



## Efeito do teor do copolímero SEBS no comportamento reológico da blenda PLA/SEBS

J. C. C. Lima\*, J. P. de Araújo, P. Agrawal, T. J. A. de Mélo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat)  
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)  
Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 02/12/2015; revisado em 06/01/2016; aceito em 01/02/2016)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do teor do copolímero Estireno-Etileno Butileno-Estireno (SEBS) nas propriedades reológicas das blendas de Poli(ácido láctico)-PLA/SEBS. As blendas foram preparadas por extrusão seguida de injeção e caracterizadas por meio de medidas reológicas. Os resultados em reômetro de torque indicaram que as blendas apresentam maior estabilidade quando comparadas ao PLA puro. No regime permanente em baixas taxas de cisalhamento, as blendas apresentaram viscosidade superior ao PLA puro enquanto que em altas taxas de cisalhamento, o comportamento do PLA e das blendas se manteve muito próximo. Por meio dos ensaios em regime dinâmico-oscilatório, observou-se que em baixas frequências o PLA e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento de fluido newtoniano, enquanto aquelas contendo 15 e 20% apresentam um comportamento de fluido pseudoplástico. Em frequências elevadas às blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentaram viscosidade inferior ao PLA e às demais blendas..

**Palavras-chave:** PLA; biopolímeros; SEBS; reologia; blendas poliméricas.

### Abstract:

In this work, the effect of Styrene-Ethylene Butylene-Styrene (SEBS) copolymer content on the rheological properties of Poly (lactic acid)-PLA/SEBS blends was evaluated. The blends were prepared by extrusion followed by injection molding and characterized by torque rheometry and rheological measurements under steady and dynamic-oscillatory shear flows. Torque rheometry results indicated that the blends were more stable than pure PLA. Rheological measurements under steady shear flow at low shear rates indicated that the blends have higher viscosity than pure PLA. At high shear rates, the viscosity of PLA and of the blends was very similar. From the rheological measurements under dynamic-oscillatory shear flow, it was observed that at low frequencies, PLA and PLA/SEBS blends containing 5 and 10% SEBS exhibit a Newtonian fluid behavior, while the blends containing 15 and 20% presented a pseudoplastic fluid behavior. At high frequencies the viscosity of blends containing 15 and 20% of SEBS was lower than that of PLA and of the other blends.

**Keywords:** PLA; biopolymers; SEBS; rheology; polymer blends.

### 1. Introdução

O uso de polímeros derivados de fontes renováveis (biopolímeros) para aplicações industriais tem atraído cada vez mais atenção ao longo das duas últimas décadas por duas razões principais: preocupações ambientais e a percepção de que nossos recursos petrolíferos são finitos [1]. Dentre os biopolímeros disponíveis no mercado, o poli(ácido láctico) (PLA) é atualmente um dos mais promissores, não só por ser um biopolímero, mas também por ser biodegradável e apresentar propriedades próximas de outros polímeros comerciais do tipo PS e PET [2].

O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, estrutura química polar, semicristalino ou amorfo, obtido a partir do ácido láctico que é produzido de fontes renováveis

fornecedoras de carboidratos, como milho, beterraba, soro de leite, trigo e cana-de-açúcar, sendo o PLA comercial produzido a partir do milho [3-5]. O PLA apresenta boas propriedades mecânicas (especialmente resistência à tração e módulo elástico), boa transparência e excelente biodegradabilidade, além de ser bioabsorvível e biocompatível [1, 4], apresentando assim, potencial para diversas aplicações desde embalagens flexíveis e rígidas até aplicações mais especializadas como as biomédicas [6, 3, 7, 8, 4]. No entanto o PLA apresenta algumas limitações, como fragilidade e a sensibilidade a altas temperaturas e a umidade, que dificultam seu processamento e comprometem seu desempenho mecânico. Deste modo, se faz necessário modificar o PLA para melhorar as suas propriedades, o que pode ser feito por meio da sua mistura com copolímeros

\*Email: [jessicacclima@hotmail.com](mailto:jessicacclima@hotmail.com) (J. C. C. Lima)

reativos ou contendo blocos flexíveis em sua estrutura, formando blendas poliméricas.

A determinação das propriedades reológicas de um material polimérico ou de sistemas poliméricos é de fundamental importância para o entendimento da processabilidade e do comportamento reológico diante do campo atuante de tensão ou deformação. As propriedades reológicas podem ser fortemente influenciadas pela estrutura do material (peso molecular, distribuição de peso molecular, grau de ramificações), aditivos, presença de uma fase dispersa na matriz e pelas características interfaciais destas fases [9]. Especificamente, o estudo reológico de blendas poliméricas, pode oferecer informações muito importantes sobre as suas características, muitas vezes justificando ou reforçando resultados obtidos por outros tipos de análises. Ensaios reológicos podem oferecer, por exemplo, um indicativo de imiscibilidade, coalescência e reatividade, além de ser possível avaliar a processabilidade da blenda [10-13].

