



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO BENEDITO GONÇALVES PEREIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE
BLENDAS DE PLA COM ELASTÔMERO NÚCLEO-CASCA

CAMPINAS

2017

FERNANDO BENEDITO GONÇALVES PEREIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE
BLENDAS DE PLA COM ELASTÔMERO NÚCLEO-CASCA

Dissertação de mestrado apresentado à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. ANA RITA MORALES

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO FERNANDO BENEDITO GONÇALVES
PEREIRA, E ORIENTADO PELA PROFA. DRA.
ANA RITA MORALES.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 156719/2015-0

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P414e Pereira, Fernando Benedito Gonçalves, 1988-
Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de blendas de PLA com elastômero núcleo-casca / Fernando Benedito Gonçalves Pereira. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Ana Rita Morales.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Elastômeros. 2. Poli (ácido láctico). 3. Polímeros - Biodegradação. 4. Blendas. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the thermal and mechanical properties of PLA blends with core-shell elastomer

Palavras-chave em inglês:

Elastomers

Poly (lactic acid)

Polymer - Biodegradation

Polymer blends

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

João Sinézio de Carvalho Campos

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Data de defesa: 30-10-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Fernando Benedito Gonçalves Pereira e aprovada em 30 de outubro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profª. Dra. Ana Rita Morales

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Profª. Dra. Elisabete Maria Saraiva Sanchez

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

À Professora Ana Rita, pela oportunidade, ensinamentos e dedicação na condução da pesquisa.

Aos meus pais.

Ao Leonardo Zborowski por ceder as amostras de elastômero.

À Professora Lucia Mei que permitiu o uso do homogeneizador Drais e da prensa hidráulica.

À Professora Elisabete Sanchez da FEM-UNICAMP que permitiu o uso da máquina universal de ensaios e do equipamento de resistência ao impacto Izod.

À equipe do LRAC-FEQ.

Ao Disney do LACAM-FEQ.

Aos amigos do grupo de pesquisa: Patrícia, Mayara e Lucas pela grande ajuda e apoio na realização deste trabalho.

Ao CNPq.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi promover a modificação das propriedades do PLA com a incorporação de elastômero com morfologia do tipo núcleo-casca, no qual a camada externa é composta por metacrilato de metila-co-ácido itacônico (MMA-co-ITA); e núcleo, composto por poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila-co-ácido itacônico) (BA-co-MMA-co-ITA). Também foi utilizado o extensor de cadeia Joncryl ADR – 4368, em diferentes concentrações, buscando melhorar a compatibilidade entre os polímeros. As amostras foram processadas em um homogeneizador Drais e moldadas por prensagem. Foram realizadas análises de Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), ensaio de resistência a tração, ensaio de resistência ao impacto Izod, análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados de FTIR sugeriram a interação entre os grupos carboxílicos do elastômero com os grupos carboxílicos do PLA. Na análise de DSC observou-se que o grau de cristalinidade do PLA foi reduzido tanto pelo efeito da presença do elastômero como do extensor de cadeia. As amostras não apresentaram deslocamento da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros indicando a não miscibilidade entre os componentes. As análises de TGA mostraram que não houve alteração nas temperaturas de decomposição dos polímeros nas blendas. Ensaio de resistência à tração mostraram o aumento no alongamento na ruptura, diminuição do módulo de elasticidade e a diminuição da tensão de ruptura das blendas com o aumento da proporção das partículas núcleo-casca. A resistência ao impacto Izod foi significativamente aumentada devido à presença das partículas núcleo-casca no PLA. A partir da análise DMA, verificou-se que a rigidez das blendas diminuiu com o aumento do conteúdo de elastômero núcleo-casca. A análise DMA também indicou melhor compatibilidade entre os polímeros com a adição do extensor de cadeia. A análise visual dos corpos de prova e as imagens de SEM mostraram que o microfissuramento e a cavitação das partículas núcleo-casca, observados nos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto Izod, foram o importante processo de dissipação de energia mecânica.

Palavras-chaves: elastômero núcleo casca, extensor de cadeia, Poli (ácido lático), polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

The aimed of this work was to promote the modification in PLA properties by the incorporation of a core-shell elastomer. The shell of the elastomer was composed of methyl methacrylate-co-itaconic acid (MMA-co-IA) and the core was composed of poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate-co-itaconic acid). Joncryl ADR – 4368 chain extender was also used in different concentrations, aiming to improve polymers compatibility. The samples in different compositions were processed in Drais homogenizer and molded by pressing. The samples were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermo gravimetric analysis (TGA), tensile strength test, impact strength test, dynamic mechanical analysis (DMA) and scanning electron microscopy (SEM). The FTIR results suggested the interaction between the carboxyl groups of the elastomer with the functional groups of the PLA. DSC analysis showed that the degree of PLA crystallinity was reduced by the effect of the presence of the elastomer and the chain extender. The samples did not present a displacement of the glass transition temperature (T_g) of the polymers indicating non-miscibility between the components. TGA showed that there was no change in the decomposition temperatures of the polymer in the blends. Tensile strength test results showed increased elongation at break, decreased modulus of elasticity, and decreased tensile strength of the blends with increasing core-shell particle ratio. The Izod Impact strength is significantly increased due to the presence of core-shell particles in the PLA. From DMA, the rigidity of blends was decreased with the increase of core-shell elastomer content. DMA also indicated increased the compatibility between polymers with the use of the chain extender. SEM analysis showed that the crazing and particle cavitation observed in Izod test specimens were the most important mechanical energy dissipation process.

Keywords: elastomer core-shell, chain extender, poly (lactic acid), biodegradable polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estereoisômeros de lactídeos (KRICHELDORF et al., 2001).....	17
Figura 2. Estrutura do PLA (AURAS et al., 2010)	17
Figura 3. (a) Reação de grupo epóxido com hidroxila, formando éter e (b) Reação de grupo epóxi com carboxila, formando éster (BRITO et al., 2012).....	19
Figura 4. Mecanismos de reação entre o PLA e o MA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido (RIGOLIN, 2014).....	19
Figura 5. Volume específico em função da temperatura em materiais poliméricos (COWIE et al., 1992).....	21
Figura 6. Representação ilustrativa da plastificação de um polímero (adaptado de WYPYCH, 2004).	22
Figura 7. Estrutura química de um extensor de cadeia estireno-acrílico (AL-ITRY et al., 2012).....	24
Figura 8. Mecanismo de reação entre PLA e Joncryl (Adaptado de AL-ITRY et al., 2012)....	25
Figura 9. Tangente de perda de sistemas monofásicos e polifásicos com composição variável (Adaptado de NETO, 2014).....	30
Figura 10. Estrutura e composição do elastômero núcleo-casca (Fonte: Próprio autor).....	33
Figura 11. Estrutura química do elastômero núcleo-casca (Adaptado de ZBOROWSKI et al., 2015).....	33
Figura 12. Corpos de prova usados nos ensaios de tração	37
Figura 13. Corpos de prova usados nos testes de impacto Izod	38
Figura 14. Espectro FTIR das amostras de PLA puro e elastômero puro	39
Figura 15. Dímero de ácido carboxílico (Adaptado de LEE et al., 1988).....	41
Figura 16. FTIR das amostras de PLA puro, PLA/20E/0,75J, PLA/20E e elastômero.....	42
Figura 17. Espectro FTIR do Joncryl ADR-4368	43
Figura 18. Espectro FTIR das amostras PLA puro, PLA/10E/1J, PLA/20E/0,75J e PLA/30E/1J	44

Figura 19. Curvas de DSC do primeiro aquecimento das amostras	45
Figura 20. Transições térmicas do resfriamento.....	48
Figura 21. Transições térmicas do segundo aquecimento	49
Figura 22. Curvas de TGA das amostras de PLA puro, Elastômero puro, PLA/20E e PLA/20E/0,75J	51
Figura 23. Curvas de DTG das amostras de PLA puro, Elastômero puro, PLA/20E e PLA/20E/0,75J	52
Figura 24. Curvas tensão-deformação das amostras de PLA puro e blendas.....	54
Figura 25. Módulo de elasticidade das amostras de PLA puro e das blendas.....	55
Figura 26. Tensão de ruptura das amostras de PLA puro e das blendas	57
Figura 27. Alongamento na ruptura das amostras de PLA puro e das blendas	58
Figura 28. Tenacidade das amostras de PLA puro e das blendas.....	59
Figura 29. Corpos de prova da blenda PLA/30E/1J após ensaio de tração	60
Figura 30. Gráfico de médias marginais referente à tenacidade das blendas	61
Figura 31. Resistência ao impacto Izod das amostras de PLA e das blendas	63
Figura 32. Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura	65
Figura 33. Dependência do módulo de perda (E'') com a temperatura	65
Figura 34. Dependência da tangente de perda ($Tan\delta$) com a temperatura.	65
Figura 35. Micrografias de criofratura das amostras (a) PLA puro, (b) PLA/0,75J, (c) PLA/10E/1J e (d) PLA/10E/0,5J.	68
Figura 36. Micrografias de criofratura das amostras (a) PLA/20E, (b) PLA/20E/0,75J, (c) PLA/30E/1J, (d) PLA/30E/0,5J	69
Figura 37. Micrografias de fratura de impacto das amostras (a) PLA puro, (b) PLA/10E/0,5J e (c) PLA/10E/1J	71
Figura 38. Micrografias de fratura de impacto das amostras (a) PLA/20E, (b) PLA/20E/0,75J e (c) PLA/30E/0,5J	72
Figura 39. Possível mecanismo de tenacificação por partículas núcleo-casca (Fonte: Próprio autor).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração em porcentagem de PLA, elastômero e extensor de cadeia nas amostras.....	34
Tabela 2. Bandas de absorção em FTIR do PLA e elastômero	40
Tabela 3. Transições térmicas do primeiro aquecimento	46
Tabela 4. Transições térmicas do resfriamento	49
Tabela 5. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade	50
Tabela 6. TGA das amostras 100PLA, PLA/20E, PLA/20E/0,75J e elastômero.....	52
Tabela 7. Valores obtidos dos ensaios de tração	54
Tabela 8. Resistência ao impacto Izod das amostras de PLA e blendas.....	62
Tabela 9. Valores de Tg dos polímeros obtidos nas análises DMA e DSC	67

NOMENCLATURA

PLA - poli(ácido láctico)

PLLA- poli(L-ácido láctico)

PS – poliestireno

PET - poli(tereftalato de etileno)

PBAT - poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

GMA - metacrilato de glicidila

DMA - análise dinâmico-mecânica

DSC - calorimetria diferencial de varredura

TGA - análise termogravimétrica

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR - espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier

ASTM - American Society for Testing and Material

Tg - temperatura de transição vítrea

Tm - temperatura de fusão

Tc – temperatura de cristalização

T^om - ponto de fusão no equilíbrio

ΔH - variação de entalpia

ΔH_c - entalpia de cristalização

ΔH_m - entalpia de fusão

ΔH_m^o - entalpia de fusão para polímero 100% cristalino

Xc - grau de cristalinidade

E' - Módulo de armazenamento

E'' - Módulo de perda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivo	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PLA	16
2.2 Modificação do PLA	18
2.2.1 Extensores de cadeia	23
2.3 Elastômeros núcleo-casca	25
2.4 Blendas poliméricas	26
2.5 Técnicas de caracterização de blendas poliméricas	28
2.5.1 Análise dinâmico-mecânica de sistemas poliméricos	28
2.5.1.1 Relaxações poliméricas	29
2.5.1.2 Avaliação da miscibilidade de blendas poliméricas	30
2.5.2 Ensaio mecânicos em polímeros	30
2.5.3 Estudo morfológico de blendas poliméricas	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Materiais	32
3.2 Preparo das amostras	34
3.2.1 Processamento em homogeneizador Drais	34
3.2.2 Prensagem das amostras	35
3.3 Caracterização das amostras	35
3.3.1 Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)	35
3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)	35
3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	35
3.3.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	36
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	36
3.3.6 Ensaio de resistência à tração	37
3.3.7 Teste de impacto Izod	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	45
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	51
4.4 Ensaio de resistência à tração	54
4.5 Teste de impacto Izod	62

4.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	64
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	68
5 CONCLUSÕES	74
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7 REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A.....	84
APÊNDICE B.....	86
APÊNDICE C.....	94
APÊNDICE D.....	98

1 INTRODUÇÃO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero que apresenta a vantagem de ser biodegradável em ambiente de compostagem, o que, permite, desde que bem administrada, a redução de resíduos (KUMAR et al., 2010). Outra vantagem está relacionada à produção do PLA, que é feita por microorganismos pela fermentação de açúcares de fontes de carboidratos como, milho e cana de açúcar. A obtenção deste material a partir de fontes naturais e renováveis é importante pela remoção do CO₂ da atmosfera durante o crescimento das plantas causando, neste aspecto, um impacto positivo no meio ambiente. Embora o PLA apresente boas propriedades mecânicas, sua fragilidade e alta temperatura de transição vítrea (T_g), em torno de 60 °C são as características que mais limitam seu uso (KUMAR et al., 2010). O PLA tem sido utilizado com vários polímeros, na produção de blendas, como alternativa para obtenção de novos materiais com diferentes propriedades.

A modificação do PLA com um elastômero pode ser uma alternativa promissora para o aumento de sua tenacidade e resistência ao impacto com destaque para os elastômeros com estrutura núcleo-casca. As partículas elastoméricas com morfologia núcleo-casca possuem estrutura que consistem em um núcleo de um material e um revestimento de outro material. A composição do núcleo e da casca pode variar para fornecer uma ampla gama de propriedades. Os látex sintéticos são exemplos comuns de partículas multifásicas para as quais a morfologia é a principal contribuinte no desempenho característico do material (MITTAL et al., 2011).

As vantagens de se obter uma blenda é promover melhorias nas propriedades de um polímero puro ou promover a combinação das propriedades de diferentes polímeros. A imiscibilidade de blendas poliméricas é um fator esperado, no entanto para melhorar a compatibilidade entre os polímeros, alguns aditivos têm sido estudados. Os extensores de cadeia são aditivos químicos multifuncionais que tem o objetivo de melhorar propriedades físicas e aumentar a massa molar, através de seus terminais de cadeias funcionalizados (VILLALOBOS et al., 2006). O PLA apresenta grupos carboxílicos que são reativos com grupos epóxidos presentes no extensor de cadeia e, esta interação pode ocorrer também entre um elastômero e o extensor de cadeia, por exemplo, se o elastômero possuir grupos funcionais que sejam reativos com os grupos presentes no extensor.

Neste contexto existe um campo de interesse para estudo da modificação do PLA com elastômero núcleo-casca, com e sem a utilização de extensor de cadeia, pois vários

aspectos podem ser investigados: como morfologia, transições térmicas, compatibilidade e propriedades mecânicas do sistema.

A motivação para este trabalho foi o potencial detectado em relação ao elastômero com morfologia núcleo-casca sintetizado por Zborowski et al. (2015) do Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos (DEMBio) da UNICAMP. Segundo o autor houve a inserção de ácido itacônico nas cadeias dos copolímeros sintetizados com acrilato de butila (BA) e metacrilato de metila (MMA) tornando esse elastômero funcionalizado e possivelmente compatível com vários polímeros. Esta estrutura sugere um bom grau de compatibilização com o PLA o que despertou o interesse em se estudar o perfil de tenacificação que ele proporciona ao PLA.

1.1 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo estudar a modificação do PLA, com um elastômero, com estrutura núcleo-casca, o qual a camada externa é composta por metacrilato de metila-co-ácidoitacônico (MMA-co-ITA); e o núcleo, composto por poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila-co-ácido itacônico (BA-co-MMA-co-ITA), visando melhorar suas características de tenacidade e resistência ao impacto.

Foram realizadas a preparação e caracterização do PLA com o elastômero em diferentes concentrações e os resultados obtidos foram analisados com o uso de ferramentas estatísticas.

Os objetivos específicos contemplam:

- Preparação de blendas com diferentes concentrações no estado fundido.
- Estudo do efeito da concentração do elastômero nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas nas blendas.
- Estudo da influência da presença de um extensor de cadeia na blenda.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLA

Os polímeros sintéticos são utilizados em um campo imenso de aplicações, tais como transporte, construção, embalagem, áreas médicas, etc. Atualmente, 322 milhões de toneladas de plásticos são produzidos anualmente em todo o mundo e esse número continua crescendo (PLASTICSEUROPE, 2016). Os polímeros mais comuns são obtidos a partir de monômeros extraídos do petróleo e o aumento da produção deles resulta no crescimento do consumo de fontes fósseis. O ponto mais preocupante é que a grande durabilidade desses polímeros sintéticos causa um impacto ambiental negativo devido ao seu lento processo de degradação (OKADA et al., 2002).

Os polímeros biodegradáveis e os biopolímeros vêm ganhando importância no mercado mundial. Os polímeros biodegradáveis degradam-se pela ação de microrganismos naturais como bactérias, fungos e algas. Os biopolímeros são polímeros provenientes de fontes renováveis, como amido de milho e açúcar (AURAS et al., 2010), o aumento da produção destes acarreta impacto ambiental positivo, pois essas plantações capturam o gás carbônico da atmosfera. O PLA é um exemplo de biopolímero que também se classifica como plástico biodegradável em ambiente de compostagem. Este biopolímero pode ser usado na área médica devido à sua biocompatibilidade com o corpo humano e na área de embalagens de bebidas e de alimentos, dentre outras (AURAS et al., 2010).

O PLA possui dois estereoisômeros, apresentados na Figura 1. As propriedades de polímeros baseados em ácido lático variam muito dependendo da distribuição e composição desses estereoisômeros.

Os polímeros podem ser fabricados por diversas rotas de polimerização, sendo que a nomenclatura para esses polímeros se distingue pelas diferentes rotas de preparação. O polímero derivado do ácido lático pela policondensação é geralmente referido como poli(ácido lático) e o preparado a partir do lactídeo pela polimerização por abertura de anel (ROP) é chamado poli(lactídeo). Ambos os tipos podem ser encontrados na literatura, simbolizados por PLA, embora muitos autores definam lactídeo como dímero cíclico de ácido lático (KRICHELDORF et al., 2001; MIDDLETON et al., 2000).

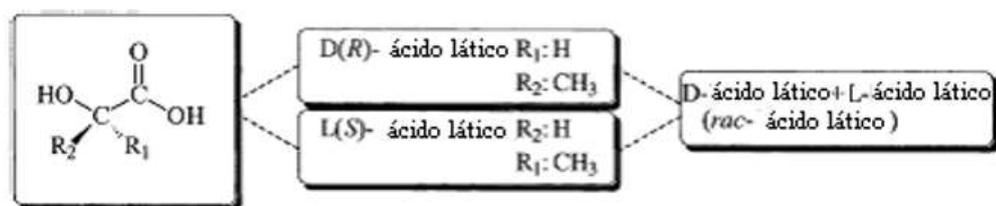


Figura 1. Estereoisômeros de lactídeos (KRICHELDORF *et al.*, 2001).

O poli(ácido láctico) (PLA), apresentado na Figura 2, é um material termoplástico com propriedades mecânicas comparáveis ao poliestireno (PS) e ao poli(tereftalato de etileno) (PET), podendo substituir estes polímeros em algumas aplicações. O PLA é obtido de fontes naturais e é biodegradável sob condições industriais de compostagem (AURAS *et al.*, 2010).

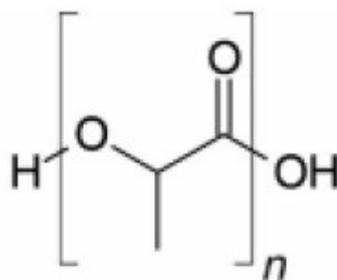


Figura 2. Estrutura do PLA (AURAS *et al.*, 2010).

A estrutura e a composição das cadeias de PLA influenciam seu processamento, cristalização e degradação. O PLA é obtido pela polimerização, a partir do monômero ácido láctico (LA). A rota mais usada comercialmente converte o lactídeo, dímero cíclico do ácido láctico, em PLA por polimerização por abertura de anel (ROP), que produz polímero com alta massa molar. O LA é obtido pelo processo fermentativo de açúcares provenientes de carboidratos, como cana-de-açúcar ou milho (AURAS *et al.*, 2010).

2.2 Modificação do PLA

O PLA apresenta características de fragilidade, rigidez e baixa resistência mecânica ao impacto. A produção de blendas é uma alternativa para melhorar essas características. Como a grande maioria das blendas poliméricas imiscíveis, é necessária a modificação com agentes de compatibilização. Vários trabalhos podem ser citados quanto à modificação do PLA. Por exemplo, a modificação do PLA pode ser feita no estado fundido, pela reação deste polímero com monômeros vinílicos, tais como o anidrido maleico ou o metacrilato de glicidila, de forma que tais modificações gerem sítios reativos para a reação de transesterificação com outros poliésteres, tais como o poli(adipato-co-terefetalato de butileno) (PBAT) (XIAO et al., 2009).

A enxertia de grupos funcionais específicos na cadeia do PLA é uma alternativa para preparar compósitos, laminados e blendas com melhores propriedades e boa reação custo-benefício. Em blendas imiscíveis que formam mais de uma fase, as melhores propriedades são decorrentes do melhor controle do tamanho de domínios formados e a maior adesão interfacial entre eles. Grupos funcionais tais como, isocianatos, aminas, anidridos, ácidos carboxílicos, epóxi e oxazolina, podem ser introduzidos por extrusão reativa, modificando a interface entre os polímeros da blenda a fim de se obter a compatibilidade entre os polímeros (CARLSON et al., 1999).

Vários autores realizaram a compatibilização entre poliésteres biodegradáveis, como por exemplo, entre PLA/Poli(Succinato de Butileno) (CHAIWUTTHINAN et al., 2013), PLA/Policaprolactona (GOUVEIA et al., 2014), PLA/PBAT (KUCHNIER, 2014), entre outros. A modificação desses polímeros pode ser realizada por processamento reativo, através da enxertia via radical livre de monômeros vinílicos no polímero ou pela reação de condensação dos grupos terminais do PLA (CARLSON et al., 1999).

Um exemplo de monômero bastante utilizado como compatibilizante em blendas baseadas em PLA é o metacrilato de glicidila (GMA). O grupo epóxido desse monômero pode reagir tanto com os grupos de ácidos carboxílicos quanto com os grupos hidroxilas, sendo que a reatividade com os grupos de ácidos carboxílicos é maior do que com os grupos hidroxilas (RIGOLIN, 2014). Na Figura 3 é apresentado um esquema de reação do grupo epóxido presente no GMA com grupos carboxílicos e hidroxílicos.

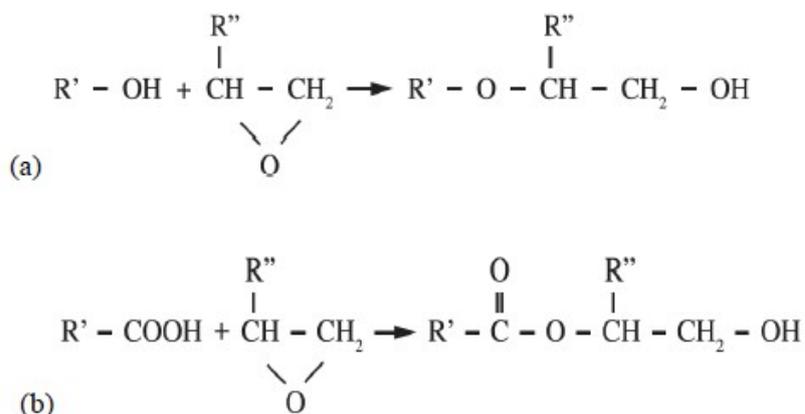


Figura 3. (a) Reação de grupo epóxido com hidroxila, formando éter e (b) Reação de grupo epóxido com carboxila, formando éster (BRITO et al., 2012).

O anidrido maleico também é um exemplo de monômero que pode reagir com o PLA a partir da condensação dos grupos ácidos carboxílicos do anidrido com os grupos hidroxilas do PLA, como também por reação de adição, com a adição de um iniciador (peróxido) e reação através da abstração dos hidrogênios, ligados a carbonos terciários do PLA e posterior reação com o anidrido maleico pela dupla ligação, esquematizada na Figura 4 (RIGOLIN, 2014).

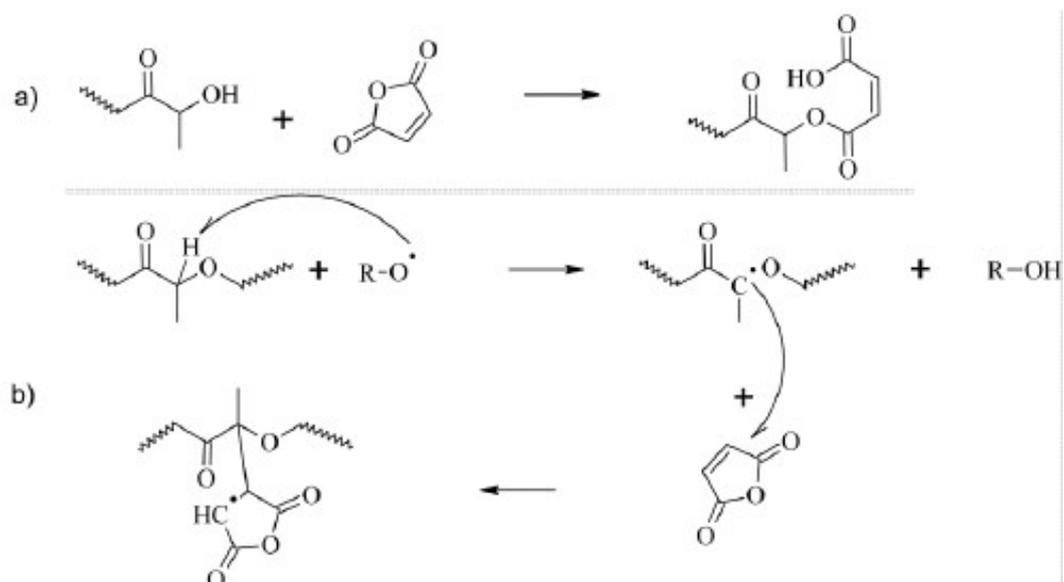


Figura 4. Mecanismos de reação entre o PLA e o MA, na ausência (a) e na presença (b) de peróxido (RIGOLIN, 2014).

A modificação do PLA também pode ser realizada com o uso de plastificantes, estes são compostos com baixa massa molecular (líquidos ou resinas) que quando adicionados aos polímeros reduzem as interações secundárias presentes entre as cadeias poliméricas, conferindo maior flexibilidade ao material (WYPYCH, 2004).

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros correspondem ao valor médio da faixa de temperatura que, devido ao aquecimento, possibilita o ganho de mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa (CANEVAROLO, 2006). Tais alterações no polímero estão relacionadas com volume livre disponível entre as cadeias da matriz polimérica. Quando compostos de baixa massa molecular são adicionadas, ocorre um aumento no volume livre entre os segmentos de cadeia. As moléculas pequenas do plastificante aumentam o volume disponível e a movimentação molecular é facilitada, o que resulta em uma diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero (SANTOS, 2016).

Uma equação empírica que relaciona massa molar média (M_n) com a temperatura de transição vítrea é a equação Flory – Fox (Equação 1):

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (1)$$

Onde $T_{g,\infty}$ é a temperatura de transição vítrea para massa molar infinita, M_n é a massa molar numérica média e K é uma constante para um dado polímero, relacionada ao aumento do volume livre das extremidades das cadeias poliméricas (FLORY & FOX, 1950).

A viscosidade também é uma propriedade relacionada ao volume livre, e para descrição da viscosidade de líquidos de baixa massa molar a equação de Doolittle (Equação 2) tem sido utilizada:

$$\eta = A e^{\left(\frac{B V_0}{V_f}\right)} \quad (2)$$

onde η é a viscosidade, A e B são constantes empíricas e V_0 e V_f são o volume real e o volume livre respectivamente. A partir dessa equação, chega-se na equação WLF de Williams Landell e Ferry (Equação 3):

$$\ln = \ln A + B \frac{V_0}{V_f} \quad (3)$$

O volume livre fracional (f_g) aumenta com a elevação da temperatura acima da T_g (AKCELRUD, 2007). A Figura 5 mostra a relação do volume específico em função da temperatura em materiais poliméricos.

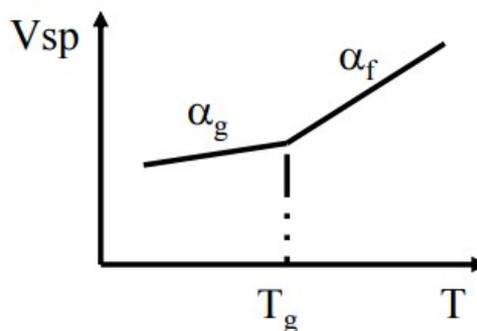


Figura 5. Volume específico em função da temperatura em materiais poliméricos (COWIE et al., 1992)

A partir de α_f , definido como coeficiente de expansão acima da T_g , o qual é medido pela diferença entre o coeficiente de expansão térmica no estado líquido e o coeficiente de expansão térmica no estado vítreo ou pela diferença entre os coeficientes de expansão acima e abaixo da transição vítrea, o volume livre fracional acima da T_g (f_t) é dado pela Equação 4.

$$f_t = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (4)$$

A Figura 6 ilustra um polímero plastificado, onde as moléculas de plastificante situam-se em torno da cadeia polimérica, preferencialmente em torno das zonas amorfas.



Figura 6. Representação ilustrativa da plastificação de um polímero (adaptado de WYPYCH, 2004).

Modificadores têm sido estudados para melhorar propriedades dos polímeros e para redução de custos. Santos (2016) sintetizou bio-oligoésteres para aplicação como plastificantes ao PLA. A adição dos oligoésteres diminuiu as interações entre as cadeias poliméricas da matriz, promovendo uma maior flexibilidade ao material. Adami et al. (2012) estudaram a micronização de copolímeros de PLA e PEG poli(etileno glicol) para uso em liberação controlada de medicamentos. Najafi et al. (2012) investigaram o uso de extensor de cadeia Joncryl ADR 4368 em nanocompósitos de PLA/nanoargila para controle da degradação térmica.

Meng et al. (2012) buscaram o controle da degradação térmica de nanocompósitos PLA/argila, com adição de extensores de cadeia durante o processo de fusão. Rigolin (2014) realizou modificação química de poli(acido láctico) com anidrido maleico por processamento reativo. Zhang et al. (2014) estudando a morfologia e desempenho de blendas de PLA/PEBA (poliéter-poliâmida) com uso de EMA-GMA (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila), observaram boa adesão interfacial e alta tenacidade para blendas ternárias PLA/EMA-GMA/PEBA.

Kuchnier (2014) produziu blendas de PLA e PBAT com diferentes concentrações com uso do Joncryl ADR 4368 para melhorar a compatibilidade entre os polímeros. O extensor de cadeia aumentou a massa molar do PLA, mas não alterou a massa molar do PBAT. O PBAT promoveu aumento da resistência ao impacto e resistência mecânica do PLA. Kumar et al. (2010) estudaram o efeito do GMA nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas da mistura de PLA/PBAT e nanocompósitos. Al-Itry et al. (2012)

observaram a melhoria da estabilidade térmica, propriedades mecânicas e reológicas do PLA, PBAT e suas blends processadas por extrusão reativa com agente funcionalizado com grupo epóxido.

