

COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA IMISCÍVEIS PLA/PCL – EFEITO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPATIBILIZANTES

Pablo F. M. Finotti¹ (M), Lidiane C. Costa² e Marcelo A. Chinelatto^{3*}

1 – Universidade de São Paulo – USP, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Campus de São Carlos – SP.

2 – Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), São Carlos – SP.

3 – Universidade de São Paulo – USP, Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Campus de São Carlos – SP, mchinelatto@sc.usp.br

Resumo: O poli(ácido láctico) (PLA) e a poli(ε-caprolactona) (PCL) são poliésteres biodegradáveis e biorreabsorvíveis, com grande potencial de aplicação como embalagens e biomaterial. Como o PLA é frágil e exibe baixa tenacidade, blendas com PCL são apontadas como um caminho para melhorar suas propriedades mecânicas. Nesse trabalho a influência da estrutura química de dois compatibilizantes na morfologia e propriedades mecânicas das blendas PLA/PCL foi avaliada. A análise das morfologias das blendas PLA/PCL mostrou que os copolímeros em bloco caprolactona e 1,4-butanodiol e, caprolactona e policarbonato alifático, utilizados como compatibilizantes, ajudaram na dispersão da fase de PCL, mantendo o diâmetro das gotas praticamente constante. Os dois compatibilizantes também modificaram as propriedades mecânicas das blendas, principalmente a deformação na ruptura. Blendas compatibilizadas alcançaram uma deformação na ruptura de 105% enquanto que no PLA puro essa propriedade não ultrapassou 5%.

Palavras-chave: biodegradação, biomateriais, blendas PLA/PCL, compatibilização.

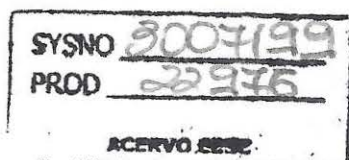
Compatibilization of immiscible PLA/PCL blends – Effect of chemical structure of the compatibilizers.

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) and poly(ε-caprolactone) are two biodegradable and bioabsorbable thermoplastic polyesters with a great potential for application in the packaging area and as a biomaterial. Since the PLA is a brittle polymer and exhibits low toughness, the blending with PCL is a way to improve their mechanical properties. In this work the influence of the chemical structure of two compatibilizers on the phase morphology and mechanical properties of immiscible PLA/PCL blends was analyzed. The micrographs of the blends showed that the block copolymers derived from caprolactone and 1,4-butanediol and from caprolactone and polycarbonate, used as compatibilizers contributed for the dispersion of PCL phase, keeping the droplets diameters constant. Both compatibilizers also significantly modified the tensile properties of PLA/PCL blends, mainly the elongation at break. Compatibilized blends achieved an elongation at break of 105% while the elongation at break of the neat PLA did not exceed 5%.

Keywords: biodegradation, biomaterials, PLA/PCL blends, compatibility.

Introdução

A versatilidade dos processos de transformação, a ampla faixa de desempenho mecânico e o baixo custo de produção dos polímeros derivados de petróleo têm incentivado sua produção e possibilitado seu emprego em diferentes aplicações, principalmente em substituição a outras classes de materiais. De acordo com relatório da Plastics Europe, a produção global de plásticos em 2013 foi de 299 milhões de toneladas, um crescimento de 3,9% quando comparado com 2012 [1]. Entretanto, o bom balanço de propriedades físicas e químicas convertem os polímeros em poluentes quando são inadequadamente descartados no meio ambiente. A maioria dos polímeros derivados de petróleo é resistente ao ataque de



micro-organismos e quando expostos a fatores ambientais apresentam lenta decomposição, resultando em um grande acúmulo de produtos poliméricos e poluição.

O poli(ácido láctico) (PLA) tem despertado grande interesse científico e tecnológico por se tratar de um polímero biodegradável e derivado de fontes renováveis [2]. Essas duas características tem direcionado o emprego do PLA em aplicações que requerem materiais que garantam a sustentabilidade do planeta e sensíveis à degradação biológica ao final de seu tempo de vida útil, como por exemplo, em embalagens. Além das vantagens mencionadas anteriormente, o PLA é biocompatível e biorreabsorvível, sendo comumente aplicado como biomaterial. Entretanto, sua baixa tenacidade e comportamento essencialmente frágil, com deformações da ordem de 4%, têm limitado seu emprego em aplicações que necessitem de altas deformações e comportamento mecânico elevado [3].

