

Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia

J. P. de Araújo, P. Agrawal¹, T. J. A. de Melo*

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

*Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

(Recebido em 15/07/2015; revisado em 31/07/2015; aceito em 01/08/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho foi avaliada a reatividade entre os polímeros de blendas PLA/PEgAA e o efeito da concentração do PEgAA sobre as propriedades e a morfologia do PLA. As blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% (em massa) do PEgAA foram preparadas por extrusão seguida da moldagem por injeção e caracterizadas por FTIR, DSC, DMTA, propriedades mecânicas, MEV e ensaios reológicos. Os espectros de FTIR indicaram a ocorrência de uma reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA. As análises DSC e DMTA indicaram que a adição do PEgAA levou à diminuição tanto da T_g como da T_{cc} do PLA. Com o aumento do teor de PEgAA houve ligeiro aumento da resistência ao impacto e aumento do tamanho domínios de PEgAA nas blendas. A blenda PLA/PEgAA contendo 15% do PEgAA apresentou maior viscosidade complexa e módulo de armazenamento a baixas frequências.

Palavras-chave: PLA; biopolímeros; PEgAA; blendas poliméricas.

Abstract:

In this work, the reactivity between the polymers of PLA/PEgAA blend and the effect of PEgAA content on the properties and morphology of PLA was evaluated. The blends containing 5, 10 and 15% (wt) of PEgAA were prepared by extrusion followed by injection molding and characterized by FTIR, DSC, DMTA, mechanical properties, SEM and rheological measurements. FTIR indicated that a polyesterification reaction between the hydroxyl groups of PLA and the carboxyl groups of PEgAA has occurred. DSC and DMTA analyses indicated that the addition of PEgAA to PLA led to the decrease in both T_g and T_{cc} . The impact strength of PLA and the PEgAA domains size increased with the increase in the PEgAA content. The PLA/PEgAA blend containing 15% (wt) of PEgAA presented the highest complex viscosity and storage modulus at low frequencies.

Keywords: PLA; biopolymers; PEgAA; polymer blends.

1. Introdução

Os materiais poliméricos compõem grande parte dos resíduos gerados pela humanidade, e são frequentemente depositados no meio ambiente de forma indevida, causando sérios impactos ambientais. Estes problemas são agravados pelo fato de que muitos dos materiais poliméricos são produzidos a partir do petróleo e muitas vezes são resistentes à degradação pela ação de micro-organismos. Este cenário tem motivado o estudo e o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis, especialmente aqueles que são produzidos a partir de matéria-prima de fonte renovável (biopolímeros) [1-4].

Deste modo, o poli(ácido láctico) (PLA) tem despertado grande interesse, não só por ser um polímero biodegradável, mas também por ser um biopolímero. O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, sintetizado a partir do ácido láctico proveniente de fontes renováveis como milho, trigo e cana-de-açúcar [5-7]. As propriedades

mecânicas do PLA são comparáveis as de polímeros provenientes de fontes fósseis, como o poliestireno (PS) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), apresentando inclusive elevado módulo de elasticidade, rigidez e transparência, quando no estado amorfo [8,9]. Além disso, o PLA é biocompatível e bioabsorvível, e, portanto, apto a interagir com sistemas biológicos. Devido a essas e outras características o PLA está sendo usado em quantidades crescentes, principalmente em aplicações em embalagens flexíveis e rígidas, além de aplicações mais especializadas como as biomédicas.

Embora o PLA tenha muitas vantagens, tais como a biodegradabilidade, transparência e boas propriedades mecânicas (resistência e rigidez), apresenta algumas desvantagens, como alta fragilidade, baixa taxa de cristalização e a sensibilidade à umidade e a degradação em altas temperaturas, que limitam suas aplicações e comprometem seu processamento e desempenho final. Assim,

*Email: tomas.jeferson@ufcg.edu.br (T. J. A. Melo)

o PLA tem de ser muitas vezes modificado para atender as expectativas do mercado em diferentes aplicações [10,11].

Um dos principais métodos para esta modificação é a mistura do PLA com outros polímeros convencionais e/ou biopolímeros (blendas poliméricas), um modo relativamente barato e rápido para ajustar as propriedades de polímeros e que apresenta alternativas do uso de vários polímeros em um amplo espectro de composição. Neste sentido, a utilização de copolímeros com grupos funcionais potencialmente reativos com o PLA tem sido uma interessante opção.

São vários os copolímeros que estão sendo utilizados na modificação do PLA através das blendas, sendo tanto comerciais como sintetizados experimentalmente. Muitos desses copolímeros contêm grupos funcionais epóxi, como o terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) [12,13], o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) [14,15], e o poli(etileno octeno) enxertado com o metacrilato glicidila (POE-g-GMA) [16].

É comum também a utilização de copolímeros que apresentam unidades repetidas do PLA associadas a unidades repetidas de outros polímeros, no intuito de favorecer a compatibilização, como o poli(ϵ -caprolactona-co-D,L-ácido láctico) (PCL-co-LA) [17] e o copolímero tribloco poli(D-ácido láctico)/polietilenoglicol/poli(D-ácido láctico) (PDLA-PEG-PDLA) [18]. Outros copolímeros como o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) [3], o poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) [19], o etileno-co-acetato de vinila (EVA) [20] e o poliéster poliuretano termoplástico (TPU) [21] também estão sendo utilizados.

Zhang, X. et al. [13] estudaram a influência do EMA-GMA na tenacidade e na cristalização do PLA a partir da produção de blendas de PLA com diferentes teores do terpolímero (10, 20 e 30% em massa). Os resultados indicaram um aumento nas propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto, além do aumento da taxa cristalização, com a incorporação do EMA-GMA, especialmente para o teor de 20% em massa do terpolímero.

