

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

INFLUÊNCIA DO TEOR DE PCL NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BLENDA PLA/PCL COMPATIBILIZADAS COM POLI(ϵ -CAPROLACTONA-*b*-TETRAHIDROFURANO)

Paula do P. Dias¹ e Marcelo A. Chinelatto^{1*}

*1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP
pauladpdias@usp.br*

Resumo: O objetivo desse trabalho é investigar a influência do teor de PCL na morfologia e propriedades mecânicas de blendas PLA/PCL, compatibilizadas com 5 % de poli(ϵ -caprolactona-*b*-tetrahydrofurano). A análise morfológica foi realizada por MEV e de propriedades mecânicas em tração das blendas determinadas após as etapas de mistura no estado fundido e moldagem por injeção. Os resultados mostram que as blendas contendo 50 % (m/m) (PCL50) e 75 % (m/m) (PCL75) de PCL apresentaram menores deformações na ruptura e tensões máximas em tração que a blenda com 20 % (m/m) de PCL (PCL20). Portanto, o aumento da concentração de PCL nas blendas PLA/PCL compatibilizadas resultou em menor interação entre as fases e, conseqüentemente, em piores propriedades mecânicas. De acordo com micrografias, o tamanho médio das gotas da fase dispersa de PCL na blenda PLC20 é de aproximadamente 1 μ m e estas gotas estão bem dispersas na matriz de PLA, explicando sua maior deformação na ruptura e 30 MPa de tensão máxima.

Palavras-chave: *Blendas PLA/PCL, compatibilização não-reativa, poli(ϵ -caprolactona-*b*-tetrahydrofurano), extrusão rosca simples.*

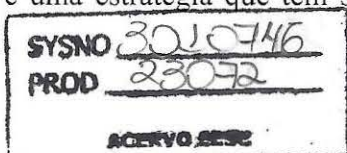
*Influence of PCL content on morphology and mechanical properties of PLA/PCL blends compatibilized with poly(ϵ -caprolactone-*b*-tetrahydrofuran)*

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends compatibilized with 5 % poly(ϵ -caprolactone-*b*-tetrahydrofuran) were produced by melt-extrusion and injection molding. The goal is to study the influence of PCL on blends morphology and mechanical properties. Hence, the blends were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and tensile test. The results showed that blends with higher PCL contents, such as PCL50 and PCL75, presented lower elongation at break and lower maximum tensile stress than a PCL20. Therefore, an increase in PCL concentration in compatible PLA/PCL blends results in less interaction between both phases and, consequently, poor mechanical properties. However, PCL20 presented well dispersed droplets with average size of 1 μ m. Accordingly, this blend showed greater capacity to undergo rupture deformation with 85 % of elongation at break and 30 MPa of maximum tensile stress.

Keywords: *PLA/PCL blends, non-reactive compatibilization, poly(ϵ -caprolactone-*b*-tetrahydrofuran), single screw extrusion.*

Introdução

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um termoplástico biodegradável que tem despertado o interesse científico e tecnológico por causa do seu potencial em substituir os atuais polímeros comerciais que demoram milhares de anos para se decompor [1]. No entanto, como apresenta baixa tenacidade e baixa ductilidade, necessita sofrer modificações para atingir as propriedades mecânicas exigidas para cada utilização [2]. A formação de blendas poliméricas com polímeros mais flexíveis e tenazes é uma estratégia que tem se mostrado eficaz e economicamente viável em escala industrial para



superar as limitações do PLA [3]. A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um termoplástico semi-cristalino que apresenta deformação na ruptura em torno de 500 % e resistência ao impacto superior a do PLA, além de ser biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível [4]. Essas propriedades torna a PCL um polímero promissor para constituir blendas com o PLA. No entanto, as blendas PLA/PCL apresentam separação de fases para a maioria das composições, comportamento que explica suas pobres propriedades mecânicas. Dessa forma, muitos pesquisadores estudam blendas PLA/PCL adicionando agentes compatibilizantes, a fim de melhorar a adesão entre as fases e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas. Aslan et al. (2000) produziram blendas de proporção 90:10 % (m/m) PLA/PCL compatibilizadas com poli(D-L-lactideo-co- ϵ -caprolactona) em teores entre 5 e 10 % (m/m). Observou-se melhor adesão entre as fases e melhores propriedades mecânicas quando o percentual de compatibilizante foi de 5 % (m/m) e formação de micelas com 10 % (m/m) [5]. Takayama, Todo e Tsuji (2011) utilizaram triisocianato de lisina (LTI) como compatibilizante a fim de garantir melhor resultados de dureza e diminuição do módulo elástico do PLA em blendas com proporção 85:15 % (m/m) de PLA/PCL [6]. Broz e colaboradores pesquisaram as propriedades mecânicas de blendas PLA/PCL em altas proporções de PLA e de PCL e concluíram que a blenda é imiscível, mas há alguma adesão quando a fase majoritária é a PCL. No entanto, na medida em que aumenta o teor de PLA, menor é a uniformidade das fases [7].

