

ESTUDO REOLÓGICO DE BLENDA DE PLA COM COPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

T. R. G. Silva¹, R. R. Arimatéia¹, P. Agrawal¹, E. M. Araújo¹, T. J. A. Melo¹

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG,
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58429-900, Campina Grande/PB.

e-mail: taci_gouveia@yahoo.com.br

Neste trabalho, blendas do biopolímero biodegradável poli (ácido láctico) com três copolímeros diferentes foram obtidas por fusão em uma extrusora dupla rosca corrotativa, nas seguintes composições: PLA/EMA (90/10), PLA/E-GMA (90/10) e PLA/EMA-GMA (90/10). Por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi possível observar as reações químicas existentes entre os grupos funcionais do PLA com os dos copolímeros. Os ensaios de reometria de torque indicaram que a adição dos copolímeros promoveu estabilidade do PLA durante o tempo de processo. Por meio dos ensaios reológicos em regime viscoelástico linear observou-se que houve aumento no módulo de armazenamento (G') em baixas frequências, em todas as composições, enquanto que para o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^) houve redução para todas as composições quando comparadas ao PLA.*

Palavras-chave: Blendas, copolímero funcionalizado, poli (ácido láctico).

INTRODUÇÃO

Atualmente os materiais poliméricos derivados do petróleo ainda são dominantes no mercado mundial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas e à sua grande versatilidade em aplicações de diversos produtos. Porém o petróleo, além de ser uma fonte de energia cara e não

renovável, gera um enorme passivo ambiental, uma vez que diariamente são descartadas milhares de toneladas de plásticos e afins no meio ambiente ⁽¹⁾.

Diversas formas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Além da reciclagem, uma importante alternativa é o uso de polímeros biodegradáveis, que podem ser degradados pela ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos ou algas ⁽²⁾.

O interesse pelo desenvolvimento de novos polímeros, geralmente, tem como principal objetivo obter um material com propriedades diferenciadas para satisfazer as condições específicas de sua aplicação. Entretanto, este é um processo demorado e de alto custo o que, muitas vezes, o torna economicamente inviável. Neste contexto, as blendas poliméricas têm se mostrado uma alternativa bastante atraente para o desenvolvimento de materiais com características diferenciadas, uma vez que suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas pela composição da blenda ⁽³⁾. Blendas poliméricas são materiais obtidos da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros ⁽⁴⁾. As blendas podem ser produzidas por solução, por reticulado polimérico interpenetrante (IPN) e por mistura mecânica, onde nesta última, os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento e esta foi a técnica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho ⁽⁵⁾.

Os biopolímeros biodegradáveis são materiais poliméricos em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos ⁽⁶⁾. O poli (ácido láctico) - PLA, é um poliéster alifático semicristalino, com temperatura de transição vítrea (Tg) próxima à 55°C e fusão (Tm) a 160°C. É um polímero de grande interesse tecnológico devido às suas aplicações no campo ambiental, como plástico biodegradável ⁽⁷⁾.

Neste trabalho, foram avaliadas as reações químicas existentes entre o PLA e os copolímeros funcionalizados através do FTIR e foram avaliadas também as propriedades reológicas das blendas de PLA com os copolímeros funcionalizados.

METODOLOGIA

MATERIAIS

Os materiais utilizados para este trabalho foram o polímero biodegradável: o PLA – Poli (ácido lático) fornecido pela Cargill-Dow conhecido comercialmente como Nature Works® e do tipo 2002D, com módulo de Young, $E=3,5$ GPa. Os compatibilizantes utilizados foram: o EMA que é um copolímero etileno-acrilato de metila, Lotryl® 29MA03 que contém 27-31% de acrilato de metila, (IF=2-3,5g/10mim), densidade de 0,95g/cm³, o E-GMA que é um copolímero de etileno – metacrilato de glicidila, contendo 8% de metacrilato de glicidila, Lotader® AX 8840, módulo de Young ($E=104$ MPa), fornecido pela Arkema e o EMA-GMA que é um terpolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila, contendo 24% acrilato de metila e 8% de metacrilato de glicidila, Lotader® AX 8900 (IF= 6 g/10min), densidade de 0,95 g/cm³, módulo de Young, $E=8$ MPa, fornecido pela Arkema.