Na literatura diversos copolímeros, comerciais ou sintetizados em laboratório, vêm sendo utilizados para modificar as propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e reológicas do PLA [3,8,10-23]. Liu et al. [10] estudaram blendas de PLA com o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) e o ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn), preparadas por extrusão em duas temperaturas distintas, 185 e 240°C. Pelo ensaio reológico de reometria de torque foi evidenciada a reatividade entre os polímeros, sendo verificado ainda que a temperatura mais alta (240°C) favoreceu esta reatividade.

Zhang et al. [11] investigaram a influência de diferentes quantidades do copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi (ESA) na compatibilidade de blendas de PLA com o copolímero PBAT, preparadas por extrusão. Os resultados mostraram que a adição do ESA foi capaz de aumentar o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) em baixas frequências, reduzir o índice de fluidez e aumentar a resistência do fundido, o que foi atribuído a maior densidade de emaranhados devido a provável reação entre o ESA e o PLA. Nofar et al. [13] estudaram blendas de PLA com o PBAT e de PLA com o PBSA. As blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA, contendo 75% em massa de PLA, foram preparadas em um misturador interno. A viscosidade sob cisalhamento no regime transiente (crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento,  $\eta^+$ ) diminuiu a partir de certo período de tempo para as blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA. Este comportamento foi mais pronunciado para a blenda PLA/PBSA, o que segundo os autores é um indicio de coalescência, que é mais favorecida na blenda PLA/PBSA devido à larga diferença de viscosidade entre os dois polímeros.

Feng, et al. [3] sintetizaram e utilizaram os copolímeros poli(etileno glicol)-succinato (PES) e poli(etileno glicol)-succinato-L-lactato (PESL) na modificação do PLA por meio de blendas com diferentes teores destes copolímeros, preparadas em um reômetro de torque e moldadas por compressão. Observou-se a redução na viscosidade complexa, no módulo de armazenamento e no módulo de perda com o

aumento no teor de PES ou PESL. Cui, et al. [23] investigaram a influência do copolímero poli(etileno glutárico-co-tereftalato) nas propriedades reológicas em reômetro capilar de blendas PLA/FP. As blendas foram preparadas com diferentes concentrações em massa de FP utilizando um misturador interno, sendo em seguida moldadas por compressão. Com o aumento da concentração de FP houve aumento da fluidez do material, o que foi atribuído a ação lubrificante das moléculas dispersas do copolímero. As curvas de viscosidade, obtidas através dos dados do reômetro capilar, mostraram que as blendas apresentam um comportamento pseudoplástico, onde a viscosidade decresceu com o aumento da taxa de cisalhamento e também com a elevação da temperatura.

Zhao et al. [8] empregaram o copolímero etileno ácido acrílico (EAA) para tenacificação do PLA, nas proporções de 10, 20 e 30% do copolímero, em blendas obtidas por extrusão. As blendas foram moldadas por compressão. Os ensaios reológicos mostraram que a viscosidade complexa diminuiu gradualmente com o aumento no teor de EAA e em baixas frequências a viscosidade complexa para todas as blendas foi ligeiramente superior ao do PLA. Ma et al. [12] compatibilizaram blendas de PLA e PBAT com peróxido de dicumila (DCP). As blendas foram preparadas em um misturador interno e moldadas por compressão. Com o aumento no teor de DCP se verificou o aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade complexa, bem como um comportamento não Newtoniano cada vez mais pronunciado.

Observa-se na literatura uma escassez de trabalhos que utilizam o copolímero tribloco de estireno-etileno butilieno-estireno (SEBS) para modificar o PLA e, sobretudo, que trate da influência deste copolímero nas propriedades reológicas do PLA. Portanto, neste trabalho é avaliado o efeito do teor do copolímero SEBS nas propriedades reológicas de blendas PLA/SEBS.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Poli(ácido láctico) (PLA), Ingeo® 2003D, NatureWorks, fornecido pela Cargill. Densidade relativa de 1,24, IF= 6 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%.

Copolímero tribloco de estireno/etileno-butilieno/estireno com 30% de estireno (SEBS), G1726 M, fornecido pela Kraton. IF= 15-23 g/10 min (190°C/2,16kg).

