

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOÃO FRANCISCO FUZILE RODRIGUES GARCIA

INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR DA POLI( $\varepsilon$ -CAPROLACTONA) E DA  
ESTRUTURA QUÍMICA DO COMPATIBILIZANTE NA MORFOLOGIA E  
PROPRIADEADES TÉRMICAS DE BLENDS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E  
POLI( $\varepsilon$ -CAPROLACTONA)

São Carlos

2018



JOÃO FRANCISCO FUZILE RODRIGUES GARCIA

INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR DA POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA) E DA  
ESTRUTURA QUÍMICA DO COMPATIBILIZANTE NA MORFOLOGIA E  
PROPRIADEADES TÉRMICAS DE BLENDS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E  
POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA)

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

VERSAO CORRIGIDA

São Carlos  
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

G216i Garcia, João Francisco Fuzile Rodrigues  
Influência da massa molar da poli(e-caprolactona) e  
da estrutura química do compatibilizante na morfologia  
e propriedades térmicas de blendas de poli(ácido  
lático) e poli(e-caprolactona) / João Francisco Fuzile  
Rodrigues Garcia; orientador Marcelo Aparecido  
Chinelatto. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e  
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2018.

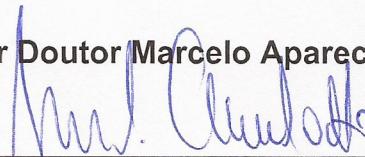
1. Blendas PLA/PCL. 2. Massa molar. 3.  
Compatibilização. 4. Morfologia. 5. Propriedades  
térmicas. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> João Francisco Fuzile Rodrigues Garcia
<b>Título do TCC:</b> Influência da massa molar da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e da estrutura química do compatibilizante na morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli(ácido lático) e poli( $\epsilon$ -caprolactona)
<b>Data de defesa:</b> 08/06/2018

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto (orientador)	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Associado Antonio José Félix de Carvalho	 Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Pesquisador Lucas Henrique Staffa	 APROVADO
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca: Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto

  
(assinatura)



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, o professor doutor Marcelo Aparecido Chinelatto, por me aceitar como orientando, pela confiança depositada em mim para cumprimento do projeto, pela dedicação e acompanhamento durante todas as etapas desta tarefa, e por sempre compartilhar seu vasto conhecimento acerca da área de materiais poliméricos com grande didática.

Agradeço ao técnico do Laboratório de Polímeros, Ricardo Gomes Pereira, por todo o acompanhamento e ajuda durante as etapas de processamento e caracterização das blendas, e pelo ensino prático acerca das técnicas utilizadas neste trabalho.

Agradeço ao técnico do laboratório de microscopia eletrônica, Wagner Correr, pelas micrografias de varredura e pela alta qualidade das mesmas.

Agradeço ao doutorando Lucas Henrique Staffa pela ajuda na realização dos ensaios de caracterização das blendas.

Agradeço aos alunos de pós-graduação Paula, Pedro, Seiji e Thaysa pelas sugestões e críticas acerca deste trabalho.

Agradeço o curso de Engenharia de Materiais e Manufatura pelo alicerce acadêmico necessário para alcançar esse objetivo. Agradeço aos professores por todo o conhecimento transmitido durante essa jornada. Agradeço a Escola de Engenharia de São Carlos pelo curso e todas as oportunidades concedidas. E agradeço aos demais funcionários da universidade pelos serviços prestados e suporte durante a graduação.

Agradeço a minha família, por estar sempre ao meu lado, me auxiliando nos momentos difíceis e compartilhando os momentos felizes.

Agradeço a todos os meus amigos pelo apoio.



## RESUMO

GARCIA, J. F. F. R. **Influência da massa molar da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e da estrutura química do compatibilizante na morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli(ácido lático) e poli( $\epsilon$ -caprolactona).** 2018. 86 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Este estudo visa avaliar a influência da massa molar da poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e da estrutura química do compatibilizante na morfologia e propriedades térmicas de blendas imiscíveis de poli(ácido lático) (PLA) e PCL. Blendas binárias e ternárias de PLA/PCL de composição 90/10 % (% em massa) foram preparadas por mistura no estado fundido em extrusora de rosca simples. As massas molares dos PCL utilizados foram 20.000, 37.000 e 80.000 g/mol. Nas blendas ternárias foram utilizados como compatibilizantes um copolímero tribloco derivado de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e politetrametileno éter glicol (C1) ou um copolímero dibloco derivado de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e policarbonato alifático (C2), em teor de 5 % (% em massa). A morfologia e o comportamento térmico foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Micrografias de MEV mostraram um aumento do tamanho médio da fase dispersa com o aumento da massa molar do PCL. Somente o copolímero C2 melhorou consideravelmente a adesão interfacial entre os componentes da blenda. Porém, ambos os compatibilizantes aumentaram o tamanho médio das partículas, e, dado que os copolímeros são solúveis no PCL, sugere-se que estes não sejam encontrados apenas na região da interface, mas também dissolvidos no PCL, de onde não podem atuar eficientemente na minimização da coalescência das partículas. Os resultados de DSC indicaram que o aumento da massa molar do PCL levou à maior porcentagem de cristalinidade de cada um dos componentes da blenda, e que ambos os compatibilizantes melhoraram a mobilidade segmental das cadeias de PCL, principalmente C2. Os resultados de DMA estão em concordância com as morfologias observadas, isto é, blendas que exibiram melhor adesão interfacial também apresentaram valores mais altos de módulo de armazenamento, e picos de  $\tan \delta$  referentes à transição vítreo do PCL mais alargados e em temperaturas maiores. As blendas com PCL de massa molar 40.000 g/mol no estado não compatibilizado e quando compatibilizada por C2 exibiram melhor adesão interfacial e maiores módulos de armazenamento à temperatura ambiente e a 37 °C. Portanto, essas duas composições são mais indicadas para o uso em embalagens e aplicações biomédicas.

**Palavras-chave:** Blendas PLA/PCL. Massa molar. Compatibilização. Morfologia. Propriedades térmicas.



## ABSTRACT

GARCIA, J. F. F. R. **Influence of poly( $\epsilon$ -caprolactone) molecular weight and compatibilizer chemical structure on the morphology and thermal properties of poly(lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends.** 2018. 86 f. Diploma thesis – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

This study aims to evaluate the influence of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) molecular weight and of compatibilizer chemical structure on the morphology and thermal properties of immiscible poly(lactic acid) (PLA) and PCL blends. Binary and ternary PLA/PCL blends of 90/10 wt% composition were prepared by melt-mixing in a single screw extruder. The molecular weights of the PCL were 20.000, 37.000 and 80.000 g/mol. For ternary blends, either a triblock copolymer derived from poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(tetramethylene ether) glycol (C1) or a diblock copolymer derived from poly( $\epsilon$ -caprolactone) and aliphatic polycarbonate (C2) were used as compatibilizers, in 5 wt% concentrations. Morphological and thermal behaviors were investigated by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). SEM micrographs showed an increase of dispersed phase's average particle size as PCL molecular weight was raised. Only the C2 copolymer significantly increased interfacial adhesion between blend components. However, both compatibilizers increased the average particle size, and, since they are soluble in PCL, it is suggested that the copolymers were not located just on the interface region, but also dissolved in the PCL phase, from where they were not able to efficiently reduce the coalescence of particles. DSC results indicate that the increase in PCL molecular weight leads to a higher degree of crystallinity for PLA and PCL, and that both compatibilizers improved PCL chains segmental mobility, especially C2. DMA results are in agreement with the blends morphologies, given that the samples exhibiting better interfacial adhesion also showed the highest storage modulus values, and tan  $\delta$  peaks for the PCL glass transition were broader and at higher temperatures. Blends with PCL of molecular weight 40.000 g/mol, both in its non-compatibilized state or when compatibilized with C2, displayed better interfacial adhesion, and higher storage modulus at room temperature and 37 °C. Therefore, these two compositions are better suited for use in packaging and biomedical applications.

**Keywords:** PLA/PCL blends. Molecular weight. Compatibilization. Morphology. Thermal properties



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Síntese de PLA a partir de <i>L</i> - e/ou <i>D</i> -ácido lático.....	26
Figura 2 – Mecanismos de iniciação da síntese de PCL por abertura de anel: (a) ROP aniónica, (b) ROP por inserção coordenada.....	28
Figura 3 – Diagramas de fase para misturas (a) UCST e (b) LCST; (c) dependência da energia livre de mistura com a composição em temperaturas acima e abaixo da temperatura de mistura crítica.....	32
Figura 4 – Localização ideal de copolímeros dibloco, tribloco e de enxerto na interface de blendas imiscíveis do tipo A/B.....	34
Figura 5 – Representação da estrutura química dos compatibilizantes empregados: (I) PCL-b-PTMEG, (II) PCL-b-PC. As letras à frente das unidades de repetição representam blocos de (a) PCL, (b) PTMEG, e (c) PC.....	40
Figura 6 – Micrografias da superfície de fratura de (a) PLA e (b) PCL.....	48
Figura 7 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas não compatibilizadas a) PLAPCL62, b) PLAPCL64 e c) PLAPCL68, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro de partículas em $\mu\text{m}$ por quantidade de partículas contadas.....	49
Figura 8 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas compatibilizadas por C1 a) PLAPCL62C1, b) PLAPCL64C1 e c) PLAPCL68C1, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro de partículas em $\mu\text{m}$ por quantidade de partículas contadas.....	51
Figura 9 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas compatibilizadas por C2 a) PLAPCL62C2, b) PLAPCL64C2 e c) PLAPCL68C2, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro de partículas em $\mu\text{m}$ por quantidade de partículas contadas.....	53
Figura 10 – Curvas DSC de PLLA e PDLLA amorfos.....	56
Figura 11 – Curvas DSC do PLA Ingeo <sup>TM</sup> 3251D.....	57
Figura 12 – Curvas DSC características do PCL, ilustrando suas transições térmicas durante o aquecimento (curva superior) e resfriamento (curva inferior). ....	58
Figura 13 – Curvas DSC das blendas PLA/PCL não compatibilizadas. (a) Segundo aquecimento, (b) resfriamento.....	59
Figura 14 – Curvas DSC das blendas PLA/PCL compatibilizadas por C1. (a) Segundo aquecimento, (b) resfriamento.....	62

Figura 15 – Curvas DSC das blendas PLA/PCL compatibilizadas por C2. (a) Segundo aquecimento, (b) resfriamento..... 65

Figura 16 – Curvas de DMA das amostras puras de: (a) PLA, (b) PCL..... 70

Figura 17 – Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  por temperatura para blendas PLA/PCL não compatibilizadas – (a) e (b) de -90 °C a 40 °C; (c) e (d) de 0 °C a 100 °C..... 71

Figura 18 – Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  por temperatura para blendas PLA/PCL compatibilizadas por C1 – (a) e (b) de -90 °C a 40 °C; (c) e (d) de 0 °C a 100 °C. 73

Figura 19 – Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  por temperatura para blendas PLA/PCL compatibilizadas por C2 – (a) e (b) de -90 °C a 40 °C; (c) e (d) de 0 °C a 100 °C. 74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos materiais utilizados. ...	40
Tabela 2 – Identificação e composição das blendas produzidas. ....	41
Tabela 3 – Diâmetro médio da fase dispersa das blendas PLA/PCL.....	55
Tabela 4 – Propriedades térmicas das blendas PLA/PCL.....	67
Tabela 5 – Porcentagens de cristalinidade do PLA e do PCL nas blendas. ....	68



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	19
2 OBJETIVOS .....	23
2.1 Objetivos gerais .....	23
2.2 Objetivos específicos .....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
3.1 Poli(ácido láctico) .....	25
3.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona).....	27
3.3. Blendas poliméricas.....	30
3.4. Compatibilizantes .....	33
3.5 Blendas de poli(ácido láctico) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) .....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Materiais .....	39
4.2 Métodos.....	41
4.2.1 Secagem e mistura manual .....	42
4.2.2 Extrusão .....	42
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	43
4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	44
4.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica .....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
5.1 Caracterização Morfológica das Blendas.....	47
5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	56
5.3 Análise Dinâmico-Mecânica .....	69
6 CONCLUSÕES .....	77
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	79
REFERÊNCIAS .....	81



## 1 INTRODUÇÃO

O crescente uso de polímeros sintéticos à base de petróleo tem levantado questões acerca dos problemas associados a seu descarte inadequado na natureza. Em sua grande maioria, esses materiais são resistentes ao ataque de microrganismos quando expostos a fatores ambientais, se decompondo lentamente, e sua presença no meio ambiente pode levar a sérios problemas como a contaminação do solo e da água. Além disso, as atividades de incentivo ao descarte correto, a reciclagem e a recuperação destes materiais não têm se mostrado efetivas na redução de seu impacto ambiental (SIMÕES; VIANA; CUNHA, 2009).

Diante desse cenário, métodos para tornar o gerenciamento de descartes mais eficiente, ou mesmo soluções definitivas para o problema, são buscados. E, dentre as possíveis alternativas para contornar essa situação, estuda-se a substituição desses polímeros mais nocivos à natureza por outros que apresentem um menor impacto ambiental, e que ainda mantenham o desempenho mecânico necessário. Polímeros biodegradáveis, os quais podem ser degradados por microrganismos naturais do meio ambiente, geralmente por hidrólise, são os principais candidatos para essa substituição (DECOL et al., 2014; OSTAFINSKA et al., 2017).

O poli(ácido lático) (PLA) é um exemplo de poliéster alifático biodegradável, e derivado do ácido lático, que é oriundo de fontes naturais (ex: arroz, milho). Trata-se de um termoplástico que tem recebido grande atenção graças a suas propriedades mecânicas, similares a de polímeros amplamente utilizados na indústria, como módulo de elasticidade em torno de 3,0 GPa. Essas propriedades, aliadas à sua capacidade de biodegradação, o tornam atrativo para aplicação em embalagens, uma das maiores fontes de descarte de resíduos plásticos atualmente. Não apenas isso, seu processo de degradação também pode ocorrer por vias enzimáticas, e, dado que esse material é também biocompatível e biorreabsorvível, há grande interesse em aplicá-lo na área biomédica, como em implantes temporários, suturas, e na engenharia de tecidos (FINOTTI et al., 2017; OSTAFINSKA et al., 2015; RAO et al., 2011; REZGUI et al., 2005).

No entanto, a aplicação do PLA é bastante limitada por sua fragilidade e baixa ductilidade, especialmente quando utilizado em temperaturas abaixo de sua transição vítreia (55-65 °C), que é o caso mais comum. Entre os métodos de contornar essa limitação, está a sua utilização em blendas junto de polímeros mais dúcteis, visando sua tenacificação. A poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é uma possível escolha, apresentando baixo módulo elástico e alta

elongação na ruptura, e, embora seja derivado do petróleo, é um poliéster termoplástico alifático biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível (CHAVALITPANYA; PHATTANARUDEE, 2013; LÓPEZ-RODRÍGUEZ et al., 2006; PEREGO; CELLA, 2010).

Logo, considerando as características individuais destes polímeros, o PLA e o PCL podem resultar em blendas que apresentem uma interessante combinação de propriedades mecânicas e biodegradabilidade, com o PLA exibindo alta resistência mecânica e rápida taxa de degradação, mas comportamento frágil, e o PCL com sua maior ductilidade, porém degradação mais lenta. O resultado dessa mistura é uma gama de propriedades, ajustáveis pela composição de cada componente da blenda e pelas condições de processamento (CHAVALITPANYA; PHATTANARUDEE, 2013; NOROOZI; SCHAFER; HATZIKIRIAKOS, 2012).

Porém, assim como é o caso da maioria das blendas, PLA e PCL são imiscíveis, resultando em misturas heterogêneas que apresentam separação de fases, além de baixa adesão interfacial entre os componentes, a qual, no caso de blendas preparadas exclusivamente por PLA e PCL, resulta em baixo desempenho mecânico. Nesse caso, podem ser empregados agentes compatibilizantes, que são geralmente copolímeros dibloco, tribloco ou enxertados, adicionados à mistura para reduzir a tensão interfacial e melhorar a adesão entre os componentes da blenda. Cada bloco do copolímero exibe interação preferencial com um dos componentes da mistura, e, portanto, os compatibilizantes tendem a se localizar na região de interface da blenda, onde podem promover maior adesão entre as fases (NAVARRO-BAENA et al., 2016; OSTAFINSKA et al., 2017; WU et al., 2011).

Dado seu potencial, há grande interesse em estudar as propriedades dessas blendas, para aperfeiçoar sua utilização como substituto de polímeros não degradáveis, e em aplicações na área biomédica. Atualmente blendas de poli(ácido lático) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PLA/PCL) estão sendo estudadas por diferentes grupos de pesquisa. No trabalho de Finotti (2014) foram analisadas as influências da viscosidade do PLA, da concentração do PCL, e da estrutura química do compatibilizante nas propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e na biocompatibilidade de blendas PLA/PCL com composições 95/5, 90/10 e 80/20% (% em massa). Buscando aprofundar os estudos acerca da influência do compatibilizante nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas das misturas, Dias (2016) e Gimenes (2017) preparam blendas PLA/PCL com diferentes concentrações de compatibilizantes. Nesses trabalhos as composições PLA/PCL foram: 75/25, 50/50 e 25/75% (% em massa) (DIAS, 2016; FINOTTI, 2014; GIMENES, 2017).

De modo a complementar esses estudos, o presente trabalho busca avaliar a influência da massa molar do PCL e o efeito da estrutura química do compatibilizante nas propriedades morfológicas e térmicas de blendas PLA/PCL. Foram preparadas blendas PLA/PCL de composição 90/10 % (% em massa), utilizando PCL de massas molares 20.000g/mol, 37.000 g/mol e 80.000 g/mol. Para a compatibilização, foram utilizados o copolímero tribloco de poli( $\epsilon$ -caprolactona)-bloco-politetrametileno éter glicol (PCL-b-PTMEG) e o copolímero dibloco de poli( $\epsilon$ -caprolactona)-bloco-Poli(carbonato) (PCL-b-PC), adicionados em teor de 5 % (% em massa).



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

Estudar os efeitos da massa molar de PCL e da estrutura química de compatibilizantes na morfologia e no comportamento térmico de blendas imiscíveis de PLA/PCL.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar blendas imiscíveis de PLA/PCL por mistura no estado fundido em extrusora, utilizando PCL de massas molares 20.000 g/mol, 37.000 g/mol e 80.000 g/mol, sendo o percentual PCL na blenda de 10 % (% em massa), e empregando dois tipos de compatibilizantes com diferentes estruturas químicas, em teores de 5 % (% em massa);
- Avaliar o efeito da massa molar do PCL e da estrutura química dos compatibilizantes na morfologia final das blendas;
- Avaliar o efeito da massa molar do PCL e da estrutura química dos compatibilizantes no comportamento térmico das blendas por meio de calorimetria exploratória diferencial e análise dinâmico-mecânica;
- Correlacionar o comportamento térmico das blendas com suas respectivas morfologias.



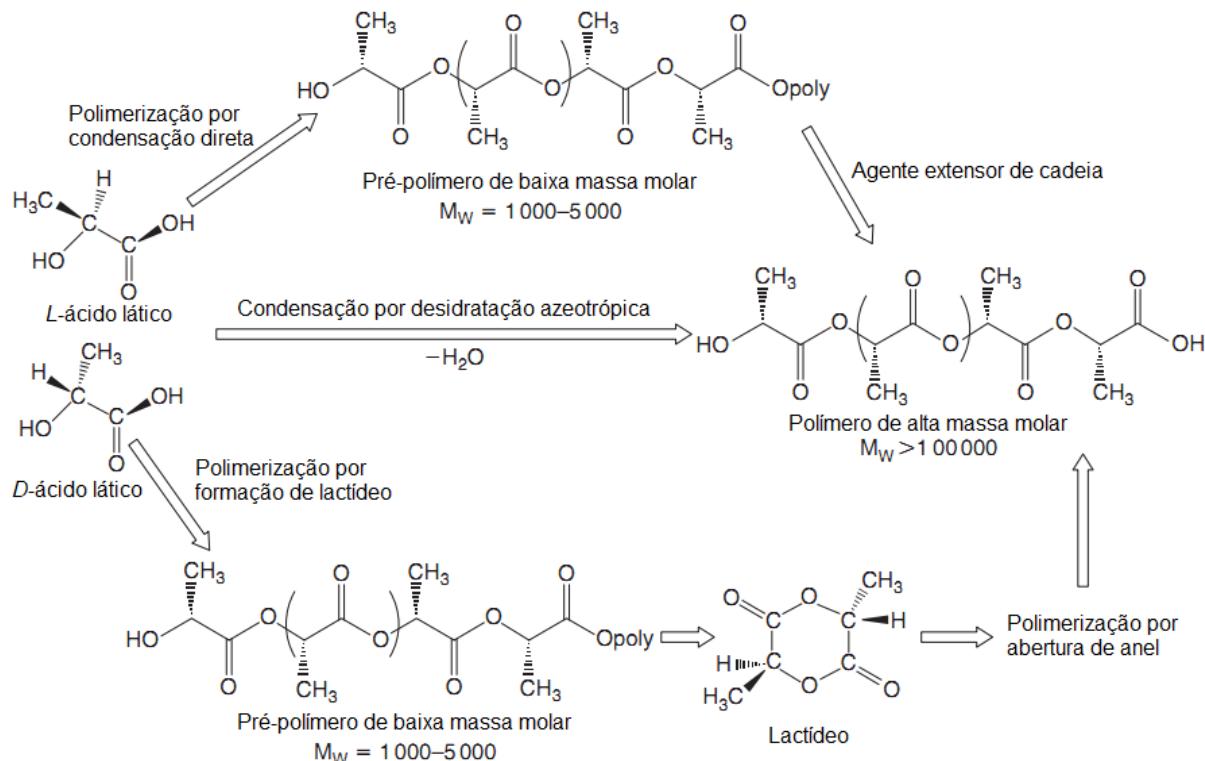
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poli(ácido lático)

O poli(ácido lático) é um poliéster alifático termoplástico, sintetizado a partir do ácido lático, que por sua vez é proveniente de fontes naturais como arroz e milho. É um polímero biodegradável, e apresenta boas propriedades mecânicas, semelhantes às de polímeros amplamente empregados na indústria, como módulo elástico em torno de 3,0 GPa e resistência à tração de 70 MPa, características que o tornam interessante como substituto de polímeros derivados de petróleo. É também biocompatível e biorreabsorvível, propriedades que permitem seu uso em aplicações biomédicas. Pode se apresentar nas formas semicristalina ou amorfia, dependendo da quantidade e tipo de isômeros de ácido lático em sua composição. Exibe temperatura de fusão ( $T_m$ ) por volta de 180 °C, com processabilidade e resistência térmica superiores a outros biopolímeros, como polietileno glicol, possibilitando seu processamento por meio de várias técnicas comerciais, como extrusão, injeção e moldagem por sopro. Porém, é um material bastante frágil e pouco dúctil, especialmente em temperaturas abaixo de sua transição vítrea, em torno de 60 °C, apresentando elongação na ruptura de menos de 5%. Dessa forma, o uso do PLA em aplicações como embalagens (25 °C) e produtos biomédicos (37 °C) pode ser limitado (DIAS, 2016; LÓPEZ-RODRÍGUEZ et al., 2006; REZGUI et al., 2005; XIAO et al., 2012).