Ma et al. [20] estudaram blendas de PLA com o copolímero EVA, e investigaram principalmente o efeito nas propriedades mecânicas e na morfologia de blendas PLA/EVA da utilização de diferentes quantidades de EVA nas blendas e também de diferentes teores de acetato de vinila (VA) no EVA. Observou-se que com o aumento no teor de VA presente no EVA houve redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa EVA nas blendas, e que se obteve um melhor efeito de tenacificação para frações entre 50 e 60% em massa de VA no EVA. Por outro lado, o tamanho médio das partículas da fase dispersa de EVA passou de 0,2 para 0,6 μ m quando o teor de EVA com 50% de VA nas blendas passou de 5 para 30%, o que foi atribuído ao efeito da coalescência entre as partículas do copolímero EVA.

Jašo et al. [21] estudaram blendas de PLA com o copolímero TPU com a concentração do PLA variando entre 10 e 80% (em massa). A partir dos resultados, se verificou que com o aumento na concentração de TPU houve redução na temperatura de transição vítrea (T_g) e na temperatura de

fusão cristalina (T_m) da fração correspondente ao PLA nas blendas, o que segundo os autores indica uma parcial miscibilidade entre os componentes. Zhao et al. [7] investigaram o efeito de 10, 20 e 30% (em massa) do copolímero etileno ácido acrílico (EAA) sobre as propriedades mecânicas e reológicas e morfologia do PLA. Eles observaram que a adição de EAA melhorou a tenacidade do PLA. A partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) eles descobriram que as blendas com 10 e 20% de EAA apresentaram morfologia com separação de fases, onde partículas de EAA encontram-se dispersas na matriz PLA, enquanto a blenda PLA/EAA contendo 30% de EAA apresentou uma morfologia co-contínua. A partir dos ensaios reológicos os autores observaram que a blenda 80/20 apresentou o maior tempo de relaxação.

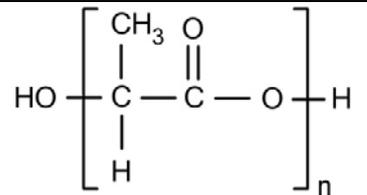
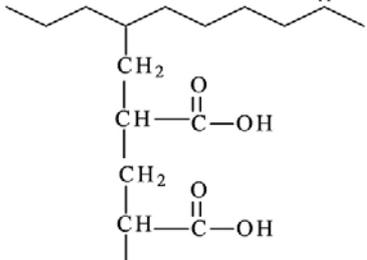
Como pode ser observado na literatura, há uma carência de trabalhos em que o copolímero polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) seja utilizado para modificar o PLA, bem como de estudos acerca de reatividade entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA. Por conseguinte, o objetivo deste trabalho é avaliar a reatividade entre os grupos funcionais do PLA e do PEgAA, e o efeito da concentração do copolímero PEgAA nas propriedades mecânicas, reológicas, térmicas, termomecânicas e na morfologia de blendas PLA/PEgAA.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Poli(ácido láctico) (PLA), Ingeo® 2002D, NatureWorks, fornecido pela Cargill. Densidade relativa de 1,24, IF= 4-8 g/10 min (190°C/2,16kg). Este PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4,25%, e uma quantidade de monômero residual de 0,3%. Polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (PEgAA), POLYBOND 1009, IF= 5-6 g/10min (190°C/2,16kg), fornecido pela Crompton (Chemtura). A estrutura química destes materiais é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Estrutura química dos polímeros

Material	Estrutura
PLA	
PEgAA	

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação das blendas

As blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa de PEgAA foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca corrotacional, modelo ZSK 18 mm (L/D=40) da Coperion-Werner-Pfleiderer, onde a temperatura em todas as zonas foi mantida em 180°C, sendo utilizada taxa de alimentação de 5 kg/h e velocidade de rotação de 250 rpm.

O PLA puro foi processado nas mesmas condições das blendas. Antes da extrusão o PLA e o PEgAA foram secados em vácuo a 80°C por 4 h. O material extrusado foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 16 h. As amostras para os ensaios mecânicos (resistência a tração e ao impacto), foram moldadas por injeção a 160°C em uma injetora Fluidmec, modelo H3040, com temperatura do molde de 20°C.

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

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400, no modo de refletância total atenuada (ATR). As amostras, na forma de pó, foram caracterizadas com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} .

2.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as análises por DSC foi utilizado um equipamento SDT Q20 da TA Instruments. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 5 mg que foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 200°C, em atmosfera de nitrogênio, com equipamento operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2.4. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Nas análises de DMTA foi utilizado um Reômetro Anton Paar Modelo Physica MCR 301, no modo DMTA. As amostras foram aquecidas de 30 até 150°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, frequência de 1Hz e deformação de 0,1%, sob atmosfera de ar.

2.2.5. Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638 em uma máquina universal de ensaios AG-IS 100 kN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min e em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova. Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, de acordo com a norma ASTM D 256, utilizando um equipamento modelo RESIL 5,5 da CEAST com pêndulo de 2,75J, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

2.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

2.2.7. Reometria de torque

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

2.2.8. Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

Ensaio reológico sob cisalhamento dinâmico-oscilatório foram realizados em um reômetro Anton Paar MCR 301, equipado com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro e *gap* entre as placas de 1 mm. Os ensaios foram realizados a 180°C, numa faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s, em atmosfera de ar. A deformação utilizada foi previamente determinada, na mesma temperatura, a partir da varredura de amplitude da deformação, sendo entre 2 e 5%, dentro da região de viscoelasticidade linear.

3. Resultados e Discussão

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

A fim de se obter informações sobre possíveis reações entre os grupos funcionais presente nos polímeros foi empregada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na Figura 1 tem-se os espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA. Nesta figura verifica-se bandas de absorção para o PLA puro a 2998 e 2950 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 , a 1752 cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PLA, a 1453, 1382 e 1360 cm^{-1} atribuída a flexão e deformação da ligação C-H, a 1182 e 1079 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-O do C-O-C do PLA [22-24,2]. Para o copolímero PEgAA se observa bandas de absorção a 2917, 2851, 1467 e 720 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento e flexão da ligação C-H dos grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) do copolímero, e a 1715 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo ácido carboxílico proveniente da fração de ácido acrílico do copolímero [25,2]. Em relação às blendas observam-se também as principais bandas de absorção do

PLA, além das bandas de absorção relacionadas ao grupo metileno do PEgAA.

