma poli (ϵ -caprolactona)-b-poli (L-lático) copolímero dibloco (POSS-PCL-b-PLLA), por meio de polimerização com abertura de anel. Por MEV foi possível verificar que as moléculas de POSS são capazes de modificar a morfologia da mistura. Em particular, o nanohíbrido sintetizado POSS-PCL-b-PLLA se revelou muito eficaz na compatibilidade das misturas PLA/PCL. As propriedades mecânicas apresentaram resultados satisfatórios com relação ao alongamento à ruptura, sem reduzir o seu módulo de elasticidade. As propriedades térmicas foram avaliadas por DSC e foi observado que quando adicionado as moléculas de silsesquioxano houve redução nas temperaturas de fusão do PLA.

Diante do que foi exposto acima, a literatura reporta que quando se adiciona copolímeros com grupos funcionais, a própria PCL ou a junção da PCL com os copolímeros ao PLA, pode-se observar que a tenacificação do PLA é alcançada. Dentre os copolímeros utilizados, o metacrilato de glicidila (GMA) tem sido bastante explorado, pois os grupos epóxi presentes em sua estrutura reagem com os grupos funcionais terminais do PLA. Extrusão reativa é outro método utilizado para tenacificar o PLA. A presença de forte interação conseguida pela formação de ligações cruzadas tem sido responsável por aumentos consideráveis na tenacidade do PLA. Peróxidos e outras substâncias têm sido utilizados para favorecer reação entre o PLA e demais componentes. Parâmetros de processo como velocidade de rosca e temperatura apresentam forte influência sobre as propriedades finais das blendas. Todos esses mecanismos são de grande uso pela literatura para que o objetivo maior seja alcançado, que é a tenacificação do PLA.

Portanto, é de suma importância o desenvolvimento dessa pesquisa na obtenção de blendas de PLA/PCL, PLA/copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros bem como a utilização dos copolímeros EMA e EMA-GMA poucos referenciados na literatura no emprego das blendas anteriormente citadas.

5. METODOLOGIA

5.1. Materiais

Polímeros

Os polímeros biodegradáveis utilizados foram:

- O PLA – Poli (ácido láctico) fornecido pela Cargill-Dow conhecido comercialmente como Nature Works® e do tipo 2002D, com densidade relativa, 1,24, IF= 4-6 g/10mim (190 °C/2,16kg) e com módulo de Young de 3,5 GPa. A estrutura química está apresentada na Figura 8.

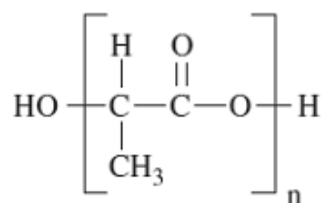


Figura 8: Estrutura química do Poli (ácido láctico).

Fonte: Rudnik (2008).

Este polímero foi utilizado como matriz polimérica nas blendas estudadas. No Anexo A encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

- A PCL – Poli (ε-caprolactona), fornecida pela Persptorp, de nome comercial Capa® 6800, possui IF= 3g/10min (160°C/2,16kg) e alongamento até 800%. Sua estrutura química está apresentada na Figura 9. Este polímero foi utilizado como fase dispersa nas blendas estudadas. No Anexo B encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

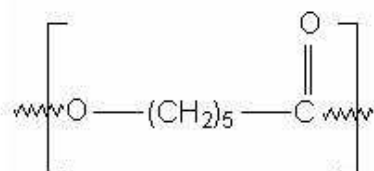


Figura 9: Estrutura química da Poli (ε-caprolactona).

Fonte: Tavares (2011)

Copolímeros

Os copolímeros utilizados para modificar o PLA e atuar como compatibilizantes na blenda PLA/PCL, foram:

- O copolímero randômico de etileno-acrilato de metila (EMA), Lotryl® 29MA03 que contém 29% de acrilato de metila, IF=3 g/10mim, densidade de 0,95g/cm³, módulo de Young de 8MPa e alongamento final de 900%, fornecido pela Arkema e cuja estrutura química está apresentada na Figura 10. No Anexo C encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

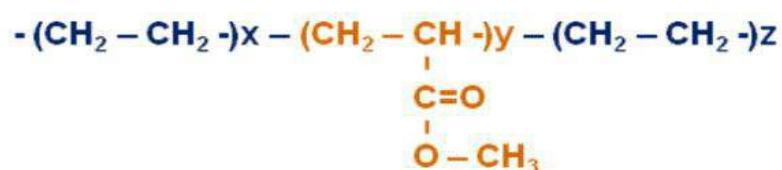


Figura 10: Estrutura química do copolímero de etileno – acrilato de metila (EMA).

Fonte: Brito (2011)

- O copolímero de etileno – metacrilato de glicidila (E-GMA), contendo 8% de metacrilato de glicidila, Lotader® AX 8840, IF= 5 g/10min, densidade de 0,94 g/cm³, módulo de Young de 104MPa, módulo sob flexão de 85MPa e alongamento final de 400%, fornecido pela Arkema. A estrutura química é apresentada na Figura 11 a seguir. No Anexo D encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

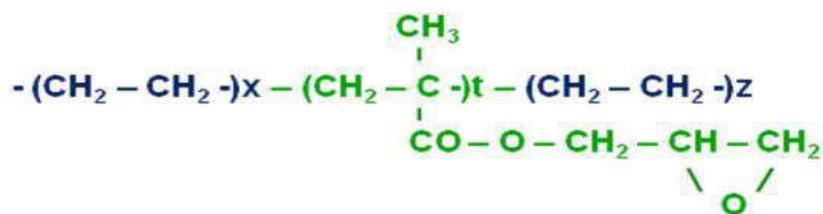


Figura 11: Estrutura química do copolímero de etileno – metacrilato de glicidila (E-GMA).

Fonte: Brito (2011)

- O terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMA-GMA), contendo 24% acrilato de metila e 8% de metacrilato de glicidila, Lotader® AX 8900, IF= 6 g/10min, densidade de 0.95 g/cm³, módulo de Young de 8 MPa, módulo sob flexão menor que 30 MPa, alongamento final de 1100%, fornecido pela Arkema. A estrutura química é apresentada na Figura 12. No Anexo E encontra-se a ficha técnica com mais informações do fabricante.

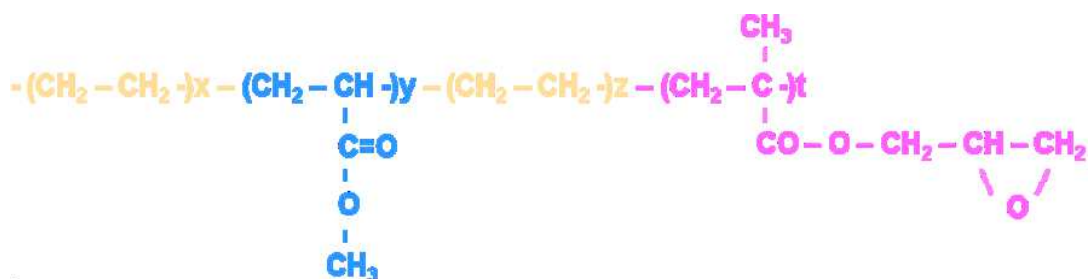


Figura 12: Estrutura química do terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMA-GMA).

Fonte: Brito (2011)

5.2. Métodos

5.2.1. Preparação das Misturas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros em Extrusora de Rosca Dupla

Antes de se processar o PLA na extrusora, o mesmo foi seco em estufa a vácuo a 80°C por 4h.

Antes de alimentar a extrusora, os polímeros utilizados em cada composição foram pré-misturados a seco em saco plástico fechado.

As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18mm da Cooperion-Werner-Pfleiderer com L/D = 40. Para as blendas binárias de PLA/PCL foi avaliado o efeito da adição de 10 e 20% em peso de PCL. Para as blendas binárias de PLA/copolímeros foi utilizada a concentração de 10% em peso dos três copolímeros funcionalizados e, para as blendas ternárias de PLA/PCL/copolímeros a composição foi de 80/10/10. O PLA puro foi submetido

às mesmas condições de extrusão para controle. A tabela 1 ilustra as composições utilizadas nessa pesquisa.

Tabela 1: Composições das Blendas

Materiais	PLA (%)	PCL (%)	EMA (%)	E-GMA (%)	EMA-GMA (%)
PLA	100	---	---	---	---
PLA/PCL (90/10)	90	10	---	---	---
PLA/PCL (80/20)	80	20	---	---	---
PLA/EMA	90	---	10	---	---
PLA/E-GMA	90	---	---	10	---
PLA/EMA-GMA	90	---	---	---	10
PLA/PCL/EMA	80	10	10	---	---
PLA/PCL/E-GMA	80	10	---	10	---
PLA/PCL/EMA-GMA	80	10	---	---	10

Para todas as misturas, foram utilizados os seguintes parâmetros de extrusão:

- ✓ taxa de alimentação dos materiais na extrusora foi de 4Kg/h (alimentação gravimétrica);
- ✓ velocidade de rosca de 250 rpm;
- ✓ perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz de: 170, 180, 180, 180, 180, 180, 180°C, respectivamente.

A Figura 13 ilustra o perfil de rosca utilizado na extrusora de rosca dupla corrotacional e interpenetrante. A configuração da rosca possui seções de mistura com elementos dispersivos e distributivos. A zona de alimentação principal dos materiais pré-misturados está indicada na figura com a seta para baixo. As setas voltadas para cima são de pontos de degasagem (*vents*).

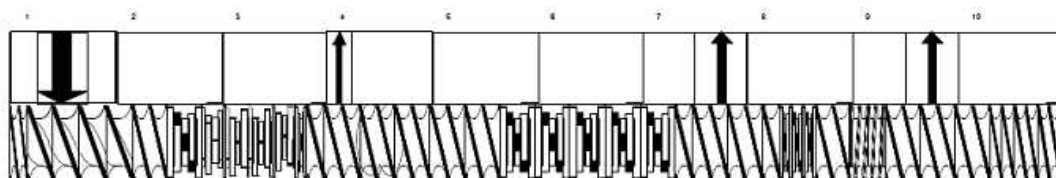


Figura 13: Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla-rosca.

5.2.2. Moldagem das Amostras

Após a mistura do PLA com os demais polímeros e/ou copolímeros, as blendas foram secas a mesma temperatura e por um período de 8h, para então serem moldados por injeção.

As amostras para os ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto e HDT foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 180°C e a de molde foi de 20°C. As blendas e o PLA puro foram submetidos às mesmas condições operacionais do processo de injeção. Foi empregada uma média de 10 corpos de prova moldados.

A Figura 14 apresenta o fluxograma referente as etapas de preparação e caracterização das blendas.

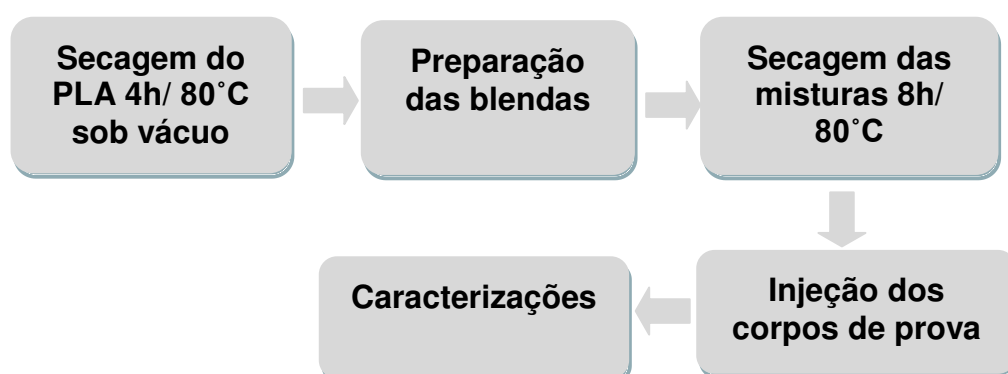


Figura 14: Fluxograma de preparação e caracterização das blendas

5.3. Caracterização dos Materiais

5.3.1. Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com uma célula de carga de 100 kN, operando a uma velocidade de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638.

5.3.2. Ensaio Mecânico de Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST no modo manual.

5.3.3. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A temperatura de distorção térmica (HDT) dos materiais foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Davenport, modelo 09z64, com tensão de 1800 kPa. Os corpos de prova foram imersos em óleo de silicone, com taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após o corpo de prova ter defletido 0,25 mm. Foram utilizados três corpos de prova.

5.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em aparelho DSC Q 20 da TA Instruments. As medidas foram realizadas na faixa de 25° C a 200°C, operando a um taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão de nitrogênio (N₂) de 50mm³/s. Foi utilizado um porta amostra de alumínio fechado e o peso da amostra de aproximadamente 5 mg. As análises foram feitas em amostras obtidas a partir de raspas da superfície dos corpos de prova moldados por injeção.

5.3.5. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As análises foram feitas em corpos de prova de tração moldados por injeção.

5.3.6. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades térmicas dinâmico-mecânicas do PLA e das blendas foram medidas em um reômetro Anton Paar no modo DMTA, operando a uma frequência de 1 Hz e deformação de 0,1% com temperatura variando da ambiente a 150°C , a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As análises foram feitas em corpos de prova de impacto moldados por injeção, com dimensões adaptadas para a análise de DMTA.

5.3.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} . As análises foram feitas no modo reflectância atenuada (ATR) em amostras obtidas a partir de raspas da superfície dos corpos de prova moldados por injeção.

5.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura SSX 550 Superscan da Shimadzu, utilizando uma tensão de 15kv. As análises foram feitas na superfície de fratura de corpos de prova, moldados por injeção e após terem sido submetidos ao ensaio mecânico de impacto. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro usando um SPUTTER COATER SCDO 50 da BAL-TEC.

5.3.9. Reometria de Torque

Para o estudo por reometria de torque foi utilizado um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller operando a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 180°C, sob atmosfera de ar durante 10 minutos.

5.3.10. Ensaio Reológico por Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear

O comportamento reológico do PLA e das blendas foi verificado por meio de parâmetros reológicos viscoelásticos lineares em um reômetro oscilatório MCR 301 da ANTON PAAR. A geometria utilizada foi a de placas paralelas e atmosfera de nitrogênio. As placas possuem um diâmetro de 25 mm e o espaço utilizado (gap) entre elas durante o ensaio foi de 1mm. As análises foram feitas em amostras retiradas de corpos de prova de impacto moldados por injeção, com dimensões adaptadas para as placas do reômetro.

Para realizar o ensaio sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, primeiramente fez-se necessário encontrar a região linear por meio do ensaio de varredura de deformação (ou tensão) numa frequência fixa para cada sistema. Para isso foram utilizados os seguintes parâmetros: frequência de 10 rad/s, faixa de varredura de deformação de 0,1 a 100 s⁻¹ e temperatura de 180°C.

Uma vez determinada a região linear, a deformação (ou a tensão) contida nesta faixa é escolhida para ser utilizada no ensaio. O ensaio foi realizado utilizando uma varredura de frequência de 0,1 a 500 rad/s, com uma temperatura de 180°C.

Este ensaio consiste em aplicar uma tensão oscilatória $\sigma(t)$ de amplitude constante (σ_0) na amostra, fazendo-se uma varredura de frequência (ω) a temperatura constante. A tensão aplicada causa uma deformação $\gamma(t)$ na amostra de amplitude γ_0 (BRETAS, 2005).

5.3.11. Reometria Capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento do PLA puro e de suas blendas foi avaliado por meio de ensaios de reometria capilar em um reômetro modelo Ceast SR20 da Instron/Ceast. Utilizou-se um capilar com razão $L_c/D_c = 30$ e diâmetro (D_c) de 1mm. Os ensaios foram realizados a 180°C (temperatura de extrusão), varrendo a taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 e 10000 s^{-1} . Esta faixa foi escolhida em função dos processos de moldagem por extrusão e injeção, desenvolverem taxas de cisalhamento nesta ordem de grandeza, sendo o processo por injeção as taxas mais elevadas. As análises foram feitas em amostras trituradas de corpos de prova de impacto e tração moldados por injeção, portanto, os resultados apresentados referem-se a “história térmica e cisalhante”, dos referidos processos de mistura e da reometria capilar.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

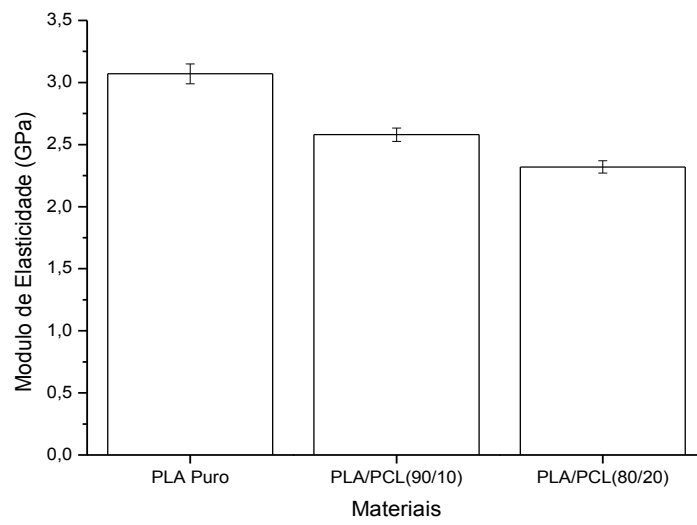
6.1. Ensaio Mecânico de Tração

A Figura 15 ilustra os valores do módulo de elasticidade para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

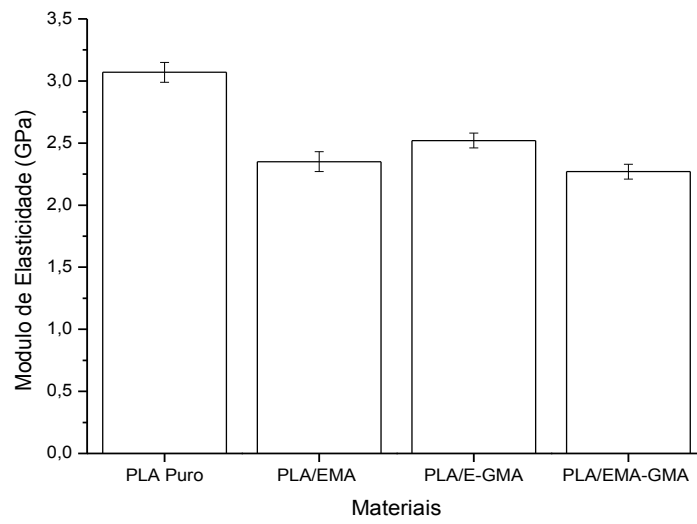
Na Figura 15(a), verifica-se que com o aumento da concentração de PCL ocorre uma redução do módulo em relação ao PLA puro. Provavelmente, esta redução está associada à elevada elasticidade da PCL que possui baixo módulo e ao seu efeito plastificante, conforme trabalhos reportados na literatura (SEMBA, 2007; HARADA, 2008; SIMÕES, 2009 e GORIPARTI, 2012).

Na Figura 15(b) observa-se que a mistura do PLA com os copolímeros funcionalizados também provocou uma redução no módulo elástico do PLA. A redução foi menor para a blenda de PLA com o copolímero E-GMA, que pode ser devido a este copolímero apresentar maior módulo sob flexão (de 85 MPa) entre os copolímeros utilizados (EMA-GMA < 30 MPa). Da mesma forma que a PCL, os três copolímeros apresentam características elastoméricas (baixo módulo e elevado alongamento) e possuem grupos funcionais que podem interagir com os grupos terminais ou com os grupos ésteres presentes na cadeia do PLA e, portanto, contribuir na mudança desta propriedade. Outros autores obtiveram resultados semelhantes utilizando estes copolímeros (BRITO, 2012; CAVALCANTI, 2012).

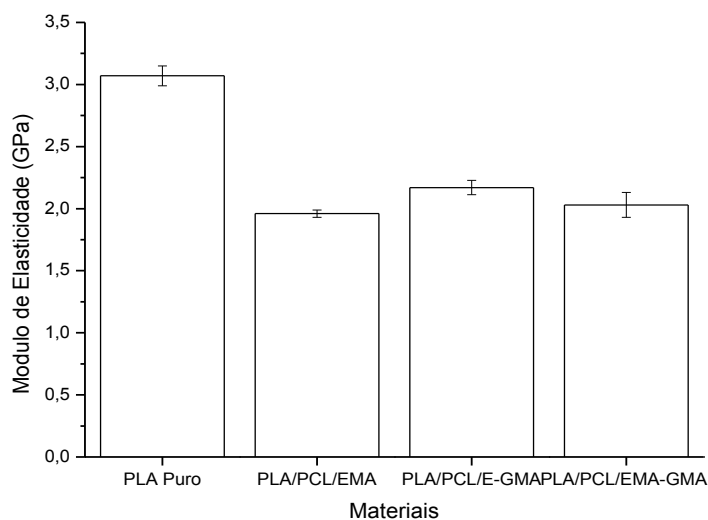
Na Figura 15(c) estão apresentados os resultados dos módulos das blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados. Observa-se que a adição conjunta dos copolímeros funcionalizados e da PCL ao PLA, resultaram numa redução mais significativa desta propriedade, a redução desta propriedade foi maior. A blenda ternária com o copolímero E-GMA foi a que apresentou maior módulo, o que corrobora a hipótese de o E-GMA contribuir para este aumento em função de possuir maior módulo que os outros dois copolímeros, conforme observado anteriormente para a blenda binária PLA/E-GMA, fato esse também observado por Chee (2013) e Shin (2013) que utilizaram sistemas de PLA/PCL/E-GMA.



15(a)



15(b)



15(c)

Figura 15: Módulo de elasticidade do PLA puro e suas blends: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

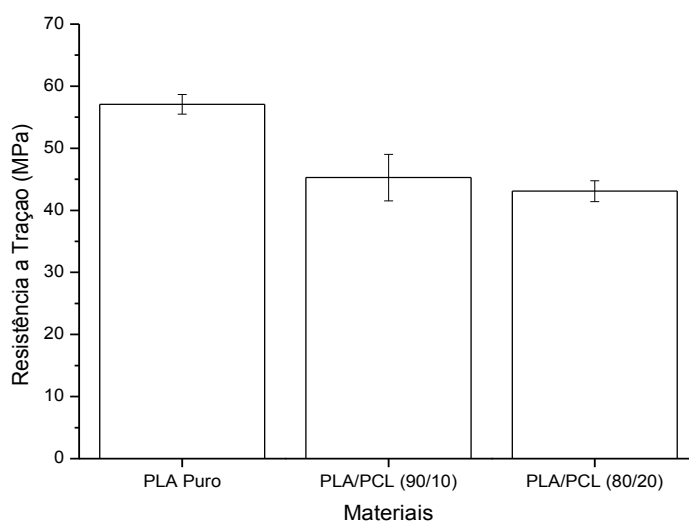
A Figura 16 ilustra os valores da resistência à tração para o PLA puro e para as blends binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blends ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Na Figura 16(a), verifica-se que com o aumento da concentração de PCL ocorre uma redução da resistência à tração em relação ao PLA puro. Da mesma forma que ocorreu com o módulo de elasticidade, esta redução pode estar associada à elevada elasticidade da PCL e ao seu efeito plastificante.