Preparação das Blendas de PLA com os Copolímeros

As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18mm da Cooperion-Werner-Pfleiderer onde foi avaliada a concentração de 10% em peso de copolímero na blenda com PLA. Para todas as misturas, foram utilizadas as seguintes condições de processo na extrusora: uma taxa de alimentação de 4 Kg/h (alimentação gravimétrica); a velocidade de rosca foi de 250 rpm; e o perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz foi de: 170, 180, 180, 180, 180°C. Observa-se na Fig. 1 o perfil da rosca utilizada.



Figura 1: Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla-rosca corrotativa

Moldagem das Amostras

As amostras para os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 180°C e a de molde foi de 20°C.

Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} . No modo reflectância atenuada (ATR) as amostras foram caracterizadas na forma de grânulos, obtido a partir de raspas dos corpos de prova, moldados por injeção.

Ensaio Reológicos

Reometria de torque

Para o estudo por reometria de torque foi utilizado um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller operando a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 180°C, sob atmosfera de ar durante 10 minutos.

Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear

O comportamento reológico das blendas foi verificado por meio de parâmetros reológicos viscoelásticos lineares em um reômetro oscilatório MCR 301 da ANTON PAAR. A geometria utilizada foi a de placas paralelas e atmosfera de nitrogênio. As placas possuem um diâmetro de 25 mm, com espaço entre elas de 1 mm. A temperatura utilizada foi de 180°C e a uma varredura de frequência de 0,1 a 500 s^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 ilustra os espectros de FTIR para o PLA puro e suas blendas PLA/copolímeros.

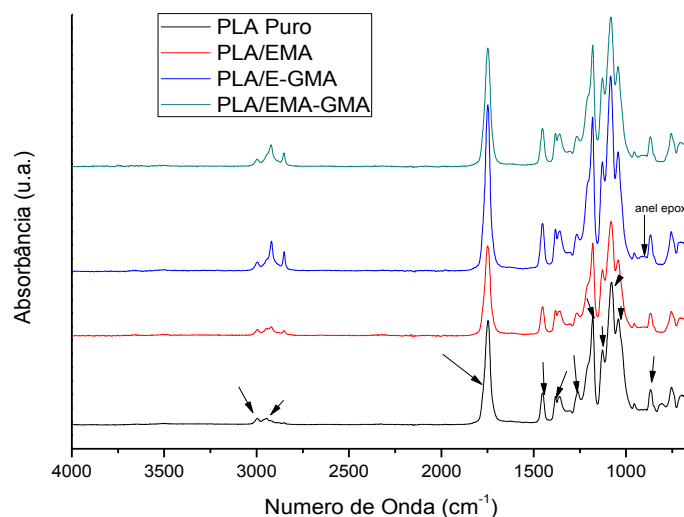


Figura 2: Espectros de FTIR do PLA puro e das blendas PLA/copolímeros funcionalizados

Observa-se por meio do espectro do PLA puro na Figura acima, bandas em: 871cm⁻¹ referentes aos grupos C-C; 1045, 1090, 1129, 1182 cm⁻¹ e 1267cm⁻¹ referentes aos grupos C-O; 1362, 1384, 1454 , 2944 e 2995 cm⁻¹ referentes aos grupos C-H e a 1750 cm⁻¹ referente a carbonila do grupo éster. A identificação destas bandas também foi corroborada por outros autores na literatura (POPELKA et al. 2007; BRITO, 2011; CAVALCANTI, 2012 e SOUZA, 2012). Observam-se ainda bandas a 2850 e 2920 cm⁻¹ as quais são referentes aos grupos C-H e 1738 cm⁻¹ referente à carbonila do éster, todas essas bandas referentes aos copolímeros EMA, E-GMA e EMA-GMA. Aparentemente os espectros não variaram entre si, possuindo bandas de absorção aproximadamente nos mesmos números de onda, tanto para o PLA, PCL e os copolímeros (CHEN, 2003).