A estrutura química destes materiais está apresentada na Tabela 1.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Reometria de torque

Inicialmente foi avaliada a influência da concentração do copolímero SEBS no torque em função do tempo das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do

copolímero SEBS. O PLA puro também foi avaliado para comparar o seu comportamento reológico com os das blendas. As análises foram realizadas em reômetro de torque Haake PolyLab QC da Thermo Scientific, com rotores do tipo roller, a 180°C, velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm, sob

atmosfera de ar durante 20 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50g para todas as amostras. O copolímero SEBS foi adicionado à câmara de mistura após 5 minutos, quando o PLA já estava no estado fundido.

Tabela 1. Estruturas químicas dos polímeros

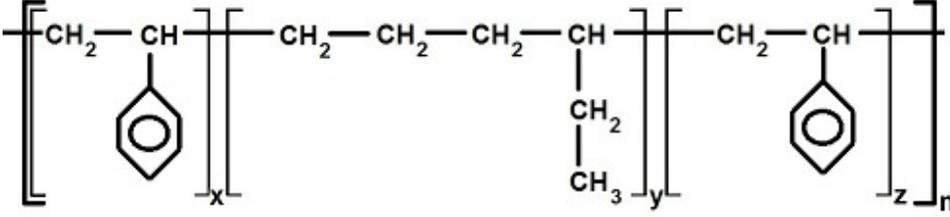
Material	Estrutura
PLA	$\text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{C} = \text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_n \text{H}$
SEBS	



Figura 1. Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos

### 2.2.2. Preparação das blendas

As blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca corrotacional modelo ZSK 18 mm (L/D=40) da Coperion-Werner-Pfleiderer, com temperatura em todas as zonas de 180°C, taxa de alimentação de 5 kg/h e velocidade das roscas de 250 rpm. O PLA puro foi processado nas mesmas condições das blendas. Antes da extrusão o PLA foi secado em estufa sob vácuo a 80°C por 4 h.

O perfil de rosca da extrusora utilizada, contendo elementos de mistura dispersivos e distributivos, está apresentado na Figura 1.

### 2.1.3. Ensaios reológicos em regime permanente de cisalhamento

Os ensaios reológicos em regime permanente foram realizados, utilizando amostras extrusadas e na forma de grânulos, em baixas e altas taxas de cisalhamento.

Os ensaios em baixas taxas de cisalhamento foram realizados em reômetro oscilatório/rotacional equipado com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro modelo

Physica MCR 301 da Anton Paar em temperatura de 180°C, sob atmosfera de ar, e taxa de cisalhamento variando de 0,01 a 10s-1 e gap entre as placas de 1mm. Os ensaios reológicos em altas taxas de cisalhamento foram realizados em reômetro capilar modelo SR20 da CEAST (Instron) em temperatura de 180°C e taxa de cisalhamento variando de 100 a 10.000 s-1. Foi utilizado um capilar com razão L/D = 30 e diâmetro (D) de 1mm.

### 2.1.4. Ensaios reológicos em regime dinâmico-oscilatório

Os ensaios reológicos em regime oscilatório foram realizados em reômetro Anton Paar Physica MCR 301, equipado com geometria de placas paralelas de 25mm de diâmetro, em temperatura de 180°, gap entre as placas de 1mm, e frequência angular variando de 0,1 a 600 rad/s, sob atmosfera de ar. A deformação, dentro da região de viscoelasticidade linear, utilizada foi de 1%. Estas análises foram realizadas em amostras retangulares retiradas de corpos de prova de impacto.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Reometria do Torque

A reometria de torque é uma técnica que fornece, por meio do monitoramento do torque, da temperatura e da energia específica em função do tempo, evidências de degradação, reticulação, reações químicas, processabilidade e o consumo de energia demandado no tempo de processo. Quando a mistura de dois ou mais polímeros é estudada por reometria de torque, os seguintes resultados podem ser obtidos em relação ao torque em função do tempo: a) ocorrência de reações entre os grupos funcionais presentes nos componentes da blenda. Isto é indicado pelo aumento do torque devido ao aumento da viscosidade do sistema, promovido por ligações químicas cruzadas e/ou extensão da cadeia formando um copolímero *in situ*; b) quando não há reação entre nenhum dos componentes da blenda. Logo, o torque permanece constante; c) ocorrência de degradação em pelo menos um dos componentes da blenda ou do copolímero formado *in-situ*, ocasionando redução da viscosidade e, conseqüentemente, do torque [14].