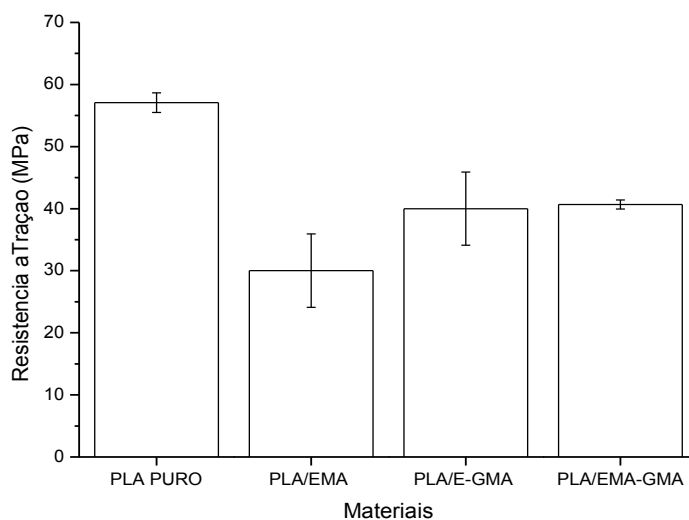
Na Figura 16(b) observa-se que a mistura do PLA com os copolímeros funcionalizados provocou uma redução na resistência à tração do PLA, porém, a redução foi menor para as blends de PLA com os copolímeros E-GMA e EMA-GMA. Este comportamento pode estar associado à combinação de características destes dois copolímeros, a de apresentar maior rigidez e ter os mesmos grupos funcionais de metacrilato de glicidila (GMA) presentes em suas cadeias. Os grupos metacrilato de glicidila, com a abertura do anel epóxi, podem reagir quimicamente com os dois lados dos grupos terminais hidroxila e/ou carboxila presentes na cadeia do PLA, enquanto que os grupos de acrilato

de metila do EMA, podem apresentar interações físicas, tipo atrações eletrostáticas, com os grupos ésteres presentes ao longo da cadeia do PLA e com os grupos terminais de cadeia do tipo ponte de hidrogênio. Desta forma, para a resistência à tração, as interações dos grupos de metacrilato de glicidila com os grupos do PLA, parecem contribuir mais para o aumento desta propriedade do que os grupos de acrilato de metila, resultados semelhantes foram vistos por (CAVALCANTI, 2012).

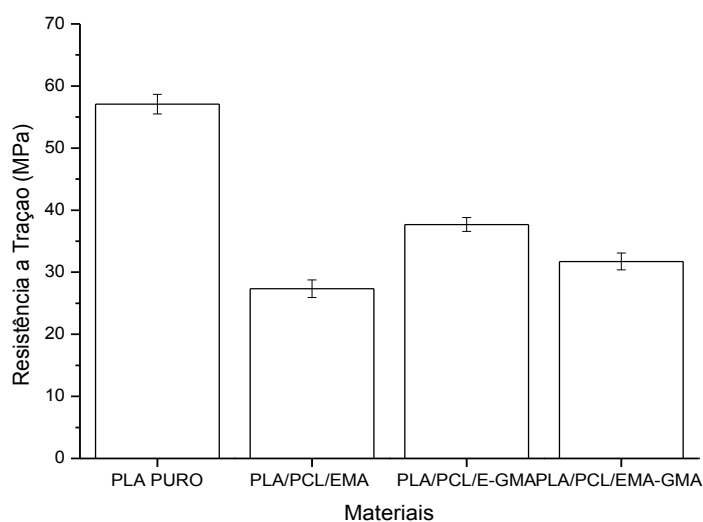
Na Figura 16(c) estão apresentados os resultados da resistência à tração das blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros. Observa-se a mesma tendência das blendas binárias, sendo que a blenda ternária PLA/PCL/EMA-GMA apresentou uma pequena redução comparada com a blenda ternária PLA/PCL/E-GMA, embora ainda superior a blenda ternária PLA/PCL/EMA.



16(a)



16(b)



16(c)

Figura 16: Resistência à tração do PLA puro e suas blends: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

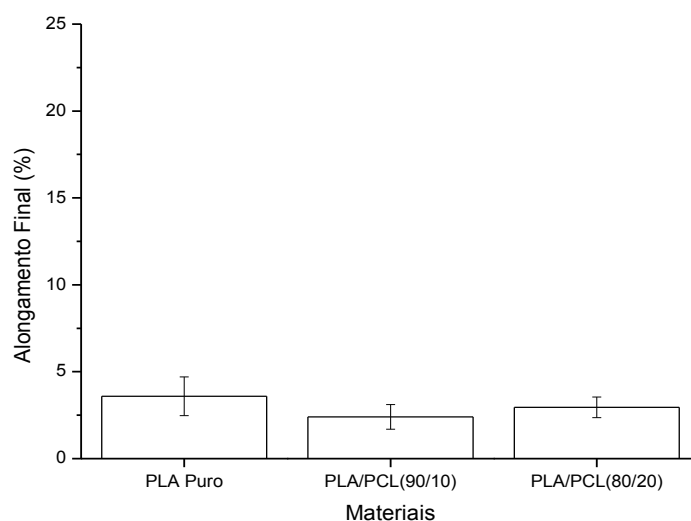
A Figura 17 ilustra os valores do alongamento final (até a ruptura) para o PLA puro e para as blends binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blends ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados

(80/10/10). No anexo F estão as curvas tensão x deformação obtidas do ensaio de tração para todas as composições.

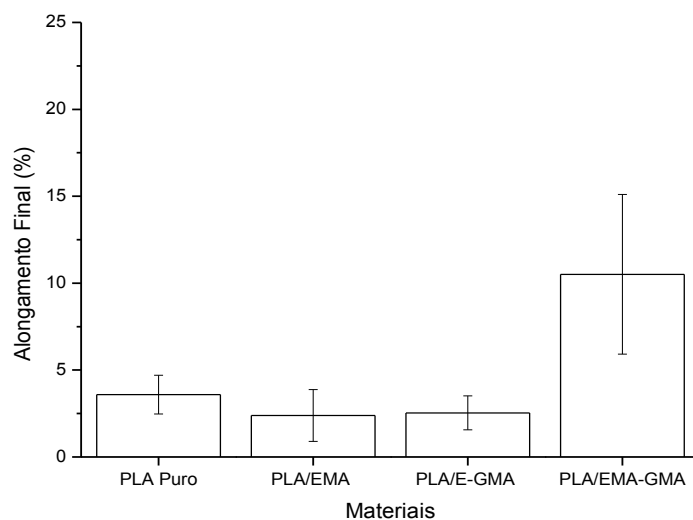
Na Figura 17(a), verifica-se que o PLA por ser muito rígido ($E=3,5$ GPa) e quebradiço possui baixo alongamento até a ruptura, menor que 5%. Com o aumento da concentração de PCL na blenda PLA/PCL não houve mudança nesta propriedade quando comparada a do PLA puro. Foi verificado que tanto o módulo como a resistência à tração foram reduzidos nas blendas binárias de PLA/PCL com o aumento da concentração de PCL, possivelmente em função das características elastoméricas da PCL e do seu efeito plastificante promovido pelas interações entre os grupos ésteres presentes em ambos. Entretanto, caso estas interações fossem suficientes para promover alguma miscibilidade entre o PLA e a PCL, poderiam favorecer ao aumento do alongamento final. Porém, o resultado não correspondeu ao esperado, provavelmente devido os dois polímeros apresentarem um grau elevado de imiscibilidade, como pode ser visto nos resultados de microscopia eletrônica de varredura que serão apresentados brevemente, que evidenciou a formação de fases dispersas de PCL no PLA e má adesão entre ambos, embora em algumas regiões analisadas, observaram-se interações na interface da fase contínua do PLA com a fase dispersa da PCL. Outra razão que pode contribuir para a imiscibilidade é que ambos os polímeros são semicristalinos e, portanto, cristalizam-se em temperaturas e com formas cristalinas diferentes. Outros autores também observaram por meio de microscopia eletrônica a imiscibilidade entre estes polímeros (CHEN, 2003; SEMBA, 2007; SARAZIN, 2008 e GORIPARTI, 2012).

Na Figura 17(b) observa-se que a mistura do PLA com os copolímeros funcionalizados, apresentou aumento apenas para a composição da blenda binária PLA/EMA-GMA, cerca de mais de três vezes em relação ao do PLA puro, muito embora com um desvio grande. Isto pode estar associado à combinação de ter maior flexibilidade, ou seja, menor módulo elastomérico (8MPa) entre os copolímeros e, por possuir em sua cadeia molecular um número maior de grupos funcionais (metacrilato de glicidila e acrilato de metila) que por conseguinte, têm maiores possibilidades de interações com os grupos do PLA.

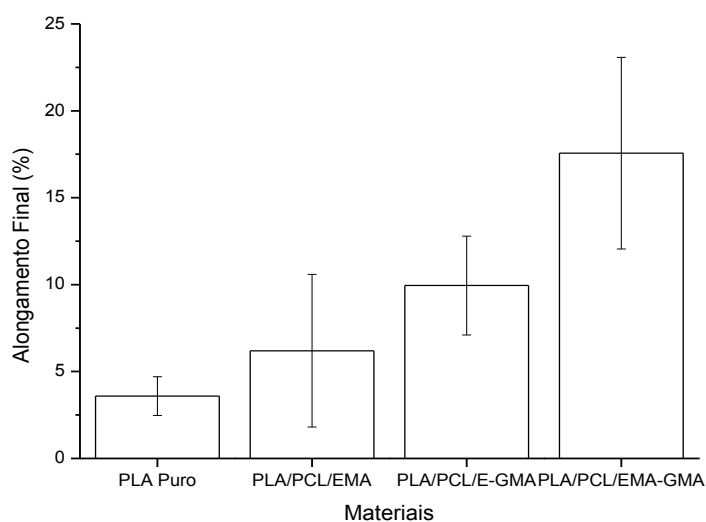
Na Figura 17(c) estão apresentados os resultados do alongamento final das blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados. Observa-se que quando os copolímeros funcionalizados foram adicionados juntamente com o PCL ao PLA, houve aumento do alongamento final sob tração, provavelmente pelo efeito combinado da PCL e dos copolímeros. Verifica-se também que o aumento foi maior para a blenda ternária com o copolímero EMA-GMA, corroborando com a o comportamento obtido para a blenda binária PLA/EMA-GMA. De um modo geral, observou-se que quando se adicionou o EMA-GMA nas blendas binárias PLA/EMA-GMA e nas blendas ternárias PLA/PCL/EMA-GMA houve uma maior sinergia dos componentes envolvidos, apresentando, resultados superiores quando comparados aos demais sistemas.



17(a)



17(b)



17(c)

Figura 17: Alongamento Final do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.2. Ensaio Mecânico de Impacto

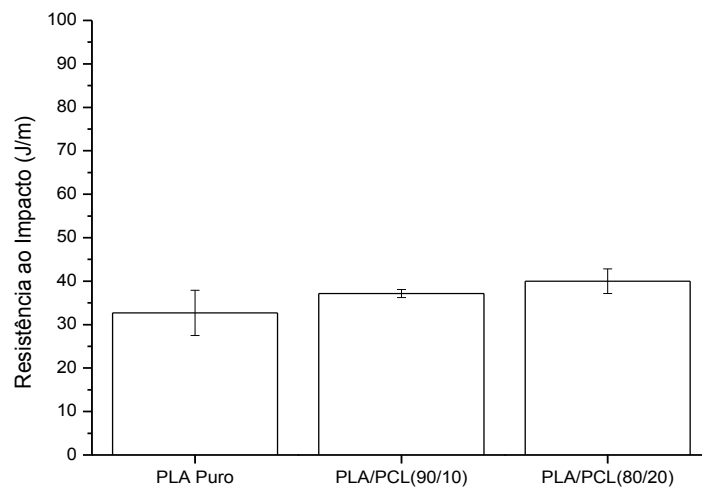
A Figura 18 ilustra os valores de resistência ao impacto para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10%

em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

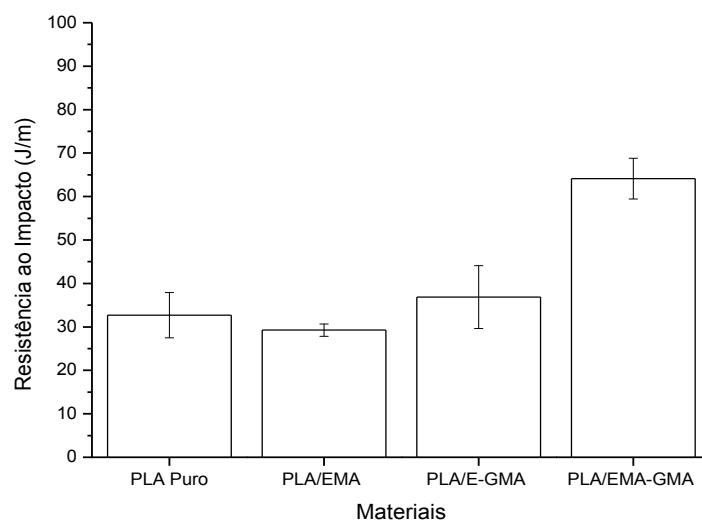
Na Figura 18(a), verifica-se que com o aumento da concentração de PCL ocorre um pequeno aumento da resistência ao impacto em relação ao PLA puro. Foi observado anteriormente que o módulo de elasticidade reduziu com o aumento da concentração de PCL, provavelmente em função da elevada elasticidade deste polímero, que também pode ter contribuído para aumentar a resistência ao impacto por meio da ação de mecanismos combinados de deformação que tenacificam a matriz polimérica (crazing, shear yielding e/ou cavitation).

Na Figura 18(b) observa-se que a mistura do PLA com os três copolímeros funcionalizados, apresentou aumento apenas para as composições com os copolímeros E-GMA e EMA-GMA, sendo que o segundo apresentou um aumento significativo de duas vezes mais que o primeiro copolímero quando ambos são comparados com a resistência ao impacto do PLA puro. Conforme discutido anteriormente, isto pode estar relacionado à maior flexibilidade e interações do copolímero EMA-GMA com o PLA. Por microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que no entorno de algumas partículas da fase dispersa, ocorre a formação de uma interfase, sugerindo possíveis interações com a matriz de PLA.

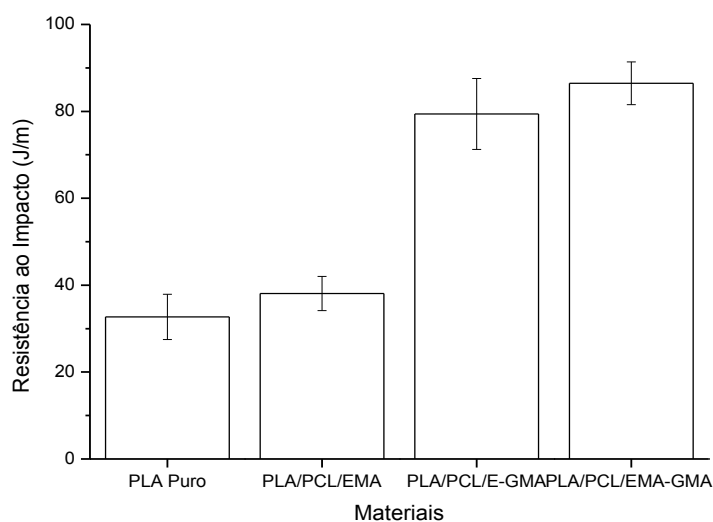
Na Figura 18(c) estão apresentados os resultados da resistência ao impacto das blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados. Os resultados de impacto mostraram a mesma tendência dos resultados de tenacidade obtidos no ensaio de tração, ou seja, quando os copolímeros funcionalizados foram adicionados juntamente com a PCL ao PLA, houve aumento da resistência ao impacto. E o aumento foi maior, em torno de três vezes mais, para a blenda ternária com o copolímero EMA-GMA, corroborando com os demais resultados mecânicos obtidos com este copolímero para a blenda binária PLA/EMA-GMA. A mesma tendência de comportamento foi observada por outros autores (RAO, 2011; VILAY, 2010) que utilizaram copolímeros com comportamento elastomérico.



18(a)



18(b)



18(c)

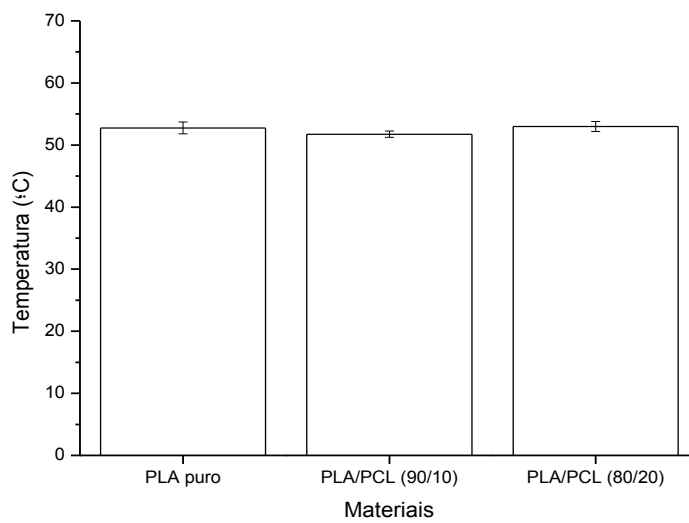
Figura 18: Resistência ao Impacto do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.3. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

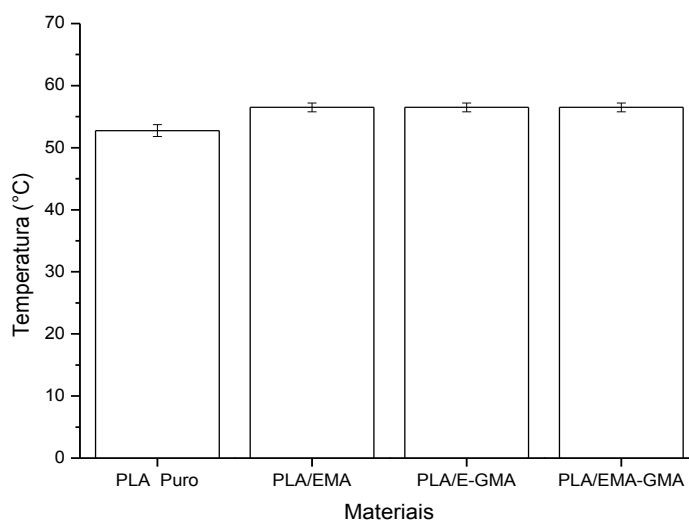
A Figura 19 ilustra os valores da temperatura de distorção térmica (HDT) para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Observa-se nas Figuras 19(a), 19(b) e 19(c) que a temperatura de distorção térmica (HDT) não apresentou mudanças significativas com o aumento da concentração do polímero PCL e nem com a adição dos três copolímeros funcionalizados nas blendas ternárias. Isto sugere que as prováveis mudanças ocorridas nas propriedades das blendas estudadas, conforme verificadas nos ensaios mecânicos de tração e impacto e na morfologia, não foram suficientes para alterar a temperatura de distorção térmica. No entanto, os resultados podem ser considerados satisfatórios já que não houve redução no valor desta propriedade. Já para as blendas binárias com os copolímeros funcionalizados o valor de HDT apresentou uma tendência

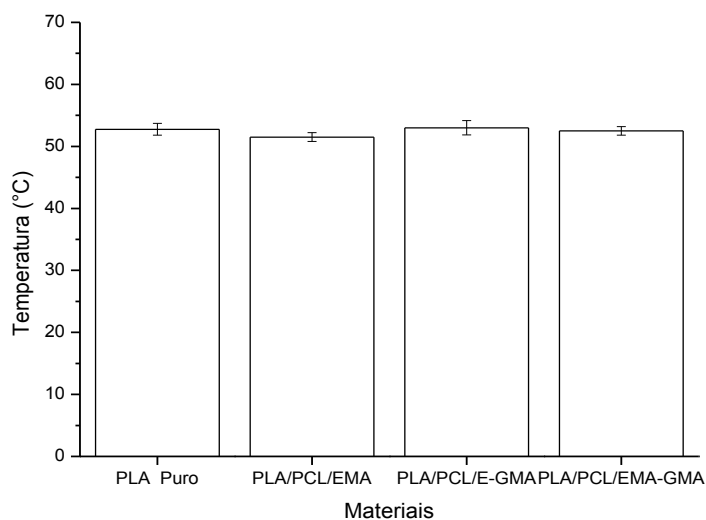
de aumento. Isto pode ser relevante em aplicações onde se requeira que o desempenho térmico da blenda seja igual ou superior ao da matriz de PLA.



19(a)



19(b)



19(c)

Figura 19: Temperatura de distorção térmica (HDT) do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos das propriedades mecânicas através dos ensaios de tração, impacto e HDT para o PLA puro e suas blendas PLA/PCL com 10 e 20% em PCL, PLA/Copolímeros Funcionalizados e PLA/PCL/Copolímeros Funcionalizados.

Tabela 2: Propriedades Mecânicas do PLA Puro e de suas blendas PLA/PCL com 10 e 20% em PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros.

AMOSTRAS	E (GPa)	R.T. (MPa)	A.F. (%)	R.I. (J/m)	HDT (°C)
PLA	3,07±0,08	57,08±1,58	3,59±1,12	32,71±5,21	52,75±0,96
PLA/PCL (90/10)	2,58±0,05	45,28±3,74	2,40±0,71	37,15±0,94	51,75±0,5
PLA/PCL (80/20)	2,32±0,05	43,08±1,68	2,96±0,59	39,99±2,81	53±0,82
PLA/EMA	2,52±0,06	30,02±5,91	2,39±1,49	29,25±1,44	56,5±0,71
PLA/E-GMA	2,35±0,08	39,99±5,9	2,53±0,98	36,87±7,21	56,5±0,71
PLA/EMA- GMA	2,27±0,06	40,67±0,74	10,51± 4,6	64,14±4,69	56,5±0,71
PLA/PCL/EMA	1,96±0,06	27,35±1,42	6,20±4,39	38,06±3,93	51,5±0,71
PLA/PCL/E- GMA	2,17±0,03	37,69±1,12	9,95±2,84	79,39±8,15	53±1,15
PLA/PCL/EMA- GMA	2,03±0,1	31,72±1,36	17,57±5,51	86,44±4,91	52,5±0,71

Onde:

E= Módulo de Elasticidade

R.T. = Resistência à Tração

A.F. = Alongamento Final

R.I. = Resistência ao Impacto

HDT = Temperatura de Distorção Térmica

6.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 20 ilustra as curvas de DSC para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Na Figura 20(a), para o PLA puro são observadas as seguintes transições térmicas obtidas durante o primeiro aquecimento: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e a temperatura

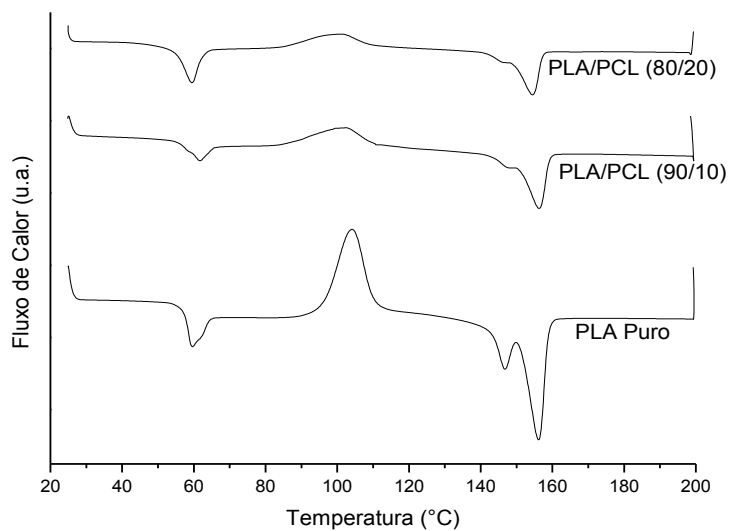
de fusão cristalina (T_m). Pode-se verificar nos gráficos e na Tabela 1 que a T_g está em torno de 60°C , a T_m em 156°C e a T_{cc} em torno de 112°C . Estes resultados estão de acordo com as faixas citadas por Gupta et al. (2007) e Souza (2012) que observaram resultados onde a T_g do PLA se situa entre $60-70^\circ\text{C}$ e a T_m entre $150-170^\circ\text{C}$. Ainda em relação ao PLA, um estudo sobre a cristalização, mostrou que é bastante comum o aparecimento de um duplo pico de fusão. A literatura reporta que estes picos referem-se às fases α e β , onde essas fases se formam devido ao PLA se cristalizar em formas diferentes, fenômeno conhecido como polimorfismo, podendo se desenvolver devido a diferentes condições de processamento ou tratamento. A fase α se funde a temperaturas mais altas enquanto que a fase β se funde a temperaturas mais baixas, fenômeno também observado por (MOHAPATRA et al. 2012, FUKUSHIMA et al. 2009).