A literatura reporta que tanto para o E-GMA como o EMA-GMA a 912 cm⁻¹, é identificada a presença do anel epóxi, o qual é caracterizado por uma pequena banda encontrada em torno de 910-915 cm⁻¹, devido à contração da

ligação C-C, enquanto ambas as ligações C-O estiram. E esta banda desaparece completamente após a abertura do anel epóxi durante a reação.

O grupo epóxi pode reagir tanto com grupos carboxilas como com grupos hidroxilas, ambos presentes no PLA para formar ligações éster e éter sob condições favoráveis, respectivamente, sendo a reação com o grupo carboxila mais reativa do que a reação com o grupo hidroxila (LIU et al., 2010; SU et al., 2009).

A Fig. 3 refere-se à reometria de torque do PLA puro e das blendas PLA/copolímeros.

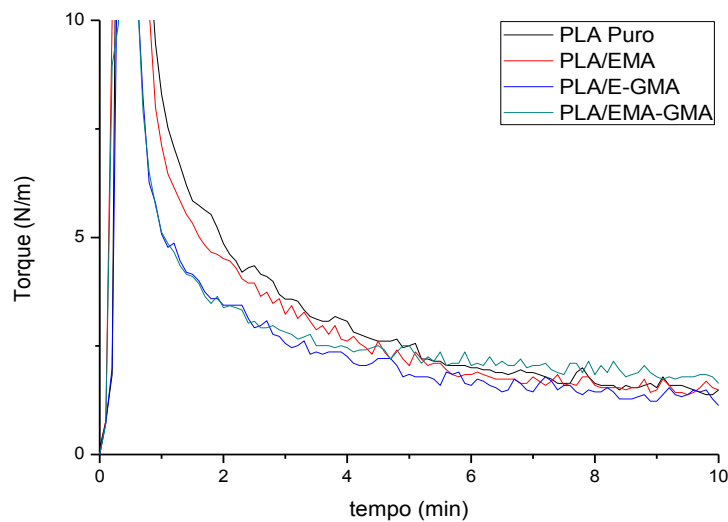


Figura 3: Curvas de torque em função do tempo para o PLA puro e para as blendas PLA/copolímeros funcionalizados

Observa-se que o comportamento do torque do PLA decai em função do tempo, demonstrando instabilidade térmica durante o processo, provavelmente por está ocorrendo degradação e, por conseguinte redução de massa molar. Quando são adicionados os copolímeros funcionalizados, houve uma maior estabilidade térmica do PLA durante o tempo de processo. Para a blenda binária com o copolímero EMA-GMA, observa-se uma tendência de aumento do torque, o que sugere que pode está ocorrendo reações entre o grupo do GMA, presente no anel epóxi do EMA-GMA, com os grupos terminais do PLA.

As Figs 4, 5 e 6 ilustram o comportamento reológico em regime viscoelástico linear para o PLA puro e para as blendas PLA/copolímeros.

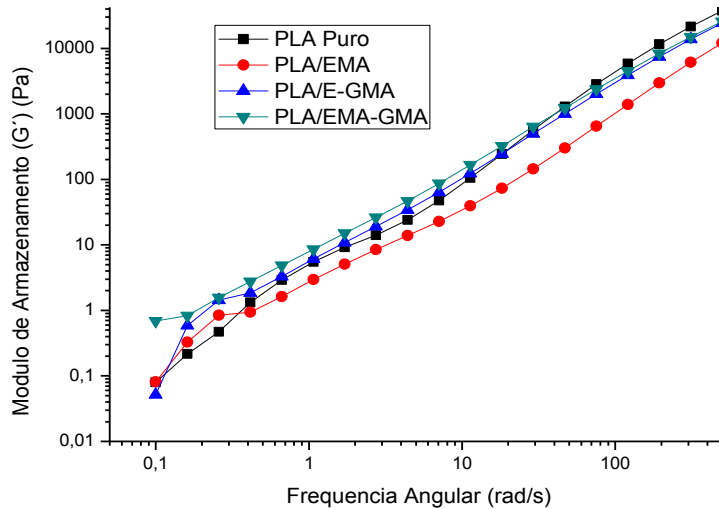


Figura 4: Curvas do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o PLA puro e para as blendas PLA/copolímeros funcionalizados