A Figura 2 ilustra as curvas de torque em função do tempo para o PLA puro, o SEBS e as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do SEBS. No preparo destas blendas, o copolímero foi adicionado à câmara de mistura após 5 minutos, quando o PLA já se encontrava no estado fundido. Observa-se para o PLA puro, que houve uma queda gradativa do torque em função do tempo de processo, o que pode ser atribuído à instabilidade térmica deste polímero quando submetido a longos tempos de processamento, sob temperatura de 180°C e cisalhamento a 60 rpm. Este comportamento indica que pode ter havido degradação do material, provavelmente por cisão nas ligações da cadeia principal e, por conseguinte, redução na massa molar e viscosidade [16]. Para o SEBS, após a plastificação dos grânulos, ocorreu estabilidade do torque com o tempo e com valor superior ao do PLA. Esperava-se o contrário em valores de torque, pois o índice de fluidez (medido nas mesmas condições para ambos) do SEBS é maior que o do PLA. Este comportamento contrário pode-se inferir que ocorreu degradação do PLA, considerando que o PLA e o SEBS foram submetidos às mesmas condições de processo.

As curvas das blendas foram muito semelhantes e com a mesma tendência do SEBS. O valor de torque das blendas foi intermediário entre PLA e SEBS, ocorrendo uma diminuição do torque com o aumento da concentração do copolímero. Provavelmente, como o SEBS possui índice de fluidez maior que o do PLA, no caso das blendas, esta propriedade contribuiu para diminuir a viscosidade da blenda e reduzir o torque, porém mantendo-o estável durante o processo, o que implica numa maior estabilidade das blendas em relação ao PLA puro. Observa-se que com apenas 5% de SEBS o torque da blenda PLA/SEBS ficou bem próximo ao torque do SEBS, ou seja, houve um aumento significativo do torque (~163%) e, por conseguinte da viscosidade do PLA após o tempo de 10 minutos.

Nas Figuras 3a e 3b estão apresentados os resultados das curvas de temperatura e energia em função do tempo, respectivamente, obtidos durante a mistura no reômetro de torque para os polímeros puros e para as blendas. Observou-se na curva de temperatura em função do tempo (Figura 3a) que ocorreu redução da temperatura dentro da câmara de mistura no início do processo e no tempo de cinco minutos, referente à absorção de energia térmica pelos materiais durante a alimentação no estado sólido. No tempo de 5 minutos a redução da temperatura foi maior com o aumento da concentração de SEBS, sugerindo que a demanda de energia térmica é maior para plastificar as blendas com maiores concentrações de SEBS. No final do tempo de processo a temperatura interna na câmara de mistura para todas as blendas e para os polímeros puros foi maior, em torno de 100°C (a temperatura nas placas foram mantidas a 180°C), indicando o efeito da dissipação viscosa, ou seja, a transformação da energia mecânica dos rotores em calor.

No gráfico da Figura 3b está registrada a energia consumida em kJ durante os vinte minutos de processo. Observa-se que a energia consumida para o PLA foi inferior a do SEBS. Se o PLA que possui índice de fluidez menor que o SEBS não tivesse sofrido degradação, esperava-se que a curva de torque x tempo do PLA fosse superior a do SEBS e das blendas e, por conseguinte maior seria a energia consumida durante o tempo de processo.

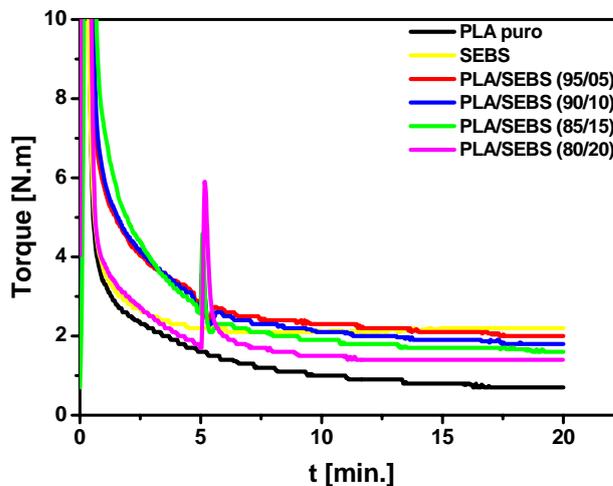


Figura 2. Variação do torque em função do tempo para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS

#### 3.2. Comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento

O estudo reológico em baixas (reômetro oscilatório/rotacional) e em altas (reômetro capilar) taxas de cisalhamento foi feito para a análise de possíveis interações entre as fases e da processabilidade do PLA e das blendas produzidas. Na Figura 4 os dados dos dois reômetros foram colocados em um gráfico de duplo logaritmo dando origem às curvas de viscosidade do PLA e das blendas PLA/SEBS

contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS. Observa-se no regime permanente de cisalhamento que, em baixas taxas de cisalhamento, as blendas apresentaram viscosidade superior na região de platô ou de viscosidade a taxa de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ) em comparação com o PLA puro, corroborando o comportamento apresentado na análise por reometria de torque. Observou-se também na região de platô que ocorreu uma inclinação acentuada para a blenda com 20% em massa de SEBS, isto sugere a ocorrência de maior grau de emaranhados moleculares nas blendas no estado fundido, podendo também estar relacionado com possíveis interações entre os polímeros e ao processo de relaxação da fase do SEBS.

