

Influência do extensor de cadeia nas propriedades reológicas de Blendas de Polímeros Biodegradáveis PLA/PBAT**Influence of the chain extender on the rheological properties of PLA/PBAT Biodegradable Polymer Blends**

DOI:10.34115/basrv4n6-059

Recebimento dos originais: 20/11/2020

Aceitação para publicação: 30/12/2020

Lucas Almeida Santos

Bacharel em Engenharia de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Sergipe

Endereço: Departamento de Ciências e engenharia de Materiais, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE

E-mail: almeidahlucas94@gmail.com

Marcelo Massayoshi Ueki

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Sergipe

Endereço: Departamento de Ciências e engenharia de Materiais, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE

E-mail: mm_ueki@yahoo.com.br

Liliane Cardoso Arruda

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Instituição: Universidade Federal de Sergipe

Endereço: Departamento de Ciências e engenharia de Materiais, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE

E-mail: lilianealcantara@msn.com

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influência do extensor de cadeia, Joncryl ADR 4368, no comportamento reológico de um sistema imiscível formado por uma blenda de polímeros biodegradáveis PLA/PBAT. As composições selecionadas foram de 0%, 80% e 100% de PLA em peso nomeadas como: PBAT, 80PLA e PLA, e para a utilização do extensor de cadeia foram utilizadas formulações com 0,3% e 0,6% em peso, respectivamente. Foram determinadas as propriedades viscoelásticas em regime dinâmico oscilatório (RDO) do PLA e do PBAT bem como de suas blendas, com e sem extensor de cadeia, por reometria em regime cisalhamento dinâmico oscilatório. Por fim, aplicando-se o modelo de Palierne foi possível prever o módulo complexo do sistema PLA/PBAT estimando o tamanho da fase dispersa.

Palavras-chave: PLA, PBAT, blendas poliméricas, tensão interfacial.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the influence of the chain extender, Joncryl ADR 4368, on the rheological behavior of an immiscible system formed by a blend of biodegradable PLA/PBAT polymers. The selected compositions were 0%, 80% and 100% PLA by weight named: PBAT, 80PLA and PLA, and for the use of the chain extender were used formulations with 0.3% and 0.6% by weight, respectively.

The viscoelastic properties in oscillatory dynamic regime (RDO) of PLA and PBAT were determined, as well as their blends, with and without chain extender, by rheometry in oscillatory dynamic shear regime. Finally, by applying the Palierne model it was possible to predict the complex module of the PLA/PBAT system estimating the size of the dispersed phase.

Keywords: PLA, PBAT, polymeric blends, interfacial tension.

1 INTRODUÇÃO

O descarte negligenciado de materiais poliméricos bem como a necessidade de fontes cada vez mais escassas como o petróleo para a produção desses materiais vêm aumentando o interesse por estudos de novas tecnologias sustentáveis. Em conjunto com essas novas demandas, estudos relacionados ao desenvolvimento de blendas poliméricas tem contribuído bastante para a obtenção de materiais com propriedades superiores aos polímeros já existentes.

O Políácido láctico (PLA), faz parte da família dos biopolímeros e se destaca por causa da sua rigidez e resistência à tração. Todavia, por ser um polímero com considerável fragilidade, possui limitações em determinadas aplicações. O processamento de blendas de PLA com outros polímeros é uma das alternativas encontradas para superar suas limitações e dentro dessa problemática, polímeros como o PBAT se mostram como potenciais candidatos para a melhoria de propriedades da PLA [1-2].

Uma blenda polimérica trata-se de uma mistura física de polímeros com estruturas diferentes que devido a variáveis como temperatura, pressão e composição, podem dar origem a misturas miscíveis ou imiscíveis [3-5]. Uma blenda é considerada como miscível ou imiscível de acordo com a interação que ocorre entre a matriz e a fase dispersa (definida pelos parâmetros termodinâmicos da mistura). Para que ocorra a miscibilidade de dois ou mais polímeros é necessário que a energia livre de mistura seja negativa ($\Delta G_{mis} < 0$) [3-5].

Em sua grande maioria, as blendas poliméricas são termodinamicamente imiscíveis com uma má adesão entre a matriz e a fase dispersa. Dessa forma faz-se necessário ajustes na interface entre os componentes da mistura para que a blenda formada possua características superiores aos polímeros que fazem parte dela. Usualmente a adesão entre a matriz e a fase dispersa de uma blenda é obtida através da compatibilização, comumente empregada através do uso de aditivos compatibilizantes ou utilizando uma mistura de polímeros parcialmente miscíveis [6].