O ácido lático é uma molécula quiral, apresentando como isômeros espaciais o *L*-ácido lático e o *D*-ácido lático. A produção do PLA via bactérias produz um polímero de baixa massa molar, no qual predomina a forma levogira do isômero. Já a síntese oferece maior variedade de rotas de polimerização e maior controle sobre a massa molar do polímero. As principais rotas de sintetização do PLA por vias químicas são a condensação direta, a condensação por desidratação azeotrópica e a polimerização por abertura de anel, resumidas de forma simples na Figura 1 (AVÉROUS, 2008; CHENG et al., 2009).

Na síntese por condensação direta, ocorre a ligação do grupo carboxílico de uma molécula de monômero ao grupo hidroxila de outra. Embora simples, o sucesso dessa rota depende da retirada da água do sistema, resultante da reação de condensação, nesse caso utilizando altas temperaturas para sua evaporação. Porém, há de se cuidar para que a temperatura empregada não supere a temperatura de teto de polimerização, pois leva à reversão de todo o processo. Além disso, ao final do processo se faz necessária a adição de

Figura 1 – Síntese de PLA a partir de *L*- e/ou *D*-ácido lático.

Fonte: Adaptado de (AVÉROUS, 2008).

agentes extensores de cadeia para que se atinja a massa molar desejada, o que, embora vantajoso para a qualidade do material, pode introduzir na mistura agentes que não reagiram, oligômeros, e impurezas metálicas do catalisador (AVÉROUS, 2008; XIAO et al., 2012).

O processo de condensação por desidratação azeotrópica é similar ao da condensação direta. Porém, nesse caso utilizam-se solventes apróticos de alto ponto de ebulição em refluxo para a retirada da água, permitindo a diminuição da pressão e temperatura utilizadas. Em contrapartida, é necessária uma maior concentração de catalisador, o que pode resultar em quantidades consideráveis de resíduos e levar à degradação do PLA, além do fato de muitos destes catalisadores serem contraindicados em aplicações biomédicas devido à sua toxicidade (AVÉROUS, 2008; HU et al., 2016).

Por conta das desvantagens dos processos acima, a rota geralmente escolhida é a de polimerização por abertura de anel (ROP – *ring opening polymerization*). Nesse processo, após a policondensação do ácido lático há uma etapa intermediária de despolimerização, na qual são formados lactídeos, diésteres cílicos que são bases conjugadas do ácido lático. Nesse sistema são então adicionados o iniciador e o catalisador, e a temperatura é elevada, criando condições favoráveis para a abertura do anel de lactídeo e formação de PLA. Monitorando o tempo de residência dos reagentes e a temperatura do processo, bem como o

tipo e concentração do catalisador, é possível controlar a proporção e sequenciamento das unidades de *L*- e *D*-ácido lático, e, assim, regular a massa molar e as propriedades do PLA sintetizado. No entanto, é necessário que o monômero de lactídeo formado seja de alta pureza, o que tende a encarecer o processo (XIAO et al., 2012).

Dada a composição de isômeros de ácido lático no polímero, o PLA pode apresentar formas morfológicas distintas: poli(*D*-ácido lático) (PDLA), com estrutura semicristalina e cadeia regular, composto apenas por *D*-ácido lático; poli(*L*-ácido lático) (PLLA), também semicristalino e de cadeia regular, composto somente de *L*-ácido lático; e poli(*D,L*-ácido lático) (PDLLA), baseado na mistura dos dois isômeros espaciais, sendo encontrado na forma semicristalina quando a porcentagem de isômero *D*-ácido lático é baixa, e eventualmente tornando-se completamente amorfo conforme a presença deste isômero ultrapassa 12-15%. Além das formas esterorregulares, o ácido lático também pode se apresentar na forma aquiral, que quando polimerizada forma o *meso*-PLA (AVÉROUS, 2008; REZGUI et al., 2005; WIM et al., 2010).

Entre suas aplicações, graças a sua propriedade de biorreabsorção e gama de propriedades mecânicas, o PLA pode ser utilizado na indústria biomédica em implantes temporários (ex: stents), suturas cirúrgicas, pinos e parafusos de fixação temporários para fraturas ósseas, implantes de tecido mole, suportes para crescimento celular (*scaffolds*), entre outros. Fora da área biomédica, pode ser empregado em bens de consumo e embalagens biodegradáveis. No entanto, seu alto custo e dificuldade em atingir os requisitos de propriedades mecânicas (devido à sua fragilidade à temperatura ambiente) e de barreira, em certas aplicações, ainda são pontos que necessitam ser aperfeiçoados (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

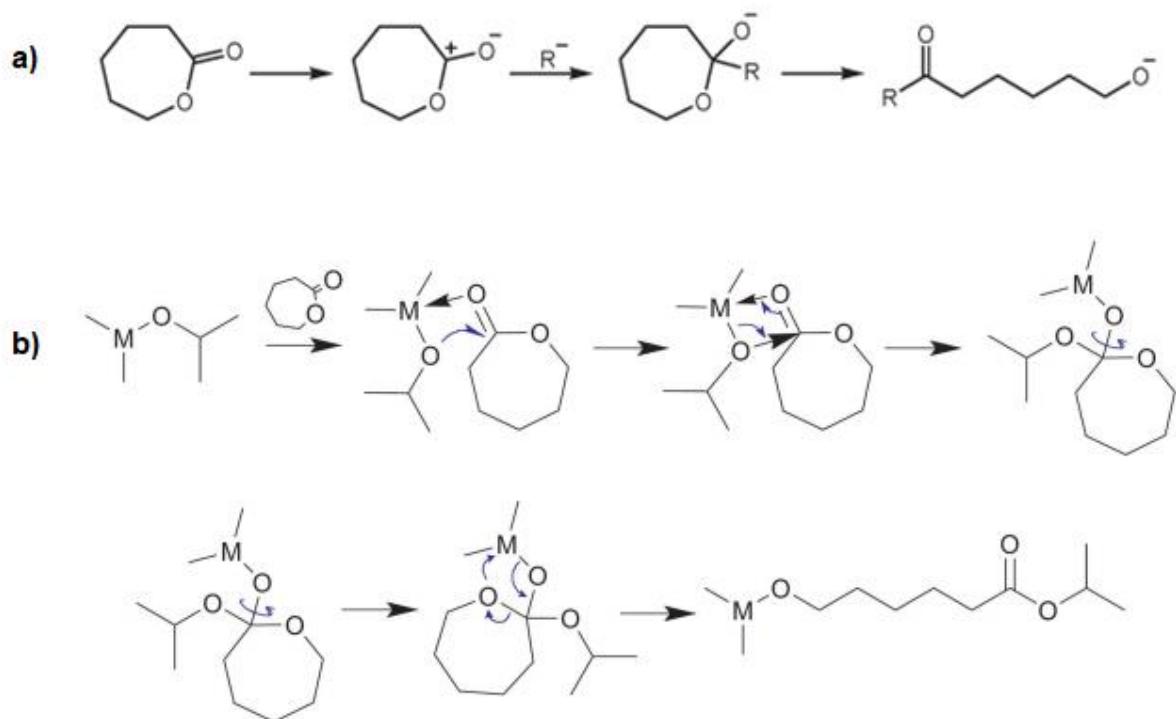
### 3.2 Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

A poli( $\epsilon$ -caprolactona) é um polímero termoplástico biodegradável pertencente à classe dos poliésteres alifáticos, composto por unidades repetidas de hexanoato, e desenvolvido através de derivados de petróleo. Possui estrutura semicristalina, sendo que, em geral, sua cristalinidade tende a diminuir com o aumento da massa molar, e suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas, e capacidade de degradação em condições fisiológicas estão relacionadas a esses dois parâmetros. É um material hidrofóbico, altamente solúvel em diversos solventes à temperatura ambiente. Apresenta temperatura de fusão em torno de 60 °C e temperatura de transição vítreia por volta de -60 °C, proporcionando alta mobilidade

segmental à suas cadeias em temperatura ambiente. Pode ser facilmente fabricado e moldado em condições padrões de processamento. Além disso, apresenta baixo módulo elástico e alta elongação na ruptura e é naturalmente biocompatível e biorreabsorvível, o que, somado à suas outras características, permite seu emprego em várias áreas, principalmente na biomédica (GUARINO et al., 2017; JENKINS; HARRISON, 2006; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

A técnica mais empregada na síntese de PCL é a polimerização por abertura de anel de  $\epsilon$ -caprolactona, dado que esse tipo de síntese produz um polímero com alta massa molar e baixa polidispersividade. Quatro mecanismos principais podem ser observados na polimerização por abertura de anel, conforme o catalizador utilizado: ROP aniónica, ROP catiônica, ROP por ativação de monômero e ROP por inserção coordenada. Dos mecanismos citados, os mais comumente utilizados são a ROP aniónica e a ROP por inserção coordenada, uma vez que geram poliésteres com maiores massas molares (Labet; Thielemans, 2009). Estas duas rotas de polimerização são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismos de iniciação da síntese de PCL por abertura de anel: (a) ROP aniónica, (b) ROP por inserção coordenada.



Fonte: Adaptado de (Labet; Thielemans, 2009).

Na ROP aniónica ocorre o ataque à carbonila do anel de  $\epsilon$ -caprolactona por um

iniciador negativamente carregado, levando à sua abertura na ligação acil-oxigênio. O produto da reação é um alcóxido, que será a espécie polimerizada (Figura 2a). A ROP por inserção coordenada se assemelha à ROP aniónica, porém neste caso a clivagem da ligação acil-oxigênio é seguida pela inserção do monômero na ligação metal-oxigênio do iniciador. Por meio da coordenação do oxigênio heterocíclico com o metal, o carbono do grupo carboxila se torna mais vulnerável ao ataque nucleofílico (Figura 2b) (Labet; Thielemans, 2009; Silva, 2009).

A principal desvantagem da síntese de PCL por ROP é a possibilidade de reações de transesterificação intra- e intermoleculares durante a polimerização, formas de transferência de cadeia que resultam na diminuição da massa molar do polímero final, perda de controle da reação de polimerização e alargamento da polidispersividade. Geralmente ocorrem nas etapas finais de polimerização e/ou quando a síntese ocorre a altas temperaturas por longos tempos. Sua incidência pode ser controlada pela temperatura, tempo de reação, tipo e concentração do catalisador, e pela própria natureza da lactona utilizada (Labet; Thielemans, 2009; Silva, 2009).

Dentre suas aplicações, o PCL pode ser usado em sistemas de liberação controlada de fármacos, devido à alta permeabilidade a vários tipos de medicamentos, além de sua degradação relativamente demorada, o que permite a liberação de fármacos por longos períodos. Somadas à sua biocompatibilidade e capacidade de biorreabsorção, suas propriedades mecânicas tornam o polímero atrativo para aplicação em suturas e curativos. Na área odontológica, pode ser utilizado como material de preenchimento temporário de cavidades de dentes após cirurgias. Por fim é empregado na engenharia de tecidos, em matrizes extracelulares de suporte para crescimento celular. Fora da área biomédica, é utilizada em embalagens biodegradáveis para alimentos. Também pode ser empregada em compósitos voltados a aplicações ambientais e energéticas. (Guarino et al., 2017; Woodruff; Hutmacher, 2010).

O PCL também é muito utilizado em blendas com outros polímeros biocompatíveis, biodegradáveis ou biorreabsorvíveis para promover a tenacificação e aumento da ductilidade do outro componente da mistura, dado que possui baixo módulo elástico e alta elongação na ruptura. Logo, é uma possível maneira de contornar a limitação do PLA, que apresenta comportamento frágil à temperatura ambiente. Inclusive, a tenacificação do PLA com o PCL é uma das motivações para esse trabalho. A semelhança entre as possíveis aplicações de ambos os polímeros também é um ponto que torna interessante seu uso conjunto em uma blenda polimérica, de modo a melhor aproveitar suas propriedades.

### 3.3. Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que ocorram reações químicas entre as cadeias de seus componentes. Essas misturas formam um novo material com diferentes propriedades (MANSON; SPERLING, 1976).

A produção de blendas poliméricas é uma forma viável e cada vez mais comum de criar materiais que atendam as necessidades do mercado, isto é, baixo custo e propriedades específicas, ajustadas à aplicação, como, por exemplo, baixo peso, alta tenacidade e resistência à corrosão. Em geral, blendas poliméricas apresentam a possibilidade de se desenvolver um material diferente em tempos mais curtos e com menor custo do que os necessários na criação novos polímeros, os quais dependem da síntese de novos tipos de monômeros e do estabelecimento de novos processos de polimerização. Também proporcionam a diversificação e maior uso de polímeros já existentes, inclusive sendo possível utilizar polímeros descartados como componentes de blendas (JYOTISHKUMAR; THOMAS; GROHENS, 2014; ROBESON, 2007; WU et al., 2011).

As propriedades e desempenho de uma blenda dependem de sua morfologia, que, por sua vez, depende da miscibilidade entre seus componentes. Blendas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Blendas miscíveis se comportam de forma similar a um sistema de fase única, e apresentam propriedades que são uma combinação daquelas dos componentes puros, geralmente intermediárias. A mistura entre os polímeros se estende ao nível molecular, e a blenda final apresenta uma única  $T_g$ . Já no caso de blendas imiscíveis, ocorre a segregação dos componentes em duas ou mais fases distintas, constituídas primariamente por um dos componentes individuais. Nestas misturas imiscíveis, há presença de mais de uma  $T_g$ , correspondentes às dos componentes individuais. Por fim, quando há separação de fases, porém estas contêm quantidades significativas do(s) outro(s) polímero(s) constituinte(s), isto é, suficientes para causar alterações consideráveis em suas propriedades, a blenda é considerada parcialmente miscível (ROBESON, 2007).

Para que haja miscibilidade, a blenda deve necessariamente atender a duas condições. A primeira delas é que a energia livre de Gibbs da mistura seja menor do que a soma das energias livres de cada um de seus componentes, de forma a criar condições termodinâmicas que favoreçam a formação da blenda, isto é, que a variação da energia livre de Gibbs da mistura seja negativa. Caso essa condição não seja satisfeita, o sistema é imiscível (ISAYEV, 2010). A variação da energia livre de Gibbs da mistura é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde:

$\Delta H_m$  = variação molar da entalpia da mistura;

T = temperatura absoluta;

$\Delta S_m$  = variação molar da entropia da mistura.

Na equação (1),  $\Delta S_m$  é sempre positivo, uma vez que a mistura sempre promove maior “desordem” no sistema, já que considera as novas possibilidades de arranjo e estabelecimento das cadeias dos componentes da blenda. O termo  $T\Delta S_m$  também será positivo, uma vez que a temperatura absoluta sempre apresentará um valor positivo. O termo  $\Delta H_m$  representa as quantidades de interações entre as moléculas na mistura, como, por exemplo, interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, ou interações ácido-base. Quando estas interações são atrativas, o termo entálpico é negativo; quando são repulsivas, o termo é positivo; quando há equilíbrio entre interações repulsivas e atrativas,  $\Delta H_m = 0$ . Na grande maioria das blendas, para que haja miscibilidade, é necessário que o termo entálpico seja negativo (ISAYEV, 2010).

A segunda condição a ser satisfeita para que a blenda seja miscível baseia-se na teoria de Flory-Huggins, e trata da influência da composição, temperatura e pressão na miscibilidade final da blenda (SUBRAMANIAN, 2017).

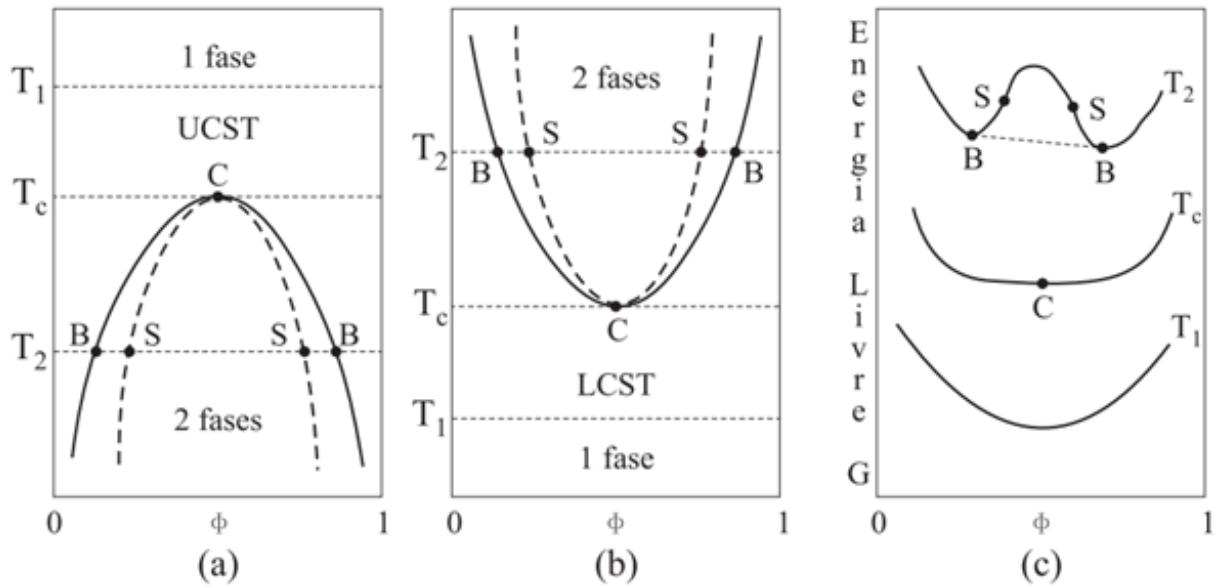
A composição afeta a quantidade dos arranjos possíveis da mistura (termo entrópico), e a quantidade de interações disponíveis entre as cadeias dos componentes (termo entálpico). Dessa forma, certas composições podem levar à maior miscibilidade, resultando em uma única fase, enquanto que outras podem levar à separação de fases, podendo apresentar uma fase descontínua dispersa em outra fase contínua (decomposição binodal), ou mesmo duas fases contínuas (decomposição espinodal) (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006; SUBRAMANIAN, 2017).

Com relação à temperatura, seu o aumento leva à maior movimentação segmental das cadeias, o que, geralmente, enfraquece as interações entre componentes, eventualmente levando à separação de fases após certa temperatura ser atingida. Esta temperatura limítrofe é denominada de temperatura de solução crítica inferior (LCST – *lower critical solution temperature*). Nesse caso, o aumento da pressão irá favorecer a mistura, dado que aumentará sua densidade, levando à diminuição da separação intermolecular e aumento das interações entre as cadeias. Já em misturas onde ao menos um dos polímeros apresenta baixa massa

molar, é possível encontrar uma temperatura de solução crítica superior (UCST – *upper critical solution temperature*), dada a influência do termo  $T\Delta S_m$ , que governa a miscibilidade nesses sistemas. Para esse caso, o aumento da pressão, e consequente aumento da densidade, leva à separação de fases. Por fim, blends que apresentam poucas interações positivas, e cujo termo de energia livre assume valores baixos, podem exibir ambos os comportamentos, ou seja, apresentam certo intervalo entre temperaturas onde há miscibilidade (SUBRAMANIAN, 2017).

A Figura 3 apresenta um resumo das discussões acima. Nela,  $T_c$  simboliza a temperatura de mistura crítica,  $T_1$  e  $T_2$  são temperaturas arbitrárias, para ilustrar a influência da temperatura na miscibilidade,  $\phi$  é a proporção de um dos componentes na composição da blenda, a linha  $B$  marca o limite entre a região de fase única e a região metaestável de decomposição binodal, definindo o comportamento de equilíbrio entre fases, e, finalmente,  $S$  separa as regiões onde ocorre a decomposição binodal e a decomposição espinodal, e está relacionada à cinética e mecanismo do processo de separação de fases (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

Figura 3 – Diagramas de fase para misturas (a) UCST e (b) LCST; (c) dependência da energia livre de mistura com a composição em temperaturas acima e abaixo da temperatura de mistura crítica.



Fonte: (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

Das discussões anteriores e da análise da Figura 3, segue que a segunda condição para que a miscibilidade seja atingida é:

$$\left[ \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (2)$$

isto é, a segunda derivada da energia livre de mistura em relação à fração volumétrica do segundo componente deverá ser maior que zero, em todos os pontos. (ISAYEV, 2010).

Ao satisfazer as equações (1) e (2) em todas as composições, a blenda pode então ser considerada miscível. Idealmente, esse é o caso desejável, pois pode resultar em blendas com uma grande variedade de morfologias, e que trazem interessantes combinações de propriedades mecânicas. Porém, nos casos mais comuns, como o da blenda de PLA/PCL, os polímeros são imiscíveis, e até mesmo mecanicamente incompatíveis. A análise morfológica dessas misturas revela baixa adesão interfacial entre os componentes, o que leva a desempenho mecânico reduzido e falhas prematuras.

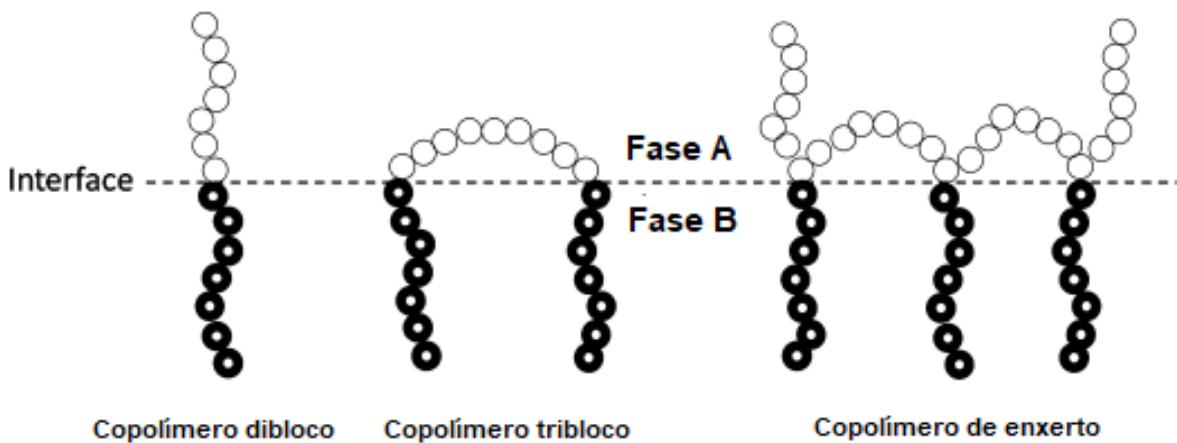
Isso não significa que blendas imiscíveis sejam de qualidade inferior, ou que não encontrem aplicações comerciais, porém, há a necessidade de recorrer a certas técnicas para aumentar a adesão interfacial de seus componentes, como, por exemplo, induzir reticulação (*crosslinking*) entre os polímeros, adicionar um polímero ternário (não reativo) à blenda, ou, como no caso deste trabalho, introduzir agentes compatibilizantes (ROBESON, 2007).

### 3.4. Compatibilizantes

Compatibilizantes são substâncias que interagem com os componentes de blendas imiscíveis, promovendo redução da tensão interfacial entre componentes, maior homogeneidade da morfologia, e melhor adesão entre as fases da mistura, resultando assim em ganhos no desempenho mecânico do material. Em geral, se apresentam na forma de copolímeros em bloco ou de enxerto. Os agentes compatibilizantes se dirigem à região da interface, em geral, onde cada segmento cria emaranhados com o componente correspondente da blenda, favorecendo maior adesão interfacial e tornando a transferência de tensões entre as fases mais eficiente, importante na prevenção da propagação de fraturas. A Figura 4 ilustra as formas ideais de disposição dos compatibilizantes na região da interface. Com a redução de tensões interfaciais, a coalescência da fase dispersa também é reduzida, seja na etapa de processamento ou durante o armazenamento da blenda, resultando em partículas mais refinadas (ZENG; LI; DU, 2015).