2.2.1 Extensores de cadeia

O uso de agentes modificadores reativos durante o processamento de alguns polímeros como o PET, por exemplo, podem auxiliar na reciclagem. Os extensores de cadeia também são utilizados para restituir algumas propriedades reológicas e mecânicas adequadas para suas aplicações após passarem por processamento termomecânico. Estes modificadores reativos possuem funcionalidades distintas e reagem com grupos químicos localizados nas extremidades das cadeias poliméricas, fazendo a interface entre elas. Desta forma, o extensor de cadeia permite aumentar a massa molar do polímero que sofreu redução devida aos processos de degradação durante a sua vida útil (CARDIET et al., 1993. INCARNATO et al., 2000).

Muitos tipos de compostos químicos podem ser empregados como agentes extensores de cadeia para poliésteres e poliamidas. Alguns desses compostos são as oxazolinas, dianidridos, diepóxidos e certos compostos organofosforados (INATA et al., 1985).

O processo de extensão de cadeia pode terminar na formação de gel, onde há uma formação excessiva de ramificações. A formação de gel não depende da massa molar ou da distribuição dos pontos funcionais na cadeia polimérica. Desta forma, o maior fator limitante no uso dos extensores de cadeia multifuncionais tem sido a dificuldade de controle na formação de ramificações de cadeia. (VILLALOBOS et al., 2006). No entanto, apresentam facilidade na aditivação, podendo ser adicionados durante o processamento por extrusão (SCHEIRS & LONG, 2005).

Compostos com grupos epóxidos multifuncionais estão sendo aplicados na recuperação de poliésteres degradados e como agentes de ligação de cadeia na compatibilização de polímeros imiscíveis. O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 é um composto multifuncional, que contém nove grupos epóxido. Esse aditivo possui sítios ativos que reagem com grupos terminais das cadeias, que promovem reações de adição com os grupos hidroxila (OH) e/ou carboxila (COOH) de poliésteres (DONG et al., 2013).

O Joncryl ADR-4368 foi desenvolvido para reverter a degradação térmica e recuperar a massa molar de polímeros obtidos por condensação como PET, PC e poliamidas (GHANBARI et al., 2013, MENG et al., 2012). Al-Itry et al. (2012) estudaram o mecanismo e as condições que regulam a degradação térmica de blendas compostas por PLA e PBAT. Segundo eles, esses polímeros degradam-se após o processamento, causando a diminuição da massa molar e afetando as propriedades mecânicas do material. Através do processo de extrusão reativa, com o uso do extensor de cadeia os autores obtiveram melhorias na estabilidade térmica do material. Verificou-se que essa propriedade é fortemente dependente da quantidade de GMA, grupos funcionais e do tempo de reação devido à competição entre a reação de degradação e as ramificações.

O PLA ramificado, mas menos reticulado, pode ser obtido com aproximadamente 1,5 % em peso de um composto com grupos epóxidos multifuncionais. O polímero ramificado não só apresenta um aumento na sua massa molar, como também apresenta propriedades diferentes em comparação com polímeros lineares (YUANLIANG et al., 2010).

A estrutura química geral de um extensor de cadeia estireno-acrílico pode ser observada na Figura 7. Onde R1, R2, R3, R4 e R5 são H, CH₃, um grupo alquila ou combinações destes; R6 é um grupo alquila e x, y e z que pode se repetir de 1 a 20 vezes na cadeia (AL-ITRY et al., 2012).

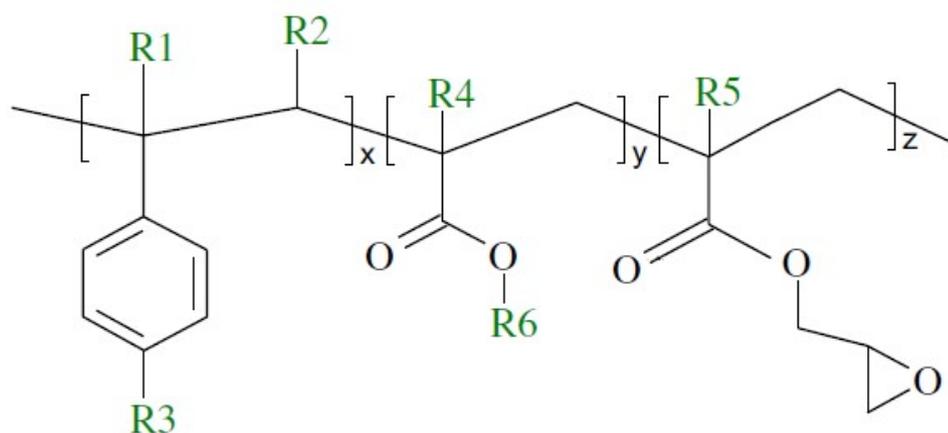


Figura 7. Estrutura química de um extensor de cadeia estireno-acrílico (AL-ITRY et al., 2012).

De acordo com AL-ITRY et al. (2012) a esterificação de grupos glicídila através de grupos hidroxila terminais de cadeia compete com esterificação de grupos hidroxila secundários e com reações de transesterificação da cadeia principal. As ligações entre o

extensor de cadeia e os polímeros envolvem a reação de abertura do anel epóxido e a formação de ligações covalentes, via formação de grupos hidroxilas laterais, conforme mostra a Figura 8.

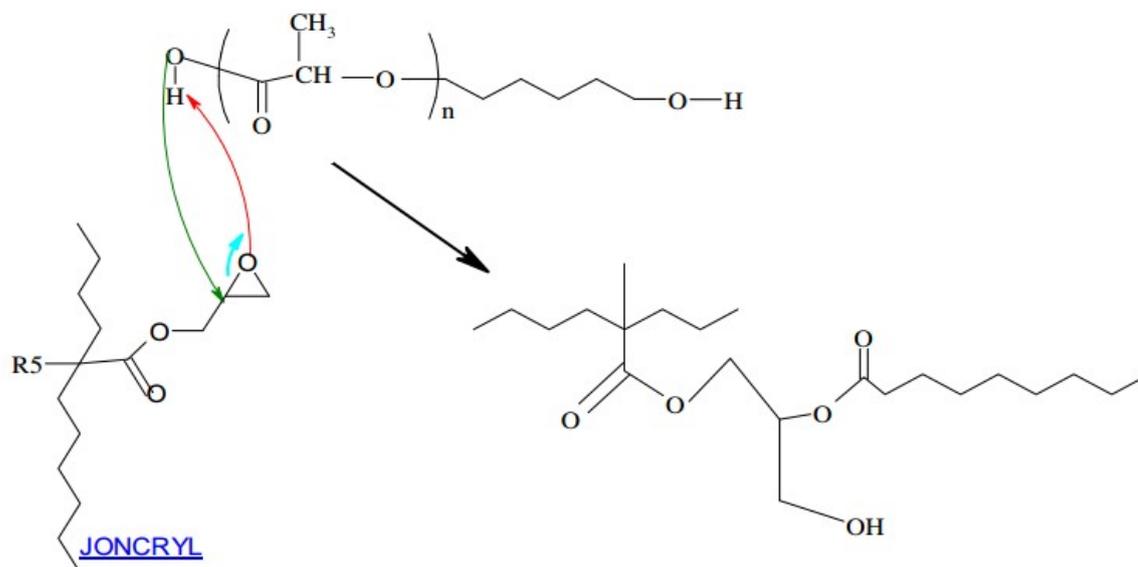


Figura 8. Mecanismo de reação entre PLA e Joncryl (Adaptado de AL-ITRY et al., 2012).

A incorporação de GMA no processamento da blenda PLA e PBAT causa o aumento da massa molar, de acordo com AL-ITRY et al. (2012) sendo uma evidência a extensão de cadeia que pode ser considerada como a recuperação da degradação durante a extrusão, que é mais pronunciada para o PLA.

2.3 Elastômeros núcleo-casca

As partículas do tipo núcleo-casca, do inglês *core-shell* são estruturas compostas de um núcleo de um material e uma casca de revestimento de outro material. Este tipo de partícula apresenta vantagens sobre partículas convencionais, pois permite a adequação do tamanho e das propriedades do núcleo e da casca. Uma ampla gama de partículas com diversas propriedades úteis em diferentes áreas pode ser obtida (MITTAL et al., 2011)

Os látex sintéticos e partículas micro ou nano encapsuladas são exemplos de materiais onde a morfologia é a principal contribuinte no desempenho característico. Várias morfologias são reportadas na literatura, como por exemplo: núcleo-casca, núcleo-casca

invertido, estrutura *sanduíche*, hemisfério e partículas ocas (HERRERA et al., 2006, MITTAL et al., 2011).

Para a síntese de partículas com morfologia núcleo-casca algumas técnicas de polimerização heterogênea podem ser empregadas, como a emulsão, miniemulsão, microemulsão, dispersão e suspensão. Comumente estas partículas são sintetizadas em um procedimento de dois passos. Em um primeiro estágio o núcleo insolúvel é sintetizado usando polimerização em emulsão convencional; no segundo estágio estes núcleos são alimentados juntamente com os monômeros e iniciadores para a formação da casca através de uma segunda polimerização em emulsão. A síntese destas partículas núcleo-casca é de grande interesse, pois as partículas de látex estruturados têm propriedades diferentes e melhoradas em relação às correspondentes a copolímeros em certas aplicações, como modificadores de impacto, biomedicina, entre outras (MITTAL et al., 2011).

2.4 Blendas poliméricas

As blendas podem ser definidas como uma mistura física de dois ou mais polímeros sem que ocorra reação química entre os mesmos. As vantagens de se obter uma blenda é promover melhorias nas propriedades de um polímero puro ou promover a combinação das propriedades de diferentes polímeros (BARLOW & PAUL, 1984). As blendas são uma alternativa econômica à obtenção de novos materiais, pois apresentam um custo menor quando comparado ao custo gerado na síntese de novos materiais (UTRACKI, 1989).

O desempenho de blendas poliméricas depende das propriedades dos componentes poliméricos, assim como da forma em que estão arrançados no espaço. O arranjo espacial (morfologia) é controlado pela termodinâmica e pelo fluxo imposto durante o processamento (UTRACKI et al., 2002). A característica mais importante de uma blenda polimérica é o comportamento de fase. As misturas poliméricas podem exibir miscibilidade ou separação de fases, além de vários níveis de mistura entre elas (miscibilidade parcial) (LLOYD et al., 2007).

A detecção da temperatura de transição vítrea (T_g), caracterizada como uma transição termodinâmica de segunda ordem é um dos critérios usados para avaliar a miscibilidade de uma blenda. As cadeias poliméricas adquirem mobilidade durante o aquecimento na faixa de temperatura em que ocorre a T_g . Nesta temperatura há a possibilidade de mudança na conformação das cadeias poliméricas, pois a parte amorfa

ganha maior mobilidade. Abaixo da T_g , o polímero se encontra em seu estado vítreo, onde há pouca energia para que haja deslocamento de uma cadeia em relação à outra.

Para sistemas miscíveis, a temperatura de transição vítrea da blenda como função da fração em massa dos componentes pode ser prevista através da equação Fox (Equação 5).

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (5)$$

Sendo que T_{gb} corresponde a T_g da blenda, T_{g1} e T_{g2} correspondem à T_g dos componentes puros, 1 e 2 respectivamente, e w_1 e w_2 correspondem à fração em massa dos componentes 1 e 2 (KIM & BURNS, 1987).

Nas blendas miscíveis, há homogeneidade na escala nanométrica ou molecular e o polímero apresenta T_g intermediária às T_g dos polímeros puros. Nas blendas parcialmente miscíveis uma pequena parte de um componente é dissolvida em outro componente e o polímero apresenta duas T_g intermediárias e dependentes da concentração de cada fase. Nas blendas imiscíveis, a interface entre os polímeros é fraca e há a presença de duas fases distintas e duas T_g distintas, referentes a cada polímero puro. Como a grande maioria dos polímeros forma misturas heterogêneas, para que se atinja desempenho e propriedades desejadas as blendas imiscíveis são compatibilizadas (PAUL et al. 1988). Para isso é necessário utilizar uma estratégia para sua compatibilização buscando proporcionar melhor desempenho físico e estabilidade em longo prazo. Blendas comerciais de polímeros imiscíveis são compatibilizadas por algum mecanismo específico (UTRACKI et al., 2002).

Uma das estratégias de compatibilização de blendas é a adição de copolímeros em bloco ou enxertados na blenda polimérica. O copolímero adicionado pode se alocar na interfase entre a fase dispersa e a matriz, agindo como um agente emulsificante que afetivamente estabiliza as gotas da fase dispersa contra a coalescência e promove adesão interfacial no estado sólido (UTRACKI et al., 2002).

Na blenda PLA e PBAT, por exemplo, podem-se citar os compatibilizantes reativos que promovem melhorias na interface entre os polímeros, como o metacrilato de glicidila (GMA) e titanato de tetrabutila (TBT) (COLTELLI et al., 2011; KUMAR et al. 2010).

A formação de um tamanho ótimo de domínios da fase dispersa e a estabilização em longo prazo desses domínios são fatores críticos para a obtenção de propriedades otimizadas, principalmente das propriedades mecânicas. Se a morfologia não está

estabilizada, a fase dispersa pode coalescer durante aquecimento e no processo de moldagem por injeção. Um aspecto importante da compatibilização é promover a estabilização da morfologia final da blenda polimérica (UTRACKI et al., 2002).

2.5 Técnicas de caracterização de blendas poliméricas

2.5.1 Análise dinâmico-mecânica de sistemas poliméricos

A análise DMA (análise dinâmico-mecânica) também conhecido como DMTA, ensaio termodinâmico-mecânico, fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema polimérico. A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a força resultante. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura (SILVA, 2016). Para um material perfeitamente elástico, a deformação é proporcional a tensão aplicada, apresentando um ângulo de atraso (δ) igual a zero. Para um material viscoso ideal (Newtoniano) a deformação e a tensão aplicada apresentam uma relação igual à viscosidade, apresentando um ângulo de atraso (δ) igual a 90° (KROSCWITZ, 1987).

O atraso de fase é resultado do tempo necessário para rearranjos moleculares e está associado a fenômenos de relaxamento. Quando as componentes são divididas pela força resultante pode-se separar os módulos em componentes em fase (real) e fora de fase (imaginário), onde E' é a parte real do módulo e E'' é a parte imaginária;

$$E^* = E' + i E'' \quad (6)$$

A razão entre o pico da tensão aplicada e o pico da força resultante para o cisalhamento é expressa como:

$$|G^*| = G'^2 + G''^2 \quad (7)$$

Onde G^* é o módulo complexo de cisalhamento, G' é a parte real e G'' a parte imaginária do módulo, e o ângulo de fase δ é dado por:

$$\tan\delta = G'' / G' \quad (8)$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad \text{e} \quad G'' = |G^*| \sin \delta \quad (9)$$

As partes reais dos módulos (componente elástica), E' e G' são chamadas de módulos de armazenamento, porque estão relacionadas ao armazenamento de energia como energia potencial. As partes imaginárias dos módulos (componente viscosa), E'' e G'' , são chamadas módulos de perda e estão associadas à dissipação de energia como calor quando os materiais são deformados (KROSCWITZ, 1987). O $\tan \delta$ é conhecido como tangente de perda e é a relação entre o módulo de elasticidade de perda (E'') e o módulo de elasticidade de armazenamento (E') (Equação 10).

$$\tan\delta = E''/E' \quad (10)$$

A técnica dinâmico-mecânica tem sido amplamente aplicada no estudo de copolímeros e blendas, podendo-se obter informações diversas. A seguir, são apresentados exemplos da aplicação da técnica em sistemas poliméricos.

2.5.1.1 Relaxações poliméricas

A partir da DMA é possível obter informações sobre transições termodinâmicas de primeira ordem, tais como a fusão e a cristalização em condições de aquecimento, bem como transições termodinâmicas de pseudo segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa (MURAYAMA et al., 1988). A relaxação que ocorre na região de transição vítrea, também chamada de relaxação primária ou relaxação para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias, que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal. Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico (HUTCHINSON et al., 1997).

Os módulos de armazenamento (E' , G'), módulo de perda (E'' , G'') e o pico da tangente de perda ($\tan \delta$), são parâmetros que variam com a temperatura.

O ponto mais utilizado descrito na literatura para caracterizar a temperatura de transição vítrea é o pico da curva DMA da tangente de perda obtida nas condições de frequência fixa de 1Hz, à amplitude constante (NETO, 2014).

2.5.1.2 Avaliação da miscibilidade de blendas poliméricas

A miscibilidade pode ser avaliada por DMA. Um dos critérios para a avaliação da miscibilidade em blendas é a análise da transição vítrea, desta forma uma blenda é considerada miscível quando apresenta uma única transição vítrea situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros. A condição para a aplicação deste critério é que haja uma diferença de pelo menos 20 °C entre as temperaturas de transição vítrea dos componentes da blenda. Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais transições vítreas, correspondentes às diferentes fases, deslocadas em relação à T_g dos componentes puros. Neste caso, cada fase é constituída de uma mistura miscível contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam transições vítreas características aos componentes puros (OLABISI et al., 1979). A Figura 9 apresenta o comportamento da curva DMA da tangente de perda para os sistemas monofásicos e polifásicos com composição variável (NETO, 2014).

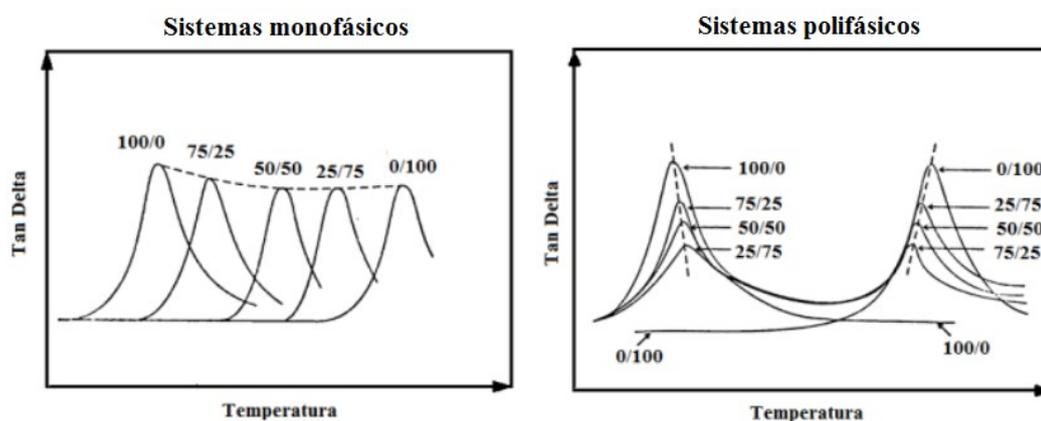


Figura 9. Tangente de perda de sistemas monofásicos e polifásicos com composição variável (Adaptado de NETO, 2014).

2.5.2 Ensaios mecânicos em polímeros

Os ensaios de tração são os mais utilizados para caracterizar as propriedades mecânicas dos polímeros. O comportamento mecânico dos polímeros pode ser visualizado

observando-se a curva tensão vs deformação. Os parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros são: módulo de elasticidade, tensão de ruptura, alongamento na ruptura e tenacidade.

A tenacidade é a medida de quantidade de energia que um material pode absorver antes de fraturar. O valor de tenacidade (J/m^3) é obtido integrando a curva tensão deformação até a ruptura do material. Um dos principais objetivos no desenvolvimento de blendas é alcançar o equilíbrio entre a rigidez e tenacidade (CANEVAROLO, 2006).

O ensaio mais utilizado para medir a resistência ao impacto dos polímeros é o tipo Izod. Um entalhe com dimensões controladas é feito no corpo de prova para simular uma trinca. O objetivo do entalhe é fazer com que a fratura se inicie nas vizinhanças da ponta de entalhe e se propague através da seção transversal da amostra agindo como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento de energia para fratura. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca (CANEVAROLO, 2006).

O teste de impacto Izod não fornece um valor quantitativo da tenacidade do material. A energia medida é um valor relativo, servindo para comparar valores obtidos nas mesmas condições de ensaio.

2.5.3 Estudo morfológico de blendas poliméricas

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) tem sido amplamente utilizada para a análise morfológica de blendas poliméricas. Essa técnica é empregada em alguns estudos para determinação da fração volumétrica, tamanho médio e distribuição de partícula da fase dispersa em blendas reforçadas com elastômero.

As imagens fornecidas pelo SEM possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. Amostras de metal não exigem nenhuma preparação especial, já amostras de sólidos não condutivos devem ser cobertos com uma camada de material condutivo, exceto quando observados com ambiente de vácuo variável. Tais coberturas incluem ouro, ouro/prata, platina, tungstênio, grafite, etc. A metalização da amostra também pode ser feita com o objetivo de melhorar o contraste (KOENIG et al., 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As blendas foram preparadas usando os materiais:

O poliácido láctico (PLA) usado neste trabalho foi o Ingeo2002D fabricado pela Natureworks, que apresenta peso específico de $1,24 \text{ g/cm}^3$, índice de fluidez de 5 a 7 g/10 min a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ /2,16 kg, teor de L de 95-96 % e massa molar de 205.000 g/mol.

O elastômero utilizado neste trabalho foi obtido experimentalmente por Zborowski et al. (2015). O procedimento utilizado para síntese do material foi a polimerização em dois estágios, onde no primeiro iniciou-se a alimentação da pré-emulsão com os monômeros e soluções contendo o iniciador para formação do núcleo. Na segunda etapa, iniciou-se a alimentação do reator com a emulsão pré-preparada contendo os monômeros da camada casca e soluções contendo o iniciador. O elastômero apresenta a seguinte composição: casca, composta por metacrilato de metila-co-ácidoitaconico (MMA-co-ITA); e núcleo, composto por poli (acrilato de butila-co-metacrilato de metila-co-ácido itaconico (BA-co-MMA-co-ITA). A Figura 10 apresenta a estrutura de uma partícula núcleo casca do elastômero utilizado e a composição do elastômero é apresentada na Figura 11.

As partículas do elastômero apresentam diâmetro médio de $0,34 \text{ }\mu\text{m}$, com temperatura de transição vítrea de aproximadamente $-35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Utilizou-se também o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 da BASF, com peso específico de $1,08 \text{ g/mL}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), M_w de 6.800 g/mol , apresentando nove funcionalidades.

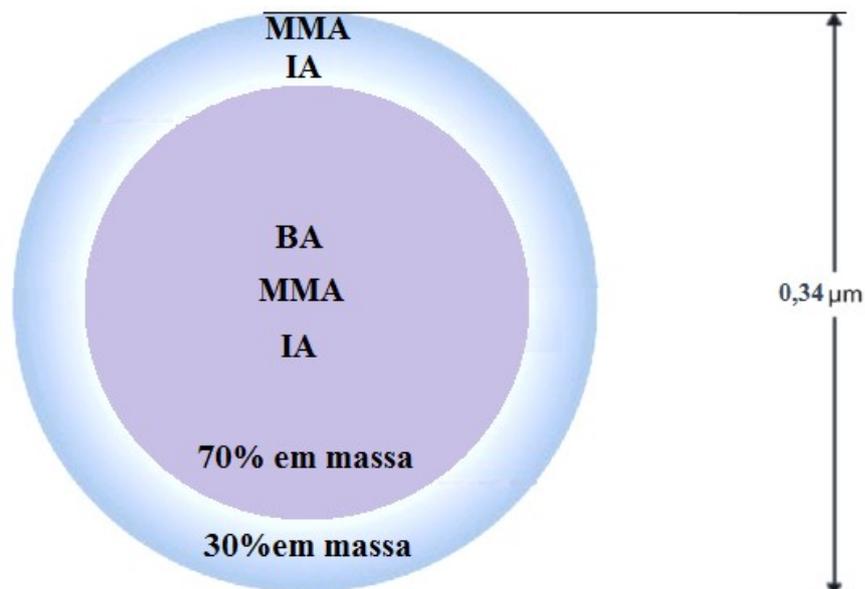


Figura 10. Estrutura e composição do elastômero núcleo-casca (Fonte: Próprio autor).

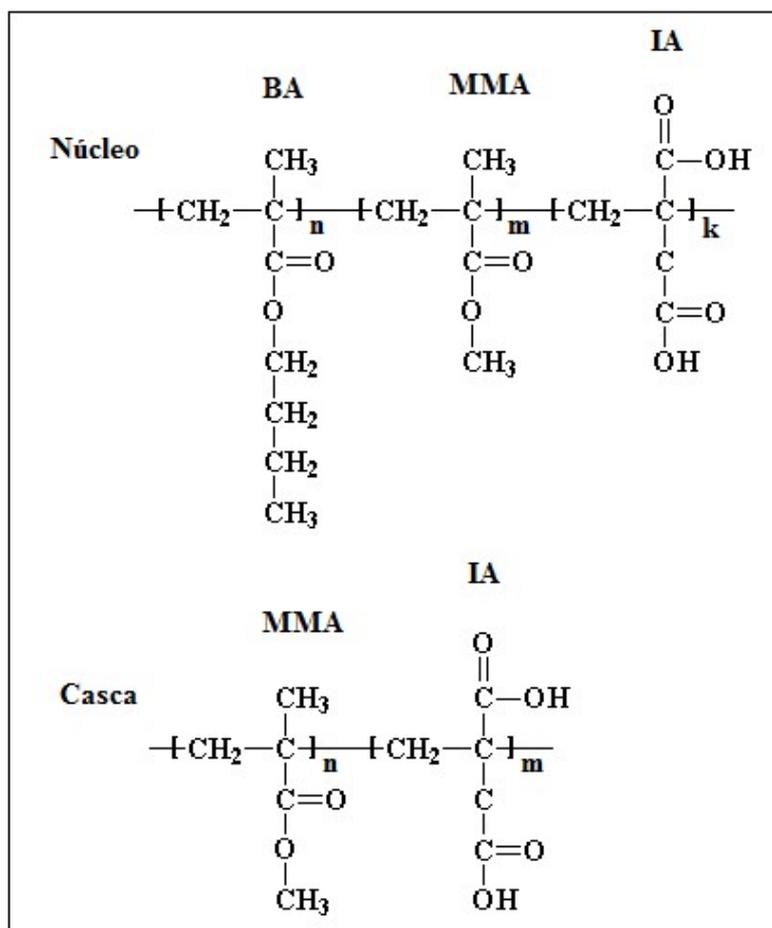


Figura 11. Estrutura química do elastômero núcleo-casca (Adaptado de ZBOROWSKI et al., 2015).

3.2 Preparo das amostras

Na preparação das amostras, os grânulos de PLA foram secos em estufa à temperatura constante de 80°C durante doze horas. Após a secagem dos grânulos, as amostras foram processadas de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração em porcentagem de PLA, elastômero e extensor de cadeia nas amostras.

Amostras	PLA (%)	Elastômero (%)	Joncryl (%)
100PLA	100	-	-
PLA/30E/0,5J	69,5	30	0,5
PLA/30E/1J	69	30	1
PLA/10E/0,5J	89,5	10	0,5
PLA/10E/1J	89	10	1
1_PLA/20E/0,75J	79,25	20	0,75
2_PLA/20E/0,75J	79,25	20	0,75
3_PLA/20E/0,75J	79,25	20	0,75
80PLA/20E	80	20	-
PLA/0,75J	99,25	-	0,75

As amostras 1_PLA/20E/0,75J, 2_PLA/20E/0,75J, 3_PLA/20E/0,75J correspondem aos pontos centrais do planejamento experimental realizado, 2² com três pontos centrais.

3.2.1 Processamento em homogeneizador Drais

O equipamento utilizado foi o homogeneizador Drais M.H. Equipments, modelo MH-100/200V. O tempo de processamento das blendas foi determinado a partir da fusão do material, observado pela brusca elevação da amperagem do homogeneizador Drais. O equipamento possui a capacidade de processamento de 50 a 150 g de material. Foram utilizados 80 gramas no processamento para cada amostra.

3.2.2 Prensagem das amostras

Após o processamento as amostras foram moldadas por compressão. As amostras dos materiais fundidos foram moldadas em uma prensa hidráulica com o objetivo de produzir placas. As misturas dos polímeros foram prensadas a temperatura de 210 °C. Posteriormente, as blendas foram resfriadas à pressão de 692 kPa até solidificação. O equipamento usado foi uma prensa hidráulica MH, modelo Q/FMot8ton.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas por FTIR no modo ATR e no modo Transmissão. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) da marca ThermoScientific, modelo Nicolet 6700. As faixas de varredura foram de 4000-675 cm^{-1} para o modo ATR e 4000-400 cm^{-1} para o modo Transmissão.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para a análise de TGA utilizou-se um equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, TA Instruments, com 6 mg de amostra, acondicionada em cadinho de alumina. Para análise da variação de perda de massa das amostras em função da temperatura, iniciou-se aquecimento da temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min., em atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$, com fluxo de 100 mL/min.

3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um equipamento DSC-2920 Modulated DCS, TA Instruments. A quantidade utilizada para esta análise foi de aproximadamente 10 mg de cada amostra, estas foram acondicionadas em cadinho de alumínio não hermético.

As amostras foram submetidas a três ciclos de aquecimento/resfriamento à taxa de temperatura constante de 10 °C/min, em atmosfera inerte, sob fluxo de 100 mL/ min de $\text{N}_2(\text{g})$.

A escolha da faixa de análise foi realizada de acordo com as temperaturas de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros estudados de acordo com estudos bibliográficos, seguindo a norma ASTM D3418-12.

3.3.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Para a técnica de DMA utilizou-se um equipamento DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer, da marca TA Instruments. As análises foram realizadas no modo Single Cantiliver na frequência de 1 Hz e amplitude de 17,5 μm . Os corpos de prova foram fixados nas garras do DMA com torque de 30 Ncm. A faixa de temperatura analisada foi de -80 a 120 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min, de acordo com a norma ASTM E 1640.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios Izod e amostras criofraturadas. Nas superfícies fraturadas foi realizada a deposição de ouro utilizando o equipamento Sputter Coater EMITECH, Modelo: K450. A espessura da camada de ouro estimada em 200 Å. O equipamento utilizado nas análises foi um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X, modelo Leo 440 da marca LEO Electron Microscopy/Oxford. Foram realizadas ampliações de 3000, 5000 e 8000 x, na corrente de 50 pA e voltagem de 10 KV.

3.3.6 Ensaio de resistência à tração

O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D882-12 para filmes. Os corpos de prova foram obtidos a partir do corte em guilhotina das placas moldadas por compressão. Para realização do ensaio de tração foram adotadas as seguintes dimensões para os corpos de prova: (100 mm x 25 mm x $1,4 \pm 0,2$ mm). A Figura 12 apresenta os corpos de prova usados nos ensaios de tração.

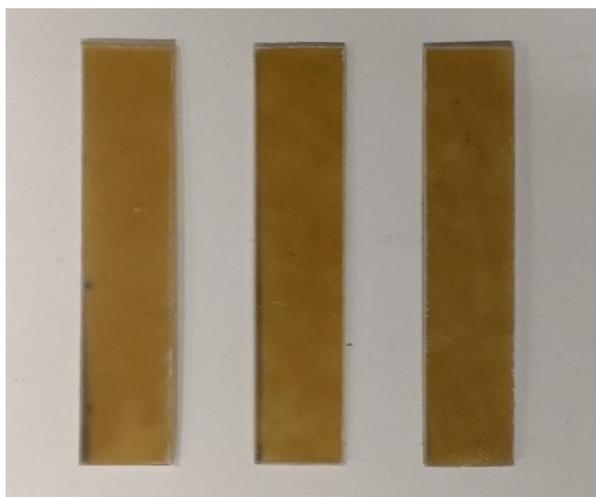


Figura 12. Corpos de prova usados nos ensaios de tração.