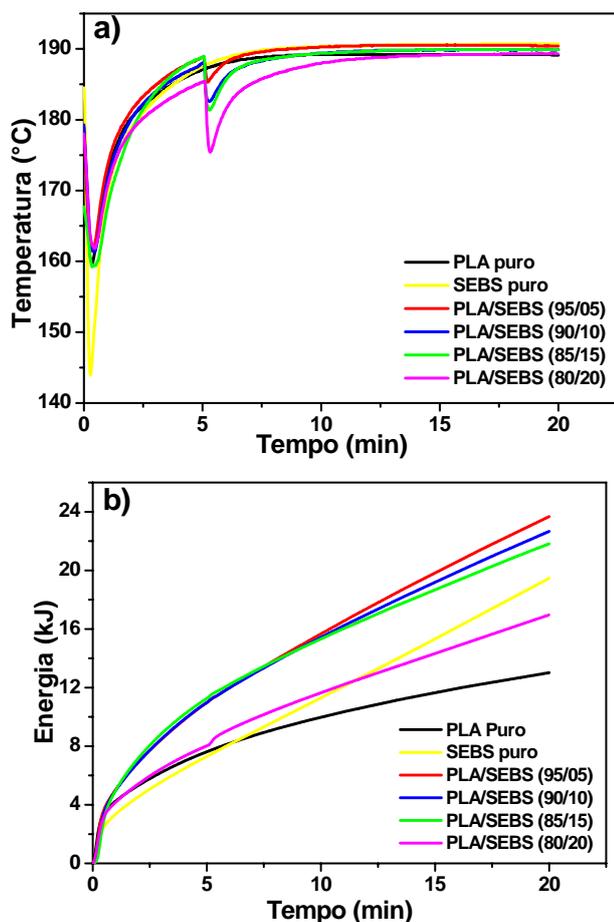


Figura 3. a) Variação da temperatura em função do tempo e b) Variação da energia em função do tempo para o PLA, o SEBS e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS

A junção dos dados obtidos em uma ampla faixa de cisalhamento nos dois reômetros, observado na Figura 4, demonstrou boa concordância (continuidade entre os dados). E, para o PLA puro e para as blendas, houve redução de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudoplástico. Em altas taxas de cisalhamento (entre 1000 e 10000 s<sup>-1</sup>) o

comportamento do PLA e das blendas se manteve muito próximo, provavelmente o efeito da dissipação viscosa contribuiu para este comportamento.

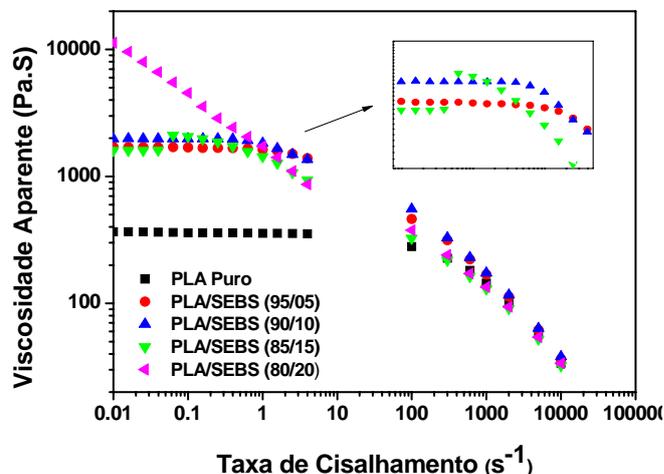


Figura 4. Curvas de viscosidade em baixas e altas taxas de cisalhamento para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS

### 3.3. Propriedades reológicas em regime dinâmico-oscilatório

No regime viscoelástico linear é possível obter informações a respeito das características viscosas e elásticas de polímeros em baixas frequências, uma vez que os dados obtidos neste regime são sensíveis a pequenas diferenças ou mudanças na estrutura. A Figura 5 ilustra as curvas reológicas obtidas em regime dinâmico-oscilatório para o PLA e para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS.

