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

MAYARA PRADO DE OLIVEIRA

**Síntese de copolímeros derivados de ϵ -caprolactona/Tetrahidrofurano
e avaliação de seu efeito compatibilizante em blendas PLA/PCL**

São Carlos - SP
2020

MAYARA PRADO DE OLIVEIRA

**Síntese de copolímeros derivados de ϵ -caprolactona/Tetrahidrofurano
e avaliação de seu efeito compatibilizante em blendas PLA/PCL**

Versão Corrigida

Original na Unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:

Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Marcelo Aparecido Chinelatto

**São Carlos - SP
2020**

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

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

P48s Prado de Oliveira, Mayara
 Síntese de copolímeros derivados de
 e-Caprolactona/Tetrahidrofurano e avaliação de seu
 efeito compatibilizante em blendas PLA/PCL / Mayara
 Prado de Oliveira; orientador Marcelo Aparecido
 Chinelatto. São Carlos, 2020.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de
 Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
 Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização
 e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

 1. Blendas Poliméricas. 2. Compatibilização. 3.
 Copolímero. 4. PLA. 5. PCL. 6. Massa Molar. 7.
 Polimerização. 8. Biodegradabilidade. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **MAYARA PRADO DE OLIVEIRA**.

Título da dissertação: "Síntese de copolímeros derivados de ϵ -caprolactona/Tetrahidrofurano e avaliação de seu efeito compatibilizante em blendas PLA/PCL".

Data da defesa: 23/11/2020.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

Aprovada

Prof. Dr. **Fernando Manuel Araújo Moreira**
(Universidade Federal de São Carlos – UFSCar)

Aprovada

Profa. Associada **Máira Martins da Silva**
(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e amigos como uma forma de agradecer por todo o apoio que obtive durante esta trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmão pelo apoio incondicional durante este trabalho, encorajando-me a sair do conforto de minha área de estudo e expandir meus conhecimentos.

Às pessoas especiais em minha vida como Ana Carolina de Oliveira que esteve presente em todos os momentos da minha jornada com todo o apoio que precisei e Tamiris de Paula Anjoletto por demonstrar que a amizade não tem limites quando se trata de evoluir junto.

Agradeço ao meu orientador, o professor doutor Marcelo Aparecido Chinelatto, pela oportunidade, compreensão, paciência e empatia durante este projeto. Por mostrar que um professor está muito além da didática da explicação, mas também em conhecer seus orientandos e utilizar seus conhecimentos da melhor maneira.

Agradeço aos amigos que sempre acreditaram que eu seria capaz de finalizar esta etapa em minha carreira.

Agradeço aos colegas de grupo que estiveram presentes, compartilhando ideias, experiências e nos ensaios sempre que podiam.

Ao técnico Ricardo Gomes por acompanhar os processos realizados nos laboratórios do departamento.

Ao MIB (Materials Institute of Brasil), à Arquivei e à Polypack, que foram compreensivos na minha dupla jornada de trabalho em empresas e no projeto, sempre dispostos a oferecer o espaço e material disponíveis para meu desenvolvimento.

RESUMO

Oliveira, M.P. **Síntese de copolímeros derivados de ϵ -caprolactona/Tetrahidrofurano e avaliação de seu efeito compatibilizante em blendas PLA/PCL.** 2020. 105. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O poli(ácido-láctico) (PLA) é amplamente conhecido como uma alternativa biodegradável aos polímeros tradicionais advindos de fontes não renováveis, sendo também bioabsorvível e biocompatível. Entretanto, suas propriedades mecânicas estão aquém da necessidade do mercado, necessitando de alterações que aumentem sua ductilidade e tenacidade. Estudos com blendas de PLA e poli(ϵ -caprolactona) (PCL) mostram que quando compatibilizadas, estas blendas podem superar as limitações mecânicas do PLA, tendo alto potencial de serem utilizadas em novas aplicações. Neste trabalho, copolímeros multiblocos derivados de ϵ -caprolactona e tetrahidrofurano, com diferentes massas molares, foram sintetizados via reação de condensação. O efeito compatibilizante desses copolímeros em blendas imiscíveis de PLA/PCL com composição 75/20% (% em massa) foi investigado. Blendas poliméricas binárias e ternárias foram preparadas a partir do estado fundido em extrusora de rosca simples, seguida por injeção de corpos de prova para avaliação térmica, morfológica e mecânica. Apesar das análises térmicas não indicarem variações significativas da Tg e Tm, a morfologia e as propriedades mecânicas obtidas permitem concluir que a presença do copolímero altera a tensão interfacial, favorecendo a adesão interfacial entre as gotas de PCL e matriz de PLA, sugerindo a existência de um limite ideal da massa molar do copolímero de acordo com a razão de viscosidade entre componentes da blenda e copolímero. O PLA de alta viscosidade apresentou propriedades mecânicas (tenacidade ao impacto, resistência à tração e flexão) melhores e mais responsivos ao tamanho médio das gotas de PCL quando comparado ao PLA de baixa viscosidade.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, Compatibilização, Copolímero, PLA, PCL, Massa molar, Polimerização, Biodegradabilidade.

ABSTRACT

Oliveira, M.P. **Synthesis of copolymers derived from ϵ -caprolactone/Tetrahydrofuran and evaluation of their compatibilizing effect in PLA / PCL blends.** 2020. 105. Thesis (Master's Degree) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2020.

Poly (lactic acid) (PLA) is widely known as a biodegradable alternative to traditional polymers from non-renewable sources and is also bioabsorbable and biocompatible. However, its mechanical properties are below the market's need, requiring changes that increase its ductility and toughness. Studies with PLA and poly (ϵ -caprolactone) blends (PCL) show that when compatible, these blends can overcome the mechanical limitations of PLA, with high potential to be used in new applications. In this work, multiblock copolymers derived from ϵ -caprolactone and tetrahydrofuran, with different molar masses, were synthesized via condensation reaction. The compatibilizing effect of these copolymers in immiscible blends of PLA / PCL with 75/20% (mass%) composition was investigated. Binary and ternary polymer blends were prepared from the molten state in a single screw extruder, followed by injection of specimens for thermal, morphological and mechanical evaluation. Although the thermal analyzes do not indicate significant variations in T_g and T_m , the morphology and mechanical properties obtained allow us to conclude that the presence of the copolymer alters the interfacial tension, favoring the interfacial adhesion between the PCL drops and the PLA matrix, suggesting the existence of an ideal limit of the molar mass of the copolymer according to the viscosity ratio between components of the blend and copolymer. The high viscosity PLA showed better mechanical properties (impact toughness, tensile strength and flexion) and more responsive to the average PCL droplet size when compared to the low viscosity PLA.

Keywords: Polymer blends, Compatibilization, Copolymer, PLA, PCL, Molar mass, Polymerization, Biodegradable.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da molécula de poliéster com destaque para ligação éster hidrolisável.	30
Figura 2 - Ilustração dos monômeros precursores das moléculas de estereoisômeros do PLA.....	32
Figura 3 - Ilustração da obtenção do ácido láctico por fermentação do açúcar presente no amido de milho.	33
Figura 4 - Representação esquemática das rotas de obtenção do PLA.	34
Figura 5 - Representação da estrutura química do monômero do PCL.	38
Figura 6 – Representação da estrutura química do ácido 6-hidróxicapróico.	38
Figura 7 – Reação simplificada da policondensação do ácido 6-hidróxi–capróico.	39
Figura 8 - Ilustração das morfologias encontradas em blendas poliméricas.	42
Figura 9 - Ilustração do mecanismo de atuação do copolímero em bloco na dinâmica da gota.	47
Figura 10 - Mecanismos propostos para a supressão da coalescência por copolímeros em bloco, destacando o efeito do estresse de Marangoni e a repulsão estérica.	48
Figura 11 - Estrutura do copolímero comercial CAPA 7201A.	49
Figura 12 - Fluxograma dos processos realizados	55
Figura 13 - Reação de síntese dos copolímeros de maior massa molar (C2 e C3) a partir do copolímero comercial C1.	56
Figura 14 - Cromatograma obtido por SEC para os copolímeros.	66
Figura 15 - Espectros no infravermelho dos compatibilizantes.	67
Figura 16 - Destaque para a região das bandas de deformação angular da ligação N-H presente nos copolímeros C2 e C3 e ausente no copolímero C1.	68
Figura 17 - Curvas de perda de massa analisada por TGA (linha contínua) e DTGA (linha tracejada) sendo, a) C1; b) C2, c) C3.	69
Figura 18 – Curvas de DSC a) referente ao segundo aquecimento dos copolímeros e b) referente ao resfriamento dos copolímeros com destaque das temperaturas das transições térmicas.	71
Figura 19 – Curvas de análise de DMTA dos copolímeros sintetizados de baixa e alta massa molar, sendo o módulo de armazenamento as linhas contínuas e o TanDelta as linhas tracejadas.	73
Figura 20 - Imagem obtida por MEV em escala de 2 µm para PCL.	75
Figura 21 – Imagens obtidas por MEV em escala de 5 µm para a) PLA 2003D e b) PLA 3251D....	76
Figura 22 – Imagens obtidas por MEV em escala de 5 µm para a) PLA 2003D – PCL, b) PLA 2003D-PCL-C1, c) PLA 2003D-PCL-C2 e d) PLA 2003D-PCL-C3.	77
Figura 23 – Imagens obtidas por MEV em escala de 5 µm para a) PLA 3251D – PCL, b) PLA 3251D-PCL-C1, c) PLA 3251D-PCL-C2 e d) PLA 3251D-PCL-C3.	78
Figura 24 – Análise dos resultados de DSC para os PLAs puros sendo, a) curvas referentes ao resfriamento e b) curvas referentes ao segundo aquecimento.	81
Figura 25 – Curvas de DSC referente ao 2º aquecimento das blendas PLA/PCL e PLA puros, sendo a) PLA 1 e b) PLA 2.	83
Figura 26 – Análise dos resultados da curva de resfriamento para ambos PLAs.	84
Figura 27 – Curva tensão x deformação para o ensaio de resistência à tração das blendas do PLA1.	86

Figura 28 – Curva tensão x deformação para o ensaio de resistência à tração das blendas do PLA2.	88
Figura 29 – Curva tensão x deformação em flexão para o PLA1.	90
Figura 30 – Curva tensão x deformação em flexão para o PLA2.	92
Figura 31 – Valores de resistência ao impacto para as blendas e PLAs puros dispostas em gráfico de barras.	93
Figura 32 – Valores de resistência ao impacto para as blendas e PLAs puros.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PLLA, PDLLA e PLA comercial	36
Tabela 2 – Condições de rampas de aquecimento e resfriamento para análise no DSC.	60
Tabela 3 – Configuração dos 8 tipos de blendas que serão obtidas para análise.....	61
Tabela 4 – Valores de Mn, Mw e polidispersão para as amostras de copolímeros analisadas em SEC	65
Tabela 5 – Temperaturas de degradação dos copolímeros obtidas por TGA.....	70
Tabela 6 – Temperaturas de fusão, cristalização, variação entálpica de fusão e de cristalização obtidas pela técnica de DSC.....	72
Tabela 7 – Análise dos resultados de MEV.	79
Tabela 8 – Temperaturas e calor de entalpia para as transições térmicas das blendas no resfriamento e no segundo aquecimento do ensaio de DSC.....	84
Tabela 9 – Propriedades mecânicas em tração para o PLA1 puro e as blendas PLA1/PCL.	85
Tabela 10 – Propriedades mecânicas em tração para o PLA2 puro e blendas PLA2/PCL.....	87
Tabela 11 – Propriedades mecânicas em flexão para o PLA 1 puro e blendas de PLA1/PCL.....	89
Tabela 12 – Propriedades mecânicas em flexão para o PLA 2 puro e blendas de PLA2/PCL.	91
Tabela 13 – Valores de resistência ao impacto Izod para as blendas e PLAs puros	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM American Society for Testing Materials

ATR Refletância Total Atenuada

CCDM Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

DMTA Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DSC Calorimetria Exploratória Diferencial

DTGA Termogravimetria Derivada

FTIR Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

HMDI Hexametileno diisocianato

IQSC Instituto de Química de São Carlos

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

SEC Cromatografia por Exclusão de Tamanho

TGA Análise Termogravimétrica

PCL Poli (ϵ – Caprolactona)

PE Polietileno

PEAD Polietileno de alta densidade

PET Poli (tereftalato de etileno)

PDLA Poli (D-ácido láctico)

PDLLA Poli (D,L-ácido láctico)

PDMS Polidimetilsiloxano

PHA Polihidroxialcanoato

PHB Polihidroxibutirato

PGA Poli (ácido glicólico)

PLA Poli (ácido láctico)

PLLA Poli (L-ácido láctico)

PMMA Polimetilmetacrilato

PP Polipropileno

PS Poliestireno

PVC Poli (cloreto de vinila)

ROP Polimerização por Abertura de Anel

USP Universidade de São Paulo

UV Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

C Carbono

cm centímetro

C1 Copolímero comercial CAPA7201A

C2 Copolímero sintetizado de menor massa molar

C3 Copolímero sintetizado de maior massa molar

E' Módulo de Armazenamento

E'' Módulo de Perda

H Hidrogênio

Hz Hertz

GPa Gigapascal

g Gramas

J Joule

kN quilonewton

N Nitrogênio

m metro

mm Milímetro

Mn Massa molar numérica média

Mw Massa molar ponderal média

MPa Megapascal

O Oxigênio

PD Polidispersão

rpm rotações por minuto

s Segundos

T Temperatura

T_g Temperatura de Transição Vítrea

T_m Temperatura de Fusão

T_{onset} Temperatura inicial do evento térmico

T_{max} Temperatura máxima

μm Micrômetros

W Fração nominal em massa do componente da blenda

ΔG Energia livre de Gibbs

ΔH_c Entalpia de cristalização

ΔH_m Entalpia de fusão

ΔS_{mistura} Entropia de mistura

°C Graus Celsius

δ tandelta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS.....	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3. REVISÃO DA LITERATURA	29
3.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS	29
3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	29
3.3 POLIÉSTERES.....	30
3.3.1 Poli (ácido láctico) - PLA	31
3.3.2 Poli (ϵ – Caprolactona) - PCL	38
3.4 BLENDA POLIMÉRICAS.....	41
3.4.1 Conceitos e princípios	42
3.4.2 Compatibilizantes	46
3.5 SÍNTESE DE COPOLÍMERO DERIVADO DE E-CAPROLACTONA/TETRAHIDROFURANO	49
3.5.1 Influência da massa molar do copolímero na compatibilização de blendas poliméricas	50
4. METODOLOGIA	53
4.1 MATERIAIS.....	53
4.1.1 Síntese dos copolímeros	53
4.1.2 Composição das blendas	53
4.2 MÉTODOS.....	54
4.2.1 Síntese dos copolímeros	54
4.2.2 Caracterização dos copolímeros	58
4.2.3 Processamento das blendas	61
4.2.4 Injeção dos corpos de prova	62
4.2.5 Caracterização das blendas	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS	65
5.1.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	65
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	67
5.1.3 Termogravimetria (TGA)	69
5.1.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	71

5.1.5	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	72
5.2	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICAS	74
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
5.2.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	81
5.2.3	Ensaio de resistência à tração	85
5.2.4	Ensaio de resistência à flexão	89
5.4.5	Ensaio de Impacto Izod	92
6.	CONCLUSÕES.....	97
7.	REFERÊNCIAS.....	99

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos têm trazido grandes impactos ambientais no mundo atual devido ao descarte inadequado e alta estabilidade química e física desses materiais, principalmente os que são destinados ao uso único (CARVALHO 2013). Segundo o Ministério do Meio Ambiente, a degradação natural destes polímeros pode chegar a 400 anos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE n.d.).

Há mais de 20 anos estudos vêm tentando harmonizar biodegradabilidade e resistência mecânica nestes materiais, que dariam aos polímeros menor impacto ambiental e ao mesmo tempo atenderia às demandas do mercado (FRANCHETTI et al. 2006a; LUCKACHAN et al. 2011; N. LUCAS et al. 2008); incluindo pesquisas para aplicações em embalagens especiais, soluções biomédicas e farmacêuticas (PEPONI et al. 2012, MANAVITEHRANI et al. 2016).

A biodegradabilidade dos polímeros depende da estrutura química do material, da massa molar, cristalinidade e da composição final do produto (GU 2007, VROMAN et al. 2009), ocorrendo de modos diferentes, dependendo do meio em que o material está exposto (FRANCHETTI et al. 2006, LUCAS et al. 2008, EUBELER et al. 2009). Os polímeros biodegradáveis sofrem a ação de enzimas e/ou decomposição química a partir da interação com microrganismos vivos, podendo ser combinada com processos abióticos (como fotodegradação, oxidação e hidrólise) (AMASS et al. 1998, LUCKACHAN et al. 2011).

Dentro da categoria de polímeros biodegradáveis, os poliésteres se destacam devido à presença de ligações éster hidrolisáveis, que permite o início do processo de biodegradação.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático, semicristalino, termoplástico (GUPTA et al. 2007, RASAL et al. 2010) e um dos materiais poliméricos biodegradáveis mais utilizados por ser advindo de fonte renovável (como o milho) e também biocompatível. Atualmente esse polímero é utilizado em suturas, remédios, materiais ortopédicos e embalagens (WANG et al. 2001).

Apesar do PLA ser um bioplástico sustentável, com excelente biocompatibilidade e alta rigidez, sua aplicação oferece algumas restrições devido sua limitada capacidade em deformar a temperatura ambiente, possuindo menos de 10% de alongação na ruptura e módulo de elasticidade em torno de 3 GPa (DIAS

2016). Estas propriedades podem ser consequência da sua temperatura de transição vítrea (T_g) que encontra-se entre 55 e 60 °C. Também possui como desvantagem lenta taxa de degradação, o que leva a um maior tempo de permanência no organismo quando aplicado para fins biomédicos, além de ser parcialmente hidrofóbico, levando à baixa afinidade celular (RASAL et al. 2010, FINOTTI et al. 2017).