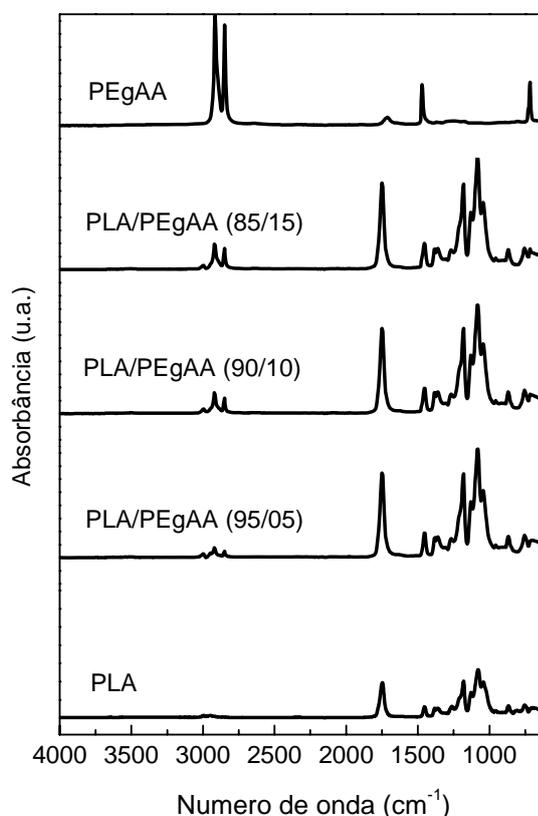


Figura 1. Espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA

Na Figura 2 tem-se os espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA, na região onde se observa as bandas de absorção da carbonila (C=O) e da ligação C-O. É possível observar a partir desta figura que para as blendas houve aumento significativo na intensidade da banda de absorção na região da carbonila do grupo éster do PLA e, por outro lado, se verifica a ausência da banda de absorção da carbonila associada ao grupo ácido carboxílico do PEgAA.

Para as blendas estas bandas, conforme observado na literatura, também poderiam aparecer uma bem ao lado da outra formando um pico duplo, o que seria uma evidência da preservação destes grupos mesmo com possíveis interações e/ou reações entre os polímeros [25,26].

Observa-se também para as blendas o aumento na intensidade das bandas de absorção da ligação C-O do PLA, bandas estas que não estão presentes no espectro do PEgAA. O aumento na intensidade das bandas de absorção observadas na Figura 2 indicam que pode ter havido uma reação de poliesterificação entre o grupo terminal hidroxila do PLA e o grupo ácido carboxílico do PEgAA. De acordo com alguns autores [27-29], grupos hidroxila podem reagir com grupos carboxila, via policondensação, para formar poliésteres. Esta reação, ilustrada na Figura 3, é capaz de gerar um grupo éster, onde a carbonila do ácido acrílico passa a compor esse grupo e ao mesmo tempo tem-se a formação de mais ligações C-O-C, o que poderia explicar a intensificação da banda de absorção da carbonila do grupo éster e da ligação C-O.

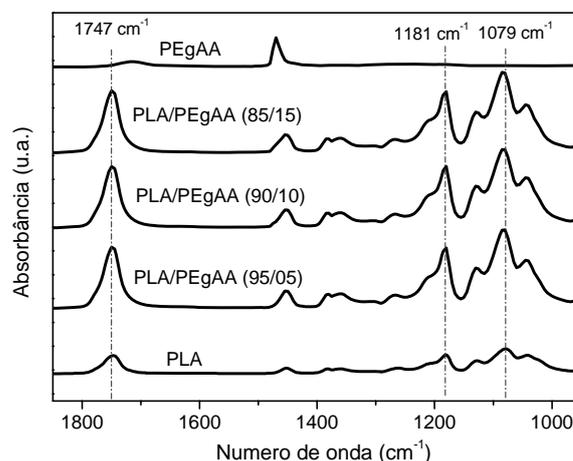


Figura 2. Espectros de FTIR do PLA puro, do PEgAA e das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA, na região de absorção da carbonila (C=O) e da ligação C-O

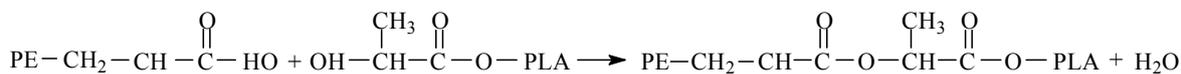


Figura 3. Esquema da possível reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA

3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das blendas foi analisado por DSC. A Figura 4 apresenta as curvas DSC do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA. Para o PLA puro, observa-se

em torno de 61°C a temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero e um evento exotérmico com máximo em cerca de 110°C, atribuído a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA [30,31]. É observado também para o PLA puro um evento endotérmico caracterizado por um pico duplo com máximo em 151 e 159°C, referente à temperatura de fusão

cristalina (T_m) de diferentes estruturas cristalinas do PLA, fases β e α , respectivamente [32,33]. O PEGAA apresenta um evento endotérmico com máximo em cerca de 127°C, se refere a T_m do copolímero e se deve a fração de polietileno (PE) presente no mesmo [34,35].

Para as blendas os dois eventos térmicos relacionados à fusão do PLA e do PEGAA estão presentes, indicando que estas blendas são imiscíveis. Verifica-se que a T_g do PLA nas blendas com 5 e 10% do PEGAA praticamente não se altera, enquanto para a blenda com 15% do PEGAA a T_g do PLA é deslocada para temperaturas menores, cerca de 3°C, o que sugere a ocorrência de alguma interação física e/ou química entre os polímeros, que pode estar facilitando o movimento molecular para estas blendas. Percebe-se, também, que todas as blendas tem sua T_{cc} deslocada para temperaturas menores em relação ao PLA puro. A menor T_{cc} é observada para as blendas contendo 15% do PEGAA. O deslocamento da T_{cc} para temperaturas menores pode ser resultado da maior mobilidade conferida às moléculas do PLA por possíveis interações com regiões amorfas do PEGAA que facilitaram a cristalização.

