

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Jeane Paulino de Araújo

**EFEITO COMBINADO DE COPOLÍMEROS E DA SEQUÊNCIA DE MISTURA NAS
PROPRIEDADES E NA MORFOLOGIA DE BLENDS COM MATRIZ DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO)**

Campina Grande – PB

2019

Jeane Paulino de Araújo

**EFEITO COMBINADO DE COPOLÍMEROS E DA SEQUÊNCIA DE MISTURA NAS
PROPRIEDADES E NA MORFOLOGIA DE BLENDS COM MATRIZ DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Orientador Externo: Dr. Pankaj Agrawal

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

A663e

Araújo, Jeane Paulino de.

Efeito combinado de copolímeros e da sequência de mistura nas propriedades e na morfologia de blendas com matriz de poli(ácido láctico) / Jeane Paulino de Araújo. – Campina Grande, 2019.

102 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Prof. Dr. Pankaj Agrawal".

Referências.

1. Poli(Ácido Láctico). 2. Reatividade. 3. Copolímeros. 4. Sequência de Mistura. 5. Blenda Polimérica. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Agrawal, Pankaj. III. Título.

CDU 678.742.2(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015)
- Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho (2019)

JEANE PAULINO DE ARAÚJO

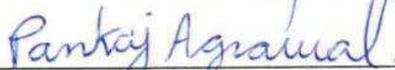
EFEITO COMBINADO DE COPOLÍMEROS E DA SEQUÊNCIA DE MISTURA NAS
PROPRIEDADES E NA MORFOLOGIA DE BLENDS COM MATRIZ DE POLI
(ÁCIDO LÁTICO)

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais.**

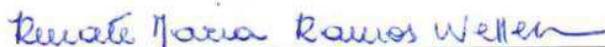
Aprovado em: 08/11/2019



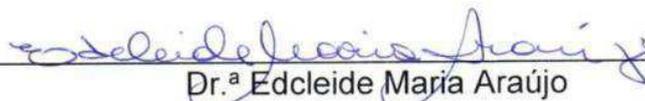
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



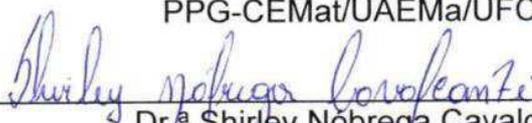
Dr. Pankaj Agrawal
Orientador Externo
PNPD/PPGCEMaT/UFCG



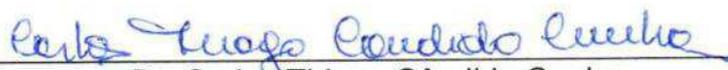
Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Interna
CGEMAT/UFPB



Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Shirley Nóbrega Cavalcanti
Examinadora Externa
Pesquisadora PDJ/CNPQ



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG

Aos meus pais, José e Irene, e aos meus irmãos, que me incentivaram e apoiaram nesta trajetória.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer aqui a pessoas que de alguma forma contribuíram para esta conquista.

A minha família por todo o apoio e compreensão, especialmente a minha mãe Irene.

Aos orientadores, professor Tomás Jeferson Alves de Mélo e Pankaj Agrawal, pela paciência, compreensão, atenção e disponibilidade, sem as quais a realização deste trabalho não seria possível.

Aos colegas de Laboratório de Reologia pelo auxílio recebido.

A todos os professores do PPG-CEMat pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os funcionários e alunos dos laboratórios da UAEMa pela ajuda.

À Crompton (Addivant) pela doação do copolímero PEgAA.

À Arkema pela doação dos copolímeros EMA, EGMA e EMA-GMA

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um biopolímero bastante investigado e promissor, entretanto apresenta limitações, como elevada fragilidade, havendo a necessidade de modificar as suas propriedades. Neste trabalho, através de blendas obtidas em reômetro de torque, foi avaliada a reatividade do copolímero polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) com os copolímeros etileno/acrilato de metila (EMA), etileno/metacrilato de glicidila (EGMA) e etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA), e a reatividade do EGMA e do EMA-GMA com o PLA. As blendas obtidas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente, também foi estudado o efeito dos copolímeros combinados e da sequência de mistura na morfologia e nas propriedades reológicas, mecânicas e termo-mecânicas de blendas ternárias com matriz de PLA. As análises evidenciaram a ocorrência de reações entre PEgAA e EGMA e entre PEgAA e EMA-GMA. Foi observado que o PEgAA é mais reativo com o EGMA do que com o EMA-GMA. A reatividade do PEgAA com o EGMA e do PEgAA com o EMA-GMA aumentou com o aumento da temperatura. A sequência de mistura afetou as propriedades reológicas e a morfologia das blendas PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA. As blendas contendo o copolímero EMA-GMA mostraram maior resistência ao impacto do que as blendas contendo o copolímero EGMA. De modo geral, informações relevantes sobre a reatividade entre copolímeros e sequências de mistura foram obtidas, e podem ser utilizadas para o desenvolvimento de outros sistemas com o PLA ou com outras matrizes poliméricas.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico), Reatividade, Copolímeros, Sequência de mistura, Blenda polimérica.