Observa-se que entre as freqüências de 0,1 e 1 rad/s, as curvas do módulo de armazenamento (G') das blendas com os três copolímeros funcionalizados foram superiores a do PLA puro, o que indica que ocorreram interações entre estes copolímeros e a matriz de PLA. Os valores para as blendas binárias com os copolímeros contendo o grupo funcional GMA foram superiores a blenda binária com o EMA.

Na Figura 5 observa-se que o módulo de perda (G'') das blendas foram todos inferiores ao do PLA puro, porém apresentaram o mesmo comportamento do PLA em toda faixa de freqüência medida. Comparativamente, as blendas contendo o copolímero com o grupo GMA, tiveram valores de G'' superiores as blendas com o copolímero com o grupo EMA, ou seja, G'' representa a componente viscosa que dissipa energia e, portanto, as blendas contendo o copolímero com grupos GMA terão comportamento menos viscoso e mais elástico, conforme também verificado pelos maiores valores de G' que representa a componente elástica que armazena energia (Figura 4).

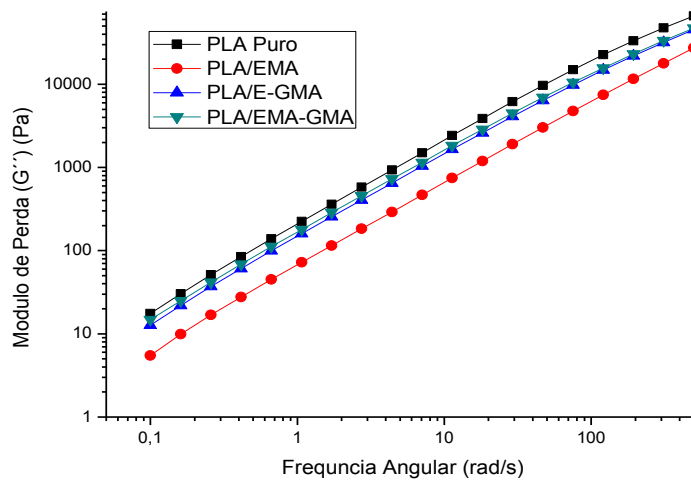


Figura 5: Curvas do módulo de perda (G'') em função da frequência angular para o PLA puro e para as blendas PLA/copolímeros funcionalizados

Pode-se observar que quando foram adicionados os copolímeros funcionalizados ao PLA, na Fig. 6, os valores da viscosidade complexa (η^*) foram todos inferiores ao do PLA puro em toda a faixa de frequência medida. Porém, os valores para as blendas binárias com os copolímeros contendo o grupo funcional GMA foram superiores a blanda binária com o EMA, apresentando a mesma tendência dos demais resultados.

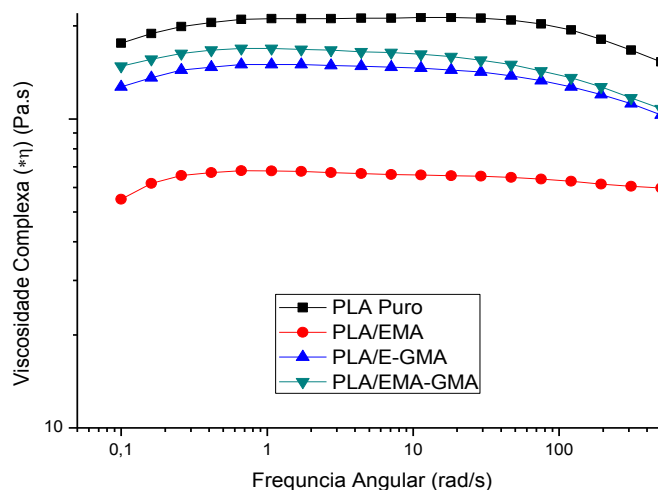


Figura 6: Curvas Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência angular para o PLA puro e para as blendas PLA/copolímeros funcionalizados