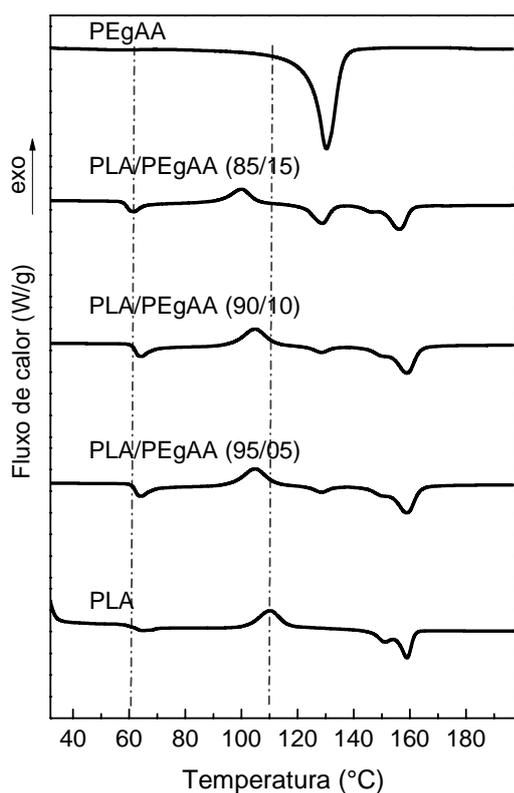


Figura 4. Curvas DSC para o PLA, o PEGAA e as blendas PLA/PEGAA com 5, 10 e 15% em massa do PEGAA

3.3. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi empregada no intuito de observar melhor nas blendas a

influência do teor do PEGAA na transição vítrea e na cristalização a frio relacionadas ao PLA. A Figura 5 mostra o fator de amortecimento ($\tan \delta$) como função da temperatura para o PLA puro e as blendas PLA/PEGAA. Para o PLA puro se observa um pico intenso, com máximo em torno de 72°C, que é atribuído a α -relaxação e está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA [36]. Nas blendas a adição do PEGAA diminuiu a intensidade deste pico e o desloca para temperaturas menores, indicando que o PEGAA aumentou a mobilidade de segmentos das cadeias do PLA, levando a redução da T_g , o que também foi observado por DSC para a blenda com 15% do PEGAA. Para o PLA puro, outro pico de menor intensidade, com máximo em torno de 104°C, associado à cristalização a frio (T_{cc}) do PLA também é observado. Se verifica que este pico é deslocado para temperaturas menores com a incorporação do copolímero PEGAA, cerca de 7°C, indicando que este copolímero favoreceu a mobilidade de segmentos moleculares do PLA nas blendas, afetando assim a T_{cc} , o que também pode ser verificado por DSC.

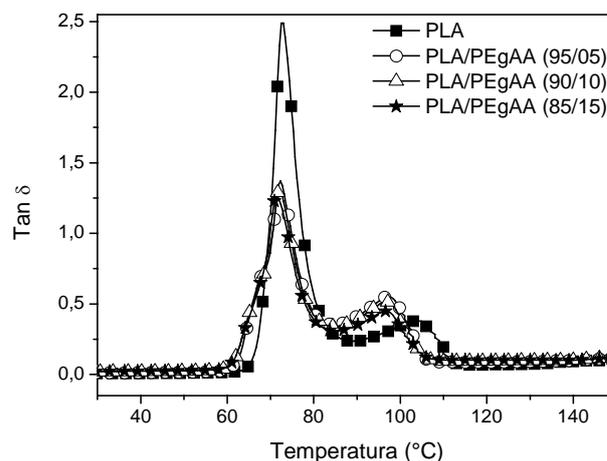


Figura 5. Fator de amortecimento ($\tan \delta$) do PLA puro e das blendas PLA/PEGAA com 5, 10 e 15% em massa do PEGAA

3.4. Propriedades mecânicas

Na Tabela 2 são apresentados o módulo elástico, a resistência à tração e a resistência ao impacto do PLA puro e das blendas de PLA/PEGAA contendo 5, 10 e 15% em massa de PEGAA. Os resultados mostram que com o aumento do teor do copolímero PEGAA, de 5 até 15% em massa, há uma progressiva redução da resistência a tração das blendas, enquanto o módulo elástico se mantém praticamente inalterado para o teor de até 10% do PEGAA nas blendas. Para a blenda com teor do PEGAA de 15% há redução do módulo elástico, o que pode ser atribuído a imiscibilidade entre o PLA e o PEGAA (como observado por DSC). A resistência ao impacto aumentou com a adição do copolímero. O aumento na resistência ao impacto indica que deve ter havido mudanças na interface durante o resfriamento após o

processamento, com possível ocorrência de interação física e/ou química entre os grupos funcionais do PLA e do PEgAA, como observado por FTIR (Figuras 1 e 2).

Tabela 2. Propriedades mecânicas do PLA e das blendas PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA

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

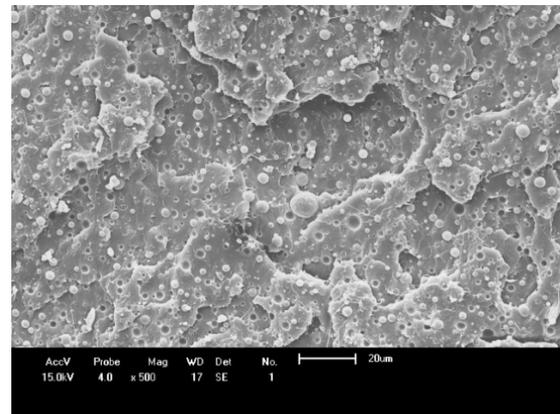
3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Sendo as propriedades mecânicas das blendas poliméricas fortemente influenciadas pela morfologia, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada no intuito de analisar a morfologia das blendas obtidas. Na Figura 6 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das blendas de PLA/PEgAA contendo 5, 10 e 15% em massa do copolímero PEgAA, numa ampliação de 500X. Observa-se que as blendas resultantes apresentam separação de fases, onde partículas de PEgAA encontram-se dispersas na matriz PLA. Pode ser observado também que com o aumento do teor do copolímero há um aumento no tamanho médio dos domínios da fase dispersa, o que pode ser atribuído a coalescência das partículas do PEgAA. De acordo com Sundararaj e Macosko [37], em muitas blendas imiscíveis a coalescência é favorecida pelo aumento da concentração da fase dispersa. De um modo geral, se verifica a heterogeneidade no tamanho das partículas da fase dispersa, além de vazios devido a algumas partículas da fase dispersa que foram sacadas da matriz. Isto mostra que mesmo havendo reação entre os grupos hidroxila do PLA e grupos carboxila do PEgAA, conforme evidenciado por FTIR (Figuras 1 e 2), esta não foi suficiente para aumentar a adesão entre as fases PLA e PEgAA.

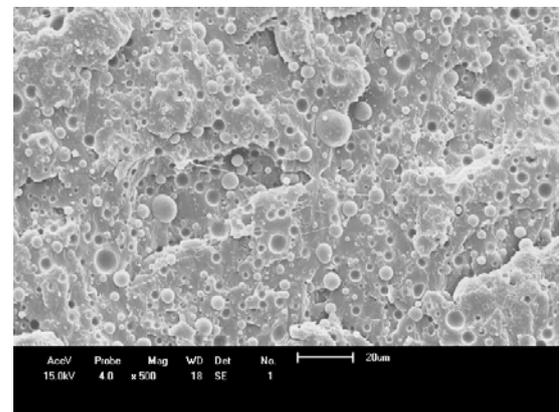
3.6. Reometria de torque

A reometria de torque foi utilizada para investigar a ocorrência de possíveis reações entre os grupos funcionais do modificador PEgAA com os do PLA, visto que reações químicas tendem produzir um aumento abrupto do torque. Na Figura 7 são exibidas as curvas de torque em função do tempo para o PLA puro e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa do PEgAA. Verificou-se para o PLA puro que após a fusão dos grânulos houve uma queda gradativa do torque, chegando próximo de zero ao fim do experimento, o que indica que deve ter havido degradação do material por quebra de ligações na cadeia principal [12]. Para as blendas não há aumento significativo do torque após fusão dos grânulos do copolímero, o que aponta para uma baixa interação entre os componentes da blenda. Por outro lado, a sensibilidade do reômetro de torque pode não ter sido suficiente para detectar pequenas mudanças estruturais resultantes de possíveis

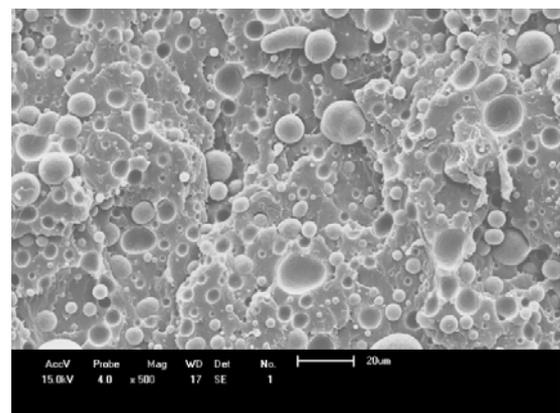
reações, estas mudanças podem ser melhor identificadas por outros ensaios reológicos de maior sensibilidade.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Micrografias obtidas por MEV das blendas PLA/PEgAA: (a) 5, (b) 10 e (c) 15% do PEgAA

3.7. Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

No regime viscoelástico linear é possível obter informações a respeito das características viscosa e elástica de

polímeros em baixas frequências, uma vez que os dados obtidos neste regime são sensíveis a pequenas diferenças de estrutura. Na Figura 8 tem-se a viscosidade complexa (η^*), o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') do PLA puro e das blends PLA/PEgAA em função da frequência angular (ω). Em relação ao gráfico η^* versus ω (Figura 8a) observa-se que tanto o PLA puro como as blends apresentam comportamento pseudoplástico na faixa de frequência utilizada, e que a viscosidade das blends aumenta com o aumento do teor do PEgAA e apresenta mudança na inclinação da curva. Este comportamento pode ser atribuído a alta viscosidade do PEgAA, e também pode estar associado a reação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA, como observado por FTIR (Figuras 1 e 2)

No gráfico G' versus ω (Figura 8b) observa-se que as blends apresentam valores de G' superiores ao do PLA puro a baixas frequências, e que há aumento de G' a baixas frequências com o aumento da concentração de PEgAA nas blends. Este aumento está relacionado com o tempo de relaxação das partículas da fase dispersa. Em relação ao gráfico G'' versus ω (Figura 8c) verifica-se que G'' segue a mesma tendência observada para G' .

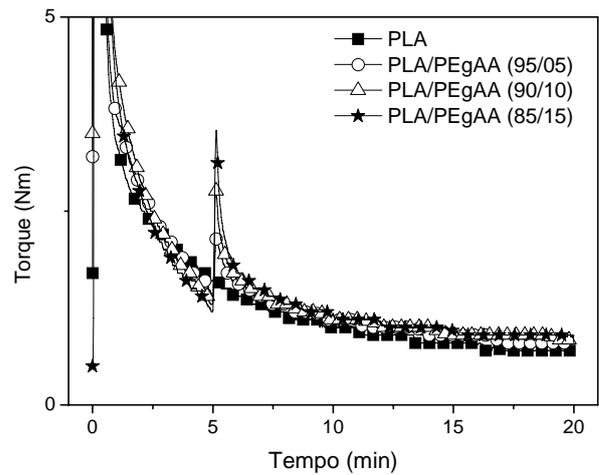


Figura 7. Variação do torque em função do tempo para o PLA e as blends PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa de PEgAA