Para as blendas binárias de PLA/PCL pode-se visualizar que a temperatura de fusão da PCL ocorreu em torno de 60°C , dentro da faixa $58-60^\circ\text{C}$, conforme dados do fabricante no ANEXO B. Neste caso, pode ser confundido com a temperatura de transição vítrea do PLA que se encontra nesta mesma faixa de temperatura. Este comportamento foi observado também por Murphy (2012) em estudos de blendas de PLA/PCL. Observou-se ainda que ocorreu uma redução na temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA, para as duas concentrações de PCL utilizadas, comportamento que pode ser explicado pela atuação da PCL como um agente nucleante, segundo análises semelhantes realizadas por (HARADA, 2008 e SIMÕES, 2009). Pode-se observar também que houve redução na intensidade do pico da fase β e um alargamento do pico com a adição da PCL. A curva do PLA está colocada nos dois gráficos seguintes para efeito comparativo com as blendas binárias e ternárias.

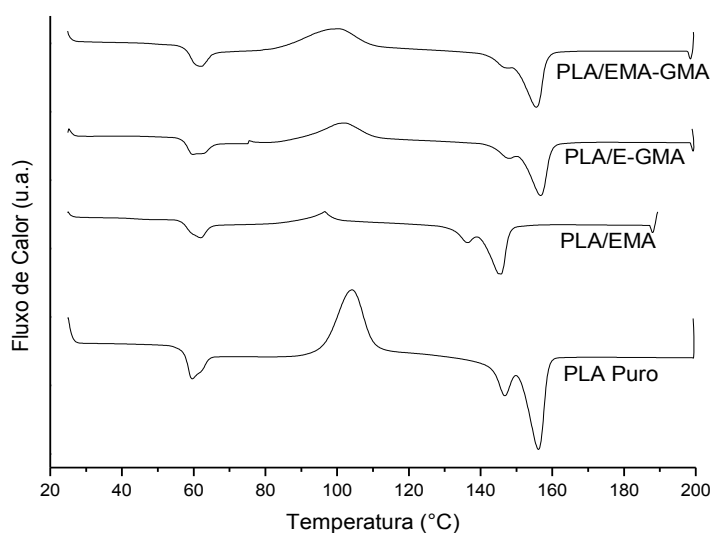
Na Figura 20(b), para as blendas binárias, observa-se que os copolímeros funcionalizados atuaram também na redução da temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e da temperatura de fusão cristalina (T_m) do PLA, sugerindo que podem estar influenciando o processo de cristalização a frio do PLA, ou seja, atuando como agente nucleante.

Na Figura 20(c), para as blendas ternárias onde são misturados a PCL com os copolímeros funcionalizados e o PLA, observa-se que houve uma maior

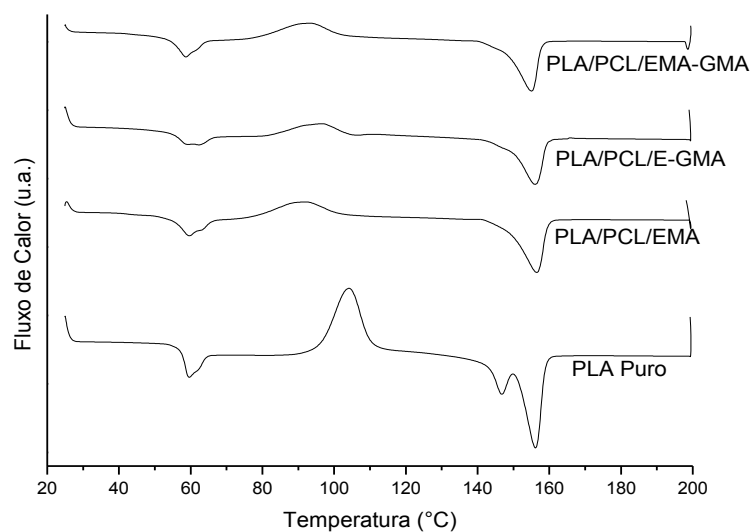
redução na Tcc e o desaparecimento do pico duplo de fusão do PLA. Este comportamento indica que a presença da PCL e dos copolímeros na matriz de PLA, poderão está interferindo de maneira sinérgica na cristalização a frio e, por conseguinte, na fusão cristalina da matriz de PLA.



20(a)



20(b)



20(c)

Figura 20: Curvas de DSC do PLA puro e das blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado pela diferença entre as medidas da entalpia de fusão e da entalpia de cristalização a frio do PLA dividido pelo calor de fusão do polímero 100% cristalino multiplicado pela fração mássica do PLA, conforme a seguinte equação 3 (SIMÕES et al., 2009):

$$X_{c,PLA} (\%) = \left[\frac{\Delta H_{m,PLA} - \Delta H_{cc,PLA}}{\Delta H_{0,PLA} W_{PLA}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

ΔH_m - entalpia de fusão

ΔH_{cc} - entalpia de cristalização a frio

$\Delta H_{0, 100\%}$ - entalpia de fusão para o PLLA ou PDLA 100% cristalino = 93,7J/g.

$M_{PLA} = W_{PLA}$ - fração mássica do PLA

X_c - Grau de cristalinidade

As determinações do grau de cristalinidade para as blendas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros, foram normalizadas em relação ao PLA.

A Tabela 3 apresenta os valores das propriedades térmicas obtidas por DSC para o PLA puro e suas blendas: PLA/PCL com 10 e 20% em PCL, PLA/Copolímeros Funcionalizados e PLA/PCL/Copolímeros Funcionalizados.

Tabela 3: Propriedades Térmicas obtidas por DSC para o PLA Puro e suas blendas.

AMOSTRAS	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PLA	59,5	104,1	156,2	52,4	53,7	1,32
PLA/PCL (90/10)	61,6	102,4	156,3	14,4	21,3	8,27
PLA/PCL (80/20)	60,5	102,0	155,4	11,2	17,8	8,80
PLA/EMA	63,4	104,3	157,5	23,8	29,9	7,27
PLA/E-GMA	60,4	102,5	157,5	18,9	29,7	12,87
PLA/EMA-GMA	62,8	101,5	156,8	24,7	31,2	7,66
PLA/PCL/EMA	59,6	91,5	156,4	16,8	28,4	15,49
PLA/PCL/E-GMA	58,9	96,7	156,1	11,7	24,9	17,64
PLA/PCL/EMA-GMA	59,9	94,4	156,4	17,4	26,6	12,33

Pode-se observar que em todas as composições houve redução na temperatura de cristalização a frio com exceção da composição PLA/EMA que houve um discreto aumento. Observa-se ainda que para as composições em que o copolímero E-GMA está presente, estas apresentam maior grau de cristalinidade. Fazendo uma correlação com as propriedades mecânicas, observa-se que o grau de cristalinidade não alterou os valores obtidos pelos ensaios mecânicos de tração e impacto, pois, os resultados foram superiores quando adicionados o EMA-GMA, isto significa que outros mecanismos podem terem atuados durante a deformação. No anexo G são apresentadas as curvas de resfriamento do PLA e das blendas binárias e ternárias, observou-se que

em torno de 130°C, ocorreu o pico de cristalização do polietileno presente nas blendas com E-GMA.

6.5. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 21 (a-c) ilustra os difratogramas de DRX para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

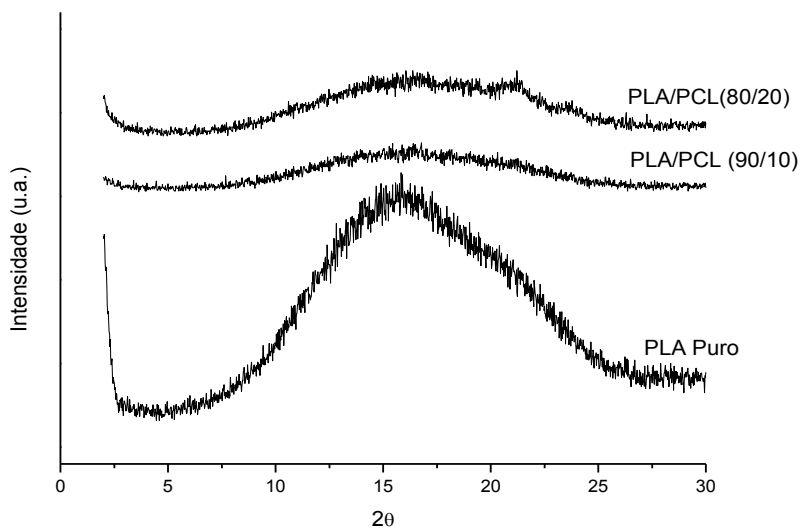
Na Figura 21(a) observa-se que o PLA puro apresenta um ombro alargado, indo de aproximadamente 8 a 26°. Este ombro alargado significa que o PLA apresenta baixa cristalinidade nas condições em que foi processado. Este comportamento foi observado por DSC por meio do cálculo do grau de cristalinidade apresentado na Tabela 3. Quando o PLA apresenta cristalinidade considerável, um pico intenso a $2\theta = 16,6^\circ$ é observado (CARRASCO et al., 2010). Observa-se ainda que a PCL não altera a cristalinidade do PLA, embora por DSC, os valores calculados de X_c , apresentaram uma tendência de aumento da cristalinidade do PLA.

Na Figura 21(b) pode-se observar também que a blenda PLA/EMA e a blenda PLA/EMA-GMA possui um baixo grau de cristalinidade, caracterizada pelo ombro alargado entre 8° e 26°.

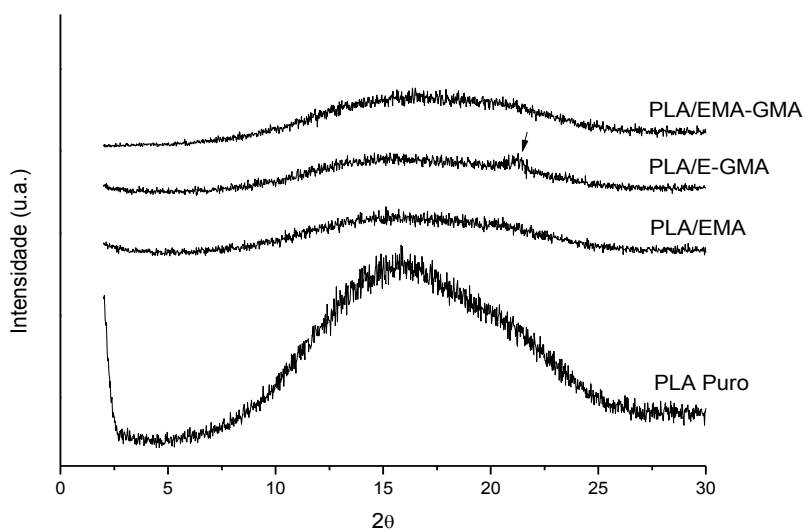
Nas Figuras 21(b) e 21(c), observa-se que na blenda binária PLA/E-GMA e na ternária PLA/PCL/E-GMA, respectivamente, o aparecimento de um pico na posição 21,5°, referente à difração de planos cristalinos do polietileno, isso se deve ao fato de que o E-GMA tem maior concentração de etileno em sua estrutura quando comparado ao EMA e ao EMA-GMA, que faz parte da estrutura dos copolímeros E-GMA e EMA-GMA, observado também por Brito (2011) e Cavalcanti (2012). Para as demais blendas, observa-se da mesma forma que não houve influência significativa dos copolímeros e da PCL no comportamento cristalino da matriz de PLA.

As diferenças de comportamento entre as amostras analisadas por DSC e por DRX podem estar nas condições de análises. Por DRX, as amostras que são de corpos de prova de impacto moldados por injeção, são analisadas na temperatura ambiente sem alterações térmicas, ou seja, sem aquecimento e,

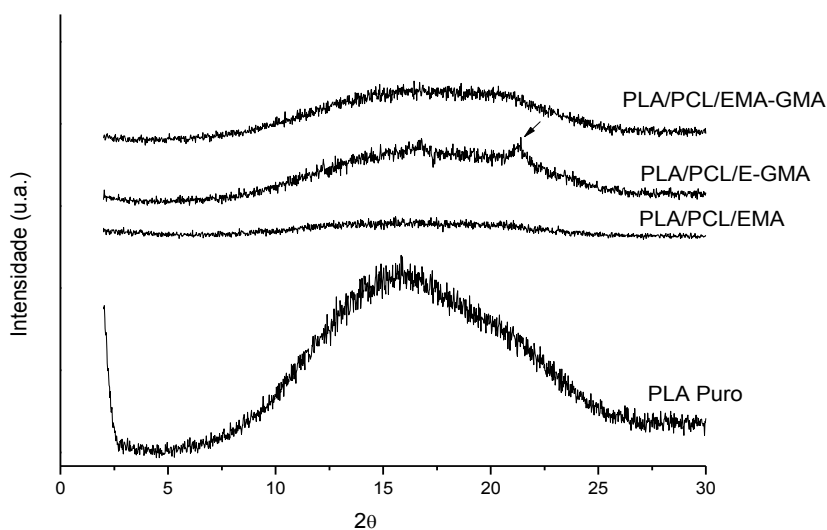
portanto, sem possibilidades de alterações estruturais. Já por DSC, as amostras são aquecidas e sofrem alterações, conforme as temperaturas de transições térmicas são atingidas.



21(a)



21(b)



21(c)

Figura 21: Difratoigramas de raios X do PLA puro e suas blends (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.6. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As Figuras 22 e 23 ilustram os resultados das análises térmicas dinâmico-mecânica (DMTA) do módulo de armazenamento (E') e do coeficiente de amortecimento ($\tan \delta = E''/E'$) respectivamente, para o PLA puro e para as blends binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blends ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Na Figura 22 (a), observa-se que o valor do módulo de armazenamento do PLA apresenta-se na mesma ordem de grandeza, 10^9 Pa, ou seja, GPa, do módulo elástico obtido no ensaio de tração na temperatura ambiente. Com o aumento da concentração de PCL, ocorreu um pequeno aumento no módulo de armazenamento a temperatura ambiente, ou seja, o contrário do que foi observado no ensaio de tração quando comparado com o módulo do PLA. Na temperatura de 60°C , próximo da temperatura de transição vítrea do PLA (ver resultados de DSC na Figura 20) e da temperatura de fusão cristalina da PCL, o módulo do PLA puro e das misturas com 10 e 20% em peso de PCL, reduz

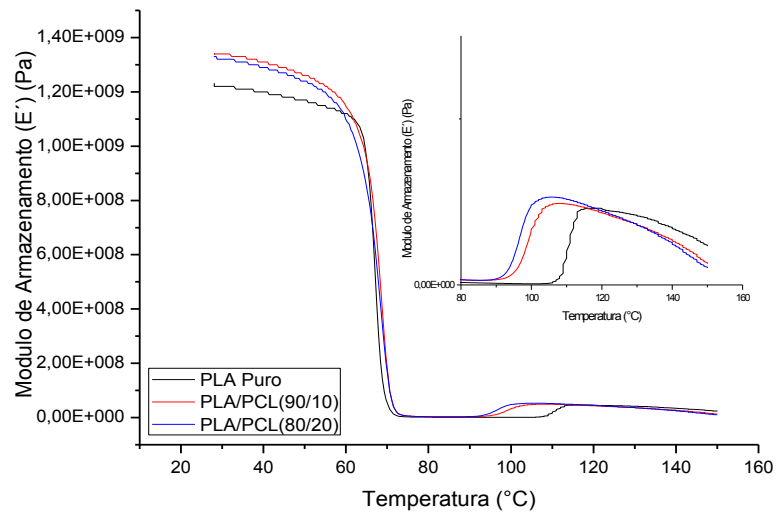
bruscamente até 70°C indicando perda na rigidez. Estes comportamentos justificam os resultados obtidos no ensaio anterior de HDT (Figura 19), onde os valores da temperatura de distorção térmica para os sistemas estudados foram inferiores a temperatura de transição vítrea do PLA e da fusão cristalina do PCL, ambas em torno de 60°C.

Outra observação no destaque à direita da Figura 22(a) é que ocorre um aumento do módulo de armazenamento do PLA a aproximadamente 110°C, coincidindo com o pico da temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) revelado na análise de DSC. Com a adição da PCL no PLA, ocorre um deslocamento desta temperatura para valores menores, sugerindo que a PCL, independente da concentração, poderá está atuando como agente nucleante no PLA ou perturbando o processo de cristalização a frio do PLA, conforme corroborado pela atenuação do duplo pico de fusão do PLA nestas misturas quando comparados com os do PLA puro, observados por DSC.

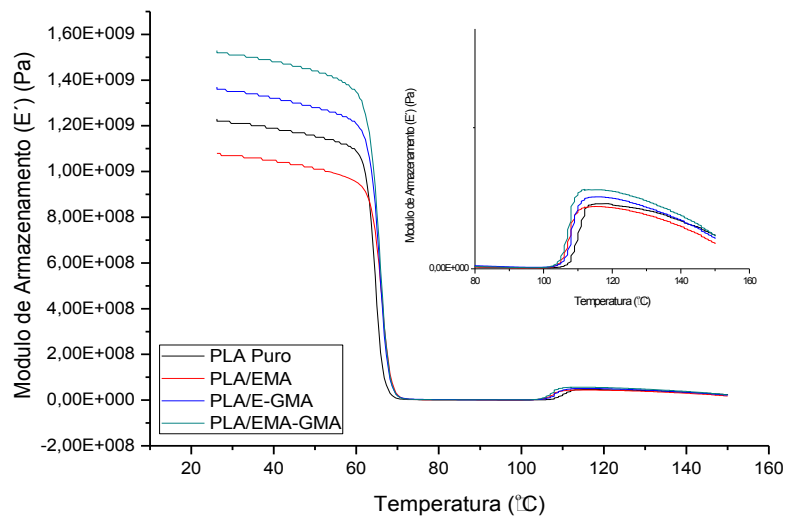
Na Figura 22(b), os módulos de armazenamento na temperatura ambiente das blendas binárias com os copolímeros contendo grupos funcionais GMA, foram superiores aos do PLA, enquanto que com o copolímero EMA foi inferior. Na temperatura de 60°C, o módulo de armazenamento das blendas binárias comportaram-se como o do PLA puro, perdendo a rigidez até aproximadamente 70°C. Na temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA, em torno de 110°C, ver destaque na Figura 22(b), a adição dos copolímeros não alteraram significativamente o valor do módulo do PLA, embora no DSC (Figura 20) foi observado que o início da T_{cc} do PLA foi antecipado com a presença dos copolímeros e o pico de T_m também foi alterado com a presença dos copolímeros.

Na Figura 22(c), os módulos de armazenamento na temperatura ambiente das blendas ternárias foram todos inferiores ao do PLA puro, com a mesma tendência do módulo elástico obtido no ensaio de tração. Observa-se neste gráfico que o módulo das blendas ternárias apresentou uma redução inicial em temperatura inferior ao do PLA puro. Com a adição dos copolímeros e do PCL ao PLA, houve um aumento do módulo em temperatura inferior a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA (ver destaque na Figura), o que sugere que pode está ocorrendo também uma perturbação no processo de cristalização a frio do PLA, conforme corroborado por DSC pela redução do

pico principal de fusão e na ausência do pico menor de fusão do PLA nestas misturas quando comparados com os do PLA puro. Comportamentos com a mesma tendência foram observados por (COCK et al., 2013, OKSMAN et al., 2003).



22(a)



22(b)

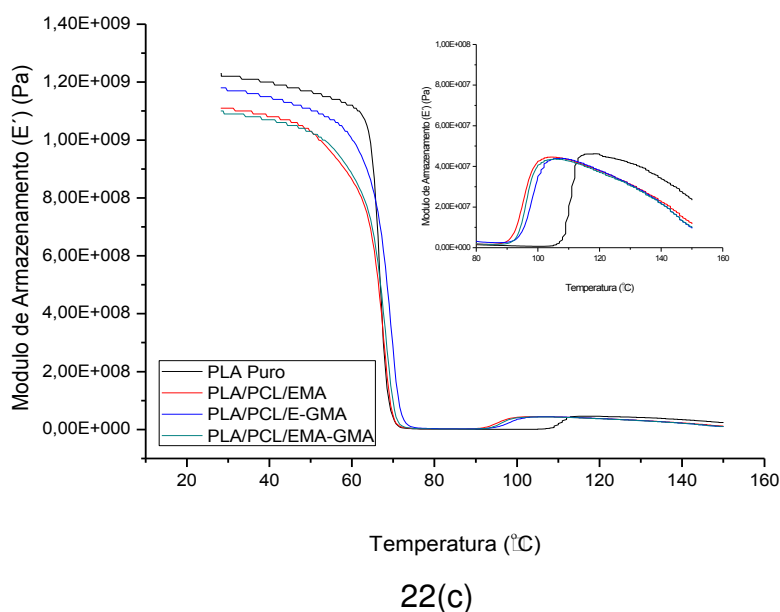


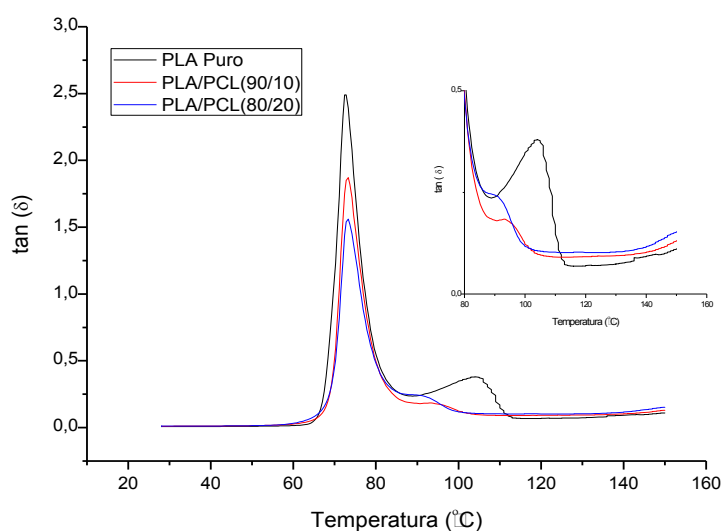
Figura 22: Módulo de Armazenamento (E') do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

Na Figura 23(a), observa-se que o valor de pico dos coeficientes de amortecimento ($\tan\delta$) do PLA e das blendas binárias com a PCL, está na mesma temperatura, porém com o aumento da concentração de PCL ocorre atenuação na intensidade do pico. Isto é mais visível na mudança de comportamento do $\tan\delta$ na transição referente à T_{cc} do PLA, ver destaque na figura, quando a PCL é misturado com o PLA, ocorre uma redução significativa do $\tan\delta$ o que corrobora que a PCL pode estar influenciando a cristalização a frio do PLA.