A estabilização da morfologia e a diminuição da taxa de coalescência da fase dispersa promovidas pelo compatibilizante podem ser explicadas por dois mecanismos principais:

Figura 4 – Localização ideal de copolímeros dibloco, tribloco e de enxerto na interface de blendas imiscíveis do tipo A/B.



Fonte: Adaptado de (ZENG; LI; DU, 2015).

- Impedimento estérico atribuído ao efeito de repulsão resultante da compressão das cadeias dos copolímeros em bloco na superfície de gotas em aproximação; o compatibilizante atua como uma "mola", e ao se comprimir dificulta a atração entre as gotas, desfavorecendo o processo de coalescência (FORTELNY, 2006; STARÝ, 2014);
- Tensões de Marangoni, que surgem nas superfícies de gotas em aproximação nas quais há gradientes de tensão interfacial (causados pelo cisalhamento durante o processamento), de modo a redistribuir o compatibilizante na interface e alcançar um estado de tensão uniforme. Como resultado desse processo, o fluido entre as gotas é paralisado, dificultando a coalescência das mesmas (FORTELNY, 2006; STARÝ, 2014).

Há duas formas de introduzir compatibilizantes em uma blenda: antes do processamento (compatibilização não reativa), ou sintetizados junto à blenda durante seu processamento (compatibilização reativa). No primeiro caso, os compatibilizantes são sintetizados previamente à produção da blenda, e apresentam em sua estrutura segmentos que são miscíveis com cada componente específico da blenda. Quando são sintetizados durante o processamento, geralmente apresentam miscibilidade com um dos componentes, e possuem grupos reativos capazes de interagir com grupos complementares dos outros componentes da mistura (DIAS, 2016; STARÝ, 2014). No presente trabalho, foram utilizados dois compatibilizantes não reativos, sendo um copolímero tribloco derivado de poli( $\epsilon$ -

caprolactona) e politetrametileno éter glicol e um copolímero dibloco derivado de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e policarbonato alifático.

Uma possível desvantagem da compatibilização não reativa é a menor eficiência do compatibilizante, visto que a alta viscosidade dos polímeros fundidos e o curto tempo de processamento (em condições industriais) podem não ser suficientes para que haja difusão significativa do copolímero para a região da interface, razão pela qual é preferível que os agentes compatibilizantes sejam formados durante o processamento da blenda. O uso de compatibilizantes não reativos também acarreta uma maior chance do limite micelar da blenda ser excedido, o que diminui sua eficiência. Ao mesmo tempo, a compatibilização não reativa é um processo mais simples, apresentando um número menor de variáveis que devem ser controladas para garantir a eficiência dos compatibilizantes (KONING et al., 1998; MÜLLER; MICHELL, 2016).

### 3.5 Blendas de poli(ácido lático) e poli( $\epsilon$ -caprolactona)

O uso do PLA em blendas com PCL é uma maneira de aproveitar as características de biodegradação, biocompatibilidade e biorreabsorção de ambos os polímeros, e promover a tenacificação do PLA, de forma a melhor aproveitar suas boas propriedades mecânicas. Dado seu potencial, a blenda vem sendo estudada por um número sempre crescente de pesquisadores.

No trabalho de López-Rodríguez *et al.*, foram preparadas blendas PLA/PCL com 80, 60, 40 e 20 % em massa de PLA. A análise morfológica claramente demonstrou separação de fases, e a cristalização dos componentes ocorreu de maneira separada, evidências da imiscibilidade da blenda. Inclusive, o PCL interferiu na cristalização do PLA. A avaliação de propriedades mecânicas apresentou indícios de que a ductilidade do PLA é melhorada conforme o teor de PCL na mistura aumenta, porém ao custo da diminuição de seu módulo elástico e resistência mecânica. Os autores sugerem que mais análises de condições de processamento, composição, e mesmo formas de compatibilização da mistura ainda são necessárias para produzir uma blenda com melhor desempenho mecânico (LÓPEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

Wu *et al.* prepararam blendas PLA/PCL com alta razão de viscosidade entre o PLA e o PCL, e notaram diferentes morfologias. Em blendas PLA/PCL com até 40 % de PCL (% em massa), foi observado que este polímero se apresentava como fase dispersa, na forma de gotas; já entre as composições 60/40 e 50/50, o PCL passa a se apresentar em formas

alongada, semelhantes às de uma fibra. Na composição 50/50, a morfologia se torna co-contínua, e em blendas com teores ainda maiores de PCL, comportamentos semelhantes aos anteriores são observados, porém agora com o PLA sendo a fase dispersa (“fibras” ou gotas). A variação na morfologia é atribuída à coalescência da fase de PCL conforme seu teor na mistura é aumentado. As propriedades viscoelásticas das blendas se mostraram altamente dependentes da história de cisalhamento, uma indicação da influência do processamento na morfologia e propriedades finais da blenda (WU et al., 2008).

Noroozi *et al.* empregaram a reometria rotacional para analisar blendas PLA/PCL em várias composições, e com PLA de diferentes massas molares. Foi relatado que o uso de frequências de processamento menores que 1 Hz promoveu um aumento no módulo elástico das blendas, se comparado aos dos materiais puros, fenômeno atribuído à relaxação de forma da fase dispersa e decorrente da presença da interface, uma vez que a energia interfacial apresentou efeito significante sobre o comportamento viscoelástico nas condições utilizadas. Foi também discutido que em blendas nas quais a viscosidade de PCL era menor que a do PLA, houve queda nos módulos de armazenamento e de perda conforme o teor de PCL foi aumentado, enquanto que no caso de blendas onde a viscosidade do PCL era maior que a do PLA, foi notado aumento dos módulos com a maior presença de PCL. Por fim, os resultados mostraram que a presença de PCL aumenta a cristalinidade do PLA, enquanto que a cristalinidade do PCL não sofre mudanças significativas com a introdução de PLA na mistura (NOROOZI; SCHAFER; HATZIKIRIAKOS, 2012).

Estudos das propriedades mecânicas e térmicas da blenda PLA/PCL foram conduzidos por Navarro-Baena *et al.*. Observou-se o efeito de memória de forma em blendas de composição 70/30 % (% em massa), nas quais o PLA apresentou maiores porcentagens de cristalinidade. Nessas composições, o PLA atuou como a fase fixa, e o PCL, como a fase que apresenta mudança de forma com o aumento da temperatura, sendo sua temperatura de fusão cristalina o ponto de transição de forma. O efeito de memória de forma pode ser interessante para aplicações na área biomédica, como em implantes temporários, que podem passar por variações de perfil durante o procedimento de implantação. Também foi notado que a presença de PCL na blenda reduziu a taxa de degradação *in vitro*, se comparado ao PLA puro, efeito potencializado pela elevação do teor de PCL. A regulação do tempo de degradação também é importante na biomedicina, como em sistemas de liberação controlada de fármacos (NAVARRO-BAENA et al., 2016).

No trabalho conduzido por Ostafinska *et al.*, os efeitos combinados de composição, razão de viscosidade, condições de processamento e morfologia sobre as propriedades de

blendas PLA/PCL foram investigados. Como resultados, condições ótimas de preparo foram relatadas: blendas com composição 80/20 % (% em massa), razão de viscosidade PLA/PCL em torno de 1, preparadas por mistura no estado fundido e moldadas por compressão seguida de rápido resfriamento, apresentaram morfologia refinada e maiores ganhos de ductilidade e tenacidade, sem perdas significativas na rigidez. Embora não detalhadamente discutido, foi também notada uma complexa relação entre o tamanho das partículas de PCL e a cristalinidade da matriz de PLA. Por fim, em outro experimento, a introdução de nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) não ocasionou mudanças notáveis na morfologia e nas propriedades das blendas, portanto não promovendo melhora de seu desempenho mecânico (OSTAFINSKA et al., 2015).

Dando continuidade à pesquisa, Ostafinska *et al.* utilizaram as condições ótimas de preparo de blendas para avaliar o impacto da viscosidade da matriz de PLA nas propriedades finais da mistura. Três tipos de PLA, com diferentes massas molares, e, portanto, viscosidades, foram empregados, de modo que as misturas apresentaram valores de razão de viscosidade de PLA/PCL em torno de 1 ou menores. Os resultados demonstraram que, à medida que a razão de viscosidade diminui, as partículas de fase dispersa coalescem, e o mecanismo de fratura passa de elasto-plástico estável para completamente frágil. Notou-se também que mesmo pequenos desvios das condições de processamento ótimas resultaram em menores ganhos de tenacidade (OSTAFINSKA et al., 2017).

No estudo de Wachirahuttapong *et al.*, diversas blendas de PLA/PCL com até 30 % de PCL (% em massa) foram produzidas, e compatibilizadas por um copolímero tribloco de polietileno glicol e polipropileno glicol. O compatibilizante apresentou um efeito plastificante na blenda, refinando o tamanho das partículas de fase dispersa, e, em geral, elevando a elongação na ruptura e reduzindo a temperatura de cristalização a frio do PLA. Blendas compatibilizadas de composição 90/10 e 80/20 apresentaram maiores valores de resistência à tração do que as correspondentes blendas não compatibilizadas. A resistência do fundido parece não ter sofrido alterações com a presença de PCL e do compatibilizante, porém foram relatados ganhos na extensibilidade das blendas (WACHIRAHUTTAPONG; THONGPIN; SOMBATSOMPOP, 2016).

Finotti *et al.* investigaram o efeito da compatibilização por um copolímero tribloco de  $\epsilon$ -caprolactona e tetrahidrofurano (THF) em blendas PLA/PCL com composições 95/5, 90/10 e 80/20 % (% em massa). Nas blendas compatibilizadas, foi observado um aumento significativo de elongação na ruptura e resistência ao impacto, enquanto que a rigidez e a resistência à tração foram levemente reduzidas, mudanças atribuídas à maior porcentagem em

massa de PCL na blenda, devido à presença do compatibilizante. O copolímero ainda se mostrou efetivo em suprimir a coalescência das gotas de fase dispersa, bem como apresentou um efeito tipicamente plastificante na fase de PCL. As blendas compatibilizadas também não exibiram efeitos citotóxicos, novamente uma característica de extrema importância para a área biomédica (FINOTTI et al., 2017).

Nota-se então que diferentes estudos foram conduzidos visando melhor compreender as propriedades das blendas PLA/PCL. Porém, nenhum deles apresentou a avaliação da influência da massa molar do PCL nas propriedades da blenda. Tendo como base as informações presentes nesta revisão da literatura, é de se esperar que a variação da massa molar de um dos componentes de uma blenda implique em mudanças no comportamento da mesma. Por exemplo, pode haver variações no desenvolvimento de sua morfologia, no tamanho de partículas, na cinética de cristalização, nas temperaturas de transições térmicas, no comportamento viscoelástico, além de mudanças nas propriedades mecânicas e até mesmo na taxa de degradação, na biocompatibilidade e na citotoxicidade. Além disso, a forma como compatibilizantes interagem com os componentes de diferentes massas molares também deve apresentar variações, o que pode influenciar, por exemplo, na eficiência da promoção de maior mobilidade às cadeias dos polímeros da blenda, ou no refinamento de partículas de fase dispersa. Essas informações são importantes para que se tenha uma visão mais geral das blendas PLA/PCL, e podem servir de base para a escolha de polímeros que formem misturas com as propriedades mais indicadas a certa aplicação, ou compatibilizantes que promovam melhor adesão interfacial. Logo, o presente trabalho tem por objetivo trazer novas informações acerca de blendas PLA/PCL, além de complementar os estudos realizados por Finotti (2014), Dias (2016) e Gimenes (2017) (DIAS, 2016; FINOTTI, 2014; GIMENES, 2017).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas três tipos diferentes de poli( $\epsilon$ -caprolactona), um único tipo de poli(ácido lático), e dois compatibilizantes com diferentes estruturas químicas.

Todos os PCL utilizados, Capa<sup>TM</sup> 6200, Capa<sup>TM</sup> 6400 e Capa<sup>TM</sup> 6800, são fabricados pela Perstorp, e foram desenvolvidos para serem aplicados como adesivos, e para utilização em blendas com outros biopolímeros. São compatíveis com uma ampla gama de termoplásticos utilizados industrialmente, e solúveis em diversos solventes. São diferenciados entre si por suas massas molares (MM):

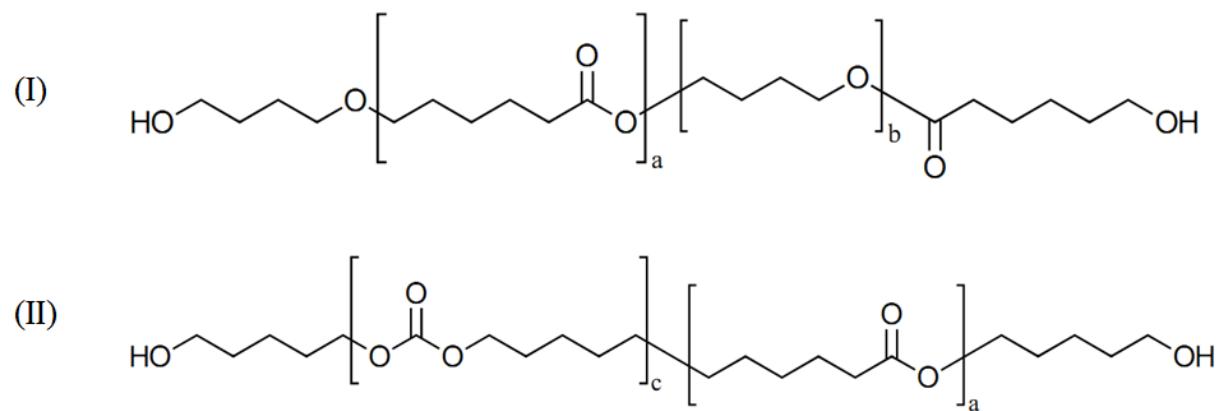
- Capa<sup>TM</sup> 6200: MM  $\approx$  20.000 g/mol;
- Capa<sup>TM</sup> 6400: MM  $\approx$  37.000 g/mol;
- Capa<sup>TM</sup> 6800: MM  $\approx$  80.000 g/mol.

O PLA utilizado é o Ingeo<sup>TM</sup> 3251D, produzido pela NatureWorks®, e foi desenvolvido especificamente para injeção e para utilização em embalagens e bens de consumo. Possui teor de isômero *D*-ácido lático entre 1,2 e 1,6 % em massa, sendo classificado, portanto, como PDLLA semicristalino (WIM et al., 2010). Apresenta resistência à tração de 62 MPa, resistência à flexão de 84 MPa, e resistência ao impacto de 16 J.m<sup>-1</sup>.

Os compatibilizantes empregados, ambos gentilmente cedidos pela Perstorp, são o Capa<sup>TM</sup> 7201A e o Capa<sup>TM</sup> 7203. Possuem massa molar de 2.000 g/mol, e são encontrados na forma de cera. O Capa<sup>TM</sup> 7201A apresenta uma viscosidade de 315 mPa.s, e o Capa<sup>TM</sup> 7203, 1.100 mPa.s, ambas medidas à 60 °C. Embora sejam copolímeros em bloco, apresentem PCL em suas composições e sejam terminados por grupos hidroxilas, suas estruturas químicas apresentam grandes diferenças. O Capa<sup>TM</sup> 7201A é um copolímero tribloco ABA, onde A representa blocos de poli( $\epsilon$ -caprolactona), e B, blocos de politetrametileno éter glicol, ou, de forma simplificada, PCL-b-PTMEG. Já a estrutura do Capa<sup>TM</sup> 7203 é de um copolímero dibloco AB, com A representando blocos de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e B, os blocos de policarbonato alifático, portanto PCL-b-PC. Suas estruturas podem ser observadas na Figura 5.

A Tabela 1 apresenta um resumo das principais propriedades térmicas, físicas e mecânicas dos materiais utilizados, e que são mais importantes para o presente estudo.

Figura 5 – Representação da estrutura química dos compatibilizantes empregados: (I) PCL-b-PTMEG, (II) PCL-b-PC. As letras à frente das unidades de repetição representam blocos de (a) PCL, (b) PTMEG, e (c) PC.



Fonte: Adaptado de (FINOTTI, 2014).

Tabela 1 – Principais propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos materiais utilizados.

Propriedade	PCL			PLA	Compatibilizante	
	Capa <sup>TM</sup> 6200	Capa <sup>TM</sup> 6400	Capa <sup>TM</sup> 6800	Ingeo <sup>TM</sup> 3251D	Capa <sup>TM</sup> 7201A	Capa <sup>TM</sup> 7203
Massa molar (g/mol)	20.000	37.000	80.000	55.000	2.000	2.000
Índice de fluidez (g/10min)	> 250 <sup>1)</sup>	> 75 <sup>1)</sup>	7,29 <sup>2)</sup>	28 <sup>3)</sup>	-	-
Temperatura de transição vítreia (°C)	-60	-60	-60	55-65	-	-
Temperatura de fusão (°C)	58-60	59	58-60	155-170	30-35	25-35
Elongação na ruptura (%)	-	660	800	3,5	-	-

1) 160 °C / 2,16 kg, conforme ficha técnica

2) 190 °C / 2,16 kg, conforme ficha técnica

3) 190 °C / 2,16kg, medido experimentalmente

Fonte: (FINOTTI, 2014; NATUREWORKS® LLC, [s.d.]; PERSTORP HOLDING AB, [s.d.], [s.d.], [s.d.]).

A escolha dos materiais está vinculada aos trabalhos de Finotti (2014), Dias (2016) e Gimenes (2017). O PLA Ingeo<sup>TM</sup> 3251D e os compatibilizantes Capa<sup>TM</sup> 7201A e Capa<sup>TM</sup> 7203 já foram bastante explorados nesses estudos, em blendas com PCL Capa<sup>TM</sup> 6500, que apresenta massa molar de 50.000 g/mol. Portanto, a escolha de PCL com massas molares diferentes daquele já estudado permitirão um maior conhecimento acerca do comportamento de blendas PLA/PCL, em especial com o PLA e os compatibilizantes já conhecidos (DIAS, 2016; FINOTTI, 2014; GIMENES, 2017).

## 4.2 Métodos

Foram processadas nove amostras de blendas PLA/PCL na composição 90/10 % (% em massa). Logo, as blendas não compatibilizadas foram preparadas simplesmente com 90 % em massa de PLA e 10 % em massa de PCL. Já nas blendas compatibilizadas, foi considerada a presença de 5 % em massa de compatibilizante, e, portanto, os percentuais de PLA e de PCL tiveram de ser ajustados, resultando em blendas com 85,5 % de PLA, 9,5 % de PCL e 5 % de compatibilizante (% em massa), mantendo assim a proporção 90/10 entre os componentes principais da blenda.

Para facilitar a identificação das amostras, estas receberam denominações de acordo com o PCL utilizado na blenda, bem como a presença ou não de compatibilizante. O poli(ácido lático) Ingeo<sup>TM</sup> 3251D será identificado como PLA, e as poli( $\epsilon$ -caprolactona)s serão denominadas PCL e seguidas pelo seu grade abreviado, ou seja, PCL62 para a Capa<sup>TM</sup> 6200, PCL64 para a Capa<sup>TM</sup> 6400 e PCL68 para a Capa<sup>TM</sup> 6800. Os compatibilizantes Capa<sup>TM</sup> 7201A e Capa<sup>TM</sup> 7203 serão denominados, respectivamente, C1 e C2, quando presentes na amostra. Como todas as blendas foram produzidas na proporção 90/10, essa informação será omitida na denominação. Cada uma das nove composições pode ser observada na Tabela 2, bem como suas identificações, que serão empregadas durante o restante do trabalho.

Tabela 2 – Identificação e composição das blendas produzidas.

PCL utilizada	Identificação da amostra	PLA (% em massa)	PCL (% em massa)	C1 (% em massa)	C2 (% em massa)
Capa <sup>TM</sup> 6200	PLAPCL62	90	10	-	-
	PLAPCL62C1	85,5	9,5	5	-
	PLAPCL62C2	85,5	9,5	-	5
Capa <sup>TM</sup> 6400	PLAPCL64	90	10	-	-
	PLAPCL64C1	85,5	9,5	5	-
	PLAPCL64C2	85,5	9,5	-	5
Capa <sup>TM</sup> 6800	PLAPCL68	90	10	-	-
	PLAPCL68C1	85,5	9,5	5	-
	PLAPCL68C2	85,5	9,5	-	5

Fonte: Própria.

A composição escolhida, assim como a escolha dos materiais, está relacionada ao trabalho de Finotti (2014). Nesse estudo, blendas de composição 90/10 % (% em massa) apresentaram ótimos resultados em ensaios mecânicos de tração e impacto, e, portanto, é interessante compreender mais a fundo o comportamento dessa composição específica. Os compatibilizantes no teor de 5% em massa também seguem a metodologia por Finotti (2014), novamente buscando complementar os resultados obtidos (FINOTTI, 2014).

#### **4.2.1 Secagem e mistura manual**

Antes da extrusão, as amostras passaram por uma etapa de secagem, na qual os PCL foram mantidos em dessecador durante sete dias, enquanto que o PLA foi seco em estufa a 70 °C por no mínimo 14 horas. Após a secagem, os materiais foram misturados manualmente antes de serem extrudados, sendo cada amostra misturada manualmente logo antes de sua respectiva extrusão. Para blendas não compatibilizadas, PLA e PCL foram misturados em um bêquer com o auxílio de bastão de vidro, para homogeneizar a mistura final antes do processamento. Nas blendas compatibilizadas, PLA foi primeiramente misturado com o devido compatibilizante em um bêquer utilizando um bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi levada à estufa a 50 °C durante 10 minutos, para garantir a fusão do copolímero, que deixa de apresentar o aspecto de cera e se torna um “gel”. O sistema passa então por uma nova mistura manual, e, finalmente, o PCL é adicionado, seguido de uma última mistura manual.

Esta etapa já leva em consideração as proporções corretas dos componentes em cada uma das nove amostras apresentadas na Tabela 2.

#### **4.2.2 Extrusão**

A extrusão das blendas foi realizada em uma mini extrusora de rosca simples de duplo estágio, modelo LAB-16 da AX Plásticos, sendo o diâmetro da rosca de 16 mm e sua razão comprimento/diâmetro (L/D) de 42,0.

Foi empregado um elemento de mistura distributivo do tipo “abacaxi” com 40 mm de comprimento entre as zonas de dosagem e degasagem.

Adotou-se uma rotação de rosca de 60 rpm e torque de 30 N.m. Além disso, foi utilizado o seguinte perfil de temperatura:

- Zona 1 – Alimentação: 175 °C;
- Zona 2 – Compactação: 180 °C;

- Zona 3 – Dosagem: 190 °C;
- Zona 4 – Degasagem: 190 °C.

Para o cálculo da taxa de cisalhamento em extrusoras de rosca simples, emprega-se a seguinte equação (MANRICH, 2013):

$$\dot{Y} = \frac{\pi D N \cos \theta}{h} \quad (3)$$

Onde:

diâmetro do barril (D) = 16 mm;  
número de rotações por segundo (N) = 1 rps;  
ângulo de rotação / ângulo de hélice (θ) = 21°;  
profundidade da área de dosagem (h) = 1,4 mm.