Os corpos de prova foram acondicionados durante 48 h, com controle de temperatura de 21 °C a 24 °C e umidade relativa controlada de 50 % a 57 %. Para realização do teste foi utilizada uma máquina universal de ensaios da marca Tinius Olsen, modelo H5K-S com célula de carga de 5000 N. No ensaio foi utilizada a taxa de deformação constante de 50 mm/min. Também foi calculada a tenacidade das blendas a partir da estimativa da área que se encontra abaixo dos gráficos de tensão *versus* deformação. Desse modo, a estimativa foi realizada dividindo-se a área sob a curva em retângulos e somando-se a área destes.

3.3.7 Teste de impacto Izod

Os corpos de prova para realização de ensaio de impacto Izod, com altura e largura iguais a 65 mm e 12 mm, respectivamente, foram obtidos a partir do corte em guilhotina das placas moldadas por compressão. Foram acondicionados durante 48 h, com temperatura controlada de 21 °C a 24 °C e umidade relativa controlada de 50 % a 57 % e posteriormente

entalhados com o entalhador elétrico Tinus Olsen, modelo 899. Foi utilizado equipamento Tinus Olsen, modelo IT504 para realização do ensaio de impacto Izod, sob a queda do pêndulo de impacto de 2,7 J. O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D256-10. A Figura 13 apresenta os corpos de prova usados nos testes de impacto Izod.

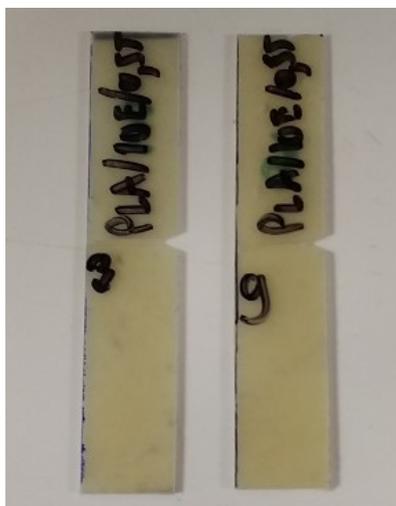


Figura 13. Corpos de prova usados nos testes de impacto Izod.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Foram realizadas análises de FTIR no modo ATR para verificar possíveis interações químicas entre PLA, elastômero e o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368.

A Figura 14 apresenta os espectros das amostras de PLA puro e elastômero. A análise foi realizada em número de onda de 4000 cm^{-1} a 675 cm^{-1} , mas somente a partir da faixa de 3000 cm^{-1} se observa a ocorrência de bandas de interesse.

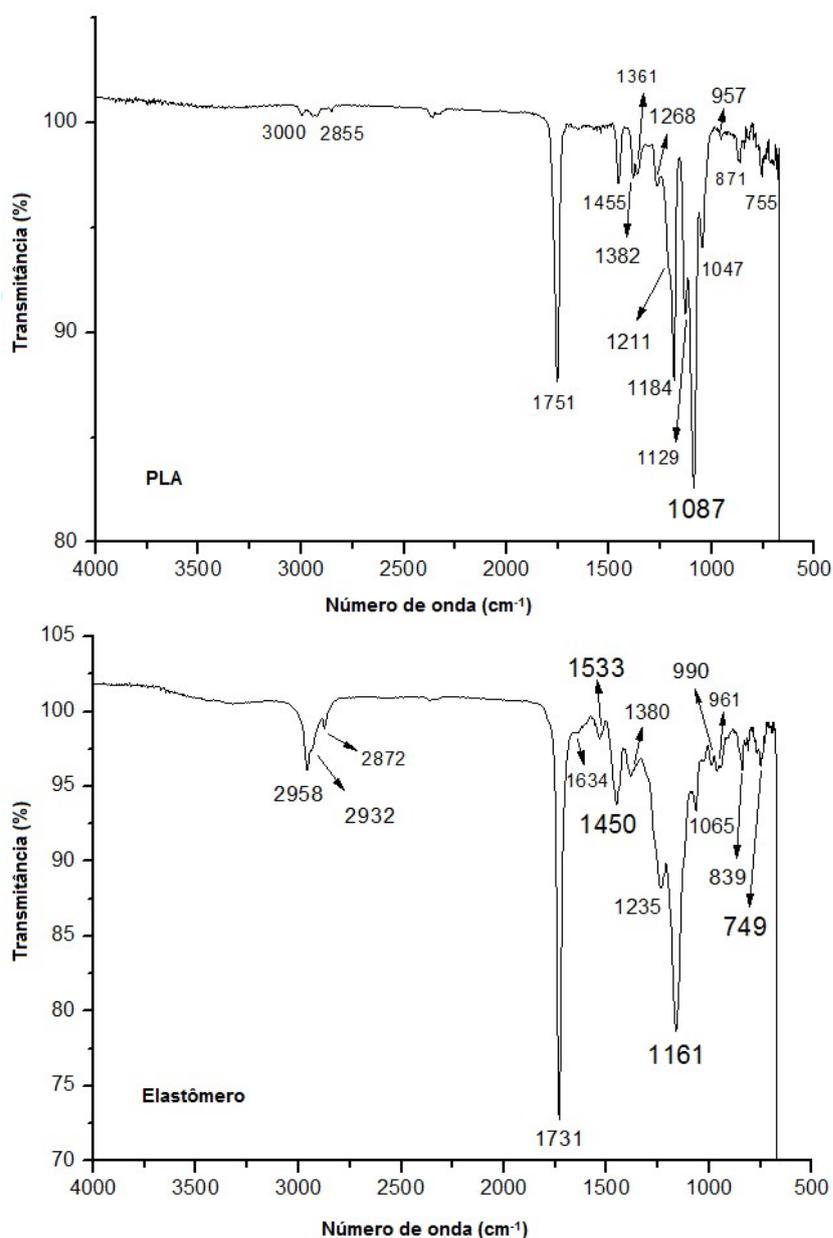


Figura 14. Espectro FTIR das amostras de PLA puro e elastômero puro.

Observa-se que o PLA apresenta banda em 1047 cm^{-1} referente à torção do grupo hidroxila (-OH); em 1751 cm^{-1} ocorre a banda bem definida do estiramento da ligação (-C=O). Ocorrem bandas em número de onda 1184, 1129, 1087 e 1268 cm^{-1} referentes ao estiramento de grupos (-C-O-) (AL-ITRY et al., 2012; SIRSINHA & SOMBOON, 2012). Bandas em número de onda 755 cm^{-1} e 871 cm^{-1} se referem à torção da ligação (-CH-) (SIRSINHA & SOMBOON, 2012). A banda em 1455 cm^{-1} representa a torção do grupo metila (-CH₃). Os espectros de FTIR do PLA e das blendas também mostram a presença da banda 957 cm^{-1} para ligações simples (C-C) (ZAKARIA et al., 2013). As bandas que ocorrem em número de onda $2855\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ estão associadas ao estiramento axial simétrico de hidrocarbonetos saturados (CH) (AL-ITRY et al., 2012).

O elastômero apresenta picos em número de onda 2932, 2872 cm^{-1} onde ocorre estiramento da ligação (C-H) de alifáticos. Em 1633 cm^{-1} ocorre a torção do grupo (C-H) presentes no MMA (GUPTA et al., 2014). Sabaa et al. (2011) apontaram a banda 1731 cm^{-1} como sendo referente aos grupos carboxílico do ácido itacônico. Em 749 cm^{-1} ocorre rotação de (-CH₂). A banda em 1235 cm^{-1} deve-se ao estiramento (C-O), caracterizando grupos ésteres e as bandas a 1450 e 1380 cm^{-1} correspondem à deformação (C-H) (VILLANOVA, 2012). Em 1161 cm^{-1} ocorre deformação axial assimétrica de (COOCH₃) referente ao MMA (OLIVEIRA et al., 1992). A Tabela 2 apresenta as bandas de absorção em FTIR do PLA e elastômero.

Tabela 2. Bandas de absorção em FTIR do PLA e elastômero.

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	
	Elastômero	PLA
-OH	-	1047
-C=O	1731	1751
-CH ₂	749	-
-CH ₃	-	1455
-C-O-	1235	1268, 1184, 1129, 1087
-CH-	1450, 1380, 2932, 2872, 1633	3000, 2855, 871, 755
C-C	-	957
COOCH ₃	1161	-

O espectro do elastômero apresenta banda 1731 cm^{-1} que pode ser atribuída à ocorrência da formação de dímeros pelo grupo carboxílico do ácido itacônico, conforme apresentado na Figura 15 (TAYLOR et al., 1997; LEE et al., 1988; LIN-VIEN et al., 1991).

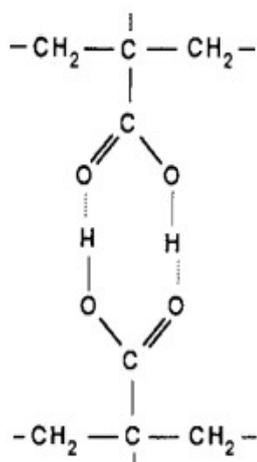


Figura 15. Dímero de ácido carboxílico (Adaptado de LEE et al., 1988).

Estes dímeros podem ter sido formados durante a polimerização e mantiveram-se presentes no elastômero por este não ter recebido nenhum processo após sua obtenção. O PLA apresenta uma banda característica do grupo carboxílico em 1751 cm^{-1} . Observa-se que nos compostos a banda a 1731 cm^{-1} do elastômero desaparece como observa-se na Figura 16. Isto poderia ser explicado pela quebra dos dímeros ácidos do elastômero devido ao aumento da temperatura durante o processamento. Com a quebra dos dímeros presentes no elastômero, os grupos carboxílicos livres podem reagir com os grupos epóxidos do extensor de cadeia. Também é previsto que os grupos carboxílicos do PLA reagem com os grupos epóxidos do extensor de cadeia. Estes são indicações de que o extensor de cadeia pode atuar como um agente de compatibilização.

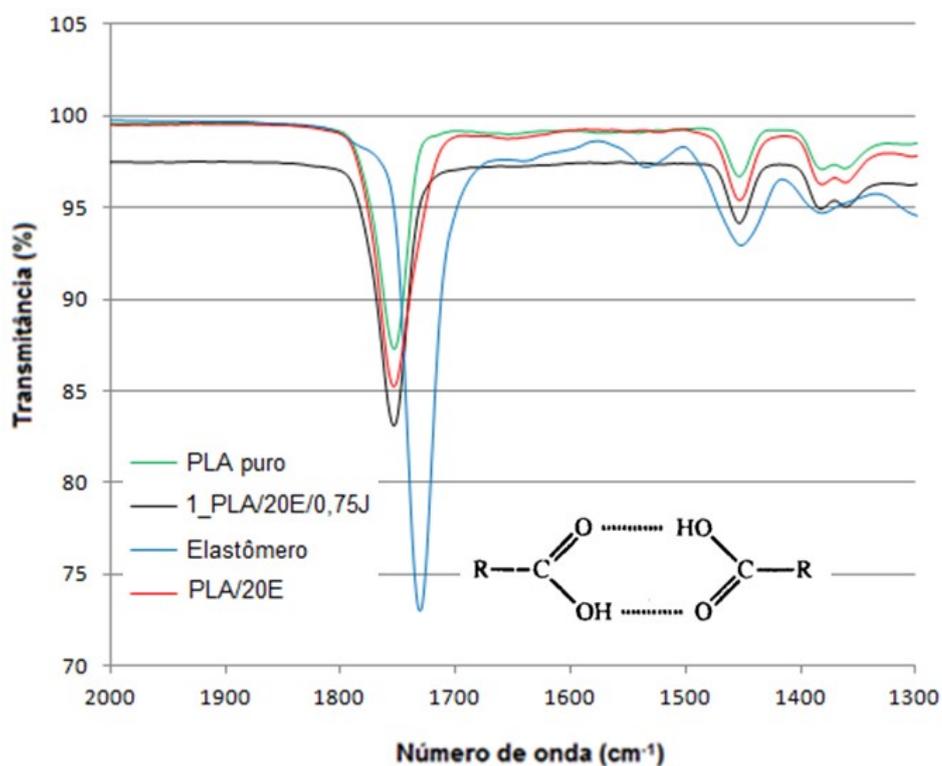


Figura 16. FTIR das amostras de PLA puro, PLA/20E/0,75J, PLA/20E e elastômero.

Os FTIR por ATR das blendas PLA/20E/0,75J e PLA/20E não apresentam mudanças significativas comparados ao PLA puro, também não foi possível observar bandas características do extensor de cadeia na amostra PLA/0,75J. A Figura 17 apresenta o espectro FTIR do extensor de cadeia Joncryn ADR-4368.

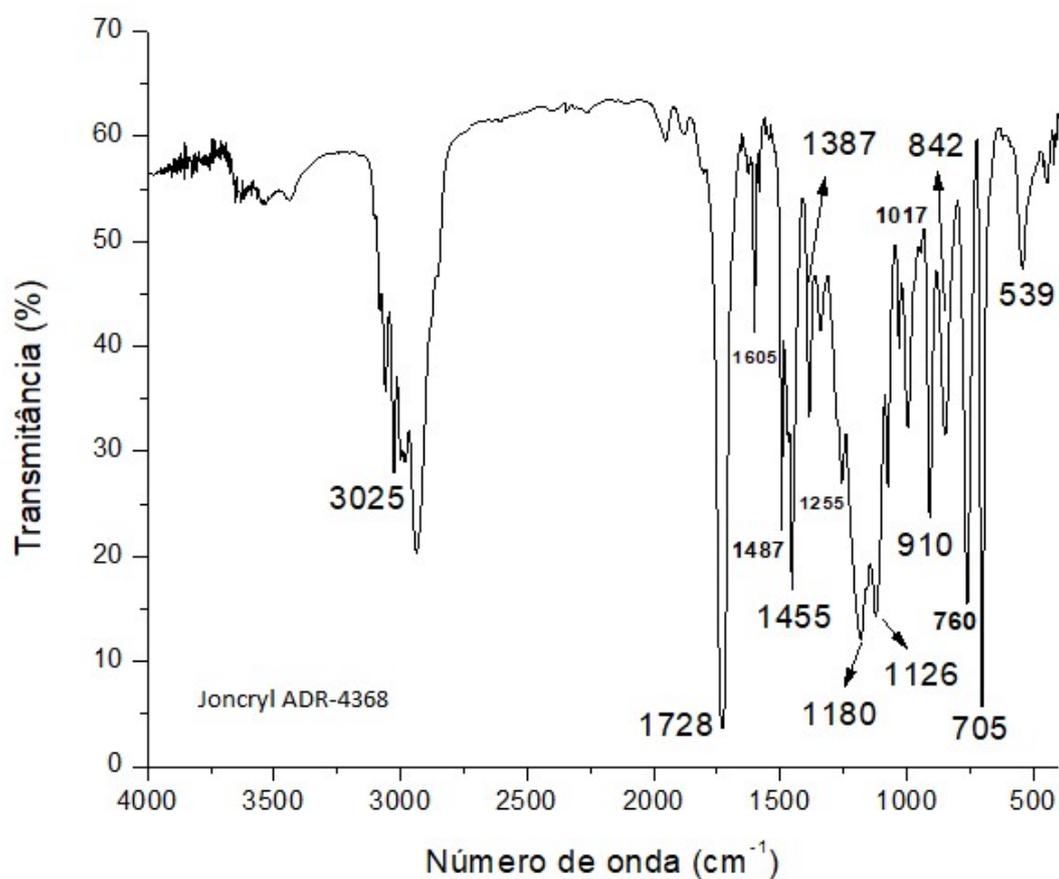


Figura 17. Espectro FTIR do Joncryl ADR-4368.

O extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 foi adicionado às amostras em diferentes concentrações, 0,5, 0,75 e 1 %. Verifica-se que o extensor de cadeia não promove alterações nos espectros de FTIR por ATR das blendas contendo o extensor, como mostra a Figura 18. No apêndice A, são apresentados os espectros de todas as blendas.

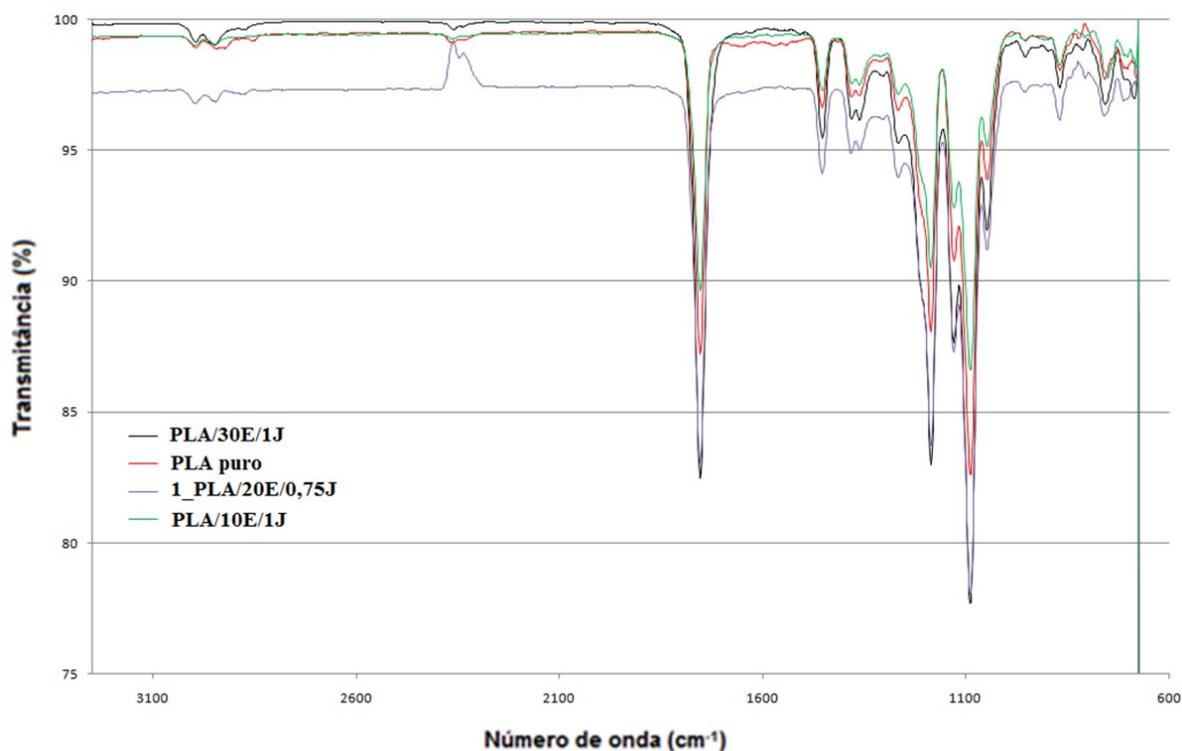


Figura 18. Espectro FTIR das amostras PLA puro, PLA/10E/1J, PLA/20E/0,75J e PLA/30E/1J.

Em nenhum espectro de FTIR das amostras contendo extensor de cadeia foram encontradas bandas referentes ao estiramento C-O de grupos epóxidos, que são localizados nos números de onda 1255, 910 e 842 cm⁻¹, o que indica que há reação entre o anel epóxido com os grupos funcionais carboxila e hidroxila dos polímeros. Segundo Ghanbari et al. (2013) o fato de não haver bandas características de grupos epóxidos nos espectros de amostras de PET contendo extensor de cadeia foi indicativo de que estes grupos foram totalmente consumidos durante a reação. Outros trabalhos apontam que baixas concentrações de extensor de cadeia são totalmente consumidas na reação. Wang et al. (2010) não observaram picos de grupos epóxidos em espectros de FTIR em amostras de PLLA contendo o extensor de cadeia Joncryl ADR-4370, assumiram que a maior parte dos grupos epóxidos reagiu. O desaparecimento das bandas referentes ao grupo epóxido também pode estar relacionado à pequena quantidade do extensor de cadeia presente nas amostras.

Os grupos epóxidos são consumidos pela reação com grupos terminais de cadeia. No caso de poliésteres a reação pode ocorrer tanto com grupos da carboxila quanto grupos da hidroxila. Nas blendas desenvolvidas nesse trabalho, possíveis interações podem ter

acontecido entre os grupos carboxílicos presentes no PLA e no ácido itacônico pertencente ao elastômero.

4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As amostras do PLA puro, PLA/0,75J e das blendas foram submetidas à análise de DSC. Buscou-se verificar a influência da adição do elastômero e do extensor de cadeia no comportamento térmico das amostras. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200 °C. O gráfico do primeiro aquecimento é apresentado na Figura 19 e a Tabela 3 mostra os valores das transições térmicas.

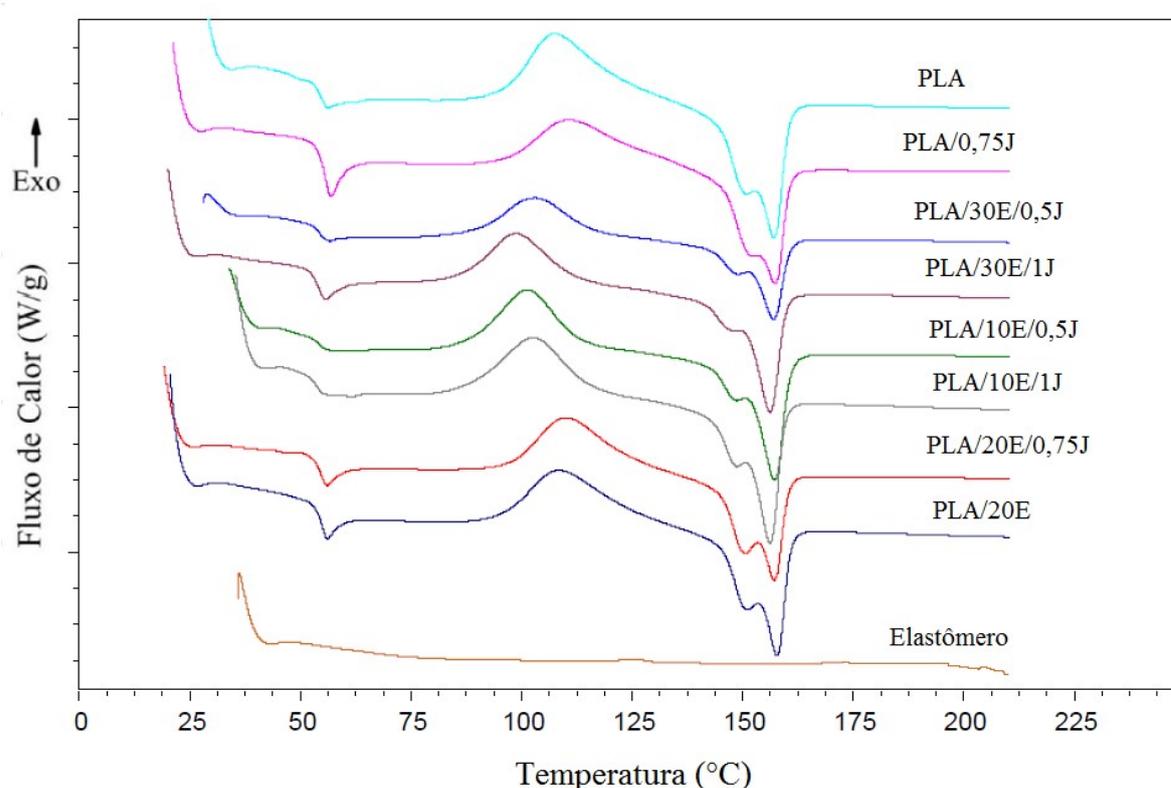


Figura 19. Curvas de DSC do primeiro aquecimento das amostras.

O PLA tem como característica apresentar uma transição endotérmica ao final da transição vítrea, conhecida como relaxação de entalpia. Isto ocorre devido à temperatura de transição vítrea do PLA estar próxima à temperatura ambiente (COWIE et al., 1998). Quando o material fica condicionado a uma temperatura muito próxima e abaixo da Tg as cadeias assumem uma condição de relaxação, como que submetidas a um envelhecimento térmico, sendo necessária mais energia para a transição vítrea, resultando em um aumento da

área do pico endotérmico (PAN et al., 2007). Em todas as blendas observou-se a relaxação de entalpia do PLA, mesmo para amostras com extensor de cadeia. Este efeito só foi menos pronunciado nas blendas PLA/10E/0,5J e PLA/10E/1J.

No primeiro aquecimento, o PLA puro apresentou T_g em 54 °C e não ocorreu alteração significativa com adição do extensor de cadeia na amostra PLA/0,75J. Também não houve alteração de T_g devido ao elastômero.

O elastômero núcleo-casca apresenta uma T_g abaixo da faixa de análise (de aproximadamente -35 °C), não sendo possível detectar sua T_g nas curvas do primeiro aquecimento.

O PLA apresenta cristalização a frio (pico exotérmico) após temperatura de transição vítrea. Teoricamente, isto ocorre devido ao crescimento de cristalitos durante o aquecimento promovido pelo DSC. Posteriormente ocorre a fusão dos cristalitos (pico endotérmico). A $T_{c\text{onset}}$ representa o início da cristalização a frio do PLA. O deslocamento da T_c onset das blendas contendo 10 e 30 % em massa de elastômero para temperaturas menores pode ser resultado da maior mobilidade conferida às moléculas do PLA, o que indica possíveis interações com regiões amorfas do elastômero que facilitaram a cristalização. No entanto, esse efeito não ocorre nas blendas contendo 20 % em massa de elastômero. Estas diferenças sugerem que interações variadas podem estar acontecendo, já que o extensor pode unir o elastômero ao PLA e/ou promover a interação entre o PLA com o próprio PLA e o elastômero com o próprio elastômero.

Tabela 3. Transições térmicas do primeiro aquecimento.

Amostras	$T_{g\text{PLA}}$ (°C)	$T_{c\text{onset}}$ (°C)	$T_{c\text{PLA}}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	$T_{m\text{PLA}}$ (°C)	$\Delta H_{m\text{PLA}}$ (J/g)	$X_{c\text{PLA}}$ (%)
100PLA	54	96	108	27,1	157	29,0	2,0
PLA/30E/0,5J	54	89	103	14,8	157	16,7	2,9
PLA/30E/1J	54	86	99	19,7	156	22,0	3,5
PLA/10E/0,5J	54	88	101	20,5	157	25,3	5,7
PLA/10E/1J	54	88	103	22,4	156	27,0	5,5
1_PLA/20E/0,75J	54	93	106	23,0	156	24,1	1,5
2_PLA/20E/0,75J	54	97	110	21,6	157	23,0	1,9
3_PLA/20E/0,75J	56	96	109	45,4	157	52,1	9,0
80PLA/20E	56	95	108	21,0	157	27,0	8,0
PLA/0,75J	56	96	111	21,0	157	24,5	4,7

O PLA não apresentou alteração na temperatura de fusão. Para as amostras de PLA puro, PLA/0,75J e nas blendas, nota-se um pico bimodal na transição endotérmica, o que indica uma fusão dos cristais menos perfeitos e uma reorganização destes cristais, seguido de uma fusão a uma temperatura mais elevada (LEZAKET et al., 2008).

O grau de cristalinidade do PLA puro e da fração em massa de PLA nas blendas no primeiro aquecimento foi calculado pela Equação 11.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w_{PLA} \Delta H^{\circ m}} 100 \quad (11)$$

Onde ΔH_m é a variação da entalpia de fusão do PLA, ΔH_c variação da entalpia de cristalização do PLA, $\Delta H^{\circ m}$ a variação da entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino, sendo equivalente a 93 J/g (FISHER et al., 1973) e w_{PLA} a fração em massa de PLA nas blendas.

Observando-se a Tabela 3 nota-se uma diminuição na variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) da amostra de PLA puro comparada a PLA/075J, de 27,1 J/g para 21 J/g, e também diminuição da entalpia de fusão (ΔH_m), de 29 J/g para 24,5 J/g. Observa-se que o Joncryl ADR-4368 não alterou de forma significativa a T_c e a T_m dos polímeros. A variação no grau de cristalinidade foi, aparentemente, aleatória.

A fim de auxiliar na interpretação dos efeitos realizou-se a análise estatística, apresentada no Apêndice B. Verificou-se que não houve efeito significativo para nenhuma variável na faixa estudada.

O gráfico referente ao resfriamento é apresentado na Figura 20. As amostras foram resfriadas de 200 °C até -80 °C. A Tabela 4 mostra os valores das transições térmicas no resfriamento.

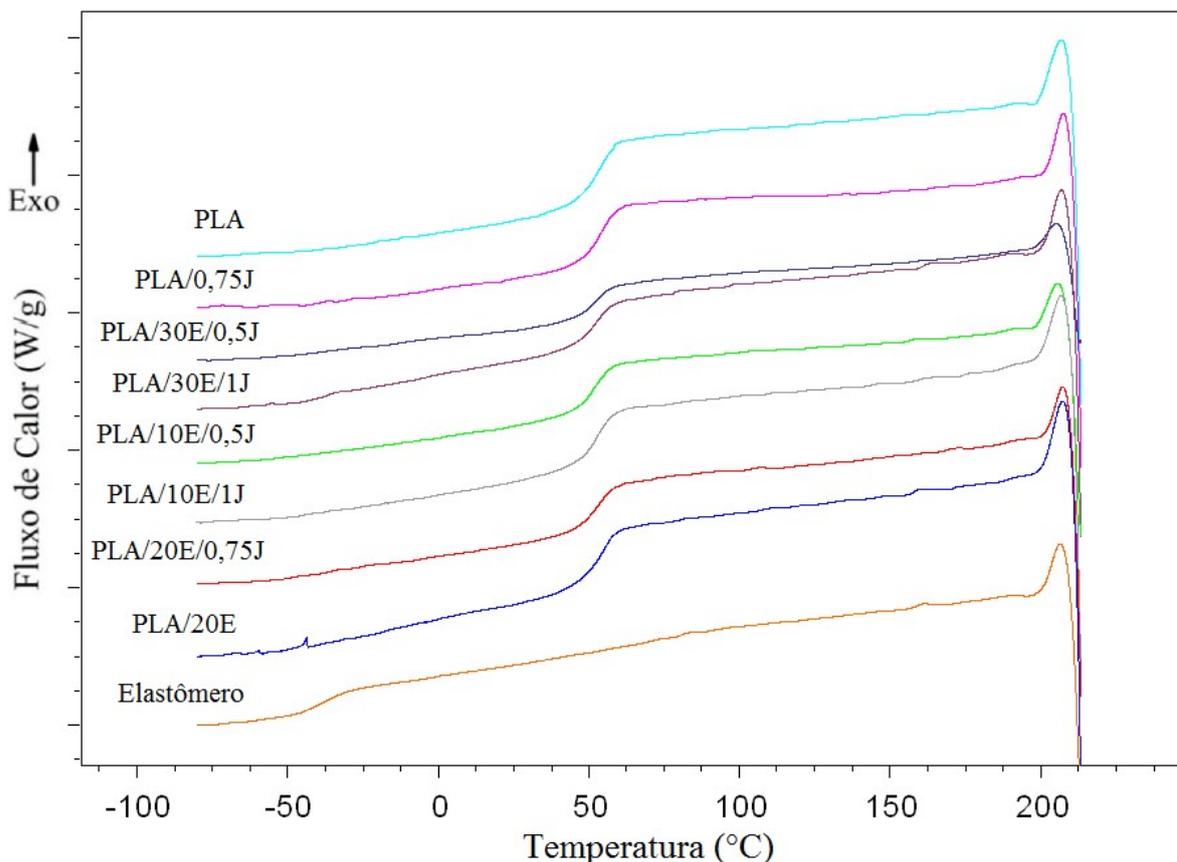


Figura 20. Transições térmicas do resfriamento.