Para aplicações que demandam maiores tenacidade e ductilidade, o PLA precisa passar por modificações e, um modo de modificar as propriedades mecânicas do PLA, tornando-o mais atrativo comercialmente, é utilizando blendas poliméricas (FRANCHETTI et al. 2006, MATTA et al. 2014, DIAS 2016, FINOTTI et al. 2017). As blendas poliméricas podem ser definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre seus componentes. Podem ser miscíveis ou imiscíveis, dependendo das características termodinâmicas da mistura dos seus componentes (CANEVAROLO Jr. 2006).

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster de cadeia alifática, semicristalino, biodegradável, biocompatível e bioabsorvível. Este polímero pode ser aplicado como matriz para liberação controlada de drogas (FRANCHETTI et al. 2006, PEPONI et al. 2012, MOFOKENG et al. 2015).

A blenda de PLA/PCL é termodinamicamente imiscível, ou seja, apresenta nítida separação de fases. Essas fases são compostas por cada um dos componentes da blenda, apresentando duas T_g s, correspondente às T_g s dos polímeros puros (GARDELLA et al. 2014, FINOTTI et al. 2017). Essa blenda apresenta baixa adesão interfacial entre os componentes, levando a propriedades mecânicas ruins para aplicações de engenharia, pois a interface atua como um defeito no material, aumentando a susceptibilidade à fratura (SIQUEIRA et al. 1993). Para promover a melhora nas propriedades mecânicas do material, uma das formas é empregar copolímero em bloco como compatibilizante, no qual cada bloco deve apresentar afinidade por cada uma das fases da blenda imiscível (SIQUEIRA et al. 1993, GARDELLA et al. 2014, ZENG et al. 2015).

Estudos anteriores realizados no grupo por Pablo Finotti e Paula Dias, deram direcionamento aos estudos do presente trabalho. Finotti verificou o comportamento mecânico de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não compatibilizadas, utilizando PLA de alta e baixa viscosidade e dois copolímeros como compatibilizantes (ϵ -

caprolactona/tetrahydrofurano e ϵ -caprolactona/policarbonato), variando as porcentagens de composição das blendas. Verificou que as blendas compostas por 75% de PLA, 20% de PCL e 5% de copolímero apresentaram maior ductilidade, sendo o PLA de menor viscosidade o que apresentou maior tenacidade e o copolímero que contém o tetrahydrofurano como componente o que apresentou melhor alongamento (FINOTTI 2014).

Dias variou a concentração de copolímero (que havia sido constante em 5% no trabalho de Pablo) utilizando o PLA de baixa viscosidade e o copolímero ϵ -caprolactona/tetrahydrofurano. Dias verificou que a blenda que apresentou melhoria significativa nas propriedades mecânicas foi a de 5% em massa de copolímero (DIAS 2016).

Diante destas informações, este trabalho visa explorar alterações na estrutura do copolímero mantendo a proporção de melhor desempenho mecânico encontrada por Dias (75% PLA e 5% de copolímero) (DIAS 2016), alterando a massa molar do copolímero comercial ϵ -caprolactona/tetrahydrofurano para avaliação do seu efeito compatibilizante nas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas das blendas utilizando PLA de alta e baixa viscosidade. Essas alterações visam obter um material bioabsorvível, biocompatível e flexível para aplicação em *stents* coronarianos, substituindo o material metálico que pode trazer efeitos secundários.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é sintetizar copolímeros multiblocos derivados de ϵ -caprolactona e tetrahidrofurano com diferentes massas molares, via reação de condensação. Em seguida, preparar blendas binárias compostas por PLA/PCL e ternárias com PLA/PCL/Copolímeros em extrusora de rosca simples e investigar seus efeitos compatibilizantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar copolímeros multiblocos com diferentes massas molares, a partir de um copolímero multibloco comercial derivado de ϵ -caprolactona e tetrahidrofurano com massa molar de 2000 g.mol^{-1} .
2. Caracterizar os copolímeros sintetizados por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), análise termogravimétrica (TGA), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).
3. Preparar blendas binárias de PLA/PCL com 80/20 % em massa de PLA e PCL e blendas ternárias com 75/20/5 % em massa de PLA, PCL e compatibilizante utilizando extrusora de rosca simples.
4. Avaliar o efeito dos copolímeros no comportamento térmico das blendas por DSC.
5. Investigar o efeito dos copolímeros no comportamento mecânico em tração, flexão, dureza e impacto Izod das blendas PLA/PCL de forma a mensurar, especialmente, a tenacidade e resistência à tração que são as principais limitações do PLA e suas blendas.
6. Avaliar as morfologias das blendas PLA/PCL por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
7. Correlacionar a influência da massa molar dos compatibilizantes na compatibilização das blendas PLA/PCL.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS

Os polímeros sintéticos são formados por macromoléculas (geralmente com massa molecular maior que 1000 g.mol^{-1}) e são muito resistentes à degradação natural. Quando descartados no meio ambiente (FRANCHETTI et al. 2006, EUBELER et al. 2009), podem chegar até 400 anos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE n.d.), isto deve-se à alta massa molar média e hidrofobicidade, que dificultam a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero (FRANCHETTI et al. 2006).

Os polímeros sintéticos têm sido amplamente empregados desde 1940, principalmente no setor de embalagens. Os mais aplicados no uso doméstico são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (cloreto de vinila) (PVC). Esses materiais, além de terem sua matéria-prima advinda de fonte não renovável, também geram grandes quantidades de resíduos no seu descarte por possuírem largas aplicações de uso único (AMASS et al. 1998, FRANCHETTI et al. 2006).

3.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Um dos modos de promover a diminuição da quantidade de resíduos plásticos persistentes no meio ambiente é empregando-se polímeros com menor impacto ambiental, tais como polímeros biodegradáveis, fotodegradáveis ou semi-biodegradáveis (FRANCHETTI et al. 2006).

Os polímeros biodegradáveis são materiais que degradam quando expostos a microrganismos como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando dióxido de carbono, água, gás metano e biomassa (FRANCHETTI et al. 2006). Os poliésteres são exemplos dessa classe de polímeros e podem ser produzidos naturalmente a partir de fontes renováveis ou fontes de petróleo e possuem ligações ésteres potencialmente hidrolisáveis, facilitando o processo de degradação.

3.3 POLIÉSTERES

Os poliésteres são uma classe de destaque dentre os polímeros biodegradáveis por possuírem ligações ésteres potencialmente hidrolisáveis, conforme destacado na figura 1, podendo ser alifáticos (lineares) ou aromáticos (MADHAVAN et al. 2010, COSTA et al. 2015).

Figura 1 - Ilustração da molécula de poliéster com destaque para ligação éster hidrolisável.

Fonte: próprio autor

A síntese dos poliésteres pode ser realizada por duas rotas, a policondensação do hidróxiácido na qual a água deve ser removida constantemente do sistema e requer longos tempos de reação, gerando cadeias que variam no seu comprimento, ou pela polimerização de abertura do anel do anidrosulfato, anidrocarboxilato ou lactona/dilactona, gerando poliésteres de alta massa molar (AMASS et al. 1998, VROMAN et al. 2009).

O processo de hidrólise é o mais importante para iniciar a biodegradação dos poliésteres e geralmente ocorre pela atuação de enzimas da classe das hidrolases, principalmente esterases, lipases e proteases. Entretanto, dependendo da estrutura do poliéster, pode haver a necessidade de outras enzimas. A cadeia polimérica ajusta-se aos sítios ativos das enzimas, sendo, portanto, favorecido o processo nos poliésteres alifáticos, que possuem maior flexibilidade de cadeia e maior contato interfacial, o que não é verificado pelas cadeias aromáticas devido à baixa flexibilidade da cadeia (FRANCHETTI et al. 2006). A degradação enzimática de poliésteres também pode ocorrer associada a etapas de oxidação química.

A degradação completa de uma longa cadeia polimérica se dá em etapas, com a formação de oligômeros nas etapas iniciais, que podem, após um tempo mais longo, ser hidrolisados às unidades monoméricas que, no caso dos poliésteres, são, em sua maioria, ácidos carboxílicos, álcoois e hidroxiácidos (COSTA et al. 2015). Dentre os poliésteres mais estudados estão o PHA (Polihidroxialcanoato), PHB (Polihidroxibutirato), PGA (Poli(ácido glicólico)), PLA (Poli(ácido láctico)) e

polidioxanona com aplicações que variam de substrato para biodegradação e matriz para liberação controlada de drogas a suturas absorvíveis em sistemas vivos, assim como aplicações em embalagens (FRANCHETTI et al. 2006).

3.3.1 Poli (ácido láctico) - PLA

O PLA é um poliéster termoplástico alifático linear e um dos polímeros biodegradáveis mais estudados para a substituição de polímeros advindos de petróleo. Suas propriedades mecânicas como dureza e força são comparáveis ao poliestireno a temperatura ambiente. Apresenta ainda alta temperatura de fusão, excelente biodegradabilidade, sustentabilidade, biocompatibilidade, boas propriedades ópticas, físicas e mecânicas quando comparados com polímeros advindos de fontes de petróleo e relativo baixo custo de produção.

O monômero do PLA, o ácido láctico, é sintetizado pela fermentação bacteriana de recursos renováveis, como amido de milho, açúcar advindo da cana de açúcar ou beterraba (RUDEEKIT et al. 2008, LIM et al. 2008, ZENG et al. 2015, NOFAR et al. 2019). Foi isolado historicamente pela primeira vez em 1780 do soro de leite, sendo posteriormente aplicado como um produto comercial em 1881. Atualmente a grande maioria da produção comercial mundial do ácido láctico é feita pela fermentação por bactérias de sacarídeos (COCK et al. 2013).

O monômero ácido láctico existe em duas formas, o L-ácido láctico e o D-ácido láctico, devido à quiralidade do carbono do ácido láctico. O ácido láctico advindo de fontes naturais apresenta majoritariamente o L-ácido láctico e uma pequena quantidade de D-ácido láctico (GUPTA et al. 2007, ZENG et al. 2015).

A presença de ambos monômeros na molécula de ácido láctico permite que o PLA seja composto por estereoisômeros, sendo eles o poli(L-ácido láctico) – PLLA, o poli(D-ácido láctico) – PDLA e o poli(D,L-ácido láctico) – PDLLA ou meso-LA que diferem-se entre si em suas taxas de degradação e propriedades físicas e mecânicas, conforme ilustrado na figura 2. A presença destes estereoisômeros permite a produção de um largo espectro de polímeros de PLA para atingir os requerimentos de performance desejados (VROMAN et al. 2009, LUCKACHAN et al. 2011, NOFAR et al. 2019).

Figura 2 - Ilustração dos monômeros precursores das moléculas de estereoisômeros do PLA.

Fonte: adaptado de (MADHAVAN et al. 2010).

3.3.1.1 Síntese do PLA

O ácido láctico para obtenção do PLA pode ser obtido através de fermentação ou de síntese química. Quimicamente o ácido láctico pode ser obtido pela hidrólise da lactonitrila, oxidação do propileno glicol, reações entre acetaldeídos, monóxido de carbono e água a elevadas temperaturas e pressões, oxidação do propileno com ácido nítrico, entre outras (JOHN et al. 2009, CARVALHO 2013).

Atualmente a maioria da produção do ácido láctico é baseada na rota de fermentação (LIM et al. 2008), devido ao menor custo dos substratos, à baixa temperatura para produção e ao baixo consumo de energia (JOHN et al. 2009). O amido de milho é convertido em açúcar que por sua vez é fermentado ao ácido láctico, sendo quase exclusivamente o L-ácido láctico, conforme ilustrado na figura 3 (AURAS et al. 2004, VROMAN et al. 2009).

Figura 3 - Ilustração da obtenção do ácido láctico por fermentação do açúcar presente no amido de milho.

Fonte: adaptado de (AURAS et al. 2004)

O PLA pode ser sintetizado comercialmente através de rotas distintas, vide Figura 4, sendo por polimerização de condensação direta do monômero de ácido láctico (D ou L- ácido láctico), realizada por Pelouze pela primeira vez em 1845 (VROMAN et al. 2009, ZENG et al. 2015), por condensação de desidratação azeotrópica e pela polimerização de abertura do anel do lactídeo, um dímero cíclico do ácido láctico realizada inicialmente por Carothers em 1932 (GUPTA et al. 2007, LIM et al. 2008, LUCKACHAN et al. 2011, CARVALHO 2013), representado na figura 4.

A policondensação direta do ácido láctico é possível devido à existência de grupos hidroxilas e carbonilas no ácido láctico, que permitem que o mesmo seja convertido diretamente em poliéster, ocorrendo em apenas uma etapa. Embora essa rota de síntese seja a mais barata, (CARVALHO 2013) a reação fornece um polímero de baixa massa molar, temperatura de fusão em torno de 163 °C e propriedades mecânicas inferiores quando comparado com o PLA obtido por outras rotas sintéticas. Isto deve-se à baixa reatividade do ácido láctico, sua viscosidade,

à presença de água, impurezas, à baixa concentração de grupos terminais reativos e da reversibilidade da técnica de polimerização (HARTMANN 2013, ZENG et al. 2015), resultando assim em aplicações limitadas.

Figura 4 - Representação esquemática das rotas de obtenção do PLA.

Fonte: adaptado de (AURAS et al. 2004, CARVALHO 2013, HARTMANN 2013, ZENG et al. 2015)

No processo de policondensação direta, a reação se dá pela interação dos grupos carboxílicos das moléculas de ácido láctico, gerando água como subproduto da reação. Conforme os oligômeros são formados, a pressão e a temperatura do sistema aumentam, levando à evaporação da água; porém altas temperaturas favorecem o sentido oposto de reação, ou seja a despolimerização e por isto a água deve ser constantemente removida do processo (JOHN et al. 2009, CARVALHO 2013, DIAS 2016).

Seguindo o mesmo processo da policondensação direta, há a destilação azeotrópica, porém são utilizados solventes orgânicos e um longo tempo de reação de polimerização. A adição de catalisadores ácidos acelera a esterificação e transesterificação, mas também catalisa reações laterais a temperaturas acima de 120°C, podendo gerar PLA com peso molecular em torno de 300.000 g.mol⁻¹ (CARVALHO 2013, HARTMANN 2013, DIAS 2016).

A polimerização por abertura de anel é realizada em várias etapas e, portanto, sua rota sintética se torna mais cara. Em contrapartida, obtém-se PLA puro de alta massa molar (CARVALHO 2013, NOFAR et al. 2019), uma vez utilizado o dímero L-lactídeo ou o dímero D-lactídeo obtido por depolimerização do oligômero de baixo peso molecular na produção do PLLA ou do PDLA.

Neste caso, o lactídeo intermediário, um dímero de ácido láctico cíclico, é formado na primeira etapa enquanto a água produzida pela condensação é removida por evaporação durante a oligomerização (processo de depolimerização). No segundo passo os enantiômeros puros ou monômeros são convertidos nos poliésteres de alto peso molecular por polimerização de abertura de anel. O grau de cristalinidade e propriedades importantes, são controlados pela razão de enantiômeros D e L utilizados. (MADHAVAN et al. 2010, ZENG et al. 2015, NOFAR et al. 2019).

3.3.1.2 Propriedades do PLA

O PLA é um polímero hidrofóbico devido à presença de grupos laterais $-CH_3$, o que o torna mais resistente à hidrólise (VROMAN et al. 2009, MANAVITEHRANI et al. 2016) e suas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas dependem da sua composição estereoquímica, das características moleculares, cristalinidade, morfologia e grau de orientação de cadeia. (LIM et al. 2008, ZENG et al. 2015, MANAVITEHRANI et al. 2016).

O PLA comercial é um copolímero formado por PLLA e PDLLA que pode ter diferentes proporções e assim diferentes propriedades. O isômero de origem do PLLA é composto de PLA derivado de fontes renováveis, em sua maioria (LIM et al. 2008).

Sendo um polímero termoplástico e semicristalino, o PLA possui propriedades mecânicas que dependem de sua massa molar, cristalinidade, método de produção e condições de processamento (LUCKACHAN et al. 2011). Seu módulo de elasticidade é alto, em torno de 3 GPa, resistência à tração de 50 a 70 MPa, módulo de flexão em torno de 5 GPa, resistência à flexão de 100 MPa e alongação na ruptura entre 4% e 10% (DIAS 2016, MANAVITEHRANI et al. 2016). Como o PLLA e o PDLLA possuem diferentes características, o PLA apresenta faixas de valores que podem variar de acordo com a proporção dos mesmos no copolímero.

O PLA é um polímero semi-cristalino, formado pelo PLLA que é cristalino e PDLLA que apresenta formação amorfa (VROMAN and TIGHZERT 2009). Se o conteúdo de PDLLA corresponder a 10% em mol do PLA, o mesmo será amorfo (NOFAR et al. 2019).

O grau de cristalinidade tem alta influência na permeabilidade e biodegradabilidade (KISTER et al. 2000). Ao diminuir a concentração do isômero PLLA, a cristalinidade, a temperatura de transição vítrea (T_m) e a temperatura de fusão (T_g) do PLA devem diminuir devido à redução da simetria molecular, diminuindo a concentração de cristais com estruturas de empacotamento fechado (LIM et al. 2008, ZENG et al. 2015, MANAVITEHRANI et al. 2016). Dependendo das condições de preparo do PLA, o mesmo pode cristalizar em três formas, nomeadas α , β e γ sendo a forma α mais estável que a β , com T_m de 185°C comparada com 175°C da β (AURAS et al. 2004).