Dessa forma, levando em consideração as condições de processo e a geometria da rosca empregada, a taxa de cisalhamento durante o processamento das blendas foi de  $33,5 \text{ s}^{-1}$ , valor este que pode ser considerado bastante baixo se comparado às taxas de cisalhamento comumente encontradas em extrusoras de rosca simples, entre 100 e  $1000 \text{ s}^{-1}$  (DIAS, 2016).

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para as análises morfológicas, os corpos de prova foram obtidos imergindo pequenas porções das blendas processadas em nitrogênio líquido por cerca de 1 minuto e então as fraturando, de modo a resultar em fratura frágil. Os corpos de prova são obtidos por fratura pois, para o caso de materiais multifásicos, como blendas, é mais interessante analisar uma superfície interna da amostra, onde é mais nítida a separação e interação das fases. Além disso, opta-se pelo mecanismo de fratura frágil para que haja o mínimo de alteração morfológica na superfície analisada.

Um ponto importante a destacar é que as fraturas foram realizadas ao longo da seção longitudinal do extrudado, de forma a verificar a formação de partículas com morfologia alongada (“fibrilar”). Embora essa morfologia tenha sido relatada apenas em blendas PLA/PCL em composições próximas de 60/40 % (% em massa), é interessante analisar a

possibilidade de sua formação devido à variação da massa molar do PCL (GIMENES, 2017; WU et al., 2008).

Os corpos de prova obtidos foram colados com fita adesiva dupla face de carbono em um porta-amostras metálico, de modo que suas superfícies de fratura fossem mantidas livres e visíveis, e então submetidas à deposição de platina via pulverização catódica. Por serem, em sua maioria, não condutores, polímeros são geralmente recobertos com uma camada metálica para evitar o acúmulo de cargas negativas em sua superfície, que afetam negativamente a formação da imagem. A camada deve ser fina e contínua, de forma que não interfira na análise da superfície polimérica. Neste trabalho, as amostras foram recobertas com platina (GOLDSTEIN et al., 2003).

As amostras foram mantidas sobre vácuo entre a preparação e o início das análises.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI XL50, da Philips Scanning Electron Microscope, operando sob uma voltagem de 5 kV, para a formação das imagens. Estas imagens foram analisadas com o software Fiji ImageJ, utilizando-se como regra o uso de ao menos 300 partículas de fase dispersa para o cálculo do tamanho médio de partícula. Quando analisando partículas alongadas, somente o diâmetro maior foi considerado nos cálculos. Os histogramas de tamanho de partícula por número de partículas contadas, com curva de distribuição normal, foram gerados no software Origin Pro 2017.

#### **4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial**

Para os ensaios de DSC e DMA, os corpos de prova foram obtidos por compressão em uma prensa hidráulica com aquecimento modelo SL10 da Solab. A prensagem a quente consistiu em aquecer a amostra a 210 °C por 10 minutos, sem pressão, e então submetê-la a 3,5 ton de pressão durante 10 minutos, seguido por resfriamento sem pressão na própria prensa por 5 minutos, utilizando seu sistema de resfriamento. Tais parâmetros de prensagem foram determinados experimentalmente após diferentes tentativas, de modo que ao final as amostras se mostrassem homogêneas (fusão completa dos componentes da blenda) e sem a presença de bolhas ou rechupes. Os corpos de prova obtidos foram então cortados e lixados em uma politriz/lixadeira Metaserv™ modelo 250, de modo a se obter as dimensões desejadas para o ensaio de DMA, apresentadas na seção 4.2.5. Com o material retirado dos corpos de prova de DMA, foram obtidas amostras de  $5 \pm 1$  mg para o ensaio de DSC, massa essa que foi medida em uma balança de precisão Marte modelo AY220.

Nos ensaios de DSC das blendas PLA/PCL foi utilizado um equipamento de DSC por compensação de potência Perkin Elmer modelo DSC 8000. As amostras, obtidas a partir dos corpos de prova prensados, foram colocadas em um porta-amostras de alumínio e em seguida tampados. Como amostra de referência utilizou-se um porta-amostras de alumínio vazio tampado.

Foi empregado o seguinte programa de temperatura para os ensaios:

1. isoterma mantida a -70 °C por 1 minuto;
2. aquecimento de -70 °C a 190 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;
3. isoterma mantida a 190 °C por 2 minutos;
4. resfriamento de 190 °C a -70 °C, a uma taxa de resfriamento de -10 °C/min;
5. isoterma mantida a -70 °C por 1 minuto;
6. aquecimento de -70 °C a 190 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio, sob um fluxo de 20 mL/min. Além disso, o equipamento foi calibrado com índio como temperatura e entalpia padrões, previamente aos ensaios. Para controle do resfriamento foi utilizado o acessório de refrigeração Intracooler II/DSC System Range, que atinge temperatura mínima de -70 °C.

Para análise dos resultados foi utilizado o software Pyris™ - Instrument Managing Software, da Perkin Elmer, com o qual foram calculadas as temperaturas de fusão cristalina, transição vítreia e cristalização, além de suas respectivas variações de entalpia, a partir das curvas geradas. As análises foram realizadas seguindo a norma ASTM D3418.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade, foram empregadas duas fórmulas diferentes. No caso do PCL, a fórmula geral foi utilizada:

$$X_c = \left( \frac{(\Delta H_m) \times 100}{\Delta H_m^o \times W} \right) \quad (4)$$

Onde:

$X_c$  = porcentagem de cristalinidade (%)

$\Delta H_m$  = entalpia de fusão da componente PCL da blenda (J/g);

$\Delta H_m^o$  = entalpia de fusão hipotética de uma amostra 100% cristalina (J/g);

$W$  = fração nominal em massa do componente da blenda analisado.

Já no caso do PLA, que apresenta cristalização a frio, a equação deve considerar a entalpia dessa transição térmica nos cálculos (OSTAFINSKA et al., 2017):

$$X_c = \left( \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \times 100}{\Delta H_m^o \times W} \right) \quad (5)$$

Onde:

$\Delta H_m$  = entalpia de fusão da componente PLA da blenda (J/g);

$\Delta H_{cc}$  = entalpia de cristalização a frio (J/g).

Nestes cálculos da porcentagem de cristalinidade, os valores de  $\Delta H_m^o$  empregados foram de 139,3 J/g para o PCL 100% cristalino e 93 J/g para o PLA 100% cristalino (GARLOTTA, 2001; JENKINS; HARRISON, 2006).

Os dados obtidos foram compilados no software Microsoft Excel 2010, e os gráficos gerados no software Origin Pro 2017.

#### 4.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica

Como descrito na seção 4.2.4, os corpos de prova de DMA foram obtidos por prensagem a quente, e então cortados e lixados até as dimensões necessárias para o ensaio: 50 mm x 8 mm x 3,2 mm. Os ensaios de DMA foram realizados no equipamento Perkin Elmer modelo DMA 8000. Todos os experimentos foram conduzidos no modo “dual cantilever”, em um intervalo de temperatura de -100 °C a 100 °C, taxa de aquecimento de 3 °C/min, deslocamento de 10 µm e frequência de 1 Hz.

Os resultados foram compilados no software Microsoft Excel 2010, e os gráficos gerados no software Origin Pro 2017.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Morfológica das Blendas

A caracterização da morfologia de blendas é de suma importância para o entendimento da relação entre sua estrutura e as propriedades finais, principalmente nos casos onde há separação de fases. Vários parâmetros influenciam a formação da morfologia, como estrutura química e propriedades reológicas dos componentes das blendas, e condições de fluxo e temperatura durante o processamento. A análise morfológica pode trazer informações acerca do tamanho e distribuição de partículas, mecanismos de fratura, efeito e localização de compatibilizantes, entre outros, fornecendo a base para a explicação dos resultados encontrados em outras técnicas de caracterização (ROBESON, 2007; STARÝ, 2014).

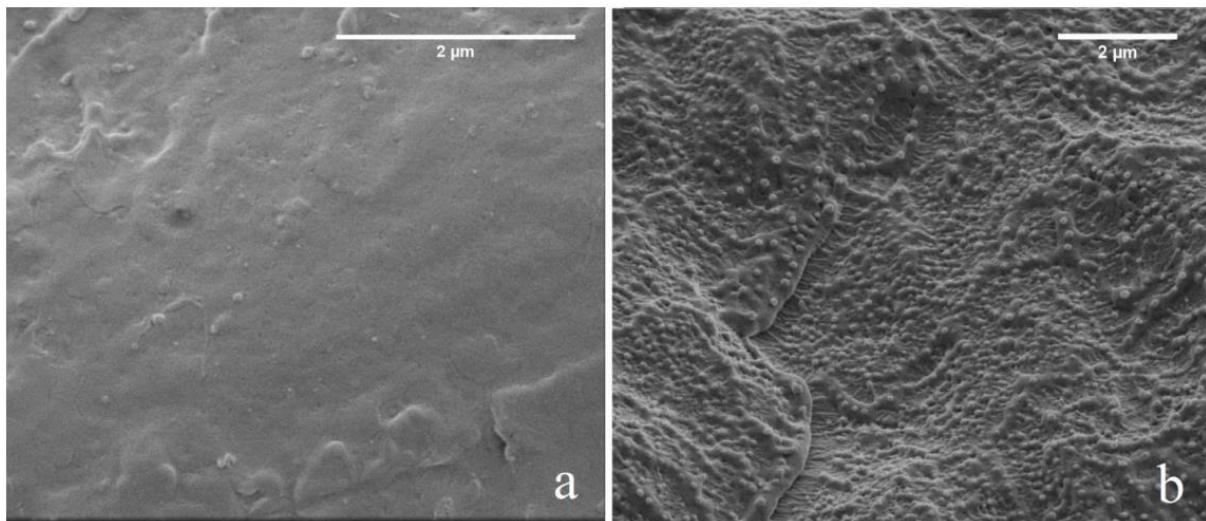
A morfologia e o tamanho de partícula de fase dispersa são dependentes de dois processos concorrentes durante o processamento por extrusão. Um deles é a cominuição, que é a quebra de partículas devido aos fluxos de arraste, contrapressão e atrito durante o processo da extrusão, os quais alongam o extrudado até que este eventualmente se rompa. O processo se repete com as frações rompidas, até que um tamanho mínimo de partícula seja atingido. A cominuição depende da viscosidade da fase dispersa, da energia para romper a partícula e da tensão interfacial. O outro processo é a coalescência, isto é, a junção de partículas devido à colisão entre as mesmas, resultando em maiores tamanhos de fase dispersa. O mecanismo de coalescência é baseado na probabilidade de colisão e na fração volumétrica de fase dispersa. Por fim, mas não menos importante, ambos os processos são dependentes da taxa de cisalhamento empregada durante o processamento, sendo que maiores taxas levam a partículas mais refinadas, e vice-versa (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

Micrografias das superfícies de fratura dos polímeros puros são apresentadas na Figura 6. Nota-se que o PLA apresenta uma superfície predominantemente plana e homogênea, sem relevos ou saliências significativas. Já a superfície de PCL se mostra desnivelada e com certa rugosidade.

As micrografias das blendas PLA/PCL não compatibilizadas são apresentadas na Figura 7, bem como os respectivos histogramas de diâmetro de partícula por quantidade de partículas contadas.

Na microografia da amostra PLAPCL62, é possível observar que a fase dispersa, apresentada na forma de gotas esféricas, é o PCL, a julgar pela composição da blenda, fato

Figura 6 – Micrografias da superfície de fratura de (a) PLA e (b) PCL.



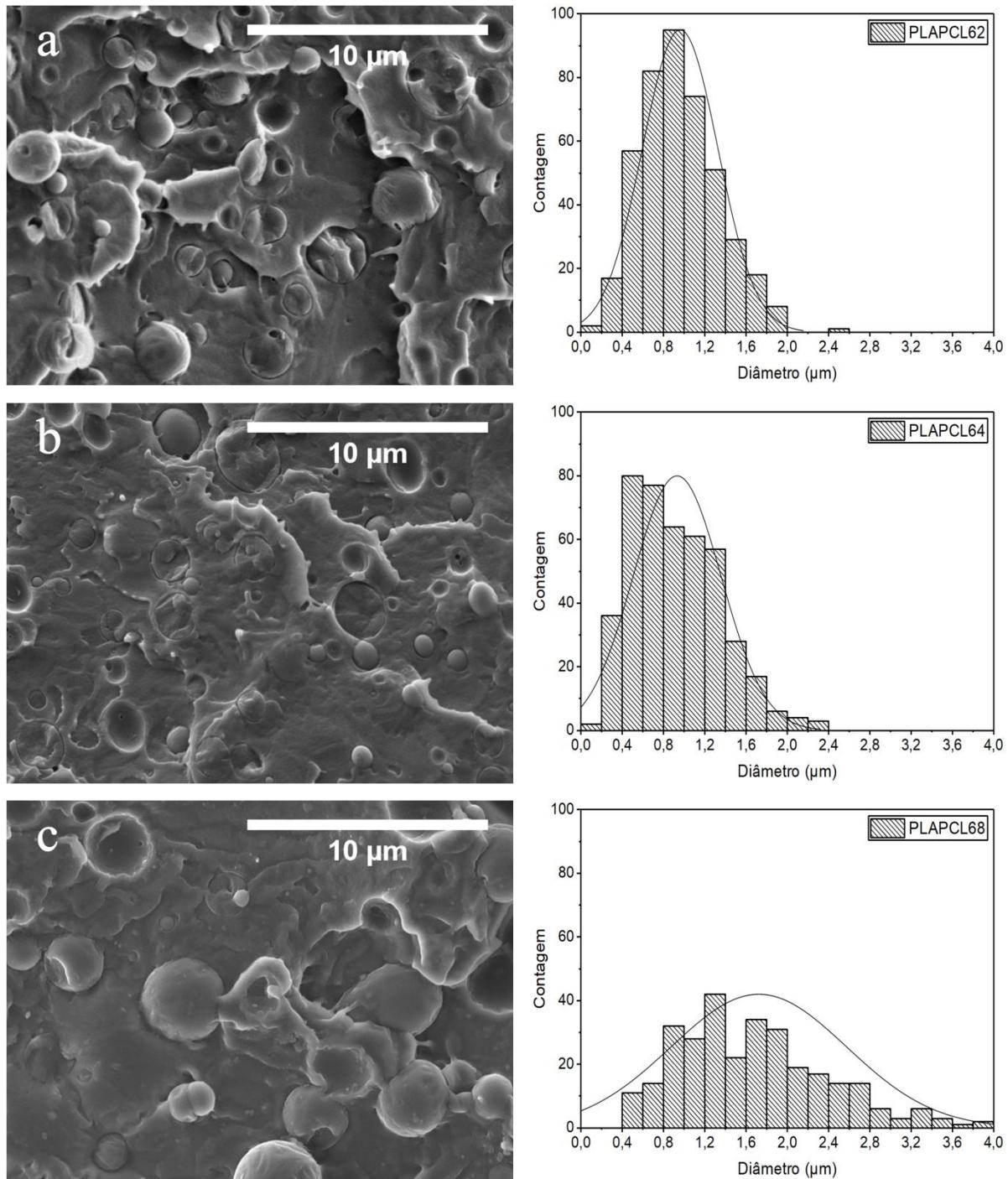
Fonte: (DIAS, 2016).

que se repetirá em todas as nove amostras. A tendência de blendas de polímeros imiscíveis criarem separação de fases entre seus componentes pode ser atribuída à diferença entre seus parâmetros de solubilidade (TODO et al., 2007). Porém, no caso do PLA e do PCL, essa diferença é pequena ( $10,1$  e  $9,2 \text{ cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$ , respectivamente), sugerindo que, na verdade, a separação de fases seja resultado da falta de interações específicas entre os dois polímeros (MEAURIO et al., 2014). A fronteira entre as fases é, em sua maior parte, definida, e há a presença de vazios (“buracos”) em locais onde o PCL disperso foi removido. De forma complementar a esse fato, é de se esperar que as gotas presentes na superfície de fratura mostrada na imagem tenham levado à formação de sulcos na superfície de fratura complementar, indicando pouca interação entre as fases, algo esperado em uma blenda imiscível. Ao mesmo tempo, é possível notar certa quantidade de pontos onde há fratura da fase dispersa, revelando uma possível adesão entre as fases. Por fim, observa-se variação de tamanhos de partícula.

É válido notar que ao redor dos locais de separação da fase dispersa é possível encontrar fendas finas, que atuam como pontos de amplificação de tensão, dado a diferença de módulo elástico entre a fase dispersa e a matriz. Esses amplificadores de tensão introduzem defeitos micrométricos que podem levar à redução de resistência e tenacidade, efeito que se torna mais pronunciado conforme a fase dispersa coalesce (TODO et al., 2007).

Na micrografia da blenda PLAPCL64, observa-se um comportamento bastante semelhante ao da blenda anterior, com presença de vazios e gotas fraturadas de fase dispersa, estas últimas agora em maior quantidade, indicando uma melhor adesão interfacial, sugerindo

Figura 7 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas não compatibilizadas a) PLAPCL62, b) PLAPCL64 e c) PLAPCL68, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro de partículas em  $\mu\text{m}$  por quantidade de partículas contadas.



Fonte: Própria.

que esta blenda possa apresentar melhor desempenho mecânico do que a anterior.

Os tamanhos de partícula de PLAPCL64 são também bastante similares aos da amostra PLAPCL62. Era esperado que o aumento da massa molar levasse à coalescência da

fase dispersa, dado que o maior comprimento das cadeias aumentaria a probabilidade de colisão entre as partículas de fase dispersa durante o processamento. Ao mesmo tempo, há de se considerar que as condições de processamento foram ajustadas ao PLA (190 °C), para que este se fundisse completamente, e logo, estas condições estão bem acima daquelas necessárias para o processamento do PCL (60 °C). Assim, nessas condições, é possível que o aumento da massa molar do PCL de 20.000 para 40.000 g/mol não implique em grandes variações entre suas viscosidades, e, portanto, na razão de viscosidade da mistura, o que pode explicar as morfologias e tamanhos de partícula similares observados.

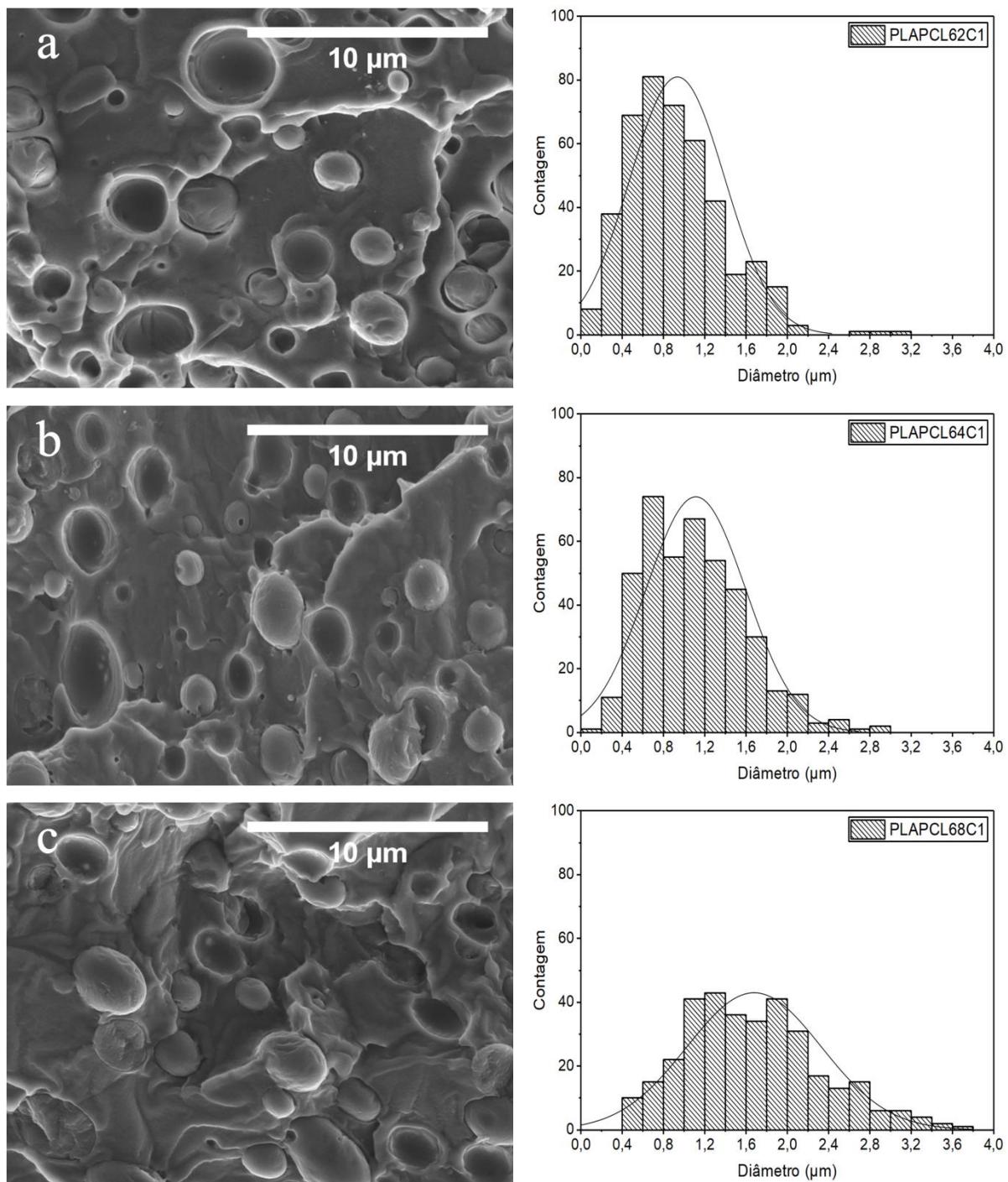
Na blenda PLAPCL68, o comportamento morfológico ainda apresenta semelhanças com as outras duas blendas analisadas, porém as gotas se mostram notadamente coalescidas. Os histogramas revelam um tamanho médio de partículas cerca de duas vezes maior do que nas blendas anteriores, assim como maior dispersão de tamanhos. Estes fatos podem ser atribuídos à massa molar do PCL empregado nessa blenda, muito maior que às dos outros dois PCL. A maior massa molar resulta também em maior viscosidade, que é inclusive superior a do PLA, tendo em vista seus MFI (Tabela 1), o que altera a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz, dificultando o processo de cominuição das gotas. Além disso, nota-se menor presença de gotas fraturadas, indicando menor adesão interfacial, mas, ao mesmo tempo, as fendas ao redor dos pontos de separação de fase se encontram mais suavizadas, um possível indício de adesão interfacial.

Portanto, a análise das blendas não compatibilizadas revela que a morfologia da fase dispersa assume, predominantemente, a forma de gotas. Embora as amostras para MEV tenham sido obtidas por fratura ao longo da seção longitudinal do extrudado, como descrito na Seção 4.2.3, não foi observada a formação de morfologia “fibrilar”. Dessa forma, considerando, ao menos, as condições de processamento adotadas e os materiais utilizados neste estudo, não há influência da massa molar do PCL na formação desse tipo de morfologia (GIMENES, 2017; WU et al., 2008).

Na Figura 8, são apresentadas as micrografias e histogramas de tamanho de partícula das blendas compatibilizadas por C1.

Analizando a micrografia da amostra PLAPCL62C1, nota-se que a presença do compatibilizante não parece ter melhorado a adesão interfacial da blenda, a julgar pela quase ausência de fase dispersa fraturada, se comparada à correspondente blenda não compatibilizada. Além disso, as fronteiras entre as fases se mostram mais definidas, com fendas mais largas. Algumas gotas apresentam um formato mais alongado, mas, em geral, ainda são majoritariamente esféricas, e suas superfícies mostram também certa rugosidade,

Figura 8 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas compatibilizadas por C1 a) PLAPCL62C1, b) PLAPCL64C1 e c) PLAPCL68C1, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro de partículas em  $\mu\text{m}$  por quantidade de partículas contadas.