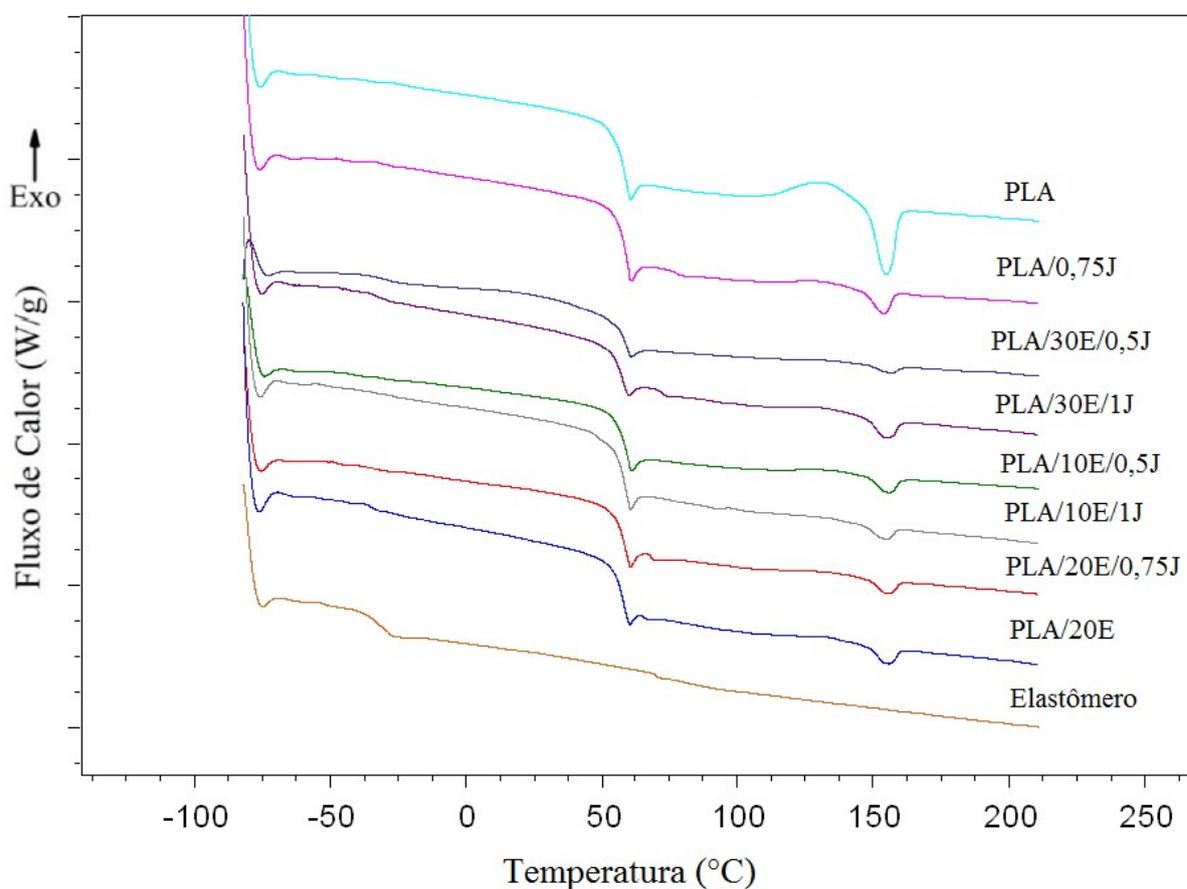
O PLA apresentou T_g em $54\text{ }^\circ\text{C}$ durante o resfriamento e não apresentou pico exotérmico, devido à taxa de resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ que para o PLA é relativamente alta, pois o PLA tem pouca capacidade de cristalizar devido à baixa mobilidade das cadeias (NAM *et al.*, 2006). Nam *et al.* (2006) relatam nucleação do PLA no resfriamento a $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Milgliaresi *et al.* (1991) observaram que mesmo a uma taxa de $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, apenas polímeros de baixa massa molar foram capazes de desenvolver cristalinidade.

O elastômero puro apresenta T_g em $-38\text{ }^\circ\text{C}$ com um leve deslocamento para valores mais altos nas blendas. Com o extensor de cadeia, a T_g do PLA não sofreu alteração, no entanto, nas blendas é possível observar uma tendência de queda da T_g de $3\text{ }^\circ\text{C}$, o que indica a ocorrência de alguma interação física ou química, ou ambas, entre o PLA e elastômero (ARAÚJO *et al.*, 2015). Foi possível observar duas transições vítreas distintas, referentes ao PLA e ao elastômero, sem alterações significativas em seus valores, o que caracteriza imiscibilidade ou miscibilidade parcial entre o PLA e o elastômero.

Tabela 4. Transições térmicas do resfriamento.

Amostras	T _g Elastômero (°C)	T _g PLA (°C)
100PLA	-	54
PLA/30E/0,5J	-36	51
PLA/30E/1J	-37	51
PLA/10E/0,5J	-36	51
PLA/10E/1J	-36	52
1 PLA/20E/0,75J	-35	51
2 PLA/20E/0,75J	-35	52
3 PLA/20E/0,75J	-37	51
80PLA/20E	-37	53
PLA/0,75J	-	54
Elastômero	-38	-

As curvas de DSC do segundo aquecimento são mostradas na Figura 21. As amostras foram aquecidas de -80 °C até 200 °C. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos no segundo aquecimento.

**Figura 21.** Transições térmicas do segundo aquecimento.

A adição do Joncryl ADR-4368 ou do elastômero não promoveu mudanças significativas na temperatura de transição vítrea do PLA.

Tabela 5. Transições térmicas do segundo aquecimento e cálculo de cristalinidade.

Amostras	T_g Elastômero (°C)	T_gPLA (°C)	T_cOnset (°C)	T_cPLA (°C)	ΔH_c (J/g)	T_mPLA (°C)	ΔH_mPLA (J/g)	X_cPLA (%)
100PLA	-	56	113	133	3,4	155	4,0	4,3
PLA/30E/0,5J	-30	55	-	-	-	154	0,4	0,6
PLA/30E/1J	-30	56	-	-	-	154	1,0	1,5
PLA/10E/0,5J	-31	57	116	133	0,5	155	0,9	1,1
PLA/10E/1J	-30	56	-	-	-	153	0,8	1,0
1_PLA/20E/0,75J	-31	56	113	130	0,9	153	1,1	1,5
2_PLA/20E/0,75J	-32	56	-	-	-	154	1,0	1,3
3_PLA/20E/0,75J	-32	56	117	134	1,4	155	1,4	1,8
PLA/20E	-33	56	-	-	-	154	1,1	1,5
PLA/0,75J	-	57	121	131	1,1	154	1,0	1,1
Elastômero	-33	-	-	-	-	-	-	-

O grau de cristalinidade do PLA puro e da fração em massa de PLA nas blendas no segundo aquecimento foi calculado pela Equação 12.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{u_{PLA} \Delta H^\circ m} 100 \quad (12)$$

Onde ΔH_m é a variação da entalpia de fusão do PLA, $\Delta H^\circ m$ a variação da entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino, sendo equivalente a 93 J/g (FISHER et al., 1973) e u_{PLA} a fração em massa de PLA nas blendas. Este cálculo foi feito para verificar quanto seria a capacidade de cristalização do PLA considerando toda a cristalinidade nas condições impostas no ensaio de DSC.

O pico exotérmico de cristalização a frio é pouco pronunciado em algumas amostras, como pode ser observado na Figura 21. O PLA apresenta pico exotérmico de cristalização característico a 133 °C com ΔH_c de 3,4 J/g. Nas amostras contendo 30 % de elastômero não foi possível o cálculo da variação de entalpia de cristalização. Não ocorrendo alterações significativas nas temperaturas de cristalização e Tconset das amostras. A temperatura de fusão do PLA no segundo aquecimento foi de 155 °C, com pouca variação entre os valores.

Nota-se que o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368 diminuiu o grau de cristalinidade do PLA que pode ser explicado pela formação de ramificações de cadeia geradas no polímero (AL-ITRY et al., 2012). Este efeito de diminuição do grau de cristalinidade é observado em todas as blendas, mesmo na PLA/20E, para a qual não tem a adição do extensor de cadeia, indicando que pode ser devido à presença do elastômero.

A baixa entalpia de cristalização à frio e a entalpia de fusão indicam um baixo grau de cristalização para as blendas com o extensor de cadeia. Estes resultados podem ser associados à adesão interfacial entre PLA e elastômero pela reação entre o extensor de cadeia e os polímeros (WITT et al., 2001). A partir da análise estatística verificou-se que não houve efeito significativo para nenhuma variável estudada no segundo aquecimento, como é apresentado no Apêndice B.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir da análise TGA foi avaliada a estabilidade térmica das amostras de PLA puro, elastômero puro e das blendas PLA/20E, PLA/20E/0,75J. A Figura 22 apresenta as curvas de TGA e a Figura 23 a DTG das amostras.

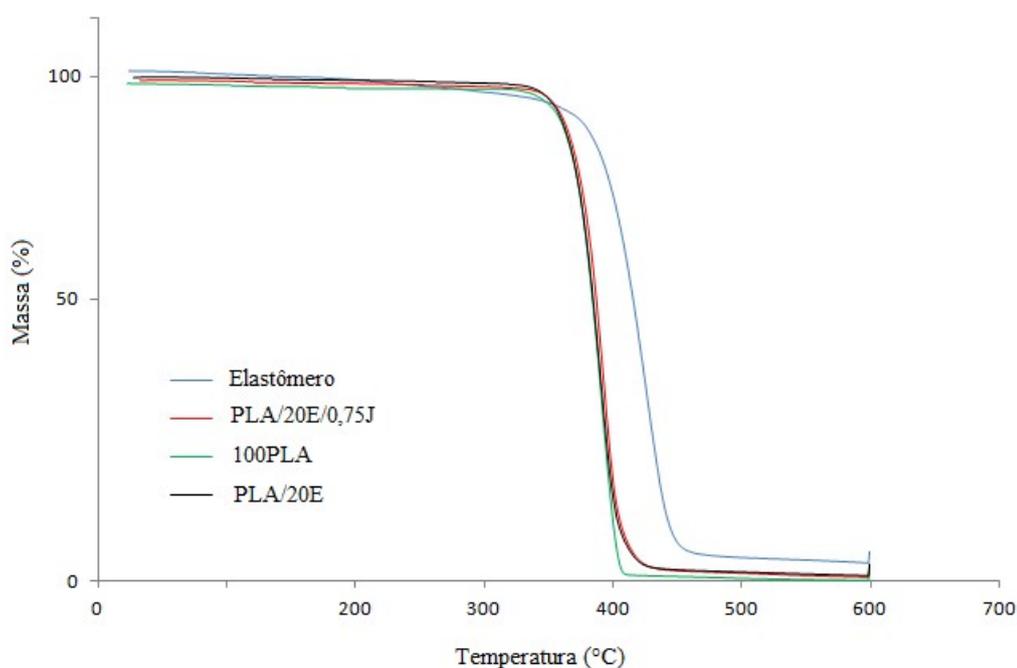


Figura 22. Curvas de TGA das amostras de PLA puro, Elastômero puro, PLA/20E e PLA/20E/0,75J.

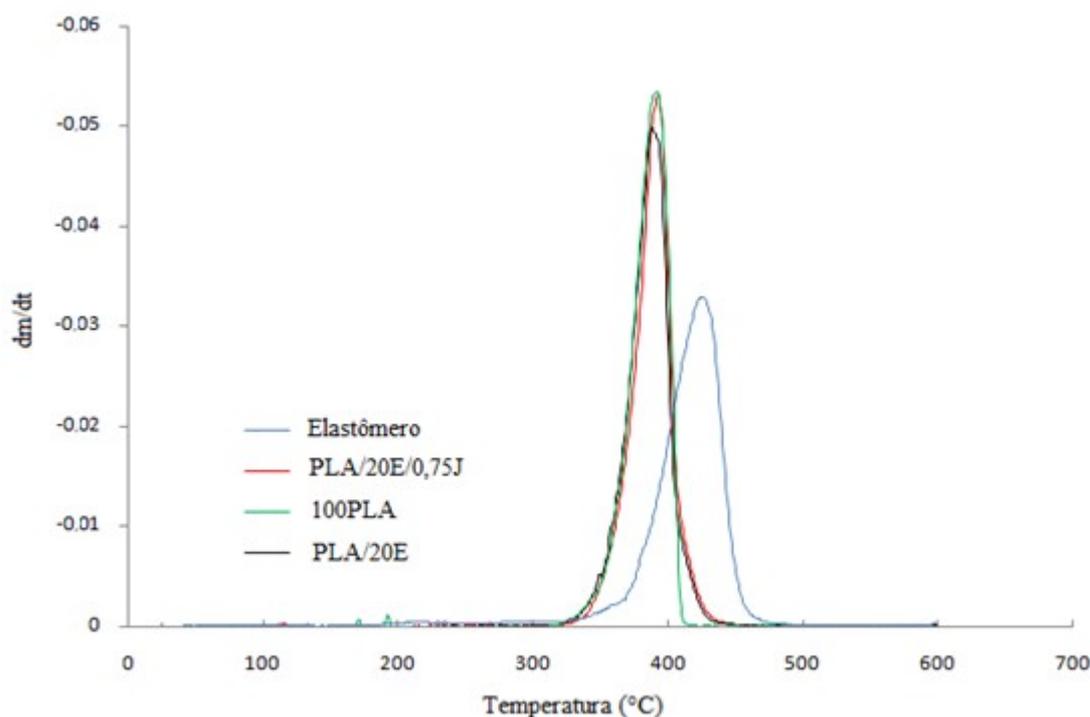


Figura 23. Curvas de DTG das amostras de PLA puro, Elastômero puro, PLA/20E e PLA/20E/0,75J.

A Tabela 6 apresenta valores de TGA das amostras de PLA puro, Elastômero puro, PLA/20E e PLA/20E/0,75J, também foi determinada a quantidade de resíduo presente nas amostras a 580 °C. Os valores de TGA apresentados são referentes à temperatura na qual ocorre a perda de 5 % em massa das amostras ($T_{5\%}$), temperatura onde ocorre perda de 50 % de massa ($T_{50\%}$) e temperatura onde a taxa de perda de massa é máxima ($T_{m\acute{a}x}$).

Tabela 6. TGA das amostras 100PLA, PLA/20E, PLA/20E/0,75J e elastômero.

Amostras	($T_{5\%}$) °C	($T_{50\%}$) °C	($T_{m\acute{a}x}$) °C	Resíduo (%)
100PLA	353	386	392	0
PLA/20E	353	387	389	0,12
PLA/20E/0,75J	355	389	393	0,10
Elastômero	330	418	425	0,40

A temperatura para a qual ocorre a perda de 5 % em massa da amostra 100PLA é de 353 °C e do elastômero é de 330 °C. Observa-se que a $T_{m\acute{a}x}$ do elastômero puro é de 425 °C, sendo superior à da amostra 100PLA, indicando que o elastômero é mais estável

termicamente do que o PLA. As ligações éster de PLA tendem a degradar-se durante o processamento ou sob condições hidrolíticas, mas a taxa de degradação aumenta rapidamente acima do ponto de fusão do polímero (JAMSHIDIAN et al., 2010). De acordo com Taubner et al. (2000) a degradação térmica ocorre principalmente pela cisão de cadeias principais, entretanto, várias reações, tais com hidrólise, despolimerização, degradação oxidativa e reações inter e intramoleculares, estão envolvidas no processo de degradação do PLA.

Como pode ser observado na Figura 22, todas as amostras apresentam processo de decomposição em um estágio, o que mostra uma diminuição da T_{max} do elastômero após o processamento em relação à amostra não processada. Isto poderia ser explicado pela alteração na estrutura do elastômero após o processamento.

O extensor de cadeia promove aumento da $T_{máx.}$ da amostra de PLA/20E em comparação à amostra PLA/20E/0,75J, podendo indicar a presença de cadeias maiores ou mais ramificadas. Este evento também foi observado por Kuchnier, 2014. O resíduo é muito pequeno e com a adição do Joncryl ADR-4368 a porcentagem de resíduo quase não sofre alteração.

4.4 Ensaio de resistência à tração

Os corpos de prova de PLA e das blendas foram submetidos a ensaios de tração, para avaliação de suas propriedades mecânicas, tais como o módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento na ruptura. A Figura 24 apresenta os perfis de curva obtidos no ensaio de tração. Os relatórios do ensaio de tração são apresentados no Apêndice C.

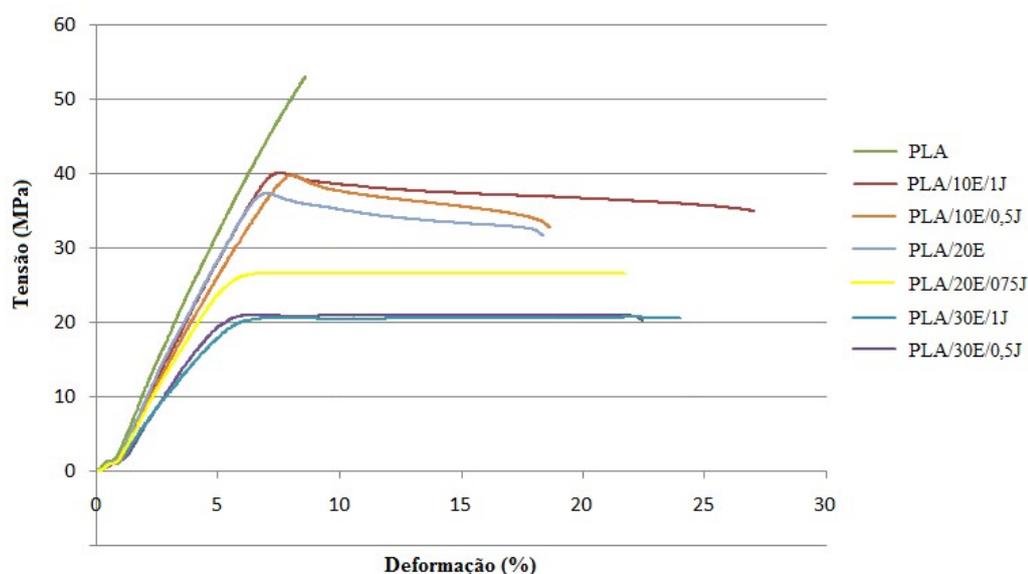


Figura 24. Curvas tensão-deformação das amostras de PLA puro e blendas.

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos das curvas de tensão *versus* deformação, onde também são apresentados os valores de tenacidade.

Tabela 7. Valores obtidos dos ensaios de tração.

Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tenacidade (J/m^3)
100PLA	819 ± 38	$45,7 \pm 7,3$	$7,3 \pm 1,0$	$1,6 \pm 0,5$
PLA/30E/0,5J	575 ± 37	$21,4 \pm 0,5$	$26,4 \pm 3,5$	$5,0 \pm 0,8$
PLA/30E/1J	495 ± 27	$20,5 \pm 0,3$	$29,5 \pm 5,7$	$5,4 \pm 1,2$
PLA/10E/0,5J	629 ± 77	$40,7 \pm 0,8$	$18,1 \pm 6,4$	$5,4 \pm 2,3$
PLA/10E/1J	693 ± 33	$41,2 \pm 1,3$	$27,6 \pm 4,3$	$9,1 \pm 1,5$
1 PLA/20E/0,75J	532 ± 52	$27,0 \pm 1,0$	$20,4 \pm 7,1$	$4,6 \pm 1,9$
2 PLA/20E/0,75J	584 ± 33	$27,2 \pm 1,4$	$18,8 \pm 10,3$	$4,3 \pm 3,0$
3 PLA/20E/0,75J	623 ± 25	$28,2 \pm 1,1$	$23,7 \pm 8,1$	$5,7 \pm 2,3$
80PLA/20E	738 ± 34	$37,6 \pm 0,8$	$15,1 \pm 3,3$	$4,1 \pm 1,1$
PLA/0,75J	814 ± 23	$46,9 \pm 7,8$	$6,7 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,5$

Observa-se que o PLA apresenta um alto módulo de elasticidade e um baixo alongamento na ruptura, como foi ilustrado pela Figura 31. Com o aumento da quantidade de elastômero ocorre a redução do módulo de elasticidade das blendas. As blendas não sofreram alteração significativa no módulo de elasticidade com a adição do extensor de cadeia. A Figura 25 apresenta o gráfico comparativo do módulo de elasticidade das amostras.

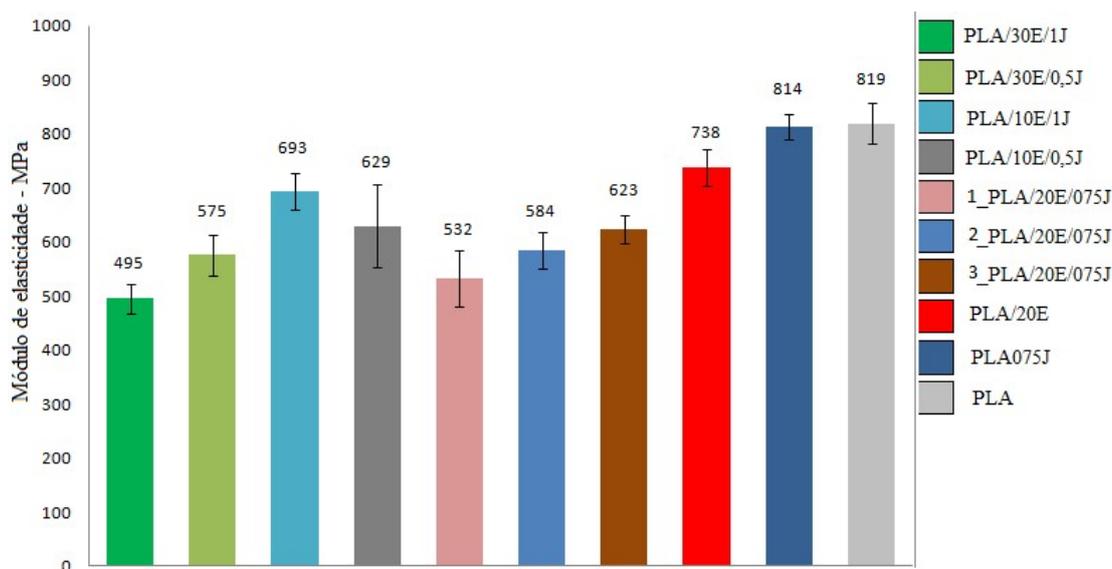


Figura 25. Módulo de elasticidade das amostras de PLA puro e das blendas.

Observa-se que a blenda 1_PLA/20E/0,75J apresenta módulo de elasticidade 35 % menor em relação ao PLA puro, já a blenda PLA/30E/1J apresenta módulo de elasticidade 39 % menor que o PLA puro. Nofar et al. (2017) relataram diminuição do módulo de elasticidade em blendas contendo 75 % em massa de PLA e 25 % de PBAT. Kumar et al. (2010), em estudo de blendas PLA/PBTA associou a diminuição do módulo de elasticidade à presença de uma fase elastomérica que reduziu o grau de cristalinidade do PLA. A partir dos resultados do DSC apresentados na Tabela 5 nota-se a diminuição do grau de cristalinidade nas blendas mesmo para PLA/20E, sem a incorporação do extensor de cadeia. Embora o PLA já apresente baixa cristalinidade, este efeito foi observado. No entanto o ensaio de tração é realizado na temperatura ambiente, abaixo de T_g do sistema. A queda no módulo de elasticidade parece estar associada mais fortemente à resposta da fase elastomérica que, para conferir este efeito, tem que apresentar uma interface muito aderida ao PLA. Isto indica uma compatibilidade entre os componentes.

Zhang et al. (2014) estudaram o comportamento mecânico e térmico de blendas compostas por PLA, copolímero em bloco poliéter e poliamida (PEBA) e poli(etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila) (EMA-GMA), a partir de micrografias, constatou-se que o equilíbrio entre deslocamento interfacial e nível adequado de adesão interfacial desempenha um papel importante para melhorar a tenacidade do PLA.

A blenda PLA/10E/1J apresentou valores de módulo de elasticidade mais próximos do PLA puro. As imagens obtidas por SEM, como serão discutidas neste trabalho, das superfícies criofraturadas da amostra PLA/10E/1J revelam uma morfologia mais uniforme, a formação de fios de fibrilas foram notados nas superfícies de fratura dos corpos de prova Izod, o que serviu como uma evidência para a fratura dúctil.

Nota-se que o extensor de cadeia promoveu a redução do módulo de elasticidade das blendas PLA/20E/0,75J comparadas à blenda PLA/20E, e também das blendas PLA/30E/0,5J e PLA/30E/1J. Kuchnier (2014), utilizando o extensor de cadeia Joncryl ADR – 4368 em blendas PLA/PBAT observou uma leve diminuição do módulo de elasticidade, exceto para o PLA puro. A amostra PLA/10E/1J apresenta um aumento do módulo de elasticidade comparada à amostra PLA/10E/0,5J, isso pode estar associado às ramificações de cadeia geradas no PLA pelo Joncryl ADR – 4368, uma vez que esta blenda apresenta a menor concentração de elastômero estudada. Zhang et al. (2014) também observaram aumento do módulo de elasticidade em blendas PLA/EMA-GMA/PEBA (70/20/10) em relação a blendas contendo 15 % de EMA-GMA.

Em estudo de blendas PLA/PBAT, Al-Itry et al. (2012) observaram o aumento do módulo de elasticidade utilizando extensor de cadeia GMA. Kumar et al. (2010) com a incorporação de 5 % em massa de GMA em blendas também relataram o aumento do módulo de elasticidade, e associaram à formação de ligações éster oriundas da reação de grupos carboxílicos presente nos polímeros com os grupos epóxidos do GMA. Zhou et al. (2017) estudaram blendas de PLA com a adição de argila atapulgita e utilizaram GMA como agente de compatibilização, os resultados mostraram que o módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura foram simultaneamente aumentados.

O módulo de elasticidade está relacionado à massa molar do material, sendo que quando a massa molar de um polímero aumenta, seu módulo também aumenta. Esse fato implica no aumento do número de emaranhamento do polímero, devido à maior quantidade de contatos intermoleculares. O emaranhamento atua como pontos que ancoram a movimentação molecular. Alguns autores relatam o aumento da massa molar gerada pelo extensor de cadeia com grupos epóxidos (GMA) (AL-ITRY et al., 2012; KUMAR et al.,

2010; YUANLIANG et al., 2010). Isso ocorre devido às ramificações, que são ligações cruzadas que reduzem a mobilidade das cadeias, causando o aumento do módulo de elasticidade. A Figura 26 apresenta o gráfico da tensão de ruptura.

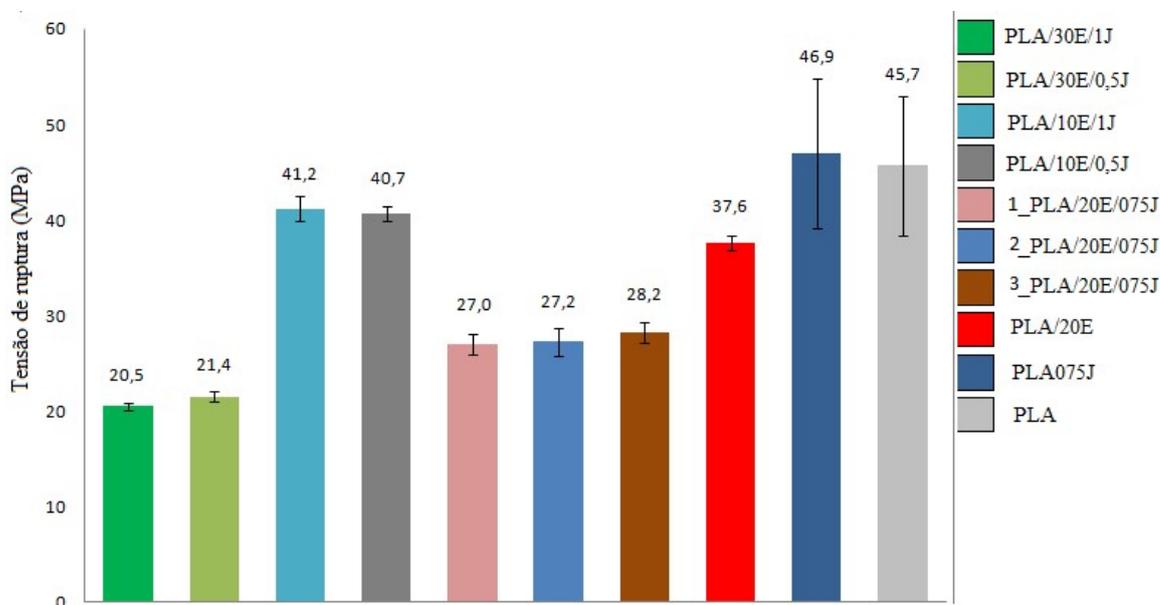


Figura 26. Tensão de ruptura das amostras de PLA puro e das blendas.

Os valores referentes à tensão de ruptura são coerentes com a concentração de cada componente. No entanto, as blendas contendo extensor de cadeia apresentam pouca alteração nos valores de tensão de ruptura.

Al-Itry et al. (2012) utilizaram concentrações de 0,25 % e 0,5 % em massa de Joncryl ADR – 4368 em blendas PLA/PBAT (80/20). As propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento na ruptura) foram simultaneamente melhoradas. Nota-se que as amostras contendo 10 % em massa de elastômero apresentaram valores de tensão de ruptura bem próximos ao PLA puro. Entretanto, as amostras PLA/30E/0,5 e PLA/30E/1J apresentam valores de tensão de ruptura bem inferiores ao PLA puro.

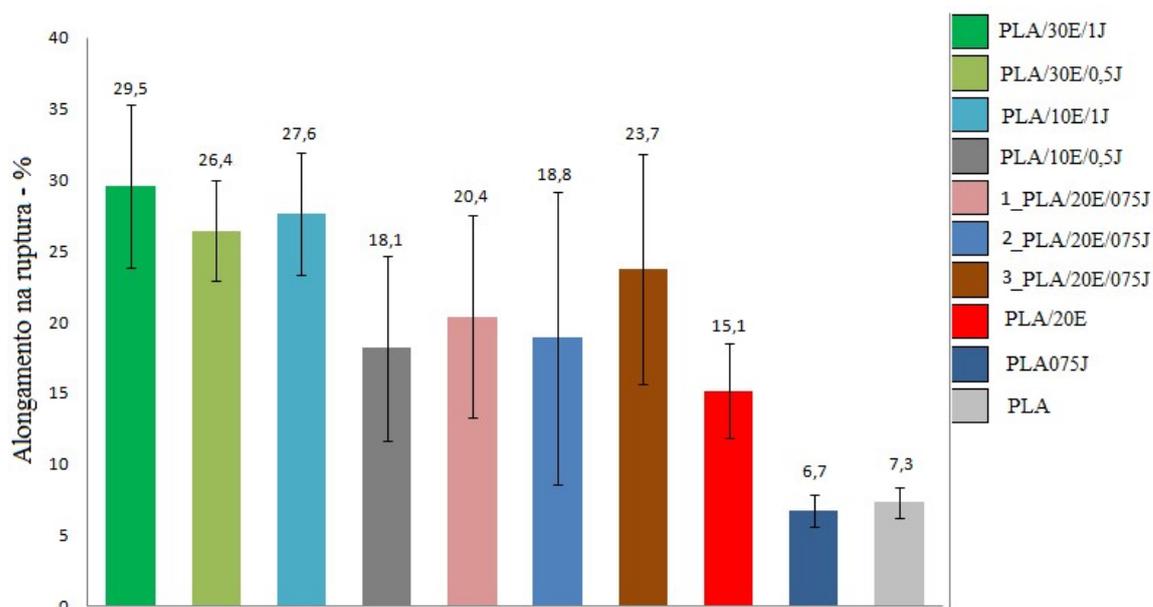


Figura 27. Alongamento na ruptura das amostras de PLA puro e das blendas.