A Figura 5a ilustra as curvas de viscosidade complexa ( $\omega^*$ ) em função da frequência angular ( $\eta$ ). Observa-se que, em baixas frequências, o PLA e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento de fluido newtoniano, no qual a viscosidade independe da frequência. Já as blendas contendo 15 e 20% apresentaram um comportamento de fluido pseudoplástico, em que há o decréscimo da viscosidade com o aumento da frequência angular. Em frequências maiores ( $> 10$  rad/s) as blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentaram viscosidade inferior ao PLA e às demais blendas. A Figura 5b ilustra as curvas de  $G'$  vs  $\omega$  do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS. Observa-se que o PLA puro e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento típico de um fluido viscoso. Já as blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentam inclinação na zona terminal (baixas frequências  $< 10$  rad/s) tendendo para zero, indicando que os mesmos apresentam um comportamento de um pseudosólido, o que pode ser atribuído à restrição da mobilidade das cadeias do PLA pela formação de emaranhados na presença de concentrações maiores de SEBS. O gráfico de  $G''$  vs ( $\omega$ ) (Figura 5c) segue a mesma

tendência do anterior, ou seja, do  $G'$  vs  $(\omega)$ . A Figura 5d apresenta as curvas do coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ) vs  $\omega$ . Observa-se que o PLA puro e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento mais de um fluido viscoso do que de um sólido elástico. Já para as blendas contendo 15 e 20% de SEBS é possível observar que em baixas frequências ( $< 10$  rad/s) o  $\tan \delta$  se torna independente da frequência angular ( $\omega$ ) indicando que

as mesmas apresentam a característica de um sólido elástico, isto é, de um pseudosólido [24-26].

A Figura 6 ilustra os gráficos Cole-Cole do PLA e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS. Por meio destes gráficos é possível avaliar se os componentes da blenda são miscíveis ou imiscíveis [12].

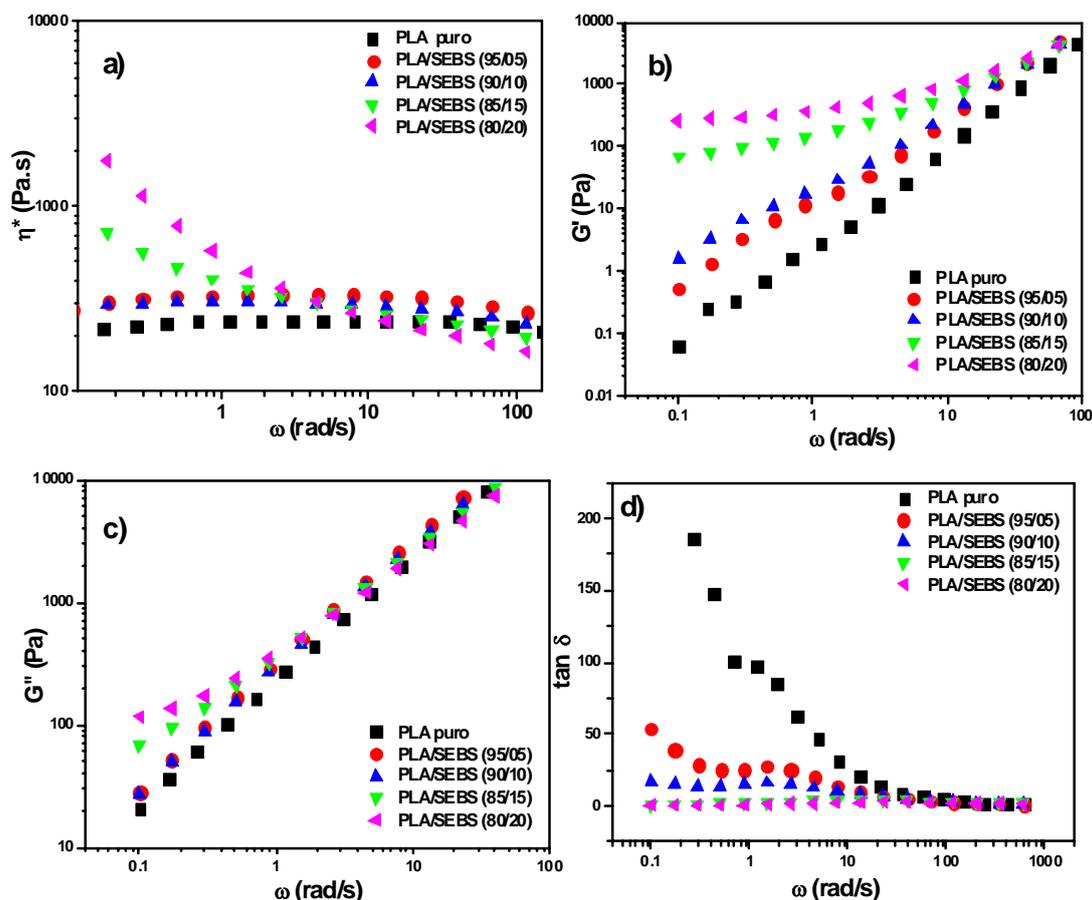


Figura 5. Curvas reológicas obtidas em regime dinâmico-oscilatório para o PLA puro e para as blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS

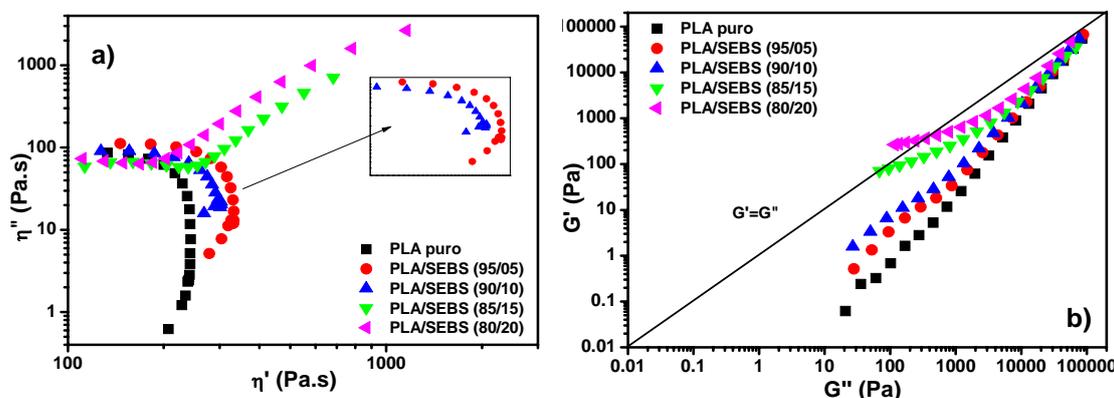


Figura 6. Curvas Cole-Cole do PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, e 20% de SEBS: a)  $\eta''$  vs  $\eta'$ ; b)  $G'$  vs  $G''$

A Figura 6a ilustra o gráfico da viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) em função da viscosidade real ( $\eta'$ ). Para diversas blendas imiscíveis, os gráficos Cole-Cole de  $\eta''$  vs  $\eta'$  resultam em dois arcos, que são interpretados pela ocorrência simultânea de dois processos com diferentes tempos de relaxação. Estes tempos correspondem ao tempo de relaxação de cada fase presente na blenda. Observa-se na Figura 6a a presença de dois arcos distintos para todas as blendas, indicando que as fases de PLA e SEBS são imiscíveis, onde as fases de PLA e SEBS apresentam diferentes tempos de relaxação. Observa-se também que, para as blendas PLA/SEBS contendo 15 e 20% de SEBS, há uma mudança na inclinação das curvas. Esta mudança indica que as mesmas passam a apresentar um comportamento de pseudosólido, corroborando os dados obtidos anteriormente. As curvas Cole-Cole de  $\eta''$  vs  $\eta'$  sozinhas não são suficientes para determinarmos se as fases da blendas são ou não miscíveis. O gráfico Cole-Cole de  $G'$  (módulo de armazenamento) vs  $G''$  (módulo de perda) também pode ser utilizado para auxiliar na avaliação da miscibilidade ou imiscibilidade entre as fases da blenda [27]. As curvas de  $G'$  vs  $G''$  também são conhecidas como curvas Han (Han plots) são comumente utilizadas para detectar separação de fases em blendas poliméricas [27]. Para blendas com boa miscibilidade as curvas Han são independentes da composição e apresentam boa linearidade e a mesma inclinação em todas as composições [28]. A Figura 6b apresenta as curvas Han ( $G'$  vs  $G''$ ) do PLA puro e blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% de SEBS. Observa-se que todas as blendas apresentam inclinações diferentes, o que indica que elas são imiscíveis, corroborando os dados das curvas de  $\eta''$  vs  $\eta'$ . Observa-se que as blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentam inclinação tendendo para zero, o que indica que as mesmas apresentam um comportamento de um pseudosólido. Já as demais blendas, apresentam um comportamento típico de um fluido viscoso.

#### 4. Conclusões

Os ensaios de reometria de torque indicaram que a adição do copolímero SEBS aumentou o torque do PLA e atenuou sua instabilidade térmica quando submetido a longos tempos de processamento.

No regime permanente em baixas taxas de cisalhamento obtido no ensaio em reômetro com placas paralelas, as blendas apresentaram viscosidade superior na região de platô ( $\eta_0$ ) em comparação com o PLA puro, corroborando com o comportamento apresentado na análise por reometria de torque. Em altas taxas de cisalhamento, obtido em reômetro capilar, para o PLA puro e as blendas, houve redução de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudoplástico. A junção dos dados de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento obtidos nos dois reômetros (placas e capilar) em ampla faixa de cisalhamento demonstrou boa concordância (continuidade).