Estes aditivos atuam reduzindo a tensão interfacial e estabilizando a morfologia da mistura no estado fundido dando origem a blendas com boa adesão entre as fases da mistura e forte resistência à coalescência da fase dispersa. Imerso nesse contexto é necessário uma abordagem da tensão interfacial em polímeros para a obtenção de dados que possam prever a morfologia em blendas de polímeros imiscíveis. Em termos experimentais dois modelos de emulsão foram desenvolvidos para prever o comportamento viscoelástico linear de misturas poliméricas: modelo de Palierne e o de Bousmina. Esses

modelos correlacionam a resposta dinâmica das misturas com sua morfologia, composição e tensão interfacial dos componentes da mistura.

Nesse trabalho o modelo de Palierne será aplicado para a previsão do módulo complexo (G^*) em regime dinâmico oscilatório da blenda PLA/PBAT. A primeira teoria de comportamento viscoelástico transmitida pela tensão interfacial para fases de Newton de gotículas aproximadamente esféricas foi desenvolvida por Oldroyd (1953). Posteriormente, Palierne (1990) e Graebling & Muller (1990) estenderam essa teoria para fases viscoelásticas lineares. A teoria de Palierne fornece uma distribuição de tamanho de partículas e variações da tensão interfacial causadas por um agente tensoativo. Na maior parte dos casos o raio da partícula de volume médio (R) é suficiente para ser usado no modelo, onde o módulo complexo (G_b^*) da blenda é dado por:

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi H(\omega)}{1 - 2\phi H(\omega)} \quad (A)$$

Onde:

$$H(\omega) = \frac{4\left(\frac{\rho}{R}\right)[2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40(\rho/R)[G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]} \quad (B)$$

Na equação descrita acima, o módulo complexo da fase dispersa, matriz e emulsão são respectivamente definidos por $G_d^*(\omega)$, $G_m^*(\omega)$ e $G_b^*(\omega)$ na frequência ω , p é a tensão interfacial e ϕ é a fração de volume de inclusões de raio R_i .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os polímeros utilizados foram o PLA (poli (ácido láctico)), o PBAT (poli (butileno adipato-cotereftalato)). Como aditivo compatibilizante foi utilizado o Joncryl ADR4368. As propriedades dos polímeros estão apresentadas abaixo:

PLA – Polímero comercial com cerca de 96% por mol de isômero L-ácido láctico. Possui densidade específica de 1,24 g/cm³ e índice de fluidez de 6 g/10 min (210°C, 216 Kg). Sua temperatura de transição vítrea está na faixa de 55 a 60°C e a temperatura de fusão entre 145 e 170°C.

PBAT – Polímero com densidade de 1,24-1,25 g/cm³, índice de fluidez de 2,5-4,5 g/10min (190°C, 216Kg) e com uma temperatura de fusão de na faixa de 110 a 120°C.

Extensor de cadeia - Joncryl ADR@4368. Fabricado e fornecido pela BASF com densidade específica de 1,08 g/cm³, temperatura de transição vítrea de 54 °C e com uma massa de epóxi equivalente a 285 g/mol.

2.1 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

As composições foram preparadas contendo 0%, 80% e 100% de PLA em peso nomeadas como: PBAT, 80PLA e PLA. Para as formulações com extensor de cadeia, a notação foi X/0.3JC e X/0.6JC indicando as formulações com 0,3% e 0,6% em peso, respectivamente.

As formulações foram processadas em extrusora mono rosca (Wortex), com diâmetro da rosca 30 mm e L/D 34. O controle da temperatura do fundido nas diferentes zonas foi realizado de forma independente em uma faixa de 155 -170 °C. A velocidade da rosca foi de 60 rpm. Após o processamento o material foi resfriado em banho de água fria e posteriormente submetido a um granulador. O material obtido foi seco em estufa com circulação de ar, a uma temperatura de 40 °C durante 1 hora.