Como característica térmica, o PLA comercial apresenta T_g de 60 °C e T_m por volta de 180 °C. Como o PDLLA é amorfo, não possui temperatura de fusão (T_m) e sua T_g está em torno de 55 °C. O PLLA possui T_m em 170-180 °C e T_g em 55-65 °C (GUPTA et al. 2007, VROMAN et al. 2009, DIAS 2016, NOFAR et al. 2019). Um resumo das propriedades térmicas e cristalinas pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do PLLA, PDLLA e PLA comercial

Propriedade	PLLA	PDLLA	PLA comercial
Temperatura de transição vítrea (T_g) (°C)	55-65	55	60
Temperatura de fusão (T_m) (°C)	170-180	-	180
Cristalinidade	Cristalino	Amorfo	Semi-cristalino

Fonte: adaptado de (VROMAN and TIGHZERT 2009, DIAS 2016, NOFAR et al. 2019)

Quando comparado a outros biopolímeros, o PLA apresenta boa processabilidade, porém sua baixa tenacidade e alta fragilidade limitam seu uso quando essas propriedades são vitais à aplicação. Além disso, sua taxa de degradação é lenta devido sua considerável hidrofobicidade. Logo, esforços são aplicados para tentativas de aumento das propriedades hidrofílicas, aumento da resistência ao alongamento, endereçamento de produtos de biodegradação,

melhoria da bioatividade, entre outros (MANAVITEHRANI et al. 2016).

3.3.1.3 Aplicabilidade do PLA

A facilidade de processamento, biocompatibilidade e biodegradabilidade tornam o PLA um polímero de ampla aplicação no mercado, podendo ser aplicado em embalagens ou equipamentos médicos e processado em moldes, filmes ou fibras para componentes plásticos.

Inicialmente o PLA foi aplicado no desenvolvimento de implantes em cirurgias para serem degradados com o tempo dentro do corpo humano (LIM et al. 2008, COCK et al. 2013). Porém, após estudos voltados para o aumento de sua massa molar, outras propriedades mecânicas destacaram o uso do PLA para aplicações de engenharia, a ponto de substituir os polímeros advindos de fonte de petróleo, como o poliestireno, o polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP). Quando plastificado com o próprio monômero (ácido láctico), o PLA aumenta sua flexibilidade, sendo interessante para diversas aplicações como embalagens, filmes, talheres e copos descartáveis, sacolas plásticas, têxteis, fibras, construção e produtos automotivos (ZENG et al. 2015, NOFAR et al. 2019).

Entretanto, o PLA ainda apresenta algumas propriedades que restringem outros usos na engenharia por possuir baixa dureza, baixa resistência ao impacto e pouca resistência ao alongamento. Além disso, o PLA apresenta baixa taxa de cristalinidade, baixa taxa de biodegradação e baixa temperatura de distorção (ZENG et al. 2015).

Como solução para o aumento da aplicabilidade do PLA, estudos sobre a modificação deste polímero têm sido aplicados nos últimos anos, de modo a conferir propriedades mecânicas similares a de polímeros sintéticos, mas preservando sua biodegradabilidade. Da mesma forma, estudam-se alternativas no processo de obtenção do mesmo, uma vez que para a geração de PLA de maiores massas molares, os investimentos em processos de síntese são elevados (JOHN et al. 2009).

3.3.2 Poli (ϵ – Caprolactona) - PCL

A poli (ϵ -caprolactona) também conhecida por PCL é um poliéster termoplástico, semicristalino, alifático, atóxico, biocompatível e biodegradável (VROMAN et al. 2009, NOFAR et al. 2019). Seu monômero, a ϵ -caprolactona, Figura 5, é produto do petróleo chamado ciclohexanona (DIAS 2016), substância cíclica de baixo custo relativo de obtenção.

Figura 5 - Representação da estrutura química do monômero do PCL.

Fonte: próprio autor

3.3.2.1 Síntese da PCL

A síntese da PCL pode ocorrer por duas rotas: a policondensação do ácido 6-hidróxi–capróico (Figura 6) ou pela polimerização de abertura do anel (ROP) da ϵ – caprolactona, sendo este o processo mais comumente utilizado (GROBELNY et al. 2019).

Figura 6 – Representação da estrutura química do ácido 6-hidróxicapróico.

Fonte: próprio autor

O processo de policondensação ocorre pela reação entre as moléculas do ácido 6-hidróxi–capróico na presença de um catalisador. Na reação, simplificada na figura 7, que deve ocorrer em atmosfera de nitrogênio e em altas temperaturas, há a interação do terminal hidroxila da molécula de ácido 6-hidróxi–capróico com o terminal ácido de outra molécula do ácido 6-hidróxi–capróico. Essa reação gera como subproduto moléculas de água, que devem ser retiradas constantemente da reação para que o equilíbrio seja deslocado no sentido de formação do polímero

(ESPINOZA et al. 2020).

Fonte: adaptado de (ESPINOZA et al. 2020)

Apesar da policondensação ser aplicada para a síntese de diversos poliésteres alifáticos, a síntese do PCL por essa técnica raramente é aplicada.

O método de polimerização por abertura do anel (ROP) gera PCL com maiores massas molares, variando a razão entre o iniciador e o monômero da reação, e menor polidispersão. A concentração do monômero de partida e a temperatura da reação causam efeitos na microestrutura do polímero resultante. Esse método apresenta quatro mecanismos diferentes que dependem do tipo de catalisador utilizado, podendo ser ele catiônico, aniônico, inserção coordenada e por monômeros ativados.

Para o caso da polimerização da ϵ -caprolactona, o método mais utilizado é por inserção coordenada, no qual a cadeia se propaga por meio de ligação metal-oxigênio que se forma após a inserção do catalisador no monômero (DIAS 2016).

As reações podem ser desenvolvidas utilizando diferentes catalisadores. Nem sempre o catalisador é regenerado em sua totalidade na reação, resultando em cadeias poliméricas ativas que continuam crescendo enquanto houver monômero disponível no meio (SIVABALAN et al. 2014, ESPINOZA et al. 2020).

Para aplicações biomédicas, o uso de catalisadores metálicos pode comprometer a atoxicidade do material, sendo preferível o uso de catalisadores de cálcio ou magnésio, por exemplo, que são catalisadores alcalino terrosos naturalmente presentes nos sistemas biológicos. A diversidade de catalisadores que permitem que ocorram a reação mostra o quão versátil a PCL pode ser em sua aplicação.

3.3.2.2 Propriedades da PCL

A PCL é um polímero semicristalino, hidrofóbico e semirrígido à temperatura ambiente (MEI et al. 2017). Sua temperatura de transição vítrea, por volta de -60°C,

é considerada baixa, e sua temperatura de fusão em torno de 60 °C (XIAO et al. 2014). A temperatura de fusão varia com a cristalinidade do polímero (ESPINOZA et al. 2020).

A alta flexibilidade à temperatura ambiente (800%) da PCL, a torna favorável para a mistura com outros polímeros na formação de blendas e sua cristalinidade diminui com o aumento da massa molar. A porcentagem de cristalinidade da PCL pode aumentar cerca de 40% (ESPINOZA et al. 2020), se sua massa molar diminui de alta para 5000 g.mol⁻¹ (KISTER et al. 2000).

À temperatura ambiente apresenta baixa resistência à tração, em torno de 23 MPa (VROMAN et al. 2009), alto alongamento na ruptura (PATRÍCIO et al. 2013) que pode ser superior a 700% (VROMAN et al. 2009), alta dureza (NOFAR et al. 2019), excelente deformabilidade e propriedades de impacto (IMRE et al. 2013), alta ductilidade devido à sua baixa temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica até 320 °C (FRANÇA et al. 2018). Boas propriedades físicas aliadas ao custo relativamente baixo quando comparados a outros polímeros biodegradáveis, faz com que a PCL receba destaque entre os polímeros biodegradáveis (MEI et al. 2017)

3.3.2.3 Aplicabilidade do PCL

A PCL é amplamente utilizada para transporte de medicamento e engenharia de tecidos humanos, pois possui compatibilidade com grande parte dos medicamentos e sua degradação lenta permite a entrega do medicamento durante diversos meses. O tempo total para degradação do homopolímero é de dois a quatro anos (dependendo da massa molar do polímero de partida) devido sua alta hidrofobicidade e cristalinidade (XIAO et al. 2014) e se inicia com o processo de hidrólise (MANAVITEHRANI et al. 2016).

Pode ser copolimerizada com outros polímeros (naturais ou sintéticos) para melhoria de suas propriedades físicas, químicas ou mecânicas além de ser facilmente processada por extrusão seguida de injeção, permitindo a reciclagem do polímero. Sua aplicação é variada por ser um polímero bioabsorvível, biodegradável e biocompatível, como por exemplo: embalagens de alimentos, filmes agrícolas, aplicações biomédicas, dispositivos automobilísticos e indústrias de eletrônicos (FRANÇA et al. 2018).

3.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Considerando os polímeros sintetizados industrialmente, empresas notaram a necessidade de modificação da estrutura desses materiais para torná-los aptos para diferentes aplicações. Uma das modificações propostas aos polímeros foi a geração de blendas poliméricas, que são misturas homogêneas ou heterogêneas de pelo menos dois polímeros (RUNT et al. 2002). Esses polímeros interagem fisicamente, sem estabelecer elevado grau de ligações químicas primárias entre eles e variam dependendo de suas propriedades estruturais e físicas (SUBRAMANIAN 2014).

Nas blendas poliméricas, as propriedades são controladas pela proporção entre os polímeros, pela introdução de nanopartículas funcionais, controle da morfologia, localização dos componentes da blenda e suas interações interfaciais (NOFAR et al. 2019). Estas propriedades são modificadas de acordo com o objetivo de aplicação; podendo ainda manter a característica de biodegradação e aumento do tempo de vida dos polímeros, reduzindo assim a geração de resíduos pelo descarte (SUBRAMANIAN 2014).

Como previamente apresentado, as propriedades do PLA apresentam limitações para aplicações de engenharia. Uma solução para melhoria das propriedades do PLA é a mistura física com outros polímeros que possuem propriedades complementares, sendo um modo prático e econômico de desenvolver novos materiais com propriedades únicas (MOFOKENG et al. 2015). A blenda deve então exibir um comportamento melhor quando comparado ao PLA puro, melhorando as propriedades de alongamento na ruptura e consequentemente aumentando sua ductilidade (ZENG et al. 2015). Com isso, promover uma extensa gama de aplicações: embalagens, estofamentos, isolamentos térmicos e acústicos, construção, automotivo e aplicações biomédicas.

De modo geral, existem cinco tipos de blendas poliméricas classificadas quanto à sua composição: termoplástico-termoplástico; termoplástico-borracha; termoplástico-termofixo; borracha-termofixo e polímero-aditivo (THOMAS et al. 2015), sendo a mistura de dois termoplásticos biodegradáveis uma das estratégias mais adotadas para desenvolvimento de novos materiais de menor impacto ambiental (LUCKACHAN et al. 2011).

3.4.1 Conceitos e princípios

3.4.1.1 Morfologia da blenda

As propriedades das blends poliméricas não são determinadas somente pelas propriedades intrínsecas dos próprios polímeros, mas também pela morfologia da mesma, que depende da composição, da natureza química, da razão de viscosidade entre os constituintes e da tensão interfacial (HARRATS et al. 2006, DIAS 2016). Essa morfologia pode ser apresentada em forma de gotas, laminar, fibrilar, dupla emulsão, co-contínua ou microfases ordenadas, conforme ilustrado na Figura 8 (IMRE et al. 2013, NOFAR et al. 2019).

Figura 8 - Ilustração das morfologias encontradas em blends poliméricas.

Fonte: adaptado de (MACOSKO 2000)

O equilíbrio após a competição de formação da morfologia da mistura, quebra e coalescência de gotas, determina o tamanho final da partícula de blends que leva à solidificação das mesmas (HARRATS et al. 2006). O tamanho, a forma e a dispersão da fase dispersa estão relacionados aos efeitos viscoelásticos que variam de acordo com as condições de mistura dos polímeros fundidos e da tensão interfacial gerada (HARRATS et al. 2006). A redução do tamanho da fase dispersa aumenta a área interfacial e melhora a transferência de tensões impostas ao material (FIEGENBAUM 2007).

A mistura entre os componentes da blenda será melhor conforme a razão entre

as viscosidades dos polímeros envolvidos se aproximar de um, melhorando portanto a dispersão do componente em menor quantidade na matriz e gerando partículas com menor tamanho (HARRATS et al. 2006, FIEGENBAUM 2007).

Se a viscosidade do polímero em menor proporção na blenda for menor do que a do polímero que compõe a fase majoritária, como é o caso do PLA e PCL, a taxa de coalescência diminui devido à difusão limitada dos domínios na fase contínua de maior viscosidade (AJITHA et al. 2020). Se a razão entre as viscosidades dos componentes da blenda se aproximar de um, esta mistura se tornará miscível.

Além da viscosidade, a cominuição ou quebra das gotas é um dos fatores que determinam a forma e dispersão das gotas na matriz. Ela depende da viscosidade da fase dispersa, da taxa de cisalhamento no processo de mistura, da energia necessária para romper a gota, da tensão interfacial e do diâmetro da partícula e pode ser realizado, por exemplo, durante o processamento do material (PASSADOR et al. 2006, DIAS 2016).

O diâmetro final de equilíbrio da gota na blenda depende da relação entre a taxa de cominuição e a taxa de coalescência ou colisão entre as gotas e a consequente união entre elas, aumentando assim o diâmetro das mesmas. A taxa de coalescência depende da probabilidade de colisão, da fração volumétrica da fase dispersa e da taxa de cisalhamento. O diâmetro de equilíbrio da gota aumenta com a concentração e o com o coeficiente de tensão interfacial mas irá diminuir com a tensão de cisalhamento (PASSADOR et al. 2006).

A proporção entre os polímeros e suas respectivas propriedades viscoelásticas junto ao método de processamento utilizado, pode determinar a morfologia predominante do sistema (IMRE et al. 2013). Alterar a estrutura morfológica pode resultar em melhoria da tenacidade, de propriedades de barreira, resistência e expansão térmica, além do aprimoramento da condutividade elétrica através do uso de aditivos condutores (NOFAR et al. 2019).

Para cada morfologia, a distribuição de homogeneidade dos componentes poliméricos é dependente da razão de viscosidade, da tensão interfacial, do uso de compatibilizantes, pela adição de uma terceira fase, pelo tipo e parâmetros de processamento (NOFAR et al. 2019).

A energia superficial de cada componente do polímero e, portanto, a tensão

interfacial, também são de grande importância na determinação da morfologia da mistura final da blenda e de sua estabilidade. Em misturas com morfologias semelhantes a gotas, uma menor tensão superficial entre os dois componentes, levaria à redução do tamanho das gotículas da fase dispersa, o que poderia ser facilitado pelo uso de compatibilizante (NOFAR et al. 2019).

A técnica empregada para avaliação morfológica das blendas é a microscopia eletrônica de varredura, que permite analisar a forma, o tamanho e a distribuição espacial das fases que as compõem (DIAS 2016). Partindo de material em grãos que passam por processamento, obtém-se a formação das características morfológicas devido à fusão dos polímeros e seu consequente resfriamento.

3.4.1.2 Miscibilidade de blendas

Uma característica importante a ser considerada, tratando-se de blendas poliméricas, é a miscibilidade ou o grau de interação entre os componentes da blenda. Miscibilidade é um termo da termodinâmica que descreve o comportamento dos polímeros pela especificação do número de fases e a composição que é obtida após a mistura (IMRE et al. 2013).

Há três tipos de blendas em termos de miscibilidade: as completamente miscíveis, as parcialmente miscíveis e as completamente imiscíveis. A miscibilidade da blenda polimérica é determinada pela termodinâmica da interação entre os polímeros. Já o termo compatibilidade faz referência ao perfil da blenda para uma determinada aplicação (ZENG et al. 2015).

Por meio do uso de copolímeros, a tensão interfacial entre os polímeros das blendas imiscíveis é relativamente reduzida aumentando a adesão interfacial entre as fases (NOFAR et al. 2019).

Blendas completamente imiscíveis geralmente apresentam morfologia de fase separada com tamanho de fase dispersa grande, baixa adesão entre as fases e dois valores de T_g , que são independentes da composição da mistura (ZENG et al. 2015).

Polímeros termodinamicamente miscíveis irão misturar-se a nível molecular e apresentar energia livre de Gibbs negativa, conforme Equação 1 (Quental et al. 2010):

$$\Delta G_{mistura} = \Delta H_{mistura} - T\Delta S_{mistura} < 0 \quad (1)$$

Na qual $\Delta H_{mistura}$ e $\Delta S_{mistura}$ representam a variação molar da entalpia de mistura e da entropia de mistura respectivamente e T a temperatura absoluta do sistema. Os polímeros serão miscíveis se o valor de $\Delta G_{mistura}$ for negativo, caso contrário será imiscível (NOFAR et al. 2019). Tratando-se de polímeros com alto peso molecular, o valor de $\Delta S_{mistura}$ não é significativo, pois não permite variações de conformidade e, portanto, se aproxima de zero (HONG and JO 2000, AJITHA and THOMAS 2020), logo $\Delta G_{mistura}$ só será negativo quando $\Delta H_{mistura}$ também for, nesse caso a mistura será exotérmica (ZENG et al. 2015).

Para que as misturas monofásicas sejam consideradas termodinamicamente estáveis, além da Equação 1 de energia livre de Gibbs a Equação 2 também deve ser obedecida:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mistura}}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P \text{ constantes}} > 0 \quad (2)$$

Sendo ϕ_i a fração volumétrica do polímero “i” na mistura. Se esta condição for satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário é imiscível (Quental et al. 2010, AJITHA et al. 2020).

Tratando-se de interações físicas entre as moléculas dos polímeros das misturas, elas podem ser do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou ligações de hidrogênio. Geralmente, somente interações de van der Waals fracas ocorrem nas blendas, o que explica porque a maioria dos polímeros existentes são parcialmente ou completamente imiscíveis (ZENG et al. 2015, AJITHA et al. 2020).

