



MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BLENDS COMPOSTAS POR PCL, PLA E COPOLÍMERO TRIBLOCO

Paula P. Dias^{1*} and Marcelo A. Chinelatto¹

¹ – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil
pauladpdias@gmail.com

Resumo: Blendas de Poli(ácido láctico) (PLA) com Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) parecem ser uma boa estratégia para produzir um polímero biodegradável com boa combinação de propriedades mecânicas, uma vez que a PCL é suficientemente flexível para compensar a fragilidade do PLA. Contudo, as blendas de PLA e PCL são imiscíveis e apresentam comportamento frágil devido à fraca interação entre ambos os componentes. Este trabalho apresenta uma avaliação da correlação entre a morfologia e ductilidade de blendas PCL/PLA nas quais foram utilizadas um copolímero tribloco como compatibilizante. Blendas com 0, 1,5 e 3% de copolímero tribloco foram produzidas por extrusão rosca simples. As propriedades morfológicas e mecânicas foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e teste de tração. As blendas PCL/PLA com o copolímero tribloco apresentaram uma morfologia mais suave e maior ductilidade do que a blenda sem ele. Embora o copolímero tribloco melhore a interação entre ambas as fases, os resultados sugerem que ele tende a migrar para a matriz de PCL.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico); Poli(ϵ -caprolactona); Copolímero tribloco; Blenda polimérica; Compatibilizante.

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF BLEND OF PCL, PLA AND A TRIBLOCK COPOLYMER

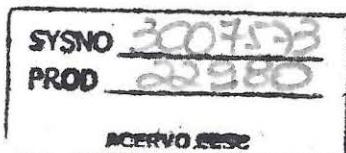
Abstract: Blending Poly(lactic acid) (PLA) with Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) seems to be a great strategy to produce a biodegradable polymer with good combination of mechanical properties, since PCL is flexible enough to compensate the fragility of PLA. However, PLA and PCL blends are immiscible and present brittle behavior due to the poor interaction between both components. This paper presents an evaluation of the correlation between morphology and ductility of PCL/PLA blends in which were used a triblock copolymer as a compatibilizer. Blends with 0, 1.5 and 3w% triblock copolymer were produced by single screw extrusion. Morphological and mechanical properties were evaluated by Scanning Electron Microscope (SEM) and tensile test. PCL/PLA blends with the triblock copolymer presented smoother morphology and higher ductility than the blend without it. Although the triblock copolymer improves the interaction between both phases, the results suggest that it tends to migrate to PCL phase.

Keywords: Poly(lactic acid); Poly(ϵ -caprolactone); Triblock Copolymer; Polymer blend; Compatibilizer.

Introdução

O poli(ácido láctico) (PLA) tem sido estudado em todo o mundo por causa do potencial para ser usado tanto em campo industrial quanto na área biomédica. Devido à presença de ligações químicas hidrolisáveis, PLA é um poliéster biodegradável que é atraente no campo industrial, uma vez que apresenta boa processabilidade e é sustentável [1]. Também é atraente como um biomaterial por causa da sua biocompatibilidade e capacidade de ser bioabsorvível [2]. No entanto, PLA é muito frágil e tem baixa tenacidade, o que limita o seu uso em todas as áreas [3].

Blendas de PLA com outros polímeros que exibem boa ductilidade e resistência ao impacto, como por exemplo Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), parece ser a resposta para superar o frágil comportamento mecânico do PLA [4]. Contudo, PLA e PCL são imiscíveis, o que significa que as blendas PLA/PCL apresentam uma fraca interação entre as duas fases e, consequentemente, propriedades mecânicas ruins [5]. Como uma solução, muitos pesquisadores procuram por uma substância que pode ser usada como compatibilizante e a fim de melhorar a interação entre o PLA e a PCL [6].



Chee et ai. (2013) observaram o efeito de diferentes teores (1 a 5%) de metacrilato de glicidila (GMA) em blendas PLA/PCL. Eles descobriram que à medida que o teor de GMA aumenta, melhor dispersão e morfologia mais suave foram observadas. Também foi obtido um alongamento na ruptura de aproximadamente 327% quando o teor de GMA foi de até 3% em peso. Eles concluem que o GMA como agente de compatibilização aumentou a ductilidade e a resistência ao impacto das blendas PLA/PCL [7].

Finotti et ai. (2017) analisaram o efeito de um copolímero tribloco de baixo peso molecular composto por ϵ -caprolactona e tetrahidrofuranô sobre a compatibilidade e citotoxicidade de blendas PLA/PCL. No estudo, a concentração de PLA nas misturas varia de 95% a 75% em peso, a PCL varia de 5% a 20% em peso e o teor de copolímero tribloco era sempre de 5% quando estava presente na blenda. Os resultados mostraram que as blendas PLA/PCL contendo 5% em peso do copolímero tribloco demonstrou aumento na ductilidade e resistência ao impacto, além de não ter efeito tóxico sobre as células. Por outro lado, as análises térmicas sugerem que o copolímero tribloco atua como um plastificante na fase PCL [8].