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA) is a widely investigated and promising biopolymer, however, it has limitations, such as high brittleness, being necessary to modify its properties. In this work, through blends obtained in a torque rheometer, the reactivity of the polyethylene grafted with acrylic acid (PEgAA) copolymer with the ethylene/acrylate methyl (EMA), ethylene/glycidyl methacrylate (EGMA) and ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate (EMA-GMA) copolymers, and the reactivity of EGMA and EMA-GMA with PLA was evaluated. The blends were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Subsequently, the effect of the combined copolymers and the mixing sequence on the morphology, rheological, mechanical, and thermo-mechanical properties of PLA matrix ternary blends was also studied. The analyzes showed the occurrence of reactions between PEGAA and EGMA and between PEGAA and EMA-GMA. PEGAA was found to be more reactive with EGMA than with EMA-GMA. PEGAA reactivity with EGMA and PEGAA reactivity with EMA-GMA increased with increasing temperature. The mixing sequence affected the rheological properties and morphology of the PLA/EGMA/PEgAA and PLA/EMA-GMA/PEgAA blends. Blends containing EMA-GMA copolymer showed higher impact strength than blends containing EGMA copolymer. In general, relevant information on reactivity between copolymers and mixing sequences has been obtained and can be used for the development of other systems with PLA or other polymeric matrices.

Keywords: Poly(lactic acid), Reactivity, Copolymers, Mixing sequence, Polymer blends.

PUBLICAÇÕES

Artigos em periódicos

DE ARAÚJO, J. P.; DE OLIVEIRA, A. D. B.; CAVALCANTI, S. N.; AGRAWAL, P.; DE MÉLO, T. J. A. Combined effect of copolymers and of the mixing sequence on the rheological properties and morphology of poly(lactic acid) matrix blends. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121818, 2019.

ARAÚJO, J. P.; SILVA, R. C.; LIMA, J. C.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. Mechanical and Thermal Behavior of PLA/PEgAA Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 367, n. 1, p. 82-89, 2016.

Artigos em congressos

ARAÚJO, J. P.; CÂMARA, D. S.; FREITAS, D. M. G.; AGRAWAL, P.; DE MÉLO, T. J. A. **Propriedades reológicas, mecânicas e morfologia de blendas PLA/copolímeros**. In: 15° Congresso Brasileiro de Polímeros (15° CBPOL). Bento Gonçalves-RS 2019.

ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. **Estudo da reatividade entre copolímeros por reometria de torque**. In: 4° Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros. Aracaju-SE 2018.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura química do poli(ácido láctico)..... | 22 |
| Figura 2 – Ciclo de vida do PLA..... | 24 |
| Figura 3 – Representação esquemática dos copolímeros. Os dois tipos de unidades repetidas são designados por círculos azuis e vermelhos..... | 26 |
| Figura 4 – Esquema das possíveis reações de grupos epóxi com grupos carboxila ou hidroxila: (a) esterificação, (b) eterificação e (c, d) extensão de cadeia, ramificação ou reticulação..... | 29 |
| Figura 5 – Esquema das três rotas de processamento utilizadas para produção das blendas ternárias. | 49 |
| Figura 6 – Variação do torque em função do tempo para (a) EMA-GMA, EMA, EGMA e PEgAA, e para (b) blendas binárias EMA/PEgAA, EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a 210°C..... | 53 |
| Figura 7 – Esquema das possíveis reações (a) do grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA com grupo carboxila do PEgAA e (b) da hidroxila, produto da reação anterior, com o grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA..... | 54 |
| Figura 8 – Espectro de FTIR dos copolímeros PEgAA, EGMA, EMA-GMA e das blendas para as blendas EGMA/PEgAA (a, c) e EMA-GMA/PEgAA (b, d), na proporção de 1:1 de EGMA ou EMA-GMA e PEgAA..... | 56 |
| Figura 9 – Variação do torque em função do tempo para blendas (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a diferentes temperaturas (de 180 a 240°C)..... | 57 |
| Figura 10 – Variação do torque em função do tempo para blendas (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA com diferentes concentrações em massa de cada copolímero, a 210°C. | 60 |
| Figura 11 – Viscosidade (η) em função da porcentagem de PEgAA para as blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA..... | 61 |
| Figura 12 – Curvas DSC para os copolímeros EGMA, EMA-GMA e PEgAA e para as blendas (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA..... | 62 |
| Figura 13 – Variação do torque em função do tempo para o PLA, EGMA e EMA-GMA puros e para as blendas (a) PLA/EGMA e (b) PLA/EMA-GMA com diferentes concentrações em massa, a 210°C..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 14 – Esquema das possíveis reações do grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA com grupo carboxila ou hidroxila do PLA. | 65 |
| Figura 15 – Espectros de FTIR para o PLA, EGMA e EMA-GMA puros e para as blendas (a) PLA/EGMA e (b) PLA/EMA-GMA com diferentes concentrações em massa, a 210°C, em faixa de absorção do grupo epóxi. | 66 |
| Figura 16 – Espectros de FTIR para o PLA, EGMA e EMA-GMA puros e para as blendas (a) PLA/EGMA e (b) PLA/EMA-GMA com diferentes concentrações em massa, a 210°C, em faixa de absorção de ligações C-O e em faixa de absorção de ligações C=O. | 67 |
| Figura 17 – Variação do torque em função do tempo para: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEgAA; (b) PLA/EGMA, PLA/PEgAA e PLA/EGMA/PEgAA; (c) PLA/EMA-GMA, PLA/PEgAA e PLA/EMA-GMA /PEgAA, a 210°C. | 69 |
| Figura 18 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) de: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEgAA; (b) blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEgAA; e blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEgAA. | 71 |
| Figura 19 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular (ω) de: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEgAA; (b) blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEgAA; e blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEgAA. | 75 |
| Figura 20 – Fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência angular (ω) de: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEgAA; (b) blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEgAA; e blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEgAA. | 76 |
| Figura 21 - Propriedades mecânicas do PLA puro, das blendas PLA/EGMA, PLA/EMA-GMA, PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA: (a, b) módulo elástico, (c, d) resistência à tração e (e, f) resistência ao impacto. | 78 |
| Figura 22 – Módulo de armazenamento (E') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PLA puro, as blendas binárias PLA/EGMA (80/20) e PLA/EMA-GMA (80/20), e as blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) e PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06). | 79 |
| Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV (2000X) da superfície de fratura de: a) PLA/EGMA; b) PLA/EMA-GMA; c) PLA/EGMA/PEgAA E; d) PLA/EMA-GMA/PEgAA E; e) PLA/EGMA/PEgAA M-E; f) PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E; g) PLA/EGMA/PEgAA E-E; h) PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E. | 82 |
| Figura 24 – Esquema da morfologia observada para: a) PLA/EGMA; b) PLA/EMA-GMA; c) PLA/EGMA/PEgAA E; d) PLA/EMA-GMA/PEgAA E; e) PLA/EGMA/PEgAA | |