As blendas de PLA/PCL são amplamente estudadas devido à possibilidade do aumento da ductilidade e da dureza do PLA, e da mesma forma do aumento da resistência à tração da PCL, mantendo as propriedades de biodegradabilidade e atoxicidade dos polímeros originais (NOFAR et al. 2019). Porém a blenda de PLA/PCL depende do uso de compatibilizantes para atingir as melhorias de propriedades interessantes às aplicações de engenharia.

3.4.2 Compatibilizantes

A alta tensão interfacial entre os componentes de blendas imiscíveis, pode ser reduzida pela adição de agentes interfaciais, conhecidos como compatibilizantes. Estes são moléculas que podem se alinhar na interface entre as fases dos polímeros, reduzindo a adesão interfacial e aumentando a compatibilidade das blendas (AJITHA et al. 2020).

O termo compatibilidade é dito subjetivo, pois baseia-se na obtenção de propriedades físicas desejadas da mistura de polímeros.

A maioria das blendas poliméricas são imiscíveis na natureza, devido entropia de mistura ser insignificante. Polímeros possuem um alto grau de desordem, logo a adição de um novo polímero à sua estrutura, não causa mudanças significativas em sua entropia. Portanto, para que a mistura seja espontaneamente miscível, o valor de entalpia de mistura deve ser negativo (AJITHA et al. 2020).

Os compatibilizantes são empregados na blenda polimérica para diminuir a tensão interfacial, gerando assim o grau de dispersão desejado e levando à diminuição do tamanho das partículas da fase dispersa (HONG et al. 2000). São utilizados também para estabilizar a morfologia, evitando a coalescência das gotas e para aumentar a adesão interfacial entre a fase dispersa e a matriz no estado sólido, facilitando a transferência de tensão e melhorando a performance da blenda (HARRATS et al. 2006, IMRE et al. 2013).

Para aumentar a compatibilidade de blendas imiscíveis, o método mais frequentemente utilizado é adicionando um terceiro componente que é totalmente ou parcialmente miscível com cada uma das fases. O componente pode ser um copolímero em bloco ou enxertado, que é um compatibilizante eficiente para blendas imiscíveis (HONG et al. 2000), sendo geralmente espécies macromoleculares com atividades interfaciais em blendas heterogêneas (ZENG et al. 2015).

No copolímero em bloco cada bloco é miscível ou tem afinidades com uma das fases do homopolímero. O copolímero situa-se preferencialmente na interface, reduzindo a tensão interfacial e aumentando a adesão entre as fases (HONG et al. 2000). Uma representação da atuação do copolímero pode ser verificada na figura 9. Copolímeros diblocos tendem a ser mais eficientes na redução da tensão interfacial mas os triblocos levam a melhores propriedades mecânicas (UTRACKI

2002).

Figura 9 - Ilustração do mecanismo de atuação do copolímero em bloco na dinâmica da gota.

Fonte: adaptado de (MACOSKO 2000).

A estabilização da blenda pela supressão da coalescência é induzida por dois fenômenos. O primeiro é baseado no efeito de estresse de Marangoni, assumindo que quando duas gotas se aproximam, a matriz flui para fora entre o espaço formado pelas duas gotas e quando isso ocorre, o compatibilizante é arrastado pelo fluxo, gerando um gradiente de concentração do copolímero em bloco em relação ao fluido da matriz. Isto promove um gradiente de tensão interfacial que faz com que o compatibilizante retorne a ocupar toda a superfície da gota, gerando supressão da coalescência (VAN PUYVELDE et al. 2002, HARRATS et al. 2006, GENOYER et al. 2018).

O segundo fenômeno explica a supressão da coalescência através da repulsão estérica. Quando duas gotas se aproximam, o copolímero em bloco fica espremido entre elas, levando a uma repulsão entre as elas. Uma mudança de conformação na cadeia do copolímero leva a um aumento na entropia, ilustrado na figura 10 (VAN PUYVELDE et al. 2002, HARRATS et al. 2006, GENOYER et al. 2018).

Figura 10 - Mecanismos propostos para a supressão da coalescência por copolímeros em bloco, destacando o efeito do estresse de Marangoni e a repulsão estérica.

Fonte: adaptado de (HARRATS et al. 2006)

Van Hemelrijck mostrou em seu estudo que o comprimento do copolímero na matriz influencia na coalescência de modo que quanto maior o bloco, maior a supressão da coalescência, dando suporte a este segundo fenômeno (HEMELRIJCK et al. 2006, GENOYER et al. 2018).

Genoyer et al. verificaram que o copolímero em bloco com maior massa molar foi mais eficiente para inibir a coalescência, porém, se somente o efeito do estresse de Marangoni fosse considerado no mecanismo, o copolímero em bloco com menor massa molar seria mais eficiente, pois pode se mover mais rapidamente pela interface. Seus resultados mostraram a importância do efeito estérico no mecanismo de compatibilização, pois compatibilizantes de maior massa molar oferecem repulsão mais efetiva entre as gotas e, portanto, uma diminuição da coalescência. Logo o mecanismo de compatibilização se mostra como uma combinação de diminuição da tensão interfacial, efeito do estresse de Marangoni e efeito estérico (GENOYER et al. 2018).

Diversos estudos focam na compatibilização de blendas de PLA adicionando copolímeros em blocos que possuem um dos blocos idênticos ao PLA e outro bloco idêntico ao outro polímero, conhecido como sistema “A/B/A-B” no qual A é o PLA, B é o outro polímero que compõe a blenda e A-B é o copolímero em bloco de A e B (ZENG et al. 2015).

3.5 SÍNTESE DE COPOLÍMERO DERIVADO DE E-CAPROLACTONA/TETRAHIDROFURANO

O copolímero comercial CAPA 7201A utilizado neste trabalho apresenta estrutura conforme indicado na figura 11. A presença de mais de um grupo hidroxila terminal favorece o uso deste polioliol para reação com isocianatos para obtenção de poliuretanos na indústria.

Figura 11 - Estrutura do copolímero comercial CAPA 7201A.

Fonte: Fornecedor comercial - Perstorp

Neste trabalho, a reação de polioliol comercial com isocianato será utilizada para obtenção de copolímeros de maior massa molar, na presença de catalisador e com controle de umidade, para estudar a influência na compatibilização de blendas poliméricas PLA/PCL.

Os copolímeros obtidos a partir da policondensação possuem segmentos rígidos advindos do isocianato alternados com segmentos flexíveis, proveniente do polioliol (VROMAN et al. 2009).

A utilização de um copolímero contendo poliéster como partida para a reação, possibilita a formação de polímero com melhor e maior resistência à cristalização na temperatura ambiente, assim como um menor tempo de degradação quando comparado com copolímeros advindos de diisocianatos aromáticos (SOUZA 2013). Sua biodegradação depende da natureza química dos segmentos que o compõe porém sabe-se que a maioria dos isocianatos são tóxicos, logo o uso de diisocianatos alifáticos e biocompatíveis devem ser preferenciais (VROMAN et al. 2009) para manter as propriedades de degradação e vantagens de aplicação do PLA e do PCL, como lisina diisocianato ou 1,4-diisocinatóbutano.

3.5.1 Influência da massa molar do copolímero na compatibilização de blendas poliméricas

A influência da massa molar do copolímero na compatibilização de blendas poliméricas vem sendo abordada por diversos autores para as mais variadas composições de blendas, uma vez que espera-se que quanto maior a massa molar do copolímero, melhor será a compatibilização da blenda, devido à melhor ancoragem entre blocos e fases (HONG et al. 2000).

Perego et al. verificou que o aumento da massa molar do PLLA de 23.000 para 67.000 g.mol⁻¹, gerou um aumento de 64 para 106 MPa na resistência à flexão, porém a resistência à tração continuou a mesma em 59 MPa. Ao aumentar a massa molar do PDLLA de 47.500 para 114.000 g.mol⁻¹, houve um aumento tanto da resistência à tração quanto da resistência à flexão de 49 para 53 MPa e de 84 para 88 MPa respectivamente. Neste trabalho constatou-se também que a temperatura de transição vítrea não foi significativamente afetada pelo aumento da massa molar (PEREGO et al. 1996, LUCKACHAN et al. 2011).

Jamshidi et al. estudando o aumento da massa molar do PLA, para massa molar de 22.000 g.mol⁻¹, obteve uma variação no valor de T_g de 4 a 5 °C, corroborando com os estudos de Perego et al. Ele observou também que os maiores valores de módulo e resistência à tração foram obtidos com massa molar média de 50.000 g.mol⁻¹, concluindo que a resistência ao impacto aumenta com o aumento da cristalinidade e da massa molar (JAMSHIDI et al. 1988, HARTMANN 2013).

Tratando-se de alteração da massa molar do copolímero, espera-se que copolímeros em bloco com maior massa molar apresentem melhor interação interfacial devido sua capacidade de emulsificar a blenda e evitar a coalescência de gotas (HARRATS et al. 2001) dependendo da composição e arquitetura do bloco (MATOS et al. 1995).

Hong et al. entretanto verificou comportamento oposto em seu estudo. Quanto à morfologia, ambas blendas compatibilizadas com copolímeros de alta e baixa massa molar tiveram o tamanho da fase dispersa reduzido e a distribuição do tamanho de partícula ficou estreita com o aumento da quantidade de copolímeros em bloco nas blendas. A resistência ao impacto aumentou mais significativamente utilizando o copolímero de baixa massa molar do que o de alta assim como o efeito de acoplamento, concluindo que os blocos com menor massa molar penetram mais

facilmente nas fases considerando blendas PS/EPR/KG (HONG and JO 2000).

Teyssie et al. estudou a influência da massa molar de copolímeros em bloco para blendas PS/PE no estado fundido e reportou que a massa molar não é uma limitação no uso de copolímeros em bloco como emulsificadores de blendas (TEYSSIE et al. 1988, MATOS et al. 1995).

De Gennes, em seu estudo, concluiu que a tensão interfacial decaiu linearmente com a temperatura mas aumentou com o aumento do peso molecular em três sistemas de blendas poliméricas binárias baseados em PS, PMMA e PDMS (DE GENNES et al. 1988)

Noolandi enfatizou em seu trabalho a importância da concentração e da massa molar na diminuição da tensão interfacial entre os componentes da blenda. De acordo com seu estudo, a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração e da massa molar do copolímero, que pode ser atribuído à redução da entropia, energia de interação entre os homopolímeros e mudanças na interface. Verificou que com o aumento da concentração do copolímero, pode haver um nível de saturação interfacial e a adição de mais copolímeros não irá modificar mais a região interfacial, mas sim há a chance de formação de micelas de copolímeros nas fases do homopolímero (VILGIS et al. 1990, AJITHA et al.2020).

Abaixo desse nível de saturação, a tensão interfacial diminui linearmente com o aumento de concentração do copolímero. A diminuição da tensão interfacial com o aumento da concentração de compatibilizantes de massa molar baixa é comparável à redução da tensão interfacial de menor concentração de compatibilizantes de maior massa molar (VILGIS et al.1990, AJITHA et al.2020).

Sabe-se, portanto, que a massa molar do copolímero em bloco influencia nas propriedades e emulsificação das blendas. Logo, este trabalho oferece à comunidade científica um estudo da influência da massa molar do compatibilizante não reativo obtido por síntese de policondensação em blendas de PLA/PCL utilizando PLA de alta e de baixa viscosidade.

4. METODOLOGIA

A metodologia aplicada para a execução deste trabalho está separada em duas etapas, a primeira voltada à síntese e caracterização dos copolímeros, seguida da segunda etapa de processamento e caracterização de blendas de PLA/PCL.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Síntese dos copolímeros

O copolímero de partida (CAPA 7201A) - C1 para obtenção dos copolímeros de massa molar alterada é um copolímero tribloco do tipo ABA, sendo A os blocos de ϵ -caprolactona e B de tetrahidrofurano cedido pela Perstorp®, com baixa massa molar média (2000 g.mol^{-1}), T_m de 30 a 35 °C e valor de OH de $57,17 \text{ mg.KOH}^{-1}.\text{g}^{-1}$, representado na figura 11.

A reação de polimerização do copolímero tribloco CAPA 7201A Perstorp® e Hexametilenodiisocianato (HMDI) Sigma-Aldrich® para obtenção do copolímero de diferentes massas molares foi feita sob atmosfera inerte de nitrogênio, com agitação mecânica em banho de silicone, temperatura controlada, utilizando octanoato de estanho Sigma-Aldrich® como catalisador e excesso de copolímero para controle da massa molar.

O catalisador escolhido para a reação foi um composto organometálico que, segundo Villar tem um efeito catalítico muito forte na reação de diisocianatos e álcoois, em especial os derivados de estanho, que são muito empregados na fabricação de espumas de poliuretano (BRUINS 1969, VILLAR 1993).

4.1.2 Composição das blendas

O processamento das blendas foi feito baseado em trabalhos anteriores utilizando extrusão em rosca simples e as seguintes proporções de polímeros: 71,43% de PLA; 23,81% de PCL; 4,76% de compatibilizante em massa (DIAS 2016). Essa composição foi verificada por Dias como a melhor proporção para melhoria de propriedades mecânicas em relação à blenda não compatibilizada.

A PCL utilizada é a PCL CapaTM6500, produzida pela Perstorp®. A PCL é um homopolímero biodegradável e atóxico, com massa molar de 50.000 g.mol⁻¹, baixa fluidez (7 g.10min⁻¹), viscosidade de 67,66 Pa.s, T_m entre 58 e 60 °C, T_g de -60 °C, alongamento na ruptura de 800% e tensão de escoamento de 17,5 MPa (PERSTORP 2015).

Foram utilizados dois tipos de PLA nas blendas, sendo ambos fornecidos pela NatureWorks®, o Ingeo®2003D (PLA1) de alta viscosidade (1030, 45 Pa.s) e o Ingeo®3251D (PLA2) de baixa viscosidade (97,17 Pa.s). O PLA1 possui um limite de escoamento de 60 MPa, limite de resistência de 53 MPa, alongação na ruptura em 6%, módulo elástico de 3,5 GPa e índice de fluidez de 7,56 g.10 min⁻¹. O PLA2 tem limite de escoamento de 62 MPa, 48 MPa de resistência à tração, 2,5% de alongamento na ruptura, T_g entre 55 e 60°C e T_m entre 155 e 170°C e índice de fluidez de 28 g.10min⁻¹ (NATUREWORKS. 2004, FINOTTI 2014, DIAS 2016, NATUREWORKS 2017).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese dos copolímeros

A reação de síntese dos copolímeros a partir de copolímero tribloco CAPA 7201A (C1) e HMDI para obtenção dos copolímeros de diferentes massas molares (C2 e C3) foi baseada na policondensação de poliois com isocianatos. A síntese foi feita sob atmosfera inerte de nitrogênio, com agitação mecânica em banho de silicone, temperatura controlada (80 °C por 5 horas) utilizando octanoato de estanho como catalisador em balão de fundo redondo de três vias e copolímero inicialmente no estado fundido.

O fluxograma presente na Figura 12, ilustra as etapas dos métodos utilizados.

Figura 12 - Fluxograma dos processos realizados

Fonte: Próprio autor

A reação está descrita em detalhes na Figura 13 e representa o mecanismo simplificado de reação para um dos isocianatos e uma das hidroxilas do polioli, na qual a reação pode dar continuidade a partir de uma molécula nova do polioli ou de HMDI.

O copolímero precursor C1 foi utilizado em excesso para controle da massa molar dos copolímeros sintetizados, garantindo assim que todo o HMDI do sistema passasse pela reação. O polioli pode reagir com o HMDI colocado como reagente ou com o isocianato terminal do copolímero intermediário formado. O excesso de polioli inserido irá reagir preferencialmente com o HMDI reagente, por questões estéricas, levando a cadeias com menor massa molar e aumento no número de cadeias, gerando assim valores de massa molar média menor. Por isso, quanto maior a massa molar média desejada do copolímero, menor deve ser a quantidade

de excesso de polioli inserida na reação.

Figura 13 - Reação de síntese dos copolímeros de maior massa molar (C2 e C3) a partir do copolímero comercial C1.

Fonte: adaptado de (J. H and K. C. 1967; P.F. 1969; Walter Dias 1993).

Para efeitos comparativos com resultados verificados por Dias (DIAS 2016) que utilizou o copolímero C1 em condições comerciais. Os valores de massa molar

teóricos escolhidos foram $60.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (C2) e $150.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (C3). Os cálculos envolvidos para a medida da quantidade de cada reagente na reação seguem abaixo.

Considerando que 1 mol do poliol de partida (C1) de massa molar 2000 g.mol^{-1} reage com 1 mol do HMDI de massa molar 168 g.mol^{-1} ; a razão da massa molar de C1 e da massa molar desejada resulta na porcentagem de excesso de C1 que deva ser adicionada para controle da reação.

Logo, para massa molar teórica de $60.000 \text{ g.mol}^{-1}$, deve-se adicionar 3,33% de C1 em excesso e para a massa molar teórica de $150.000 \text{ g.mol}^{-1}$, 1,33% de excesso de C1.

Para reação, foi considerado que 1 mol dos reagentes geraria excesso de material, portanto os cálculos para a síntese foram feitos baseados em 0,1 mol de cada componente. Portanto para a reação de C2 foram utilizados 16,8 g de HMDI (16,0 mL de acordo com a densidade de $1,047 \text{ g.cm}^{-3}$), 200 g de C1 e 7,22 de C1 em excesso. Para a reação de C3, o diferencial foi a quantidade em excesso de C1, que foi 2,89 g. A massa de catalisador utilizada foi entre 0,3 e 0,4 g.

A reação é possível devido à presença da dupla ligação de $\text{C}=\text{N}$ dos isocianatos, na qual os átomos de hidrogênio reativos do poliol são adicionados aos átomos de nitrogênio do isocianato, gerando produtos de reação estáveis (SOUZA 2013). O mecanismo de formação do complexo organometálico pode ocorrer inversamente ao proposto na Figura 13, com a formação do complexo metálico primeiramente na interação com a hidroxila e depois com o isocianato.