Em estudos anteriores desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, avaliou-se o comportamento mecânico e a biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas. A partir desses estudos, pode-se observar que o teor de compatibilizante e o tipo do PLA, alta ou baixa viscosidade, influenciam na morfologia, nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade das blendas [8, 9, 10]. O presente trabalho visa estudar a influência do teor de PCL na morfologia e propriedades mecânicas da blenda PLA/PCL compatibilizada com um copolímero em bloco derivado de ϵ -caprolactona e tetrahydrofurano. O teor do compatibilizante foi fixado em 5 % (m/m), pois foi a concentração que apresentou melhores resultados nos trabalhos anteriores. Diferentemente dos estudos anteriores, onde o teor máximo de PCL foi de 25 % (m/m), garantindo que o PLA fosse sempre a matriz, neste estudo o teor de PCL utilizado foi de 20 %, 50 % e 75 % (m/m). Portanto, pôde-se avaliar o efeito do teor da PCL na morfologia das blendas e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas.

Experimental

Processamento

Antes do processamento foi realizada a secagem do PLA à 80 °C por oito horas em estufa com circulação de ar e da PCL à 40 °C em estufa à vácuo por 16 horas. Após a secagem dos polímeros, foi realizada a pré-mistura manual dos grânulos de PLA secos com o copolímero e a PCL por dois minutos.

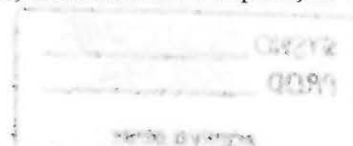
O processamento ocorreu em uma mini extrusora de rosca simples modelo LAB-16 da AX Plásticos com diâmetro de rosca de 16 mm, L/D de 25, perfil de temperatura crescente de 175 a 190 °C com rotação da rosca de 60 rpm e torque de 30 N.m.

Os corpos de prova foram moldados por injeção em uma injetora AllRounder modelo Arburg 270V utilizando pressão de injeção de 550 bar e o perfil de temperatura crescente de 160 a 190 °C.

Foram produzidas três composições de blendas PLA/PCL compatibilizadas com poli(ϵ -caprolactona-*b*-tetrahydrofurano). Uma com proporção de 47,5 % (m/m) de PCL e PLA e 5 % (m/m) do compatibilizante, denominada PCL50. Outra composição com 75 % (m/m) de PCL, 20 % (m/m) de PLA e 5 % (m/m) do compatibilizante, denominada de PCL75. Por fim, a blenda cuja composição é 75 % (m/m) de PLA, 20 % (m/m) de PCL e 5 % (m/m) do compatibilizante é referida aqui como PCL20.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada nas superfícies de fratura, após imersão de corpos de prova tipo tração em nitrogênio líquido por 10 minutos. Posteriormente, foi realizada a deposição de



platina por pulverização catódica (Sputtering). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEI XL50, da marca Phillips Scanning Electron Microscope, operando a 5 kV. As imagens foram obtidas via detector de elétrons secundários e examinadas com o auxílio do programa de análise de imagens Fiji ImageJ 1.50i. O tamanho médio de partícula foi determinado a partir de cerca de 300 partículas. Para as gotas alongadas foram considerados apenas o maior diâmetro.

Ensaio de tração

Os corpos de prova do ensaio de resistência à tração foram moldados por injeção no formato correspondente ao Tipo I da norma ASTM D638. Os ensaios foram realizados em uma máquina Universal de Ensaio Modelo 5969 da Instron. A carga utilizada no ensaio foi de 5 kN e a velocidade de 5 mm/min. Antes dos ensaios de tração, os corpos de prova foram acondicionados por 48 horas a 23 °C e 50 % de umidade relativa. Pelo menos 6 corpos de prova de cada blenda foi testado e os valores médios foram considerados.