M-E; f) PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E; g) PLA/EGMA/PEgAA E-E; h) PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E.83

Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV (2000X) da superfície de fratura, após extração de fase, de: a) PLA/EGMA; b) PLA/EMA-GMA; c) PLA/EGMA/PEgAA E; d) PLA/EMA-GMA/PEgAA E; e) PLA/EGMA/PEgAA M-E; f) PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E; g) PLA/EGMA/PEgAA E-E; h) PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E.84

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Estrutura química dos polímeros. | 45 |
| Tabela 2 – Torque e viscosidade para EGMA, EMA-GMA e PEgAA, e para blendas binárias EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, com diferentes frações em massa entre os copolímeros, a 210°C e 10 min de experimento. | 61 |
| Tabela 3 – Temperatura de fusão cristalina (T_m) para os copolímeros EGMA, EMA-GMA e PEgAA e para o PEgAA nas blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA. | 63 |
| Tabela 4 – Tempo de relaxação do PLA puro e do PLA presente nas blendas. | 72 |
| Tabela 5 – Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas. | 77 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABS – Acrilonitrila-butadieno-estireno
- ADR – Oligômero multifuncional com grupo epóxi
- DCP – Peróxido de dicumila
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica
- DRX – Difractometria de raios X
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- EAA – Copolímero etileno ácido acrílico
- EBA-GMA – Terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila
- EBA-MA – Terpolímero etileno/acrilato de butila/anidrido maleico
- EGMA – Copolímero etileno/metacrilato de glicidila
- EMA – Etileno/acrilato de metila
- EMAA-Zn – Ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico
- EMA-GMA – Terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila
- EMA-MA – Terpolímero etileno/acrilato de metila/anidrido maleico
- ENR – Borracha natural epoxidada
- ESA – Copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi
- ESBC – Copolímero estireno butadieno epoxidado
- EVA – Copolímero etileno-co-acetato de vinila
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- GMA-g-POE – Metacrilato de glicidila enxertado com o poli(etileno octeno)
- IF – Índice de fluidez
- LA – Ácido láctico
- MA-SEBS – Anidrido maleico enxertado com poli(estireno-etileno/butileno-estireno)
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MMA-GMA - Metacrilato de metila-metacrilato de glicidila
- MOP - Microscopia óptica de luz polarizada
- NMR – Ressonância magnética nuclear
- OBC – Copolímero em bloco de olefinas
- PBAT – Copolímero poli(butileno adipato-co-tereftalato)
- PBSA – Poli(butilenosuccinato-co-adipato)

PBSGAT – Poli(butilenosuccinato-co-glutarato-co-adipato-co-tereftalato)
PBT – Poli(tereftalato de butileno)
PCL – Policaprolactona
PDLA – Poli(D-ácido lático)
PDLA-PEG-PDLA – Copolímero tribloco poli(D-ácido lático)/polietilenoglicol/poli(D-ácido lático)
PE – Polietileno
PE verde – Polietileno verde
PEG – Poli(etileno glicol)
PEgAA – Polietileno enxertado com ácido acrílico
PEgMA – Copolímero de etileno enxertado com anidrido maleico
PET – Poli(tereftalato de etileno)
PHB – Poli(hidroxibutirato)
PLA – Poli(ácido lático)
PLLA – Poli(L-ácido lático)
POE – Poli(etileno octeno)
PPC – Poli(carbonato de propileno)
PS – Poliestireno
PS-b-PMMA – Copolímero em bloco de poliestireno e poli(metil metacrilato)
SAN – Copolímero estireno acrilonitrila
SBC – Copolímero estireno butadieno
SBS – Borracha de estireno e butadieno
SEBS – Copolímero estireno-etileno/butileno-estireno
SIS – Copolímero estireno-isopreno-estireno
SMA – Copolímero anidrido maleico-estireno
T-GMA – Terpolímero aleatório de etileno, éster acrílico e metacrilato de glicidila
TMDSC – Calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada
TPCE – Copolímero elastômero termoplástico de poliéster

LISTA DE SÍMBOLOS

E – Módulo de Young

E' – Módulo de armazenamento (estado sólido)

G' – Módulo de armazenamento (estado líquido viscoso)