Dentre as alternativas apresentadas na literatura para a melhoria de suas propriedades mecânicas, o desenvolvimento de blendas poliméricas, cujo segundo polímero pode ou não ser biodegradável e/ou biocompatível, é vastamente pesquisada. Blendas de PLA com polímeros flexíveis e biocompatíveis, como é o caso da poli(ϵ -caprolactona) (PCL) tem despertado um interesse crescente como biomaterial, pois o PCL, assim como o PLA, é um polímero biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível. Blendas PLA/PCL são imiscíveis em qualquer proporção de mistura e seu desempenho mecânico final é altamente dependente da adesão interfacial. A adesão interfacial pode ser melhorada pela incorporação de um terceiro componente à blenda imiscível PLA/PCL, garantindo assim sua compatibilidade [4]. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da estrutura química de diferentes compatibilizantes na morfologia e comportamento mecânico de blendas imiscíveis e biodegradáveis de PLA/PCL.

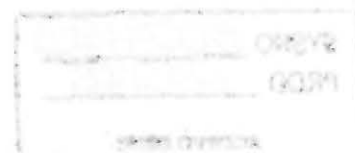
Experimental

Materials

O PLA utilizado nesse trabalho é o Ingeo 2003D, fornecido pela NatureWorks. Com um índice de fluidez do fundido (MFI) de $6,0 \text{ g } 10\text{min}^{-1}$ (210°C / 2,16 Kg), resistência ao impacto Izod de 16 J m^{-1} e tensão no escoamento de 60 MPa, esse polímero é específico para processos de transformação por extrusão e indicado para uso como embalagens de frutas frescas e bens de consumos (copos, tigelas, etc.) [5]. O PCL utilizado foi a Capa 6500, produzida pela Perstorp. Trata-se de um homopolímero não tóxico e biodegradável, com alongamento na ruptura superior a 700% e tensão no escoamento de 17,5 MPa. Copolímeros em bloco com massa molecular de 2000 g mol^{-1} , contendo unidades de repetição de caprolactona e 1,4-butanodiol (C1) e de caprolactona e policarbonato alifático (C2) foram utilizados como compatibilizantes.

Preparação das blendas

Antes da etapa de preparação das blendas, o PLA foi seco em estufa com circulação de ar por 4 horas a 80°C . O PCL foi mantido em dessecador contendo sílica gel e sob vácuo por uma semana. As blendas foram preparadas em extrusora de dupla rosca co-rotacional modelo MP19 da B&P Process Equipment and Systems, com diâmetro da rosca (D) de 19 mm e razão entre comprimento e diâmetro da rosca (L/D) de 25. O perfil de temperatura utilizado foi de 175°C ; 180°C ; 180°C ; 185°C ; 190°C e rotação de roscas de 150 rpm. As blendas extrudadas foram granuladas, secas e moldadas em corpos de prova por processo de injeção, utilizando uma injetora modelo Plus 35 da Battenfeld. As pressões de injeção e recalque utilizadas na moldagem dos corpos de prova de tração foram de 630 bar e 480 bar,



respectivamente. O perfil de temperatura do barril de injeção foi de 190 °C, 180 °C e 170 °C, tempo de resfriamento de 20 s e, temperatura do molde de 30 °C. As identificações e composições das blendas estudadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Composições mássicas das blendas estudadas.

Identificação	PLA (%)	PCL (%)	Compatibilizantes	
			C1 (%)	C2 (%)
PLA	100	—	—	—
PLA5PCL	95	5	—	—
PLA20PCL	80	20	—	—
PLA5PCLC ₁	90	5	5	—
PLA20PCLC ₁	75	20	5	—
PLA5PCLC ₂	90	5	—	5
PLA20PCLC ₂	75	20	—	5

Análise das Morfologias

As morfologias das blendas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Inspect S50 da FEI. As superfícies analisadas foram obtidas de amostras extrudadas e fraturadas após resfriamento em nitrogênio líquido.

Análise do Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico em tração das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas e, do PLA puro foi avaliado conforme norma ASTM D638 utilizando corpos de prova injetados tipo I. Os ensaios foram realizados na velocidade de 5,0 mm/min a temperatura ambiente, utilizando uma máquina universal de ensaios modelo 5569 da Instron.

Resultados e Discussão

As morfologias das blendas PLA/PCL estão apresentadas na Fig. 1. Nas blendas não compatibilizadas (Fig. 1 A e 1 B) a fase dispersa constituída pelo PCL está na forma de esferas, com o diâmetro médio de 0,36 µm na blenda contendo 5% de PCL e 0,69 µm na blenda com 20% de PCL. Esse aumento no diâmetro das gotas com aumento da concentração de PCL em blendas não compatibilizada é esperado, pois ao se aumentar a concentração da fase dispersa há um aumento na probabilidade de coalescência dessas gotas, resultando em um aumento em seu diâmetro médio.