2.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E MORFOLÓGICA

As propriedades viscoelásticas em regime dinâmico oscilatório (RDO) do PLA e do PBAT bem como de suas blendas, com e sem extensor de cadeia, foram determinadas por reometria em um reômetro de cisalhamento oscilatório ANTON PAAR, modelo MCR302, com placas paralelas. As amostras foram ensaiadas usando uma geometria de placas paralelas (d=25 mm) a temperaturas de 170 °C e distância entre as placas de 1 mm. Em regime viscoelástico linear, foram medidas em função a viscosidade complexa (n^*), e os módulos de perda (G'') e armazenamento (G') das amostras com e sem extensor, em função da frequência angular. Antes das medidas em RDO, as amostras foram cisalhadas a uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹, durante 1 minuto e repouso de 5 minutos, procedimento para apagar a história de deformação pelo qual as amostras sofreram, visto que o resultado da medida reológica é fruto da morfologia da mistura.

Para a análise da morfologia das amostras com a devida caracterização da fase dispersa sobre a matriz foi realizado uma microscopia eletrônica de varredura nas amostras MEV (JEOL – JSM-5700) podendo ser possível observar a influência do extensor de cadeia sobre a dispersão da fase dispersa. Para tal, as amostras observadas foram que passaram pela caracterização reológica, retiradas do reômetro após solidificação e criofraturadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

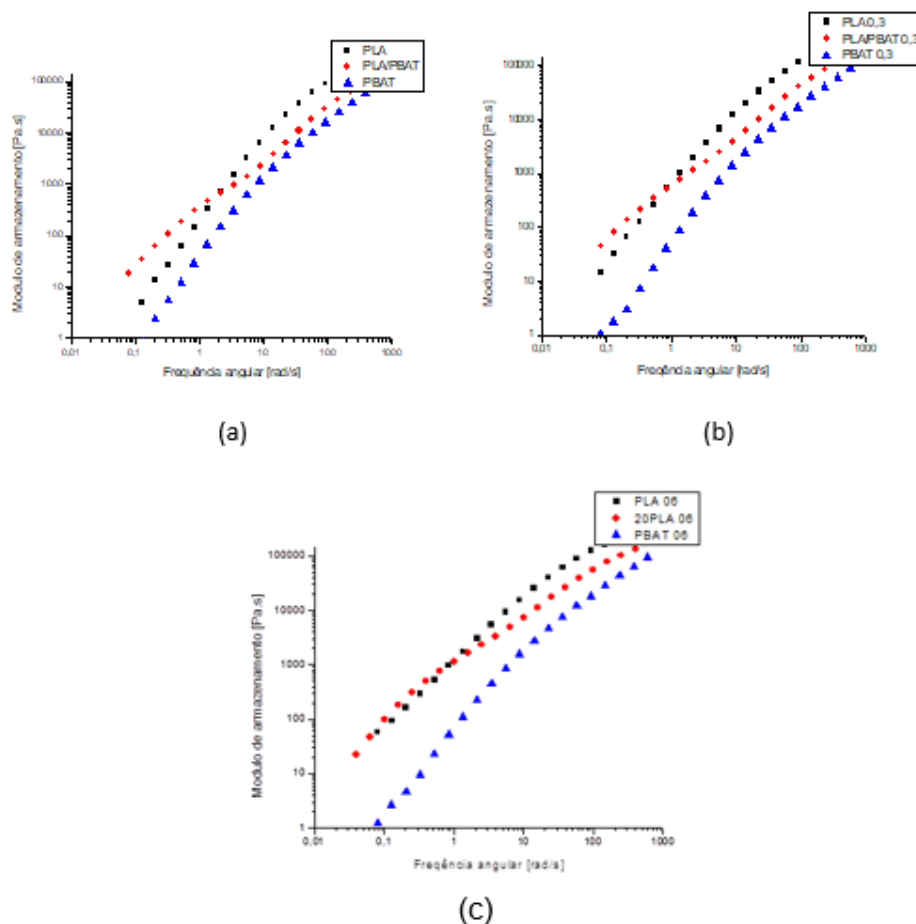
3.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Foram realizados ensaios reológicos em regime dinâmico oscilatório onde foi possível observar a contribuição elástica da blenda polimérica bem como dos seus componentes em relação à frequência.

Abaixo estão apresentadas as curvas de módulo de armazenamento em função da frequência angular dos polímeros puros e das blends com e sem o extensor de cadeia. Como relatado na literatura, uma característica inerente ao módulo de armazenamento (G') de uma blenda imiscível é a presença de um ombro de relaxação resultado da deformação e relaxação das gotas durante os experimentos oscilatórios [7]. Esta característica pôde ser observada nas blends com e sem o extensor de cadeia e ausente nos polímeros puros.