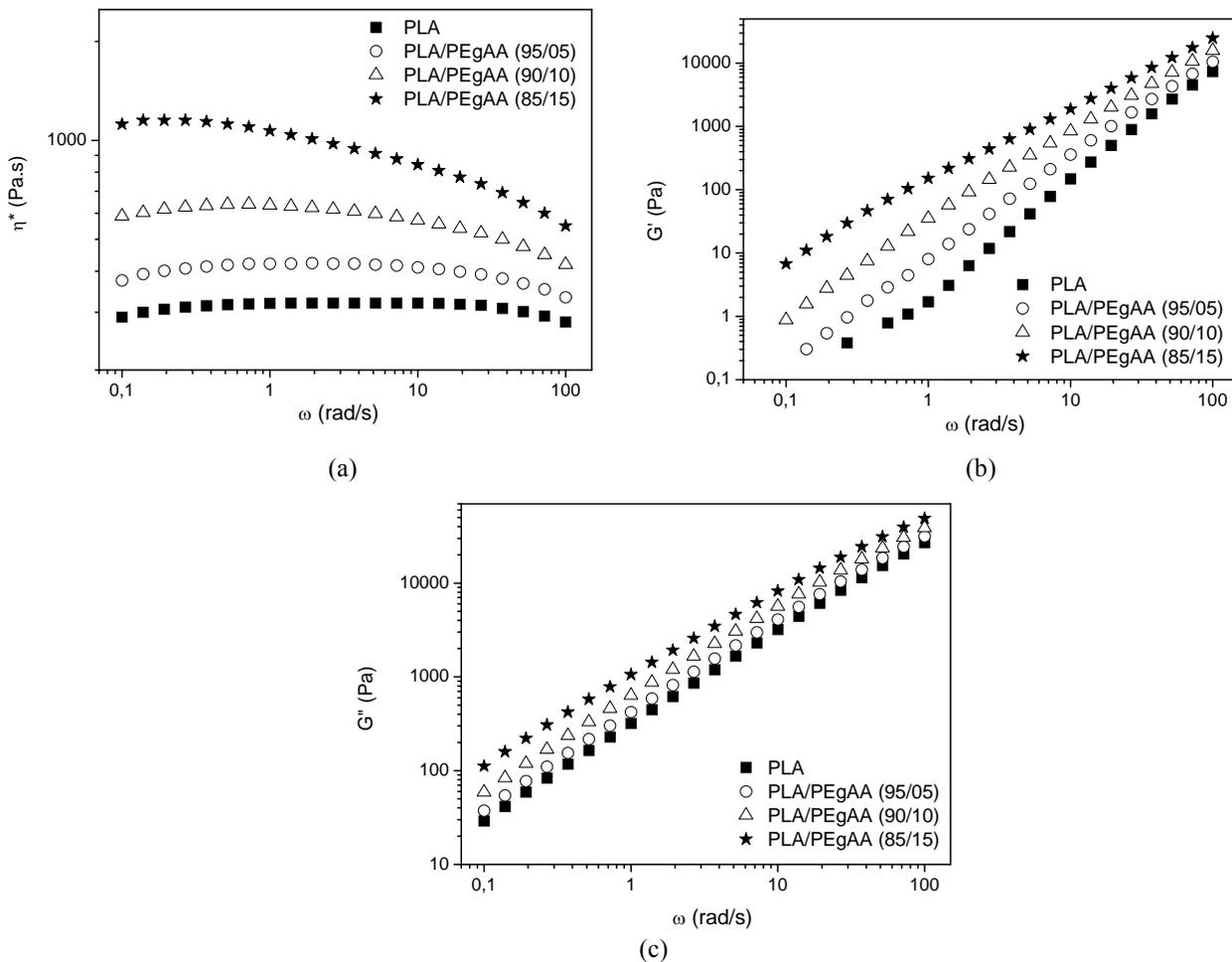


Figura 8. Propriedades viscoelásticas do PLA puro e das blends PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa do PEgAA

A Figura 9 mostra o gráfico G' versus G'' para PLA puro e as blendas PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa do PEgAA. Através do gráfico G' versus G'' pode-se obter informações acerca das características viscosa e elástica de polímeros. Uma vez que G' está associado a componente elástica e G'' está associado a componente viscosa do polímero, a reta $G'=G''$ divide o gráfico em duas partes: acima da reta, $G'>G''$, o material apresenta comportamento mais elástico do que viscoso; abaixo da reta, $G'<G''$, o material apresenta comportamento mais viscoso [38-40]. Assim, ao observar a Figura 9 verifica-se que as curvas correspondentes ao PLA puro e as blendas encontram-se abaixo da reta $G'=G''$, o que mostra que no estado fundido tanto o PLA puro como as blendas apresentam comportamento mais viscoso do que elástico. Além disso, o caráter elástico das blendas aumentou com o aumento do teor de PEgAA.

Na Figura 10 temos a viscosidade imaginária (η'') em função da viscosidade real (η') do PLA puro e das blendas PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa do PEgAA, onde $\eta''=G''/\omega$ e $\eta'=G'/\omega$. É possível analisar a miscibilidade de blendas poliméricas através do gráfico da viscosidade imaginária (η'') versus a viscosidade real (η'). Uma forma semicircular da curva resultante sugere uma boa compatibilidade e homogeneidade de fases. Por outro lado, o desvio desta forma mostra uma dispersão não homogênea com segregação de fases devido à imiscibilidade. Quando este desvio resulta na formação de dois arcos, isto indica a ocorrência de duas fases com diferentes tempos de relaxação [41-43]. Na Figura 10 observa-se que a blenda com 10% do copolímero apresenta claramente a forma de um arco semicircular, indicando que esta blenda apresenta um maior grau de homogeneidade e compatibilidade entre as fases. Por outro lado a blenda com 15% do PEgAA é que mais se afasta do formato semicircular, principiando até a formação de um segundo arco, um indicio de que esta blenda apresenta uma estrutura mais heterogênea e menos compatível.