Este trabalho procura analisar o efeito de um copolímero tribloco de baixo peso molecular constituído por ϵ -caprolactona e tetrahidrofuranô na propriedade mecânica de ductilidade de blendas PCL/PLA, nas quais o PCL é a fase majoritária da blenda. Dessa forma, tentamos entender melhor a interação entre PCL e o copolímero tribloco.

Experimental

Materiais

O Poli(ácido láctico) utilizado foi o PLA Ingeo®3251D de grau de injeção obtido da NatureWorks®, que tem 1,2- 1,6% de isómero D e apresenta cerca de 2% de ductilidade. A Poli(ϵ -caprolactona) foi a PCL CAPA™6500 biodegradável, não-tóxica adquirida da Perstorp® com elongação na ruptura superior a 500%. Como um compatibilizante, utilizou-se um copolímero tribloco "ABA" comercialmente disponível (CAPA 7201A) em que "A" é um bloco de ϵ -caprolactona e "B" é um bloco de tetrahidrofuranô. O copolímero tribloco é sinalizado neste trabalho como C.

Antes da etapa de processamento, o PLA foi seco em estufa a 80°C por 8 horas, o PCL foi seco em uma estufa à vácuo a 40°C por 16 horas. O PLA e a PCL secos foram pré-misturados manualmente com C por 2 minutos e, logo em seguida, esta pré-mistura foi para extrusão.

Processamento

A etapa de processamento ocorreu em uma mini-extrusora de rosca simples, modelo LAB-16 da AX Plásticos, com diâmetro de rosca de 16mm e relação comprimento/diâmetro (L/D) de 27,6. As blendas de PCL/PLA foram preparadas utilizando um perfil de temperatura de 170-190 °C e uma velocidade de rotação de 60 rpm. A Tabela 1 mostra o nome e composição das blendas produzidas. As espécimes de teste foram injetadas na injetora AllRounder Injector modelo Arburg 270V com perfil de temperatura de injeção de 160-190 °C e temperatura do molde a 25 °C.

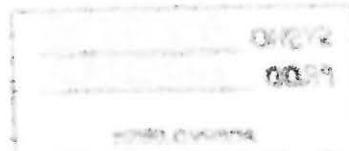
Tabela 1- Composição das blendas PCL/PLA preparadas por extrusão rosca simples e moldagem por injeção.

Amostra	PLA %	PCL %	C %
PCL75C0	25	75	-
PCL74C1,5	24,6	73,9	1,5
PCL73C3	24,2	72,8	3

Caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das blendas foi analisada a partir de superfície de fratura criogênica (nitrogênio líquido) por MEV no microscópio modelo FEI XL50 Phillips Scanning Electron Microscope operado a 5kV. As imagens foram obtidas através de um detector de elétrons secundário e



examinadas com o programa de análise de imagem Fiji ImageJ 1.50i. O tamanho de partícula médio foi determinado manualmente a partir de 300 partículas.

Teste mecânico

As propriedades de tração das blendas foram determinadas de acordo com o método ASTM D638, utilizando espécimes de teste do tipo I em uma máquina de ensaio universal modelo 5969 da Instron. A carga e a velocidade utilizadas no ensaio foram 5kN e 5mm/min, respectivamente.

Resultados e Discussão

Agentes compatibilizantes são utilizados em blendas imiscíveis com o objetivo de se obter ganho em alguma propriedade mecânica desejada. Eles tem a função de promover adesão interfacial entre os componentes de uma blenda polimérica, permitindo melhor dispersão da fase minoritária na matriz e, dessa forma, aumentando a estabilidade do sistema em relação à separação de fases [9].

Como é possível observar na Fig 1, a ductilidade da blenda aumentou com a presença do copolímero tribloco. Esse resultado mostra que o copolímero tribloco age como compatibilizante para as blendas PCL/PLA, corroborando como trabalho de Finotti e colaboradores. No entanto, valores menores de deformação foram obtidos em relação ao trabalho do Finotti e colaboradores que obteve até cerca de 100% de deformação em blendas compatibilizadas com o copolímero tribloco [8]. Essa diferença na deformação deve-se a inversão entre matriz e fase dispersa nos trabalhos. Finotti e colaboradores formaram blendas em que o PLA é a matriz e a PCL a fase dispersa. Neste trabalho, a PCL é a matriz e o PLA a fase dispersa. Consequentemente, a fase dispersa de PLA, que tem propriedades mecânicas de natureza frágil, age como concentrador de tensão, quando o corpo de prova é submetido à tração, o que acarreta em menores taxas de deformação no rompimento da peça.