No regime oscilatório na região de viscoelasticidade linear (obtido em reômetro com placas paralelas), observou-se

que em baixas frequências o PLA e as blendas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentam um comportamento de fluido newtoniano. Já as blendas contendo 15 e 20% apresentam um comportamento de fluido pseudoplástico. Em frequências elevadas às blendas contendo 15 e 20% de SEBS apresentaram viscosidade inferior ao PLA e às demais blendas. No diagrama Cole-Cole, observou-se a presença de dois arcos distintos para todas as blendas, indicando que as fases de PLA e SEBS são imiscíveis, onde as fases de PLA e SEBS apresentam diferentes tempos de relaxação. Observa-se também que para as blendas PLA/SEBS contendo 15 e 20% de SEBS há uma mudança na inclinação das curvas. Esta mudança indica que as mesmas passam a apresentar um comportamento de pseudosólido..

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES e a empresa KRATON pelo fornecimento do copolímero.

#### Referências

- [1] Brito, L. M., Sebastião, P. J., Tavares, M. I. B. NMR relaxometry evaluation of nanostructured starch-PLA blends. *Polymer Testing*, 45, 161-167, 2015.
- [2] Wu, C.-P., Wang, C.-C., Chen, C.-Y. Influence of asymmetric ratio of polystyrene-block-poly (methyl methacrylate) block copolymer on the crystallization rate of PLA. *European Polymer Journal*, 66, 160-169, 2015.
- [3] 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.
- [4] Cumkur, E. A., Baouz, T., Yilmazer, U. Poly (lactic acid)-layered silicate nanocomposites: The effects of modifier and compatibilizer on the morphology and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (38), 2015.
- [5] Zanela, J., Reis, M. O., Dias, A. P., Mali, S., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade Sheets of cassava starch-poly (vinyl alcohol) produced by extrusion: effect of formulation on the color and opacity. *Polímeros*, 25 (3), 326-329, 2015.
- [6] Lasprilla, A. J., Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jardim, A. L. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. *Biotechnology Advances*, 30 (1), 321-328, 2012.
- [7] 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.

- [8] 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.
- [9] Sadiku-Agboola, O., Sadiku, E. R., Adegbola, A. T., Biotidara, O. F. Rheological properties of polymers: structure and morphology of molten polymer blends. *Materials Sciences and Applications*, 2 (01), 30, 2011.
- [10] 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.
- [11] Zhang, N., Zeng, C., Wang, L., Ren, J. Preparation and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend with epoxy-functional styrene acrylic copolymer as reactive agent. *Journal of Polymers and the Environment*, 21 (1), 286-292, 2013.
- [12] 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.
- [13] Nofar, M., Maani, A., Sojoudi, H., Heuzey, M., Carreau, P. Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow. *Journal of Rheology (1978-present)*, 59 (2), 317-333, 2015.
- [14] Mélo, T. J., Agrawal, P., Rodrigues, A. W. B., Araújo, E. M. 1. Blendas de PA6/PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 por reometria de torque. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 4 (3), 2009.
- [15] Qi, R., Luo, M., Huang, M. Synthesis of styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer-g-poly(lactic acid) copolymer and its potential application as a toughener for polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 120 (5), 2699-2706, 2011.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Jiang, J., Su, L., Zhang, K., Wu, G. Rubber-toughened PLA blends with low thermal expansion. *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (6), 3993-4000, 2013.
- [20] 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.
- [21] Dil, E. J., Carreau, P., Favis, B. D. Morphology, Miscibility and Continuity Development in Poly (lactic acid)/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends. *Polymer*, 2015.
- [22] Odent, J., Raquez, J. M., Leclère, P., Lauro, F., Dubois, P. Crystallization-induced toughness of rubber-modified polylactide: combined effects of biodegradable impact modifier and effective nucleating agent. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015.
- [23] Pluta, M., Piorkowska, E. Tough and transparent blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol. *Polymer Testing*, 41, 209-218, 2015.
- [24] Bousmina, M., Muller, R. Rheology/morphology/flow conditions relationships for polymethylmethacrylate/rubber blend. *Rheologica Acta*, 35 (4), 369-381, 1996.
- [25] Borah, J., Chaki, T. Effect of organo-montmorillonite addition on the dynamic and capillary rheology of LLDPE/EMA blends. *Applied Clay Science*, 59, 42-49, 2012.
- [26] As'habi, L., Jafari, S., Khonakdar, H., Boldt, R., Wagenknecht, U., Heinrich, G. Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence. *Express Polymer Letters*, 7, 21-39, 2013.
- [27] Chen, Y., Zou, H., Liang, M., Liu, P. Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (3), 945-953, 2013.
- [28] Shen, G., Shen, H., Xie, B., Yang, W., Yang, M. Crystallization and fracture behaviors of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blends: The influence of short-chain branching. *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (4), 2103-2111, 2013.