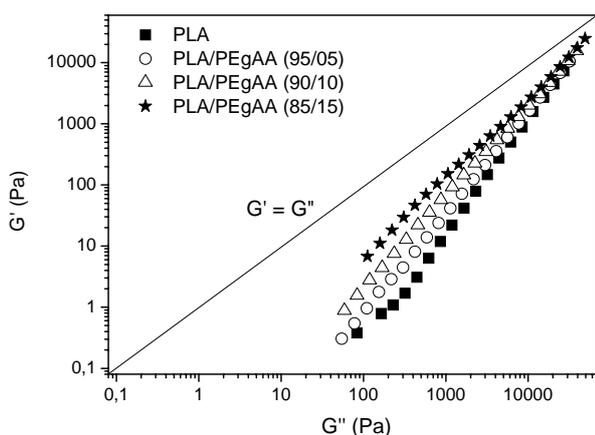


Figura 9. Módulo de armazenamento (G') versus módulo de perda (G'') do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa do PEgAA

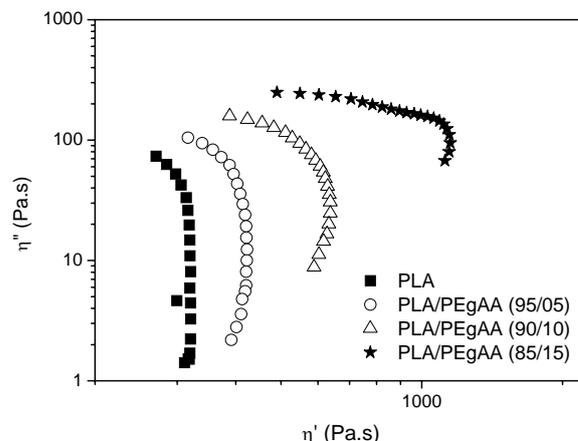


Figura 10. Viscosidade imaginária (η'') versus a viscosidade real (η') do PLA puro, do PEgAA e das blendas PLA/PEgAA com 5, 10 e 15% em massa do PEgAA

4. Conclusões

O efeito de diferentes concentrações do copolímero PEgAA nas propriedades mecânicas, reológicas, térmicas, termomecânicas e na morfologia de blendas PLA/PEgAA foi investigado por FTIR, DSC, DMTA, ensaios mecânicos, MEV e ensaios reológicos. Por FTIR verificou-se que há uma reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila presentes no PLA com os grupos carboxila presentes no PEgAA. Resultados de DSC e DMTA indicaram que a adição do copolímero PEgAA aumentou a mobilidade de segmentos de cadeia do PLA nas blendas, levando a uma diminuição tanto da T_g como da T_{cc} do PLA. Os resultados das propriedades mecânicas indicaram que a resistência ao impacto do PLA foi ligeiramente aumentada com o aumento do teor de PEgAA nas blendas. Da medição reológica sob cisalhamento dinâmico-oscilatório observou-se que a viscosidade complexa das blendas aumentou com o aumento do teor de PEgAA e apresentou mudança na inclinação da curva em baixas frequências, comportamento que foi atribuído a alta viscosidade do PEgAA e pode estar associado a reação entre os grupos hidroxila do PLA e os grupos carboxila do PEgAA. O módulo de armazenamento (G') das blendas PLA/PEgAA a baixas frequências aumentou com o aumento do teor de PEgAA, o que foi relacionado ao tempo de relaxação das partículas da fase dispersa, sendo este tempo maior para a mistura contendo 15% de PEgAA a qual apresentou maior tamanho de partículas, conforme observado por MEV.c

Referências

- [1] Brito, G., Agrawal, P., Araújo, E., Mélo, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 6 (2), 127-139, 2011.
- [2] Djellali, S., Haddaoui, N., Sadoun, T., Bergeret, A., Grohens, Y. Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly (lactic acid) and

- poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. *Iranian Polymer Journal*, 22 (4), 245-257, 2013.
- [3] Ma, P., Cai, X., Zhang, Y., Wang, S., Dong, W., Chen, M., Lemstra, P. In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polymer Degradation and Stability*, 102, 145-151, 2014.
- [4] Zeng, J.-B., Li, K.-A., Du, A.-K. Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends. *RSC Advances*, 5 (41), 32546-32565, 2015.
- [5] Lim, L.-T., Auras, R., Rubino, M. Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33 (8), 820-852, 2008.
- [6] Lasprilla, A. J., Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jardini, A. L. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. *Biotechnology advances*, 30 (1), 321-328, 2012.
- [7] Zhao, Y. Q., Chen, F. Q., Wu, Z. H., Feng, Y. H., Qu, J. P. Morphology, mechanical, and rheological properties of poly (lactic acid)/ethylene acrylic acid copolymer blends processing via vane extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (8), 2014.
- [8] Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O., Maspoch, M. L. Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2), 116-125, 2010.
- [9] Liu, H., Zhang, J. Research progress in toughening modification of poly (lactic acid). *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*, 49 (15), 1051-1083, 2011.
- [10] Chee, W. K., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Abd Rahman, M. F., Chieng, B. W. Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly (lactic acid)/Poly (ϵ -caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 2013.
- [11] Speranza, V., De Meo, A., Pantani, R. Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state. *Polymer Degradation and Stability*, 100, 37-41, 2014.
- [12] Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., de Melo, T. J. Tenacificação do Poli (Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 22 (2), 164-169, 2012.
- [13] Zhang, X., Li, Y., Han, L., Han, C., Xu, K., Zhou, C., Zhang, M., Dong, L. Improvement in toughness and crystallization of poly (L-lactic acid) by melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer. *Polymer Engineering & Science*, 53 (12), 2498-2508, 2013.
- [14] Liu, H., Chen, F., Liu, B., Estep, G., Zhang, J. Super toughened poly (lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. *Macromolecules*, 43 (14), 6058-6066, 2010.
- [15] Liu, H., Guo, L., Guo, X., Zhang, J. Effects of reactive blending temperature on impact toughness of poly (lactic acid) ternary blends. *Polymer*, 53 (2), 272-276, 2012.
- [16] Feng, Y., Hu, Y., Yin, J., Zhao, G., Jiang, W. High impact poly (lactic acid)/poly (ethylene octene) blends prepared by reactive blending. *Polymer Engineering & Science*, 53 (2), 389-396, 2013.
- [17] Odent, J., Leclère, P., Raquez, J.-M., Dubois, P. Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P [CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers. *European Polymer Journal*, 49 (4), 914-922, 2013.
- [18] Rathi, S., Chen, X., Coughlin, E. B., Hsu, S. L., Golub, C. S., Tzivanis, M. J. Toughening semicrystalline poly (lactic acid) by morphology alteration. *Polymer*, 52 (19), 4184-4188, 2011.
- [19] Pivsa-Art, W., Pivsa-Art, S., Fujii, K., Nomura, K., Ishimoto, K., Aso, Y., Yamane, H., Ohara, H. Compression molding and melt-spinning of the blends of poly (lactic acid) and poly (butylene succinate-co-adipate). *Journal of Applied Polymer Science*, 2014.
- [20] Ma, P., Hristova-Bogaerds, D., Goossens, J., Spoelstra, A., Zhang, Y., Lemstra, P. Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. *European Polymer Journal*, 48 (1), 146-154, 2012.
- [21] Jašo, V., Cvetinov, M., Rakić, S., Petrović, Z. S. Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (22), 2014.
- [22] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly (L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone) and poly (L-lactide)/poly (butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (3), 1784-1792, 2009.
- [23] Auras, R. A., Lim, L.-T., Selke, S. E., Tsuji, H. *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2011.
- [24] Choi, K.-M., Choi, M.-C., Han, D.-H., Park, T.-S., Ha, C.-S. Plasticization of poly (lactic acid)(PLA) through chemical grafting of poly (ethylene glycol)(PEG) via in situ reactive blending. *European Polymer Journal*, 49 (8), 2356-2364, 2013.
- [25] Rasal, R. M., Hirt, D. E. Micropatterning of covalently attached biotin on poly (lactic acid) film surfaces. *Macromolecular Bioscience*, 9 (10), 989-996, 2009.
- [26] Janorkar, A. V., Metters, A. T., Hirt, D. E. Modification of poly (lactic acid) films: enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process. *Macromolecules*, 37 (24), 9151-9159, 2004.
- [27] Saint-Loup, R., Robin, J. J., Boutevin, B. Synthesis of

- Poly (ethylene terephthalate)-block-Poly (tetramethylene oxide) Copolymer by Direct Polyesterification of Reactive Oligomers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204 (7), 970-982, 2003.
- [28] Takasu, A., Oishi, Y., Iio, Y., Inai, Y., Hirabayashi, T. Synthesis of aliphatic polyesters by direct polyesterification of dicarboxylic acids with diols under mild conditions catalyzed by reusable rare-earth triflate. *Macromolecules*, 36 (6), 1772-1774, 2003.
- [29] Velmathi, S., Nagahata, R., Sugiyama, J. i., Takeuchi, K. A Rapid Eco-Friendly Synthesis of Poly (butylene succinate) by a Direct Polyesterification under Microwave Irradiation. *Macromolecular rapid communications*, 26 (14), 1163-1167, 2005.
- [30] Cock, F., Cuadri, A., García-Morales, M., Partal, P. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. *Polymer Testing*, 32 (4), 716-723, 2013.
- [31] Di Lorenzo, M. L., Rubino, P., Cocca, M. Miscibility and properties of poly (l-lactic acid)/poly (butylene terephthalate) blends. *European Polymer Journal*, 49 (10), 3309-3317, 2013.
- [32] Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Materials Science and Engineering: C*, 29 (4), 1433-1441, 2009.
- [33] Mohapatra, A. K., Mohanty, S., Nayak, S. Poly (lactic acid) and layered silicate nanocomposites prepared by melt mixing: Thermomechanical and morphological properties. *Polymer Composites*, 33 (12), 2095-2104, 2012.
- [34] Wong, A.-Y., Lam, F. Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. *Polymer Testing*, 21 (6), 691-696, 2002.
- [35] Gallego, R., López-Quintana, S., Basurto, F., Núñez, K., Villarreal, N., Merino, J. Synthesis of new compatibilizers to poly (lactic acid) blends. *Polymer Engineering & Science*, 54 (3), 522-530, 2014.
- [36] Martin, O., Averous, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42 (14), 6209-6219, 2001.
- [37] Sundararaj, U., Macosko, C. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 28 (8), 2647-2657, 1995.
- [38] Wang, L., Jing, X., Cheng, H., Hu, X., Yang, L., Huang, Y. Blends of linear and long-chain branched poly (l-lactide) s with high melt strength and fast crystallization rate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (30), 10088-10099, 2012.
- [39] Feng, L., Bian, X., Chen, Z., Li, G., Chen, X. Mechanical, aging, optical and rheological properties of toughening polylactide by melt blending with poly (ethylene glycol) based copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 98 (9), 1591-1600, 2013.
- [40] Feng, L., Bian, X., Cui, Y., Chen, Z., Li, G., Chen, X. Flexibility Improvement of Poly (L-lactide) by Reactive Blending With Poly (ether urethane) Containing Poly (ethylene glycol) Blocks. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214 (7), 824-834, 2013.
- [41] Li, K., Peng, J., Turng, L. S., Huang, H. X. Dynamic rheological behavior and morphology of polylactide/poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends with various composition ratios. *Advances in Polymer Technology*, 30 (2), 150-157, 2011.
- [42] Meng, B., Deng, J., Liu, Q., Wu, Z., Yang, W. Transparent and ductile poly (lactic acid)/poly (butyl acrylate)(PBA) blends: structure and properties. *European Polymer Journal*, 48 (1), 127-135, 2012.
- [43] Xu, L. Q., Huang, H. X. Relaxation behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blend and a new method for calculating its interfacial tension. *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (S2), E272-E277, 2012.