G'' – Módulo de perda (estado líquido viscoso)

$\tan \delta$ – Fator de amortecimento

η^* – Viscosidade complexa

η_0 – Viscosidade a taxa de cisalhamento zero

T_{cc} – Temperatura de cristalização a frio

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 2.1 Biopolímeros e polímeros biodegradáveis | 21 |
| 2.2 Poli(ácido láctico) (PLA) | 22 |
| 2.3 Copolímeros | 25 |
| 2.4 Blendas poliméricas..... | 27 |
| 2.5 Reatividade de grupos funcionais epóxi com grupos carboxila e hidroxila | 27 |
| 2.6 Blendas de poli(ácido láctico) (PLA) com copolímeros | 31 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 44 |
| 3.1 Materiais | 44 |
| 3.2 Reometria de torque | 46 |
| 3.2.1 Reatividade dos copolímeros EMA, EGMA ou EMA-GMA com o PEGAA | 46 |
| 3.2.2 Efeito da temperatura | 46 |
| 3.2.3 Efeito da Concentração | 46 |
| 3.2.4 Avaliação da reatividade dos copolímeros EGMA e EMA-GMA com o PLA | 47 |
| 3.2.5 Avaliação da reatividade entre os copolímeros combinados e a matriz PLA | 47 |
| 3.2.6 FTIR..... | 47 |
| 3.2.7 DSC | 47 |
| 3.2.8 Cálculo da viscosidade..... | 47 |
| 3.3 Preparação das blendas em uma extrusora | 48 |
| 3.3.1 Primeira sequência de mistura (E) | 48 |
| 3.3.2 Segunda sequência de mistura (M-E) | 48 |
| 3.3.3 Terceira sequência de mistura (E-E) | 48 |
| 3.4 Preparação das blendas por moldagem por injeção | 49 |
| 3.5 Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório | 50 |
| 3.6 Propriedades mecânicas | 50 |
| 3.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) | 50 |
| 3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 50 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 52 |
| 4.1 Reometria de torque | 52 |

| | |
|---|----|
| 4.1.1 Avaliação da reatividade entre os copolímeros EMA, EGMA ou EMA-GMA e o copolímero PEgAA | 52 |
| 4.1.2 Efeito da temperatura na reatividade entre os copolímeros PEgAA e EGMA ou EMA-GMA | 56 |
| 4.1.3 Efeito da concentração dos copolímeros na reatividade entre PEgAA e EGMA ou EMA-GMA | 58 |
| 4.1.4 Avaliação da reatividade entre os copolímeros EGMA ou EMA-GMA e o PLA..... | 63 |
| 4.1.5 Avaliação da reatividade entre os copolímeros combinados e a matriz PLA | 68 |
| 4.2 Blendas PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA | 70 |
| 4.2.1 Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório | 70 |
| 4.2.2 Propriedades mecânicas..... | 76 |
| 4.2.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)..... | 78 |
| 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 80 |
| 5 CONCLUSÃO | 85 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 86 |
| REFERÊNCIAS | 87 |
| APÊNDICE | 94 |
| ANEXO | 96 |

1 INTRODUÇÃO

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster termoplástico que tem atraído a atenção da indústria e da academia principalmente por ser biodegradável e de origem renovável (biopolímero) (Rodriguez *et al.*, 2018; Si *et al.*, 2018). O PLA apresenta, em geral, boa processabilidade, transparência, elevada resistência mecânica e rigidez (Deng *et al.*, 2019). Assim, o PLA pode ser conformado por processos convencionais, dando origem a produtos aplicados em diversas áreas, como na biomedicina e em embalagens (Sui *et al.*, 2019). Entretanto, o PLA apresenta algumas características, como a alta fragilidade e a baixa taxa de cristalização, que limitam suas aplicações (Suparanon *et al.*, 2018). No intuito de superar essas limitações, o desenvolvimento de blendas de PLA com outros polímeros têm sido um dos métodos mais empregados, devido a sua eficácia e viabilidade (Rigoussen *et al.*, 2019). Dentre os polímeros utilizados nas blendas com PLA se destacam os copolímeros, especialmente aqueles com grupos funcionais potencialmente reativos com os grupos terminais do PLA.

Nesse contexto, copolímeros com grupo funcional epóxi são bastante utilizados para a modificação das propriedades do PLA. Alguns exemplos destes copolímeros são: copolímero etileno/metacrilato de glicidila (EGMA) (Oyama, 2009), o terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) (Jiang *et al.*, 2013; Zhang, X. *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2019), o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) (Liu *et al.*, 2012) e o copolímero estireno butadieno epoxidado (ESBC) (Wang *et al.*, 2018). Embora as possíveis reações de grupos epóxi com grupos carboxila e hidroxila do PLA sejam reportadas na literatura, há escassez de trabalhos que tratam do uso combinado de copolímeros contendo grupos epóxi com aqueles contendo diferentes grupos funcionais reativos, tal como o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), para modificar as propriedades do PLA.