Na Figura 27 são apresentados os resultados referentes ao alongamento na ruptura. Observa-se o aumento do alongamento com a adição do elastômero, o que mostra o aumento de flexibilidade do sistema. As blendas PLA/30E/1J, PLA/30E/0,5 e PLA/10E/1J foram as que apresentaram maior alongamento na ruptura, com valores de 29,5 %, 26,4 % e 27,6 % respectivamente.

Com o aumento da concentração do extensor de cadeia, nota-se uma tendência ao aumento do alongamento na ruptura das blendas. Esse comportamento também foi relatado por Kumar et al. (2010). O aumento do alongamento na ruptura sem detrimento das outras propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e tensão de ruptura) indica uma boa interação na interface, o que sugere a formação de ligações éster entre o PLA, elastômero e o Joncryl ADR – 4368. A amostra PLA/10E/1J apresenta os valores que mais se destacam, com módulo de elasticidade e alongamento na ruptura de 693 MPa e 27,7 % respectivamente, consequentemente apresentando o maior valor de tenacidade. Indicando um aumento da compatibilidade dos polímeros criado pelo extensor de cadeia.

A tenacidade pode ser calculada através da área sob a curva tensão *versus* deformação do material, portando basta integrar a curva referente ao material, da origem até a ruptura. A determinação da tenacidade foi feita a partir da área que se encontra abaixo das curvas obtidas nos ensaios de tração. A Figura 28 apresenta o gráfico referente aos valores de tenacidade do PLA e das blendas.

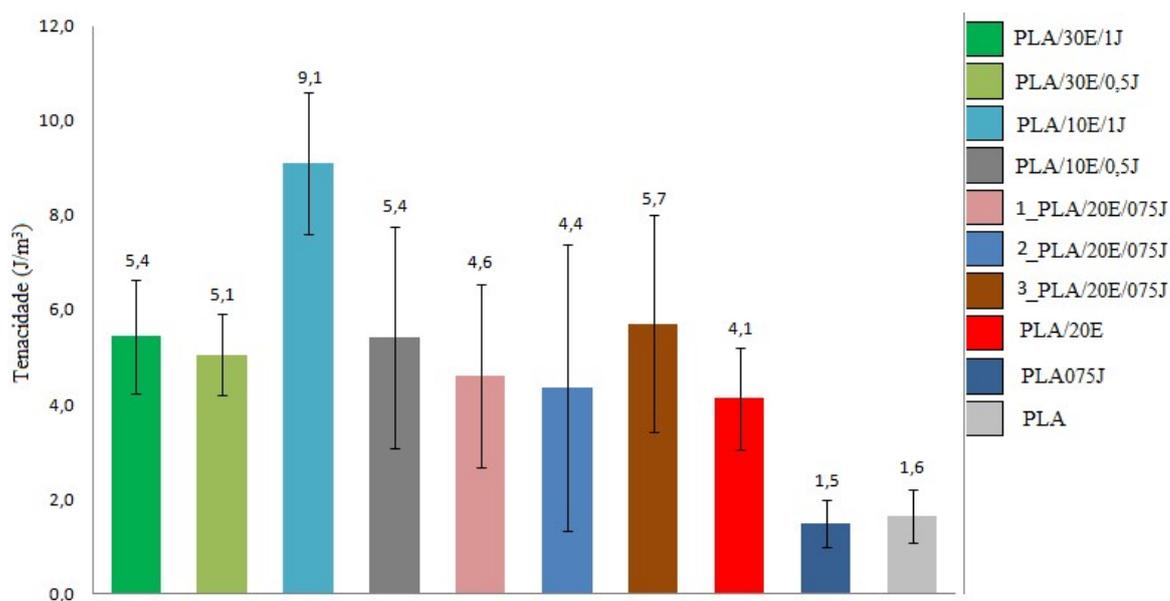


Figura 28. Tenacidade das amostras de PLA puro e das blends.

Verifica-se que a blenda PLA/10E/1J apresentou a maior energia mecânica necessária para levar o material à ruptura. Realizaram-se as análises estatísticas das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento na ruptura), apresentadas no Apêndice B. Observa-se o efeito significativo da variável elastômero na resposta tensão de ruptura. Apesar das amostras sem elastômero não estarem presentes no planejamento estatístico, nota-se uma grande diferença nas propriedades mecânicas das amostras contendo elastômero em comparação ao PLA puro.

A Figura 29 mostra os corpos de prova da blenda PLA/30E/1J após ensaio de tração. A partir da análise visual das amostras, notou-se que todo o comprimento útil dos corpos de prova das blends que continham 10, 20 e 30 % em massa de elastômero ficou esbranquiçado antes da ruptura. Esse comportamento é característico do microfissuramento (*crazing*). O branqueamento dos corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de tração é causado pela dispersão da luz, que pode estar relacionada ao possível microfissuramento e cavitação das partículas.

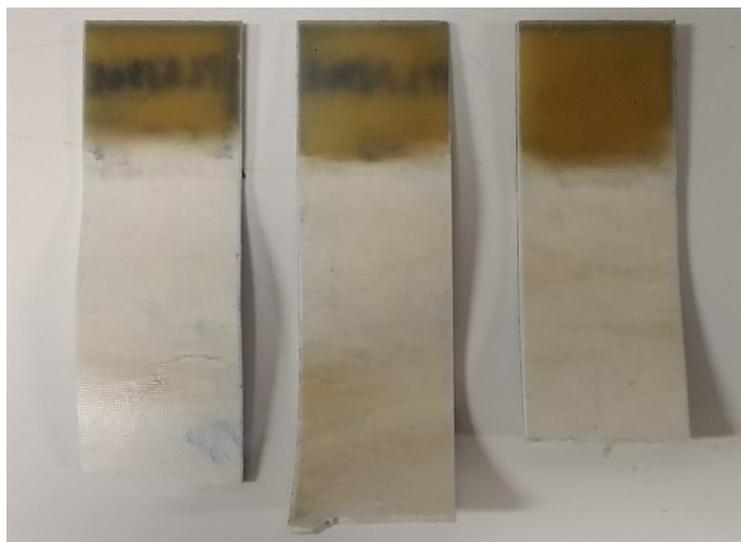


Figura 29. Corpos de prova da blenda PLA/30E/1J após ensaio de tração.

Quando a blenda é tracionada, parte da energia é dissipada pelo elastômero sob a forma de calor, pela vibração térmica de seus átomos e pelo movimento de relaxação de segmentos de cadeia. A energia restante se dissipa a partir da formação de microfissuras na interface da matriz PLA e elastômero. As microfissuras tendem a propagarem-se até encontrarem uma nova partícula de elastômero, num processo onde a energia será novamente dissipada sob a forma de calor pelas partículas, deste modo, novas microfissuras serão nucleadas (GRASSI, 2001). Os fatores que aumentam a formação de microfissuras são a boa adesão matriz/elastômero, tamanho otimizado das partículas, baixa Tg do elastômero e a morfologia esférica das partículas tenacificadoras (DAGLI et al., 1995; PIORKOWSKA et al., 1990).

Foi realizada análise estatística para a resposta tenacidade. A partir do Software Statistica foi obtido o gráfico de médias marginais. A Figura 30 apresenta o gráfico de médias marginais referente à tenacidade das blendas.

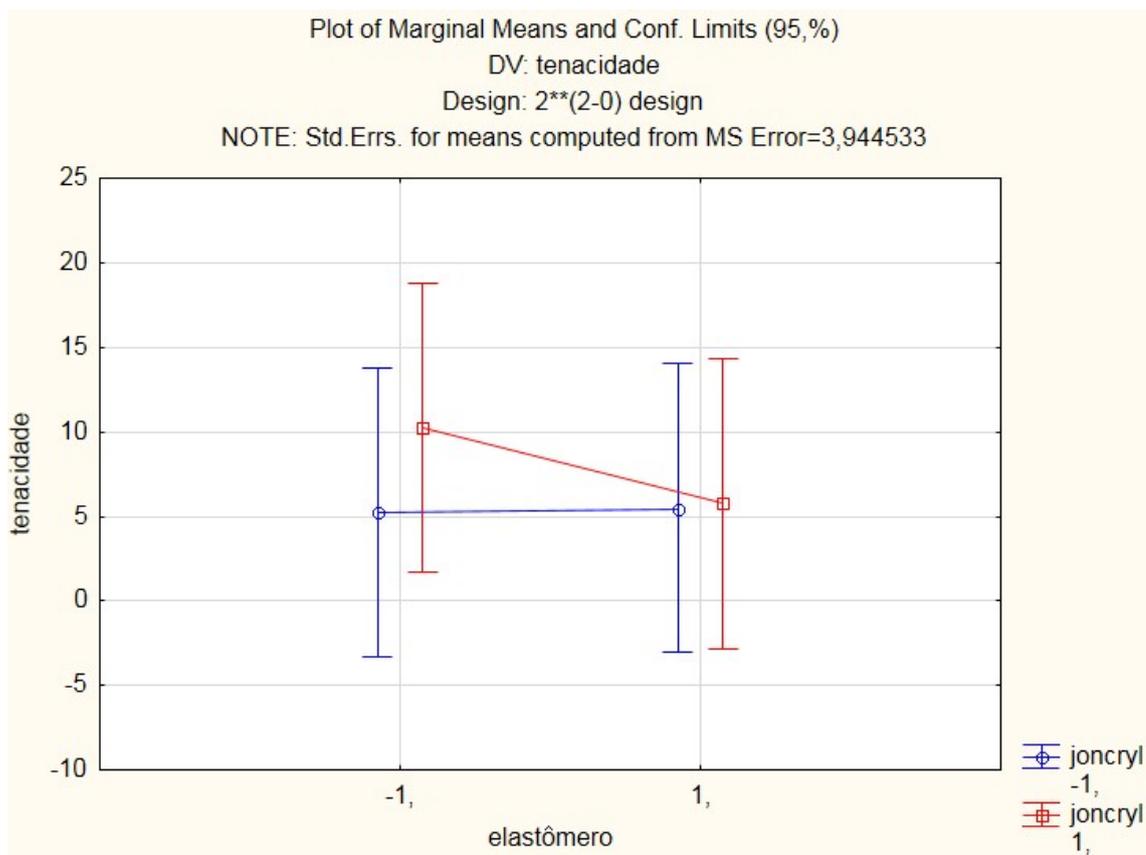


Figura 30. Gráfico de médias marginais referente à tenacidade das blendas.

As linhas não paralelas indicam que há interação entre o elastômero e extensor de cadeia. Observa-se que as blendas apresentam uma tendência ao aumento da tenacidade com concentrações menores de elastômero e maiores de Joncryl. Podendo indicar um caminho para a compatibilização entre a matriz polimérica e as partículas elastoméricas mais efetiva.

4.5 Teste de impacto Izod

Para um estudo mais aprofundado da ação do extensor de cadeia e do elastômero nas propriedades mecânicas das blendas, também foram realizados testes de resistência ao impacto Izod. A Tabela 8 mostra a energia necessária para romper os corpos de prova e o tipo de quebra.

Tabela 8. Resistência ao impacto Izod das amostras de PLA e blendas.

Amostras	Resistência (kJ/m²)	Tipo de quebra
100PLA	5,82 ± 2,10	C
PLA/30E/0,5J	20,37 ± 9,40	NB
PLA/30E/1J	14,24 ± 0,40	C
PLA/10E/0,5J	8,59 ± 0,42	C
PLA/10E/1J	8,65 ± 0,78	C
1 PLA/20E/0,75J	8,60 ± 0,63	C
2 PLA/20E/0,75J	9,94 ± 2,31	C
3 PLA/20E/0,75J	10,03 ± 1,80	C
80PLA/20E	10,92 ± 1,11	C
PLA/0,75J	3,07 ± 0,67	C

De acordo com a norma ASTM D256-10, o tipo de quebra para cada amostra deve ser registrado. Com exceção da amostra PLA/30E/0,5J, todas as amostras apresentaram quebra completa (C). As amostras PLA/30E/0,5J não romperam (NB). A Figura 31 apresenta o gráfico dos resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod.

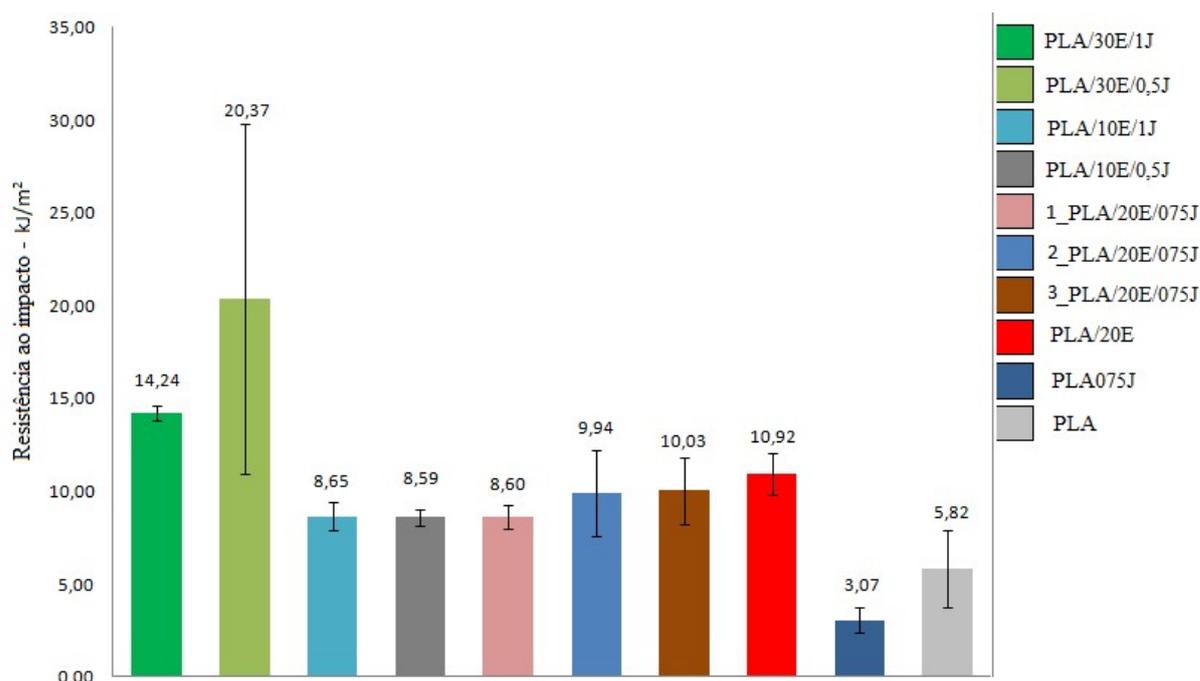


Figura 31. Resistência ao impacto Izod das amostras de PLA e das blendas.

Observa-se que o PLA puro, devido à sua maior fragilidade, apresentou menor resistência ao impacto comparado as blendas. Com a adição do extensor de cadeia, nota-se uma diminuição na resistência ao impacto da amostra PLA/0,75J.

Com o aumento da concentração do elastômero, houve um aumento da resistência ao impacto dos corpos de prova. Em relação à blenda PLA/20E, a incorporação do elastômero favoreceu o aumento em 46 % na resistência ao impacto do PLA. O que pode indicar uma interação entre o PLA e o elastômero, mesmo sem a adição do extensor de cadeia. Song et al. (2014) relataram possíveis interações entre o PLA e MMA de partículas núcleo casca, tais como ligações de hidrogênio e interações polares entre grupos carbonila e grupos hidroxila em nível molecular, de modo que o desprendimento da partícula exigiu uma maior tensão, proporcionando melhor tenacidade ao material.

A blenda PLA/30E/1J apresentou um aumento na resistência ao impacto de 59 % em relação ao PLA puro. As amostras PLA/30E/0,5J não romperam e por isso os valores numéricos não podem ser comparados. Em relação às blendas PLA/10E/1J e PLA/10E/0,5, a menor quantidade de elastômero, proporcionou um aumento de 32 % na resistência ao impacto.

Em estudo sobre blendas de PLA com elastômero núcleo-casca BA/MMA funcionalizado com grupos epóxidos, Zhang et al. (2014) obtiveram resultados semelhantes.

Eles notaram, a partir das análises de tração, um melhor efeito de tenacificação promovido pelo elastômero em concentrações de 15 % em massa. No entanto, as blendas que alcançaram maiores valores de resistência ao impacto continham 20 e 25 % em massa de elastômero.

As blendas PLA/20E/0,75J mostraram valores de resistência ao impacto mais próximos da blenda PLA/20E, indicando uma possível compatibilidade entre os polímeros. Zhang et al. (2015) a partir da análise TEM observaram que partículas com maior concentração de PMMA na casca, tiveram uma melhor dispersão na matriz de PLA e proporcionaram maiores valores de resistência ao impacto. Também notaram a necessidade da relação ideal entre o tamanho do núcleo e da casca, uma vez que o núcleo representa a parte macia da partícula elastomérica. Não foi realizada a análise estatística para o teste de impacto, pois as amostras PLA/30E/0,5J não romperam.

4.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Foram realizados experimentos de DMA para verificar a dependência do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan\delta$ em função da temperatura para as amostras PLA puro e blendas. O pico da $\tan\delta$ é gerado à medida que ocorre a diminuição do módulo de armazenamento, o máximo de $\tan\delta$ indica a relaxação das cadeias da fase amorfa do polímero que correspondem a sua temperatura de transição vítrea. O comportamento da curva DMA da $\tan\delta$ fornecem informações importantes sobre relaxações moleculares dos polímeros que compõem a blenda, possibilitando verificar a miscibilidade ou compatibilidade da mistura. As Figuras 32, 33 e 34 apresentam os resultados de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura respectivamente.

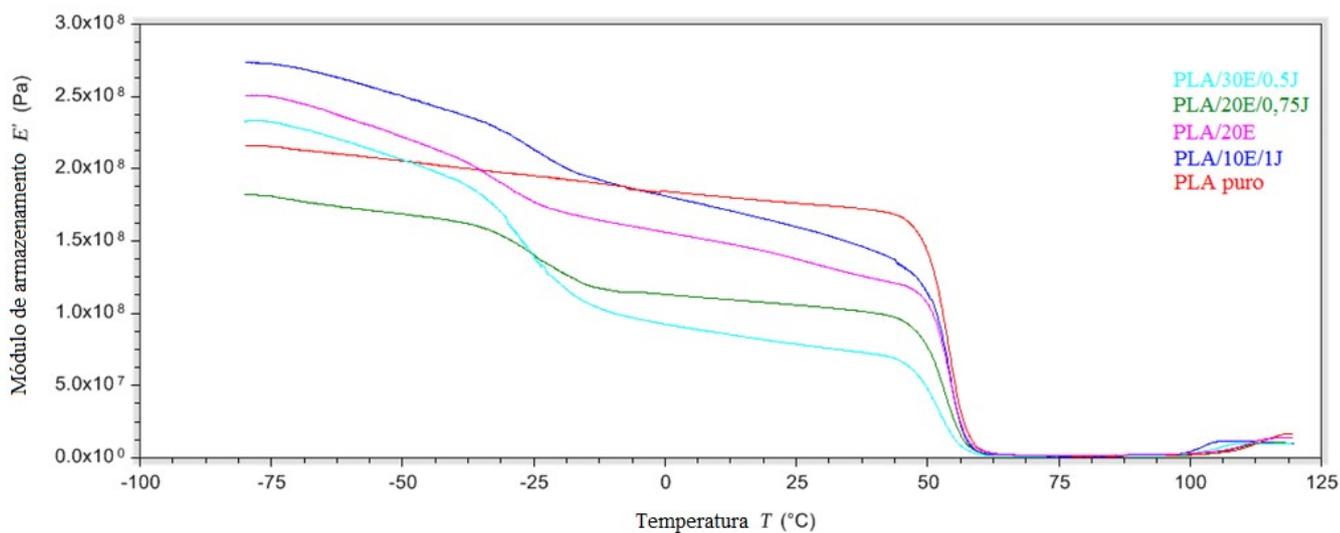


Figura 32. Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura.

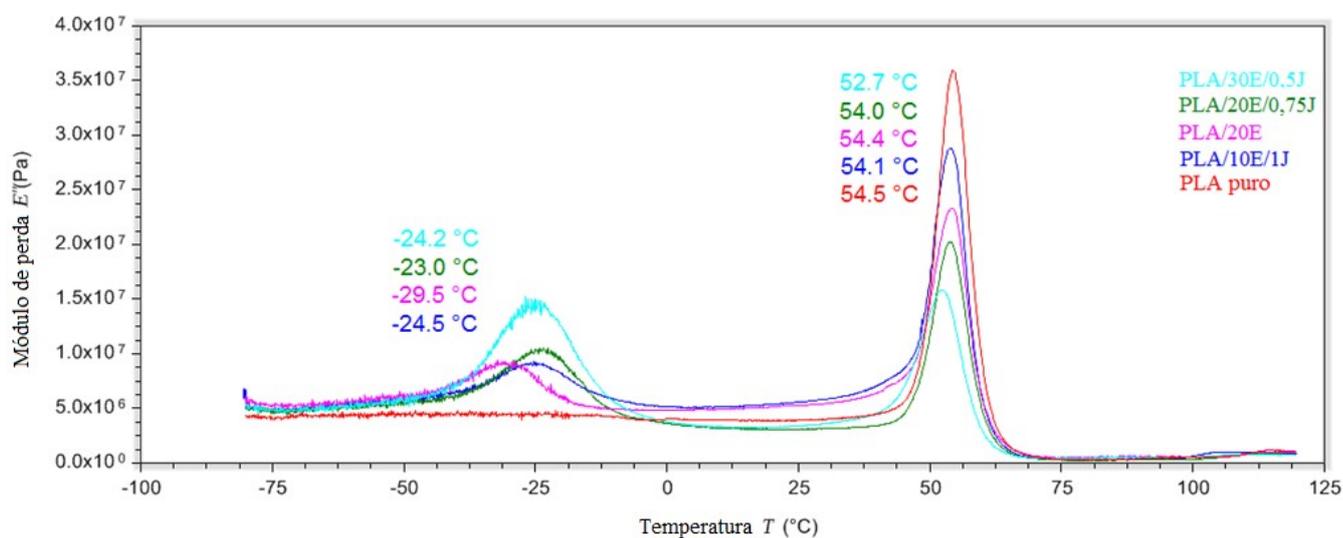


Figura 33. Dependência do módulo de perda (E'') com a temperatura.

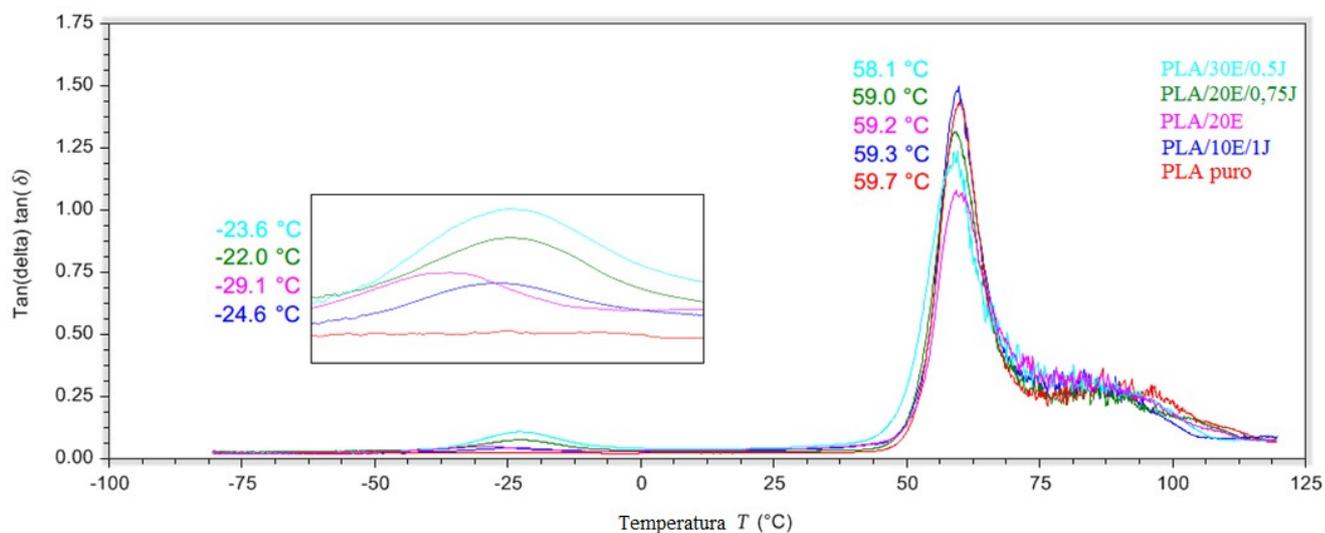


Figura 34. Dependência da tangente de perda ($\tan\delta$) com a temperatura.

A partir da Figura 32 nota-se que o E' de cada amostra diminui lentamente com o aumento da temperatura antes de atingir a T_g do PLA, mas diminuiu de forma abrupta ao se aproximar da T_g do PLA, pois nessa faixa de temperatura as cadeias amorfas do PLA ganham maior mobilidade. Na faixa da temperatura ambiente, a adição do elastômero diminuiu a E' do PLA puro devido à baixa rigidez das partículas. Os valores de E' foram coerentes com a análise mecânica, pois o módulo de elasticidade diminuiu com a adição do elastômero núcleo-casca.

Analisando as curvas referentes ao E'' (Figura 33), pode-se observar que apenas um pico ocorreu para o PLA puro, correspondente a 54 °C, enquanto dois picos distintos foram observados para as blendas, sugerindo que o PLA e o elastômero núcleo-casca formaram misturas imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Para explorar ainda mais a compatibilidade entre o PLA e o elastômero, a $\tan\delta$ foi gerada em função da temperatura.

A tangente de perda é o ponto mais utilizado pela literatura como o valor de transição vítrea. As temperaturas de transições vítreas das amostras foram obtidas a partir das curvas de $\tan\delta$ e são mostradas na Figura 34. As partículas do elastômero apresentam temperatura de transição vítrea de aproximadamente -35 °C. No caso da blenda PLA/20E pode-se observar que o pico $\tan\delta$, referente ao elastômero, ocorre na temperatura de -29 °C, enquanto que para as outras blendas houve o deslocamento destes picos para temperaturas mais altas. Esse deslocamento da T_g ocorre possivelmente pela adição do Joncryl, que pode atuar como agente de compatibilização, de forma que os grupos epóxidos do extensor de cadeia podem reagir com os grupos carboxílicos do PLA e das partículas núcleo-casca, melhorando a interface entre os polímeros. Segundo Zhang et al. (2015) o PLA e o PMMA apresentaram miscibilidade parcial, devido a possíveis interações entre grupos polares. Também pode ser notado que a altura do pico $\tan\delta$ das blendas tornou-se menor com a adição do elastômero na matriz de PLA, efeito atribuído ao aumento da flexibilidade das blendas (NETO, 2014). A Tabela 9 mostra os valores das temperaturas de transições vítreas dos polímeros obtidos nas análises DMA e DSC (segundo aquecimento). As diferenças observadas devem-se ao tipo de sinal que cada técnica considera para a determinação da T_g .

Tabela 9. Valores de Tg dos polímeros obtidos nas análises DMA e DSC.

Amostras	Tg elastômero (°C)		Tg PLA (°C)	
	DMA	DSC	DMA	DSC
PLA puro	-	-	59	56
PLA/10E/1J	-24	-30	59	56
PLA/20E	-29	-33	59	56
PLA/20E/0,75J	-22	-31	59	56
PLA/30E/0,5J	-23	-30	58	55

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para o estudo morfológico, pois fornece informações mais detalhadas sobre a interação entre as fases PLA e elastômero núcleo-casca. As micrografias foram obtidas da superfície de fratura de corpos de prova criofraturados e de corpos de prova que passaram pelo teste de resistência ao impacto Izod. As Figuras 35 e 36 apresentam as micrografias de criofratura do PLA e das blends.

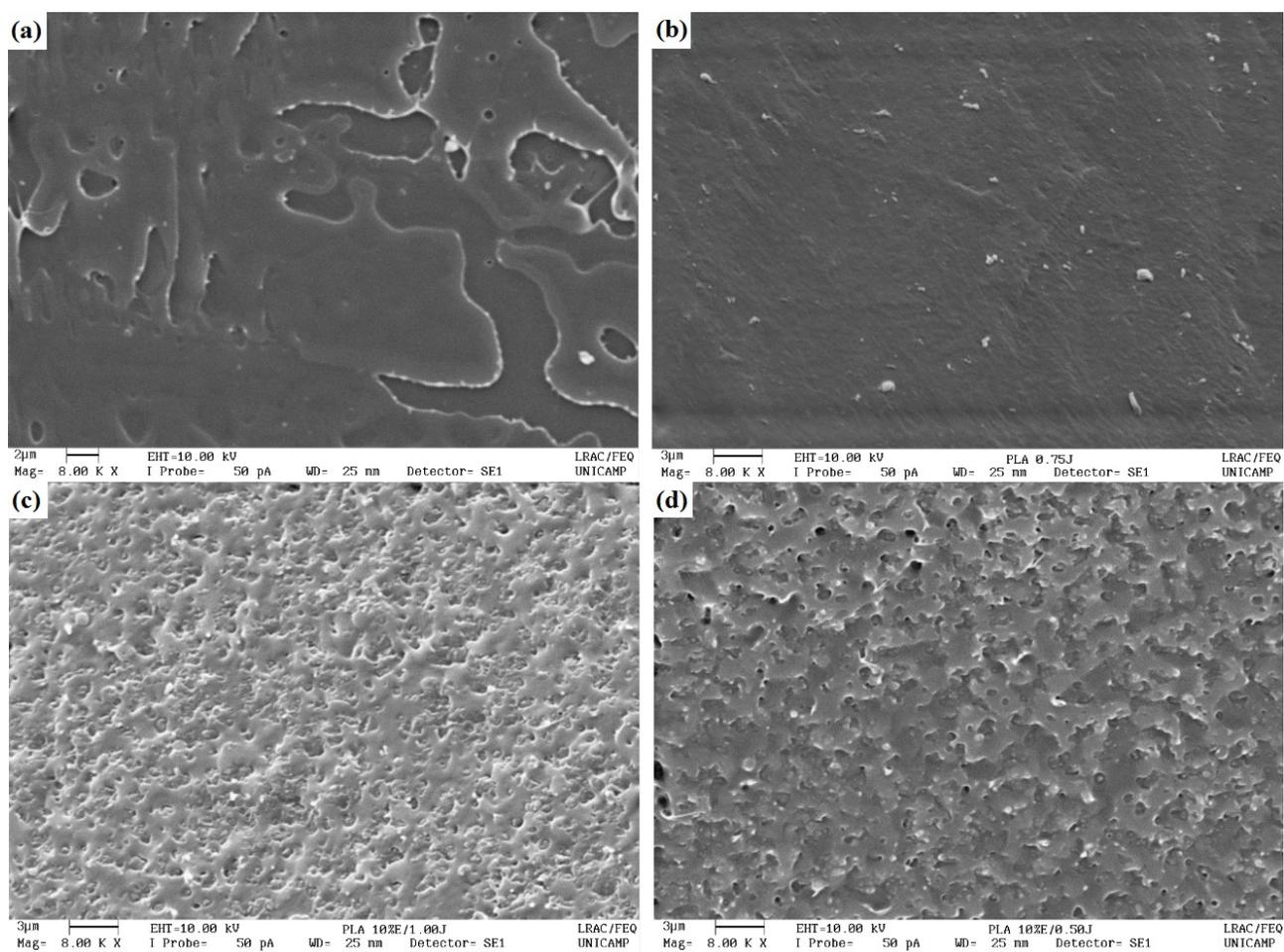


Figura 35. Micrografias de criofratura das amostras (a) PLA puro, (b) PLA/0,75J, (c) PLA/10E/1J e (d) PLA/10E/0,5J.