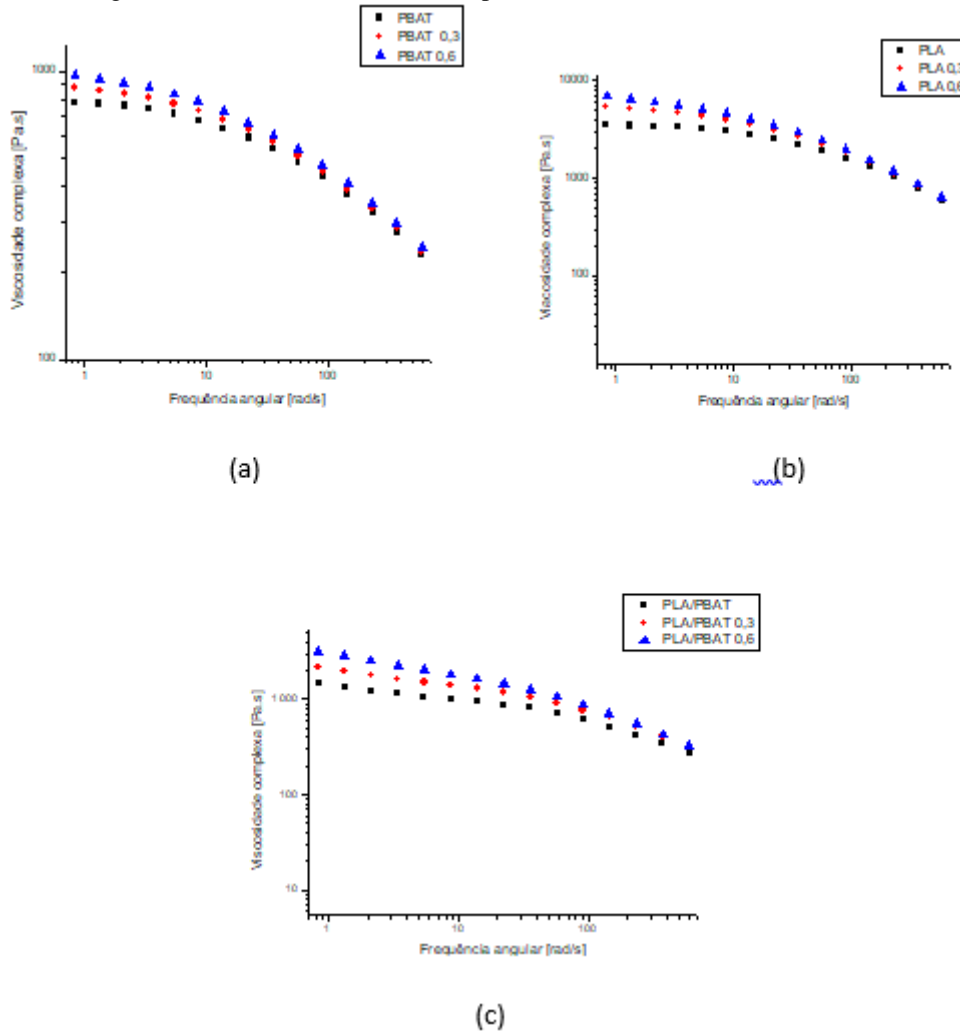
É também observado nos gráficos, que a mistura dos polímeros resulta em um aumento no módulo de armazenamento (G') em baixas frequências para as misturas não compatibilizadas. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura [1,8] em que o comportamento foi atribuído à formação do copolímero PLA-PBAT por meio de uma possível reação de trans esterificação que poderia ocorrer entre PLA e PBAT durante a preparação da mistura no estado fundido.

Figura 1. Curvas de módulo de armazenamento: a) Sem extensor de cadeia. b) Com 0,3% de extensor c) Com 0,6% de extensor



Nos gráficos apresentados abaixo pode ser observado a influência do extensor de cadeia na viscosidade complexa dos polímeros bem como da blenda polimérica. Pode-se observar um comportamento típico de cisalhamento em ambos os polímeros que é a diminuição da viscosidade complexa com a frequência angular [9,10]. A blenda também seguiu essa tendência ao cisalhamento.