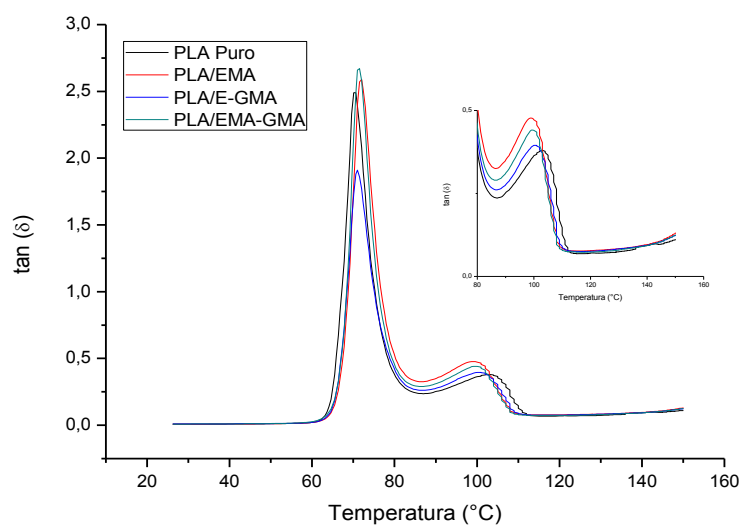
Na Figura 23(b), observa-se que o valor de pico dos coeficientes de amortecimento ($\tan\delta$) das blendas binárias com os copolímeros funcionalizados, está um pouco deslocado para temperaturas mais elevadas em relação ao do PLA puro, sugerindo algum tipo de interação entre os constituintes da blanda. No destaque da figura, observa-se que a adição dos copolímeros promoveu um deslocamento do pico de $\tan\delta$ na transição da T_{cc} para temperaturas menores e ao mesmo tempo um aumento do pico de $\tan\delta$,

indicando maior amortecimento com a presença dos copolímeros em relação ao PLA puro.

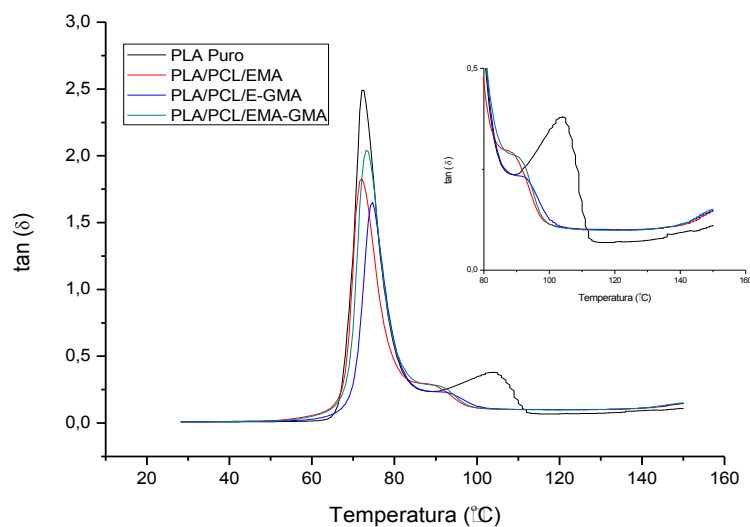
Na Figura 23(c), observa-se que o pico dos coeficientes de amortecimento ($\tan\delta$) das blendas ternárias, também está um pouco deslocado para temperaturas mais elevadas, indicando interações entre os constituintes da blenda. No destaque da figura, observa-se que quando os copolímeros são misturados com a PCL e o PLA, ocorre uma redução do pico de $\tan\delta$ e um deslocamento para temperaturas inferiores, indicando menor amortecimento na transição da T_{cc} com a presença dos copolímeros e da PCL em relação ao PLA puro.



23(a)



23(b)



23(c)

Figura 23: Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) do PLA puro e suas blends: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 24 (a-c) ilustra os espectros de FTIR para o PLA puro e para as blends binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blends ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10). No anexo H encontra-se os espectros de FTIR para os polímeros biodegradáveis e os copolímeros utilizados nessa pesquisa.

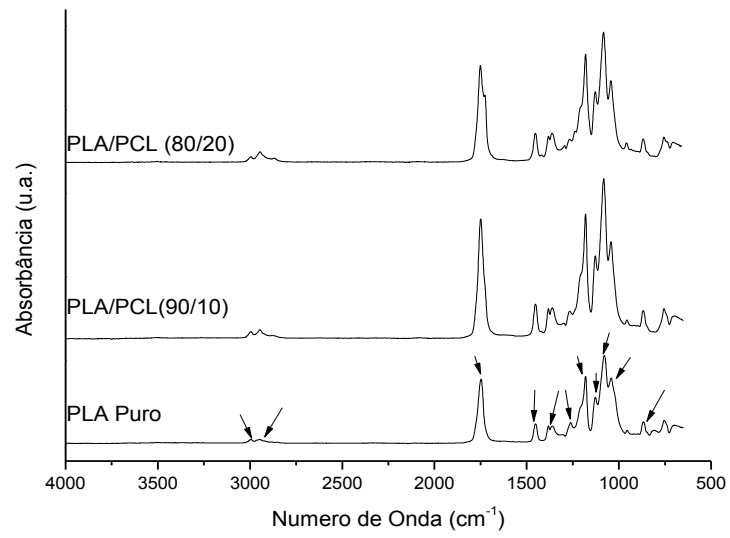
Na Figura 24(a) podem-se observar por meio do espectro do PLA puro, bandas em: 871cm^{-1} referentes aos grupos C-C; 1045 , 1090 , 1129 , 1182cm^{-1} e 1267cm^{-1} referentes aos grupos C-O; 1362 , 1384 , 1454 , 2944 e 2995cm^{-1} referentes aos grupos C-H e a 1750cm^{-1} referente a carbonila do grupo éster. A identificação destas bandas também foi corroborada por outros autores na literatura (POPELKA et al. 2007; BRITO, 2011; CAVALCANTI, 2012 e SOUZA, 2012). Outra informação que se pode visualizar através do espectro de FTIR é

com relação à cristalinidade do PLA. A literatura reporta que quando o PLA apresenta alta cristalinidade, bandas de absorção são observadas a 920 cm^{-1} e 1207 cm^{-1} , fato este não observado nos espectros de FTIR, nas Figuras 24 (a-c), ou seja, o PLA apresenta baixa cristalinidade após ter sido submetido aos processos de extrusão e injeção sob as condições de processamento utilizadas nesta pesquisa, corroborando com o DRX anteriormente mostrado (Figura 21).

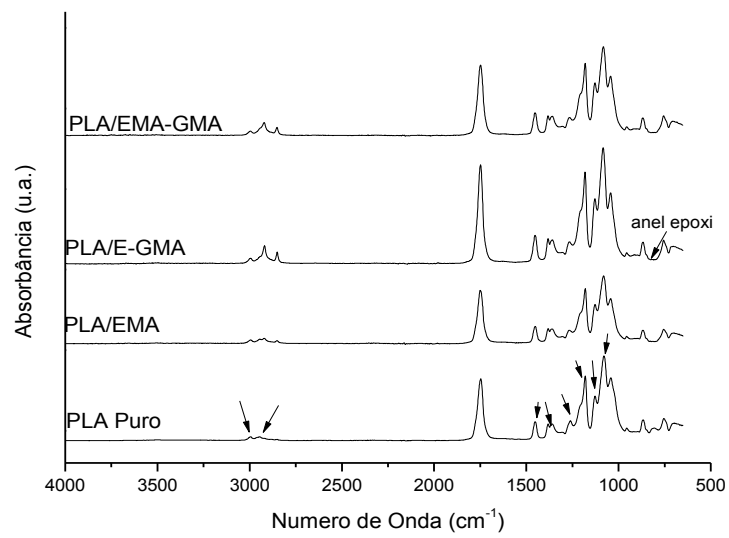
Na Figura 24(b-c) observam-se ainda bandas a 2850 e 2920 cm^{-1} as quais são referentes aos grupos C-H e 1738 cm^{-1} referente à carbonila do éster, todas essas bandas referentes aos copolímeros EMA, E-GMA e EMA-GMA. Aparentemente os espectros não variaram entre si, possuindo bandas de absorção aproximadamente nos mesmos números de onda, tanto para o PLA, PCL e os copolímeros (CHEN, 2003).

A literatura reporta que tanto para o E-GMA como o EMA-GMA a 912 cm^{-1} , é identificada a presença do anel epóxi, o qual é caracterizado por uma pequena banda encontrada em torno de $910\text{-}915\text{ cm}^{-1}$, devido à contração da ligação C-C, enquanto ambas as ligações C-O estiram. E esta banda desaparece completamente após a abertura do anel epóxi durante a reação, como pode ser visto na (Figura 24b).

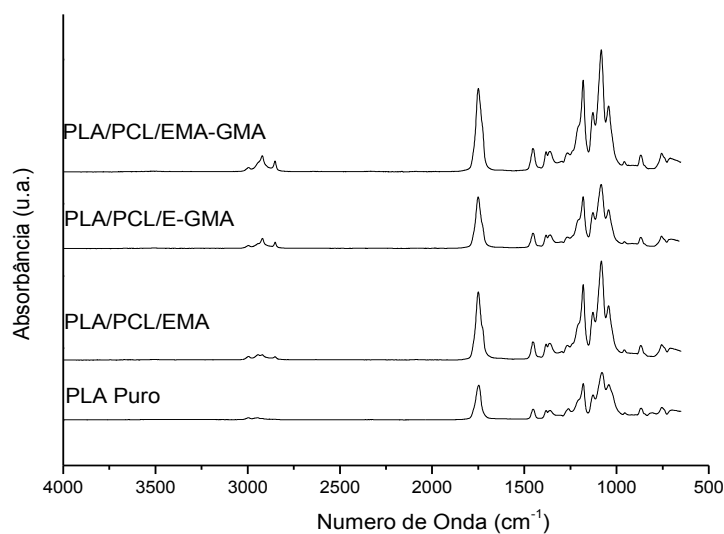
O grupo epóxi pode reagir tanto com grupos carboxilas como com grupos hidroxilas, ambos presentes no PLA, para formar ligações éster e éter sob condições favoráveis, respectivamente, sendo a reação com o grupo carboxila mais reativa do que a reação com o grupo hidroxila (ver Figura 3) (LIU et al., 2010; SU et al., 2009).



24(a)



24(b)



24(c)

Figura 24: Espectros de FTIR do PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 25 - 32 ilustram as fotomicrografias obtidas por MEV para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10). As fotomicrografias foram obtidas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto.

Nas Figuras 25 e 26 observou-se por meio das fotomicrografias ilustradas, a separação de fases presente na mistura entre os polímeros PLA e PCL, o que indica imiscibilidade na blenda binária. O PLA é a fase majoritária apresentando-se de forma densa e a fase em menor tamanho é a PCL dispersa na matriz de PLA.

Verificou-se em algumas regiões nestas fotomicrografias, uma fraca adesão entre os polímeros, evidenciada por um espaço “vazio” na interface entre as partículas dispersas e a matriz de PLA, ao mesmo tempo observaram-se interfaces fechadas, sugerindo adesão entre as fases. Quando o teor de PCL foi aumentado de 10 para 20 (Figura 26), a fase da PCL mostrou-se bem

dispersa e distribuída ao longo de toda a matriz, (PLA) o que provavelmente até esta concentração, ocorreu alguma coalescência, corroborando com várias morfologias observadas destes sistemas na literatura (BROZ, 2008; MONTICELLI, 2014; SARAZIN, 2004; YU, 2007; WU, 2009). Este tipo de morfologia desenvolvida na blenda de PLA/PCL poderá está relacionada com os resultados de resistência ao impacto que foram superiores para concentrações maiores de PCL na blenda.

Na Figura 27 verifica-se na morfologia da blenda binária PLA/EMA um maior tamanho médio de partículas dispersas, maior heterogeneidade de partículas, a presença de fases dispersas sacadas durante o ensaio de resistência ao impacto e, no entorno de algumas partículas, a formação de uma interfase. Portanto, a combinação destas características pode ter sido responsável pela menor resistência ao impacto desta blenda.

Para a blenda PLA/E-GMA (Figura 28) percebe-se uma significativa redução no tamanho médio dos domínios da fase dispersa e uma melhor adesão entre as fases o que pode ter colaborado para uma melhor propriedade de resistência ao impacto, comparando com a blenda binária anterior. Resultados também observados por (SHIN, 2013 e ZHANG, 2009).

Para a blenda PLA/EMA-GMA (Figura 29) observa-se um tamanho médio da fase dispersa intermediário entre as três blendas binárias com copolímeros funcionalizados, e uma maior homogeneidade no tamanho de partículas, quando comparada com a blenda PLA/EMA e, também a formação de interfases vistas no entorno de algumas partículas.

Portanto, em função dos diversos tipos de morfologias apresentados nestas blendas binárias, ou seja, considerando as diferenças no tamanho médio de partículas dispersas, na distribuição de tamanhos, na adesão entre os polímeros e na formação de interfase, a correlação da morfologia com as propriedades mecânicas torna-se complexa. Pode-se inferir que as possíveis interações físicas e/ou químicas dos grupos funcionais presentes em cada tipo de copolímero com a matriz de PLA, bem como as características elastoméricas de cada um, podem ter contribuído mais para as mudanças nas propriedades mecânicas do que o tamanho médio de partículas e sua dispersão.

Nas Figuras 30-32, pode-se observar as mesmas características morfológicas para as blendas ternárias quando comparadas com as blendas binárias discutidas na Figura 25-29, ou seja, mais uma vez ocorre a separação de fases em todas as composições, e a fase dispersa apresenta melhor distribuição para a blenda PLA/PCL/EMA-GMA. De um modo geral, foi possível observar que quando os copolímeros foram adicionados com a PCL ao PLA, as propriedades mecânicas apresentaram valores superiores aos das blendas binárias, seja somente com a PCL ou somente com os copolímeros funcionalizados.

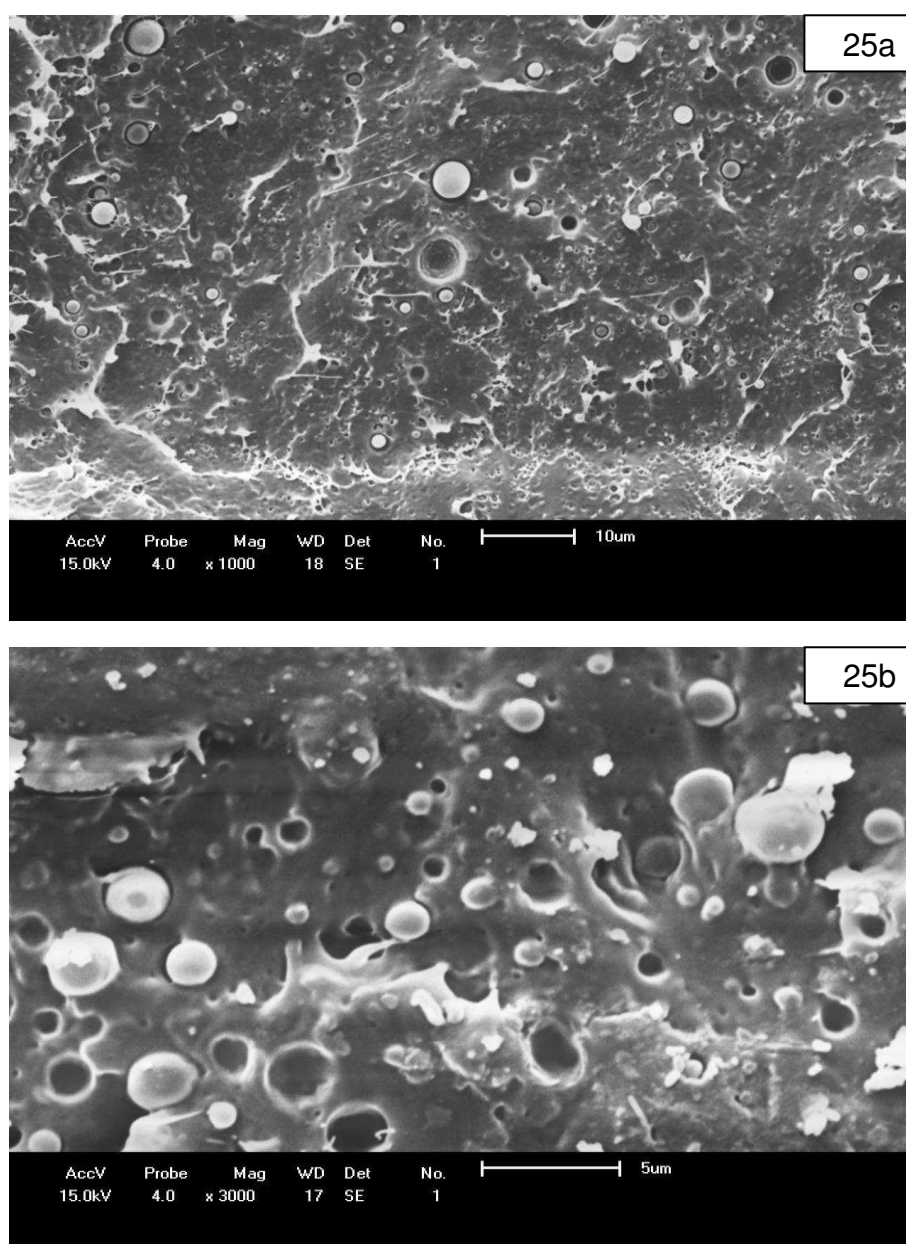


Figura 25: Fotomicrografias obtidas por MEV das blendas binárias PLA/PCL (90/10) com aumento de (a) 1000 e (b) 3000X, respectivamente.

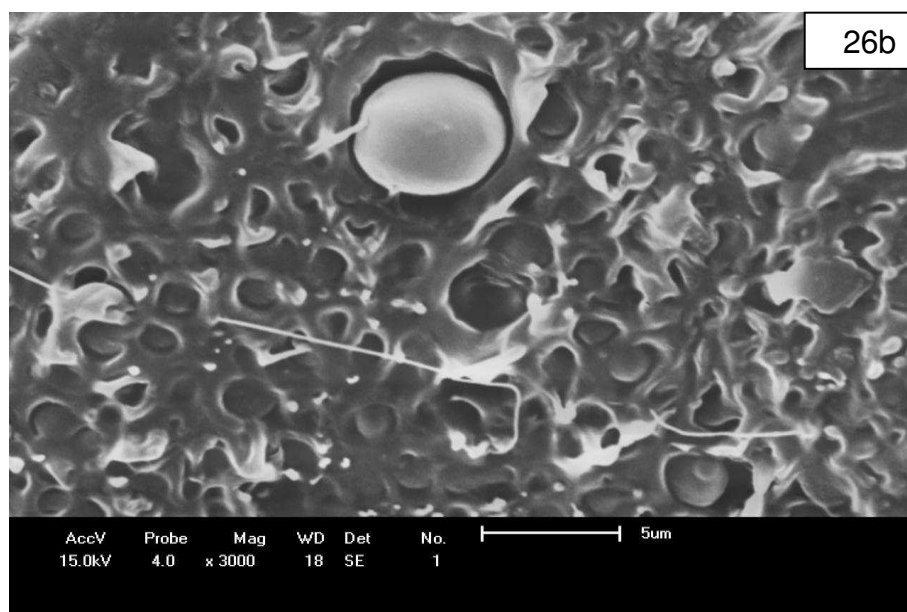
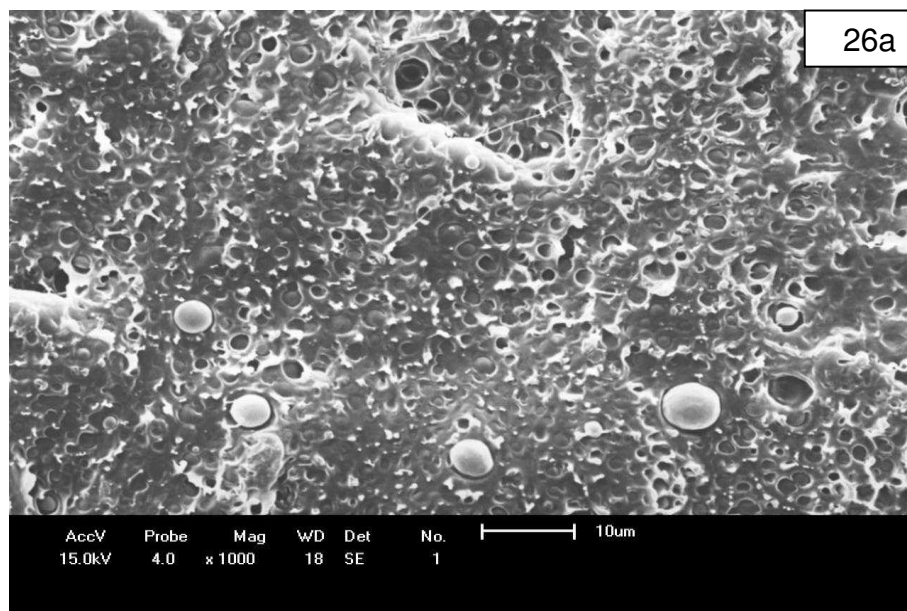


Figura 26: Fotomicrografias obtidas por MEV das blendas binárias PLA/PCL (80/20) com aumento de (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.

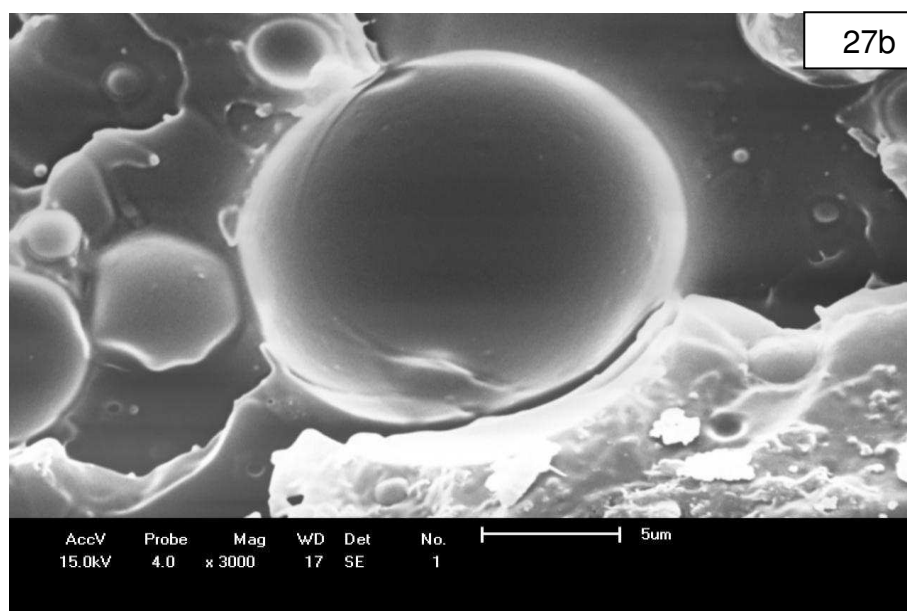
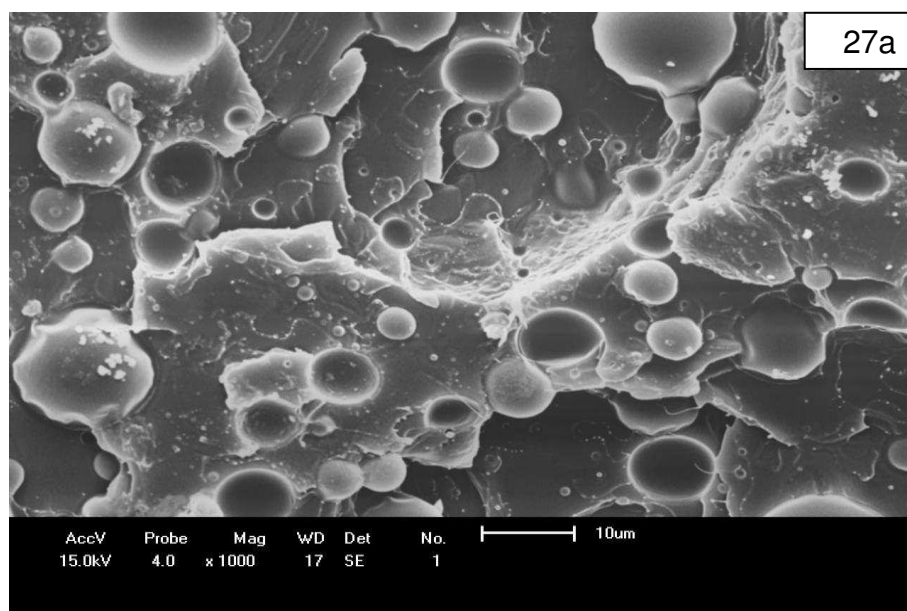


Figura 27: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda binária PLA/EMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.