Resultados e Discussão

Os trabalhos reportados na literatura mostram que a deformação na ruptura de PLA puro está entre 2-6 %, enquanto a PCL pura tem cerca de 500 % [2, 4]. Essa diferença de comportamento mecânico encoraja muitos pesquisadores a produzirem blends PLA/PCL a fim de mesclar propriedades mecânicas, físicas e químicas, para se obter um material biodegradável e biocompatível com propriedades mecânicas que possibilitem diversas aplicações. Em um trabalho anterior foi constatado que o PLA puro e a blenda não compatibilizada PLA/PCL apresentavam cerca de 2 % de deformação na ruptura e que adicionar 5 % (m/m) de poli(ϵ -caprolactona-*b*-tetrahydrofurano), a deformação na ruptura da blenda 75:25 % (m/m) PLA:PCL foi de 85 %. A morfologia relacionada com essa deformação na ruptura foi de gotas alongadas de PCL distribuídas de forma homogênea na matriz de PLA [9].

A Fig. 1 mostra as micrografias das blends PLA/PCL compatibilizadas com 5 % de poli(ϵ -caprolactona-*b*-tetrahydrofurano) com a proporção de PCL variando em 20, 50 e 75 % e suas respectivas curvas tensão-deformação.

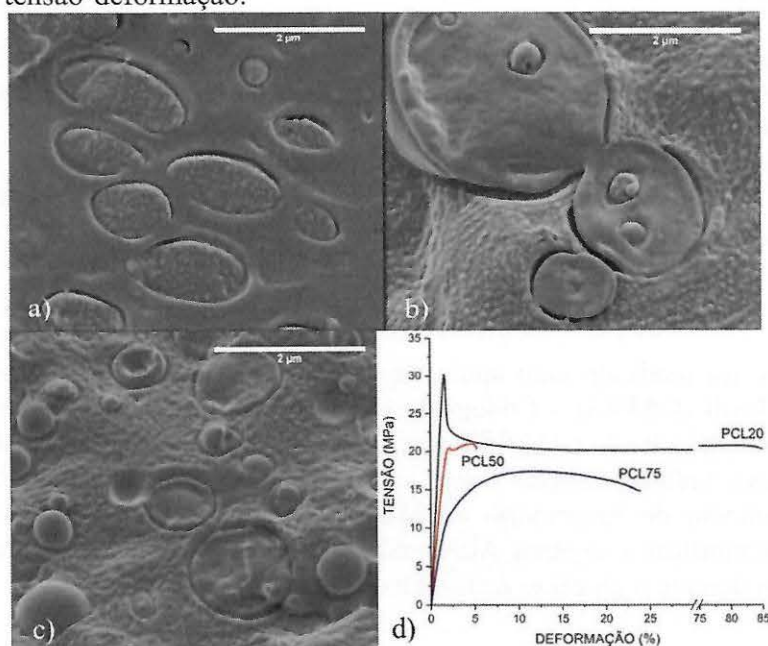


Figura 1- Micrografias das blends PLA/PCL: a) PCL20, b) PCL50 e c) PCL75; e (d) curvas tensão-deformação das blends PCL20 em preto, PCL50 em vermelho e PCL75 em azul.