Fonte: Própria.

efeito atribuído à presença de C1, que possui PCL em sua composição. O tamanho médio das partículas não apresentou mudanças significativas com a adição de C1, indicando que não houve refinamento considerável das mesmas. Porém, o histograma revela agora uma maior

dispersão entre tamanhos, ou seja, há a presença de algumas partículas maiores nesta blenda, indicando que o compatibilizante tenha, na verdade, auxiliado na coalescência da fase dispersa, o que é peculiar, pois, em concordância com a teoria, esperava-se que o compatibilizante promovesse um refinamento do tamanho médio de partículas.

Porém, no estudo de Dias (2016), na análise morfológica por MEV foi observada uma grande afinidade entre o copolímero C1 e o PCL, e, inclusive, completa solubilidade do compatibilizante neste polímero, atribuídos à presença de blocos de PCL em sua estrutura e à sua baixa massa molar (DIAS, 2016). Dessa forma, sugere-se que, no caso das blendas PLA/PCL produzidas, exista uma relação competitiva entre a região da interface e os domínios de fase dispersa pelo copolímero, que nessas condições possa tanto se localizar na região da interface quanto ser encontrado dissolvido na fase PCL. Para o segundo caso, o compatibilizante não consegue impedir a colisão entre partículas de fase dispersa, ou seja, não consegue impedir sua coalescência, e logo, não há refinamento do tamanho médio de partículas, podendo até ser observado aumento do mesmo.

A blenda PLAPCL64C1 também apresenta partículas mais alongadas e rugosas, novamente um possível efeito do compatibilizante. Há menor presença de fase dispersa fraturada em relação à blenda não compatibilizada, e as fronteiras entre as fases parecem mais bem definidas. Nessa composição, porém, o tamanho médio de partículas e sua variação foram maiores, novamente sugerindo solubilização do copolímero na fase PCL, embora a maior massa molar do PCL empregado também possa ter influenciado na coalescência, se comparada à blenda PLAPCL62C1.

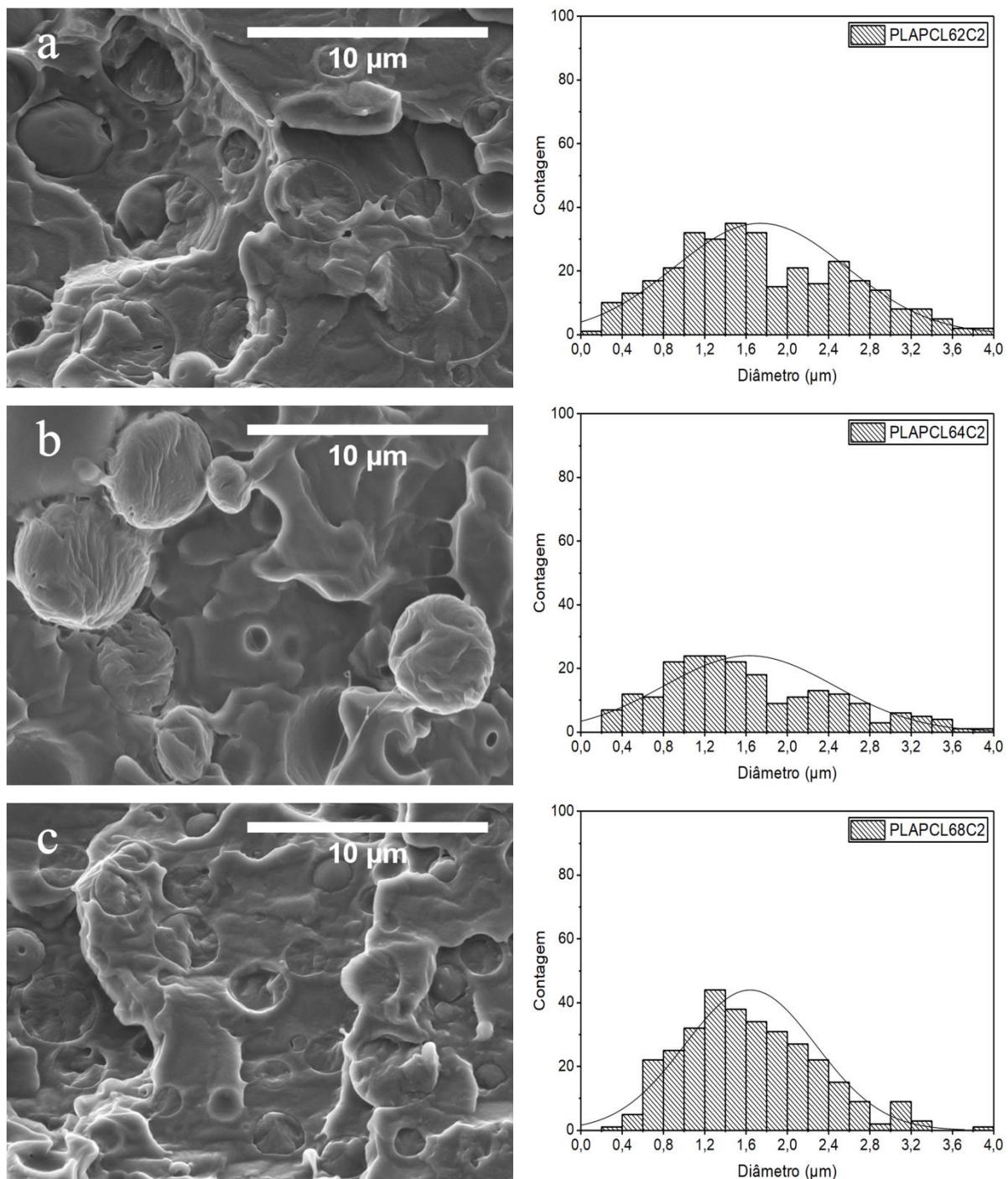
Na amostra PLAPCL68C1, novamente nota-se a maior presença de vazios. Porém, nesse caso, houve uma sutil redução do tamanho médio de partículas em relação à blenda não compatibilizada, e uma redução considerável da dispersão, possível resultado da afinidade da fase PCL da blenda pelos blocos de PCL do copolímero, reduzindo sua alta viscosidade, e afetando a razão de viscosidade da blenda, produzindo refinamento da fase dispersa.

Não foi observada morfologia fibrilar da fase PCL, um indício de que o compatibilizante C1 não promova sua formação, mesmo considerando a maior quantidade de PCL introduzida na mistura por sua adição (WU et al., 2008).

A Figura 9 apresenta as micrografias e histogramas de tamanho de partículas das blendas compatibilizadas por C2.

A micrografia da amostra PLAPCL62C2 demonstra maior presença de fase dispersa fraturada, se comparada às outras duas blendas com PCL de massa molar 20.000 g/mol, indicando que o compatibilizante C2 se mostrou mais eficiente em promover a adesão entre

Figura 9 – Micrografias das superfícies de fratura das blendas compatibilizadas por C2 a) PLAPCL62C2, b) PLAPCL64C2 e c) PLAPCL68C2, e seus respectivos histogramas com curva normal do diâmetro de partículas em  $\mu\text{m}$  por quantidade de partículas contadas.



Fonte: Própria.

os componentes da blenda. A forma das partículas continua próxima da blenda não compatibilizada, ou seja, esférica. Porém, há grande coalescência de gotas. Gimenes (2017) analisou as morfologias de blendas PLA/PCL por MEV e identificou que o copolímero C2

possui afinidade pelo PCL e é solúvel no mesmo, dado que apresenta blocos de PCL em sua estrutura e que apresenta baixa massa molar. Portanto, assim como já discutido para C1, sugere-se que o copolímero C2 também possa se dissolver na fase PCL ao invés de se deslocar para a região da interface, o que diminui sua eficiência em promover refinamento do tamanho médio de partículas. Além disso, o compatibilizante C2 apresenta maior viscosidade do que C1, o que pode ter afetado de forma mais expressiva a razão de viscosidade da mistura, resultando em partículas ainda maiores.

Na blenda PLAPCL64C2, também se observam gotas grandes, e até grosseiras, além de grande disparidade de tamanhos. Ao mesmo tempo, há a presença de fase dispersa fraturada, evidenciada pela “rugosidade” da superfície de fratura, indicando adesão entre o PLA e o PCL.

Para a blenda PLAPCL68C2, novamente há um refinamento da morfologia induzido pelo compatibilizante, e a explicação é a mesma sugerida para a amostra PLAPCL68C1, uma vez que ambas as blendas compatibilizadas apresentaram valores próximos de tamanho médio de partículas, bem como a dispersão dos mesmos. E, embora a viscosidade de C2 seja maior do que a de C1, esta é ainda bastante baixa se comparada à viscosidade do PCL de MM 80.000 g/mol, e, portanto, é novamente possível atribuir o refinamento à mudança na razão de viscosidade. Também é notada a maior presença de partículas de fase dispersa fraturadas, novamente indicando uma melhor compatibilização por parte de C2.

Nas blendas com C2 também não foi observada a morfologia fibrilar da fase PCL, indicando que este compatibilizante não promova formação da mesma, e/ou que a quantidade de PCL introduzida na blenda com sua adição novamente não seja suficiente, assim como no caso de C1 (WU et al., 2008).

A Tabela 3 apresenta um resumo dos tamanhos médios de partícula para cada blenda analisada, bem como os valores de dispersão.

Conforme discutido, pode-se observar que as blendas PLAPCL62 e PLAPCL64 apresentam pouca diferença entre os tamanhos de partículas, mesmo considerando a dispersão dos valores, enquanto que o tamanho médio das partículas da amostra PLAPCL68 se mostra consideravelmente maior, efeito das viscosidades dos PCL nessas blendas sobre as razões de viscosidade entre a fase dispersa e fase matriz. Nas amostras compatibilizadas por C1, a introdução do copolímero pareceu afetar cada amostra diferentemente, praticamente mantendo o tamanho médio de partículas na blenda PLAPCL62C1, aumentando na blenda PLAPCL64C1, e diminuindo na blenda PLAPCL68C1, decorrentes das diferentes razões de viscosidade dessas blendas, e a mudança dessa razão por parte de C1. Por fim, nas blendas

Tabela 3 – Diâmetro médio da fase dispersa das blendas PLA/PCL.

Amostra	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )
PLAPCL62	$0,95864 \pm 0,367155$
PLAPCL64	$0,92883 \pm 0,425936$
PLAPCL68	$1,72135 \pm 0,850916$
PLAPCL62C1	$0,93206 \pm 0,459868$
PLAPCL64C1	$1,11064 \pm 0,48459$
PLAPCL68C1	$1,67554 \pm 0,651307$
PLAPCL62C2	$1,73670 \pm 0,833999$
PLAPCL64C2	$1,62897 \pm 0,827135$
PLAPCL68C2	$1,63789 \pm 0,638645$

Fonte: Própria.

onde foi empregado o copolímero C2, notam-se tamanhos médios de partícula maiores nas amostras PLAPCL62C2 e PLAPCL64C2, se comparadas às correspondentes blendas compatibilizadas por C1. Já a amostra PLAPCL68C2 apresenta os menores valores de tamanho médio de partículas e de dispersão entre as blendas de PCL de massa molar 80.000 g/mol, influência da alteração da razão de viscosidade da blenda promovida por C2.

Vale ressaltar que o tamanho de partículas considerado ideal para que uma blenda exiba melhor desempenho mecânico é abaixo de  $0,5 \mu\text{m}$ , valor não atingido por nenhuma das nove blendas, um possível indício de que não tenham sido produzidas em condições ótimas de processamento (LAWSON; HERGENROTHER; MATLOCK, 1990).

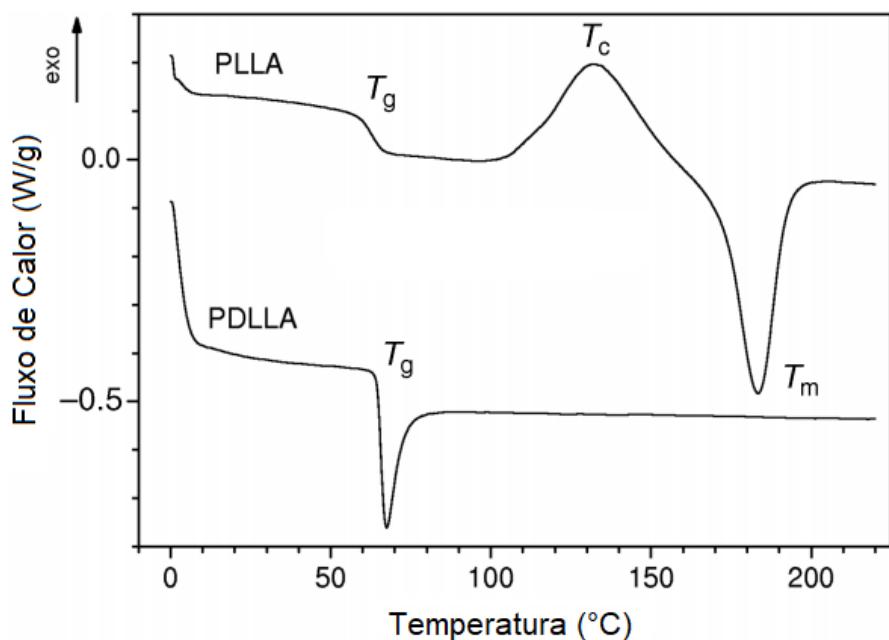
Em síntese, as massas molares dos PCL utilizados, e, consequentemente, suas viscosidades, influenciaram na morfologia final da fase dispersa das blendas, sendo que, em geral, o aumento da massa molar resultou em partículas mais coalescidas. A forma esférica das gotas não apresentou mudanças significativas com a variação da massa molar. Nas blendas compatibilizadas, as mudanças nas morfologias são resultantes não apenas da presença e efeito dos compatibilizantes, mas também de suas viscosidades e teor em massa empregado. Porém, em geral, C1 não parece ter se comportado de maneira efetiva na melhora da adesão interfacial das blendas, tendo em vista a redução da presença de partículas fraturadas e às fronteiras entre as fases mais bem definidas. Comparativamente, é possível notar que C2 se mostrou mais eficiente nestes pontos, promovendo maior adesão interfacial. Porém, ambos os compatibilizantes levaram a coalescência da fase dispersa, efeito atribuído à

sua solubilidade na fase PCL, o que possibilita que os compatibilizantes também se encontrem dissolvidos no PCL, e não apenas na região da interface. Os maiores tamanhos médios de partículas podem reduzir o desempenho mecânico nessas blendas.

## 5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 10 apresenta curvas DSC características do PLLA e do PDLLA, sendo o PDLLA nesse caso específico amorfizado (resfriado rapidamente de seu estado fundido).

Figura 10 – Curvas DSC de PLLA e PDLLA amorfizado.



Fonte: Adaptado de (FAMBRI; MIGLIARESI, 2010).

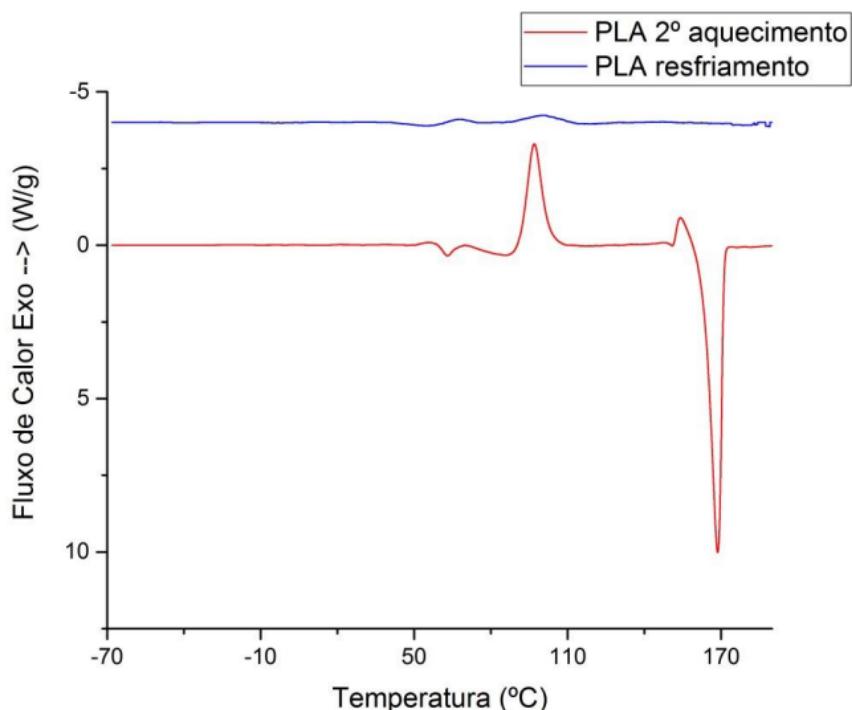
Nota-se que na curva do PDLLA há uma mudança da linha de base em torno de 65 °C, característica da  $T_g$ , a qual é acompanhada por um pico no intervalo de 65 a 90 °C, o qual pode ser atribuído à relaxação das cadeias poliméricas que se encontravam orientadas. No caso do PLLA, a transição vítreo ocorre por volta de 60 °C, seguida de um pico exotérmico de cristalização a frio entre 100 e 160 °C, e, por fim, do pico de fusão a aproximadamente 180 °C. No caso do PLA semicristalino, o pico de cristalização pode ser observado por volta de 100 °C em curvas DSC de resfriamento.

Com relação à cristalização do PLA, três conformações diferentes de cristalitos podem se desenvolver, e cujos arranjos dependem das condições de processamento. A forma  $\alpha$  é a mais comum, ocorrendo em condições convencionais de cristalização no estado fundido ou

em solução, e também durante a cristalização a frio. É formada pela interação de duas cadeias, e caracterizada por uma célula ortorrômbica que apresenta os seguintes parâmetros de rede:  $a = 1,060$  nm,  $b = 1,737$  nm e  $c = 2,880$  nm (PAN et al., 2007). Em processos onde há alta tensão de estiramento e/ou alta razão de estiramento a quente, a fase  $\beta$  é favorecida, apresentando uma célula unitária trigonal de parâmetros  $a = 1,031$  nm,  $b = 1,821$  nm e  $c = 0,900$  nm, constituída por três cadeias aleatoriamente orientadas. (FAMBRI; MIGLIARESI, 2010; SAEIDLOU et al., 2012). Mais recentemente, a fase  $\gamma$  foi descoberta, formada por cristalização epitaxial em substrato de hexametilbenzeno, e apresenta célula unitária ortorrômbica com duas cadeias arranjadas em hélices antiparalelas (CARTIER et al., 2000).

Observando a curva DSC do segundo aquecimento para o PLA Ingeo<sup>TM</sup> 3251D na Figura 11, nota-se uma mudança de inclinação da linha de base em torno de 64,5 °C, característica da transição vítreo do PLA (DIAS, 2016). Além disso, há a presença do pico exotérmico de cristalização a frio em 96,9 °C, e um pico endotérmico em 168,7 °C, referente à fusão da fase cristalina do polímero. Na curva de resfriamento, o pico exotérmico em torno de 100 °C é característico da cristalização do PLA. Tais dados conferem com aqueles apresentados na literatura, ou seja,  $T_g$  entre 50 e 70 °C,  $T_m$  entre 160 e 190 °C, além de porcentagem de cristalinidade em torno de 35% (FISCHER; STERZEL; WEGNER, 1973).

Figura 11 – Curvas DSC do PLA Ingeo<sup>TM</sup> 3251D.

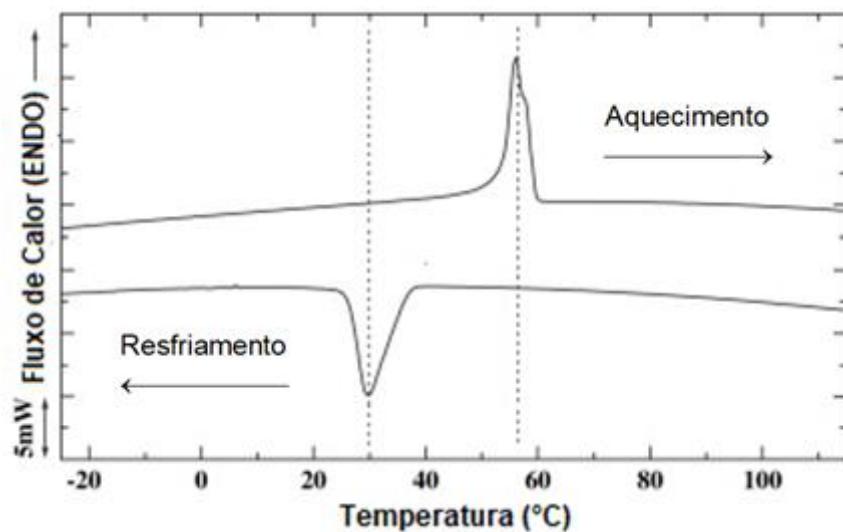


Fonte: (DIAS, 2016).

É também notada a presença de um pico exotérmico pouco antes da fusão do PLA se iniciar. Ocorrendo após a cristalização a frio, em um primeiro momento é possível atribuir esse fenômeno à transição de fase sólida da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ , mais estável, resultado da lenta cinética de cristalização do PLA, providenciando energia para que suas cadeias se reorganizem em busca de uma configuração menos energética. Porém, Zhang e colaboradores sugerem que na verdade a fase em transição seja uma fase  $\alpha$  menos compacta e mais solta, denominada  $\alpha'$ , formada pela cristalização do PLLA em baixas taxas de aquecimento, e, portanto, o segundo pico refere-se à transição de  $\alpha'$  para  $\alpha$  (ZHANG et al., 2005). Esse segundo pico de cristalização a frio precedendo o pico endotérmico de fusão cristalina recebe a denominação de pico de recristalização (OHTANI; OKUMURA; KAWAGUCHI, 2003). No cálculo da entalpia de cristalização a frio de todas as nove blendas foram consideradas as somas das áreas do pico de cristalização a frio e do pico de recristalização.