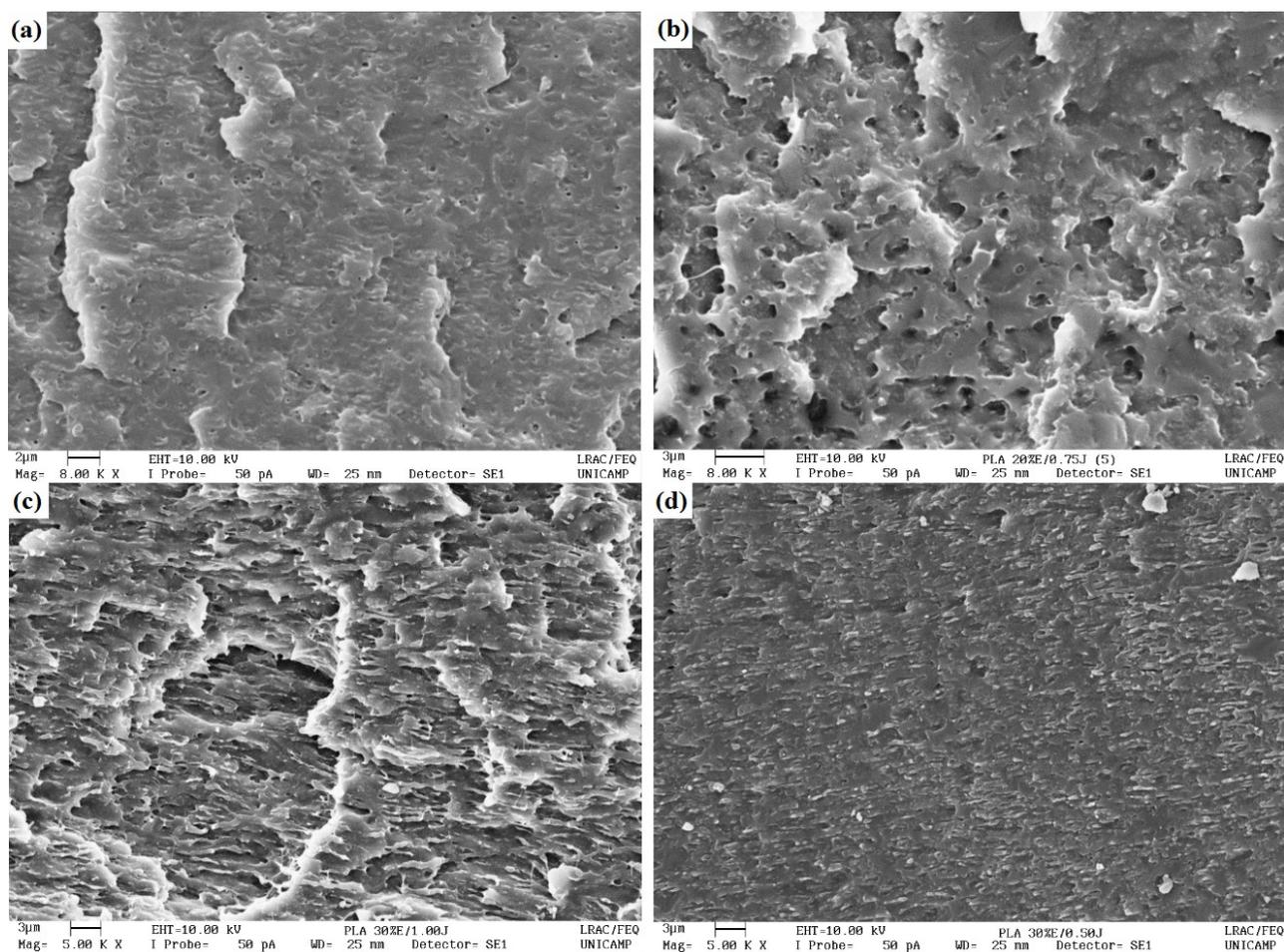


Figura 36. Micrografias de criofratura das amostras (a) PLA/20E, (b) PLA/20E/0,75J, (c) PLA/30E/1J, (d) PLA/30E/0,5J.

Na Figura 35(a) observa-se que a fratura do PLA puro apresenta uma superfície suave, com algumas cavidades. A amostra PLA/0,75J (Fig.35 b) apresenta uma superfície mais lisa em comparação ao PLA puro, isso ocorre devido à maior rigidez do material devida adição do Joncryl. Já as blendas PLA/10E/1J (Fig. 35c) e PLA/10E/0,5J (Fig.35 d) apresentam uma superfície de fratura mais áspera com pequenas cavidades. À medida que a concentração de elastômero aumenta, nota-se uma maior irregularidade da superfície. A blenda PLA/20E/0,75J (Fig. 36b) apresenta pequenas cavidades bem dispersas, que podem ter relação com o desprendimento de algumas partículas de elastômero. Mesmo para a amostra PLA/20E (Fig. 36a) a qual não foi adicionado o Joncryl, não foi possível observar uma clara distinção entre a interface PLA/elastômero, o que indica uma boa compatibilidade entre os polímeros.

A partir das micrografias das amostras PLA/30E/1J (Fig. 36c) e PLA/30E/0,5J (Fig. 36d) observa-se morfologia diferente na superfície, como uma alteração na forma de deformação, que dentre as possíveis causas está a cavitação das partículas poliméricas.

Segundo Han et al. (2014) em estudo de filmes de PLA com elastômero núcleo-casca composto por MMA e BA, os grandes vazios presentes na matriz polimérica podem ser formados pela coalescência de pequenas cavidades vizinhas. Nas Figuras 37 e 38 são apresentadas as micrografias de fratura de impacto dos corpos de prova.

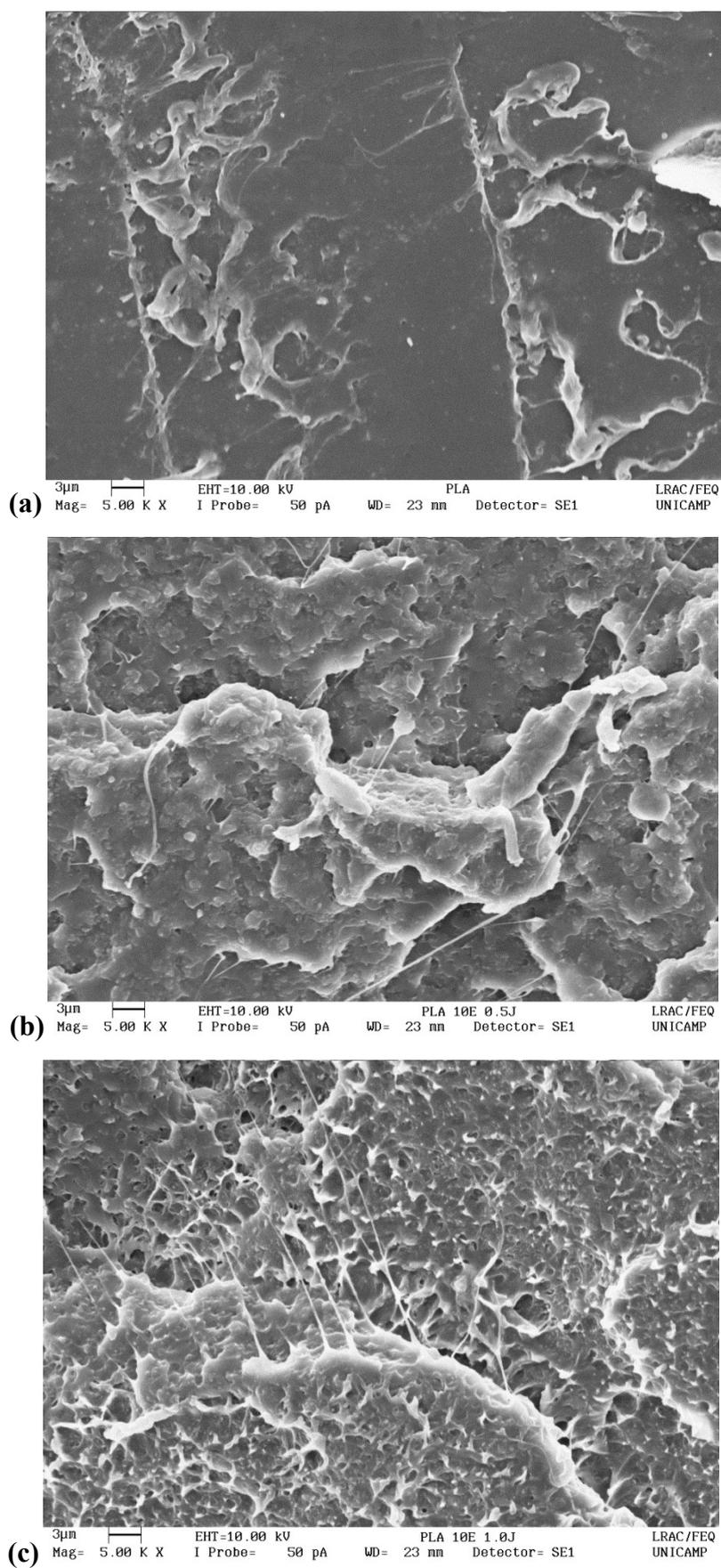


Figura 37. Micrografias de fratura de impacto das amostras (a) PLA puro, (b) PLA/10E/0,5J e (c) PLA/10E/1J.

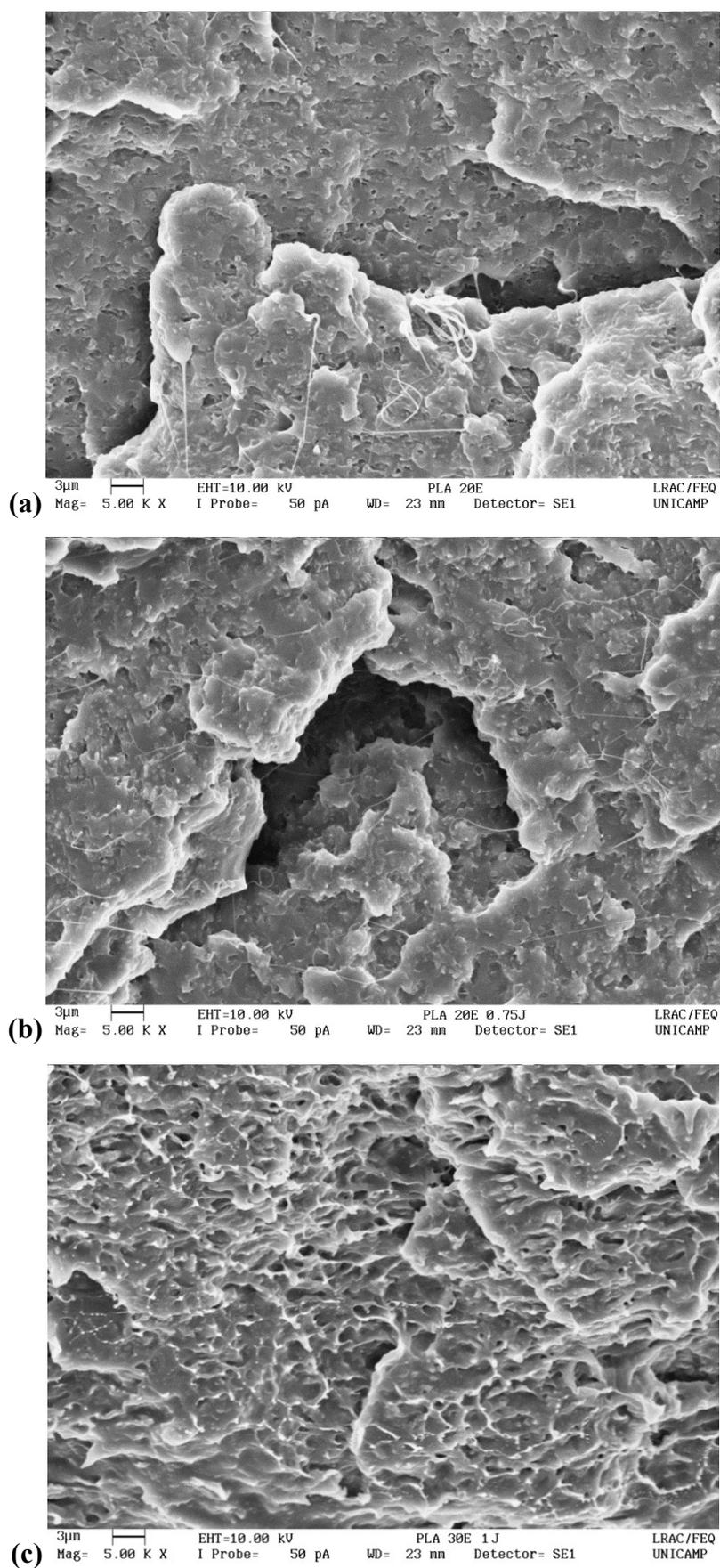


Figura 38. Micrografias de fratura de impacto das amostras (a) PLA/20E, (b) PLA/20E/0,75J e (c) PLA/30E/1J.

A blenda PLA/30E/0,5J não sofreu fratura no teste de resistência ao impacto Izod. Desta forma, a Figura 38 somente apresenta a superfície de fratura da blenda PLA/30E/1J.

A partir da Figura 37(a), nota-se que a superfície de fratura por impacto do PLA puro mostrou-se relativamente suave, indicando que uma pequena deformação plástica ocorreu durante o teste de impacto. Estando de acordo com a baixa resistência ao impacto do PLA puro. As blendas PLA/10E/0,5J (Fig. 37b) e PLA/10E/1J (Fig. 37c) apresentam superfície de fratura com maior deformação plástica. Observa-se que ocorreu fratura dúctil nas blendas PLA/20E (Fig. 38a) e PLA/20E/0,75J (Fig. 38b), também ocorrendo o estiramento de algumas partículas, que dissipam energia mecânica ao formarem os fios.

Na Figura 38(c) referente à blenda PLA/30E/1J é possível notar desvios de fratura, que ocorrem devido à presença de partículas de elastômero (SONG et al., 2014). Com o aumento da concentração de elastômero parece ocorrer o processo de cavitação das partículas. Assim como o microfissuramento, a cavitação das partículas elastoméricas é um mecanismo de dissipação de energia (HAN et al., 2014). Segundo Pearson et al. (1986) a cavitação pode ocorrer dentro das partículas elastoméricas ou na interface entre as partículas e a matriz polimérica. A Figura 39 apresenta o possível mecanismo de tenacificação das blendas.

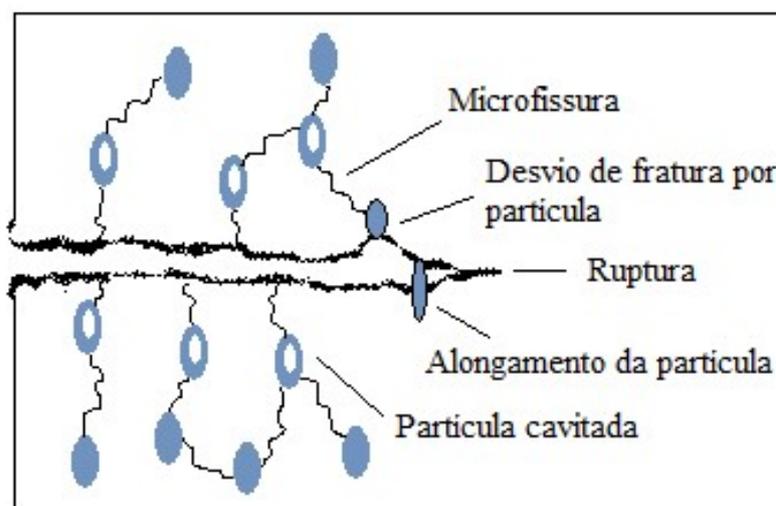


Figura 39. Possível mecanismo de tenacificação por partículas núcleo-casca (Fonte: Próprio autor).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, o PLA foi flexibilizado com a adição de partículas núcleo-casca. O módulo de elasticidade foi reduzido. O alongamento à ruptura, bem como a resistência ao impacto das blendas, aumentaram significativamente em comparação ao PLA puro. As análises térmicas, DSC e DMA, não revelaram deslocamento da temperatura de transição vítrea do PLA nas blendas, indicando que não houve miscibilidade entre os componentes das blendas. Como conclusão, estes dois efeitos indicam que embora não miscíveis as blendas são compatíveis.

A blenda PLA/10E/1J apresentou a melhor combinação de propriedades, aumento efetivo do alongamento na ruptura, aumento na resistência ao impacto e na tenacidade.

Os dados da microscopia foram relacionados com as propriedades mecânicas e as correlações desses dados apontam para uma boa interface entre o PLA e o elastômero núcleo-casca, mesmo para concentrações contendo 20 e 30 % em massa de elastômero. Os resultados dos ensaios mecânicos da blenda PLA/20E, que não contém o extensor de cadeia Joncryl ADR - ADR-4368 apontam para possíveis interações entre o ácido itacônico presente na casca do elastômero com a matriz polimérica.

A partir da análise visual dos corpos de prova e das imagens SEM, observou-se indícios de possível microfissuramento da matriz polimérica e que as partículas núcleo-casca podem ter atuado como dissipadores de tensões, o que leva à cavitação e o alongamento das partículas devido à boa interface entre o elastômero e a matriz polimérica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a interação e morfologia dos elastômeros núcleo-casca por microscopia eletrônica de transmissão;
- Estudar um sistema com a presença de um plastificante com o elastômero para buscar a redução da Tg do PLA além de sua tenacificação;
- Estudar os efeitos do elastômero no processo de biodegradação do PLA.

7 REFERÊNCIAS

- ADAMI, R.; LIPAROTI, S.; IZZOB, L.; PAPPALARDOC, D.; REVERCHONA, E. PLA–PEG copolymers micronization by supercritical assisted atomization. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 72, p. 15–21, 2012.
- AKCELRUD, L.; **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Teoria do volume livre, cap.2. Leni Akcelrud. Manole. São Paulo (2007)
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 1898-1914, 2012.
- ARAÚJO, J., AGRAEAL, P.; Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 10, p. 3 118–127, 2015.
- AURAS, R., LIM, L., T., SELKE, S., E., M., TSUJI, H., **POLY(LACTIC ACID) - Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Ed. Wiley. 2010.
- BANK, M.; LEFFINGWELL, J.; THIES, C. The Influence of Solvent upon the Compatibility of Polystyrene and Poly (vinyl methyl ether). **Macromolecules**. v. 4, p. 43-46, 1971.
- BARLOW, J. W.; PAUL, D. R.; Mechanical Compatibilization of Immiscible Blends. **Polymer Engineering Science**. v. 24, p. 525- 534, 1984.
- CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2ª Edição Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber. 2006.
- CARDI, N; R. PO; GIANNOTTA. G; E. OCCHIELLO; F. GARBASSI; G. MESSINA, J. **Applied Polymer Science**. v. 50, p. 1501–1509, 1993.

CARLSON, D.; NIE, L.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer**. v. 72, p. 477-485, 1999.

CHAIWUTTHINAN, P.; LEEJARKPAI, T.; KASHIMA, D. P.; CHUAYJULJIT, S.; Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Blends Filled with Epoxy Functionalized Polymeric Chain Extender. **Advanced Materials Research**. p. 644-648, 2013

COLTELLI, M.B.; MAGGIORE, I. D.; BERTOLDO, M.; SIGNORI, F.; BRONCO, S.; CIARDELLI, F. Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 110, p. 1250–1262, 2008.

COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. 2nd Edition, Cap 12. Blackie. USA (1992)

COWIE, J. M. G.; HARRIS, S.; MCEWEN, I. J. Physical Aging in Poly(vinyl acetate). 2. Relative Rates of Volume and Enthalpy Relaxation. **Macromolecules**. p. 2611–2615, 1998.

BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, YVES.; THOMAS S. **Handbook of Multiphase Polymer Systems**. John Wiley and Sons. 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Tenacificação do poli(ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros**. v. 22, p. 164-169, 2012.

DAGLI, G., ARGON, A. S. & COHEN, R. E. Particle – size effect in craze plasticity of high – impact polystyrene. **Polymer**. v. 36, p.2173-2180, 1995.

DONG, WEIFU., ZOU, BENSU., YAN, YANGYANG., MA, PIMING, CHEN, MINGQING. Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 14, p. 20189–20203, 2013.

ERBIL, C. Interactions between poly(acrylamide)-poly(itaconic acid) and cerium (IV)-nitrilotriacetic acid redox pair in the synthesis acrylamide and itaconic acid homo-and copolymers. **Polymer International**. v. 50, p. 792-795, 2001.

FOX, T.G. and FLORY, P.J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. 1. Influence of Molecular Weight. **Journal of Applied Physics**. v. 21, p. 581–591, 1950.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; TON-THAT, M.T. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**. v. 54, p. 1361-1369, 2013.

GRASSI V. G., FORTE M. M. C., DAL PIZZOL M. F., Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura – Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, p. 158 - 168, 2001.

GUPTA, V K. Microwave induced synthesis of graft copolymer of binary vinyl monomer mixtures onto delignified Grewia optiva fiber: application in dye removal. **Frontiers in Chemistry**. v. 2, 2014.

HAN, L., ZHANG, H., WANG, X., ZHANG, G. Influence of acrylic impact modifier on plasticized polylactide blown films. Research Article. **Polymer International**. v. 63, p. 1076 – 1084, 2014.

HUTCHINSON, J. M. **The Physics of Glassy Polymers**; Haward, R. N.; Young, R. J., eds.; ed. 2; Chapman and Hall: London. p. 85-86. 1997.

INATA, H., MATSUMURA, S.; Chain extenders for polyesters I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end group of polyesters, **Journal of Molecular Sciences**. v. 30, p. 3325-3337, 1985.

INCARNATO L, SCARFATO P, DI MAIO L AND ACIERNO D. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**. v. 41 p. 6825-6831, 2000.

KAUR, J; JINDAL, R. Evaluation of Physio-chemical and thermal properties of soy protein concentrate and Different Binary Mixtures Based Graft Copolymer. **International Journal of Scientific & Engineering Research**. v. 4, p. 573 – 579, 2013.

KAWAGUCHI, S. Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Studies on Intramolecular Hydrogen Bonding of poly(itaconic acid). **Polymer Journal**. v. 24, p. 1229-1238, 1992.

KIM, W. NY.; BURNS, C. M. Thermal Behavior, Morphology, and the Determination of the Flory-Huggins Interaction Parameter of Polycarbonate-Polystyrene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 34, p. 945-967, 1987.

KOENIG, J.L. **Microspectroscopic imaging of polymers**. Ed. ACS professional Reference Book. 1998.

KRICHELDORF, H. R. Syntheses and application of polylactides. **Chemosphere**. v. 43, p. 49-54, 2001.

KROSCHWITZ, J. I.; **Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties**. John Wiley & Sons. 1987.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, R. M. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 8406–8415, 2010.

KUCHNIER, C. N. **Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de PLA/PBAT**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado). 2014.

LEE, JOON Y; PAINTER, PAUL C; COLEMAN, MICHAEL M. Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 3. Blends Involving Polymers Containing Methacrylic Acid and Ether Groups. **Macromolecules**. v. 21, p. 346-354, 1988

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G.; **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**, Academic Press: Toronto. 1991.

LLOYD M. Robson. **Polymer Blends – A comprehensive Review**; Carl Hanser Verlag. Munique. 2007.

MENG, Q.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P. J. Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 2010-2020, 2012.

MIDDLETON, JOHN C. TIPTON, ARTHUR J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**. V. 21, p. 2335-2346, 2000.

MIGLIARESI, C.; LOLLIS, A.; FAMBRI, L.; COHN, D. The effect of thermal history on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymers. **Clinical Materials**. v. 8, p. 111-118, 1991.

MURAYAMA, T. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., eds.; ed. 2, John Wiley & Sons: New York. 1988.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; WOOD-ADAMS, P. M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, p. 554-565, 2012.

NAM, J.Y.; OKAMOTO, M.; OKAMOTO, H.; NAKANO, M.; USUKI, A.; MATSUDA, M. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide. **Polymer**, 47, 1340–1347, 2006.

NETO, S. CLARO. **DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III)**. Braz. J. Therm. Anal. Vol. 3, p. 26– 29, 2014.

NISHI, T.; WANG, T. T. Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly (methyl methacrylate) Mixtures. **Macromolecules**. v. 8, p. 909-915, 1975.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 27, p.87-133, 2002.

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T., eds.; **Polymer-Polymer Miscibility**, Academic Press: New York; 1979.

OLIVEIRA, CLARA MARIZE F.; AMORIM, MARCIA CHRISTINA V.; LUCAS, ELIZABETE F. Análise do Comportamento de Fases de Poli(Metacrilato de Metila) Graftizado com Polióxidos. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 2, p. 29-33, 1992.

PAUL, D. R.; BARLOW J. W.; KESKKULA, H. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., eds.; J. Wiley & Sons: New York. v. 12, 1988.

PEARSON, R. A.; YEE, A. F. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 1. Mechanical studies. **Journal Materials Science**. v. 21, p. 2475–2488, 1986.

PIORKOWSKA, E.; ARGON, A. S. & COHEN, R. E. Size effect of compliant rubbery particles on craze plasticity in polystyrene. **Macromolecules**. v. 23, p.3838 - 3848, 1990.

PLASTICSEUROP. **Plastics – The Facts 2016**. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FolID=2>. Acessado em 13/11/2017

SABAA, M.W.; MOKHTAR, S.M. Chemically induced graft copolymerization of itaconic acid onto cellulose fibers. **Polymer Testing**. v. 21, p. 337-343, 2002.

SANTOS, Evelise Fonseca. **Síntese e aplicação de bio-oligoésteres como plastificantes ao poli (ácido láctico): estrutura e propriedades**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação (mestrado). 2016.

SILVA, Rafael Caetano J. **Comportamento térmico dos polímeros**. Disponível em: http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840772/312/Analisetermica_parte3_rev01.pdf.

Acessado em 18/02/2016

SILVA, T. R. DE GOUVEIA; CUNHA, B. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; "Mechanical and Morphological Behavior of Blends Obtained from Biopolymers (PLA/PLC)", **Materials Science Forum**. v. 775-776, p. 24-28, 2014.

SIRISINHA, K.; SOMBOON, W. Melt Characteristics, Mechanical, and Thermal Properties of Blown Film, from Modified Blends of Poly(butylensadipate-co-terephthalate) an Poly(lactide). **Jornal of Applied Polymer Science**. v. 124, p. 4986-4992, 2012.

RIGOLIN, T. R. **Modificação química de poli(acido láctico) com anidrido maleico por processamento reativo**. 2014. 115 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de São Carlos. 2014.

TAYLOR, LYNNE S; ZOGRAFI, GEORGE. Spectroscopic characterization of interactions between PVP and indormethacin in amorphous molecular dispersions. **Pharmaceutical Research**. v. 14, p. 1691-1699, 1997.

UTRACKI, L. **Polymer blends handbook**; Kluwer Academic Publishrs: Dordrecht (etc.), 2002.

VILLALOBOS, M.; AWOJULU, A.; GREELEY T.; TURCO, G.; DEETER, G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**. v. 31, p. 3227–3234, 2006.

VILLANOVA, JANAINA CECÍLIA OLIVEIRA. **Síntese e caracterização de beads acrílicos preparados por polimerização em suspensão visando aplicação como excipiente farmacêutico para compressão direta**. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000100023.

Acessado em: 17/11/2016.

WANG, Y., FU, C., LUO, Y., FU, Y. Melt Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic Acid) Chain Linked by Multifunctional Epoxy Compound. **Journal of Wuhan University of Technology-Master**. v. 25, p. 774-779, 2010.

WYPYCH, G.; **Handbook of Plasticizers**; ChemTec Publishing: Nova Iorque, 2004.

XIAO, H; LU W.; YEH, J.-T. Crystalization behavior of fully biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate- co-terephthalate) blends. **Jornal of Applied Polymer Science**. v. 112, p. 3754-3763, 2009.

YUANLIANG, W., CHUNHUA, F., YONGXIANG, L., CHANGSHUN, R., YAOYAO, Z., YA, F. Melt Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic Acid) Chain Linked by Multifunctional Epoxy Compound. **Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition**. v.25. p.774-779, 2010.

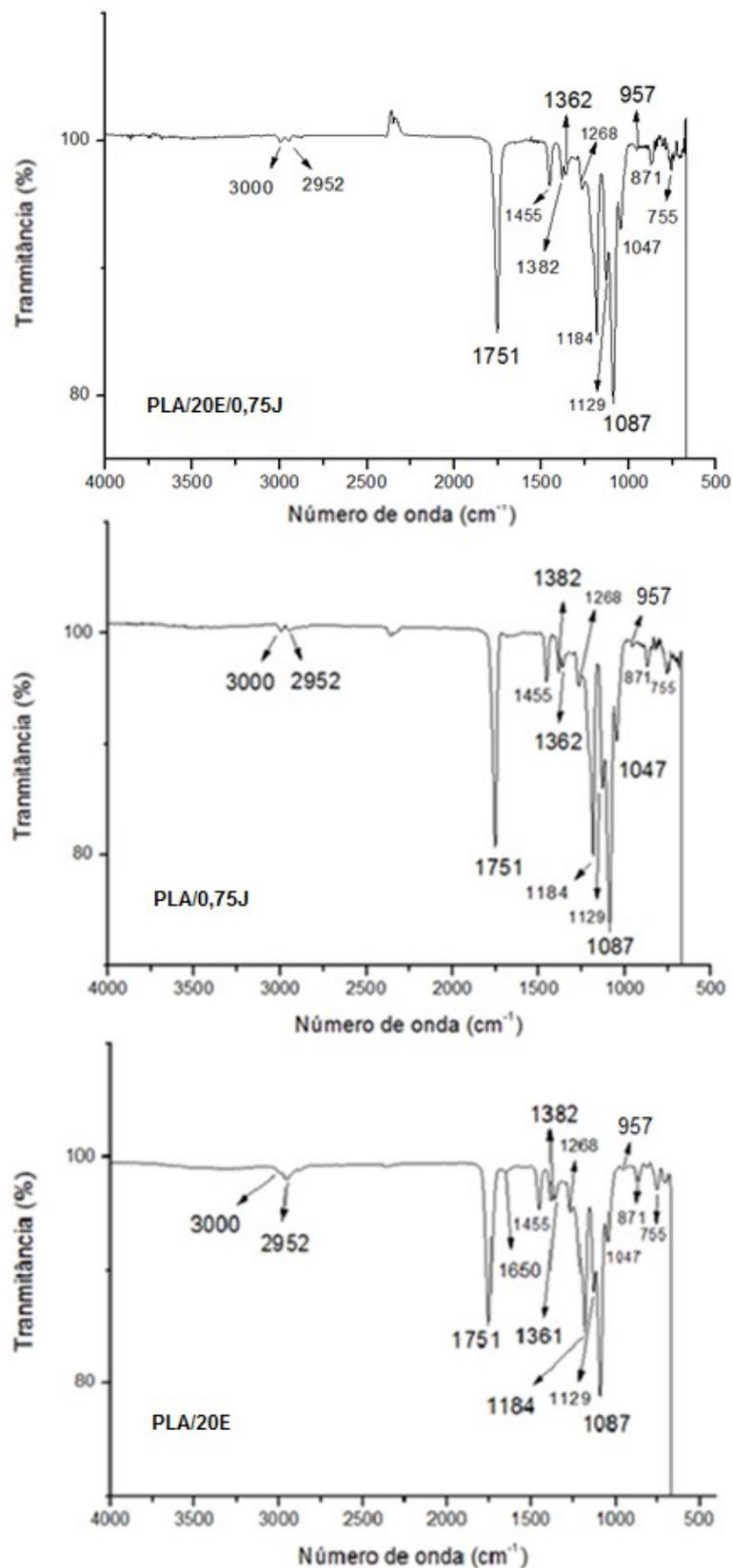
ZAKARIA, ZAINOHA; ISLAM, MD.SAIFUL; HASSAN, AZMAN; HAAFIZ, M. K. MOHAMAD; ARJMANDI, REZA; INUWA, I. M.; HASAN, M. Mechanical Properties and Morphological Characterization of PLA/Chitosan/Epoxidized Natural Rubber Composites. **Advances in Materials Science & Engineering**. p. 1-7, 2013.