Figura 2. Curvas de viscosidade complexa: a) PBAT b) PLA c) PLA/PBAT



A presença do extensor de cadeia a 0,3% e 0,6% aumentou a viscosidade complexa do PLA em 54,65% e 108,12% respectivamente, já no PBAT o aumento chegou a 10,33% e 21,85% respectivamente, confirmando a reação do grupo epóxi do extensor de cadeia com os finais de cadeia dos polímeros o qual promove a ramificação da cadeia aumentando a massa molar. Al-Ittry *et al.* (2014) [1] também obtiveram aumentos de viscosidade complexa com a presença de extensor de cadeia o que indicou que algumas funções do epóxi podem ser consumidas para reagir na interface.

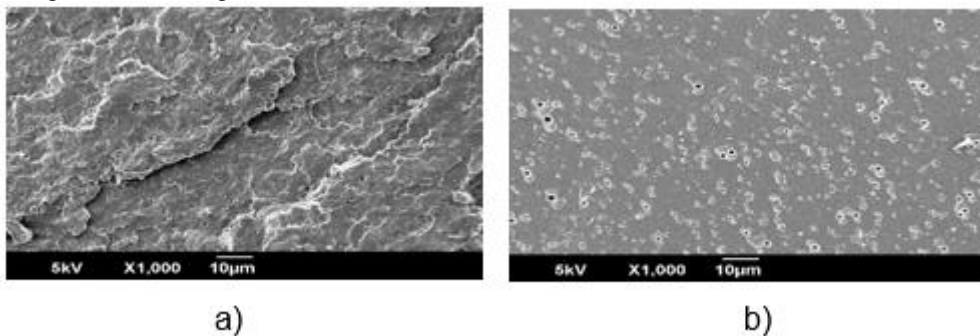
Como observado o extensor de cadeia agiu de forma mais intensa no PLA do que no PBAT o que nos permite concluir que o aumento da massa molar e consequentemente da viscosidade complexa

da blenda se deve principalmente a interação do extensor de cadeia com o PLA, coerente com os resultados encontrados por Zhang *et al.* (2013) [11]. Comparando a blenda com os polímeros puros, observou-se que a mistura dos polímeros também levou a um aumento na viscosidade complexa, comportamento também observado por Al-Itry *et al.* (2012) [8] em que foi mostrado a eficácia do PBAT na melhoria da viscosidade de fusão e elasticidade do PLA.

3.2 MORFOLOGIA

Com a realização da microscopia eletrônica de varredura nas amostras de blendas com e sem extensor de cadeia foi possível realizar uma análise comparativa das morfologias apresentadas em cada sistema. Antes da caracterização foi realizado uma fratura criogênica para delimitar a região de análise da morfologia.

Figura 3. Morfologia das amostras: a) Sem extensor de cadeia b) Com extensor de cadeia

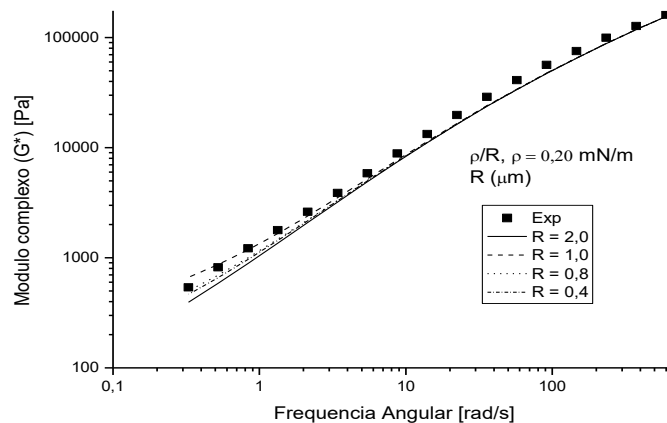


Fica evidente nas imagens apresentadas, a má dispersão da fase dispersa sobre a matriz quando analisado a amostra sem o extensor de cadeia isso confirma a imiscibilidade dos dois polímeros que constituem o sistema. Já na imagem ao lado que traz a morfologia da blenda com a presença do extensor de cadeia pode-se perceber o efeito positivo em relação à miscibilidade resultando em uma boa dispersão do PBAT sobre a matriz PLA. Essas micrografias confirmam a melhoria de adesão devido à formação de ligações entre as funções químicas PLA-PBAT-JC o que resultou nos aumentos de viscosidade e módulo de armazenamento mostrados anteriormente.