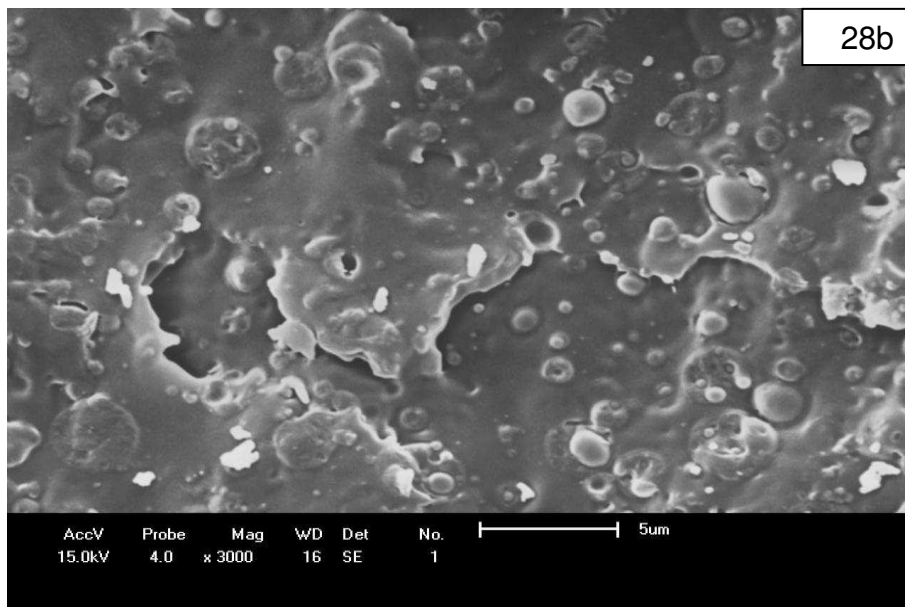
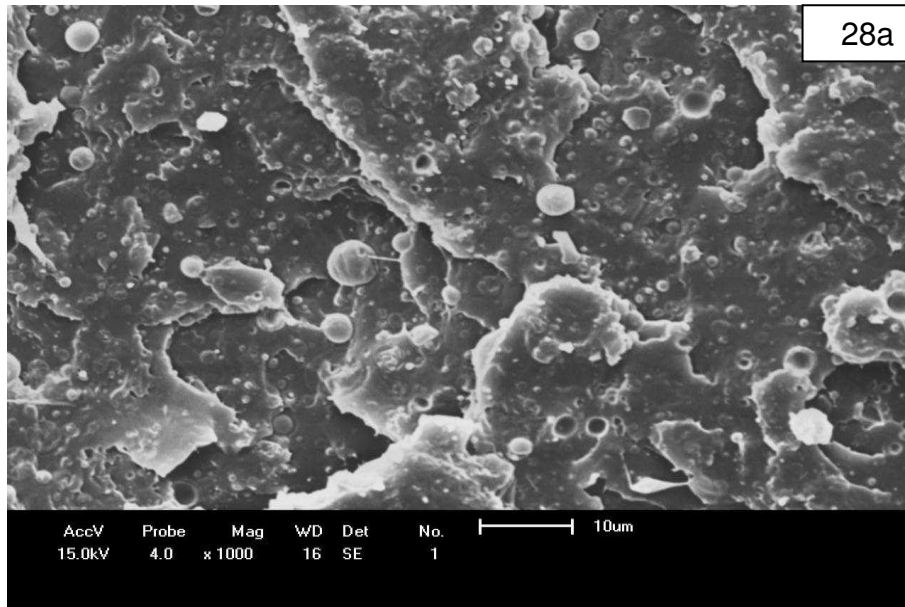


Figura 28: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda binária PLA/E-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.

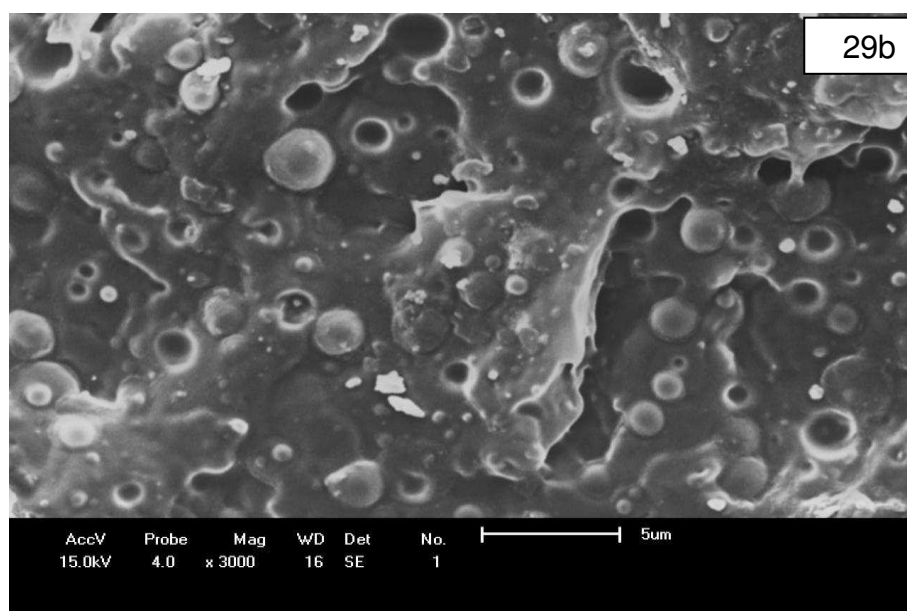
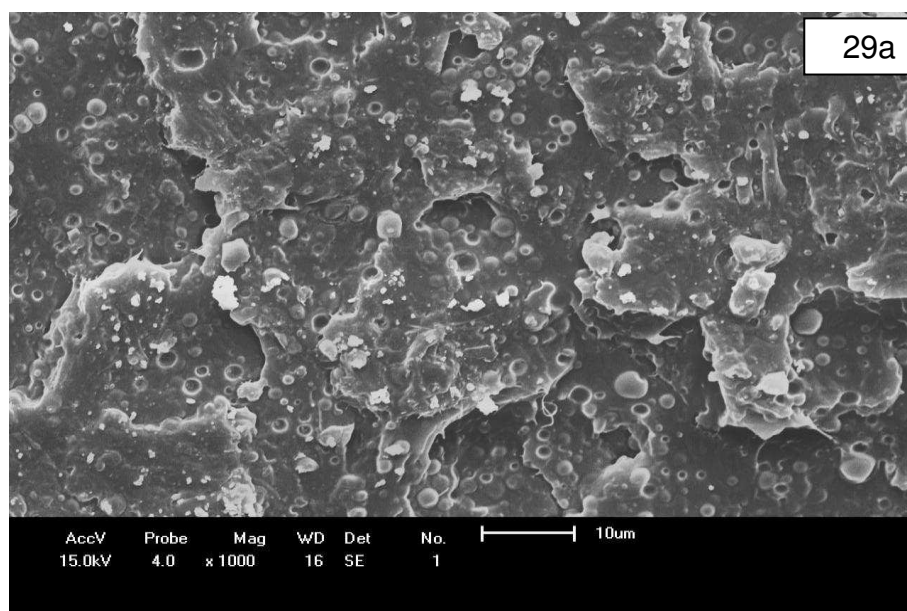


Figura 29: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda binária PLA/EMA-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.

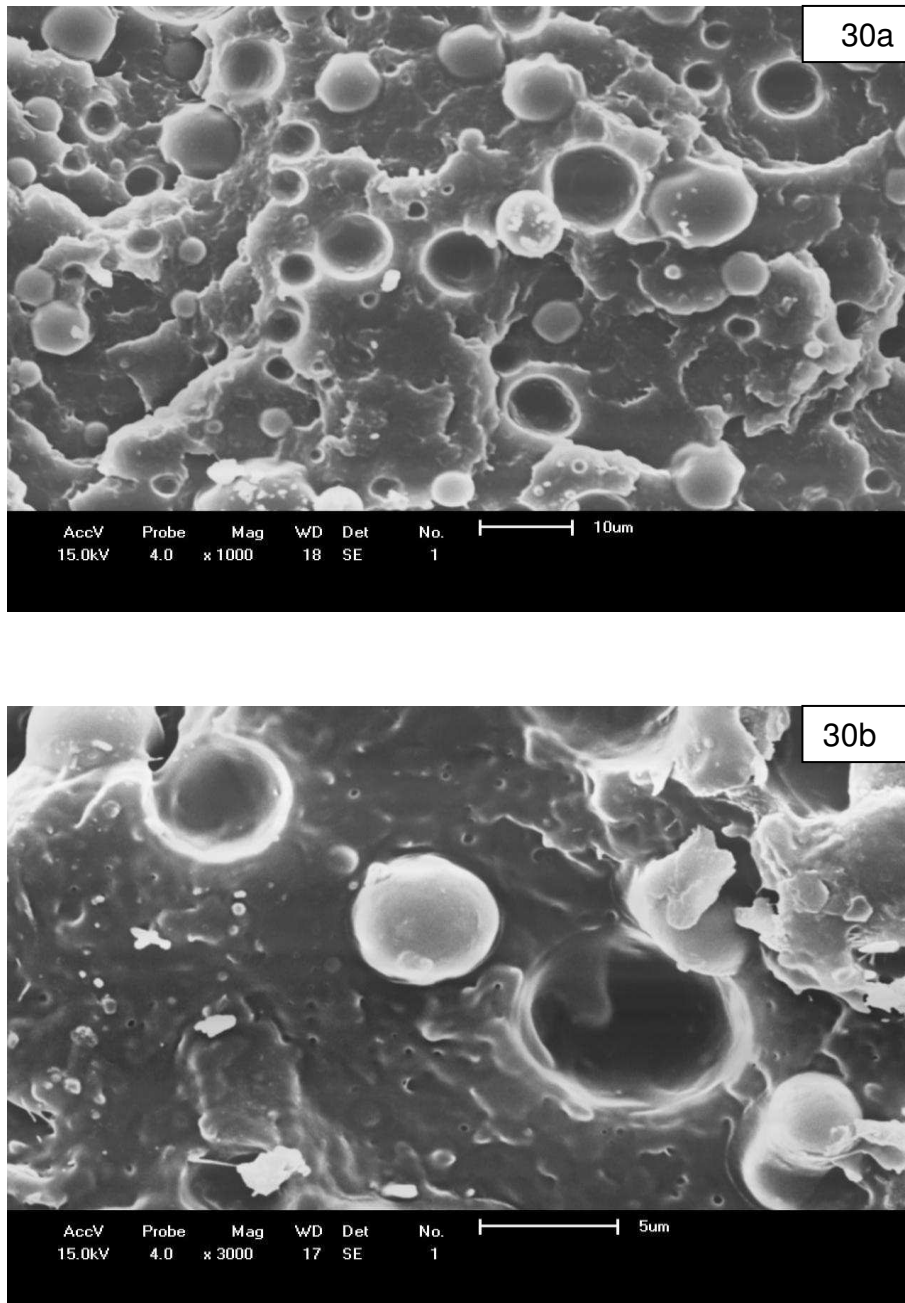


Figura 30: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda ternária PLA/PCL/EMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente.

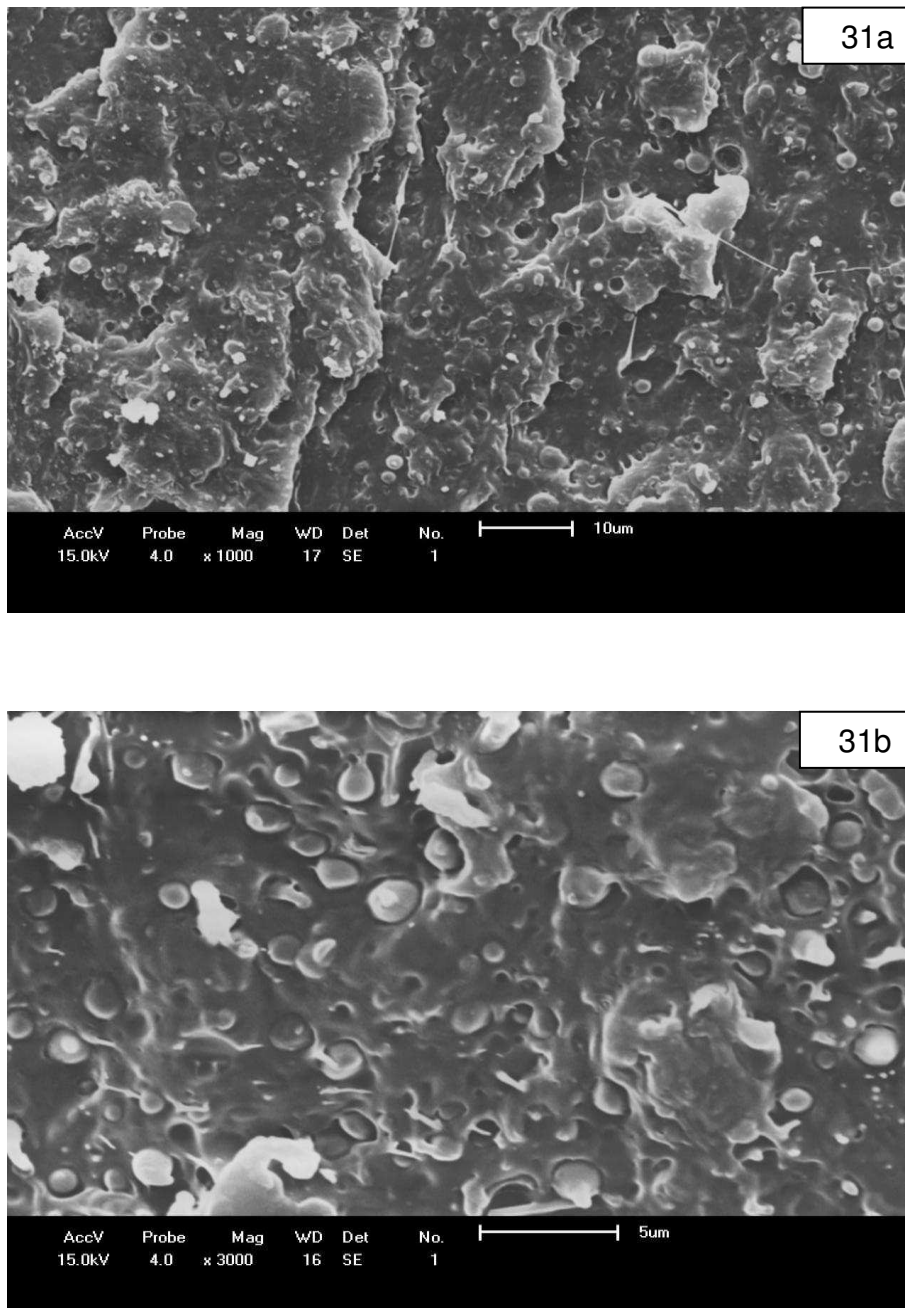


Figura 31: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda ternária PLA/PCL/E-GMA com os aumentos (a) 1000X e (b) 3000X, respectivamente

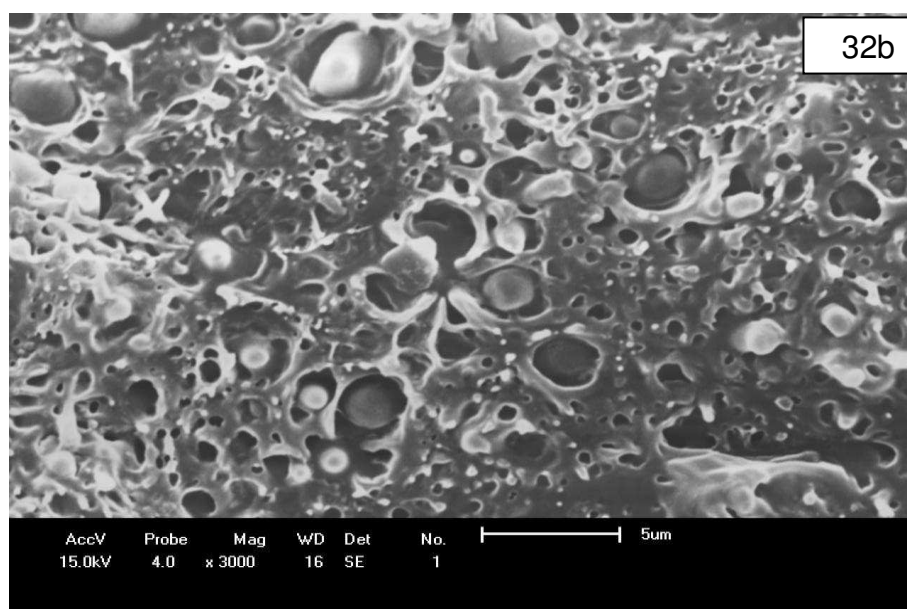
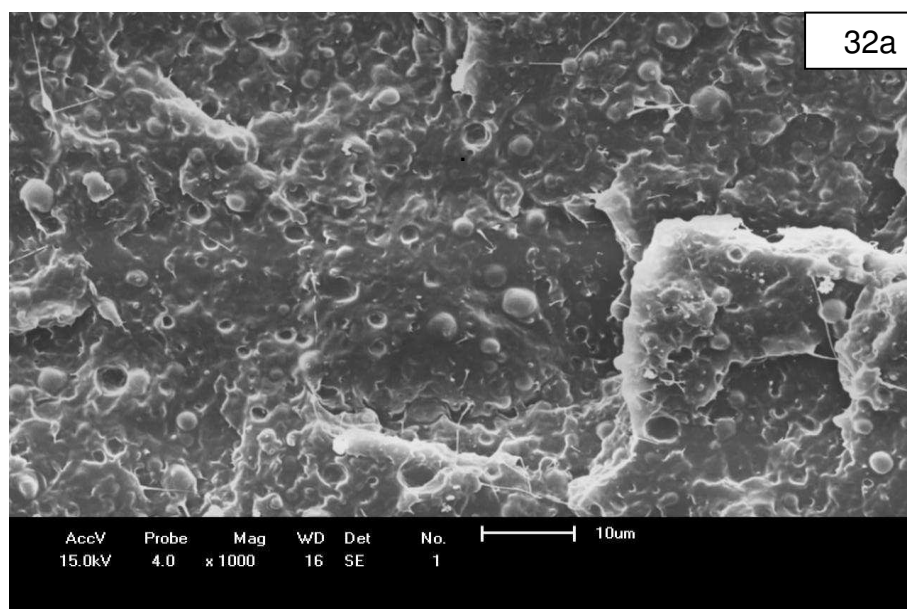


Figura 32: Fotomicrografias obtidas por MEV da blenda ternária PLA/PCL/EMA-GMA com os aumentos (a) 1000X e, (b) 3000X, respectivamente.

6.9. Reometria de Torque

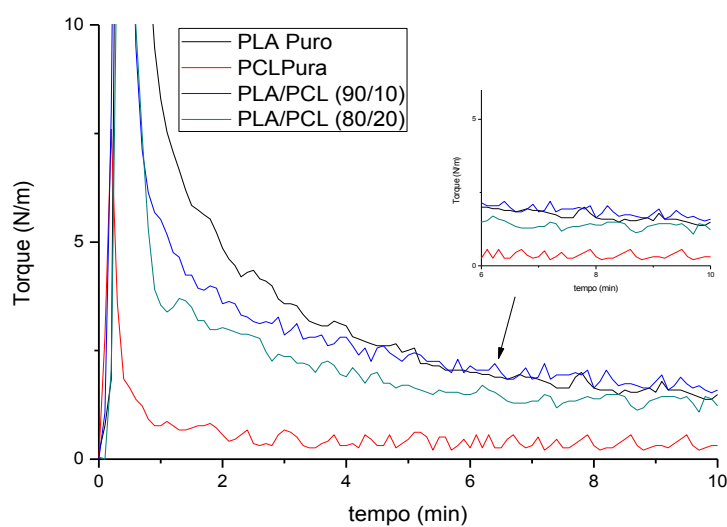
As Figuras 33 (a-c) ilustram as curvas de torque em função do tempo, ou seja, o comportamento reológico para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Com a reometria de torque é possível observar o comportamento do material sob o efeito do cisalhamento, promovido pelos rotores a uma velocidade constante de 50rpm e durante o tempo pré-determinado de 10 minutos à 180°C.

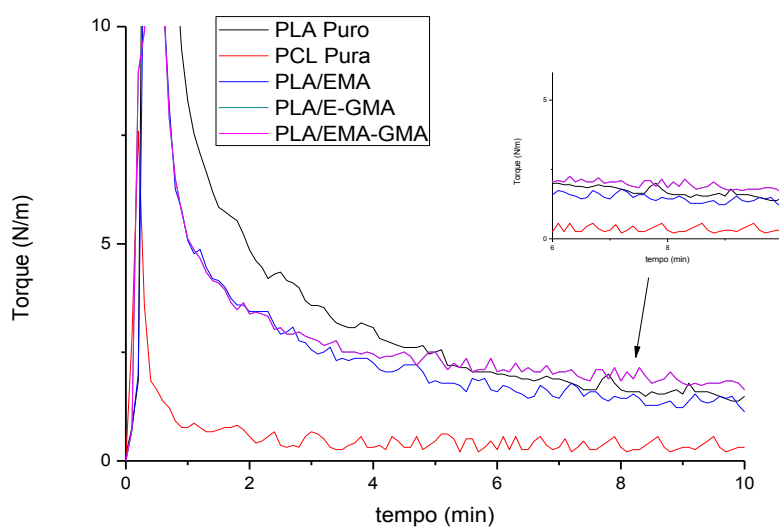
Na Figura 33(a) pode-se observar que para o PLA puro, o torque em função do tempo é superior ao da PCL, indicando que a viscosidade do PLA é superior para estas condições de processo. Outra observação é que o comportamento do torque do PLA apresenta uma tendência de decaimento em função do tempo, demonstrando instabilidade térmica durante o processo, provavelmente por está ocorrendo degradação e, por conseguinte redução de massa molar. Enquanto que para a PCL, após o término do pico de carregamento, em torno de 2 minutos, o torque se mantém “estável”, ou seja, sem diminuir com o tempo. Portanto, a adição da PCL ao PLA em duas concentrações de 10 e 20% em peso, influenciou na redução do torque em função da PCL ser menos viscoso, porém atribuiu maior estabilidade térmica ao PLA durante o tempo de processo estudado. Após o tempo de 6 minutos (indicado por seta preta), é possível observar que o torque supera o do PLA para a blenda 90/10 e, para a blenda 80/20, a tendência é de superar em tempos maiores ao estudado neste ensaio.