ZBOROWSKI, L; PORTO, D; TAPARELLI, J.R.; MEI, L.H.I. **Influência de temperatura e de ácido itacônico na síntese de partículas core-shell de acrilato de butila e metacrilato de metila via polimerização em emulsão em processo semi-contínuo**, 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2015.

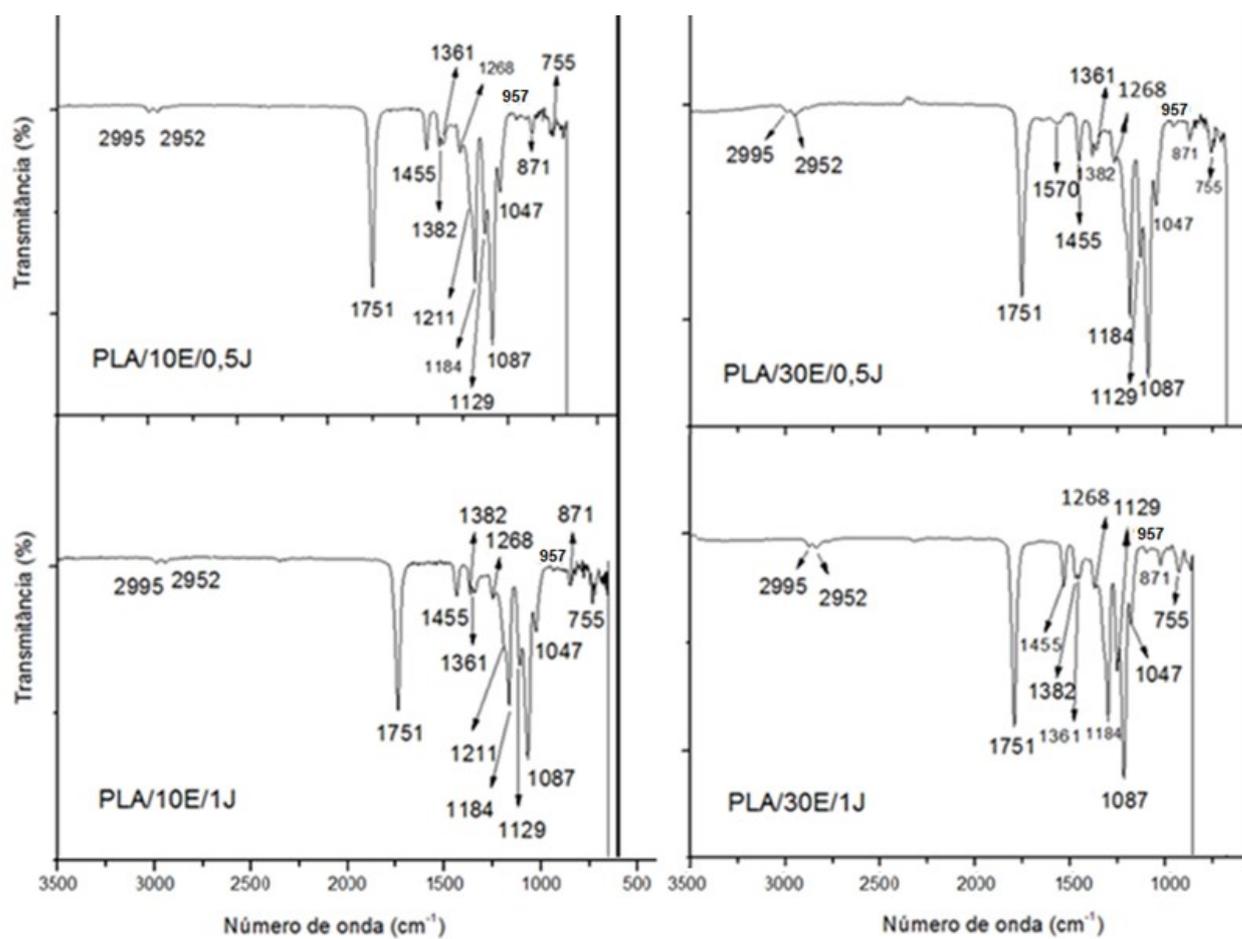
ZHANG, K., NAGARAJAN, V., MISRA, M., MOHANTY, A. K. Supertoughened renewable PLA reactive multiphase blends system: phase morphology and performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**. v. 6, p. 12436–12448, 2014.

ZHOU, Y., LEI, L., YANG, B., LI, J., REN, J. Preparation of PLA-based nanocomposites modified by nano-attapulgite with good toughness-strength balance. **Polymer Testing**. v. 60, p.78-83, 2017.

APÊNDICE A – Espectros FTIR de todas as blendas e da amostra PLA/0,75J.



FTIR – Amostras PLA/20E/0,75J, PLA/0,75J e PLA/20E



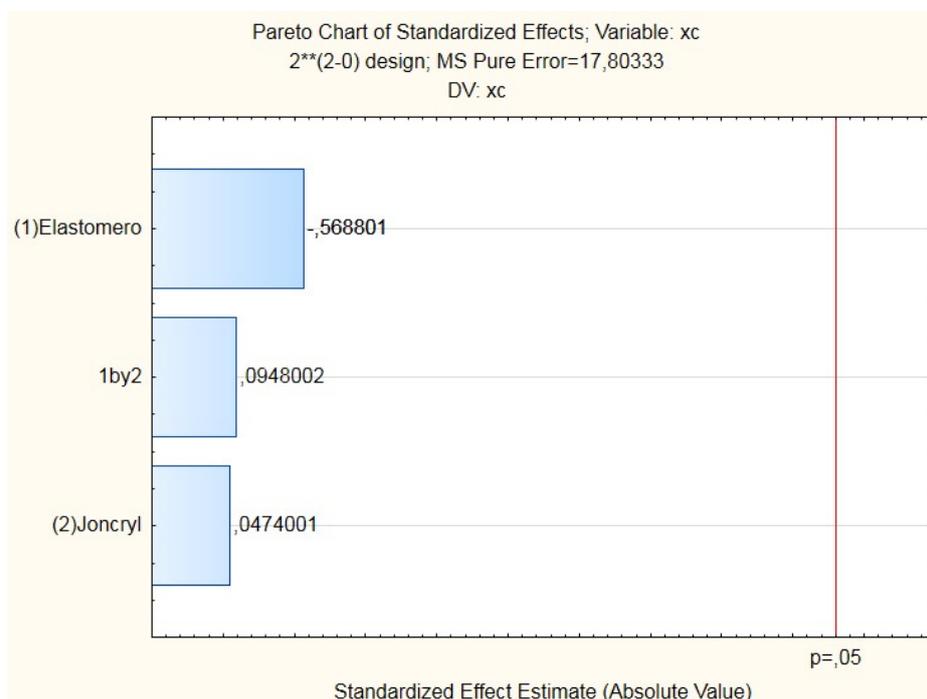
FTIR – Blendas PLA/10E/0,5J, PLA/10E/1J, PLA/30E/0,5J e PLA/30E1J

APÊNDICE B – Tabela de efeitos e Diagrama de Pareto

Xc (primeiro aquecimento)

Effect Estimates; Var.:xc; R-sqr=,14296; Adj:0, (xc_primeiro2)
2**(2-0) design; MS Pure Error=17,80333
DV: xc

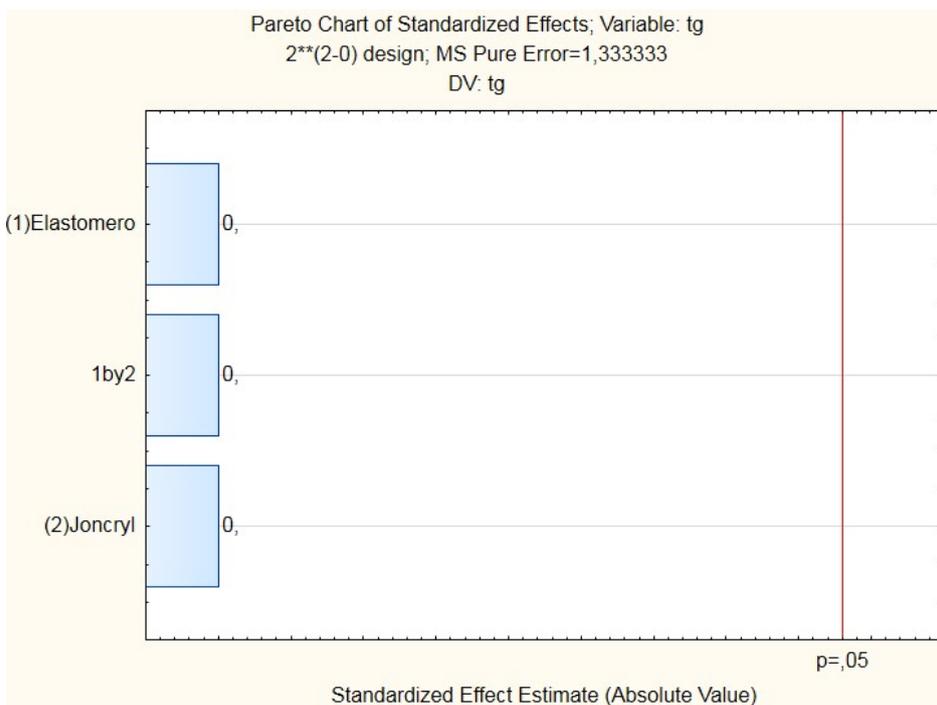
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	4,28571	1,594783	2,687334	0,115058	-2,5761	11,14751	4,28571	1,594783	-2,5761	11,14751
(1)Elastomero	-2,40000	4,219400	-0,568801	0,626848	-20,5546	15,75461	-1,20000	2,109700	-10,2773	7,87731
(2)Joncryl	0,20000	4,219400	0,047400	0,966502	-17,9546	18,35461	0,10000	2,109700	-8,9773	9,17731
1 by 2	0,40000	4,219400	0,094800	0,933116	-17,7546	18,55461	0,20000	2,109700	-8,8773	9,27731



Tg (Primeiro aquecimento)

Effect Estimates; Var.:tg; R-sqr=0,; Adj:0, (tg_primeiro2)
2**(2-0) design; MS Pure Error=1,333333
DV: tg

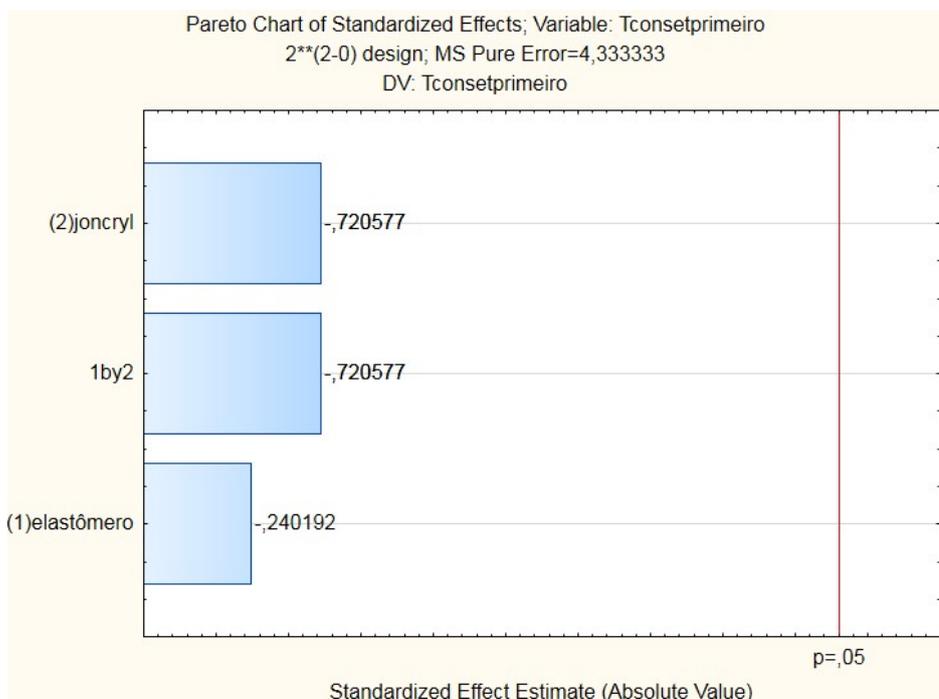
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	54,28571	0,436436	124,3842	0,000065	52,40788	56,16355	54,28571	0,436436	52,40788	56,16355
(1)Elastomero	0,00000	1,154701	0,0000	1,000000	-4,96828	4,96828	0,00000	0,577350	-2,48414	2,48414
(2)Joncryl	0,00000	1,154701	0,0000	1,000000	-4,96828	4,96828	0,00000	0,577350	-2,48414	2,48414
1 by 2	0,00000	1,154701	0,0000	1,000000	-4,96828	4,96828	0,00000	0,577350	-2,48414	2,48414



Tc onset (Primeiro aquecimento)

Effect Estimates; Var.: Tconsetprimeiro; R-sqr=,04241; Adj:0, (tconsetpri)
2**(2-0) design; MS Pure Error=4,333333
DV: Tconsetprimeiro

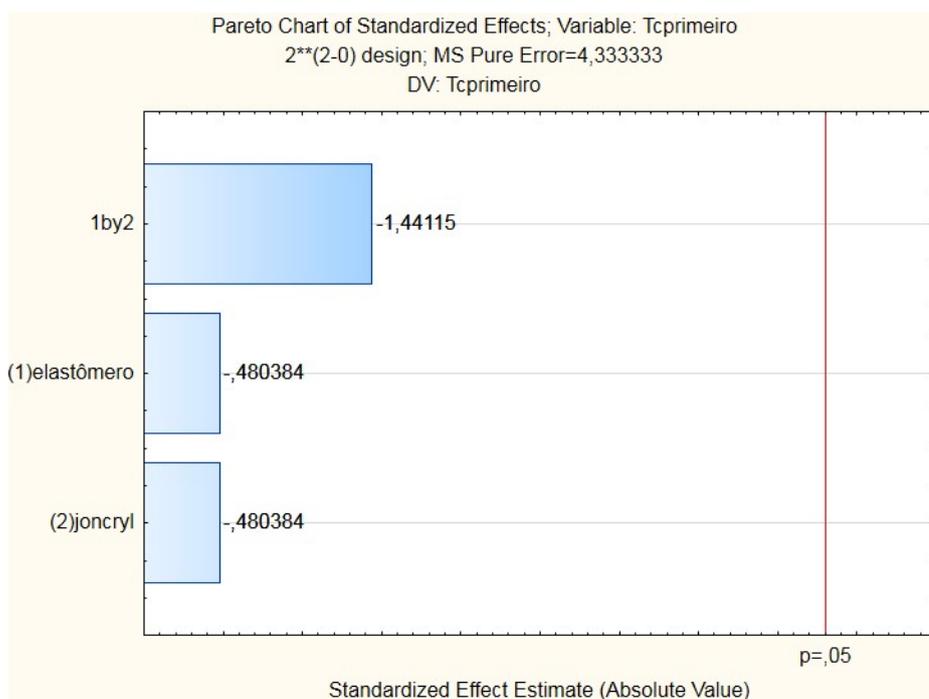
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	91,00000	0,786796	115,6590	0,000075	87,6147	94,38531	91,00000	0,786796	87,61469	94,38531
(1)elastômero	-0,50000	2,081666	-0,2402	0,832556	-9,4567	8,45669	-0,25000	1,040833	-4,72834	4,22834
(2)joncryl	-1,50000	2,081666	-0,7206	0,546010	-10,4567	7,45669	-0,75000	1,040833	-5,22834	3,72834
1 by 2	-1,50000	2,081666	-0,7206	0,546010	-10,4567	7,45669	-0,75000	1,040833	-5,22834	3,72834



Tc (Primeiro aquecimento)

Effect Estimates; Var.:Tcprimeiro; R-sqr=,11032; Adj:0, (tcpri)
2**(2-0) design; MS Pure Error=4,333333
DV: Tcprimeiro

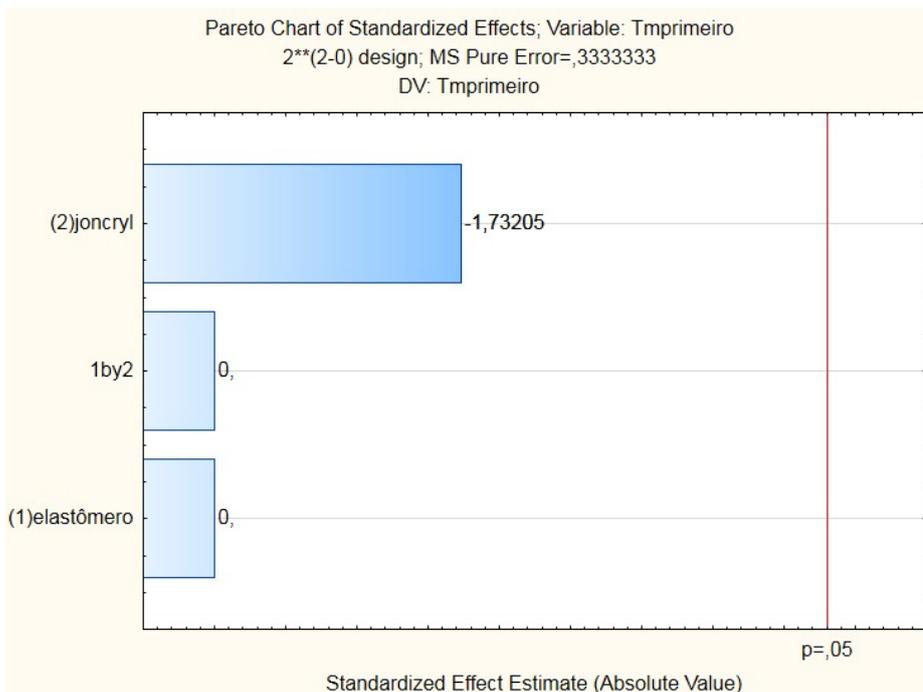
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	104,4286	0,786796	132,7264	0,000057	101,0433	107,8139	104,4286	0,786796	101,0433	107,8139
(1)elastômero	-1,0000	2,081666	-0,4804	0,678366	-9,9567	7,9567	-0,5000	1,040833	-4,9783	3,9783
(2)joncryl	-1,0000	2,081666	-0,4804	0,678366	-9,9567	7,9567	-0,5000	1,040833	-4,9783	3,9783
1 by 2	-3,0000	2,081666	-1,4412	0,286254	-11,9567	5,9567	-1,5000	1,040833	-5,9783	2,9783



Tm (Primeiro aquecimento)

Effect Estimates; Var.:Tmprimeiro; R-sqr=,58333; Adj:,16667 (tmpri)
2**(2-0) design; MS Pure Error=,3333333
DV: Tmprimeiro

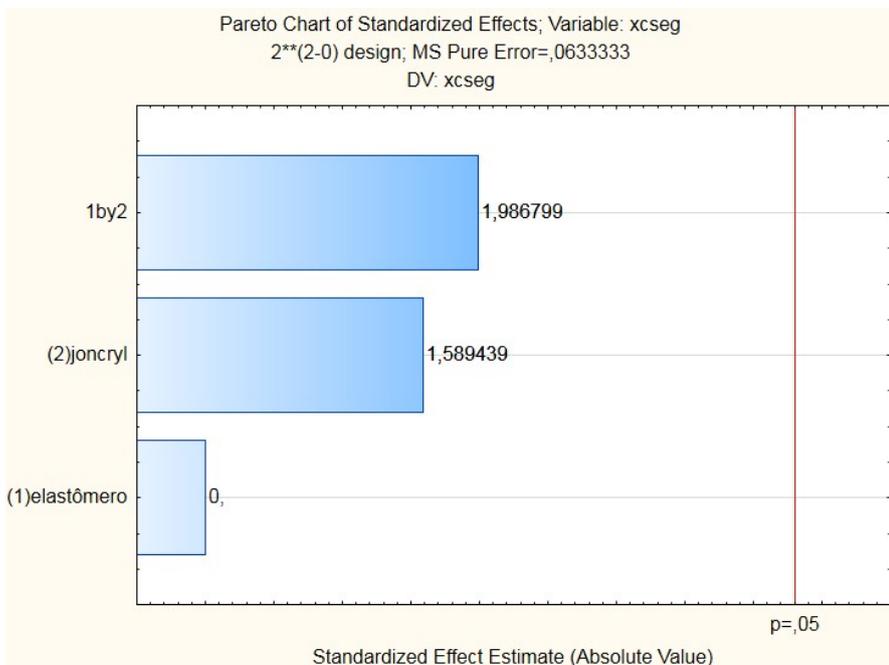
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	156,5714	0,218218	717,5004	0,000002	155,6325	157,5103	156,5714	0,218218	155,6325	157,5103
(1)elastômero	0,0000	0,577350	0,0000	1,000000	-2,4841	2,4841	0,0000	0,288675	-1,2421	1,2421
(2)joncryl	-1,0000	0,577350	-1,7321	0,225403	-3,4841	1,4841	-0,5000	0,288675	-1,7421	0,7421
1 by 2	0,0000	0,577350	0,0000	1,000000	-2,4841	2,4841	0,0000	0,288675	-1,2421	1,2421



Xc (Segundo aquecimento)

Effect Estimates; Var.:xcseg; R-sqr=,4375; Adj:0, (xcseg)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0633333
 DV: xcseg

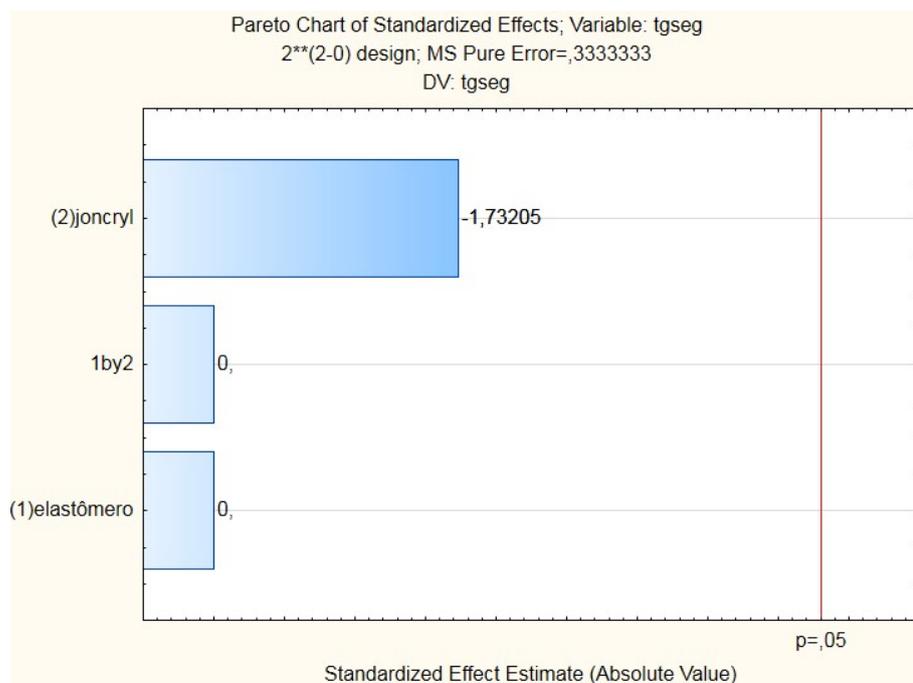
Factor	Effect	Std. Err. Pure Err	t(2)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	1,257143	0,095119	13,21653	0,005676	0,84788	1,666407	1,257143	0,095119	0,847879	1,666407
(1)elastômero	0,000000	0,251661	0,00000	1,000000	-1,08281	1,082811	0,000000	0,125831	-0,541405	0,541405
(2)joncryl	0,400000	0,251661	1,58944	0,252913	-0,68281	1,482811	0,200000	0,125831	-0,341405	0,741405
1 by 2	0,500000	0,251661	1,98680	0,185312	-0,58281	1,582811	0,250000	0,125831	-0,291405	0,791405



Tg (Segundo aquecimento)

Effect Estimates; Var.:tgseg; R-sqr=,58333; Adj.,16667 (tgseg)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=,3333333
 DV: tgseg

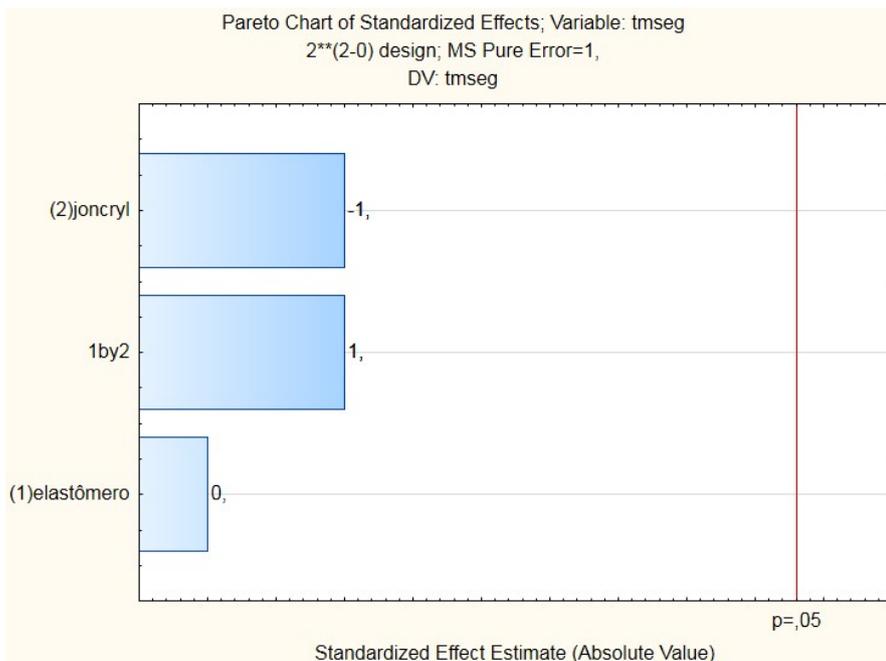
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	54,42857	0,218218	249,4230	0,000016	53,48966	55,36749	54,42857	0,218218	53,48966	55,36749
(1)elastômero	0,00000	0,577350	0,0000	1,000000	-2,48414	2,48414	0,00000	0,288675	-1,24207	1,24207
(2)joncryl	-1,00000	0,577350	-1,7321	0,225403	-3,48414	1,48414	-0,50000	0,288675	-1,74207	0,74207
1 by 2	0,00000	0,577350	0,0000	1,000000	-2,48414	2,48414	0,00000	0,288675	-1,24207	1,24207



Tm (Segundo aquecimento)

Effect Estimates; Var.:tmseg; R-sqr=,5; Adj:0, (tmseg)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,
 DV: tmseg

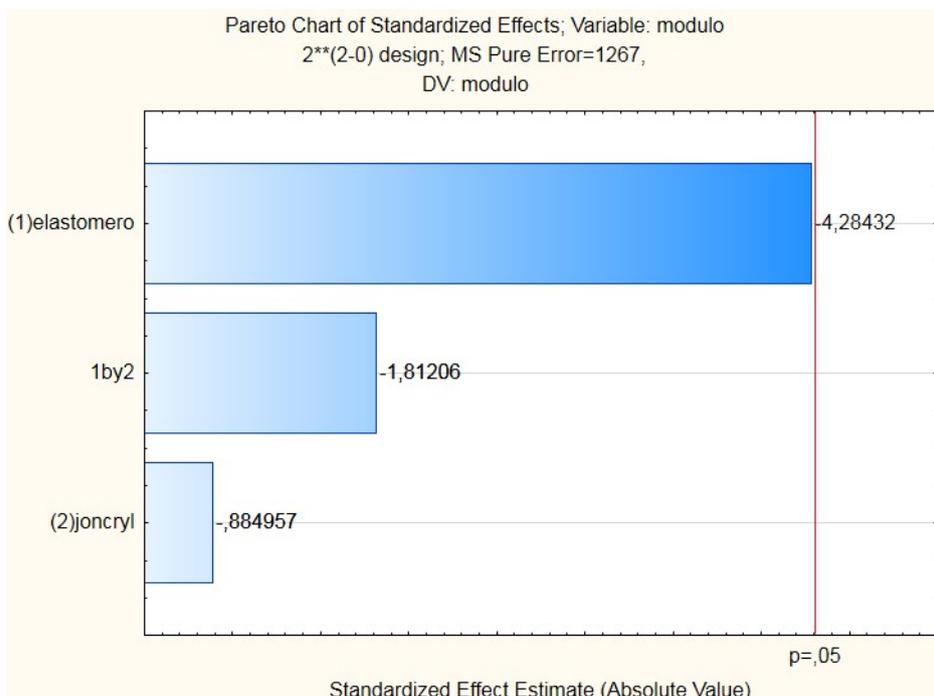
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	154,0000	0,377964	407,4457	0,000006	152,3738	155,6262	154,0000	0,377964	152,3738	155,6262
(1)elastômero	0,0000	1,000000	0,0000	1,000000	-4,3027	4,3027	0,0000	0,500000	-2,1513	2,1513
(2)joncryl	-1,0000	1,000000	-1,0000	0,422650	-5,3027	3,3027	-0,5000	0,500000	-2,6513	1,6513
1 by 2	1,0000	1,000000	1,0000	0,422650	-3,3027	5,3027	0,5000	0,500000	-1,6513	2,6513



Módulo de elasticidade

Effect Estimates; Var.: modulo; R-sqr=,67668; Adj.,35335 (modulo)
2**(2-0) design; MS Pure Error=1267,
DV: modulo