CONCLUSÕES

Através do FTIR foi possível observar que houve reações químicas entre os copolímeros e os grupos terminais do PLA, principalmente, com os copolímeros que continham o grupo GMA em sua estrutura. A partir da reometria de torque pôde-se verificar que a processabilidade do PLA foi alterada pela presença dos copolímeros, tornando-se mais estável, uma vez que não houve redução do torque durante o tempo avaliado. Os ensaios reológicos em regime viscoelástico linear indicaram que com a adição dos copolímeros houve um maior módulo de armazenamento em todas as composições. Enquanto que para o módulo de perda e a viscosidade houve uma redução quando comparados ao PLA puro.

AGRADECIMENTOS

À Cargill-Dow, Sigma-Aldrich e Arkema pela doação dos materiais e à CAPES, pelo apoio financeiro .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CALABRIA, L. **Blendas a Base de Biopolímeros para Liberação Controlada de Agroquímicos**. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, 2010.
- (2) ROSA, D. S., FRANCO, B. L. M., CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p.82-88, 2001.
- (3) GRANDE, R. **Estudo e Desenvolvimento de Blendas Ternárias Biodegradáveis a Partir de Poli (ácido láctico), Poli (álcool vinílico) e Quitosana**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

- (4) UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Hanser, 356p., 1989.
- (5) MARINI, J. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Tubulares e Nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica**. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- (6) FALCONE, D. M. B., AGNELLI, J. A. M., FARIA, L. I. L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p.5-9, 2007.
- (7) ROA, P. B., MANO, V., FAUSTINO, P. B., FELIX, E. B., RIBEIRO, M. E. S. e S., FILHO, J. D. S. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (3-Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a Partir de Poli(3-Hidroxibutirato) e Poli (ϵ -Caprolactona). In: **Polímeros**, v. 20, p.221-226, 2010.
- (8) POPELKA, S.; MACHOVÁ, L.; RYPÁCEK, F. Adsorption of poly(ethylene oxide)-block-poly lactide copolymers on polylactide as studied by ATR-FTIR spectroscopy. In: **Journal of Colloid and Interface Science**. República Tcheca, v.308, n.2, p.291-299, 2007.
- (9) BRITO, G. F.; **Tenacificação do Biopolímero Poli (Ácido Lático) com adição de modificadores de impacto e de argila**. Dissertação. UFCG, 2011.
- (10) CAVALCANTI, S. N., **Desenvolvimento de Bionanocompósitos de Poli (Ácido Lático) /Argila Organofílica**. Dissertação. UFCG, 2012.
- (11) SOUZA, D. D., **Desenvolvimento de Membranas de Bionanocompósitos de PLA/Argila e de (PBAT/PLA)/Argila**. Dissertação. UFCG, 2012.
- (12) CHEN, C. C. ; CHUEHA, J. Y.; TSENG, H.; HUANG, H. M.; LEE, S. Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**. v. 24, p.1167-1173, 2003.

(13) LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**. USA, v.43, n.14, p.6058–6066, 2010.

(14) SU, Z.; LI, Q.; LIU, Y.; HU, G.; WU, C. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). **European Polymer Journal**. France, v.45, n.8, p.2428-2433, 2009.

STUDY RHEOLOGICAL OF PLA OF BLENDS WITH FUNCTIONALIZED COPOLYMERS

In this work, blends of biodegradable biopolymer poly (lactic acid) with three different copolymers were obtained by melting in a double screw extruder corrotativa, the following compositions: PLA / EMA (90/10) PLA / E-GMA (90/10) and PLA / EMA-GMA (90/10). By infrared spectroscopy (FTIR) was observed region existing chemical reactions between the functional groups of the PLA copolymers. The torque rheometry testing indicated that the addition of PLA copolymers promoted stability during the processing time. By means of the linear viscoelastic rheological testing system it was noted that there was an increase in the storage modulus (G') at low frequencies in all compositions, while for the loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) decreased for all compositions when compared to PLA.

Keywords: Blends, Copolymers and poly (lactic acid).