A cominuição das gotas e a estabilidade morfológica de blendas foram alcançadas pela adição dos compatibilizantes C1 e C2 nas blendas. As morfologias das blendas PLA/PCL compatibilizadas (Fig. 1 C a F) também são compostas por gotas de PCL envoltas pela matriz contínua de PLA. Porém, diferentemente do que foi observado nas blendas não compatibilizadas, o diâmetro da fase dispersa não foi afetado pela concentração do PCL. Os diâmetros da fase dispersa nas blendas compatibilizadas por C1 ou C2 variaram entre 0,38 µm e 0,51 µm, não havendo diferença estatística significativa entre elas. Particularmente em relação à blenda PLA20PCLC2 (Fig. 1 F), a visualização dos domínios de PCL é difícil, indicando que houve boa adesão interfacial.

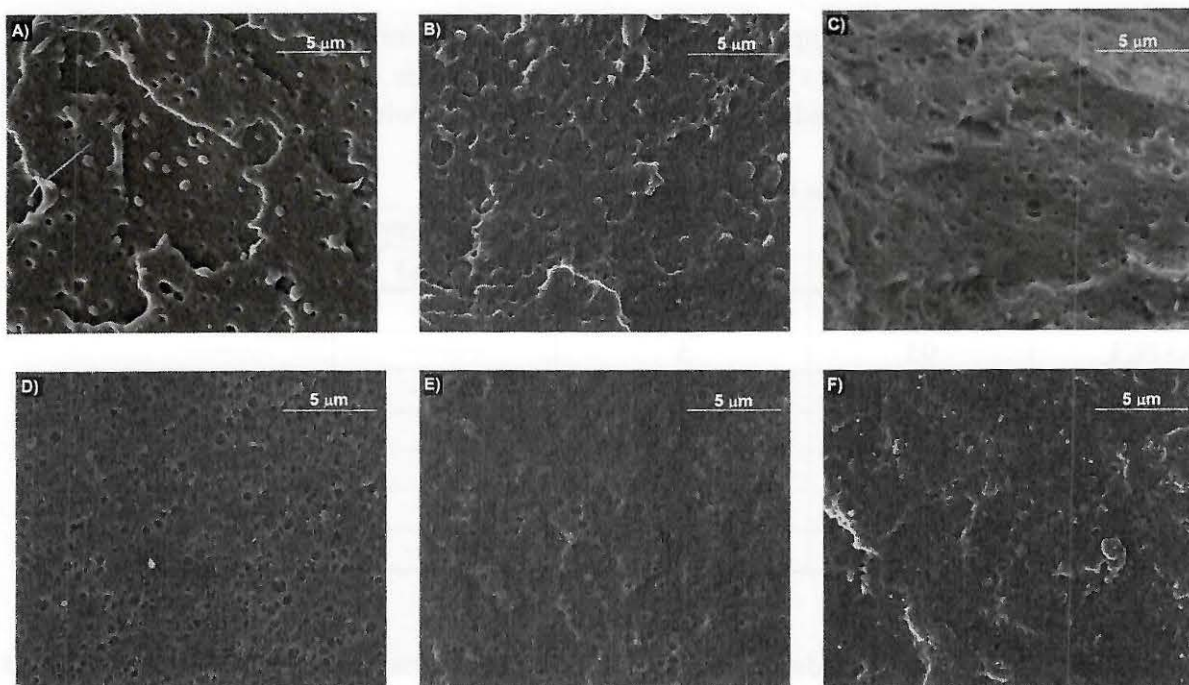


Figura 1 Micrografias das blendas A) PLA5PCL; B) PLA20PCL; C) PLA5PCLC1; D) PLA20PCLC1; E) PLA5PCLC2 e F) PLA20PCLC2.

O comportamento mecânico em tração das blendas PLA/PCL compatibilizadas e não compatibilizadas está mostrado na Fig. 2. A adição exclusiva de 5% de PCL no PLA (PLA5PCL) não alterou as propriedades mecânicas da matriz. Aumentando a concentração de PCL para 20%, houve uma diminuição na resistência à tração no escoamento, na ruptura e no módulo elástico e, um aumento na deformação na ruptura. Como a temperatura de transição vítrea (T_g) do PCL está por volta de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, essas alterações nas propriedades mecânicas da blenda está relacionada com a alta flexibilidade do PCL à temperatura ambiente. Com a adição dos compatibilizantes C1 e C2, a maioria das propriedades mecânicas em tração das blendas estudadas sofreram alterações significativas. A alteração mais marcante nas propriedades mecânicas das blendas está relacionada com a deformação na ruptura, justamente uma das principais limitações do PLA puro. Blendas com 5% de PCL e C1 (PLA5PCLC1) ou C2 (PLA5PCLC2) apresentaram deformações na ruptura da ordem de 105% enquanto que as deformações na ruptura do PLA puro ou da blenda PLA5PCL atingiram 5% e 8%, respectivamente.

Considerando as estruturas químicas dos compatibilizantes, as principais diferenças no desempenho mecânico das blendas estão na resistência à tração no escoamento e módulo elástico. Em baixas concentrações de PCL, blendas compatibilizadas com C2 apresentaram resistência à tração no escoamento e módulo elástico maiores que as respectivas blendas compatibilizadas com C1. Com o aumento da concentração de PCL essas diferenças foram menos pronunciadas.