Na Figura 12 são apresentadas as curvas DSC características da poli( $\epsilon$ -caprolactona), sendo a superior referente ao aquecimento, e a inferior, ao resfriamento. A cristalização do PCL ocorre por volta de 30 °C (curva DSC inferior), e seu ponto de fusão está em torno de 60 °C (curva DSC superior). A transição vítreia, não exibida no gráfico, ocorre a -60 °C (BALSAMO et al., 2006; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

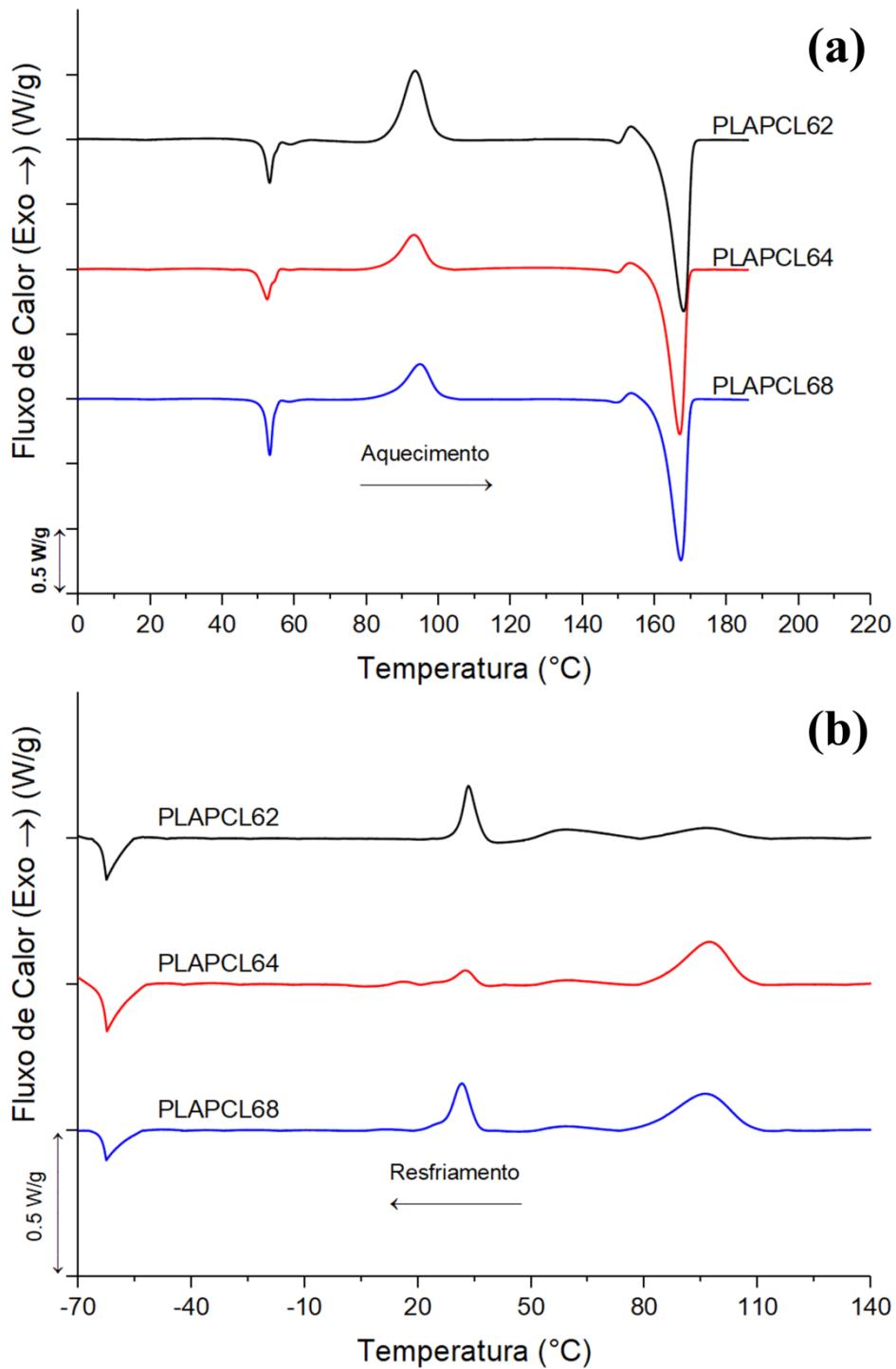
Figura 12 – Curvas DSC características do PCL, ilustrando suas transições térmicas durante o aquecimento (curva superior) e resfriamento (curva inferior).



Fonte: Adaptado de (SABINO, 2007).

A Figura 13 apresenta as curvas DSC do segundo aquecimento e do resfriamento das blendas não compatibilizadas.

Figura 13 – Curvas DSC das blendas PLA/PCL não compatibilizadas. (a) Segundo aquecimento, (b) resfriamento.



Fonte: Própria.

Analisando as curvas DSC do segundo aquecimento (Figura 13a), é possível notar que a transição vítrea do PLA e a fusão do PCL ocorrem no mesmo intervalo de temperatura, entre 53-55 °C, dificultando a quantificação da  $T_g$  do PLA. Para solucionar esse problema, as curvas de segundo aquecimento foram utilizadas para medir a entalpia de fusão do PCL,

enquanto que a  $T_g$  do PLA foi determinada nas curvas de resfriamento, onde a transição de segunda ordem encontra-se devidamente separada da fusão da fase cristalina do PCL. Tal situação se repetiu durante a análise das curvas de todas as nove blendas produzidas.

A fusão do PCL pode ser observada em torno de 52-53 °C nas blendas, com variação de menos de 1 °C entre as mesmas. Da blenda PLAPCL62 para a PLACPL64, nota-se uma redução na intensidade deste pico de fusão, e, portanto, há diminuição da porcentagem de cristalinidade. Essa observação está de acordo com a teoria unificada de reptação-nucleação, a qual explica que, durante a cristalização, cadeias maiores acabam criando mais impedimentos na fase amorfica, interferindo no processo de reptação (transporte segmental do fundido para o local de cristalização) e dificultando o crescimento das lamelas cristalinas (JENKINS; HARRISON, 2006).

Porém, a blenda PLAPCL68 exibe cristalinidade maior do que nas outras duas blendas, embora apresente massa molar maior. Uma possível explicação está relacionada à menor viscosidade do PLA quando comparada a do PCL de massa molar 80.000 g/mol, uma vez que seu MFI é cerca de quatro vezes maior que o desse PCL (Tabela 1), portanto reduzindo a viscosidade total da mistura. Essa redução pode ter influenciado o processo de cristalização do PCL, aumentando a eficiência da formação e organização de suas lamelas durante o resfriamento, contrabalanceando os efeitos do aumento da massa molar, e, dessa forma, levando a maiores valores de entalpia de fusão.

O pico exotérmico por volta de 93 °C é referente à cristalização a frio do PLA, que, conforme discutido anteriormente, é resultado de sua lenta cinética de cristalização, dificultando seu rearranjo durante o resfriamento. Observa-se que há diminuição considerável da intensidade do pico de PLAPCL62 para PLAPCL64 e PLAPCL68. Os picos de recristalização se comportam da mesma exata maneira. Já no caso dos picos endotérmicos de fusão do PLA, embora também sigam a mesma tendência, a variação de suas intensidades não ocorre na mesma proporção: enquanto nos picos de cristalização a frio a intensidade é reduzida em quase 50%, a redução nos picos de fusão é menor, cerca de 13-15%.

Considerando tanto os fenômenos da cristalização a frio quanto da fusão cristalina no PLA, sugere-se que, durante o processamento, as cadeias de menor comprimento do PCL de massa molar 20.000 g/mol não tenham se distribuído de maneira eficiente na mistura, impondo restrições ao fluxo de PLA durante sua cristalização no resfriamento, reduzindo a organização e dificultando o arranjo e a nucleação de seus cristais. Posteriormente, quando a blenda passa por seu segundo aquecimento, a fusão do PCL ocorre antes da cristalização a frio do PLA, e logo, há menos restrições para o alinhamento das camadas amorfas do PLA, o

que, somado à baixa cristalização durante o resfriamento, levam à maior cristalização a frio, portanto aumentando a entalpia de fusão cristalina. Já no caso das blendas com PCL de maiores massas molares, supõe-se que suas cadeias maiores não apresentem o mesmo tipo de restrição à cristalização do PLA, e, dessa forma, durante o segundo aquecimento há menor possibilidade de ocorrência de cristalização a frio.

Observando as curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas PLA/PCL não compatibilizadas (Figura 13b), nota-se a transição vítreo do PCL em torno de -63 °C nas três blendas, sem variações significativas. Os picos de cristalização do PCL estão por volta de 32 °C. Inclusive, na curva DSC da blenda PLAPCL64, observa-se que a cristalização na verdade se estende por um intervalo maior de temperatura, e há um segundo pico em temperaturas mais baixas.

Em casos onde há a presença de dois picos, o fenômeno pode ser caracterizado como uma cristalização secundária do PCL, resultado da formação de cristais em certas regiões no interior do cristalito, não (totalmente) cristalizadas no decorrer da transição térmica relativa ao primeiro pico de cristalização (QIN et al., 2008; YANG et al., 2005). Tal fato pode ser uma indicação da alteração da estrutura dos cristalitos conforme a cristalização alcança seu estágio final, buscando uma configuração ainda mais estável; ao mesmo tempo, é um possível indício da cristalização de componentes menos cristalizáveis, que, rejeitados pela frente de crescimento do cristal, são aprisionados no interior de esferulitos, resultando em cristalização tardia, originando o segundo pico (LEMSTRA; SCHOUTEN; CHALLA, 1974).

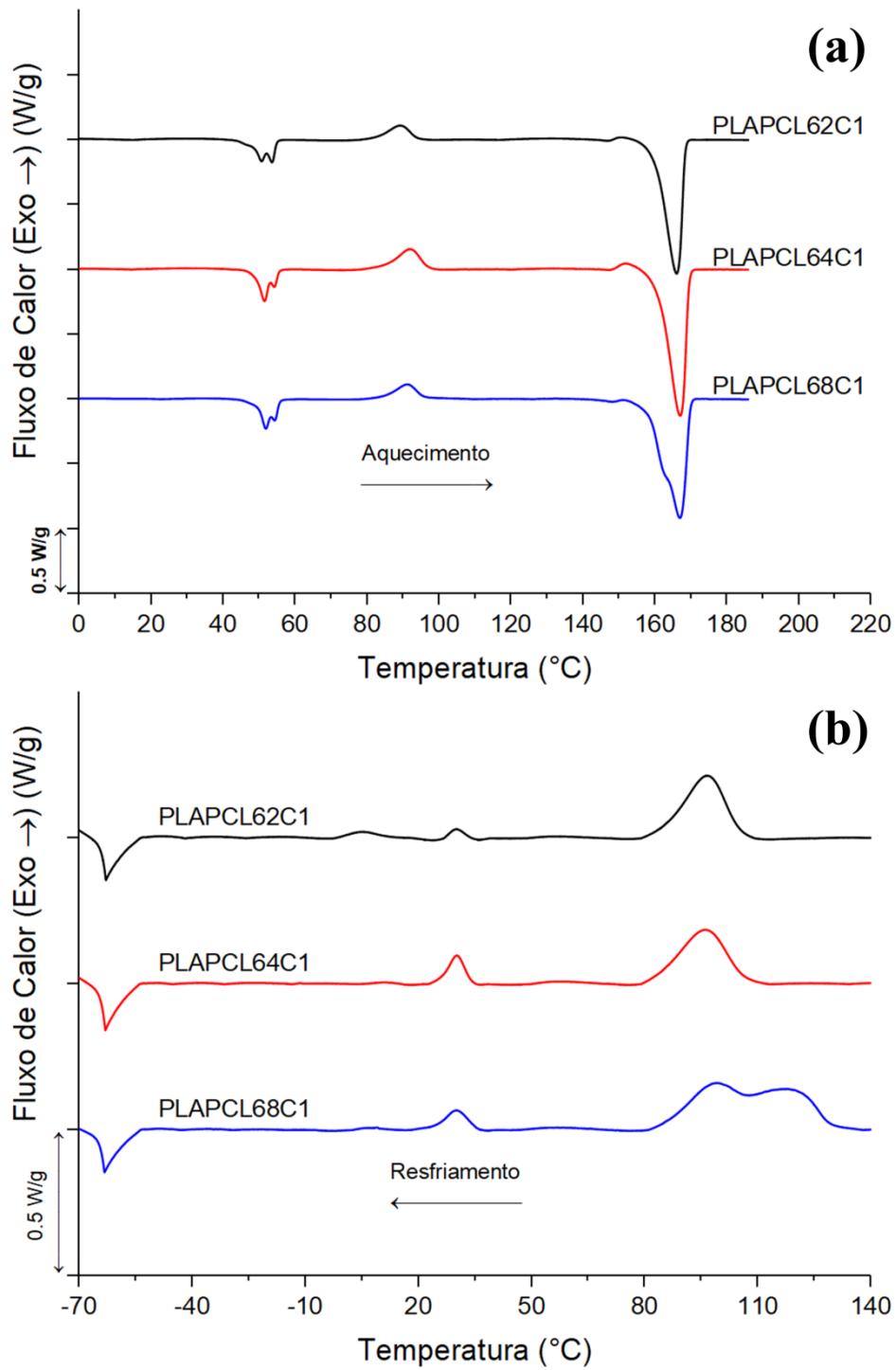
Por volta dos 55 °C ocorre a  $T_g$  do PLA. Não há influência significativa da massa molar do PCL sobre essa transição térmica. Esse fato, associado a pouca variação entre as  $T_g$  dos PCL utilizados, é uma indicação de que a massa molar do PCL não influenciou na miscibilidade das blendas. Porém, se comparadas à  $T_g$  do PLA puro, nas blendas a transição ocorre em menores temperaturas, evidenciando um possível efeito plastificante do PCL na matriz de PLA.

O pico exotérmico por volta dos 100 °C é relacionado à cristalização do PLA. Este pico se mostra mais pronunciado em blendas com PCL de maiores massas molares, em concordância com a discussão anterior acerca dos picos de cristalização a frio e fusão do PLA nas curvas de segundo aquecimento.

As curvas DSC das blendas compatibilizadas por C1 são apresentadas na Figura 14.

Nas curvas de segundo aquecimento (Figura 14a), é possível notar a presença de picos duplos durante a fusão do PCL. Uma possível explicação é que haja migração de parte do compatibilizante até a fase de PCL. Sabe-se que o copolímero utilizado na compatibilização

Figura 14 – Curvas DSC das blendas PLA/PCL compatibilizadas por C1. (a) Segundo aquecimento, (b) resfriamento.



Fonte: Própria.

possui blocos de PCL em sua estrutura, e, além disso, apresenta baixa massa molar, o que facilita sua migração da interface da blenda para o interior da fase rica em PCL, resultando na diminuição do tamanho e perfeição das lamelas cristalinas, consequentemente reduzindo a temperatura de fusão (FINOTTI et al., 2017). Dessa forma, há a presença do pico em

temperaturas mais baixas, enquanto que o pico em temperaturas maiores é característico da fusão do PCL, como visto nas blendas não compatibilizadas. Não são observadas variações significativas entre as intensidades dos picos de fusão dos PCL.

Com relação aos picos de cristalização a frio do PLA, suas intensidades se mostram menores do que nas blendas não compatibilizadas. Expandindo a discussão acerca dos picos de cristalização a frio e de fusão das blendas não compatibilizadas, sugere-se que a presença do compatibilizante promova maior mobilidade às cadeias de PCL, e assim, durante o resfriamento, o PLA encontre menos restrições para a organização de seus cristais, atingindo maior porcentagem de cristalinidade. Dessa forma, há menor ocorrência de cristalização a frio durante o segundo aquecimento, efeito este que é notado principalmente na amostra PLAPCL62C1, quando comparada à blenda PLAPCL62.

Os picos de fusão do PLA não apresentam variação significativa das temperaturas em que ocorrem. Comparados aos picos das blendas não compatibilizadas, nota-se também pouca diferença em suas intensidades, mesmo embora as intensidades dos picos de cristalização a frio tenham diminuído, à exceção de PLAPCL62C1 que agora possui comportamento semelhante aos das outras duas blendas compatibilizadas. Essas informações corroboram com as discussões anteriores, ou seja, os compatibilizantes promoveram maior cristalização do PLA, o que, por sua vez, leva à menor cristalização a frio, enquanto que a fusão acaba sofrendo poucas mudanças frente ao efeito conjunto das variações de intensidades dos picos de cristalização e de cristalização a frio.

Analizando as curvas DSC do resfriamento das blendas PLA/PCL compatibilizadas por C1 (Figura 14b), não são observadas mudanças na temperatura de transição vítreo do PCL, novamente mantidas em torno de -63 °C.

A cristalização do PCL, porém, apresenta mudanças. Nota-se que a cristalização se inicia por volta de 29 °C, temperatura ligeiramente menor que nas blendas não compatibilizadas, e se estende até temperaturas ainda mais baixas, formando um segundo pico de cristalização em torno de 13 °C. Expandindo a discussão acerca dos picos duplos de cristalização do PCL, o alargamento do intervalo de cristalização também pode ser atribuído ao fenômeno conhecido como cristalização fracionada por confinamento, nesse caso com o PLA sólido cercando as cadeias de PCL em pequenos domínios, o que leva à diminuição tanto de sua temperatura de cristalização quanto da entalpia da transição térmica (CASTILLO et al., 2010). Sugere-se que a presença do compatibilizante, promovendo maior mobilidade às cadeias de PCL, ou mesmo criando mais pontos de nucleação, consiga mitigar os efeitos da cristalização fracionada por confinamento, dessa forma diminuindo a barreira energética para

a cristalização, resultando em maior formação e crescimento de cristais (FINOTTI et al., 2017).

A presença de C1 resultou em diminuições de cerca de 3 °C nas  $T_g$  do PLA das blendas compatibilizadas, uma vez que apresenta PCL em sua estrutura. É uma possível indicação de que o compatibilizante atue como diluente do PLA (GIMENES, 2017). Ainda assim, a diminuição não é significativa para afirmar com clareza se há realmente difusão notável das cadeias do compatibilizante pela fase amorfa do PLA.

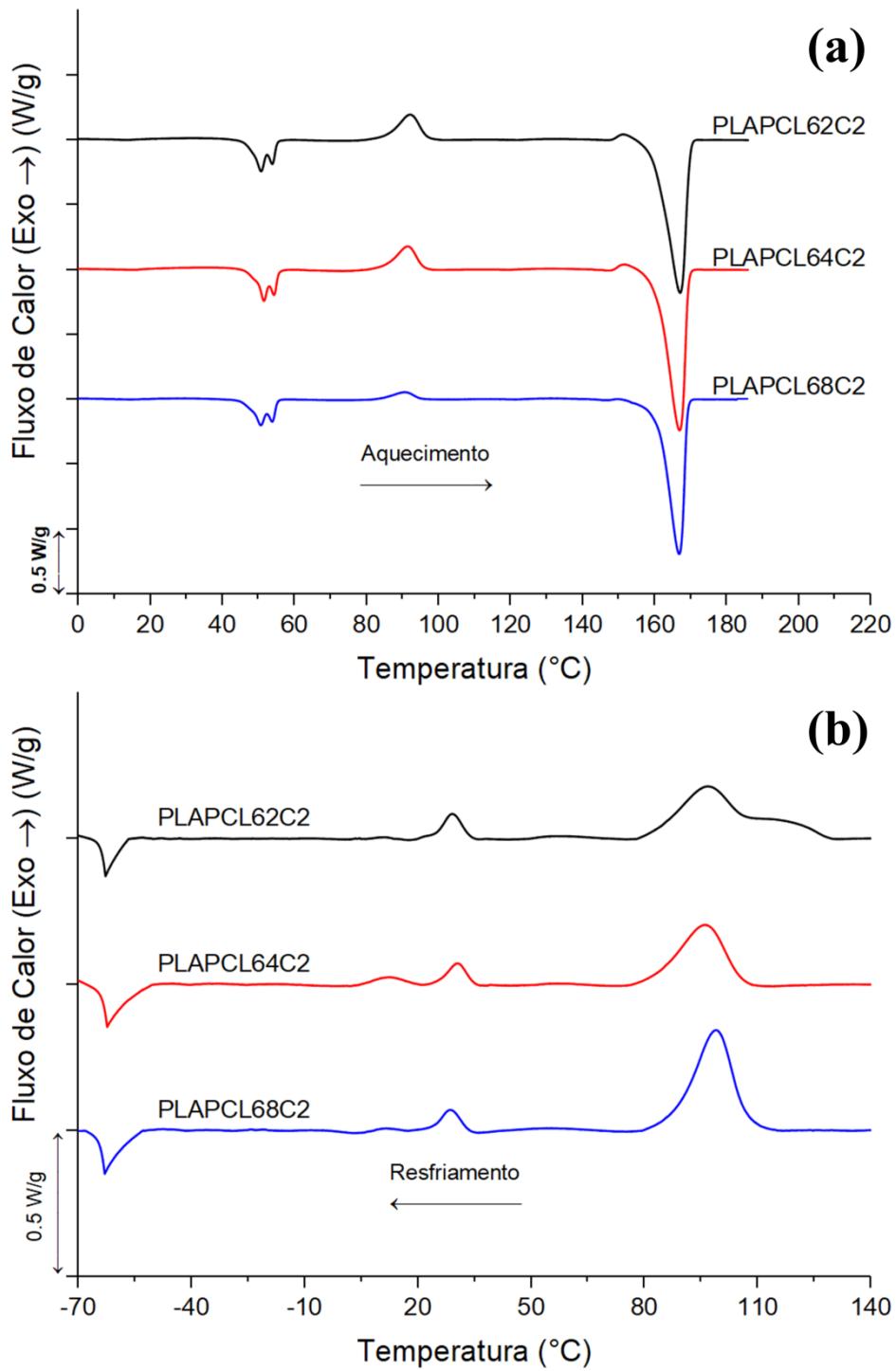
Os picos de cristalização do PLA se mostram mais pronunciados com a presença de compatibilizantes na composição da blenda, mais uma evidência acerca da influência do compatibilizante na facilitação da cristalização do PLA, como já discutido durante a análise das curvas do segundo aquecimento. A amostra PLAPCL68C1 chegou a exibir picos duplos, sendo o primeiro pico, característico em torno de 98°C, e o segundo pico em 120 °C. Esse comportamento peculiar já foi relatado para o PLA puro, porém apenas recentemente, e há certa escassez de trabalhos sobre esse assunto (JALALI; HUNEAULT; ELKOUN, 2016, 2017; ZHONG et al., 2013). Na literatura consultada, o segundo pico é atribuído à formação de fase  $\alpha$  que, como discutido anteriormente, é uma forma desordenada da fase  $\alpha$ . Sua formação é bastante sensível à história térmica, condições de processamento (taxa de cisalhamento) e à massa molar do PLA empregado. No caso da blenda PLA/PCL, é possível que o compatibilizante tenha melhorado as condições de fluxo do PLA, proporcionando maior tempo de relaxação a suas cadeias, o que, dadas certas variações na história térmica durante a extrusão ou moldagem por compressão, permitiram a visualização desta fase. De qualquer forma, mais estudos sobre esse assunto, tanto com o PLA em seu estado puro quanto em blendas PLA/PCL, se mostram necessários para proporcionar uma explicação concisa.

Na Figura 15 são apresentadas as curvas DSC referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento das blendas compatibilizadas por C2.

Por meio das curvas DSC do segundo aquecimento (Figura 15a), são observados comportamentos bastante semelhantes aos das blendas compatibilizadas por C1. Novamente há a presença de picos duplos durante a fusão do PCL, e a explicação é a mesma fornecida anteriormente, pois, embora o compatibilizante C2 seja diferente de C1, este também apresenta PCL em sua estrutura. As intensidades destes picos de fusão são as maiores entre todas as blendas produzidas, em especial na amostra PLAPCL62C2, uma possível indicação de que o compatibilizante C2 seja mais eficiente em promover maior mobilidade às cadeias do PCL, consequentemente facilitando a cristalização do PLA.

Não são observadas mudanças significativas nas temperaturas de fusão do PLA. Os

Figura 15 – Curvas DSC das blendas PLA/PCL compatibilizadas por C2. (a) Segundo aquecimento, (b) resfriamento.



Fonte: Própria.

picos apresentam intensidades similares às das blendas não compatibilizadas, e, considerando as menores intensidades dos picos de recristalização, indicam que maior cristalinidade foi atingida com a introdução de C2, inclusive maior do que nas blendas com C1. Esse efeito é novamente atribuído à melhora nas condições de fluxo do PLA durante sua cristalização,

decorrente da maior mobilidade das cadeias de PCL promovida pelo compatibilizante.