Isocianatos alifáticos com baixa capacidade reacional, porém sem impedimentos estéricos, podem formar mais facilmente o complexo com o organometal e, conseqüentemente, reagir mais rapidamente que os isocianatos aromáticos, muito reativos, porém impedidos estericamente.

O efeito catalítico muito maior na reação $\text{NCO}/\text{álcool}$ do que $\text{NCO}/\text{água}$ é explicado pelo complexo formado pelo organometal simultaneamente com o álcool e com isocianato. Mesmo considerando essas propriedades reacionais, é indicado que o meio seja isento de água, impedindo a competição de reação entre a hidroxila do poliol e da água (SAUNDERS et al.1967, VILLAR 1993), evitando assim que o isocianato reaja com a água presente no meio reacional para formação de aminas

(SOUZA 2013). Essa condição foi garantida pelo isolamento do sistema com o meio externo e purga de gás nitrogênio circulante em seringas acopladas nas rolhas que fecham as vias.

Da reação, obteve-se um sólido no fundo do balão de 3 vias, que foi extraído utilizando clorofórmio como solvente, colocando-o em placa de petri de vidro para evaporação.

Em seguida foi realizada a etapa de secagem do copolímero, para completa eliminação de clorofórmio. Foi utilizada estufa à vácuo mantendo à 25 °C por 24 horas.

Foram realizadas duas reações separadamente, uma para obtenção de massa molar teórica de 60.000 g.mol⁻¹ e outra para massa molar teórica de 150.000 g.mol⁻¹. Inicialmente, foi realizada uma reação teste, para produção de 20 g de copolímero com massa molar de 60.000 g.mol⁻¹. Para essa reação teste, foi utilizada agitação magnética devido à pequena quantidade de reagentes.

Para confirmar a formação dos copolímeros e suas massas molares, foram aplicadas técnicas de caracterização.

4.2.2 Caracterização dos copolímeros

Após finalizada a reação teste com formação de 20 g do copolímero e realizadas as técnicas de caracterização (SEC, FTIR, TGA e DSC) para confirmação da efetividade da reação, o mesmo procedimento foi realizado para obtenção de 200 g de copolímero para cada massa molar, com acréscimo da técnica de DMA na análise.

A técnica de Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) foi executada no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) na USP São Carlos, em cromatógrafo Shimadzu®, detector de índice de refração, 2 colunas PLGel Mixed C (300 x 7,5 mm, 5 µm e faixa linear de massa molar de 200 a 2.000.000 g.mol⁻¹, utilizando 10 padrões) da Agilent® com vazão de 1 mL.min⁻¹ e temperatura de detecção de 35°C, com resultados tratados no programa OriginPro 8.0. As amostras foram pesadas e dissolvidas em clorofórmio para a análise.

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

(FTIR) foi realizada no equipamento PerkinElmer® Spectrum 100 no modo de refletância total atenuada (ATR). Os seguintes parâmetros foram utilizados: varredura do número de onda de 4000 a 700 cm^{-1} ; resolução de 2 cm^{-1} ; 24 varreduras e os resultados foram tratados no OriginPro 8.0. As amostras foram utilizadas em seu estado natural, colocando uma pequena porção diretamente no equipamento.

A análise de termogravimetria (TGA) foi realizada para verificar a decomposição térmica dos copolímeros, assim como determinar a temperatura máxima para o ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC), ou seja, antes de ocorrer decomposição significativa da amostra. Para tal foi utilizado o equipamento PerkinElmer® Pyris 1 TGA e o software PyrisManager® para análise dos resultados obtidos. A faixa de temperatura utilizada para análise foi de 25°C à 550°C com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹. Os valores de temperatura inicial foram obtidos pela extrapolação do evento térmico (T_{onset}) calculada via intersecção da extrapolação da linha de base antes do evento com a reta tangente à curva obtida; já os valores de perda de massa máxima ($T_{\text{máx}}$) foram determinados pelos picos resultantes da primeira derivada das curvas de TGA. Os gráficos foram construídos e analisados no programa OriginPro 8.0. As amostras foram utilizadas em seu estado natural, colocando uma pequena porção diretamente no equipamento.

O comportamento térmico dos copolímeros multiblocos foi estudado via DSC utilizado foi o PerkinElmer® 8000 de compensação de potência nas condições de análise descritas na Tabela 2 determinados por revisão bibliográfica e análise de TGA, com fluxo dinâmico de nitrogênio a 20 mL.min⁻¹. O resfriamento controlado das amostras foi realizado com auxílio de equipamento de refrigeração Intracooler II/DSC System Range. O equipamento de DSC foi calibrado utilizando-se padrão de índio com temperatura e entalpia especificados pelo fabricante. A amostra de referência utilizada trata-se de porta amostra de alumínio vedado e vazio. As amostras tiveram massa entre 5 e 10 mg medidas em balança analítica. Os resultados foram analisados em software dedicado PyrisManager®, para determinação de T_g e T_m de acordo com a norma ASTM D3418 e os gráficos foram construídos no software OriginPro 8. As amostras foram utilizadas em seu estado natural, colocando uma pequena porção no porta-amostras, os dados foram

normalizados pela massa utilizada.

Tabela 2 – Condições de rampas de aquecimento e resfriamento para análise no DSC.

Etapa	Rampa	Taxa
1	-70°C a 110°C	20°C/min
2	1 min a 110°C	-
3	110°C a -70°C	20°C/min
4	1 min a -70°C	-
5	-70°C a 110°C	20°C/min

Fonte: próprio autor

A técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) permite a avaliação das transições de primeira e segunda ordem nas variações de temperatura. As transições de primeira ordem dão origem a picos, caracterizando processos endotérmicos (como a cristalização) ou exotérmico (como a fusão do polímero), já as transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, sem variação de entalpia, como por exemplo para transição vítrea do material, que gera um deslocamento da linha base em forma de S. Esses fatores permitem caracterizar um polímero termicamente (CANEVAROLO et al.2003).

Junto a esta técnica, é aplicada a Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), que permite caracterizar os materiais mecânica e reologicamente e verificar transições vítreas e relaxamentos no polímero. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio e formou-se um filme pela evaporação de solvente. Este filme foi cortado e utilizado para o ensaio de DMTA.

Para a técnica de DMTA foi utilizado o equipamento modelo DMA8000 da Perkin Elmer, no modo “dual cantiveler”, na frequência de 1 Hz, temperatura de -100°C a -120 °C, taxa de deslocamento de 3°C/min e deslocamento total de 10 µm. Os resultados foram obtidos no Microsoft Excel 2010 e os gráficos construídos no Origin 8.0. Para a determinação da Tg dos copolímeros, foi utilizado o pico da curva de tandelta ($\tan\delta$).

4.2.3 Processamento das blendas

As blendas binárias e ternárias foram preparadas a partir do estado fundido em mini extrusora de rosca simples modelo LAB-16 da AX Plásticos com diâmetro de rosca de 16 mm e razão de rosca e diâmetro de rosca (L/D) de 27,6. Foi utilizada uma rosca com elemento de mistura distributivo do tipo Maddock. O perfil de temperatura adotado foi 175 °C/180 °C/190 °C (zona 1 a 3 respectivamente) com rotação da rosca de 60 rpm e torque entre 28 e 30 N.m. Os materiais processados foram triturados em moinho Wittmann Battenfeld.

Os polímeros foram secos previamente, sendo o PLA seco à 80 °C e o PCL à 35 °C por um dia. Após secagem, foi realizada a pré mistura manual dos grânulos de PLA e PCL secos com os compatibilizantes por cerca de cinco minutos. Os copolímeros C2 e C3 foram primeiramente emergidos em nitrogênio líquido, moídos em moedor IKA® A 11 Basic e depois misturado manualmente ao PLA e à PCL nas proporções da blenda.

Foram preparadas 10 formulações diferentes de blendas para análise do efeito do compatibilizante nas mesmas, utilizando dois PLAs diferentes, conforme descrito na Tabela 3. As porcentagens de composição das blendas foram determinadas de acordo com a revisão de literatura e trabalho de Dias. As amostras de PLA1 e PLA2 puros assim como PLA/PCL/C1 foram utilizados como grupo de controle para determinação da eficiência do compatibilizante.

Tabela 3 – Configuração dos 8 tipos de blendas que serão obtidas para análise.

Identificação	Composição
PLA1	100 % de PLA 1
PLA1/PCL	50 % de PLA1; 50% de PCL
PLA1/PCL/C1	71,43% PLA1; 23,81% PCL; 4,76% C1
PLA1/PCL/C2	71,43% PLA1; 23,81% PCL; 4,76% C2
PLA1/PCL/C3	71,43% PLA1; 23,81% PCL; 4,76% C3
PLA2	100 % de PLA 2
PLA2/PCL	50 % de PLA2; 50% de PCL
PLA2/PCL/C1	71,43% PLA2; 23,81% PCL; 4,76% C1
PLA2/PCL/C2	71,43% PLA2; 23,81% PCL; 4,76% C2
PLA2/PCL/C3	71,43% PLA2; 23,81% PCL; 4,76% C3

Fonte: próprio autor

4.2.4 Injeção dos corpos de prova

A injeção dos corpos de prova foi realizada pelo CCDM em São Carlos, na injetora Battenfeld PLUS 35/75 utilizando 338 bar de pressão de injeção para os PLAs puros e 267 bar para as demais composições, temperatura do molde em 40°C, 420 rpm de rotação de rosca, velocidade de injeção em $35 \text{ mm}^3.\text{s}^{-1}$, tempo de injeção de 3 segundos, tempo de resfriamento em 15 segundos, perfil de temperatura de 195°C a 175°C para os PLAs puros e de 180°C a 160°C para as demais formulações.

Foram injetados corpos de prova de tração do tipo I, segundo a norma ASTM D638 e corpos de prova de flexão segundo a norma ASTM D790. As caracterizações das blendas foram realizadas com corpos de prova injetados.

4.2.5 Caracterização das blendas

A técnica de DSC descrita no item anterior, também foi aplicada para caracterização do comportamento térmico das blendas.

Foi aplicada também a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterização da morfologia das blendas, utilizando corpos de prova injetados de flexão fraturados em nitrogênio líquido (imersos por 40 minutos) para garantir que a fratura fosse totalmente frágil, evitando a ocorrência de deformações plásticas que pudessem mascarar a morfologia da blenda. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect F50 e os dados foram analisados pelo programa Fiji ImageJ 1.50i. Para consideração do tamanho médio das gotas, foram consideradas pelo menos 300 gotas e para as gotas mais alongadas, foi considerado o maior diâmetro possível. A região fraturada foi colada com fita adesiva dupla face de carbono em porta-amostras metálico e metalizadas por deposição de platina em pulverização catódica. O ensaio foi aplicado na fratura de um corpo de prova por formulação metalizados no CCDM.

As avaliações das propriedades mecânicas foram realizadas pelo ensaio de tração realizado em máquina Instron Universal 5969, garras pneumáticas, célula de carga de 5 KN, velocidade de $5 \text{ mm}.\text{min}^{-1}$, segundo ASTM D638 utilizando 5 corpos de prova. Foram analisadas as propriedades de tensão no escoamento, tensão na

ruptura, módulo elástico e deformação na ruptura pelo software do equipamento. Para análise dos resultados, foi utilizada a curva referente ao corpo de prova que representa melhor os valores médios.

O ensaio de flexão foi feito na Instron Universal 3369 seguindo a norma ASTM D790, *span* de 51,2 mm, velocidade de 1,36 mm/min, taxa de deformação de 0,01 mm.mm⁻¹.min⁻¹ e deformação máxima de 5%. Foram analisadas as propriedades de tensão máxima na flexão e módulo elástico na flexão pelo software do equipamento em 5 corpos de prova. Para análise dos resultados, foi utilizada a curva referente ao corpo de prova que representa melhor os valores médios.

O ensaio de impacto Izod foi feito segundo a norma ASTM D256, em corpos de prova de flexão entalhados com entalhadora manual em ângulo de 45°, 2 mm de profundidade e raio de 0,25 mm. Modelo de máquina X-50Z da XJ Series Impact Testing Machine, martelo de 1 J, velocidade de impacto de 3,5 m/s e energia residual de 0,005 J.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

5.1.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A técnica de SEC foi empregada para a verificação da massa molar dos copolímeros. Os resultados de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e a polidispersão das amostras (PD) estão dispostos na tabela 4.

Inicialmente baseou-se o sucesso da reação teste pela análise prévia de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), que resultou em massa molar numérica média de $52.945 \text{ g.mol}^{-1}$ e massa molar ponderal média de $81.887 \text{ g.mol}^{-1}$, mostrando eficiência no aumento da massa molar por polimerização, sendo a massa molar teórica esperada era $60.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Sendo assim, os copolímeros C2 e C3 de trabalho foram obtidos com base neste teste inicial.

Tabela 4 – Valores de M_n , M_w e polidispersão para as amostras de copolímeros analisadas em SEC

Amostra	$M_n \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$M_w \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	PD (M_w/M_n)
C1	3.192	4.159	1,303
C2	21.929	40.576	1,850
C3	67.188	187.731	1,757

Fonte: próprio autor

O valor de M_n leva em conta a média aritmética da massa molar de todas as cadeias poliméricas, ou seja, a massa molar de todas as cadeias dividida pelo número de cadeias (CANEVAROLO 2003). Essa propriedade influencia diretamente na maior parte das propriedades termodinâmicas e mecânicas, como resistência à tração, na qual o número de finais de cadeias tem influência sobre os resultados obtidos (AKCELRUD 2007). Já o valor de M_w considera a massa da cadeia

polimérica, ou seja, a massa molar de cada fração polimérica contribui de maneira ponderada para o cálculo da média e relaciona-se com as propriedades volumétricas atreladas a grandes deformações, como viscosidade de soluções e do fundido (CANEVAROLO 2003; AKCELRUD 2007).

O gráfico da figura 14 mostra o tempo de retenção dos copolímeros analisados, no qual o copolímero de maior massa molar (C3) possui menor tempo de retenção (12,08 min), o copolímero de massa molar intermediária (C2) um tempo de retenção maior na coluna (13,10 min) e o copolímero comercial (C1) o último a sair da coluna com tempo de retenção de 15,15 min, conforme esperado pela técnica cromatográfica empregada.

Figura 14 - Cromatograma obtido por SEC para os copolímeros.

Fonte: próprio autor

Desta forma, estes resultados confirmam a polimerização de copolímeros de elevada massa molar em duas massas molares diferentes, com desvios de 67% para C2 e 25% para C3 dos resultados teóricos propostos. Apesar dos valores de desvio serem altos, cumprem a proposta inicial de elevar a massa molar do copolímero em valores intermediários e elevados (quando comparados à massa molar do copolímero tribloco C1).

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O copolímero CAPA 7201A é utilizado comercialmente como precursor do poliuretano. Para confirmar a formação dos copolímeros C2 e C3, obtidos na síntese, primeiramente foi necessário identificar as bandas de ligações características. A técnica FTIR aplicada ao copolímero de partida e aos copolímeros polymerizados permitiu a comparação das bandas de ligações presentes.

Os espectros no infravermelho dos copolímeros C2 e C3 obtidos por polymerização destaca a presença da banda de estiramento da ligação N-H livre em 3352 cm^{-1} e 3345 cm^{-1} para menor e maior massa molar respectivamente na figura 15. O copolímero C1 apresenta O-H livre na mesma região. As bandas de absorção na região $2800\text{ a }2900\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados ao estiramento assimétrico da ligação C-H advinda do polioli utilizado como precursor e em 2860 cm^{-1} (estiramento simétrico do CH_2).

Figura 15 - Espectros no infravermelho dos compatibilizantes.

Fonte: próprio autor

Destaca-se também a ausência aparente da banda entre 2000 e 2300 cm^{-1} que caracteriza a presença da ligação NCO do diisocianato, levando a considerar que toda a quantidade utilizada reagiu no processo de polimerização (CARVALHO et al. 2009).

As bandas na região de 1730 cm^{-1} estão associadas à deformação axial da ligação C=O dos ésteres. A deformação da ligação $-\text{CH}_3$ está representada pelas bandas da região entre 1460 e 1360 cm^{-1} . As bandas próximas a 1160 e 1100 cm^{-1} são referentes às vibrações assimétricas acopladas de C(=O)-O dos ésteres e de C-N do poliuretano (KLOSS 2007, ESPINOZA et al. 2020)

O surgimento das bandas entre 1480 e 1600 cm^{-1} para as curvas de poliuretano também são destaques uma vez que estas são características de deformação angular da ligação N-H, presente somente no poliuretano e não no copolímero de partida (SILVERSTEIN et al. 2005, KLOSS 2007, CARVALHO et al. 2009, FIORIO 2011), o que pode ser verificado em detalhe na figura 16 e que confirma o resultado esperado para a reação.

Figura 16 - Destaque para a região das bandas de deformação angular da ligação N-H presente nos copolímeros C2 e C3 e ausente no copolímero C1.

Fonte: próprio autor

5.1.3 Termogravimetria (TGA)

As análises das curvas de Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTGA) das amostras de copolímero tribloco C1 e dos copolímeros C2 e C3, permitem verificar a temperatura máxima de decomposição, temperatura inicial e temperatura final de decomposição assim como as porcentagens de perda de massa para o processo, determinando assim as temperaturas que os copolímeros devem suportar na preparação da blenda.

Pode-se verificar na figura 17 que as curvas de TGA (linha) e DTGA (tracejada) do C2 e C3 apresentam dois eventos de degradação térmica na região de temperatura estabelecida, assim como verificado por Carvalho e Weber e também no trabalho de Fiorio (CARVALHO et al. 2009, FIORIO 2011).

Figura 17 - Curvas de perda de massa analisada por TGA (linha contínua) e DTGA (linha tracejada) sendo, a) C1; b) C2, c) C3.