Em trabalho anterior, foi avaliado o efeito da concentração do PEgAA em propriedades de blendas PLA/PEgAA (Araújo *et al.*, 2016). Neste trabalho a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicou a ocorrência de poliesterificação. As propriedades mecânicas mostraram que a resistência ao impacto das blendas PLA/PEgAA, contendo entre 0 e 20% de PEgAA, aumentou com o aumento da concentração de PEgAA até 15%. A análise

morfológica mostrou um aumento do tamanho dos domínios da fase dispersa PEgAA com o aumento da concentração do PEgAA.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a reatividade do copolímero PEgAA com os copolímeros etileno/acrilato de metila (EMA), EGMA e EMA-GMA, por meio de reometria de torque, e também investigar o efeito sinérgico da combinação do PEgAA com o EGMA ou com o EMA-GMA nas propriedades de blendas ternárias com matriz PLA. Para avaliar o efeito combinado dos copolímeros EGMA e EMA-GMA com o copolímero PEgAA nas propriedades e na morfologia de blendas PLA/copolímeros combinados, três diferentes sequências de mistura foram utilizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biopolímeros e polímeros biodegradáveis

Os biopolímeros são polímeros cuja matéria-prima provém de fontes renováveis, tais como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Estes polímeros podem ser biodegradáveis ou não. A matéria-prima renovável, a biomassa em geral, utilizada na produção destes polímeros, por possuir um ciclo de vida mais curto, torna os biopolímeros potenciais substitutos de polímeros de fontes fósseis, cujo ciclo de vida é muito longo. Outros fatores como a escassez e aumento de preço do petróleo, também estimulam esta substituição. Além disso, tais polímeros apresentam consideráveis benefícios ambientais, como a diminuição de emissões de dióxido de carbono e outros gases. Um exemplo de biopolímero é polietileno verde (PE verde) (Guo *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2016).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação ocorre pela ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas. Essa degradação produz água, dióxido de carbono (degradação aeróbica) e/ou metano (degradação anaeróbica) e uma nova biomassa celular, sendo que o consumo total do polímero pode se dar em semanas ou meses quando em condições adequadas de biodegradação. Estes polímeros podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, e essa capacidade de se degradar em meio biológico possibilita sua aplicação na área biomédica, além de favorecer a compostagem de produtos manufaturados com estes materiais após o descarte. A maioria dos polímeros biodegradáveis são poliésteres, devido à susceptibilidade de quebra de ligação por hidrólise dos grupos éster ao longo das cadeias. Um dos principais representantes dessa categoria é o poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (Imre e Pukánszky, 2013; Rizzarelli e Carroccio, 2014).

É importante salientar que alguns biopolímeros não são biodegradáveis, como o PE verde, e que alguns polímeros biodegradáveis não são biopolímeros, a exemplo do PCL. Contudo, alguns polímeros são biopolímeros e também apresentam uma excelente biodegradabilidade, que é o caso do poli(hidroxibutirato) (PHB) e do poli(ácido láctico) (PLA). Nesse contexto, o PLA se destaca, correspondendo em 2017 a 24% da capacidade global de produção de polímeros biodegradáveis (Haider *et al.*, 2019).

Embora biopolímeros ainda apresentem maior custo e algumas de suas propriedades sejam muitas vezes inferiores aos dos polímeros *commodities* tradicionais, a importância relativa desses na produção de materiais poliméricos tende a aumentar no futuro, com a melhora na tecnologia de produção, utilização de monômeros de menor custo e catalizadores mais abundantes, que propiciam uma boa relação custo-benefício (Schneiderman e Hillmyer, 2017).

2.2 Poli(ácido láctico) (PLA)

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, sintetizado a partir do ácido láctico proveniente de fontes renováveis (Hernández-Alamilla e Valadez-Gonzalez, 2016; Palsikowski *et al.*, 2017). A principal matéria-prima para produção do PLA é o milho, no entanto outras fontes de carboidratos, como cana-de-açúcar, trigo e beterraba, também podem ser utilizadas (Standau *et al.*, 2019). A estrutura química do PLA é apresentada na Figura 1.

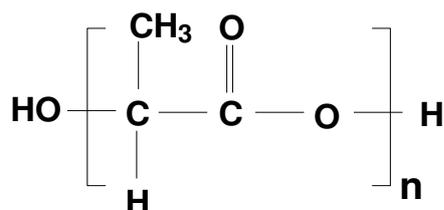


Figura 1 – Estrutura química do poli(ácido láctico).

A obtenção do PLA pode se dá por polimerização por condensação direta do monômero ácido láctico ou por polimerização por abertura de anel. A polimerização por abertura de anel é a mais utilizada comercialmente por produzir PLA de alta massa molar e livre de solventes (Nofar *et al.*, 2018). O ciclo de vida do PLA se inicia pela obtenção da matéria-prima de fonte renovável, fornecedora de carboidrato. Então, há a fermentação de um carboidrato pela ação de micro-organismos, gerando o ácido láctico, uma molécula quiral que existe em duas formas enantioméricas, L- e D- ácido láctico. Em seguida, através da policondensação, obtém-se um oligômero que por depolimerização irá originar um diéster cíclico, o lactato, que, devido aos dois carbonos assimétricos, existe em três diferentes

formas: L-lactato, D-lactato e meso-lactato. Posteriormente, através da polimerização por abertura de anel do lactato, tem-se a formação do poli(ácido láctico). Se o PLA for submetido a condições ideais de biodegradação, após o descarte ele sofrerá hidrólise, reduzindo o tamanho das cadeias, seguido da sua absorção por micro-organismos, que resultará na produção de CO₂ e água, realimentando o ciclo através da fotossíntese (Lasprilla *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017). O ciclo de vida do PLA encontra-se ilustrado de forma simplificada na Figura 2. Este ciclo de vida representa uma redução de 40% na emissão de gases do efeito estufa em comparação com a produção de polímeros derivados do petróleo (Zhu *et al.*, 2016).