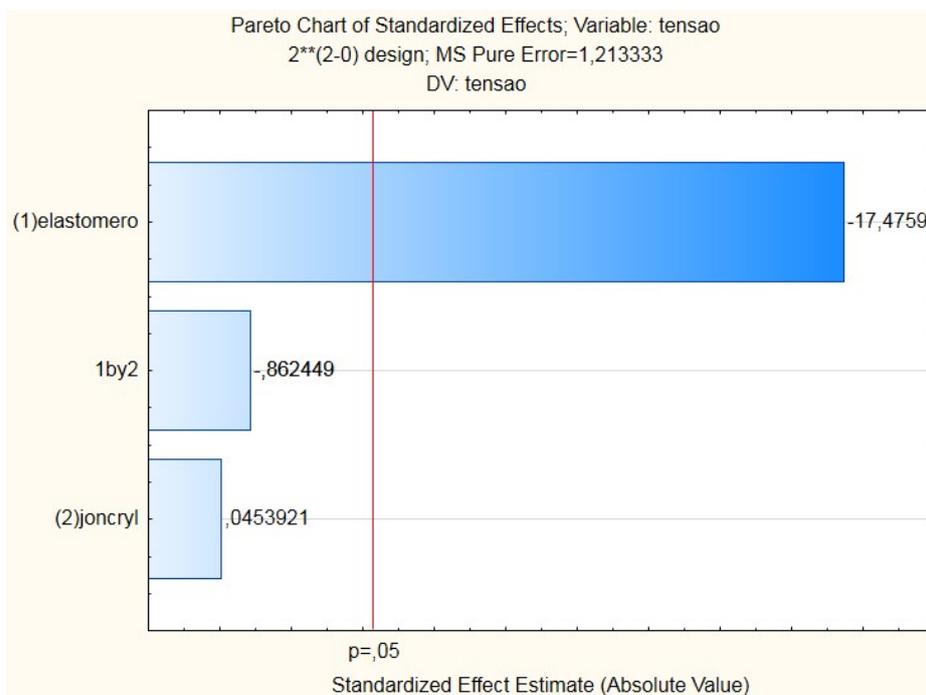
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	602,857	13,45362	44,81002	0,000498	544,971	660,7434	602,8571	13,45362	544,971	660,7434
(1)elastomero	-152,500	35,59494	-4,28432	0,050397	-305,653	0,6527	-76,2500	17,79747	-152,826	0,3263
(2)joncryl	-31,500	35,59494	-0,88496	0,469538	-184,653	121,6527	-15,7500	17,79747	-92,326	60,8263
1 by 2	-64,500	35,59494	-1,81206	0,211669	-217,653	88,6527	-32,2500	17,79747	-108,826	44,3263



Tensão de ruptura

Effect Estimates; Var.:tensao; R-sqr=.95884; Adj.:.91768 (tensao)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,213333
 DV: tensao

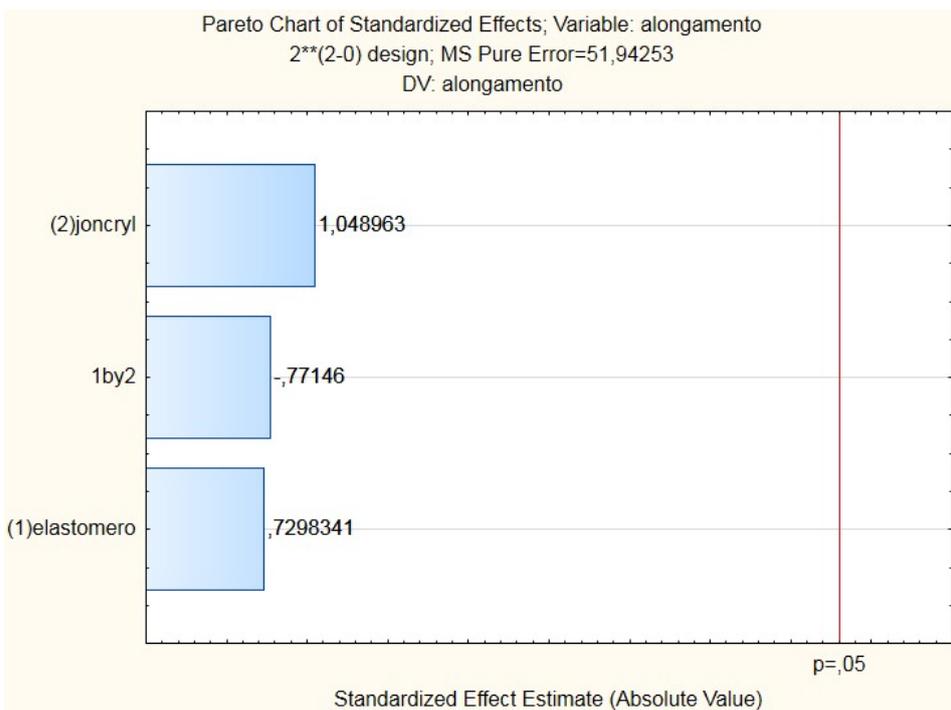
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	29,4714	0,416333	70,7881	0,000200	27,6801	31,2628	29,47143	0,416333	27,6801	31,26277
(1)elastomero	-19,2500	1,101514	-17,4759	0,003258	-23,9894	-14,5106	-9,62500	0,550757	-11,9947	-7,25528
(2)joncryl	0,0500	1,101514	0,0454	0,967919	-4,6894	4,7894	0,02500	0,550757	-2,3447	2,39472
1 by 2	-0,9500	1,101514	-0,8624	0,479338	-5,6894	3,7894	-0,47500	0,550757	-2,8447	1,89472



Alongamento na ruptura

Effect Estimates; Var.:alongamento; R-sqr=.2938; Adj:0, (alongamento)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=51,94253
 DV: alongamento

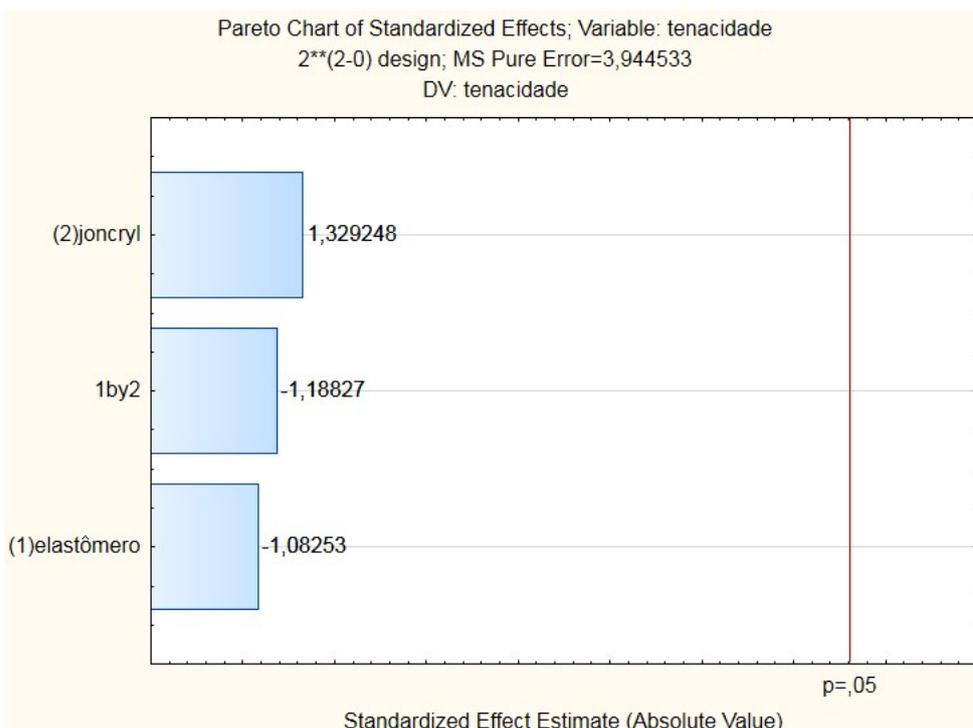
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	22,84857	2,724034	8,387770	0,013918	11,1280	34,56914	22,84857	2,724034	11,1280	34,56914
(1)elastomero	5,26000	7,207117	0,729834	0,541398	-25,7497	36,26972	2,63000	3,603558	-12,8749	18,13486
(2)joncryl	7,56000	7,207117	1,048963	0,404260	-23,4497	38,56972	3,78000	3,603558	-11,7249	19,28486
1 by 2	-5,56000	7,207117	-0,771460	0,521114	-36,5697	25,44972	-2,78000	3,603558	-18,2849	12,72486



Tenacidade

Effect Estimates; Var.:tenacidade; R-sqr=,43611; Adj:0, (tenacidade)
 2**(2-0) design; MS Pure Error=3,944533
 DV: tenacidade

Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	5,44714	0,750670	7,25638	0,018467	2,2173	8,67701	5,44714	0,750670	2,21727	8,677013
(1)elastomero	-2,15000	1,986085	-1,08253	0,392169	-10,6954	6,39543	-1,07500	0,993042	-5,34772	3,197717
(2)joncryl	2,64000	1,986085	1,32925	0,315121	-5,9054	11,18543	1,32000	0,993042	-2,95272	5,592717
1 by 2	-2,36000	1,986085	-1,18827	0,356704	-10,9054	6,18543	-1,18000	0,993042	-5,45272	3,092717



APÊNDICE C – Relatórios dos ensaios de tração

Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: <9 Different>
 Material: PLA Test Date: 07/28/2000

Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.22	30.5	1501	49.2	7.38	703	0.0
2	0.0	25.0	1.28	32	1164	36.4	7.48	537	0.0
3	0.0	25.0	1.24	31	1761	56.8	9.13	685	0.0
4	0.0	25.0	1.23	30.8	1208	39.2	6.92	620	0.0
5	6.67	25.0	1.18	29.5	1278	43.2	6.67	678	43.2
6	6.34	25.0	1.33	33.2	1165	35	6.31	180.7	35
7	0.0	25.0	1.4	35	903	25.8	4.43	591	0.0
8	7.11	25.0	1.32	33	1300	39.4	7.08	588	39.4
9	6.55	25.0	1.26	31.5	1262	40.1	6.53	640	40.1
Average	2.96	25.0	1.2733	31.8	1282	40.6	6.88	580	17.53
SD	3.52	0.0	0.0673	1.682	239	8.77	1.235	159.1	20.9
COV, %	118.8				18.61	21.6	17.95	27.4	119.2

Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: <10 Different>
 Material: PLA075J Test Date: 07/28/2000

Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.12	28	981	35	4.91	728	0.0
2	0.0	25.0	1.12	28	1451	51.8	7.17	743	0.0
3	6.11	25.0	1.08	27	995	36.8	6.09	639	36.8
4	7.45	25.0	1.07	26.8	1234	46.1	7.95	654	46.1
5	0.0	25.0	1.12	28	1076	38.4	5.78	680	0.0
6	0.0	25.0	1.11	27.8	1500	54.1	7.74	720	0.0
7	6.48	25.0	1.15	28.8	1240	43.1	6.44	684	43.1
8	6.42	25.0	1.07	26.8	1140	42.6	6.37	261	42.6
9	6.79	25.0	1.18	29.5	1295	43.9	6.78	663	43.9
10	7.46	25.0	1.08	27	1374	50.9	7.45	711	50.9
Average	4.07	25.0	1.11	27.8	1229	44.3	6.67	648	26.4
SD	3.53	0.0	0.0362	0.905	181.4	6.49	0.944	140.3	22.9
COV, %	86.7				14.77	14.66	14.16	21.6	87

Plastics Tensile

Customer: patricia Operator:
 Lot Number: Sample ID: <11 Different>
 Material: PLA10E05J Test Date: 07/28/2000

Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.427	35.7	1452	40.7	15.2	706	0.0
2	0.0	25.0	1.952	48.8	2020	41.5	29.3	564	0.0
3	0.0	25.0	1.76	44	1828	41.5	15.17	546	0.0
4	0.0	25.0	1.37	34.2	1350	39.4	10.19	564	0.0
5	0.0	25.0	1.45	36.2	1481	40.9	10.43	697	0.0
6	0.0	25.0	1.2	30	1264	42.1	13.48	811	0.0
7	0.0	25.0	1.47	36.8	1394	37.9	8.37	563	0.0
8	0.0	25.0	1.48	37	1473	39.8	17.98	623	0.0
9	0.0	25.0	1.49	37.2	1489	40	13.15	658	0.0
10	0.0	25.0	1.46	36.5	1446	39.6	10.74	553	0.0
11	0.0	25.0	1.64	41	1612	39.3	12.85	598	0.0
Average	0.0	25.0	1.5181	38	1529	40.3	14.26	626	0.0
SD	0.0	0.0	0.2014	5.04	220	1.218	5.69	84.2	0.0
COV, %	0.0				14.36	3.03	39.9	13.46	0.0

Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: <9 Different>
 Material: PLA10E1J Test Date: 07/28/2000

Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.2	30	1176	39.2	19.04	694	0.0
2	0.0	25.0	1.23	30.8	1235	40.2	26.9	686	0.0
3	0.0	25.0	1.2	30	1288	42.9	21.4	700	0.0
4	0.0	25.0	1.3	32.5	1388	42.7	11.39	617	0.0
5	0.0	25.0	1.32	33	1370	41.5	32.3	644	0.0
6	0.0	25.0	1.18	29.5	1203	40.8	31.1	719	0.0
7	0.0	25.0	1.15	28.8	1263	43.9	17.75	759	0.0
8	0.0	25.0	1.18	29.5	1230	41.7	26.7	732	0.0
9	0.0	25.0	1.27	31.8	1262	39.8	36.6	672	0.0
Average	0.0	25.0	1.2256	30.6	1268	41.4	24.8	691	0.0
SD	0.0	0.0	0.0588	1.469	71.1	1.581	8.04	43.4	0.0
COV, %	0.0				5.6	3.82	32.4	6.28	0.0

Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: <12 Different>
 Material: PLA30E05J Test Date: 07/28/2000

Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.26	31.5	693	22	29	608	0.0
2	0.0	25.0	1.24	31	783	24.6	18.2	577	0.0
3	0.0	25.0	1.16	29	641	22.1	22.3	552	0.0
4	0.0	25.0	1.2	30	644	21.5	28.8	556	0.0
5	0.0	25.0	1.27	31.8	773	24.4	17.93	641	0.0
6	0.0	25.0	1.13	28.2	641	22.7	10.92	644	0.0
7	0.0	25.0	1.32	33	727	22	29.1	556	0.0
8	0.0	25.0	1.35	33.8	679	20.1	19.88	498	0.0
9	0.0	25.0	1.37	34.2	683	19.94	19.67	562	0.0
10	0.0	25.0	1.37	34.2	729	21.3	14.99	471	0.0
11	0.0	25.0	1.36	34	709	20.8	23.5	570	0.0
12	0.0	25.0	1.44	36	759	21.1	21.7	516	0.0
Average	0.0	25.0	1.2892	32.2	703	21.9	21.3	563	0.0
SD	0.0	0.0	0.0949	2.37	47.9	1.458	5.69	52.4	0.0
COV, %	0.0				6.81	6.66	26.7	9.31	0.0

Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
 Material: PLA30E1J Test Date: 07/28/2000

Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.65	41.2	850	20.6	30.8	507	0.0
2	0.0	25.0	1.77	44.2	918	20.7	23.6	488	0.0
3	0.0	25.0	1.92	48	1000	20.8	38.5	442	0.0
4	0.0	25.0	1.69	42.2	820	19.42	22.1	455	0.0
5	0.0	25.0	1.55	38.8	780	20.1	14.71	515	0.0
6	0.0	25.0	1.51	37.8	751	19.89	29.1	518	0.0
7	0.0	25.0	1.83	45.8	941	20.6	25.8	487	0.0
8	0.0	25.0	1.42	35.5	718	20.2	18.93	561	0.0
Average	0.0	25.0	1.6675	41.7	847	20.3	25.4	497	0.0
SD	0.0	0.0	0.1696	4.24	98.9	0.483	7.41	37.8	0.0
COV, %	0.0				11.68	2.38	29.1	7.62	0.0

Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: <10 Different>
 Material: PLA20E Test Date: 07/28/2000

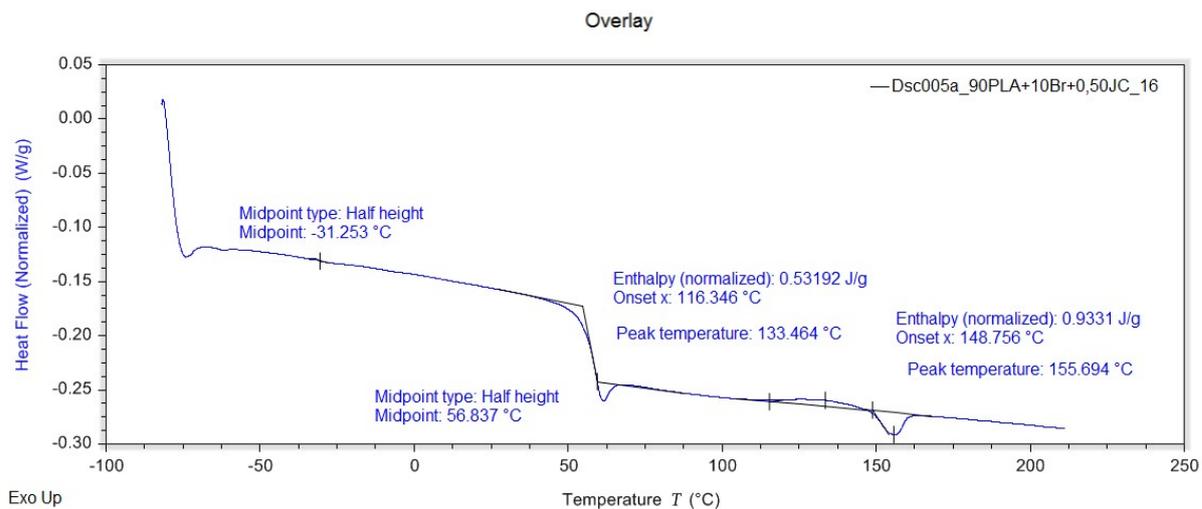
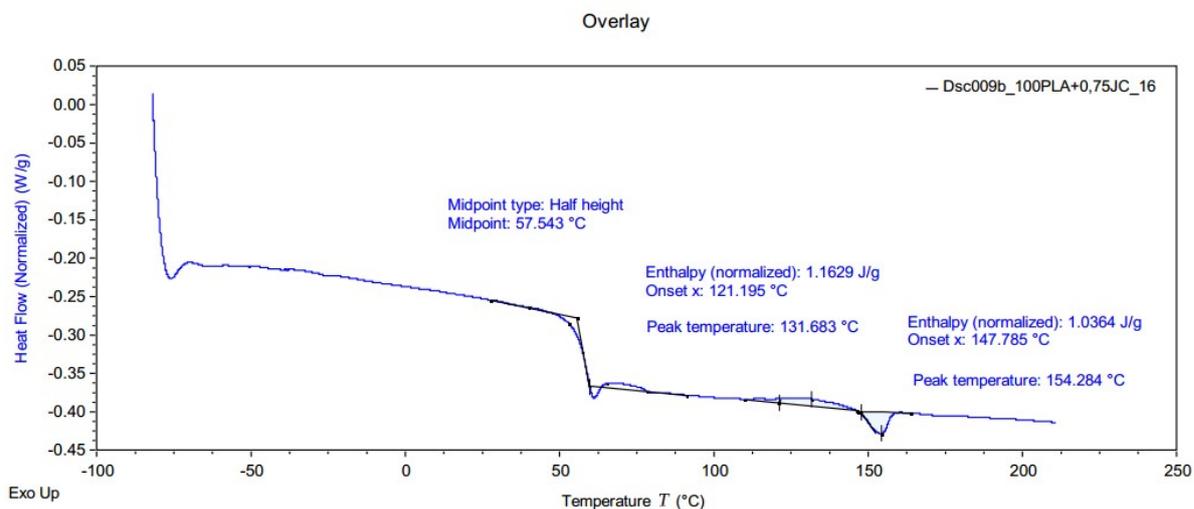
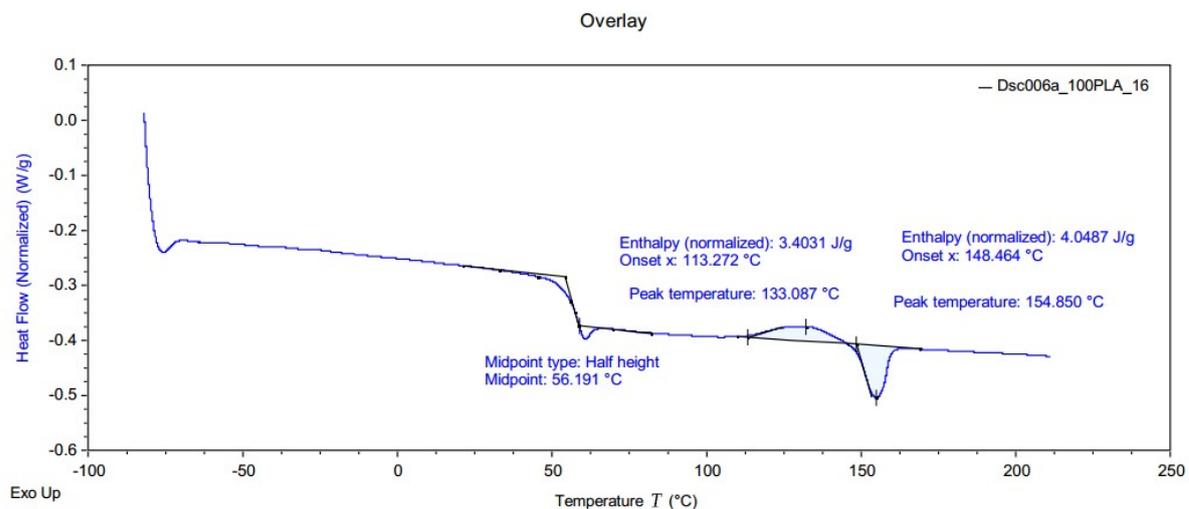
Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.16	29	1093	37.7	17.66	750	0.0
2	0.0	25.0	1.13	28.2	1142	40.4	9.4	810	0.0
3	0.0	25.0	1.18	29.5	1099	37.3	12.23	732	0.0
4	0.0	25.0	1.19	29.8	1121	37.7	13.37	745	0.0
5	0.0	25.0	1.23	30.8	1194	38.8	10.3	716	0.0
6	0.0	25.0	1.2	30	1094	36.5	15.92	720	0.0
7	0.0	25.0	1.18	29.5	1103	37.4	18.49	728	0.0
8	0.0	25.0	1.3	32.5	1282	39.5	10.01	735	0.0
9	0.0	25.0	1.26	31.5	1311	41.6	13.82	753	0.0
10	0.0	25.0	1.2	30	1116	37.2	16.5	721	0.0
Average	0.0	25.0	1.203	30.1	1156	38.4	13.77	741	0.0
SD	0.0	0.0	0.0492	1.231	80.5	1.648	3.29	27.3	0.0
COV, %	0.0				6.97	4.29	23.9	3.69	0.0

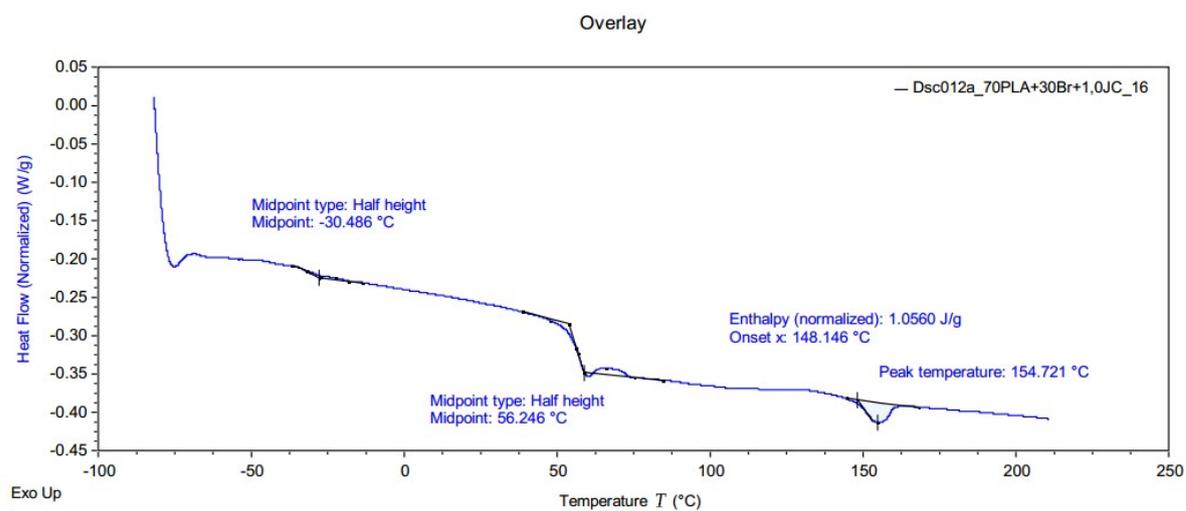
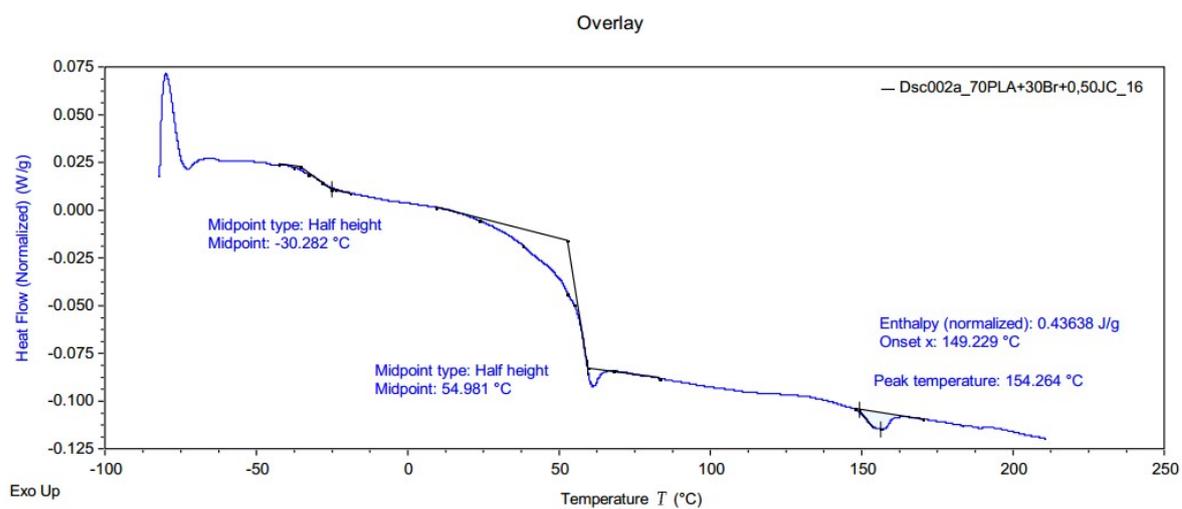
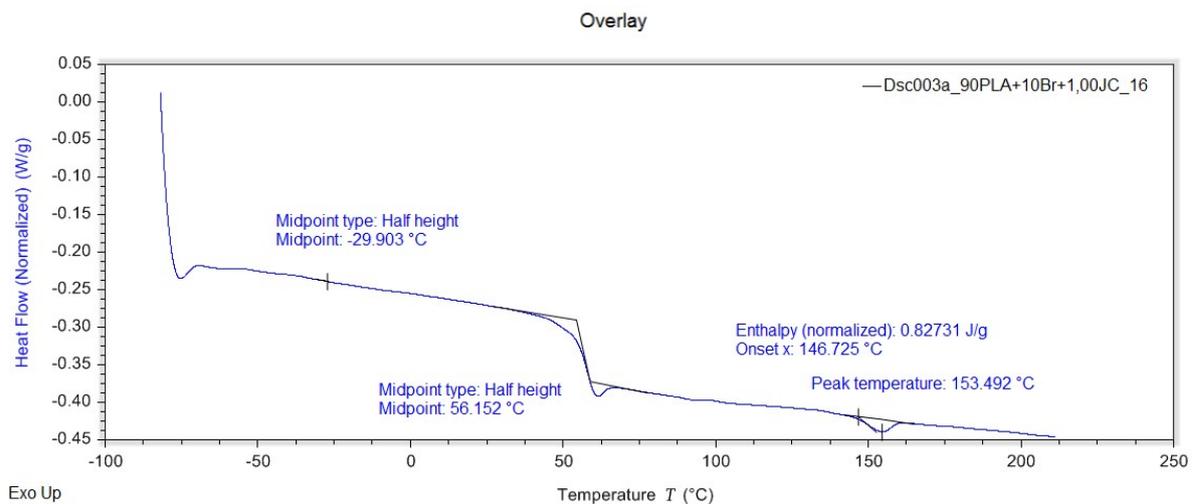
Plastics Tensile

Customer: Mayara Operator:
 Lot Number: Sample ID: 1, 2, 3, 5, 4
 Material: 7PLA20E075J Test Date: 07/28/2000

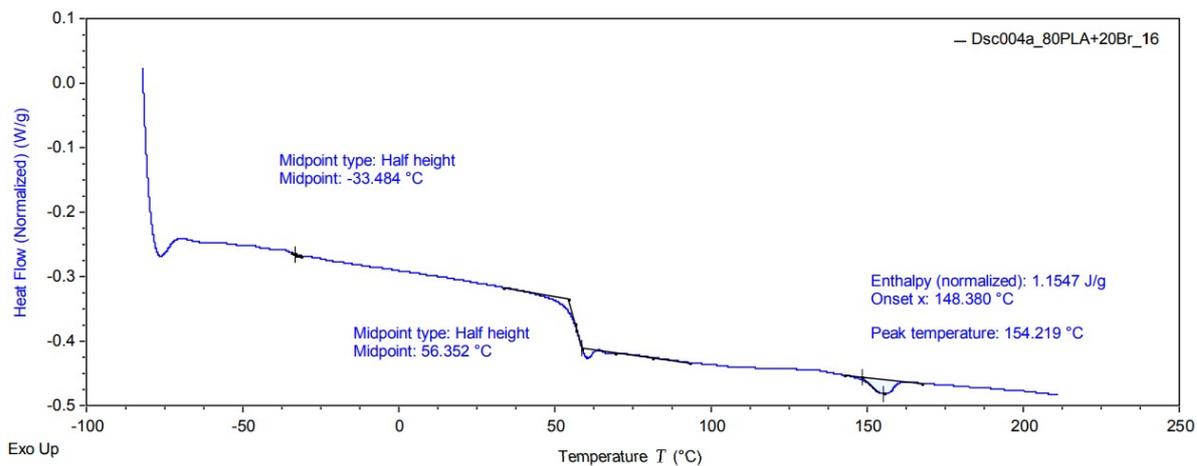
Sample ID	Yield Elongation %	Width mm	Thickness mm	Area mm ²	Max Load N	Max Stress MPa	TE Auto %	Modulus MPa	Yield Stress MPa
1	0.0	25.0	1.45	36.2	969	26.7	21.2	621	0.0
2	0.0	25.0	1.37	34.2	982	28.7	23.1	541	0.0
3	0.0	25.0	1.27	31.8	902	28.4	12.6	596	0.0
5	0.0	25.0	1.29	32.2	955	29.6	34.7	645	0.0
4	0.0	25.0	1.34	33.5	926	27.6	27.2	661	0.0
Average	0.0	25.0	1.344	33.6	947	28.2	23.8	613	0.0
SD	0.0	0.0	0.0713	1.782	32.5	1.086	8.11	46.9	0.0
COV, %	0.0				3.44	3.85	34.1	7.65	0.0

APÊNDICE D – Curvas do DSC





Overlay



Overlay