Na Fig.1a, é possível observar a presença de gotas alongadas de PCL que possuem tamanho médio de torno de 1,1 μm e que apresentam boa interação com a matriz de PLA. É sabido que morfologias que apresentam boa interação entre as fases, menor tamanho de gota da fase dispersa e interface mais refinada estão correlacionadas com melhores propriedades mecânicas. Congruentemente, a blenda PCL20 possui a maior deformação na ruptura e tensão máxima em tração em relação às demais blendas, como mostrado na Fig.1d. Como a PCL é a fase que apresenta maior ductilidade da composição, era esperado que as blendas com maior teor de PCL apresentassem maiores valores de deformação na ruptura. No entanto, o aumento na concentração de PCL torna as blendas mais frágeis, com menor deformação na ruptura e menor tensão no escoamento e na ruptura. Esse comportamento pode ser justificado por meio da observação das suas micrografias. A Fig.1b mostra a micrografia da blenda PCL50 que apresenta morfologia de gotas dentro de gotas com separação clara entre as fases e baixa adesão entre elas. O tamanho médio de gota para essa blenda é de 2 μm . Em função da morfologia de gotas dentro de gotas existe um excesso de regiões interfaciais que não são preenchidas pelo compatibilizante. Dessa forma, há pouca interação entre as fases e as gotas mal aderidas são semelhantes a defeitos no interior do polímero que facilitam a propagação de trincas, o que confere fragilidade à blenda [11, 12]. Já na Fig.1c é possível observar a presença de algumas gotas de PLA bem aderidas e embebidas pela matriz de PCL, mas também a existência de diferentes morfologias de gotas de PLA. A blenda PCL75 apresenta comportamento mecânico dúctil com cerca de 25 % de deformação na ruptura e tensão máxima em 17 MPa. Em comparação com a PCL pura que apresenta 500 % deformação na ruptura e 10 MPa de tensão máxima, a blenda PCL75 perde capacidade de se deformar antes de romper, porém aumenta um pouco a tensão máxima em tração e o limite de escoamento.

Conclusões

Blendas PLA/PCL compatibilizadas com 5 % (m/m) de poli(ϵ -caprolactona-*b*-tetrahidrourano) e com teores diferentes de PCL foram produzidas com a finalidade de analisar a influência do teor de PCL na morfologia e nas propriedades mecânicas das blendas. Pôde-se concluir que o aumento do teor de PCL na mistura resultou na diminuição da deformação na ruptura e da tensão máxima em tração de blendas. A blenda PCL20 apresenta gotas de PCL bem dispersas e com boa adesão à matriz de PLA, o que está relacionado com tensão máxima em tração de 30 MPa e deformação na ruptura de 85 %. A morfologia de gotas dentro de gotas da blenda PCL50 está relacionada com aumento das regiões interfaciais que não conseguem ser preenchidas pelo compatibilizante, resultando em menor interação entre as fases e pobres propriedades mecânicas. Já a blenda PCL75 apresenta gotas de PLA dispersas e com boa adesão na matriz de PCL. A presença do PLA como fase dispersa limita a deformação na ruptura da matriz de PCL, mas promove aumento da tensão máxima em tração e no limite de escoamento, em relação à PCL pura.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) com processo de número 2018/23542-7. Agradecemos à Professora Doutora Lidiane Cristina Costa e ao Técnico Mestre Osvaldo Francisco de Souza Júnior do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) por disponibilizar a injetora AllRounder - Arburg 270V para a injeção dos corpos de prova e pelo auxílio durante o processo de injeção.

Referências

1. S.M.M. Franchetti; J.C. Marconato *Quím. Nova* 2006, 29, 811.
2. R.M. Rasal; A.V. Janorkar; D. Hirt *Polym. Sci.* 2010, 35, 338.
3. F. Luzi; L. Torre; J.M. Kenny; D. Puglia *Mater.* 2019, 12, 471.

4. R.M. Mohamed; K. Yusoh *Adv. Mater. Res.* 2016, *1134*, 249.
5. S. Aslan; L. Calandrelli; P. Laurienzo; M. Malinconico; C. Migliaresi *J. Mater. Sci.* 2000, *35*, 1615.
6. T. Takayama; M. Todo; H. Tsuji *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2011, *4*, 255.
7. M.E. Broz; D.L. Vanderhart; N.R. Washburn *Biomater.* 2003, *24*, 4181.
8. F.M. Finotti; L.C. Costa; M.A. Chinelatto *Macromol. Symp.* 2016, *368*, 24.
9. P.P. Dias; M.A. Chinelatto *J. Renew. Mater.* 2019, *7*, 129.
10. P.F. Finotti; L.C. Costa; T.S. Capote; R.M. Scarel-Caminaga; M.A. Chinelatto *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2017, *68*, 155.
11. S.V. Canevarolo Jr *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber, São Paulo, 2013.
12. Y. Seo; S.S. Hwang; K.U. Kim *Polym.* 1993, *34*, 1667.
13. Y. Wang; M.A. Hillmyer *J. Polym. Sci., Part A* 2001, *39*, 2755.
14. I. Noda; M.M. Satkowski; A.E. Dowrey; C. Marcott *Macromol. Biosci.* 2004, *4*, 269.