Por fim, nas curvas DSC referentes ao resfriamento das blendas PLA/PCL compatibilizadas por C2 (Figura 15b) novamente não são notadas mudanças na  $T_g$  do PCL, observada por volta de  $-63^{\circ}\text{C}$ . O PCL volta a apresentar dois picos de cristalização, e embora haja variação na temperatura dos picos, se comparadas às blendas compatibilizadas por C1, os intervalos de temperatura da cristalização são bastante similares.

O compatibilizante C2 também parece reduzir levemente a  $T_g$  do PLA, inclusive de forma mais expressiva do que C1. Voltando à discussão da atuação do compatibilizante como plastificante do PLA, nesse caso também há indícios desse comportamento, em especial na amostra PLAPCL64C2, que demonstra um decréscimo de  $5,6^{\circ}\text{C}$  na  $T_g$  do PLA, se comparado à respectiva blenda não compatibilizada, uma diferença considerável.

Também de maneira similar à C1, a presença de C2 aumenta a intensidade dos picos de cristalização, e a blenda PLAPCL62C2 apresenta picos duplos, embora o segundo pico se mostre menos pronunciado do que o observado na amostra PLAPCL68C1. Considerando que as duas blendas que exibiram esse fenômeno são não apenas baseadas em PCL de massas molares diferentes, mas também compatibilizadas por copolímeros com diferentes estruturas químicas, é difícil apontar uma razão específica para sua ocorrência. Porém, vale lembrar que a cristalização dupla do PLA é bastante sensível mesmo a pequenas mudanças de composição e condições de processamento da blenda, o que pode, em parte, explicar a observação deste fenômeno em duas situações bastante diferentes.

A Tabela 4 apresenta um resumo das propriedades térmicas calculadas por meio das curvas de segundo aquecimento e resfriamento das blendas produzidas.

Analizando as propriedades das blendas não compatibilizadas, observam-se claras diferenças entre as entalpias de cristalização a frio e fusão do PLA entre as blendas, apontadas durante a discussão das respectivas curvas (Figura 13a). A entalpia de fusão do PCL decresce da blenda PLAPCL62 para a blenda PLAPCL64, mas volta a crescer ligeiramente na blenda PLAPCL68, fenômeno atribuído à mudança na razão de viscosidade entre a fase dispersa e fase matriz promovida pelo PCL de maior massa molar. À exceção destas transições térmicas, porém, não há variações significativas no comportamento térmico destas blendas.

Observando as blendas PLA/PCL compatibilizadas por C1, percebe-se que a entalpia de fusão do PCL cresce à medida que a massa molar aumenta, indicando maior afinidade do compatibilizante pelos PCL de maiores massas molares, melhorando progressivamente suas condições de fluxo, e permitindo melhor arranjo dos cristais, embora, se comparadas às blendas não compatibilizadas, não haja mudanças significativas. No caso do PLA, a diferença

Tabela 4 – Propriedades térmicas das blendas PLA/PCL.

Amostra	Curvas de resfriamento				Curvas de segundo aquecimento					
	PCL		PLA		PCL		PLA			
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
PLAPCL62	-63,2	33,3	55,5	97,0	53,1	6,3	93,4	25,1	168,0	44,5
PLAPCL64	-63,2	13,2/32,5	55,8	97,5	52,4	5,9	93,1	13,3	166,9	38,7
PLAPCL68	-63,3	31,7	55,7	96,0	53,1	6,6	94,6	13,4	167,2	39,3
PLAPCL62C1	-63,6	14,0/29,6	52,0	96,6	50,7/53,5	5,9	89,2	4,8	166,0	33,5
PLAPCL64C1	-63,8	12,3/30,1	52,9	96,0	51,5/54,3	6,2	92,2	6,7	167,0	37,1
PLAPCL68C1	-64,0	14,0/29,7	53,0	98,3/120,0	51,8/54,4	6,5	90,9	4,2	166,9	38,8
PLAPCL62C2	-63,3	19,5/29,0	51,7	96,5/120,0	50,7/53,9	7,5	92,3	7,5	167,0	43,3
PLAPCL64C2	-63,1	13,0/30,5	50,2	96,4	51,5/54,4	6,5	91,4	7,5	166,9	41,5
PLAPCL68C2	-63,9	11,5/28,4	51,8	99,1	50,6/53,8	6,8	90,6	2,3	166,7	37,6

Fonte: Própria.

entre a entalpia de fusão e a de cristalização a frio apresentou maiores valores em blendas com PCL de maior massa molar, assim como nas blendas não compatibilizadas, porém, nesse caso, apresentando valores superiores.

Com relação às propriedades térmicas das blendas compatibilizadas por C2, os picos de fusão do PCL e do PLA ocorrem em temperaturas similares aos das blendas com C1, e há pouca diferença entre as temperaturas dos picos de cristalização a frio. PLAPCL62C2 e PLAPCL64C2 apresentam o mesmo valor de entalpia de cristalização a frio do PLA, enquanto que em PLAPCL68C2 o valor é três vezes menor. As entalpias de fusão são, em geral, proporcionais a essas, o que torna as diferenças entre as entalpias de fusão e de cristalização a frio bastante semelhantes, indicando pouca variação de cristalinidade do PLA entre as blendas. Com relação à cristalização dupla do PLA, o primeiro pico de cristalização de PLAPCL62C2 ocorre na mesma exata temperatura do primeiro pico de PLAPCL68C1, em 120 °C, uma possível indicação de que o fenômeno seja o mesmo nas duas amostras.

Com os valores das entalpias de fusão cristalina dos componentes das blendas e de cristalização a frio do PLA, além das entalpias teóricas para a fusão de PLA e PCL 100 %

cristalinos apresentados na Seção 4, é possível calcular as porcentagem de cristalização dos componentes das blendas. Esses valores se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Porcentagens de cristalinidade do PLA e do PCL nas blendas.

Amostra	%C PLA	%C PCL
PLAPCL62	23,2	45,2
PLAPCL64	30,3	42,4
PLAPCL68	30,9	47,4
PLAPCL62C1	34,3	42,4
PLAPCL64C1	36,3	44,5
PLAPCL68C1	41,3	46,7
PLAPCL62C2	42,7	53,8
PLAPCL64C2	40,6	46,7
PLAPCL68C2	42,2	48,8

Fonte: Própria.

Observando as porcentagens de cristalinidade das blendas não compatibilizadas, nota-se mais claramente a maior cristalização do PLA em blendas com PCL de maior massa molar, e a variação na cristalinidade do PCL nestas blendas, influenciadas tanto pelos tamanhos das cadeias do PCL quanto pelas razões de viscosidade entre fase dispersa e fase matriz.

Nas blendas compatibilizadas por C1, os valores de cristalinidade do PLA fornecem mais indícios de que o compatibilizante melhore suas condições de fluxo, elevando sua cristalinidade. O PCL manteve seus valores de cristalinidade pouco alterados em relação às blendas não compatibilizadas.

Já nas blendas compatibilizadas por C2, embora haja pouca variação entre os valores de cristalinidade do PLA, estes são maiores que aqueles observados nas blendas não compatibilizadas ou compatibilizadas por C1. As porcentagens de cristalinidade atingidas pelo PCL também são os maiores entre todas as blendas. Inclusive, nota-se que a amostra PLAPCL62C2 apresenta os maiores valores gerais para ambos os componentes, indicando melhor interação com o compatibilizante, se comparado às outras blendas.

De forma resumida, a mistura de PLA com PCL deslocou as transições térmicas do PLA para temperaturas menores, efeito esse que também aparenta ser facilitado pela presença dos compatibilizantes, indicando que os copolímeros utilizados possam estar agindo como

plastificantes da fase PLA, principalmente C2. As porcentagens de cristalinidade apresentaram pouca variação com a massa molar do PCL, mas, em geral, blendas com PCL de maiores massas molares apresentaram os maiores valores de cristalinidade tanto para o PLA quanto para o PCL. Observou-se que na blenda não compatibilizada com PCL de massa molar 20.000 g/mol houve cristalização bastante reduzida do PLA, consequência de uma possível distribuição ineficiente das cadeias de PCL pela fase PLA durante o processamento, interferindo na formação e organização dos cristais de PLA no resfriamento. Dessa forma, sugere-se que nesse caso, embora a massa molar do PCL tenha sido um fator de influência, as condições de processamento empregadas sejam os fatores determinantes desse efeito. Os copolímeros utilizados como compatibilizantes parecem promover maior mobilidade às cadeias do PCL, permitindo maior nucleação e crescimento de seus cristais, ao mesmo tempo em que facilitam o fluxo do PLA durante o resfriamento, proporcionando melhor arranjo de seus cristais, efeitos estes que são mais pronunciados nas blendas com o compatibilizante C2. Por fim, em duas situações distintas, PLAPCL68C1 e PLAPCL62C2, o fenômeno da cristalização dupla no PLA foi observado, sendo que o incomum pico em maiores temperaturas é atribuído à formação da fase cristalina desordenada  $\alpha$ , observada quando há tempo suficiente para relaxação das cadeias. Este pico é extremamente sensível a mudanças de composição e parâmetros de processamento, e pode ter sido influenciado pela presença dos compatibilizantes, que promoveram melhores condições de fluxo para a fase PLA, permitindo a visualização do pico.

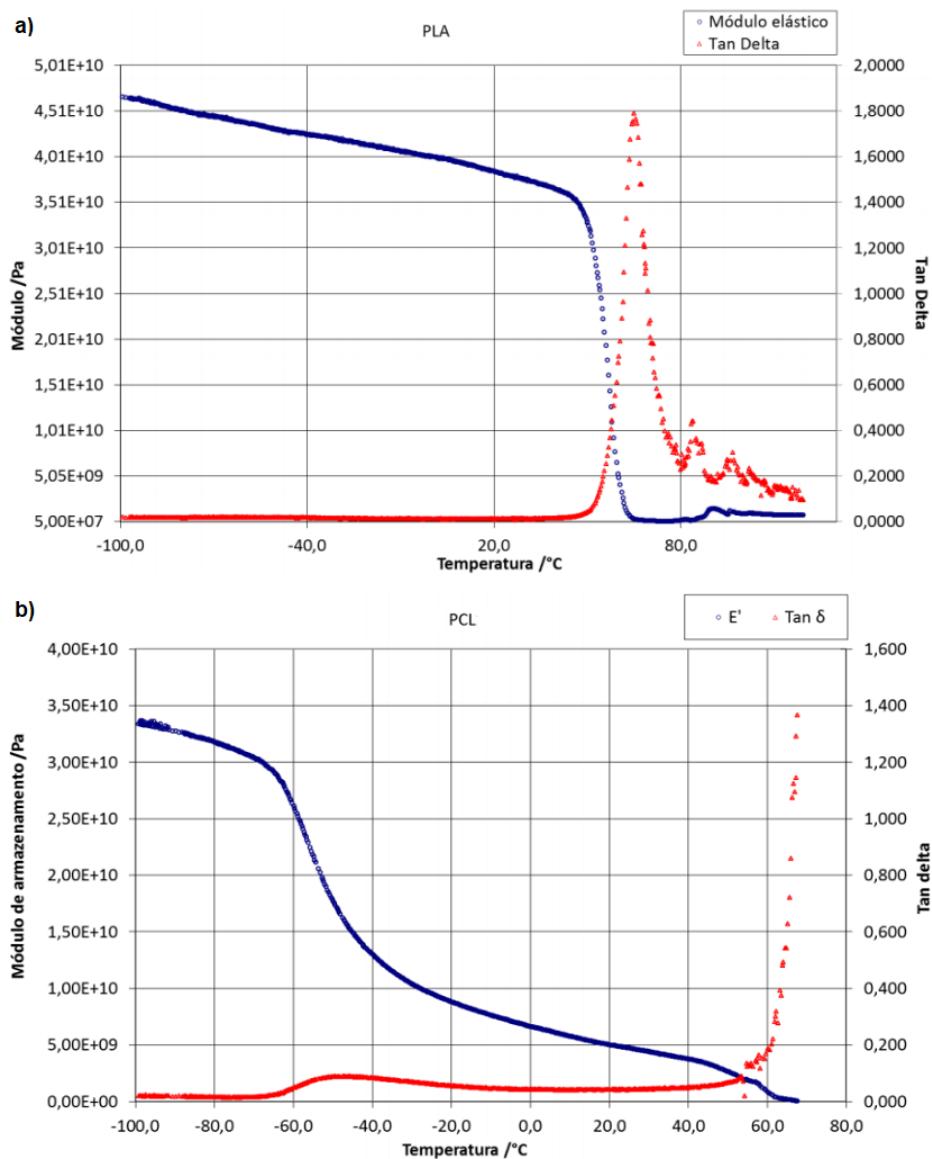
### 5.3 Análise Dinâmico-Mecânica

As curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e de amortecimento ( $\tan \delta$ ) como funções da temperatura dos polímeros puros estão apresentadas na Figura 16.

Observa-se uma queda contínua nos valores de  $E'$  do PLA até cerca de 47 °C (Figura 16a). Após essa temperatura, a queda brusca até por volta de 68 °C está relacionada com a  $T_g$  do PLA, como é possível confirmar pelo pico na curva de  $\tan \delta$ , que ocorre em 65,1 °C. Após a  $T_g$ , observam-se picos entre 80 e 97 °C na curva de  $E'$ , atribuídos à cristalização a frio do PLA. Na Figura 16b, a queda brusca nos valores de  $E'$  entre -65 e -35 °C é devida à transição vítreo do PCL, e nesse intervalo de temperatura a curva de  $\tan \delta$  apresenta um pico por volta de 51 °C. Em torno de 55-60 °C há nova queda do módulo, e o início de um pico na curva de  $\tan \delta$ , relacionados ao início da fusão do PCL.

A Figura 17 apresenta as curvas de  $E'$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura para as

Figura 16 – Curvas de DMA das amostras puras de: (a) PLA, (b) PCL.

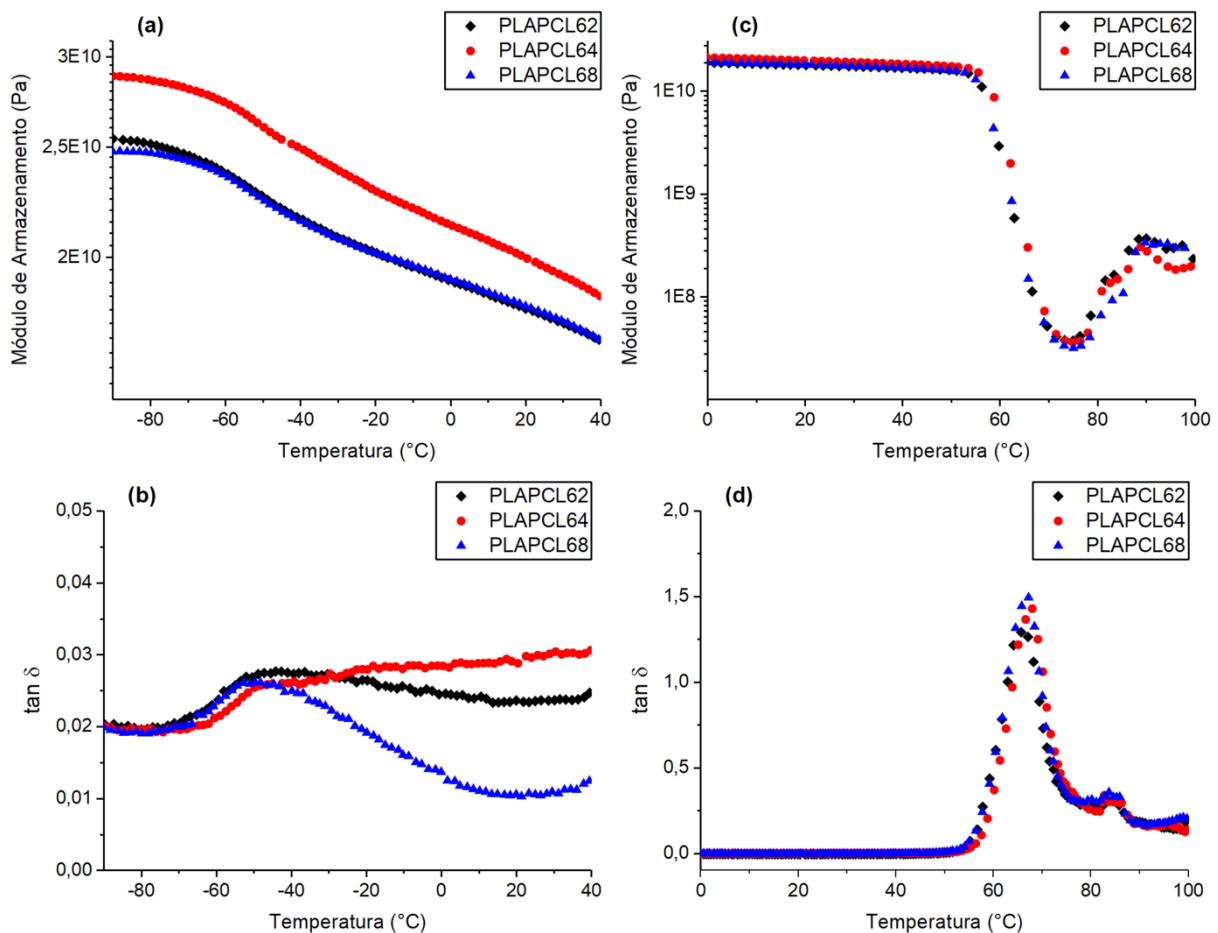


Fonte: (DIAS, 2016).

blendas não compatibilizadas. Para facilitar a visualização das transições térmicas de cada componente das blendas, as curvas foram divididas em dois intervalos, um nas redondezas da  $T_g$  do PCL e outro mais próximo da  $T_g$  do PLA, formato que se repetiu para todas as nove blendas.

As curvas de  $E'$  como função da temperatura das blendas PLA/PCL não compatibilizadas (Figura 17a) apresentam uma diminuição lenta, porém contínua, nos valores de  $E'$  até por volta de  $-61^{\circ}\text{C}$ , e então a queda se torna acentuada. Essa queda abrupta de  $E'$  está relacionada com a  $T_g$  do PCL. Após essa queda, há certa diferença entre os comportamentos observados em cada blenda. A amostra PLAPCL62 apresenta queda contínua nos valores de  $E'$ , enquanto que para a blenda PLAPCL68 essa queda é menos

Figura 17 – Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  por temperatura para blendas PLA/PCL não compatibilizadas – (a) e (b) de -90 °C a 40 °C; (c) e (d) de 0 °C a 100 °C.



Fonte: Própria.

acelerada, eventualmente superando o valor de  $E'$  da blenda PLAPCL62 em torno de -20 °C. Já a blenda PLAPCL64, que no início apresentava um valor de  $E'$  maior que nas outras duas amostras por cerca de 5,0 GPa, apresentou uma queda mais acentuada após a  $T_g$ , porém ainda mantendo os valores de módulos mais altos entre as três blendas.

Observando as curvas de  $\tan \delta$  como função da temperatura na Figura 17b, é possível notar picos em torno de -50 °C, em concordância com a queda mais acentuada no valor de  $E'$ , e, novamente, relacionado à  $T_g$  do PCL. Após essa temperatura, a blenda PLAPCL62 apresenta uma queda contínua, porém sutil, enquanto que PLAPCL68 apresenta um comportamento decrescente mais acentuado, relacionado à desaceleração na taxa da queda de seu módulo de armazenamento, ou em outras palavras, passa a apresentar um comportamento mais elástico do que PLAPCL62. Já a blenda PLAPCL64 exibe um contínuo crescimento de  $\tan \delta$  após a  $T_g$ , relacionada à queda acentuada de módulo de armazenamento.

Os comportamentos dessas curvas podem ser relacionados às morfologias das blendas correspondentes. A amostra PLAPCL64 apresentava maior ocorrência de fase dispersa fraturada, indicando maior adesão interfacial, o que resulta em valores mais altos de  $E'$ . A blenda PLAPCL62 apresentou comportamento morfológico semelhante, porém, é possível que suas partículas se encontrassem coalescidas, levando à diminuição do valor de  $E'$ . Já a blenda PLAPCL68 apresenta módulo inferior à blenda PLAPCL64, relacionado à menor presença de gotas de fase dispersa fraturadas, além de suas gotas bastante coalescidas.

A interpretação das Figuras 17c e 17d é limitada, devido à sobreposição entre a fusão do PCL e a transição vítreia do PLA, que ocorrem em torno de 60 °C. Dando continuidade às Figuras 17a e 17b, as curva de  $E'$  apresentam uma diminuição continua até por volta de 60 °C, e então a queda se torna mais acentuada, e é acompanhada pela presença dos picos nas curvas de  $\tan \delta$ , todos em torno de 67 °C. Por fim, os picos na curva de  $E'$  em torno de 90 °C são atribuídos à cristalização a frio do PLA.

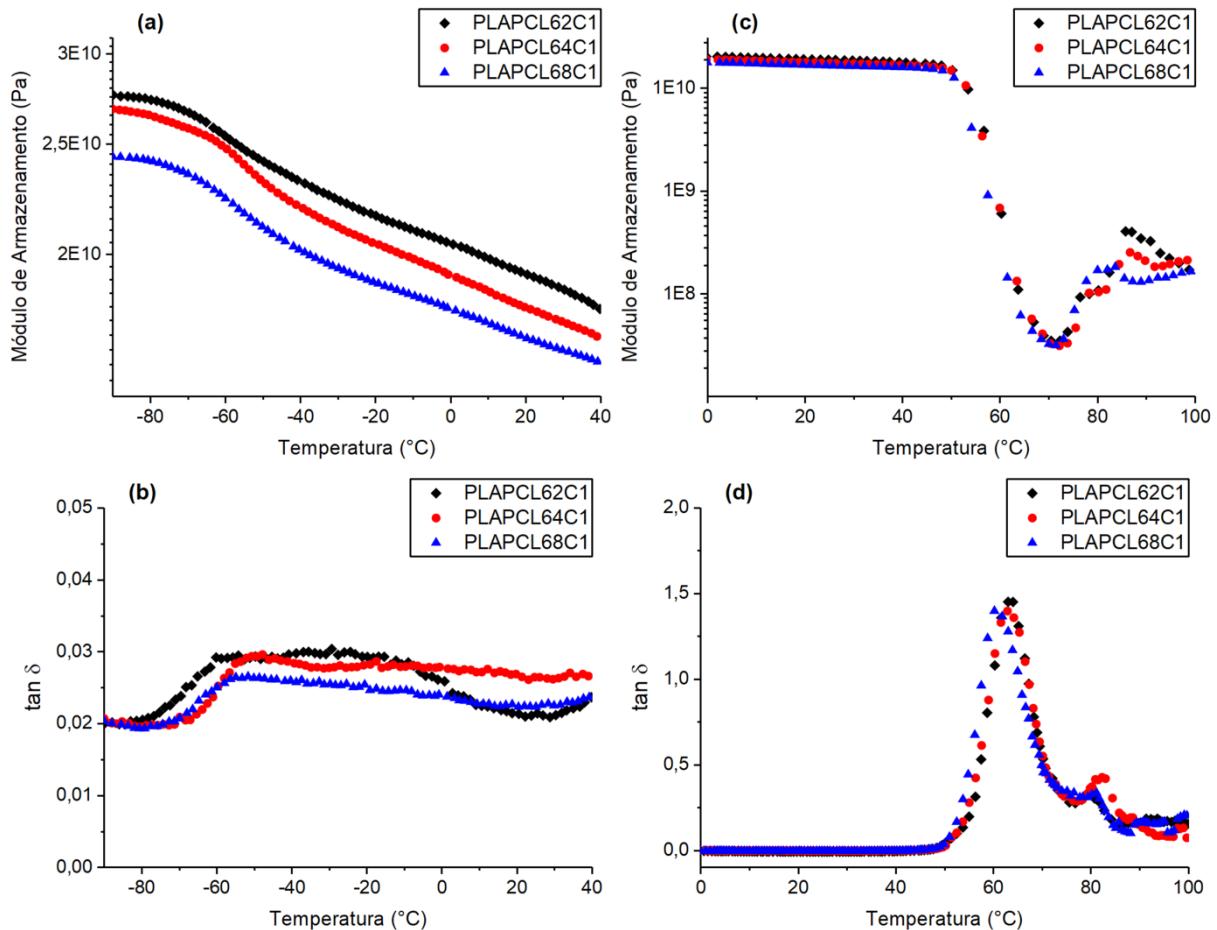
Os resultados obtidos no ensaio de DMA relativos à temperatura das transições térmicas estão de acordo com aqueles mensurados por DSC, sendo as variações entre os dados atribuídas às diferenças entre as técnicas.