Fonte: próprio autor

Segundo Fiorio, o primeiro evento térmico da degradação de C2 e C3 está relacionado com a fase rígida do polímero, sendo o segundo evento térmico devido à degradação da fase flexível (FIORIO 2011). Duquesne et al. propôs que a primeira etapa de degradação consiste na reação reversa da polimerização que leva à formação de álcool e grupos isocianatos (DUQUESNE et al. 2001) que é então degradado no processo. Para o copolímero tribloco C1, foi observado somente um evento térmico na decomposição da amostra, assim como verificado por KLOSS para a PCL pura (KLOSS 2007).

Os valores de temperatura de decomposição inicial e de perda de massa máxima ($T_{\text{máx}}$) foram determinados conforme estabelecido na metodologia. A temperatura de estabilização da degradação foi considerada a T_f e determinada de modo similar ao T_{onset} . Todos os valores de temperatura analisados estão dispostos na Tabela 5 para efeito de comparação. Os valores encontrados seguem um padrão de degradação térmica semelhante ao encontrado por Carvalho e Weber (CARVALHO et al. 2009).

Tabela 5 – Temperaturas de degradação dos copolímeros obtidas por TGA.

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	T_f (°C)
C1	354	446	465
C2	333	363 e 431	445
C3	327	356 e 429	443

Fonte: próprio autor

A estabilidade térmica dos copolímeros C2 e C3 e do copolímero C1 são próximas, diferenciando-se somente no número de eventos térmicos no processo degradativo.

Os dados de perda de massa durante o processo foram obtidos pelo teor de cinzas ao final da análise apresentando valores muito próximos para os três copolímeros analisados: C1 (99,48%), C2 (98,94%) e C3 (98,93%).

O valor de início de decomposição das amostras foi utilizado como limite superior da temperatura de análise para DSC, uma vez que não é recomendada a operação do equipamento em temperatura de degradação da amostra, pois pode

danificar o equipamento, assim como para temperatura de processamento das blendas.

5.1.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O emprego da técnica de DSC permitiu o estudo das transições térmicas dos copolímeros a serem utilizados nas blendas poliméricas. Nas curvas analisadas referente ao segundo aquecimento, figura 18 a), dos copolímeros é possível observar que a T_m não apresentou variação significativa no seu valor, independentemente da massa molar dos copolímeros. O copolímero C1 apresentou T_m de 13,4 °C muito próximo ao C3 com 12,6 °C, seguido por C2 com 15,2 °C. Esta técnica não permitiu a verificação de transições vítreas nos copolímeros.

Os copolímeros C2 e C3, que diferem somente pela massa molar, e o copolímero comercial C1, apresentaram uma variação endotérmica após a temperatura de fusão que podem ser descritas como a formação de pequenos cristais imperfeitos que mudam para cristais mais estáveis devido à fusão e cristalização a taxas lentas de aquecimento ou populações lamelares com duas fases cristalinas diferentes (ARRIETA et al. 2014). As variações entálpicas envolvidas na fusão e na cristalização dos copolímeros estão representadas na tabela 6.

Figura 18 – Curvas de DSC a) referente ao segundo aquecimento dos copolímeros e b) referente ao resfriamento dos copolímeros com destaque das temperaturas das transições térmicas.

Fonte: próprio autor

No resfriamento, figura 18 b), os copolímeros apresentaram temperaturas de cristalização de -5,4 °C para C1 (copolímero comercial), -22,4 °C para C2 (copolímero de massa molar intermediária) e -31,7 °C para C3 (copolímero de alta massa molar). A diferença nas temperaturas pode ser relacionada à diferença de flexibilidade das cadeias e suas habilidades de formar diferentes estruturas cristalinas, como também foi verificado por Arrieta em seu trabalho (ARRIETA et al. 2014).

Tabela 6 – Temperaturas de fusão, cristalização, variação entálpica de fusão e de cristalização obtidas pela técnica de DSC.

Amostra	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)
C1	12,6	-5,4	56,1	-54,2
C2	15,2	-22,4	21,5	-21,9
C3	13,4	-31,7	22,6	-16,5

Fonte: próprio autor

Pela Tabela 6, verifica-se que o valor de ΔH_m de C1 é significativamente maior que ΔH_m de C2 e C3, o que pode ser relacionado à menor massa molar de C1 pois, quanto menor a massa molar, menor o impedimento estérico para interação entre as cadeias, o que favorece a presença de forças intermoleculares, levando a um aumento no valor de ΔH_m.

Os copolímeros de maior massa molar apresentam um menor número de terminações de cadeia, o que dificulta na formação de estruturas organizadas, sendo assim, a temperatura de cristalização se torna mais negativa conforme o aumento da massa molar.

5.1.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A técnica foi empregada para verificação da transição vítrea dos copolímeros e verificação do comportamento viscoelástico dos mesmos. O copolímero comercial, por ser de baixa massa molar e alta viscosidade não pôde ser analisado por DMTA. Portanto, somente os copolímeros sintetizados neste projeto foram

verificados.

Figura 19 – Curvas de análise de DMTA dos copolímeros sintetizados de baixa e alta massa molar, sendo o módulo de armazenamento as linhas contínuas e o TanDelta as linhas tracejadas.

Fonte: próprio autor

A baixas temperaturas, o comportamento dos copolímeros é relativo a um material vítreo e, portanto, rígido devido aos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento, levando a um alto módulo de armazenamento (E'). Para temperaturas altas, os movimentos internos respondem à tensão que está sendo aplicada e o módulo de armazenamento é baixo, descrevendo o comportamento viscoso (BRUINS 1969), o que pode ser verificado pelas curvas da figura 19.

O E' diminui com o aumento da temperatura, que corresponde ao comportamento viscoelástico, o que pode ser explicado pela frequência utilizada no experimento ser comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida (BRUINS 1969).

As alterações podem ser atribuídas a relaxações secundárias (transições

betas) devido ao início de mobilidade dos segmentos de cadeia laterais. Os efeitos destas relaxações secundárias nas propriedades macroscópicas podem ser na tenacidade ou na alta resistência ao impacto apresentada por alguns polímeros (BRUINS 1969).

Na curva tandelta, a T_g é dada pelo pico, sendo que antes da T_g o comportamento é dito vítreo e após a T_g , viscoso. Na região da T_g temos o comportamento viscoelástico.

Segundo estudo realizado por Mizera e Ryszkowska, a temperatura de transição vítrea é maior para copolímeros que apresentam maior rigidez das cadeias (MIZERA et al. 2016). Lucas et al, afirma que a T_g possui uma tendência a aumentar com o aumento da massa molar, tornando-se constante a partir de determinado valor, sendo função da estrutura química do polímero. Os copolímeros de menor massa molar possuem mais terminais de cadeia quando comparado aos de maior massa molar. Considerando que grupos terminais possuem maior mobilidade do que os segmentos presentes no meio da cadeia, o emaranhamento também é reduzido, facilitando o movimento molecular (LUCAS et al. 2001).

Sendo assim, pela Figura 19, pode-se verificar que o copolímero C3 apresentou valores maiores tanto para o módulo de armazenamento quanto para a curva Tandelta, uma vez que apresenta maior massa molar que C2, logo maior rigidez de suas cadeias e maior emaranhamento das mesmas.

Os valores de T_g foram obtidos a partir do pico das curvas de Tandelta, sendo de aproximadamente -60 °C para ambos os copolímeros.

5.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICAS

O PLA e a PCL são termodinamicamente incompatíveis e resultam em uma blenda imiscível. A blenda apresenta, portanto, pobre adesão interfacial entre as fases, que é responsável pelas propriedades mecânicas de natureza frágil dessa mistura na qual a PCL fica dispersa em gotas na matriz de PLA.

A morfologia da blenda é capaz de prever comportamentos mecânicos do material, podendo auxiliar no estudo de composição ideal para as propriedades de

engenharia. A morfologia de uma blenda deve ser considerada após atingir equilíbrio entre o processo de coalescência e cominuição das partículas no final do processamento do material.

O compatibilizante multibloco utilizado em blendas imiscíveis tem a função de diminuir a tensão interfacial entre os componentes da blenda, permitindo uma melhor aderência e homogeneizando a dispersão das fases, evitando assim a coalescência das gotas.

Com o aumento da massa molar do copolímero, espera-se que haja maior interação entre as fases da blenda, pois o copolímero estará presente na interface, até que seja atingido um limite ideal de massa molar. Essa interação, leva a uma diminuição no tamanho das gotas, o que será utilizado como evidência da ação do copolímero nas blendas.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para análise morfológica dos PLAs estudados e das blendas poliméricas obtidas. A superfície do PLA é majoritariamente lisa quando comparada à superfície do PCL, figura 20, que possui uma superfície mais rugosa e acidentada, fato esse que foi verificado por Dias e Yeh em seus respectivos trabalhos (YEH et al. 2009, DIAS 2016).

Figura 20 - Imagem obtida por MEV em escala de 2 μm para PCL.

Fonte: retirada na íntegra do trabalho de Dias para fins ilustrativos (DIAS 2016).

A figura 21 mostra imagens do PLA1 e PLA2 respectivamente e pode-se observar que a superfície é, em sua maioria, lisa com porções uniformes, dependendo da área de fratura, para ambos PLAs, não sendo possível avaliar diferenças significativas entre eles.

Figura 21 – Imagens obtidas por MEV em escala de 5 μm para a) PLA 2003D e b) PLA 3251D.

Fonte: próprio autor

Dias também analisou em seu trabalho a interação do copolímero comercial com o PLA e do copolímero comercial com a PCL, verificando que no PLA, o copolímero é imiscível e na PCL o copolímero é miscível (DIAS 2016), sendo as blendas compostas de matriz de PLA, prediz a formação de micelas na morfologia.

As imagens obtidas pelo MEV estão separadas nas figuras 22 e 23 e mantêm a escala de 5 μm para facilitar a comparação visual. Nas blendas utilizando o PLA 1, observa-se claramente que há a formação de separação de fases em todas as composições, caracterizando a imiscibilidade das blendas. A tabela 7 contém os dados de tamanho de fase dispersa na matriz de PLA1 e PLA2. Os valores de tamanho de partícula máximo e mínimo foram obtidos considerando o espaço amostral de 300 gotas.

As amostras das blendas de PLA1 demonstraram formação majoritária de gotas na superfície com algumas gotas mais alongadas, variando na proporção entre elas, na profundidade e nas bordas.

Figura 22 – Imagens obtidas por MEV em escala de 5 μm para a) PLA 2003D – PCL, b) PLA 2003D-PCL-C1, c) PLA 2003D-PCL-C2 e d) PLA 2003D-PCL-C3.

Fonte: próprio autor

Figura 23 – Imagens obtidas por MEV em escala de 5 μm para a) PLA 3251D – PCL, b) PLA 3251D-PCL-C1, c) PLA 3251D-PCL-C2 e d) PLA 3251D-PCL-C3.

Fonte: próprio autor

A blenda de PLA1-PCL mostrou uma grande concentração de gotas com bordas parcialmente definidas na superfície e gotas mais alongadas com bordas menos definidas. A maior porção de gotas encontradas nessa blenda é de aproximadamente 0,29 μm . Para a blenda compatibilizada com o copolímero comercial, PLA1-PCL-C1, nota-se uma menor concentração de gotas na superfície e uma proporção de gotas mais igualitária de gotas alongadas e redondas. As bordas são bem definidas e a maior quantidade de gotas apresentou tamanho aproximado de 0,25 μm .

Tabela 7 – Análise dos resultados de MEV.

Amostra	Diâmetro médio da fase dispersa (μm)	Valor mínimo de tamanho de partícula (μm)	Valor máximo de tamanho de partícula (μm)
PLA 1 – PCL	0,34 $\pm$ 0,27	0,07	1,92
PLA 1 – PCL-C1	0,40 $\pm$ 0,33	0,04	1,82
PLA 1 – PCL-C2	0,28 $\pm$ 0,25	0,02	4,26
PLA 1 – PCL-C3	0,54 $\pm$ 0,56	0,03	3,90
PLA 2 – PCL	0,58 $\pm$ 0,32	0,07	2,50
PLA 2 – PCL-C1	0,68 $\pm$ 0,62	0,01	3,54
PLA 2 – PCL-C2	0,73 $\pm$ 0,55	0,08	3,74
PLA 2 – PCL-C3	1,02 $\pm$ 0,71	0,05	4,10

Fonte: próprio autor

Nas blendas utilizando copolímeros sintetizados (C2 e C3), a maior quantidade de gotas encontrada foi com cerca de 0,27 e 0,49 μm respectivamente. Em PLA1 - PCL-C2, as bordas das gotas apesar de bem definidas, são pouco espessas, o que é o oposto observado em PLA1-PCL-C3, que possui maior densidade de gotas que C2 e maior homogeneidade entre o tamanho de suas partículas.

A blenda que apresentou menor diâmetro médio das partículas para o PLA1, foi a PLA1-PCL-C2, sendo importante ressaltar a frequência muito maior de gotas de 0,27 μm quando comparada às demais formulações, indicando maior homogeneidade de tamanho de gotas.

Pela teoria, pode-se haver uma quantidade limite ideal da massa molar do

compatibilizante, uma vez que o aumento da massa molar pode tanto aumentar a probabilidade de interação como também gerar cadeias mais rígidas com maior emaranhamento, dificultando essa interação. Verificando a variação entre as blendas dos copolímeros C2 e C3, percebe-se que as gotas da blenda contendo C3 possuem maior tamanho médio, maior quantidade de gotas com maior tamanho médio, formato mais redondo e bordas mais espessas o que sugere uma interação menos efetiva entre as fases.

Considerando a coalescência das gotas, que leva a formação de gotas maiores e mais alongadas, a blenda PLA1-PCL-C1 apresentou a maior formação, se aproximando das características apresentadas na blenda PLA1-PCL, o que pode indicar piores índices das propriedades mecânicas.

Observando as blendas que possuem o PLA2 em sua formulação, há maior formação de gotas alongadas. Para o PLA2-PCL as gotas alongadas possuem maior quantidade de tamanho próximo a $0,54\ \mu\text{m}$ com bordas pouco definidas e espessura fina. Apesar da menor quantidade de gotas quando comparado à mesma área da blenda não compatibilizada, as gotas continuaram com formato alongado para o PLA2-PCL-C1, porém com bordas menos espessas e sem profundidade aparente, sendo a maioria de tamanho em cerca de $0,43\ \mu\text{m}$. Com menor diâmetro médio, indica a melhor formulação para análise das propriedades mecânicas.

As blendas compatibilizadas com C2 e C3 apresentaram morfologia muito distinta, sendo C2 com morfologia de gota mais alongada e bordas pouco espessas e C3 com gotas mais arredondadas e bordas bem definidas. O tamanho médio das gotas em C3 foi o que apresentou maior valor (valores próximos a $0,53\ \mu\text{m}$). O C2 apresentou maior quantidade de gotas com tamanho em torno de $0,30\ \mu\text{m}$, mas também maior coalescência das gotas.

A razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz é mais próxima de 1 nos polímeros PLA2 ($97,17\ \text{Pa.s}$) e PCL ($67,66\ \text{Pa.s}$) do que para os polímeros PLA1 ($1030,45\ \text{Pa.s}$) e PCL, o que sugere uma melhor interação entre o PLA 2 – PCL do que o PLA 1 – PCL. Considerando o desvio padrão entre as medidas do tamanho de gotas, ambos os valores podem ser considerados próximos, porém a blenda PLA 2 – PCL apresentou maior homogeneidade dentre os tamanhos de gotas.

A adição dos copolímeros reduz a tensão interfacial dos componentes da blenda, sendo que para o PLA1, com alta viscosidade, a frequência de gotas menores é claramente maior para C2, o que indica uma maior redução de tensão interfacial e um refinamento da morfologia pela supressão da coalescência. Porém indica a presença de um limite quando essa interação fica pior com o copolímero C3, de maior massa molar.

Já para o PLA2, com baixa viscosidade, o aumento da massa molar do copolímero contribui negativamente para o tamanho médio da gota, sendo o copolímero C1 o que deve favorecer a melhoria das propriedades mecânicas.

Pela caracterização morfológica espera-se que para o PLA1, a blenda PLA1-PCL-C2 apresente melhores propriedades mecânicas e, para o PLA2, a blenda PLA2-PCL-C1.

5.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Na figura 24 encontram-se as curvas de DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento dos PLAs puros.

Figura 24 – Análise dos resultados de DSC para os PLAs puros sendo, a) curvas referentes ao resfriamento e b) curvas referentes ao segundo aquecimento.

Fonte: próprio autor

Para o PLA1 verifica-se a presença da mudança da linha de base na curva do segundo aquecimento em 58,7 °C, referente à T_g do PLA 1. Percebe-se ainda, na curva de segundo aquecimento, um pico exotérmico de cristalização a frio à 108,9

°C com ΔH_c de -32,7 J/g decorrente de uma cinética de cristalização lenta do PLA1 e duplo pico endotérmico referente à fusão do PLA1 em torno de 156 °C e área de ambos os picos com ΔH_m de 31,0 J/g, assim como verificado por Finotti em seu trabalho, que atribuiu esse comportamento ao desenvolvimento de pequenos cristais durante a cristalização a frio em duas estruturas diferentes a α , que funde a temperaturas mais altas e a β , que funde a temperatura mais baixa. (FINOTTI 2014).

Na curva de resfriamento, na temperatura de 54,7 °C atribuiu-se a transição como temperatura de T_g do PLA. No gráfico contruído na Figura 24 a) foi feita a subtração da linha de base, fazendo com que a transição aparecesse como um pico. Ao analisar pelo software do equipamento, a transição fica mais clara como sendo de segunda ordem, ou seja T_g do material. Para o PLA2, há o mesmo comportamento, sendo o aparecimento da alteração da linha de base na temperatura 58,8°C.