Na Figura 33(b) a adição dos copolímeros funcionalizados também levou a maior estabilidade térmica do PLA durante o tempo de processo em estudo. Para a blenda binária com o compatibilizante EMA-GMA, observa-se uma tendência de aumento do torque em relação aos demais sistemas (indicado por uma seta preta), o que sugere que pode está ocorrendo reações entre o anel epóxi presentes no grupo do GMA do EMA-GMA, com os grupos terminais do PLA.

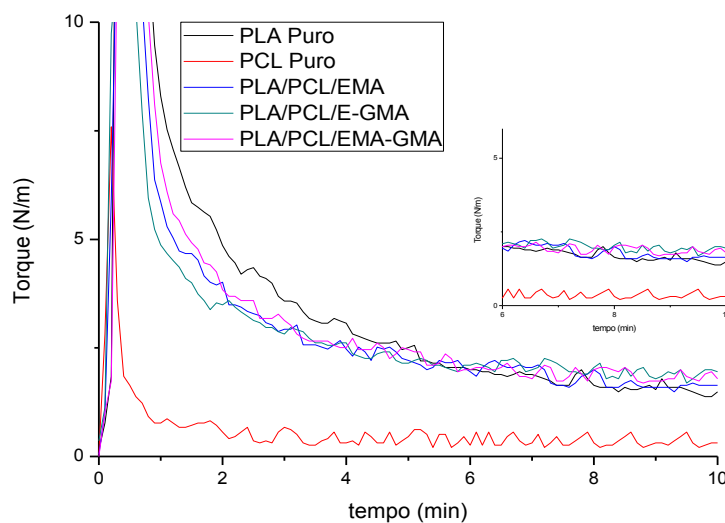
Na Figura 33(c) observa-se para as blends ternárias que as curvas de torque em função do tempo, apresentaram o mesmo comportamento, sobrepondo entre si e com tendência de maior estabilidade térmica que as blends binárias. Portanto, sugere-se que a presença da PCL e dos copolímeros funcionalizados colabora para uma maior estabilidade térmica do PLA durante o tempo de processamento estudado.



33(a)



33(b)



33(c)

Figura 33: Curvas de torque em função do tempo para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.10. Ensaio Reológico por Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear

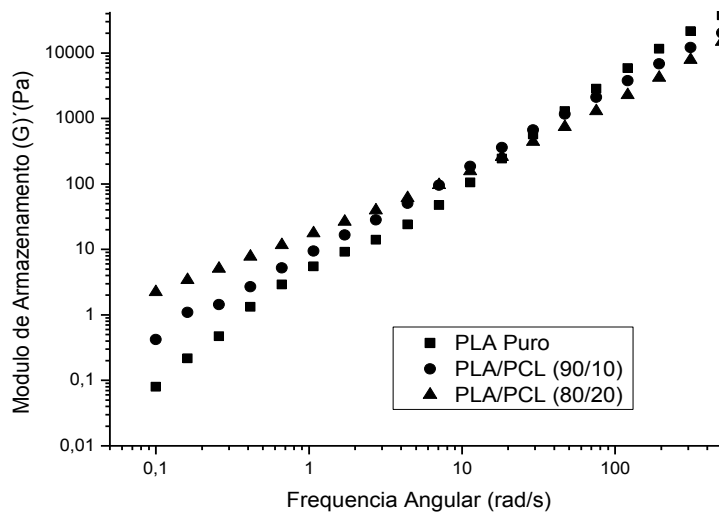
As Figuras 34, 35 e 36 ilustram o comportamento reológico em regime viscoelástico linear para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Na Figura 34(a), observa-se que o módulo de armazenamento (G') aumenta com a concentração de PCL quando comparado ao do PLA puro e, sua inclinação (declividade) torna-se menor em baixas frequências (entre 0,1 e 1 rad/s), o que pode ser atribuído a possíveis interações entre os dois polímeros, com tendência à formação de um pseudosólido.

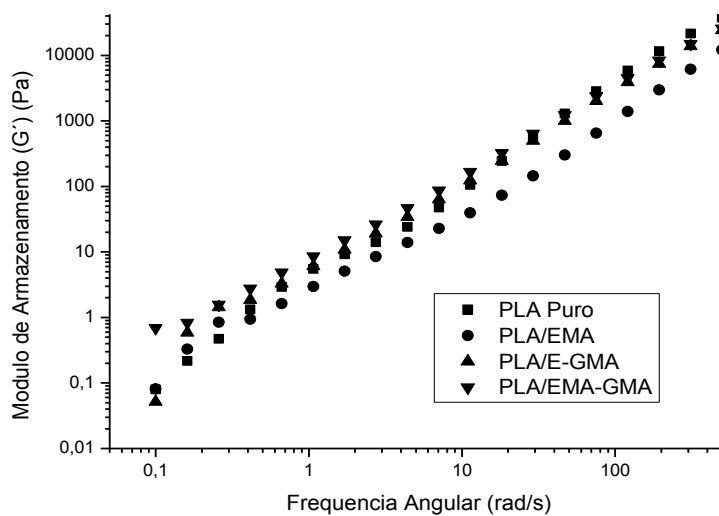
Na Figura 34(b) entre as frequências de 0,1 e 1 rad/s, as curvas do módulo de armazenamento (G') das blendas com os três copolímeros funcionalizados foram superiores a do PLA puro, o que indica que ocorreram interações entre estes copolímeros e a matriz de PLA. Os valores para as

blendas binárias com os copolímeros contendo o grupo funcional GMA foram superiores a blenda binária com o EMA.

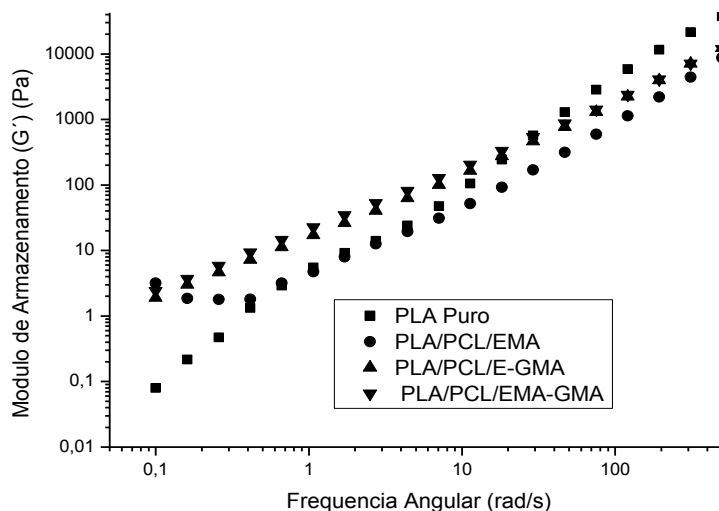
Na Figura 34(c), o deslocamento das curvas do módulo de armazenamento (G') para as blendas ternárias foi maior ainda, o que corrobora com vários resultados obtido neste trabalho que indicam que os copolímeros quando combinados com a PCL, apresentam maiores possibilidades de interações entre si e com a matriz de PLA. Os valores para as blendas ternárias com os copolímeros contendo o grupo funcional GMA foram superiores a blenda ternária com o EMA, sendo que com o EMA a curvatura no final da curva foi mais acentuada.



34(a)



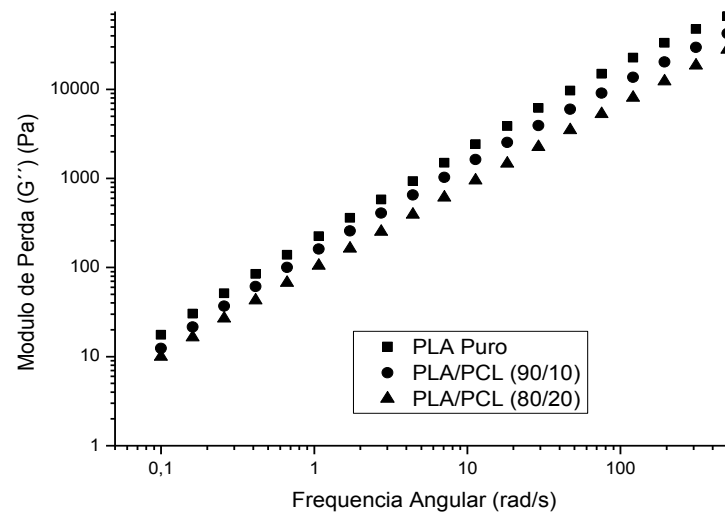
34(b)



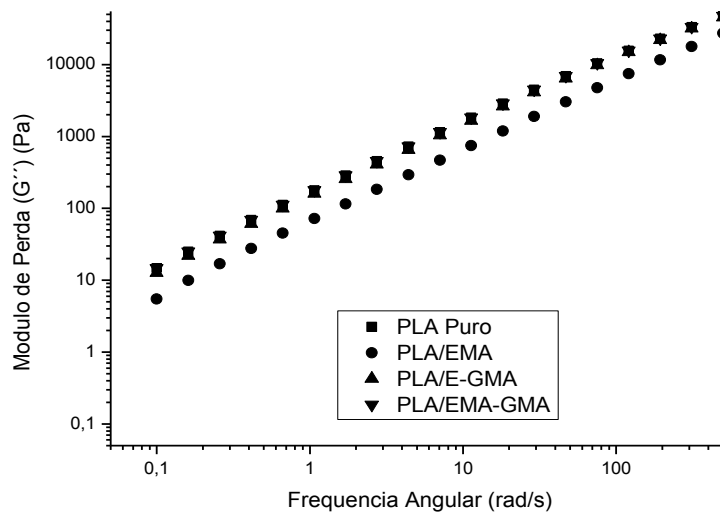
34(c)

Figura 34: Curvas do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

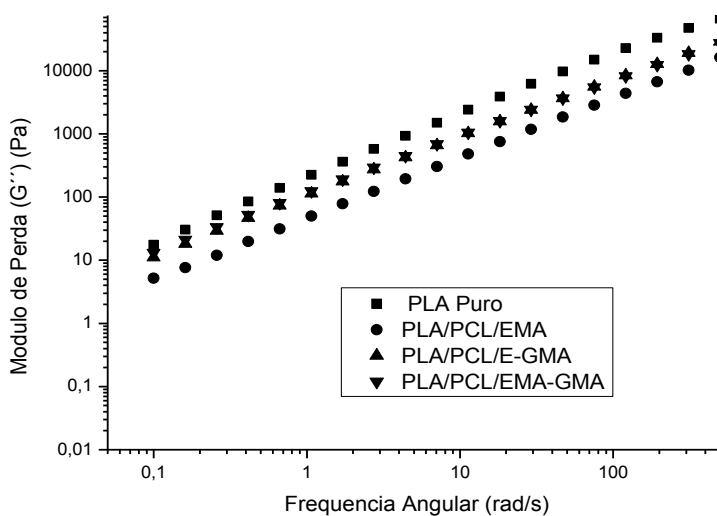
Nas Figuras 35(a), 35(b) e 35(c) observa-se que o módulo de perda (G'') das blendas binárias e ternárias foram todos inferiores ao do PLA puro, porém apresentaram o mesmo comportamento do PLA em toda faixa de frequência medida. Comparativamente, as blendas binárias e ternárias contendo o copolímero com o grupo GMA, tiveram valores de G'' superiores as blendas com o copolímero com o grupo EMA, ou seja, G'' representa a componente viscosa que dissipa energia e, portanto, as blendas contendo o copolímero com grupos GMA terão comportamento menos viscoso e mais elástico, conforme também verificado pelos maiores valores de G' que representa a componente elástica que armazena energia (Figura 34).



35(a)



35(b)

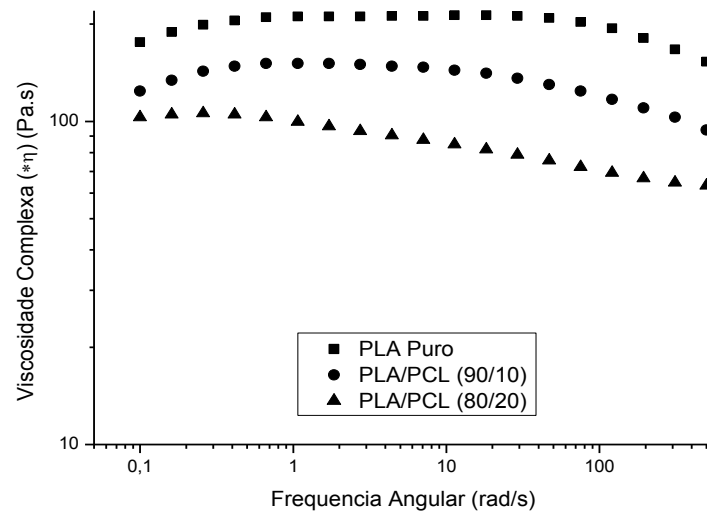


35(c)

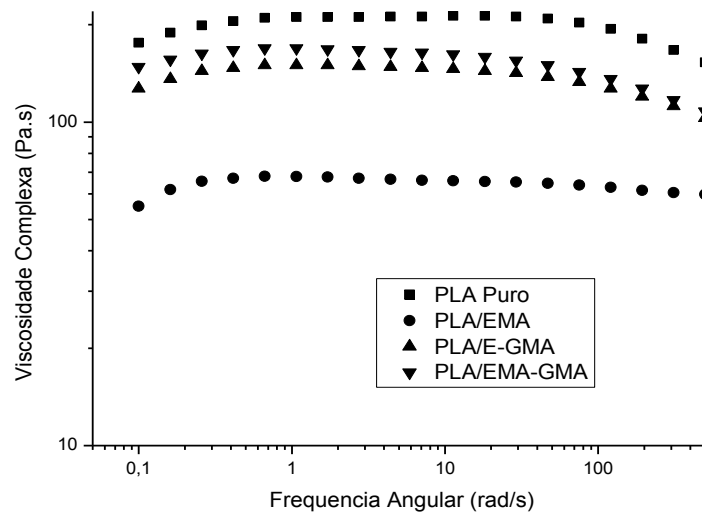
Figura 35: Curvas do módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

Na Figura 36(a) observa-se que a viscosidade complexa (η^*) do PLA diminuiu com o aumento da concentração de PCL em toda a faixa de frequência medida. Este comportamento segue a mesma tendência observada na reometria de torque (Figura 33a) para as blendas binárias PLA/PCL.

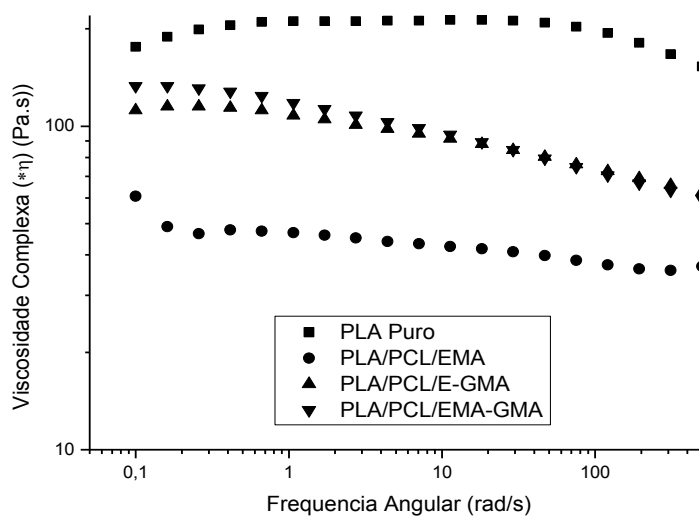
Para as blendas binárias e ternárias com os três copolímeros funcionalizados, Figura 36(b) e 36(c), respectivamente, os valores da viscosidade complexa (η^*) foram todos inferiores a do PLA puro em toda a faixa de frequência medida. Porém, os valores para as blendas binárias e ternárias com os copolímeros contendo o grupo funcional GMA foram superiores a blenda binária com o EMA, apresentando a mesma tendência dos demais resultados, além de um comportamento pseudoplástico mais acentuado.



36(a)



36(b)



36(c)

Figura 36: Curvas Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência angular para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados.

6.11. Reometria Capilar

As Figuras 37(a-c) e 38(a-c) apresentam os resultados de reometria capilar obtidos na temperatura de 180°C e em taxas de cisalhamento variando de 100 a 10000s⁻¹ para o PLA puro e para as blendas binárias de PLA com 10 e 20% em peso de PCL e com 10% em peso dos copolímeros funcionalizados EMA, E-GMA e EMA-GMA, e para as blendas ternárias PLA/PCL/copolímeros funcionalizados (80/10/10).

Medidas de reometria capilar são bastante relevantes quando se deseja avaliar o material durante o processamento, visto que são obtidas em taxas de cisalhamento elevadas e similares as condições de processamento típicas de processos de moldagem por extrusão e injeção que variam entre 100 e 10000s⁻¹ ou mais.

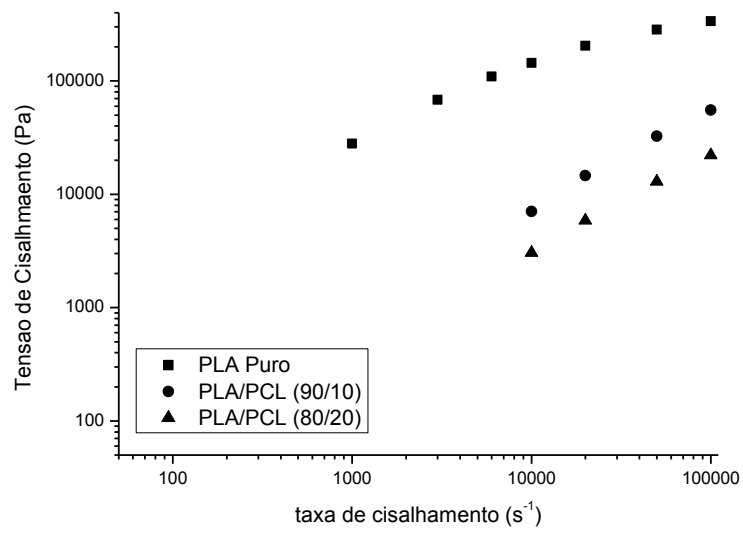
Na Figura 37(a-c) estão ilustradas as curvas de fluxo, ou seja, a relação entre a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento em escala

logarítmica, para o PLA e suas blendas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros.

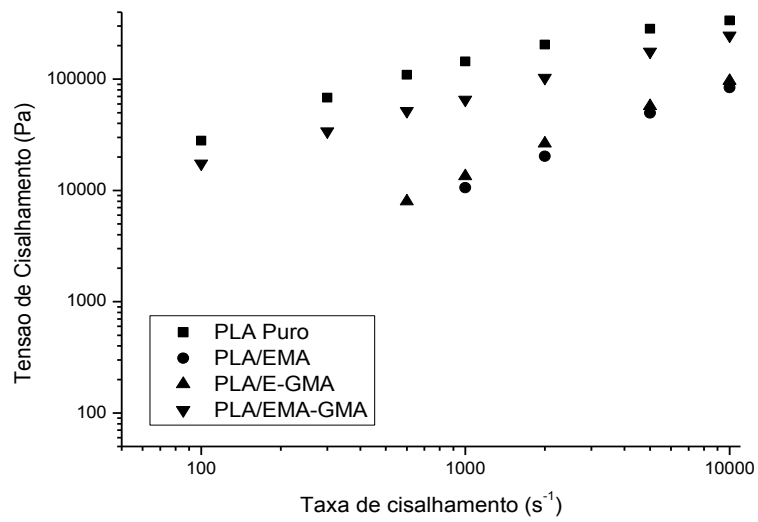
Na Figura 37(a) observa-se que o PLA apresentou valores de tensões superiores aos das blendas com 10 e 20% em peso de PCL, este comportamento está de acordo com os outros dados reológicos obtidos por reometria de torque e em regime oscilatório. A curva de fluxo do PLA, na escala logarítmica, apresentou um comportamento não-newtoniano mais acentuado do que as das blendas, conforme também corroborado pelos valores do índice da potência (n), ou coeficiente linear da equação 5, apresentados na Tabela 4.

Na Figura 37(b) observa-se que o comportamento reológico das blendas com os três copolímeros apresentou também a mesma tendência que as apresentadas nas demais análises reológicas. Da mesma forma, a blenda com o copolímero EMA-GMA foi a que apresentou valores de tensões superiores, provavelmente em função de maiores interações com o PLA. O valor do índice da potência (n) para esta blenda foi mais próximo do PLA, tendendo a um comportamento mais pseudoplástico do que as outras duas blendas, conforme dados apresentados na Tabela 4.

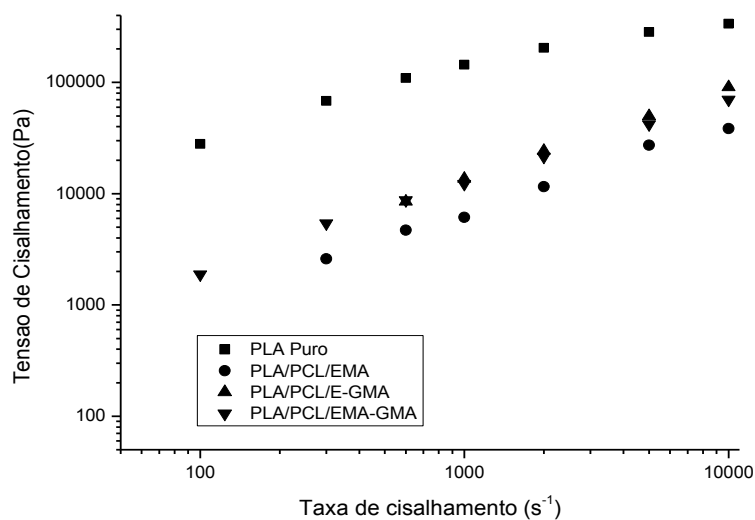
Na Figura 37(c) o comportamento reológico das blendas ternárias apresentou a mesma tendência que as demais análises reológicas. O valor do índice da potência (n) para a blenda com o copolímero EMA-GMA tendeu também para um comportamento mais pseudoplástico do que as outras duas blendas ternárias, conforme dados apresentados na Tabela 4.



37(a)



37(b)



37(c)

Figura 37: Curvas de Fluxo para o PLA puro e suas blends: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados

Na Tabela 4 encontram-se os valores do índice de consistência (K), do índice da potência (n) e o valor do ajuste linear ou coeficiente de correlação (R^2). Os Valores de K e n são parâmetros do modelo da potência de Ostwald-de Waele, conforme equação 4 e, são obtidos da equação 5 na forma logarítmica. No Anexo I encontram-se as linearizações feitas para obtenção dos parâmetros, K e n, e do ajuste (R^2). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foram próximos da unidade o que significa um ajuste linear satisfatório.