3.3 TENSÃO INTERFACIAL

Com o cálculo da tensão teórica foi possível realizar um estudo paramétrico do comportamento reológico da blenda em consonância ao modelo de emulsão de Palierne. No gráfico abaixo estão apresentadas as curvas de módulo complexo dos polímeros puros e da blenda bem como as curvas teóricas variando-se o raio das partículas na relação (p/R) descrita na equação constitutiva, utilizando o valor teórico de tensão como 0,20 m N/m.

Figura 4. Curvas teórica e experimentais do modulo complexo



Pode ser observado através dos resultados obtidos a sensibilidade do modelo em baixas frequências. As curvas convergem numa faixa observável de frequência angular aproximando-se para o resultado experimental de modulo complexo da blenda, caracterizando o modelo de Palierne aplicável nesses sistemas poliméricos e o valor do raio da fase dispersa obtido pelo modelo ficou entre 0,8 e 0,4 micrometros. Trabalhos recentes [11-13] obtiveram resultados semelhantes tanto do ponto de vista da observação experimental do tamanho da fase dispersa quanto da diferença entre valores teóricos (ambos, tensão interfacial e tamanho da fase dispersa) e experimentais.

4 CONCLUSÃO

A análise dos resultados referentes aos experimentos reológicos em regime dinâmico oscilatório permitiu concluir a presença de um ombro de relaxação no módulo de armazenamento de blendas imiscíveis assim como descrito na literatura, característica esta que não se apresenta nos polímeros puros (PLA e PBAT) constituintes da blenda.

Foi possível concluir ainda o comportamento reológico dos polímeros puros e da blenda caracterizados por uma pseudoplasticidade com a redução da viscosidade complexa à medida que a frequência angular vai aumentando. Tanto o módulo de armazenamento quanto a viscosidade complexa corresponderam ao esperado pela literatura com a blenda polimérica apresentando ambas propriedades intermediárias entre os polímeros puros.

O modelo proposto por Palierne se apresentou hábil à descrever o comportamento viscoelástico da blenda sendo possível prever o comportamento reológico do mesmo variando valores correspondentes ao raio das partículas.

REFERÊNCIAS

- [1] Al-Itry , R.; Lamnawar, K. e Maazouz, A. “Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends”. *Rheologica Acta*, 53, p. 501–517, 2014
- [2] Ningjing Wu, Hong Zhang “Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends”. *Materials Letters* (2017).
- [3] Utracki, L.A. "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology". Munich: Hanser, 1990.
- [4] Paul, D.R.; Bucknall, C.B. "Polymer blends: Formulation, Volume 1". Universidade de Michigan: 2000.
- [5] Folkes, M.J.; Hope, P.S. "Polymer Blends and Alloys". Cambridge: 1993.
- [6] Turchet, Renato. *Blendas Ternárias PPO/AES/PS: Estudo da Miscibilidade, Compatibilidade e Estabilidade Fotooxidativa* 2006. 144f. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas. 2006.
- [7] Graebling, D.; Muller, R.; Paliarne, J.F. "Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids". *Macromolecules*, v. 26, n. 2, pp. 320–329, 1993.
- [8] Al-Itry , R.; Lamnawar, K. e Maazouz, A. “Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy”. *Polymer Degradation and Stability* 97, 2012.
- [9] Dinga, Y.; Lu, B.; Wanga, P.; Wanga, G. e Junhui, J. “PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends”. *Polymer Degradation and Stability* 147, 2018.
- [10] Arruda, L. C.; Magaton, M.; Bretas, R. E. S. e Ueki, M. M. “Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends” *Polymer Testing* 43, 2015.
- [11] Zhang, N.; Zeng, C.; Wang, L.; et al. "Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend with Epoxy-Functional Styrene Acrylic Copolymer as Reactive Agent". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 21, pp. 286–292, 2013.
- [12] Nofar , M; Maani , A.; Sojoudi, H.; Heuzey, M. C. e Carreau , P. J. “Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow”. *Journal of Rheology* 59, p. 317-333, 2015
- [13] Bousmina, M. “Effect of interfacial tension on linear viscoelastic behavior of immiscible polymer blends” Springer-Verlag,1999.