O PLA composto quase que exclusivamente por L- ácido láctico, pode ser chamado de L-poliácido láctico - PLLA, enquanto aquele constituído preponderantemente por D-ácido láctico denomina-se D-poliácido láctico – PDLA, já aquele com proporções intermediárias de D e L-ácido láctico é chamado de D,L-poliácido láctico - PDLLA. Cada um desses tipos de PLA possui características distintas, principalmente em relação à cristalinidade, a temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m). Assim, é possível a manipulação das propriedades do PLA obtido por meio do controle das proporções e das sequências de unidades de L- e D- ácido láctico. O PLA comercial é geralmente um copolímero de PLLA e PDLLA, embora o PLLA também seja facilmente encontrado (Lim *et al.*, 2008; Zeng *et al.*, 2015; Standau *et al.*, 2019).

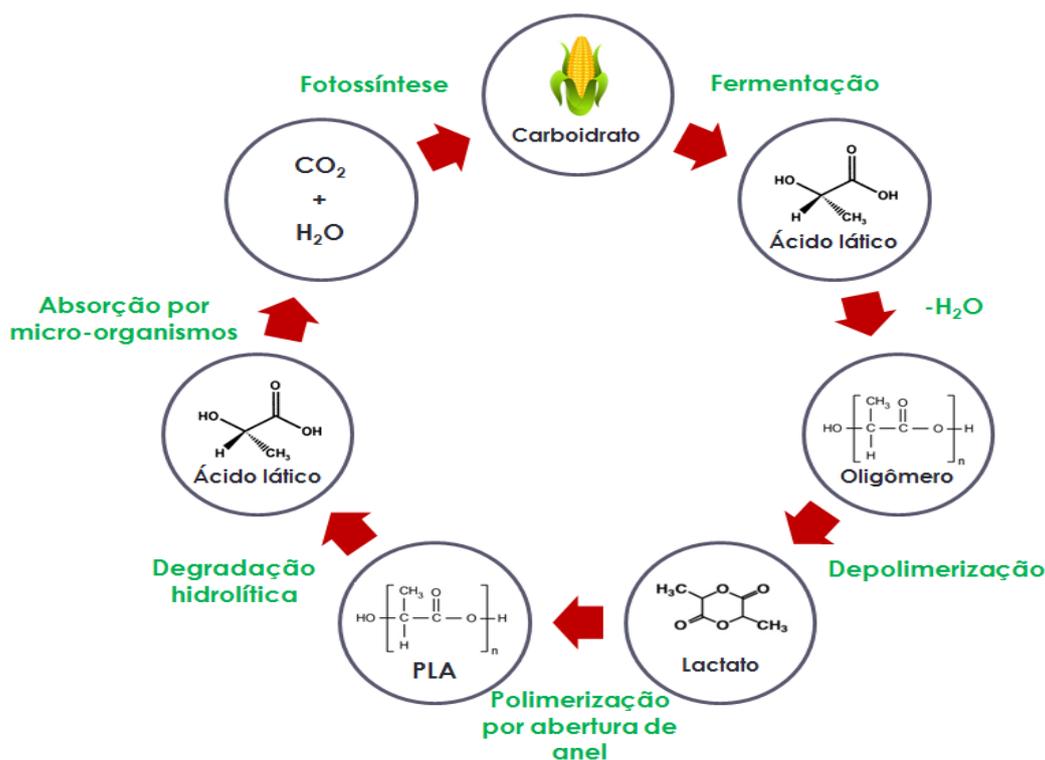


Figura 2 – Ciclo de vida do PLA (Wang *et al.*, 2017).

O PLA é biodegradável, o que minimiza impactos relacionados ao seu descarte, e também é biocompatível e bioabsorvível, o que o torna apto a interagir com sistemas biológicos, a exemplo do corpo humano (Zeng *et al.*, 2015). O PLA apresenta propriedades similares as de polímeros provenientes de fontes fósseis como o poliestireno (PS) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), dentre elas: elevado módulo de elasticidade, elevada rigidez e transparência (Carrasco *et al.*, 2010; Nofar *et al.*, 2019). Em comparação com outros polímeros biodegradáveis, como o PCL e PHB, o PLA apresenta melhor estabilidade térmica e processabilidade, favorecendo sua utilização em processos como moldagem por injeção, extrusão de filmes e termoformagem (Di Lorenzo *et al.*, 2015). O PLA apresenta, portanto, potencial para diversas aplicações como: fabricação de filmes orientados biaxialmente, peças injetadas, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro ou extrusão sopro, fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, descartáveis, filmes para agricultura, na área biomédica em implantes cirúrgicos, sistemas de administração de medicamentos, fios para sutura, entre outras (Auras *et al.*, 2010). Apesar das propriedades do PLA possibilitarem tais aplicações, o seu uso ainda é limitado por algumas características como a baixa resistência ao impacto, a baixa

taxa de cristalização e a sensibilidade a degradação em elevadas temperaturas, sendo necessária sua modificação para que possa atender as necessidades de mercado.