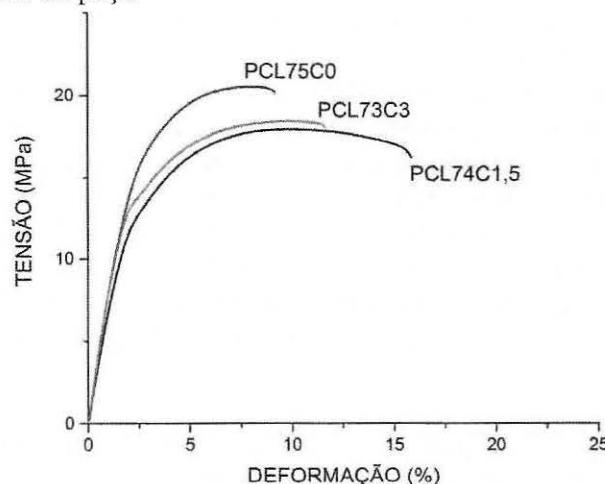


Figura 1- Curva tensão x deformação das blendas PCL/PLA com 0, 1,5 e 3% de copolímero tribloco.

Na Fig 1, também é possível observar que o aumento do teor de C de 1,5% para 3% promoveu a diminuição do percentual de deformação da blenda. Esse resultado sugere que o aumento do teor de copolímero tribloco satura a quantidade de copolímero na região interfacial, com isso o copolímero migra da região interfacial para uma das fases. Como a composição do copolímero “ABA” tem “A” como um bloco de ϵ -caprolactona, é mais provável que C tenha maior afinidade com a fase de PCL.

As micrografias (Fig 2) mostram que a morfologia dessas blendas é composta por dispersão de gotas de PLA na matriz contínua de PCL. A blenda PCL75C0 apresenta gotas de tamanhos variados cujo diâmetro médio é de 0,4 μ m. A morfologia dessa blenda está correlacionada com propriedades mecânicas frágeis, uma vez que não há boa interação entre a matriz e a fase dispersa.

A blenda PCL74C1,5, apesar de apresentar diâmetro médio de partículas de 0,5 μ m, tem gotas mais uniformes em termos de tamanho e forma. A região interfacial, ou seja, as bordas da gota

apresentam regiões de interligação com a matriz, o que sugere que há interação entre as fases devido à presença do copolímero em bloco nessa região. Essa morfologia justifica o aumento na ductilidade dessa blenda em relação à blenda sem copolímero, uma vez que é observada maior interação entre as fases.

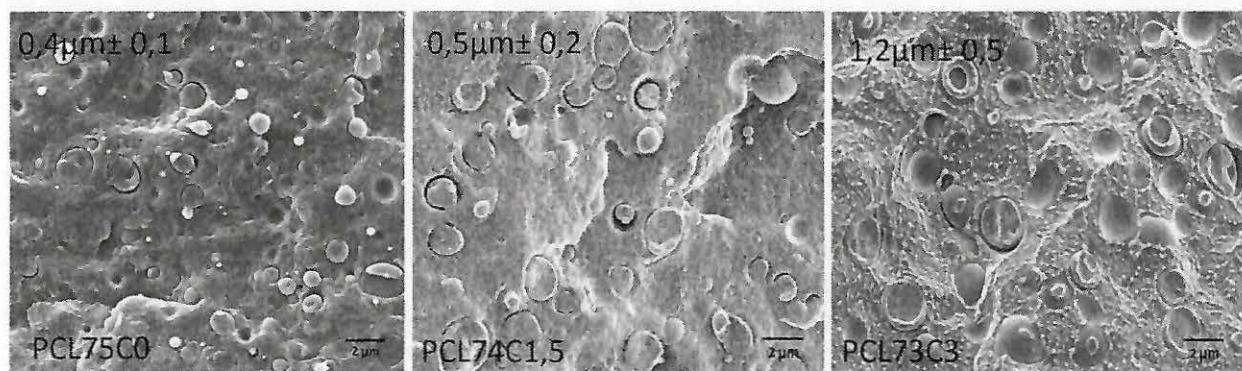


Figura 2-Micrografias das blendas com 0, 1,5 e 3% do copolímero tribloco e o diâmetro médio de partícula obtido a partir da média obtida pela contagem de 300 partículas.

Já a blenda PCL73C3 apresenta gotas com diâmetro médio de $1,2\mu\text{m}$ e a forma das gotas é bastante parecida com a forma das gotas da blenda sem copolímero. Então, pode-se inferir que o copolímero tribloco não se encontra na região interfacial, tendo migrado para uma das fases. Por isso que se observa nessa blenda menor ductilidade que na blenda PCL74C1,5. O valor de diâmetro médio das gotas na blenda PCL73C3 é três vezes maior que o da blenda PCL75C0. Isso sugere que quando o copolímero sai da região interfacial, interage com a fase de PCL, devido à sua constituição contendo blocos de ϵ -caprolactona.