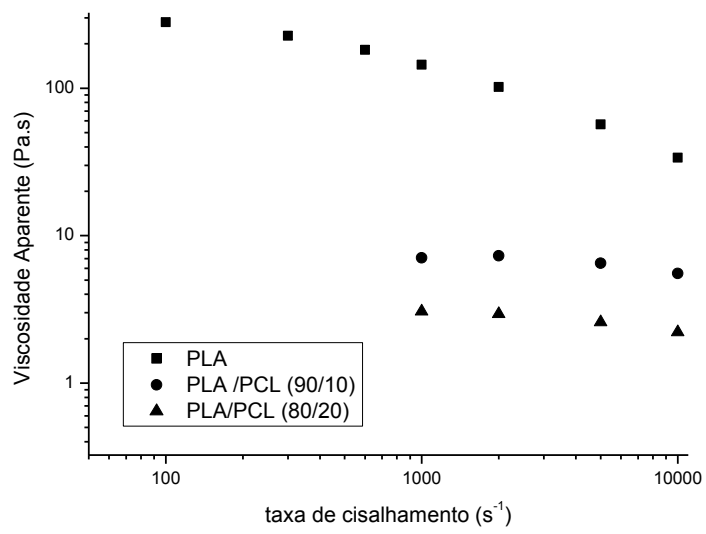
$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

$$\log \tau = \log K + n \cdot \log \dot{\gamma} \quad (5)$$

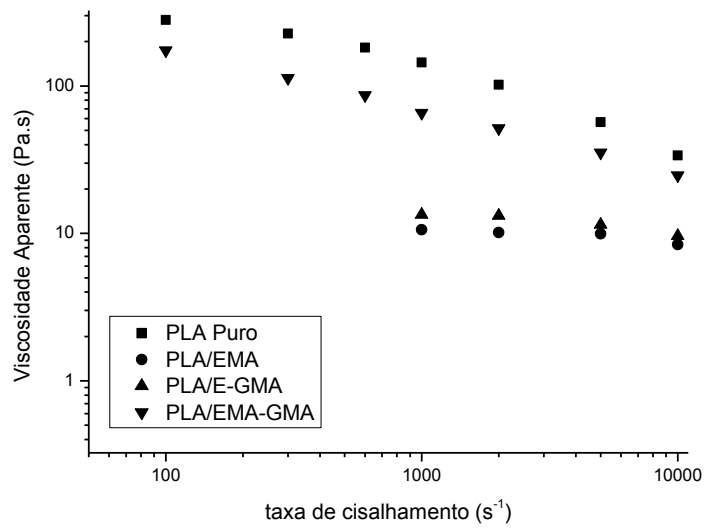
Tabela 4: Valores de K, n e R² para o PLA e suas blendas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros.

AMOSTRAS	Índice de Consistência K (Pa.s ⁿ)	Índice de Potência (n)	Coefficiente de Correlação R ²
PLA	912,01	0,53	0,9517
PLA/PCL (90/10)	1,51	0,92	0,9956
PLA/PCL (80/20)	1,14	0,86	0,9976
PLA/EMA	2,45	0,91	0,9963
PLA/E-GMA	5,25	0,85	0,9959
PLA/EMA-GMA	323,59	0,58	0,9988
PLA/PCL/EMA	4,57	0,79	0,9922
PLA/PCL/E-GMA	6,17	0,83	0,9992
PLA/PCL/EMA-GMA	10,23	0,77	0,9965

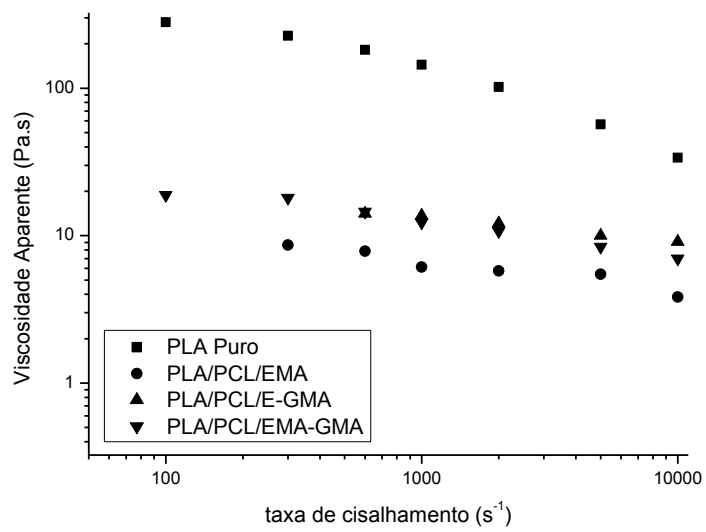
Na Figura 38(a-c) estão ilustradas as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento em escala logarítmica, para o PLA e suas blendas PLA/PCL, PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros. Pode-se observar que para o PLA e para todas as composições, houve redução na viscosidade aparente sob elevadas taxas de cisalhamento, caracterizando o comportamento pseudoplástico. A redução da viscosidade das blendas em relação ao PLA corrobora com o comportamento reológico obtido por meio das outras técnicas reológicas utilizadas. A vantagem de ter os sistemas com menor viscosidade em relação ao PLA puro é que a processabilidade destes é facilitada, por exemplo, quando se desejar moldar peças plásticas por injeção, o esforço mecânico e o desgaste serão menores, além de contribuir para um menor consumo de energia.



38(a)



38(b)



38(c)

Figura 38: Curvas Viscosidade Aparente em função de altas taxas de cisalhamento para o PLA puro e suas blendas: (a) PLA/PCL (b) PLA/copolímeros funcionalizados (c) PLA/PCL/copolímeros funcionalizados

7. CONCLUSÕES

- Os resultados do comportamento mecânico sob tração mostraram que ocorreu uma redução no módulo elástico e na resistência à tração quando comparados com o PLA puro, em todas as composições das blendas. Por outro lado, houve um aumento significativo no alongamento final e na resistência ao impacto, principalmente para a blenda binária PLA/EMA-GMA e a ternária PLA/PCL/EMA-GMA;
- A temperatura de distorção térmica (HDT) não apresentou mudanças significativas nas blendas binárias (com PCL) e nas ternárias. Por outro lado, estes resultados são considerados satisfatórios já que não houve redução do valor desta propriedade;
- As curvas DSC para o PLA e suas blendas possibilitaram um conhecimento prévio das temperaturas de transições térmicas características;
- O comportamento estrutural por DRX das blendas apresentou para o PLA puro um ombro alargado que corresponde ao baixo grau de cristalinidade do mesmo. Comportamento semelhante foi observado em todas as composições;
- As análises de DMTA permitiram conhecer as transições térmicas do PLA e suas blendas que foram confirmadas pelos resultados de DSC e ainda correlacionar os módulos de armazenamento, coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) com as propriedades mecânicas (ensaio de tração);
- Por FTIR foi possível verificar as possíveis interações existentes entre o PLA e os copolímeros utilizados;

- O comportamento morfológico da superfície de fratura das blendas observado por MEV apresentou o tamanho da fase dispersa reduzida quando o E-GMA e o EMA-GMA foi adicionado;
- A partir da reometria de torque foi verificado que a processabilidade do PLA foi alterada pela presença do EMA, do E-GMA e do EMA-GMA, tornando-se mais estável, uma vez que não houve redução do torque durante o tempo avaliado;
- Os ensaios reológicos por reometria oscilatória indicaram que a adição dos copolímeros funcionalizados e da PCL aumentaram o módulo de armazenamento em todas as composições. Enquanto que para o módulo de perda e a viscosidade houve uma redução quando comparados ao PLA puro;
- Por meio da reometria capilar foi possível confirmar que a processabilidade do PLA foi alterada pela presença dos copolímeros em altas taxas de cisalhamento.

Diante do que foi proposto nesta pesquisa foi possível concluir que o PLA foi tenacificado com a inserção de copolímeros funcionalizados e da PCL. O alongamento final foi três vezes superior quando comparado ao PLA puro, assim como também a resistência ao impacto.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a variação do percentual de PCL nas blendas binárias PLA/PCL;
- Estudar a variação do percentual dos copolímeros nas blendas PLA/Copolímeros e PLA/PCL/Copolímeros;
- Estudar o efeito de outros compatibilizantes, preferencialmente, biodegradáveis no desempenho do PLA;
- Estudar a morfologia através de MET e confrontar com demais ensaios.

9. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, R. G. **Análise das Propriedades Micro e Macroscópicas de Blendas de Poliamida 4,6/Poliamida 6**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: a Review. In: **Journal of Macromolecular Science**. Part C - Polymer Reviews, v.C44, n.3, p.231–274, 2004.

AVÉROUS, L. BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: **Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources**. Oxford, Elsevier Ltd. p.433-450, 2008.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. In: **Progress in Polymer Science**. v. 34, n.2, p.125-155, 2009.

BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F. M., Roitman, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 256-261, 2008.

BRITO, G. F.; **Tenacificação do Biopolímero Poli (Ácido Lático) com adição de modificadores de impacto e de argila**. Dissertação. UFCG, 2011.

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

BRETAS, R. E. S., D'Ávila, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2 edição.Ed. EDUFSCAR, p.257, 2005.

BROZ, M. E.; VANDERHART, D. L.; WASHBURN, N. R. Structure and mechanical properties of poly(d,l-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. In: **Biomaterials**. v. 24 , p. 4181–4190, 2003.

CALABRIA, L. **Blendas a Base de Biopolímeros para Liberação Controlada de Agroquímicos**. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, 2010.

CAMPOS, A., **Degradação de Blendas Poliméricas por Microrganismos de Solo e de Chorume**. Tese. Universidade Estadual Paulista. 2010.

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

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Blendas e de Compostos Empregando Polímeros Biodegradáveis**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2004.

CAVALCANTI, S. N., **Desenvolvimento de Bionanocompósitos de Poli (Ácido Láctico) /Argila Organofílica** . Dissertação. UFCG, 2012.

COCK, F., CUADRI, A. A., GARCÍA-MORALES, M., PARTAL, P. Thermal, rheological and microstructural characterization of commercial biodegradable polyesters. In: **Polymer Testing**. v.32, p. 716–723, 2013.

CHEE, W. K., IBRAHIM, N. A., ZAINUDDIN, N., RAHMAN, M. F. A. , CHIENG, B. W. Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. In: **Advances in Materials Science and Engineering**. V. ID 976373, 2013.

CHEN, C. C. ; CHUEHA, J. Y.; TSENG, H.; HUANG, H. M.; LEE, S. Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. In: **Biomaterials**. v. 24, p.1167–1173, 2003.

CHOI K., CHOI M., HAN D., TAE, S., HA C. Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending. In: **European Polymer Journal**, v.49, p. 2356–2364, 2013.

DORGAN, J. R.; LEHERMERIER, H.; MANG, M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (lactic acids). In: **Journal Polymer Environment**, v.8, p.1–9, 2000.

FALCONE, D. M. B. **Influência da Incorporação de Poli (ácido láctico) – PLA, de Pó de Madeira e Outros Aditivos no Comportamento Físico-Mecânico do Poli (hidroxibutirato) – PHB**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2004.

FALCONE, D. M. B., AGNELLI, J. A. M., FARIA, L. I. L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p.5-9, 2007.

FU, S. Y.; FENG, X. Q.; LAUKE, B.; MAI, Y. W. Effect of particle/matrix interface adhesion and loading on mechanical of particulate polymer composites. In: **Composites Part B: engineering**. v. 39, N. 6. p. 933 – 961, 2008.

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

GORIPARTHI, B. K., SUMAN. K. N. S. NALLURI, M. R. Processing and Characterization of Jute Fiber Reinforced Hybrid Biocomposites Based on Polylactide/Polycaprolactone Blends. In: **Polymer composites**, 2012.

GRANDE, R. **Estudo e Desenvolvimento de Blendas Ternárias Biodegradáveis a Partir de Poli (ácido láctico), Poli (álcool vinílico) e Quitosana**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly (lactic acid) fiber: An overview. In: **Progress in Polymer Science**, v.32, p.455–482, 2007.

HARADA, M., LIDA, K., OKAMOTO, K., HAYASHI, H., HIRANO, K. Reactive Compatibilization of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly (ϵ -caprolactone) Blends with Reactive Processing Agents. In: **Polymer Engineering and Science**, p.1359-1368, 2008.

HASSOUNA, F., RAQUEZ, J.M., ADDIEGO, F., TONIAZZO V., DUBOIS, P., RUCH D. New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. In: **European Polymer Journal**, v. 48, p.404–415, 2012.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. In: **Polymer**. v.48, n.1, p.270-280, 2007.

JAFFAR, E. A.; AL-MULLA ; IBRAHIM, N. A. BT. ; SHAMELI K.; AHMAD, M. B.; YUNUS, W. Md. Z. W. Effect of epoxidized palm oil on the mechanical and morphological properties of a PLA–PCL blend. In: **Res Chem Intermed**. v.40. p. 689–698, 2014.

LIAO, H. T., WU, C. S. Preparation and Characterization of Ternary Blends Composed of Polylactide Poly (ϵ -Caprolactone) and Starch. In: **Materials Science and Engineering A**. v.515, p.207–214, 2009.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and

Interfacial Compatibilization. In: **Macromolecules**. v.43, n.14, p.6058–6066, 2010.

LUNT, J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. In: **Polymer Degradation Stabilization**, v. 59, p.145-552, 1998.

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. In: **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 145 – 151, 2014.

MARINI, J. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Tubulares e Nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

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

MOHAPATRA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Poly(Lactic Acid) and Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Mixing: Thermomechanical and Morphological Properties. In: **Polymer Composites**. p.2095-2110, 2012.

MONTICELLI, O., CALABRESE, M., GARDELLA, L., FINA, A., GIOFFREDI, E. Silsesquioxanes: Novel compatibilizing agents for tuning the microstructure and properties of PLA/PCL immiscible blends. In: **European Polymer Journal**. v. 58, p. 69–78, 2014.

MOTTA, A. C., DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação “in vitro” do Poli(L-ácido láctico). In: **Polímeros**. v. 16, p. 26-32, 2006.

MURPHY, S. H., LEEKE, G. A., JENKINS, M. J., A Comparison of the use of FTIR spectroscopy with DSC in the characterisation of melting and

crystallization in polycaprolactone. In: **Journal Thermal Analysis Calorimetry**. 2012.

NANNI, F., LAMASTRA, F. R., PISA, F., GUSMANO, G. Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) reinforced with aligned hybrid electrospun PMMA/nano-Al₂O₃ fibre mats by film stacking. In: **Journal Materials Science**, 2011.

NATURPLAS-<http://cvnaturplas.dnsalias.com/materiais-naturais/polimeros-biodegradaveis-de-origem-natural/principais-aplicacoes-de-polimeros-biodegradaveis/> acesso em 12/05/2012.

NOROOZI, N., SCHAFER, L. L., HATZIKIRIAKOS, S. G., Thermorheological Properties of Poly (ϵ -caprolactone)/Polylactide Blends. In: **Polymer Engineering and Science**, 2012.

OKSMAN, K., SKRIFVARS, M., SELIN, J.-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. In: **Composites Science and Technology**. V.63, p.1317–1324, 2003.

PELLICANO, M. ; PACHEKOSKI, W. ; AGNELLII J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. In: **Polímeros**. v.19, no.3, 2009.

POPELKA, S.; MACHOVÁ, L.; RYPÁČEK, F. Adsorption of poly(ethylene oxide)–block–polylactide copolymers on polylactide as studied by ATR-FTIR spectroscopy. In: **Journal of Colloid and Interface Science**. República Tcheca, v.308, n.2, p.291–299, 2007.

RAO, R. U., SUMAN, K., RAO V. K., BHANUKIRAN, K. Study Of Rheological And Mechanical Properties Of Biodegradable Polylactide And Polycaprolactone Blends. In: **International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)**. V. 3, p. 6259, 2011.

RASAL, R. M., JANORKAR, A. V., HIRT, D. E. Poly (lactic acid) Modifications. In: **Progress in Polymer Science**, v.35, p.338–356, 2010.

REN, J., FU, H., REN, T., YUAN, W. Preparation, Characterization and Properties of Binary and Ternary Blends with Thermoplastic Starch, Poly (lactic acid) and Poly (butylene adipate-co-terephthalate). In: **Carbohydrate Polymers** v.77, p. 576–582, 2009.

ROA, P. B., MANO, V., FAUSTINO, P. B., FELIX, E. B., RIBEIRO, M. E. S. e S., FILHO, J. D. S. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (3-Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a Partir de Poli(3-Hidroxibutirato) e Poli (ϵ -Caprolactona). In: **Polímeros**, v. 20, p.221-226, 2010.

ROSA, D. S., FRANCO, B. L. M., CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p.82-88, 2001.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford, Elsevier Ltd, 2008.

SADI, R. K. **Estudo da Compatibilização e da Degradação de Blendas Polipropileno/Poli (3-hidroxibutirato) (PP/PHB)**. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

SANTOS, R. D. **Produção Enzimática de Poli (ϵ -caprolactona) em Dióxido de Carbono Supercrítico**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

SARAZIN, P.; ROY, X.; FAVIS, B.D. Controlled preparation and properties of porous poly(l-lactide) obtained from a co-continuous blend of two biodegradable polymers. In: **Biomaterials**. v.25, p. 5965–5978, 2004.

SARAZIN, P., LI, G., ORTS, W. J., FAVIS, B. D. Binary and Ternary Blends of Polylactide, Polycaprolactone and Thermoplastic Starch. In: **Polymer**, v.49, p. 599-609, 2008.

SEMBA, T., KITAGAWA, K., ISHIAKU, U. S., KOTAKI, M., HAMADA, H. Effect of Compounding Procedure on Mechanical Properties and Dispersed Phase Morphology of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Containing Peroxide. In: **Journal of Applied Polymer Science**. v. 103, p. 1066–1074, 2007.

SHI, Q.; CHEN, C.; GAO, L.; JIAO, L.; XU, H.; GUO, W. Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly (lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. In: **Polymer Degradation and Stability**. v. 96, p.175–182, 2011.

SHIN, B. Y., HAN, D. H. Compatibilization of immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blend through electron-beam irradiation with the addition of a compatibilizing agent. In: **Radiation Physics and Chemistry**, v.83, p. 98–104, 2013.

SIMÕES, C. L., VIANA, J. C., CUNHA, A. M. Mechanical Properties of Poly (ϵ -caprolactone) and Poly (lactic acid) Blends. In: **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p.345–352, 2009.

SIQUEIRA, D. F., BRUNS, R. E., E NUNES, S. P., Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas. In: **Polímeros**, p.15-19, 1993.

SOUZA, D. D., **Desenvolvimento de Membranas de Bionanocompósitos de PLA/Argila e de (PBAT/PLA)/Argila**. Dissertação. UFCG, 2012.

SONG, W., LIU, H., CHEN, F., ZHANG, J. Effects of ionomer characteristics on reactions and properties of poly(lactic acid) ternary blends prepared by reactive blending. In: **Polymer**. v. 53, p. 2476 - 2484, 2012.

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

TAVARES, V. A. C. D. B., **Matrizes de Policaprolactona e Quitosano para aplicação em Engenharia de Tecidos**. Dissertação. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Hanser, 356p., 1989.

UTRACKI, L. A., **Polymer Blends Handbook**. V.1. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p. 12-14, 2002.

VALLIM, M. R.; ARAÚJO, J. R.; SPINACÉ, M. A. S.; & DE PAOLI, M. A., Efeito compatibilizante do PEAD reciclado em blendas com Poliamida 6, In: **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Anais. p.1, Águas de Lindóia-SP, 2005.

VILAY, V., MARIATTI, M., AHMAD, Z., PASOMSOUK, K., TODO, M. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. In: **Materials Science and Engineering**. v.527, p.6930-6937, 2010.

VOGELSANGER, N., FORMOLOA, M. C., PEZZINA, A. P. T., SCHNEIDER, A. L. S., FURLANA, S. A., BERNARDO, H. P., PEZZIN, S. H., PIRES, A. T. N., DUEKD, E. A. R. Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxibutirato)/Poli(ϵ -Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade. In: **Material Research**, v. 6, p. 359-365, 2003.

WU, D.; ZHANG, Y.; ZHANG, M.; YU, W. Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ϵ -caprolactone)/Polylactide Blend. In: **Biomacromolecules**. v. 10, p. 417–424, 2009.

YU, Z.; YIN, J.; YAN, S.; XIE, Y; MA, J.; CHEN, X. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(3-caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. In: **Polymer**. v. 48, p. 6439-6447, 2007.

ZHANG, J. F.; SUN, X. Smith, R. Poly (lactic acid)-based bioplastics. In: **Polymers biodegradable for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing. p. 251-288, 2005.

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. In: **Journal Materials Science**, v. 44, p. 250–256, 2009.

10. ANEXOS

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 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 packaging
- 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. More detailed recommendations and processing requirements are found in the NatureWorks® PLA sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide; all of which can be found at www.natureworksilc.com.

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 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

Physical Properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (210°C/2.16kg)	5-7	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 ⁽²⁾		

(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 commodity 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 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°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 promptly reseal any unused material.

Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾

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	

ANEXO B

FICHATÉCNICA DA PCL



PRODUCT DATA SHEET

Capa[®] 6800

GENERAL PRODUCT DESCRIPTION

Capa[®] 6800 is a high molecular weight linear polyester derived from caprolactone monomer. It has a molecular weight of 80,000 and is used in a variety of applications. It is compatible with a wide range of common thermoplastics, and soluble in several common solvents.

TYPICAL PROPERTIES

Physical Form	Approx 3mm pellets
Mean Molecular Weight	80,000
Melting Point	58 °C – 60 °C
Water Content	<1.0%
Colour of 30% m/m Solution (Hazen)	<75
Elongation at Break	800%
Melt Flow Index	3 g/10 min. with 2.16 kg, 1" PVC die at 160 °C

SOLUBILITY PARAMETERS

The solubility parameter (δ) is 9.34 – 9.43 (cal/cm³)^{1/2}.

HANDLING AND STORAGE

Capa[®] 6800 is supplied in quantities of 20 kg net packed in paper sacks on pallets of 1000 kg. Bulk quantities can be supplied in 500 kg bags.

Capa[®] 6800 should be stored in a dry place away from sources of heat.

For further information please contact:

Perstorp UK Limited
 Baronet Road
 Warrington, Cheshire WA4 6HA
 United Kingdom
 Tel. +44 (0)1925 643500
 Fax. +44 (0)1925 232207
contact.capa@perstorp.com
www.perstorpcaprolactones.com

Perstorp Specialty Chemicals AB
 SE-284 80 Perstorp,
 Sweden
 Tel. +46 435 38000
 Fax +46 435 37067
technical.support@perstorp.com
www.perstorp.com

ANEXO C

FICHA TÉCNICA DO COPOLÍMERO EMA

LOTRYL® 29MA03**Ethylene – Methyl Acrylate Copolymer****Description**

LOTRYL® 29MA03 is a random copolymer of ethylene and methyl acrylate produced by high-pressure radical polymerization process.

Applications

Due to the high methyl acrylate content, **LOTRYL® 29MA03** can be used for applications where softness, flexibility and polarity are required.

Typical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Methyl acrylate Content	27-31	% Wt	IRTF (internal)
Melt index (190°C / 2.16 kg)	2.0-3.5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D 1238
Density (23°C)	0.95	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	61	°C	DSC (internal)
Vicat softening point (10N)	< 40	°C	ISO 306 / ASTM D 1525
Tensile modulus	8	MPa	ISO 527 / ASTM D 638
Elongation at break	900	%	ISO 527 / ASTM D 638
Tensile strength at break	6	MPa	ISO 527 / ASTM D 638
Hardness Shore A	75	-	ISO 868 / ASTM D 2240

Processing

LOTRYL® 29MA03 can be processed with standard polyolefin equipment up to 300°C and it is recommended to purge the equipment after a run is completed.

Storage, handling and safety

LOTRYL® 29MA03 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Due to its physical properties (Vicat temperature <40°C), it may be possible that the product shows some caking. This is particularly true during summer time.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the **LOTRYL® 29MA03** is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site www.lotryl.com.

August 2010

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.



The world is our inspiration

Technical Polymers Division
420, rue d'Estiennes d'Orves
92705 Colombes Cedex - FRANCE
www.arkema.com

www.Lotryl.com

ANEXO D

FICHA TÉCNICA DO COPOLÍMERO E-GMA

LOTADER[®] AX8840



Ethylene – Glycidyl Methacrylate copolymer

Description

LOTADER[®] AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized under high-pressure in an autoclave process.

- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, LOTADER[®] AX8840 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- LOTADER[®] AX8840 exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

Main applications

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, LOTADER[®] AX8840 can be use as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

Typical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2.16 kg)	5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Glycidyl methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal)
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1238
Melting point	106	°C	ISO 11357-3
Vicat softening point (10N) ⁽¹⁾	87	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Tensile modulus ⁽¹⁾	104	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Flexural modulus ⁽¹⁾	85	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	400	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	8	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore D (at 1s) ⁽¹⁾	50	-	ISO 868 / ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

Processing

Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which are the main material using LOTADER[®] AX8840 as modifier or compatibilizer.