2.3 Copolímeros

Obter novos materiais de modo prático e econômico com melhores propriedades que aquelas apresentadas pelos homopolímeros é o desafio de muitos pesquisadores da área de polímeros. Uma forma de se alcançar tal objetivo é através da copolimerização, que permite a obtenção de um grupo de materiais chamados de copolímeros. Estes são produzidos geralmente a partir de dois ou mais monômeros, cujos meros se distribuem na cadeia em certo arranjo, formando um polímero diferenciado, que pode inclusive combinar as propriedades dos homopolímeros que estes monômeros poderiam originar (Callister Jr e Rethwisch, 2013).

Nos copolímeros, de acordo com o processo de obtenção e das frações relativas das unidades repetidas, diferentes sequências de arranjos das unidades repetidas ao longo das cadeias poliméricas são possíveis. Assim, pode-se ter um copolímero aleatório, se as unidades repetidas estão distribuídas aleatoriamente; um copolímero alternado, se as unidades repetidas alternam posição ao longo da cadeia; um copolímero em bloco, no qual as unidades repetidas idênticas ficam aglomeradas ao longo da cadeia; e um copolímero denominado enxertado, onde ramificações laterais provenientes de um homopolímero são enxertadas na cadeia principal de outro homopolímero (Callister Jr e Rethwisch, 2013). Estes tipos de copolímeros estão ilustrados na Figura 3, onde dois tipos de unidades repetidas são representados por círculos azuis e vermelhos. São exemplos de copolímeros aleatórios o etileno-co-acetato de vinila (EVA), a borracha sintética de estireno butadieno (SBR), o estireno/acrilonitrila (SAN), o etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) e o etileno/metacrilato de glicidila (EGMA). Um raro exemplo de copolímero alternado é o anidrido maleico/estireno (SMA). Em relação aos copolímeros em bloco é possível citar a borracha de estireno e butadieno (SBS), o estireno-isopreno-estireno (SIS) e o estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). Dentre os copolímeros enxertados disponíveis comercialmente tem-se o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), polipropileno enxertado com ácido acrílico (PPgAA), o

polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA) e o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA).

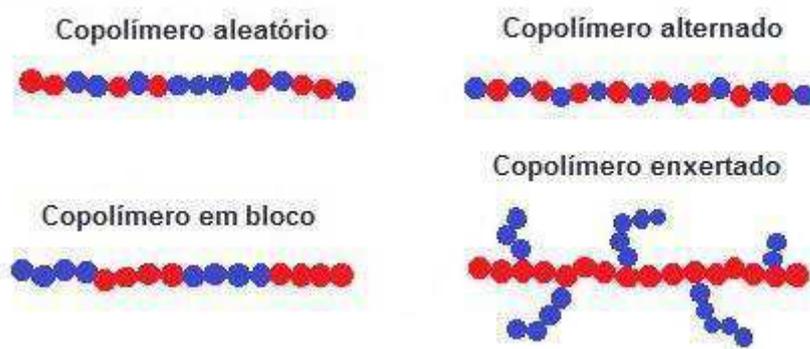


Figura 3 – Representação esquemática dos copolímeros. Os dois tipos de unidades repetidas são designados por círculos azuis e vermelhos (adaptado de Callister Jr e Rethwisch, 2013).

A nomenclatura dos copolímeros envolve a identificação dos monômeros que o constitui e a descrição do seu arranjo. Isto se dá colocando o prefixo “poli”, e em seguida citando o nome dos monômeros envolvidos, colocando entre os nomes de cada par de monômero um conectivo para denotar o tipo de arranjo pelo qual os dois monômeros estão relacionados. Assim, considerando dois monômeros A e B os copolímeros aleatório, alternado, em bloco e enxertado que podem ser produzidos a partir deles podem ser respectivamente denominados: poli(A-ran-B); poli(A-alt-B); poli A-block-poli B ou poli(A-b-B); poli A-graft-poli B ou poli(A-g-B). Têm-se ainda aqueles copolímeros cujo arranjo não é conhecido ou especificado, onde o conectivo utilizado é “co”. Deste modo, no caso dos monômeros exemplificados anteriormente este copolímero poderia ser denominado poli(A-co-B) (Utracki e Wilkie, 2014).

2.4 Blendas poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser definida como a mistura de dois ou mais polímeros, sejam eles homopolímeros e/ou copolímeros, cuja finalidade é obter um material com propriedades superiores aos dos componentes isolados. Pode apresentar fase contínua e fase dispersa, ou co-continuidade de fases, onde a distinção entre fase dispersa e matriz não ocorre (Utracki e Wilkie, 2014).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo em sua maioria imiscíveis devido à baixa entropia de mistura. A imiscibilidade leva a uma instabilidade termodinâmica, mas, por outro lado, é capaz de preservar características individuais de cada componente no mesmo material, o que pode ser comercialmente interessante. Caso a blenda apresente propriedades desejáveis para determinada aplicação, em geral superiores as dos componentes considerados separadamente, elas são ditas compatíveis. Entretanto, se a blenda apresenta propriedades inferiores às desejadas, ela é dita incompatível. Assim, mesmo uma blenda sendo imiscível, ela pode ser compatível, oferecendo as propriedades requeridas para uma dada aplicação. No caso da blenda imiscível e incompatível, ainda é possível modificar a interface do sistema com o uso de compatibilizantes, melhorando a interação entre os componentes, e conseqüentemente as propriedades (Zhang, N. *et al.*, 2013; Utracki e Wilkie, 2014; Wu *et al.*, 2014).