A curva de segundo aquecimento do PLA2 puro mostra a T_g em 58,4 °C, um pico exotérmico de cristalização a frio em 98,3 °C com ΔH_c de -21,3 J/g, um pequeno pico exotérmico de recristalização junto ao pico de fusão, com T_m em 167,8 °C e ΔH_m de 50,6 J/g.

Na figura 25, pode-se verificar as curvas para o segundo aquecimento das blendas utilizando PLA1 e PLA2. Percebe-se que o duplo pico endotérmico característico da fusão do PLA1 é predominante em todas as blendas, tendo seu perfil de fluxo de calor diminuído com a adição da PCL à mistura. A partir da inserção do PCL na blenda, pode-se verificar o aparecimento do primeiro pico referente à fusão do PCL, um segundo pico referente à cristalização a frio, seguido do duplo pico de fusão do PLA1.

Figura 25 – Curvas de DSC referente ao 2º aquecimento das blendas PLA/PCL e PLA puros, sendo a) PLA 1 e b) PLA 2.

Fonte: próprio autor

Para o PLA2 a diferença está visualmente no pico de fusão do PLA, que persiste com um pequeno pico exotérmico de cristalização antecedendo o pico endotérmico de fusão do PLA.

Na tabela 8, pode-se verificar os valores atribuídos para as transições de primeira e segunda ordem encontradas para a segunda curva de aquecimento e de resfriamento das blendas do PLA1 e PLA2. Vale ressaltar que nessas curvas não foi possível observar a T_g da PCL ou a T_g do PLA (exceto para os PLAs puros e para blendas contendo C2).

Finotti não verificou alterações na T_g do PLA com a adição de copolímero de baixa massa molar, assim como Dias em seu trabalho e para as blendas analisadas neste estudo.

A presença do pico de cristalização a frio na segunda curva de aquecimento, pode ser justificada pela lenta cinética de cristalização do PLA; entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, as cadeias do PLA são reorganizadas para buscar o estado de menor energia.

Tabela 8 – Temperaturas e calor de entalpia para as transições térmicas das blendas no resfriamento e no segundo aquecimento do ensaio de DSC.

Amostra	Curvas de resfriamento			Segundo aquecimento				
	PLA	PCL		PCL	PLA			
	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	Tcc (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA 1 puro	54,7	-	-	-	108,9	-32,7	156,0	31,0
PLA 1 – PCL	-	34,1	-10,2	56,4	108,4	-22,0	156,1	22,3
PLA 1 – PCL-C1	-	32,9	-9,6	55,4	110,3	-21,3	156,3	20,1
PLA 1 – PCL-C2	-	-	-	55,6	112,5	-23,2	156,2	22,1
PLA 1 – PCL-C3	-	33,6	-7,6	56,2	114,3	23,3	156,2	20,8
PLA 2 puro	58,8	-	-	-	98,3	-21,3	167,8	50,6
PLA 2 – PCL	-	34,7	-11,5	55,6	92,3	-14,8	167,8	38,5
PLA 2 – PCL-C1	-	32,7	-12,5	55,2	93,1	-14,8	168,2	37,6
PLA 2 – PCL-C2	-	27,4	-9,0	55,0	94,9	-17,3	168,1	36,2
PLA 2 – PCL-C3	-	32,2	-9,2	55,7	93,7	-15,9	168,0	37,2

Fonte: próprio autor

Na figura 26, foram construídas as curvas referentes ao resfriamento dos polímeros PLA1 e PLA2 e as respectivas blendas. O pico exotérmico refere-se à cristalização da PCL, que teve sua área diminuída após a adição dos copolímeros.

Figura 26 –Análise dos resultados da curva de resfriamento para ambos PLAs.

Fonte: próprio autor

5.2.3 Ensaio de resistência à tração

Na avaliação da resistência à tração das blendas e dos PLAs puros foram obtidos dados referentes à tensão no escoamento, tensão na ruptura, módulo elástico e deformação na ruptura através do software do equipamento. Na tabela 9 estão dispostos os valores médios dos corpos de prova analisados.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas em tração para o PLA1 puro e as blendas PLA1/PCL.

Amostra	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA 1 puro	51,79 ± 3,76	45,73 ± 7,49	3,34 ± 0,23	2,57 ± 0,78
PLA 1 – PCL	28,43 ± 5,72	13,57 ± 3,16	2,51 ± 0,22	5,34 ± 3,06
PLA 1 – PCL-C1	24,79 ± 1,64	14,63 ± 1,59	2,11 ± 0,12	15,25 ± 8,61
PLA 1 – PCL-C2	24,84 ± 2,18	12,54 ± 2,95	2,29 ± 0,28	7,44 ± 1,55
PLA 1 – PCL-C3	20,51 ± 2,11	5,60 ± 1,97	2,23 ± 0,23	20,08 ± 16,46

Fonte: próprio autor

Comparando os dados do PLA1 puro com os valores teóricos relacionados no item 4.1.2 deste trabalho, o valor do módulo de elasticidade de 3,34 ± 0,23 GPa, está próximo ao valor teórico de 3,50 GPa. Para a resistência à tração encontrou-se um desvio de 13,70% em relação ao valor teórico de 53,00 MPa, porém considerando-se o desvio padrão dos resultados, verifica-se que o valor condiz com a literatura.

A dispersão dos valores dos corpos de prova analisados pode comprometer esse parâmetro. No valor referente ao limite no escoamento, o desvio de 13,70% se mantém em relação ao valor teórico de 60,00 MPa. Já para o parâmetro de deformação na ruptura, o valor de desvio foi muito representativo, sendo de 57,20% em relação aos 6,00% de alongamento dado pela literatura.

No ensaio mecânico de resistência à tração foram analisados os PLAs separadamente, de acordo com as Figuras 27 e 28 nas quais foram consideradas apenas um dos 5 corpos de prova analisados para cada material, sendo o que melhor representa os valores médios.

Pelos gráficos, pode-se verificar uma redução do módulo elástico para todas as blendas em comparação ao PLA1 puro, o que indica que as blendas são menos rígidas que a matriz sozinha, o que é confirmado pelos valores da tabela 9. O alto módulo elástico do PLA1 puro pode ser traduzido por suportar altas tensões, sofrendo poucas deformações, dentro do regime elástico.

Figura 27 – Curva tensão x deformação para o ensaio de resistência à tração das blendas do PLA1.

Fonte: próprio autor

As blendas compatibilizadas apresentaram um aumento no alongamento na ruptura quando comparada à não compatibilizada e ao PLA1 puro, sendo menos acentuado para a blenda utilizando o compatibilizante C2 e demonstrando o maior valor para o compatibilizante C3. Porém apresentou também a maior dispersão entre as amostras analisadas.

Sabe-se que quanto maior a deformação na ruptura, mais dúctil é o material. Essa deformação aumenta com o aumento da concentração de cadeias de copolímero na blenda, diminuindo a tensão no escoamento e na ruptura. Pelo gráfico da Figura 27 fica nítida a mudança no comportamento da blenda contendo o copolímero C1 e C3, passando de uma fratura essencialmente frágil para uma fratura dúctil.

Os altos desvios padrões entre os resultados obtidos e os desvios em relação aos valores da literatura para o PLA puro e as blendas sugerem que o processamento (extrusão e/ou injeção) apresentou falhas, indicando a presença de defeitos que promovem falhas prematuras dos corpos de prova.

A mesma análise foi efetuada para as blendas compostas pelo PLA2 e seus valores podem ser verificados na tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas em tração para o PLA2 puro e blendas PLA2/PCL.

Amostra	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Deformação na ruptura (%)
PLA 2 puro	-	16,82 ± 2,99	3,67 ± 0,11	0,48 ± 0,10
PLA 2 – PCL	-	21,62 ± 6,48	2,86 ± 0,08	0,82 ± 0,27
PLA 2 – PCL-C1	15,61 ± 0,87	14,98 ± 1,44	2,47 ± 0,09	0,78 ± 0,13
PLA 2 – PCL-C2	-	24,34 ± 2,43	2,69 ± 0,09	1,05 ± 0,11
PLA 2 – PCL-C3	-	26,60 ± 2,28	2,70 ± 0,09	1,09 ± 0,07

Fonte: próprio autor

Comparando os dados do PLA2 puro com os valores teóricos relacionados no item 4.1.2 deste trabalho, o valor do módulo de elasticidade de $3,67 \pm 0,11$ GPa, está próximo ao valor teórico de 3,50 GPa. Para a resistência à tração encontrou-se um desvio de 64,90% em relação ao valor teórico de 48,00 MPa, devido à dispersão dos valores dos corpos de prova analisados. Não foi obtido valor para tensão no escoamento, uma vez que a amostra rompeu ainda no regime elástico, o que difere do valor teórico esperado de 62,00 MPa. Já para o parâmetro de deformação na ruptura, o valor de desvio foi muito representativo, sendo de 80,80% em relação aos 2,50% de alongamento dado pela literatura, comprometendo o estudo desses parâmetros em relação às blendas compatibilizadas.

Do gráfico de tensão versus deformação do ensaio de tração para blendas compostas pelo PLA2, verifica-se uma redução do módulo elástico para todas as blendas, em comparação ao PLA2 puro, mesmo fato que pôde ser verificado para o caso anterior do PLA1. As blendas e o PLA2 puro apresentaram baixíssimas deformações e resistências quando comparadas aos valores de referência, também

indicando complicações durante o processamento do material. É perceptível que somente a blenda de PLA2-PCL-C1 apresentou valores de tensão de escoamento, as demais blendas obtiveram fraturas ainda no regime elástico.

Figura 28 – Curva tensão x deformação para o ensaio de resistência à tração das blendas do PLA2.

Fonte: próprio autor

Pela tabela 10, podemos verificar elevados desvios em relação à literatura e aos resultados dos diferentes corpos de prova, sendo assim uma maior frequência de defeitos presentes no material ensaiado.

Para o ensaio de tração, quando comparadas ao PLA1, as blendas do PLA2 e polímero puro, apresentaram deformações menores e maiores tensões na ruptura, porém apresentaram fratura antes de entrar no regime plástico. Para o PLA1 a blenda PLA-PCL-C3 apresentou melhor desempenho mecânico, apesar dos altos desvios padrão envolvidos e, para o PLA2 a blenda PLA-PCL-C3 apresentou os melhores resultados apesar de não ser representativo aos valores padrões por defeitos nos corpos de prova.

Os tamanhos médios das gotas observados no ensaio de MEV são maiores para o PLA 2 do que para o PLA 1, o que corrobora com as fraturas frágeis encontradas no ensaio de tração para o PLA 2. A razão de viscosidade entre o PLA 1 e a PCL é significativamente alta, ou seja, longe do valor unitário, o que pode afetar a localização do compatibilizante na interface, reduzindo assim a

compatibilização da blenda. O PLA 2, apesar de apresentar maior proximidade em relação à viscosidade da PCL, não apresentou melhoras significativas em suas propriedades mecânicas.

5.2.4 Ensaio de resistência à flexão

A Tabela 11 reporta as propriedades mecânicas em flexão do PLA1 e das blendas de PLA1/PCL.

Tabela 11 – Propriedades mecânicas em flexão para o PLA 1 puro e blendas de PLA1/PCL.

Amostra	Módulo elástico em flexão (GPa)	Tensão máxima na flexão (MPa)
PLA 1 puro	3,76 ± 0,57	75,00 ± 1,20
PLA 1 – PCL	3,15 ± 0,61	98,00 ± 1,01
PLA 1 – PCL-C1	2,79 ± 0,45	37,90 ± 1,04
PLA 1 – PCL-C2	2,74 ± 0,61	44,00 ± 0,86
PLA 1 – PCL-C3	2,81 ± 0,46	46,30 ± 1,46

Fonte: próprio autor

Comparando os dados do PLA1 puro com os valores teóricos relacionados ao PLA no item 4.1.2 deste trabalho, o resultado apresentou um desvio de 24,80% para o valor do módulo elástico teórico de 5,00 GPa e de 25,00% para a tensão máxima na flexão teórica de 100,00 MPa, que pode ser atribuída aos defeitos presentes nos corpos de prova analisados ou ainda a uma diferença nas condições de processamento dos corpos de prova.

Na Figura 29 pode-se verificar uma redução do módulo elástico para todas as blendas em comparação ao PLA1 puro e a blenda não compatibilizada. Houve um aumento da deformação até a ruptura das blendas compatibilizadas quando comparadas ao PLA puro, sendo que a blenda compatibilizada pelo compatibilizante C2, apresentou alongamento até a ruptura superior às demais.

Figura 29 – Curva tensão x deformação em flexão para o PLA1.

Fonte: próprio autor

Somente o PLA1 puro apresentou ruptura antes de atingir a deformação máxima de 5,00%, todas as demais blendas atingiram e/ou ultrapassaram este valor, o que indica uma melhora nas propriedades mecânicas.

A tensão máxima de flexão diminuiu com a presença do copolímero comercial C1, porém aumentou com o aumento do teor do copolímero (ou seja, massa molar) na blenda, mantendo ainda valores menores do que da blenda não compatibilizada e do PLA1 puro. Quanto ao módulo, percebe-se uma diminuição com a adição dos copolímeros, variando pouco entre os mesmos.

Porém, pôde-se perceber desvios padrões significativos em relação aos valores obtidos e em relação aos valores da literatura, sugerindo defeitos no processamento, assim como já havia sido sugerido para o ensaio de tração.

A Tabela 12 reporta os resultados extraídos dos ensaios flexão da blenda do PLA1 e polímero puro, seguida de uma análise dos desvios em relação aos resultados da literatura.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas em flexão para o PLA 2 puro e blendas de PLA2/PCL.

Amostra	Módulo elástico em flexão (GPa)	Tensão máxima na flexão (MPa)
PLA 2 puro	$3,88 \pm 0,97$	$40,10 \pm 3,50$
PLA 2 – PCL	$3,14 \pm 0,54$	$28,50 \pm 0,87$
PLA 2 – PCL-C1	$2,88 \pm 0,53$	$33,30 \pm 1,39$
PLA 2 – PCL-C2	$2,89 \pm 0,53$	$31,70 \pm 1,22$
PLA 2 – PCL-C3	$3,05 \pm 0,32$	$32,20 \pm 2,08$

Fonte: próprio autor

Comparando os dados do PLA2 puro com os valores teóricos relacionados ao PLA no item 4.1.2 deste trabalho, o valor do módulo elástico apresentou desvio de 22,40% do valor teórico do módulo elástico de 5,00 GPa e o valor para tensão máxima de 59,90% em relação à tensão máxima na flexão teórica de 100,00 MPa.

Na figura 30, nota-se uma redução do módulo elástico para todas as blendas, em comparação ao PLA2 puro e a blenda não compatibilizada, sendo o valor do PLA2-PCL-C3 o maior em relação às blendas compatibilizadas. As blendas e PLA puro apresentaram valores baixos de deformação e resistências quando comparados aos valores teóricos, também indicando defeitos no processamento do material.

Figura 30 – Curva tensão x deformação em flexão para o PLA2.

Fonte: próprio autor

O melhor comportamento observado no ensaio de flexão foi para a blenda PLA1-PCL-C2, contudo no ensaio de tração a blenda com melhor desempenho foi PLA1-PCL-C3, corroborando para a hipótese de que o processamento apresentou falhas.

Em comparação ao PLA1, as blendas do PLA2 e polímero puro exibiram deformações e resistências inferiores, fato que também foi observado no ensaio de tração.

5.4.5 Ensaio de Impacto Izod

O gráfico em barras apresentado na Figura 31, indica os valores de resistência ao impacto das amostras analisadas em J/m e a tabela 13 expressa os resultados para J/m e kJ/m².

Figura 31 – Valores de resistência ao impacto para as blendas e PLAs puros.

Fonte: próprio autor

O PLA 2003D (PLA1) apresentou valores maiores de resistência para todas as formulações, inclusive para o PLA1 puro, quando comparado ao PLA 3251D (PLA2). Sendo assim, o PLA1 se mostra com maior tenacidade, o que condiz com os resultados encontrados anteriormente para morfologia, tração e flexão.

Tabela 13 – Valores de resistência ao impacto Izod para as blendas e PLAs puros

Amostra	Resistência ao impacto Izod	Resistência ao impacto Izod
	(J/m)	(kJ/m²)
PLA 1 puro	43,03 ± 8,43	4,00 ± 0,78
PLA 1 – PCL	47,70 ± 4,58	4,29 ± 0,41
PLA 1 – PCL-C1	56,39 ± 8,10	4,75 ± 0,68
PLA 1 – PCL-C2	66,13 ± 3,21	6,04 ± 0,29
PLA 1 – PCL-C3	67,02 ± 14,75	6,09 ± 1,34
PLA 2 puro	26,61 ± 0,83	2,40 ± 0,07
PLA 2 – PCL	26,68 ± 2,64	2,43 ± 0,24
PLA 2 – PCL-C1	27,85 ± 5,62	2,53 ± 0,51
PLA 2 – PCL-C2	33,98 ± 4,37	3,12 ± 0,40
PLA 2 – PCL-C3	31,02 ± 3,52	2,83 ± 0,32

Fonte: próprio autor

Quanto menor a gota de PCL na matriz de PLA, melhor é a interação interfacial promovida pelo copolímero, com a matriz, i.e., comparada a gotas maiores, a superfície disponível para interação com o copolímero aumenta. Portanto as gotas maiores encontradas na morfologia das blendas compostas por PLA2, promovem menor ancoramento da gota com a matriz, resultando assim em propriedades inferiores às obtidas pelo PLA1, em especial a tenacidade.

A tenacidade é um dos principais limitadores para a aplicação do PLA e deve ser amplamente considerada no estudo de melhoria de propriedades em blendas que o compõe.

As blendas compatibilizadas com C1 em relação ao PLA puro e à blenda não compatibilizada, apresentaram aumento na tenacidade para ambos PLAs, sendo mais significativo no PLA1.