CAUTION: LOTADER[®] AX8840 reacts with polymers containing maleic anhydride and acid. This reaction may generate gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be thoroughly purged before and after extruding LOTADER[®] AX8840.

Storage, handling and safety

LOTADER[®] AX8840 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the LOTADER[®] AX8840 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site www.lotader.com.

September 2010

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.



The world is our inspiration
 Technical Polymers Division
 420, rue d'Estiennes d'Orves
 92705 Colombes Cedex - FRANCE
www.arkema.com

www.lotader.com

ANEXO E

FICHA TÉCNICA DO COPOLÍMERO EMA-GMA

LOTADER[®] AX 8900**TERPOLYMER Ethylene – Acrylic Ester– Glycidyl Methacrylate (GMA)****Description**

LOTADER[®] AX 8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized under high pressure in an autoclave process. Comonomer content is high.

Main applications

Due to its properties (reactivity, softness), **LOTADER[®] AX 8900** is an additive (toughener) of choice in order to improve the impact strength of engineering thermoplastics like PA, Polyesters (PBT, PET.), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be use as a compatibilizer for Polyesters/Polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures.

Typical characteristics

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2,16 kg)	6	g/10mn	ASTM D 1238
Methyl Acrylate content	24	% wt	FTIR (internal)
Glycidyl Methacrylate content	8	% wt	FTIR (internal)

Main properties

- Acrylic Ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low cristallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimale dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER[®] AX 8900** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- Good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass..



Processing

- Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which are the main material using **LOTADER® AX 8900** as impact modifier. Nevertheless, to minimize the generation of gels, it is recommended to purge the equipment after a run is completed as **LOTADER® AX 8900** is able to crosslink with time and temperature.
- **LOTADER® AX 8900** is not corrosive.

Warning

LOTADER AX 8900 reacts with maleic anhydride and acid containing polymers. This reaction can be the cause of gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be purged thoroughly before and after extruding Lotader AX 8900.

Physical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	65 (140)	°C (°F)	DSC
Vicat softening point (1 kg)	< 40 (< 104)	°C (°F)	ASTM D 1525 / ISO 306
Young's Modulus	8	MPa	ASTM D 638 Type IV
Elongation at break (1)	1100	%	ASTM D 638 Type IV
Tensile strength at break (1)	4	MPa	ASTM D 638 Type IV
Flexural modulus (1)	< 30	MPa	ASTM D 790 / ISO 178
Hardness Shore A (1) (1 second)	64	-	ASTM D 2240
Hardness Shore D (1) (1 second)	18	-	ASTM D 2240

(1) On compression molded samples.

Packaging

LOTADER® AX 8900 is commonly packed in 25 kg waterproof bags or 500 kg rigid containers with waterproof liner. During storage, the material must be kept out of moisture in an aerated building at a temperature lower than 45°C (112°F).

Security / Precautions of use

A safety data sheet as well as information on handling and storage of the **LOTADER® AX 8900** are available close to your correspondent ARKEMA or on the site www.arkema.com under heading FDS.

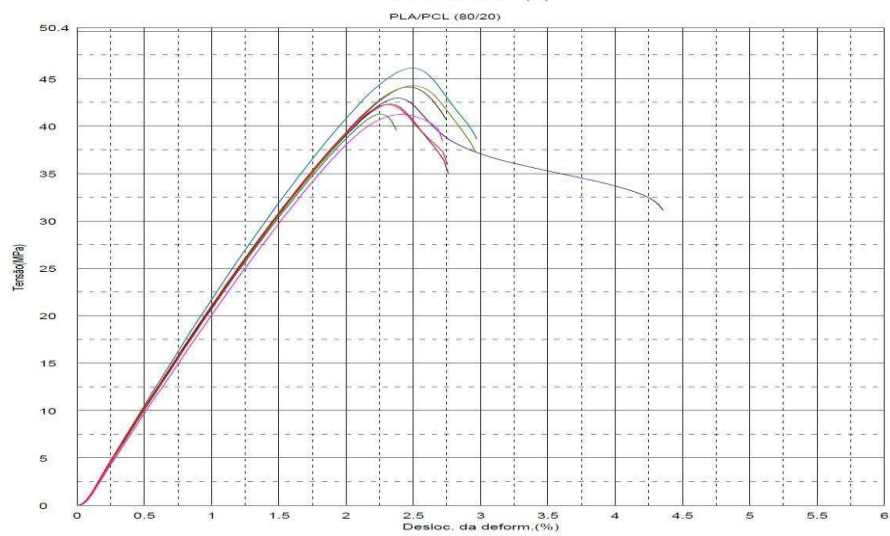
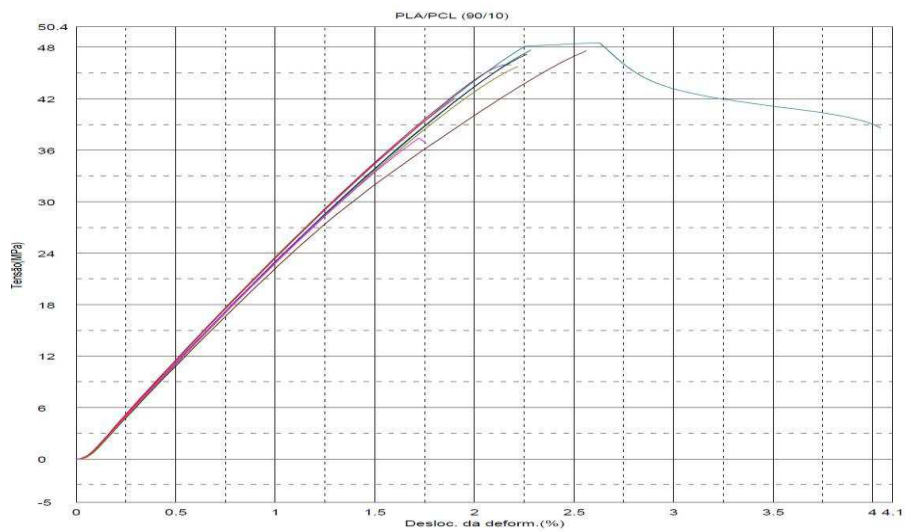
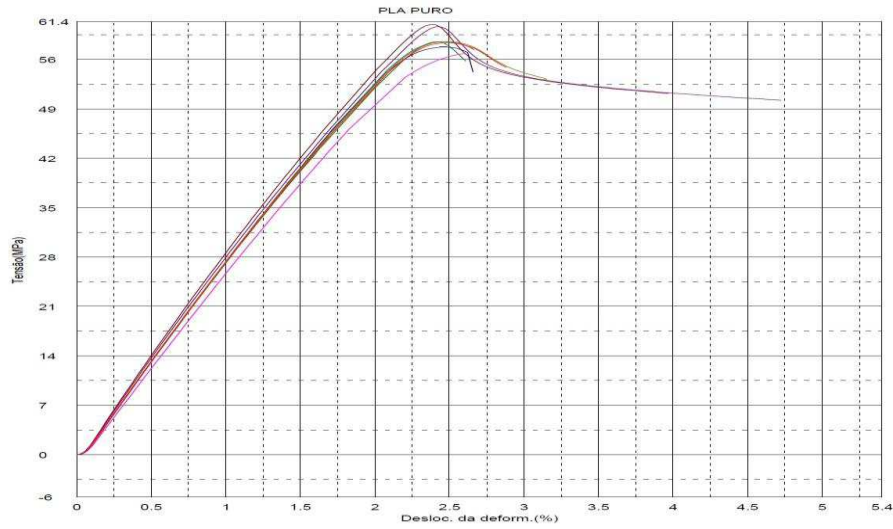
September 2006

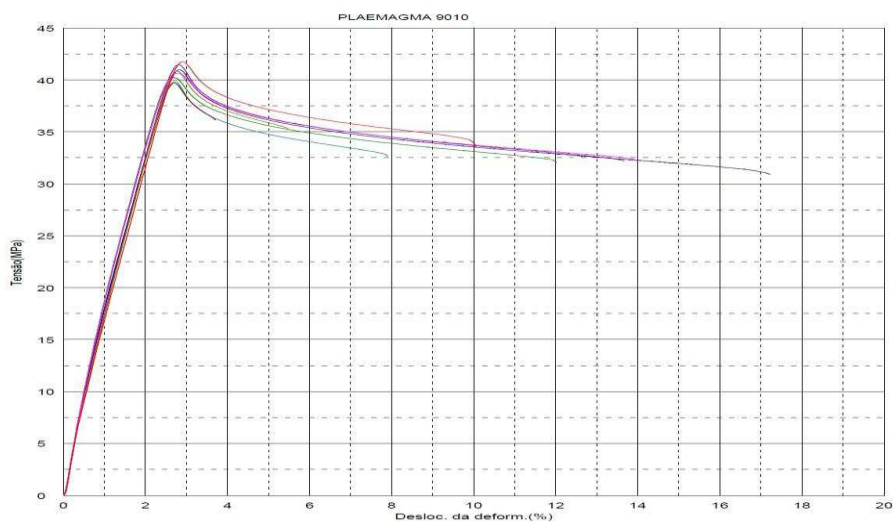
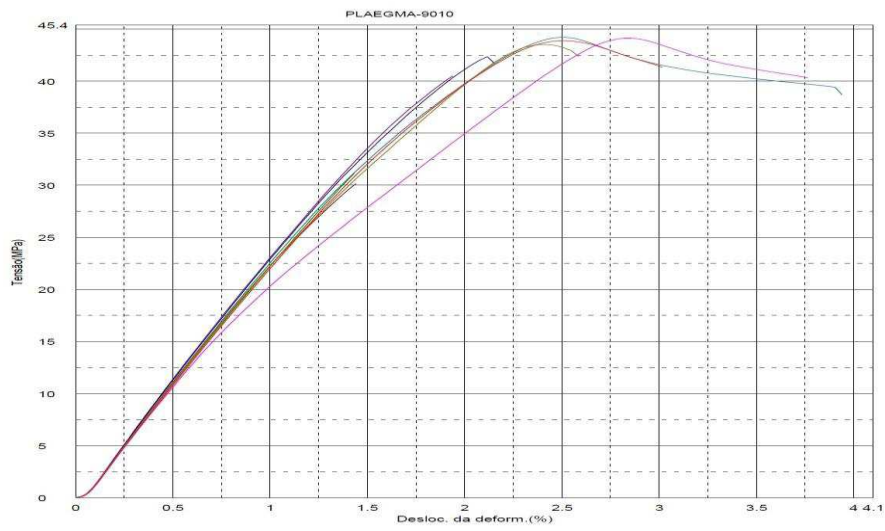
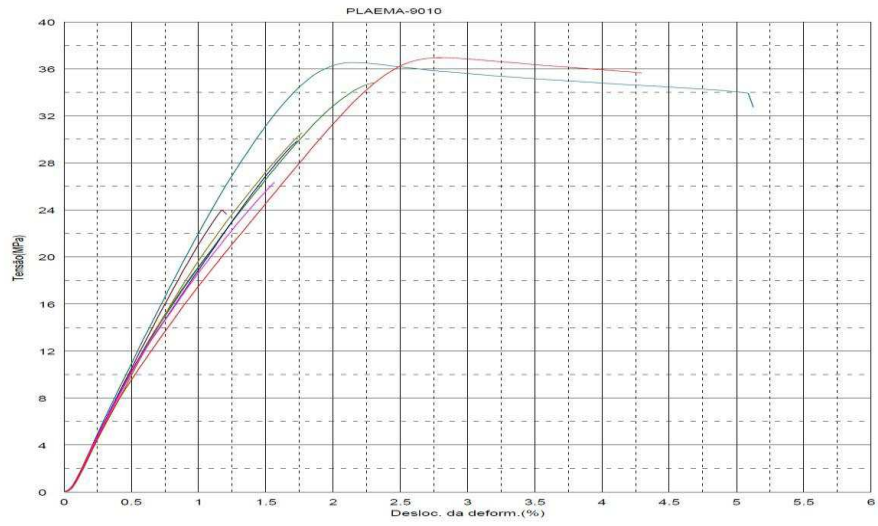
The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.

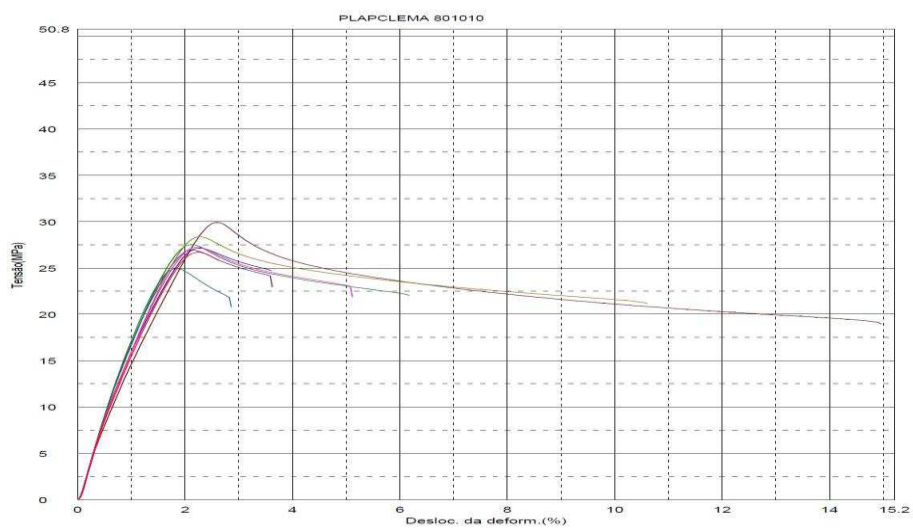
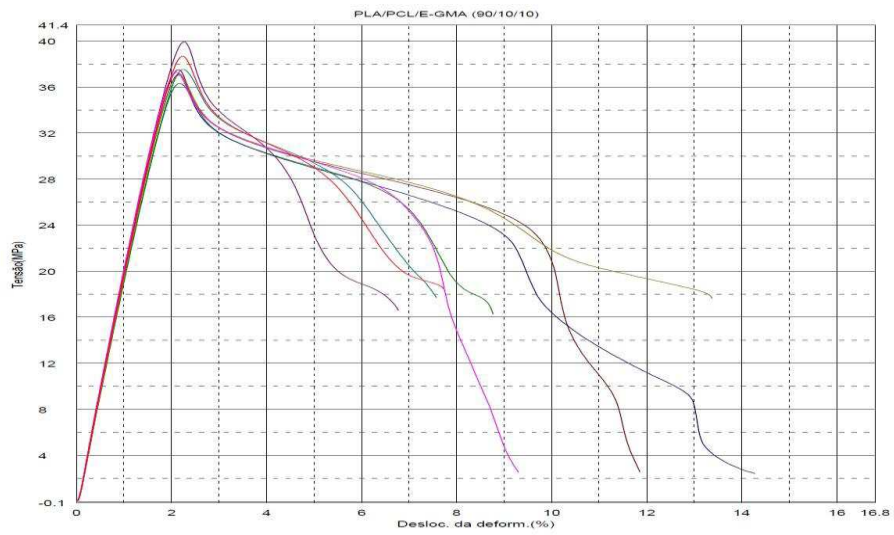
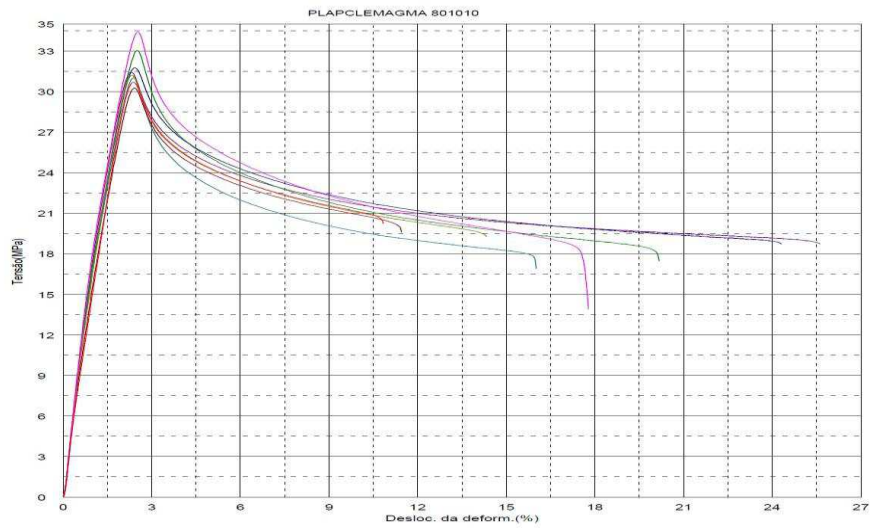


Technical Polymers Division
4/8, cours Michelet – La Défense 10
92800 Puteaux - France
www.arkema.com

www.lotader.com

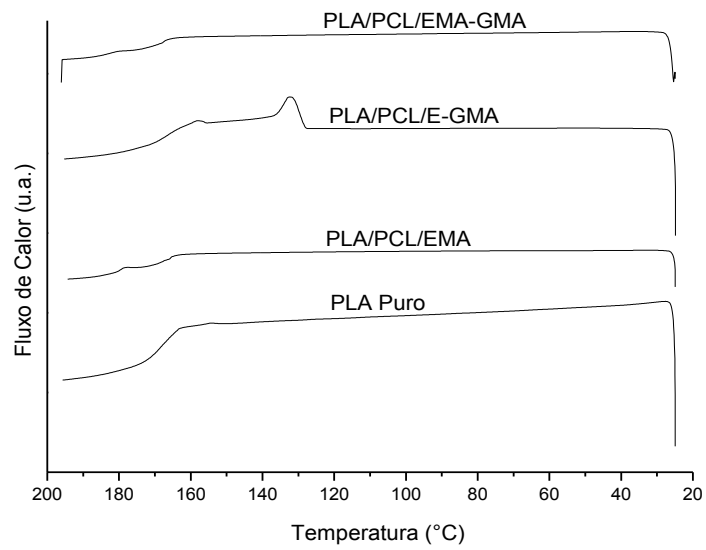
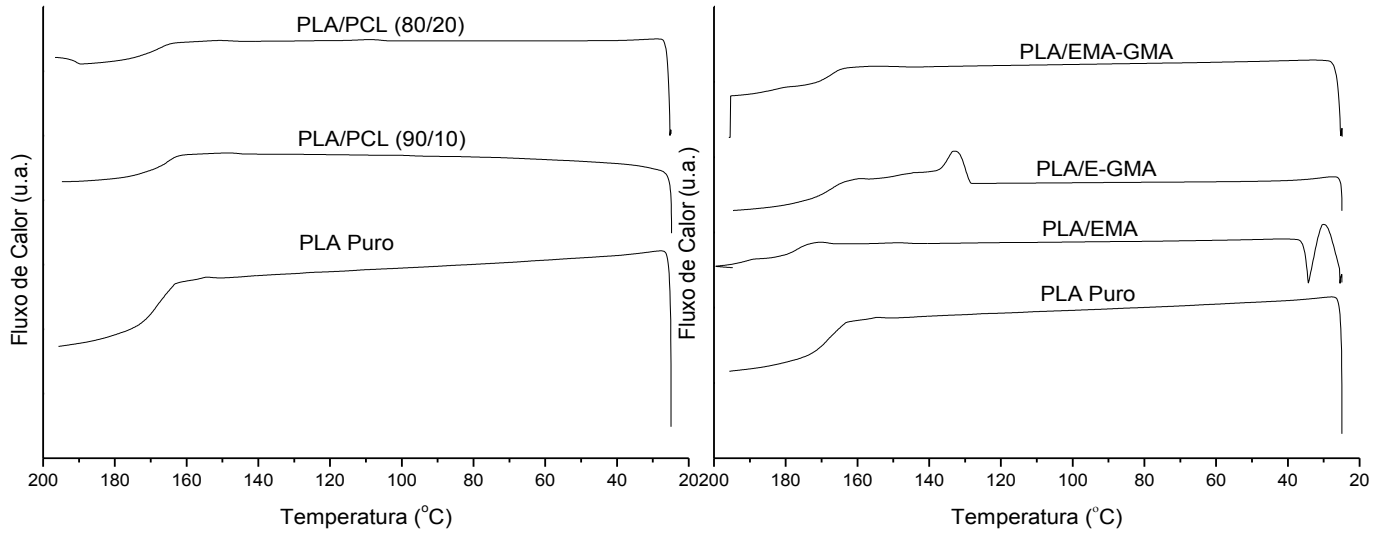
ANEXO F**GRÁFICOS TENSÃOxDEFORMAÇÃO OBTIDOS DA MÁQUINA DE ENSAIO DE TRAÇÃO**



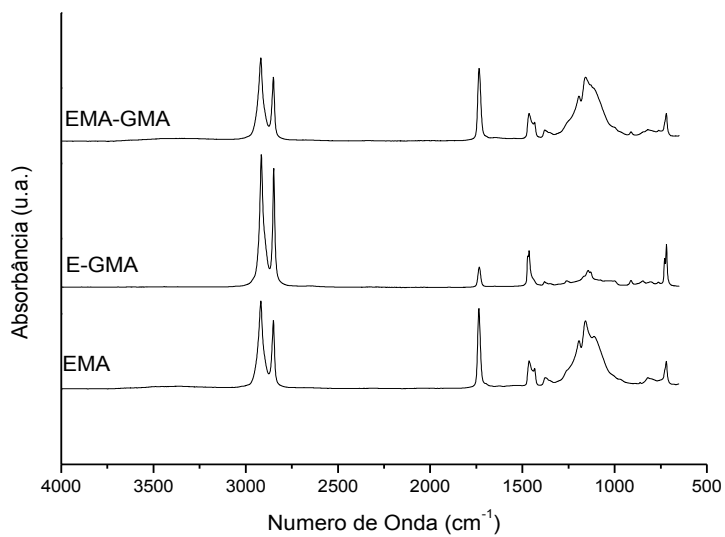
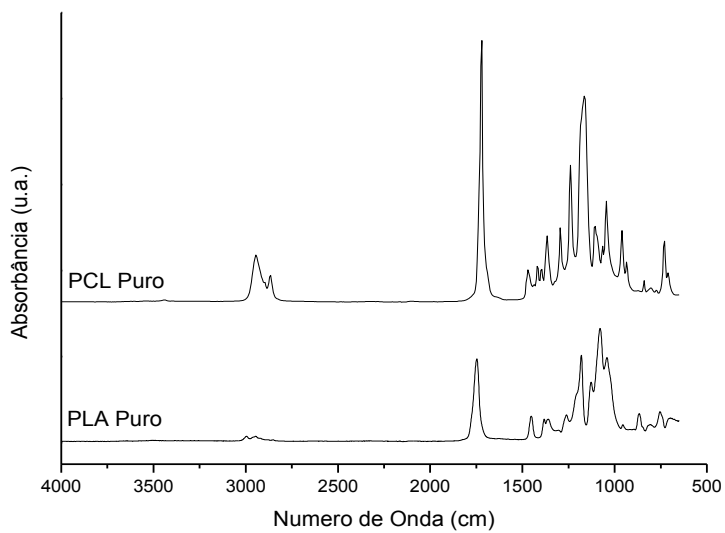


ANEXO G

DSC RESFRIAMENTO PLA PURO E SUAS BLENIDAS



ANEXO H

FTIR DOS DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E COPOLÍMEROS
FUNCIONAIS

ANEXO I

CURVAS DE LINEARIZAÇÃO PARA O CÁLCULO DAS VARIÁVEIS K, N E R²