A Figura 18 mostra as curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  em função da temperatura para as blendas compatibilizadas por C1.

Observando as curvas de  $E'$  como função da temperatura no intervalo mais próximo da  $T_g$  do PCL (Figura 18a), nota-se que estas apresentam comportamentos distintos daqueles das blendas não compatibilizadas. Dessa vez foi a amostra com PCL de menor massa molar, blenda PLAPCL62C1, que apresentou os maiores valores de  $E'$ . Este resultado pode ser atribuído à introdução do compatibilizante C1, o qual promoveu maior coalescência de partículas na blenda PLAPCL64C1 do que na blenda PLAPCL62C1, se comparadas às correspondentes blendas não compatibilizadas. Dessa forma, é possível que PLAPCL64C1 tenha apresentado perda do desempenho mecânico devido às maiores partículas, explicando os valores de  $E'$  inferiores aos da blenda PLAPCL62C1. Já a amostra PLAPCL68C1 não demonstra grandes mudanças no comportamento. Seus menores valores de  $E'$ , em geral, confirmam o que foi observado nas análises morfológicas, isto é, poucas partículas de fase dispersa fraturadas, e gotas ainda bastante coalescidas, mesmo após o refinamento promovido pelo compatibilizante C1.

As curvas de  $\tan \delta$  como função da temperatura (Figura 18b) revelam picos mais alargados, e com início em temperaturas menores do que nas blendas não compatibilizadas, um possível efeito do compatibilizante atuando como plastificante da fase de PCL, uma vez

Figura 18 – Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  por temperatura para blendas PLA/PCL compatibilizadas por C1 – (a) e (b) de -90 °C a 40 °C; (c) e (d) de 0 °C a 100 °C.



Fonte: Própria.

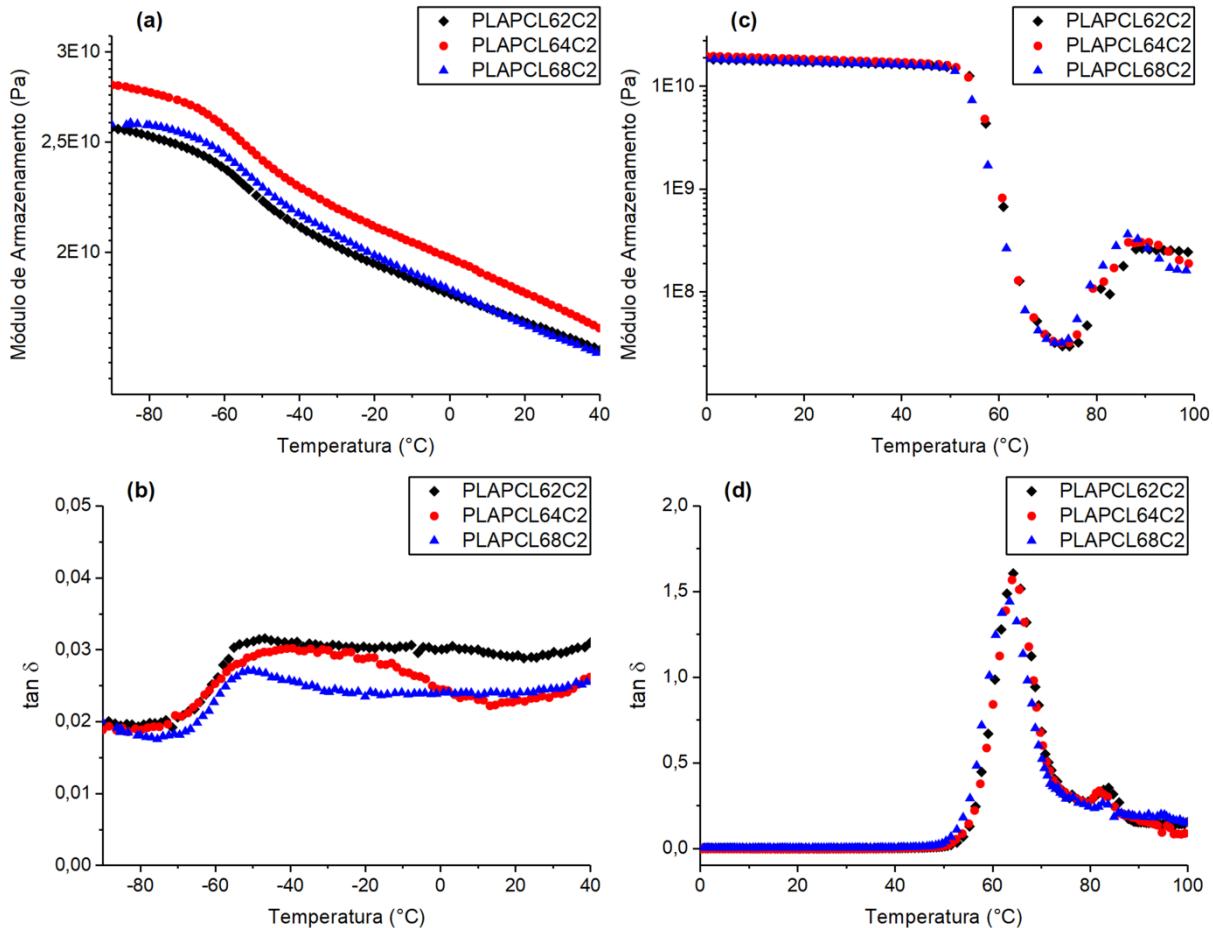
que o copolímero utilizado apresenta blocos de PCL em sua estrutura, e possui baixa massa molar, fatos que também podem explicar as intensidades dos picos, que se apresentam ligeiramente maiores. O pico de  $\tan \delta$  da blenda PLAPCL62C1 se encontra em temperatura superior à observada na blenda PLAPCL62, indicando restrição da mobilidade das cadeias, possível resultado da melhor adesão interfacial entre os componentes promovida pelo compatibilizante (FINOTTI et al., 2017).

A análise das Figuras 18c e 18d revela que o início da queda da rigidez na curva de  $E'$  e o pico da curva de  $\tan \delta$  do PLA ocorrem em temperaturas menores do que nas blendas não compatibilizadas, algo também observado para o pico de cristalização a frio.

As curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  em função da temperatura para as blendas compatibilizadas por C2 são apresentadas na Figura 19.

Analizando as curvas de  $E'$  como função da temperatura no intervalo próximo à  $T_g$  do PCL (Figura 19a), nota-se que a blenda PLAPCL64C2 expressa os maiores valores de  $E'$ ,

Figura 19 – Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  por temperatura para blendas PLA/PCL compatibilizadas por C2 – (a) e (b) de -90 °C a 40 °C; (c) e (d) de 0 °C a 100 °C.



Fonte: Própria.

assim como na blenda não compatibilizada. As outras duas blendas com C2 também apresentam comportamentos similares aos de suas correspondentes blendas não compatibilizadas, porém agora atingem valores mais altos, o que pode ser relacionado à suas morfologias com maior presença de partículas de fase dispersa fraturadas, indicando maior adesão interfacial entre o PLA e o PCL promovida pelo compatibilizante C2. Outra possibilidade é que este compatibilizante tenha melhor atuado na orientação das cadeias das blendas, resultando em maiores valores de módulo.

Nas curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura (Figura 19b) observa-se que o pico da blenda PLAPCL64C2 se encontra bastante alargado, e atingindo seu máximo em temperaturas maiores do que na blenda não compatibilizada, complementando as sugestões de que C2 promoveu maior adesão interfacial entre o PLA e o PCL. Esse comportamento está em concordância com os valores mais altos de módulo atingidos por essa blenda.

Por fim, nas curvas de  $E'$  e  $\tan \delta$  como funções da temperatura no intervalo mais

próximo à  $T_g$  do PLA (Figuras 19c e 19d), há, novamente, diminuição das temperaturas de transição vítreia e cristalização a frio do PLA assim como visto nas blendas com C1, indicando que os compatibilizantes podem ter agido como plastificantes do PLA, algo também discutido durante as análises das curvas DSC.

Os resultados dos ensaios de DMA reforçam o que já foi analisado nas micrografias de varredura e nas curvas DSC de segundo aquecimento e resfriamento. A mistura com PCL reduziu as temperaturas das transições térmicas do PLA, em especial sua  $T_g$ , o que também é observado, de forma mais sutil, com a introdução dos compatibilizantes. Em geral, a introdução de C1 nas blendas resultou na diminuição dos módulos de  $E'$ , enquanto que a adição de C2 promoveu ligeiro aumento do módulo das blendas, possivelmente por facilitar a orientação das cadeias, dada sua baixa massa molar, e por promover maior adesão interfacial entre os componentes das blendas, como visto pelas micrografias de MEV. Ambos os compatibilizantes promoveram a diminuição das temperaturas de início do pico de  $\tan \delta$  do PCL, e, nas blendas compatibilizadas que apresentaram maiores valores de módulo, o pico se mostrou mais alargado e com seu ponto de máximo em temperaturas maiores do que a  $T_g$  do PCL em blendas não compatibilizadas, indicando maior adesão interfacial promovida pela introdução dos copolímeros. As amostras PLAPCL64 e PLAPCL64C2 apresentaram os valores mais altos de módulo de armazenamento em temperaturas ambiente e corporal, sendo, entre as composições produzidas, as blendas mais indicadas para a aplicação em embalagens e na área biomédica.



## 6 CONCLUSÕES

A massa molar do PCL e a estrutura química dos compatibilizantes utilizados nesse trabalho influenciaram na morfologia e nas propriedades térmicas das blendas PLA/PCL produzidas.

Com relação à massa molar do PCL, foi observado pelas micrografias de varredura que seu aumento resultou em partículas de fase dispersa maiores, efeito atribuído às maiores cadeias de PCL nessas blendas, que aumentam a probabilidade de colisão entre partículas durante o processamento. A análise das curvas DSC indica que não há diferenças significativas entre as temperaturas e entalpias das transições térmicas com a variação de massa molar do PCL. Já as porcentagens de cristalinidade, tanto do PLA quanto do PCL, em geral se mostraram maiores nas blendas com PCL de maiores massas molares, onde a razão de viscosidade entre fase dispersa e fase matriz foi maior. As curvas de DMA também não apresentaram grandes variações com a mudança da massa do PCL utilizado, mas, em geral, blendas que apresentaram partículas menores e/ou maior ocorrência de fase dispersa fraturada atingiram os maiores de módulo de armazenamento.

A adição dos compatibilizantes levou à coalescência de partículas, uma possível indicação que estes se encontrem também dissolvidos na fase PCL e não apenas na interface da blenda, dada a afinidade dos mesmos pelo PCL. O copolímero C2 se mostrou mais efetivo em promover melhora na adesão interfacial, a julgar pelas morfologias com maior presença de partículas de fase dispersa fraturada e menos “buracos” do que em blendas não compatibilizadas, ou compatibilizadas por C1.

Os compatibilizantes auxiliaram ligeiramente na redução das temperaturas das transições térmicas das blendas, especialmente do PLA, indicando um possível efeito plastificante do copolímero nesta fase. Essa diminuição das temperaturas também evidencia que os copolímeros empregados tenham conferido maior mobilidade às cadeias da fase de PCL, e, como consequência, as condições de fluxo do PLA sejam melhoradas. Novamente, C2 apresentou melhores resultados.

Além disso, em concordância com a análise morfológica, C1 reduziu os módulos de armazenamento das blendas, enquanto que C2 os elevou. Ambos os compatibilizantes promoveram alargamento dos picos de  $\tan \delta$ , e os deslocaram para temperaturas maiores, principalmente nas blendas que apresentaram os valores de módulo de armazenamento mais elevados evidenciando maior adesão interfacial, efeito novamente melhor observado em

blendas com C2.

Portanto, os comportamentos morfológicos apresentados nas micrografias de MEV e os resultados das curvas DSC e DMA indicam que o copolímero dibloco derivado de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e policarbonato alifático (C2) é um compatibilizante mais eficiente para as blendas de PLA/PCL produzidas, se comparado com o copolímero tribloco derivado de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e politetrametileno éter glicol (C1). Dessa forma, pode-se dizer que as estruturas químicas desses copolímeros proporcionaram diferentes interações com os componentes das blendas PLA/PCL, resultando em diferentes efeitos nas propriedades morfológicas e térmicas das blendas produzidas.

Por fim, tendo em vista os resultados apresentados, as blendas PLA/PCL com PCL de massa molar 40.000 g/mol em sua forma não compatibilizada (PLAPCL64) e quando compatibilizada pelo copolímero C2 (PLAPCL62C2) exibem morfologias com maior adesão interfacial entre seus componentes, além dos maiores valores de módulo de armazenamento à temperatura ambiente e a 37 °C, sendo, entre as blendas produzidas, as mais indicadas para a utilização em embalagens e aplicações na área biomédica.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos apresentados neste trabalho forneceram um maior conhecimento acerca da influência da massa molar da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e os efeitos de dois compatibilizantes, de diferentes estruturas químicas, na morfologia e nas propriedades térmicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli( $\epsilon$ -caprolactona). Porém, ainda se fazem necessárias maiores análises acerca das propriedades dessas blendas. Para complementar este estudo, sugere-se:

- a) avaliar a influência da massa molar do PCL sobre as propriedades mecânicas das blendas PLA/PCL, bem como sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, e biorreabsorção a fim de avaliar seu potencial em embalagens e aplicações biomédicas;
- b) verificar a influência da massa molar do PCL nas propriedades de blendas PLA/PCL em diferentes composições;
- c) realizar as mesmas análises sugeridas em a) e b) também em blendas compatibilizadas com os dois copolímeros utilizados nesse trabalho, além de avaliar qual o teor ótimo de cada compatibilizante nessas blendas;
- d) determinar as condições de processamento que produzem blendas com melhor comportamento morfológico, térmico e mecânico
- e) investigar de forma mais aprofundada o fenômeno da cristalização dupla do PLA em blendas PLA/PCL.



## REFERÊNCIAS

- AVÉROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: BELGACEM, M.; GANDINI, A. (Eds.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1st. ed. Oxford: Elsevier, 2008. p. 433–450.
- BALSAMO, V. et al. Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends. **Polymer**, v. 47, n. 16, p. 5810–5820, 26 jul. 2006.
- CARTIER, L. et al. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. **Polymer**, v. 41, n. 25, p. 8909–8919, 2000.
- CASTILLO, R. V. et al. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable double crystalline PLLA- b -PCL diblock copolymers. **Macromolecules**, v. 43, n. 9, p. 4149–4160, 2010.
- CHAVALITPANYA, K.; PHATTANARUDEE, S. Poly(lactic acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer. **Energy Procedia**, v. 34, p. 542–548, 1 jan. 2013.
- CHENG, Y. et al. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 4, n. 3, p. 259–264, 2009.
- DECOL, M. et al. Influência De Agente Compatibilizante Nas Propriedades Térmicas E Na Morfologia De Blendas Pla/Pcl. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014.
- DIAS, P. D. P. **Blendas Biodegradáveis De Poli(Ácido Láctico) E Poli(ε-Caprolactona) Tenacificadas Por Compatibilização Não-Reativa – Influência Do Teor De Compatibilizante**. [s.l.] Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.
- FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallization and Thermal Properties. In: AURAS, R. et al. (Eds.). **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 113–124.
- FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 15 dez. 2016.
- FINOTTI, P. F. M. **Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não compatibilizadas**. [s.l.] Tese (Mestrado) - Escola de

Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

FINOTTI, P. F. M. et al. Immiscible poly(lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 68, p. 155–162, 1 abr. 2017.

FISCHER, E. W.; STERZEL, H. J.; WEGNER, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. **Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere**, v. 251, n. 11, p. 980–990, 1973.

FORTELNÝ, I. Theoretical Aspects of Phase Morphology Development. In: HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. (Eds.). **Micro- and Nanostructured Polymer Blends: Phase Morphology and Interfaces**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 43–90.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2001.

GIMENES, D. C. **Avaliação do comportamento térmico, morfológico e mecânico de blendas biodegradáveis PLA/PCL compatibilizadas por copolímero em bloco de baixa massa molar**. [s.l.] Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3rd. ed. Boston: Springer US, 2003.

GUARINO, V. et al. Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2017. p. 1–36.

HU, Y. et al. **Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid)**MaterialsMultidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 26 fev. 2016.

ISAYEV, A. I. **Encyclopedia of Polymer Blends Volume 1: Fundamentals**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010.

JALALI, A.; HUNEAULT, M. A.; ELKOUN, S. Effect of thermal history on nucleation and crystallization of poly(lactic acid). **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 16, p. 7768–7779, 2016.

JALALI, A.; HUNEAULT, M. A.; ELKOUN, S. Effect of molecular weight on the nucleation efficiency of poly(lactic acid) crystalline phases. **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 11,

2017.

JENKINS, M. J.; HARRISON, K. L. The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, n. 6, p. 474–478, 2006.

JYOTISHKUMAR, P.; THOMAS, S.; GROHENS, Y. Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. In: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Eds.). **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 1–6.

KONING, C. et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 4, p. 707–757, 1998.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484, 2009.

LAWSON, D. F.; HERGENROTHER, W. L.; MATLOCK, M. G. Preparation and characterization of heterophase blends of polycaprolactam and hydrogenated polydienes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, n. 1112, p. 2331–2352, 5 jun. 1990.

LEMSTRA, P. J.; SCHOUTEN, A. J.; CHALLA, G. Secondary Crystallization of Isotactic Polystyrene. v. 12, p. 1565–1574, 1974.

LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N. et al. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 9, p. 1299–1308, 2006.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 2<sup>a</sup> Edição. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. H. **Polymer Blends and Composites**. Boston, MA: Springer US, 1976.

MEAURIO, E. et al. Miscible Blends Based on Biodegradable Polymers. In: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Eds.). **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 7–92.

MÜLLER, A. J.; MICHELL, R. M. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. In: GUO, Q. (Ed.). **Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2016. p. 72–99.

NATUREWORKS® LLC. **Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet**. Disponível em: <<https://goo.gl/24JGQ9>> (URL encurtada do link do fabricante, arquivo em PDF). Acesso em: 16 mar. 2018.

NAVARRO-BAENA, I. et al. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 97–108, 1 out. 2016.

NOROOZI, N.; SCHAFER, L. L.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Thermorheological properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/polylactide blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 11, p. 2348–2359, 2012.

OHTANI, Y.; OKUMURA, K.; KAWAGUCHI, A. Crystallization behavior of amorphous poly(L-Lactide). **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 42, n. 0, p. 875–888, 2003.

OSTAFINSKA, A. et al. Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology. **RSC Advances**, v. 5, n. 120, p. 98971–98982, 2015.

OSTAFINSKA, A. et al. Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 69, p. 229–241, 1 maio 2017.

PAN, P. et al. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): Molecular weight dependence. **Macromolecules**, v. 40, n. 19, p. 6898–6905, 2007.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC / NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174–181, 2006.

PEREGO, G.; CELLA, G. D. Mechanical Properties. In: **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 141–153.

PERSTORP HOLDING AB. **Capa™ for bioplastics: Turning biopolymers into the plastic of natural choice**. Disponível em: <<https://goo.gl/zSvBmb>> (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em PDF). Acesso em: 16 mar. 2018a.

PERSTORP HOLDING AB. **Capa™ for bioplastics: Enhancing biodegradability & biopolymer performance**. Disponível em: <<https://goo.gl/k28om5>> (URL encurtada do link para o site do fabricante, arquivo em formato .pdf). Acesso em: 16 mar. 2018b.

PERSTORP HOLDING AB. **Capa™ 7201A**. Disponível em: <<https://goo.gl/rfQXRZ> (URL encurtada do link do fabricante, arquivo em PDF)>. Acesso em: 16 mar. 2018c.

PERSTORP HOLDING AB. **Capa™ 7203**. Disponível em: <<https://goo.gl/cm3XRZ> (URL encurtada do link do fabricante, arquivo em PDF)>. Acesso em: 16 mar. 2018d.

QIN, Z. et al. Synthesis and properties of polymer brushes composed of poly(diphenylacetylene) main chain and poly(ethylene glycol) side chains. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3732–3740, 2008.

RAO, R. U. et al. Study of Rheological and Mechanical Properties of Biodegradable Polylactide and Polycaprolactone Blends. **Int. J. Engin. Sci. Techn.**, v. 3, n. 8, p. 6259–6265, 2011.

REZGUI, F. et al. Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (PLA and PCL). **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 7370–7385, 23 ago. 2005.

ROBESON, L. M. **Polymer Blends**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007.

SABINO, M. A. Oxidation of polycaprolactone to induce compatibility with other degradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 6, p. 986–996, 1 jun. 2007.

SAEIDLOU, S. et al. Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1657–1677, 2012.

SILVA, E. C. DE S. V. **Síntese, Caracterização E Estudo Das Propriedades Biocompatíveis Do Poli (E-Caprolactona) Com Topologia Estrela**. [s.l.] Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, 2009.

SIMÕES, C. L.; VIANA, J. C.; CUNHA, A. M. Mechanical properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 1, p. 345–352, 2009.

STARÝ, Z. Thermodynamics and Morphology and Compatibilization of Polymer Blends. In: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Eds.). **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 93–132.

SUBRAMANIAN, M. N. **Polymer Blends and Composites**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2017.

TODO, M. et al. Fracture micromechanisms of bioabsorbable PLLA/PCL polymer blends. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 74, n. 12, p. 1872–1883, 2007.

WACHIRAHUTTAPONG, S.; THONGPIN, C.; SOMBATSOMPOP, N. **Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends**. Energy Procedia. Anais...Elsevier, 1 jun. 2016

WIM, G. et al. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In: **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 1–18.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 10, p. 1217–1256, 2010.

WU, D. et al. Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blend. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 7, p. 2171–2183, 1 jul. 2008.

WU, D. et al. Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 6, p. 613–626, 2011.

XIAO, L. et al. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In: GHISTA, D. N. (Ed.). **Biomedical Science, Engineering and Technology**. [s.l.] InTech, 2012. p. 247–282.

YANG, H. et al. Observation of the concentric diffractive banding on the spherulites of poly(ethylene oxide) by a dynamic method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 6, p. 2454–2458, 2005.

ZENG, J.-B.; LI, K.-A.; DU, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32546–32565, 2015.

ZHANG, J. et al. Crystal modifications and thermal behavior of poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. **Macromolecules**, v. 38, n. 19, p. 8012–8021, 2005.

ZHONG, Y. et al. Rheologically determined critical shear rates for shear-induced nucleation rate enhancements of poly(lactic acid). **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 6, p. 663–672, 2013.