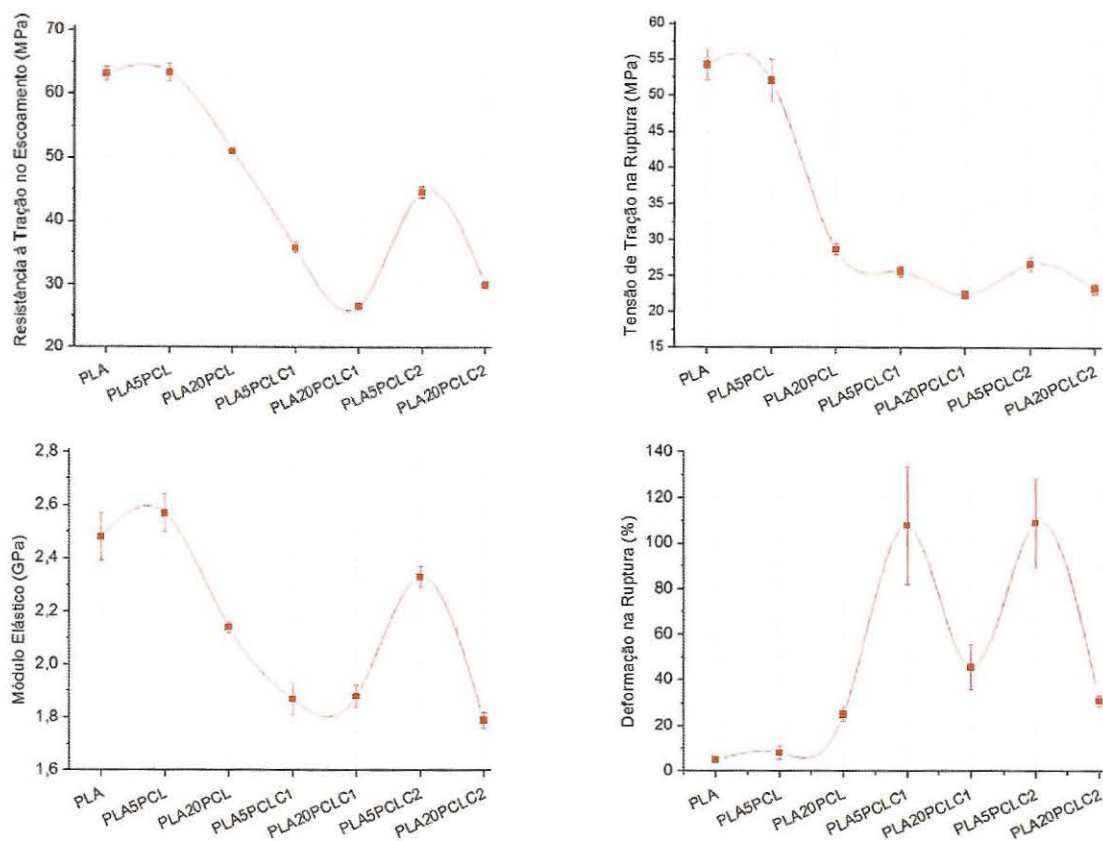


Figura 2 Propriedades mecânicas em tração das blendas.

Conclusões

Os copolímeros em bloco de caprolactona e 1,4-butanodiol (C1) e de caprolactona e policarbonato alifático promoveram a compatibilização das blendas imiscíveis de PLA/PCL. As morfologias das blendas com 5% de compatibilizante apresentaram uma boa dispersão dos domínios de PCL, principalmente nas blendas com maiores concentrações de PCL. Esses compatibilizantes também alteraram as propriedades mecânicas em tração das blendas PLA/PCL. A alta fragilidade PLA, uma das principais limitações desse polímero, foi superada em blendas PLA/PCL compatibilizadas com os copolímeros em bloco de caprolactona e 1,4-butanodiol e de caprolactona e policarbonato alifático. Blendas com 5% desses compatibilizantes apresentaram deformação na ruptura superior a 105%.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida e à Pró-Reitoria de Pesquisa da USP pelo apoio financeiro através do Programa de Apoio aos Novos Docentes.

Referências Bibliográficas

1. Plastics Europe, *The facts 2014/2015*, acesso em 11 de abril de 2015.
2. D. Garlotta *J. Polym. Environm.* 2001, 9, 63.
3. W. K. Chee et al. *Adv. Mat. Sci. Eng.* 2013, 8.
4. M. A. Chinelatto et al. Patente BR 10 2014 023798 4, 2014.
5. NatureWorks, *Technical Data Sheets*, acesso em 12 de abril de 2015.