Um dos fatores que influencia na morfologia das gotas é a razão de viscosidade entre os componentes da blenda. Quanto mais próxima de 1 for a razão de viscosidade entre os componentes da blenda ou seja quanto mais próximos forem os valores de viscosidade entre os componentes da blenda, menor é o tamanho da gota e melhor é a dispersão da fase minoritária na matriz [10].

Pode-se inferir, então, que na blenda com 3% de C, o copolímero migra para a fase de PCL e isso resulta na diminuição da razão de viscosidade entre o PCL e o PLA. Portanto, a morfologia com gotas maiores e com dispersão menos uniforme é observada nessa blenda. Consequentemente, há menor interação entre as fases, o que torna a blenda mais frágil, apresentando menor ductilidade.

Conclusões

O efeito compatibilizante do copolímero tribloco “ABA” composto de ϵ -caprolactona e tetrahidrofurano é comprovado a partir das alterações morfológicas e do aumento da ductilidade das blendas compatibilizadas.

A análise morfológica juntamente com a análise do comportamento mecânico em tração das blendas PCL/PLA sugere que há um limite de quantidade de cadeias do copolímero que permanecem na região interfacial. Quando o limite é atingido, o copolímero migra da região interfacial para a matriz de PCL, devido à maior afinidade do copolímero com essa fase em função da sua composição que possui blocos de ϵ -caprolactona. Por isso, a blenda com 1,5% de copolímero tribloco apresenta maior deformação que a blenda com 3% do copolímero.

O objetivo desse trabalho é a análise da relação entre a morfologia da blenda e sua ductilidade quando o copolímero está em uma blenda em que a matriz é a PCL. Como contribuição mais importante, temos que esse copolímero possui uma afinidade maior pelo PCL, devido a sua composição. Quando há um excesso de copolímero na mistura, possivelmente, ele interfere na razão de viscosidade entre o PLA e o PCL, distanciando-o de 1. Consequentemente, há formação de gotas

maiores e menos uniformemente dispersas pela matriz. Dessa forma, as propriedades mecânicas são de natureza mais frágeis.

Outros testes complementares como análises térmicas, viscosimétricas e técnicas de imagem que incluem a marcação do copolímero com fluorescência são necessários para que se faça um estudo mais detalhado sobre a interação entre a PCL e o copolímero.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES pelo financiamento da pesquisa e a Osvaldo Francisco de Souza Junior pela colaboração na injeção dos corpos de prova.

Referências Bibliográficas

1. R. Auras; B. Harte; S. Selke. *Macromolecular Bioscience*. 2004, 4, 835.
2. S. H. Barbanti; C. A. C. Zavaglia; E. A. R. Duek. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2005, 15, 13.
3. A. Södergard e M. Stolt. *Progress in Polymer Science*. 2002, 27, 1123.
4. R. M. Rasal; A. V. Janorkar; D. E. Hirt. *Progress in Polymer Science*. 2010, 35, 338.
5. M. Broz; D. VanderHart; N. Washburn. *Biomaterials*. 2003, 24, 4181.
6. K. Cor; V. D. Martin; P. Christophe; J. Robert. *Progress in polymer science*. 1998, 23, 707.
7. W. K. Chee; N. A. Ibrahim; N. Zainuddin; M. F. A. Rahman; B. W. Chieng. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2013, 2013, 1.
8. P. F. Finotti; L. C. Costa; T. S. Capote; R. M. Scarel-Caminaga; M. A. Chinelatto. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017, 68, 155.
9. F. Fiegenbaum, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
10. F. R. Passador; L. A. Pessan; A. R. Jr. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2006, 16, 174.

5.4 Compreensão e a coleta dos dados da operação das células	137
5.5 Análise do impacto do investimento (bandeja semiautomática) e do nível de estoque como contrapartida no atendimento à demanda	141
5.6 Nível de estoque como contrapartida no atendimento à demanda	143
6. CONCLUSÕES	150
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	152
REFERÊNCIAS.....	153
APÊNDICE I – Procedimento <i>Bill of Material</i>	168
APÊNDICE II - Métodos – Consolidação Dados – Resultados	175
APÊNDICE III – Processo de abastecimento do modelo de simulação	203
APÊNDICE IV – Tabelas Resultados Consolidados.....	208
APÊNDICE V – Procedimento – Plano Mestre.....	213
APÊNDICE VI – Legendas de Métodos e Tabelas das células de manufatura do Disco e Platô	231