A presença dos copolímeros C2 e C3, que foram sintetizados neste trabalho, proporcionaram maiores resistências ao impacto que o compatibilizante comercial (C1), porém na blenda composta pelo PLA2 há um limite de concentração de cadeias ótimo para compatibilizante nesta blenda ao diminuir o valor de resistência. Para o PLA1, os valores para C2 e C3 são equivalentes, indicando que houve melhora na aplicação de ambos.

Diferentemente dos ensaios de tração e flexão, os valores de desvio padrão neste ensaio não foram tão representativos em relação ao valor total.

Considerando as principais limitações mecânicas do PLA, que são alta fragilidade e baixa tenacidade a temperatura ambiente, o gráfico da figura 33, relaciona os dados de deformação na ruptura e de resistência ao impacto Izod para melhor visualização da melhor formulação para a blenda, ou seja, melhor efeito compatibilizante.

Figura 32 – Valores de resistência ao impacto para as blendas e PLAs puros.

Fonte: próprio autor

Pela figura 32 fica clara a diferença nas propriedades de deformação na ruptura e resistência ao impacto, sendo para o PLA2 os valores muito próximos, mas o melhor resultado de compatibilização foi representado pela blenda PLA2-PCL/C2. Já para o PLA1 as diferenças para as blendas compatibilizadas são marcantes, sendo a melhor performance para a blenda PLA/PCL/C3.

A blenda PLA1/PCL/C2 que obteve melhores propriedades morfológicas teve boa resistência ao impacto, porém deformações na ruptura menores do que as blendas PLA1/PCL/C1 e PLA1/PCL/C3.

6. CONCLUSÕES

A síntese dos copolímeros multiblocos derivados de ϵ -caprolactona e tetrahydrofurano via reação de condensação em uma única etapa foi realizada e confirmada pela caracterização utilizando as técnicas de SEC, TGA, DSC e DMTA. A obtenção de copolímeros com diferentes massas molares valida a técnica de polimerização para este objetivo.

O efeito da compatibilização dos copolímeros nas blendas de PLA/PCL foi evidenciado para os três copolímeros utilizados e ambos os PLAs. A presença dos copolímeros promoveu a adesão interfacial entre a matriz de PLA e a fase dispersa, PCL, podendo ser observada uma melhora significativa nos valores de resistência ao impacto e deformação na ruptura com o aumento da massa molar dos copolímeros, propriedades estas que são consideradas críticas na aplicação do PLA na indústria. Verificou-se ainda que a viscosidade da matriz de PLA e do PCL utilizado, influi no limite de massa molar ideal para compatibilização da mesma; este quando ultrapassado, pode diminuir a qualidade das propriedades esperadas para a blenda.

Mecânica e morfologicamente, o PLA1 (2003D), de alta viscosidade, apresentou melhores resultados de compatibilização quando comparado ao PLA2 (3251D), sendo as composições PLA1/PCL/C2 e PLA1/PCL/C3, as que apresentaram menores diâmetros médios de gotas da fase dispersa e melhores propriedades de resistência ao impacto e deformação na ruptura, respectivamente.

Para o PLA2 (3251D), de baixa viscosidade e de razão de viscosidade mais próxima do valor unitário em relação à PCL, os valores de diâmetros médios das gotas foram maiores, sendo a composição PLA2/PCL/C1 a que proporcionaria melhores propriedades mecânicas.

Sendo assim, o aumento da massa molar dos compatibilizantes evidenciou melhorias significativas nas propriedades mecânicas das blendas, concluindo-se então que os objetivos do trabalho foram atingidos, abrindo oportunidades de estudos relacionados às composições das blendas como: a) determinar o valor limite ideal da massa molar do copolímero para blendas de PLA/PCL 75/20% em massa; b) estudar a influência dos parâmetros de processamento no comportamento mecânico e morfológico das blendas de PLA/PCL compatibilizadas;

c) sintetizar copolímeros de elevada massa molar a partir de diferentes isocianatos como lisina diisocianatos e 1,4 – diisocianatobutano.

7. REFERÊNCIAS.

AJITHA and THOMAS (2020) A. R. AJITHA and S. THOMAS. Chapter 1 - Introduction : Polymer blends , thermodynamics , miscibility , phase separation , and compatibilization. *Compatibilization of Polymer Blends - Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization and Properties*. 1–29.

AKCELRUD (2007) Leni AKCELRUD. *Fundamentos da ciência dos polímeros*.

AMASS et al. (1998) Wendy AMASS et al. Featured Article A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polymer International Chemical Industry Polym. Int.* 47, 47 (1998), 89–144.

ARRIETA et al. (2014) M. P. ARRIETA et al. Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*. 107, 1 (Jul.-2014), 16–24. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.02.044.

AURAS et al. (2004) R. AURAS et al. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*. 4, 9 (2004), 835–864. doi: 10.1002/mabi.200400043.

BRUINS (1969) P. F. BRUINS. *Polyurethane Technology*. Interscience.

CANEVAROLO and SEBASTIÃO (2003) J. CANEVAROLO and V. SEBASTIÃO. Técnicas de caracterização de polímeros. (2003), 435.

CANEVAROLO Jr. (2006) S. V. CANEVAROLO Jr. *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*.

CARVALHO (2013) A. C. M. CARVALHO. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO) PARA POTENCIAL USO EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS. (2013), 109.

CARVALHO et al. (2009) S. M. CARVALHO et al. Caracterização de Poliuretano Baseado em Poliálcool Sintetizado a Partir de Glicerol e Hexametileno Diisocianato. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros* (2009).

COCK et al. (2013) F. COCK et al. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. *Polymer Testing*. 32, 4 (2013), 716–723. doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.03.015.

COSTA et al. (2015) C. Z. COSTA et al. Degradação microbiológica e enzimática de

polímeros: Uma revisão. *Química Nova*. 38, 2 (2015), 259–267. doi: 10.5935/0100-4042.20140293.

DIAS (2016) P. P. DIAS. *BLENDAS BIODEGRADÁVEIS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) E POLI(ε-CAPROLACTONA) TENACIFICADAS POR COMPATIBILIZAÇÃO NÃO-REATIVA – INFLUÊNCIA DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE*.

DUQUESNE et al. (2001) S. DUQUESNE et al. Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability*. 74, 3 (Jan.-2001), 493–499. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00177-X.

ESPINOZA et al. (2020) S. M. ESPINOZA et al. Poly-ε-caprolactone (PCL), a promising polymer for pharmaceutical and biomedical applications: Focus on nanomedicine in cancer. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 69, 2 (2020), 85–126. doi: 10.1080/00914037.2018.1539990.

EUBELER et al. (2009) J. P. EUBELER et al. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. doi: 10.1016/j.trac.2009.06.007.

FIEGENBAUM (2007) F. FIEGENBAUM. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul Estudo Da Compatibilização Das Blendas Pp / Pa6 E Pa6 / Epr Estudo Da Compatibilização Das Blendas Pp / Pa6 E Pa6 / Epr. (2007), 79.

FINOTTI (2014) P. F. M. FINOTTI. *Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas*.

FINOTTI et al. (2017) P. F. M. FINOTTI et al. Immiscible poly(lactic acid)/poly(ε-caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 68, October 2016 (2017), 155–162. doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.01.050.

FIORIO (2011) R. FIORIO. *Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo poss via extrusão reativa*. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10183/30866>.

FRANÇA et al. (2018) D. C. FRANÇA et al. Photodegradation Mechanisms on Poly(ε-caprolactone) (PCL). *Materials Research*. 21, 5 (2018), 1–8. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0837.

FRANCHETTI and MARCONATO (2006) S. M. M. FRANCHETTI and J. C. MARCONATO. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*. 29, 4 (2006), 811–816. doi: 10.1590/S0100-40422006000400031.

GARDELLA et al. (2014) L. GARDELLA et al. PLA maleation: An easy and effective method

to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends. *Colloid and Polymer Science*. 292, 9 (2014), 2391–2398. doi: 10.1007/s00396-014-3328-3.

DE GENNES et al. (1988) P. G. DE GENNES et al. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. London. Retrieved 10-Nov.-2019, from <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

GENOYER et al. (2018) J. GENOYER et al. Influence of the molar masses on compatibilization mechanism induced by two block copolymers in PMMA/PS blends. *Journal of Rheology*. 62, 3 (2018), 681–693. doi: 10.1122/1.5009047.

GROBELNY et al. (2019) Z. GROBELNY et al. Mechanism of ϵ -caprolactone polymerization in the presence of alkali metal salts: investigation of initiation course and determination of polymers structure by MALDI-TOF mass spectrometry. *Polymer Bulletin*. 76, 7 (2019), 3501–3515. doi: 10.1007/s00289-018-2554-0.

GU (2007) J. D. GU. Microbial colonization of polymeric materials for space applications and mechanisms of biodeterioration: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*. (2007). doi: 10.1016/j.ibiod.2006.08.010.

GUPTA and KUMAR (2007) A. P. GUPTA and V. KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

HARRATS et al. (2001) C. HARRATS et al. Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends. *Polymer*. 43, 3 (Nov.-2001), 863–873. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00633-4.

HARRATS et al. (2006) C. HARRATS et al. *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems - Phase Morphology and Interfaces*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

HARTMANN (2013) M. H. HARTMANN. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers in: Biopolymers from renewable resources. *Biopolymers from renewable resources D.L.Kaplan*. M.H. Hartmann, ed. 367–411. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

HEMELRIJCK et al. (2006) E. V. HEMELRIJCK et al. Rheology and Morphology of Highly Compatibilized Polymer Blends. *Macromol. Symp.* 233, (2006), 51–58. doi: 10.1002/masy.200650107.

HONG and JO (2000) B. K. HONG and W. H. JO. Effects of molecular weight of SEBS triblock copolymer on the morphology, impact strength, and rheological property of syndiotactic polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. *Polymer*. 41, 6 (2000), 2069–2079. doi: 10.1016/S0032-3861(99)00372-9.

IMRE et al. (2013) B. IMRE et al. Structure, properties and interfacial interactions in

poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing. *European Polymer Journal*. 49, 10 (2013), 3104–3113. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.007.

IMRE and PUKANSZKY (2013) B. IMRE and B. PUKANSZKY. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*. 49, 6 (2013), 1215–1233. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019.

JAMSHIDI et al. (1988) K. JAMSHIDI et al. Thermal characterization of polylactides. *Polymer*. 29, 12 (1988), 2229–2234. doi: 10.1016/0032-3861(88)90116-4.

JOHN et al. (2009) R. P. JOHN et al. Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production. *Biotechnology Advances*. 27, 2 (2009), 145–152. doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.10.004.

KISTER et al. (2000) G. KISTER et al. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D, L-lactide-co- ϵ -caprolactone by Raman spectroscopy. *Polymer*. 41, 3 (2000), 925–932. doi: 10.1016/S0032-3861(99)00223-2.

KLOSS (2007) J. R. KLOSS. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(ϵ -Caprolactona) Diol. *Polymer*. (2007), 231.

LIM et al. (2008) L. T. LIM et al. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science (Oxford)*. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.

LUCAS et al. (2001) E. F. LUCAS et al. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*.

LUCAS et al. (2008) N. LUCAS et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*. 73, 4 (2008), 429–442. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.

LUCKACHAN and PILLAI (2011) G. E. LUCKACHAN and C. K. S. PILLAI. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*. 19, 3 (Sep.-2011), 637–676. doi: 10.1007/s10924-011-0317-1.

MACOSKO (2000) C. W. MACOSKO. Morphology development and control in immiscible polymer blends. *Macromolecular Symposia*. 149, (2000), 171–184. doi: 10.1002/1521-3900(200001)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8.

MADHAVAN et al. (2010) K. N. MADHAVAN et al. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*. doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.

MANAVITEHRANI et al. (2016) I. MANAVITEHRANI et al. Biomedical applications of biodegradable polymers. *Polymers*. doi: 10.1002/polb.22259.

MATOS et al. (1995) M. MATOS et al. Interfacial modification of polymer blends-the emulsification curve: 1. Influence of molecular weight and chemical composition of the interfacial modifier. *Polymer*. 36, 20 (1995), 3899–3907. doi: 10.1016/0032-3861(95)99784-R.

MATTA et al. (2014) A. K. MATTA et al. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA / PCL Polymeric Blends. *Procedia Materials Science*. 6, Icmpec (2014), 1266–1270. doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.201.

MEI and OLIVEIRA (2017) L. H. MEI and N. OLIVEIRA. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café. *Polimeros*. 27, (2017), 99–109. doi: 10.1590/0104-1428.2139.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (n.d.) MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. <http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente>. Accessed: 26-Sep.-2017. Retrieved 26-Sep.-2017, from <http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente>.

MIZERA and RUSZKOWSKA (2016) K. MIZERA and J. RUSZKOWSKA. Polyurethane elastomers from polyols based on soybean oil with a different molar ratio. *Polymer Degradation and Stability*. 132, (Oct.-2016), 21–31. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.004.

MOFOKENG and LUYT (2015) J. P. MOFOKENG and A. S. LUYT. Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller. *Thermochimica Acta*. 613, (Jun.-2015), 41–53. doi: 10.1016/j.tca.2015.05.019.

NATUREWORKS. (2004) NATUREWORKS. *Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet*. doi: 10.1361/ttse2004p001.

NATUREWORKS (2017) NATUREWORKS. *Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide*. (2017), 1–4. Retrieved from https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf.

NOFAR et al. (2019) M. NOFAR et al. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.

PASSADOR et al. (2006) F. R. PASSADOR et al. Estado de mistura e dispersão da fase

borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polimeros*. 16, 3 (2006), 174–181. doi: 10.1590/s0104-14282006000300005.

PATRÍCIO and BÁRTOLO (2013) T. PATRÍCIO and P. BÁRTOLO. Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process. *Procedia Engineering*. 59, (2013), 292–297. doi: 10.1016/j.proeng.2013.05.124.

PEPONI et al. (2012) L. PEPONI et al. Effect of the molecular weight on the crystallinity of PCL-b-PLLA di-block copolymers. *Polymer*. 53, 21 (Sep.-2012), 4561–4568. doi: 10.1016/j.polymer.2012.07.066.

PEREGO et al. (1996) G. PEREGO et al. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 59, 1 (1996), 37–43. doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19960103)59:1<37::aid-app6>3.3.co;2-7.

PERSTORP (2015) PERSTORP. *Capa™ 7201A · Safety Data Sheet CAS 9051-88-1*.

VAN PUYVELDE et al. (2002) P. VAN PUYVELDE et al. Effect of Marangoni stresses on the deformation and coalescence in compatibilized immiscible polymer blends. *Polymer Engineering and Science*. 42, 10 (2002), 1956–1964. doi: 10.1002/pen.11088.

Quental et al. (2010) Antonio Carlos Quental et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*. 33, 2 (2010), 438–446. doi: 10.1590/S0100-40422010000200035.

RASAL et al. (2010) R. M. RASAL et al. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*. 35, (2010), 338–356. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

RUDEEKIT et al. (2008) Y. RUDEEKIT et al. Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 18, 2 (2008), 83–87.

RUNT and HUANG (2002) J. RUNT and J. HUANG. *Chapter 8 Polymer blends and copolymers*. Elsevier Masson SAS. doi: 10.1016/S1573-4374(02)80011-5.

SAUNDERS and FRISCH (1967) J. H. SAUNDERS and K. C. FRISCH. *Polyurethanes - Chemistry and technology*. Interscience.

SILVERSTEIN et al. (2005) R. M. SILVERSTEIN et al. Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Molecular Structure*. doi: 10.1016/0022-2860(76)87024-X.

SIQUEIRA et al. (1993) D. F. SIQUEIRA et al. Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas. (1993), 15–19.

SIVABALAN et al. (2014) A. SIVABALAN et al. Synthesis and Characterization of poly (ϵ -

caprolactone): A comparative study. *International Journal of Scientific Research Engineering & Technology*. (2014), 30–31.

SOUZA (2013) D. R. da S. SOUZA. *Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose*.

SUBRAMANIAN (2014) M. N. SUBRAMANIAN. *Polymer Blends Polymer Blends*. doi: 10.1007/978-3-319-92067-2.

TEYSSIE et al. (1988) P. H. TEYSSIE et al. Study and control of polymer blends morphology and related properties. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 16, (1988), 41.

THOMAS et al. (2015) S. THOMAS et al. Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. 9783527331, (2015), 1–942. doi: 10.1002/9783527645602.

UTRACKI (2002) L. A. UTRACKI. Compatibilization of polymer blends. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 80, 6 (2002), 1008–1016. doi: 10.1002/cjce.5450800601.

VILGIS and NOOLANDI (1990) T. A. VILGIS and J. NOOLANDI. Theory of homopolymer–block copolymer blends. The search for a universal compatibilizer. *Macromolecules*. 23, 11 (1990), 2941–2947. doi: 10.1021/ma00213a021.

VILLAR (1993) W. D. VILLAR. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. Pronor.

VROMAN and TIGHZERT (2009) I. VROMAN and L. TIGHZERT. Biodegradable polymers. *Materials*. doi: 10.3390/ma2020307.

WANG and HILLMYER (2001) Y. WANG and M. A. HILLMYER. Polyethylene-Poly(L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-lactide)/Polyethylene Blends. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*. 39, (2001), 2755–2766.

XIAO et al. (2014) Y. XIAO et al. Functional Poly(ϵ -caprolactone) Based Materials: Preparation, Self-assembly and Application in Drug Delivery. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 14, 6 (2014), 781–818. doi: 10.2174/1568026614666140118222820.

YEH et al. (2009) J. T. YEH et al. Study on the crystallization, miscibility, morphology, properties of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. 48, 6 (2009), 571–578. doi: 10.1080/03602550902824390.

ZENG et al. (2015) J. B. ZENG et al. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)- based blends. *Royal Society of Chemistry*. 5, (2015), 32546–32565. doi: 10.1039/c5ra01655j.