O uso de blendas na modificação de polímeros é realizado a mais de 40 anos. As blendas poliméricas são empregadas com diversas finalidades, como reduzir custos, melhorar a processabilidade e algumas propriedades específicas, tais como resistência a fratura, tenacidade e flamabilidade. Com o advento dos biopolímeros houve uma intensificação dos estudos e um desenvolvimento ainda maior da tecnologia de blendas, visto que várias das limitações dos biopolímeros podem ser superadas através dessas misturas (Imre *et al.*, 2014).

2.5 Reatividade de grupos funcionais epóxi com grupos carboxila e hidroxila

A reatividade entre diferentes grupos químicos funcionais de compostos químicos orgânicos de baixo peso molecular é bastante estudada na química orgânica e estes estudos servem de base para os compostos de alto peso molecular que contêm grupos funcionais na sua estrutura, como os polímeros. Um exemplo é a

reatividade entre grupos epóxi com grupos hidroxila e carboxila em blendas poliméricas, onde a reatividade influencia as propriedades finais de produtos obtidos pela combinação de materiais poliméricos contendo estes grupos funcionais.

Copolímeros com características elásticas e com grupos epóxi em sua estrutura são frequentemente utilizados em blendas, para conferir maior tenacidade ao material e melhorar a adesão na interface com a matriz polimérica. Polímeros ou oligômeros, contendo estes grupos também são muito empregados para compatibilização de blendas (Canto *et al.*, 2007; Abt *et al.*, 2012; Ojijo e Ray, 2015; Wang *et al.*, 2016).

Podem ser consideradas basicamente três reações dos grupos epóxi com os grupos carboxila ou hidroxila e estas estão ilustradas na Figura 4. Na Figura 4a tem-se a reação do grupo epóxi com o grupo carboxila, obtendo-se um grupo éster, sendo esta reação denominada de esterificação. Na Figura 4b observa-se a reação do grupo epóxi com uma hidroxila, originando um grupo éter, denominada de eterificação. As reações referidas anteriormente, além de produzir um grupo éster ou éter, produzem uma hidroxila, que poderá participar de uma nova reação. Nas Figuras 4c e d é possível observar reações de hidroxila formada pela esterificação ou pela eterificação com grupos epóxi. Esta reação pode promover extensão de cadeia, ramificações ou reticulações no material, além de originar um grupo éter e uma nova hidroxila (Matějka *et al.*, 1982; Bikiaris e Karayannidis, 1995; Xanthos *et al.*, 2001; Canto *et al.*, 2007; Abt *et al.*, 2012).

que reações de esterificação predominem, gerando cada vez mais hidroxilas não associadas a grupos ácidos, e com o passar do tempo estas hidroxilas podem reagir com grupos epóxi, promovendo efeitos como a reticulação do material.

Verifica-se na literatura, por meio de ensaios realizados sob fusão em um misturador interno, que a taxa de reação de grupos epóxi com grupos carboxila ou hidroxila tende a aumentar com o aumento da temperatura e da taxa de cisalhamento (Guo e Chan, 1999). Além disso, Madec e Maréchal (1985) relataram que as reações entre grupos epóxi e grupos carboxila ou hidroxila, sem o uso de catalizadores, ocorrem de forma significativa em temperaturas acima de 200°C. Bikiaris e Karayannidis (1995), em misturas preparadas por solução e com uso de elevadas temperaturas, de poli(tereftalato de butileno) (PBT) ou poli(etileno tereftalato) (PET) com três extensores de cadeia di-epoxídicos, observaram que o tempo de reação tem grande efeito sobre o conteúdo dos grupos carboxila e hidroxila. Neste caso, para misturas preparadas com dois dos extensores de cadeia, observou-se que o aumento do tempo de reação promoveu a redução progressiva de grupos carboxila do PET e do PBT, até 30 minutos de reação.

2.6 Blendas de poli(ácido lático) (PLA) com copolímeros

A mistura do poli(ácido lático) (PLA) com outros polímeros é uma maneira eficaz e conveniente para a modificação das propriedades deste biopolímero. Diversos polímeros têm sido empregados, dentre os quais é possível destacar os copolímeros, cujos grupos funcionais podem interagir com os grupos funcionais terminais do PLA, permitindo a obtenção de blendas com propriedades superiores as do PLA puro. A seguir serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram utilizados copolímeros para modificação das propriedades do PLA.

Oyama (2009) estudou blendas de PLA com o copolímero aleatório etileno/metacrilato de glicidila (EGMA). Foram utilizados dois tipos de PLA, um com alta e outro com baixa massa molar. As blendas, contendo 95 ou 80% de PLA, foram preparadas por extrusão, a 30 ou 200 rpm, e moldadas por injeção. Parte das amostras foi submetida a um tratamento térmico de recozimento a 90°C por 2,5 horas antes de serem submetidas à caracterização. As amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de transmissão (MET), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e difração de raios X (DRX). Quando a velocidade de rotação passou de 30 para 200 rpm as blendas mostraram uma grande redução no tamanho dos domínios da fase dispersa EGMA, e também aumento do grau de cristalinidade para as blendas processadas com 80% de PLA. Para as blendas não submetidas ao recozimento a adição do EGMA provocou um aumento de 2 a 3 vezes da resistência ao impacto, enquanto que as blendas submetidas a este tratamento térmico apresentaram elevado aumento da resistência ao impacto, chegando a até 50 vezes o valor atribuído ao PLA puro.

Su *et al.* (2009) estudaram a compatibilidade, a estrutura e a interação das fases de blendas de PLA com o copolímero metacrilato de glicidila enxertado com o poli(etileno octeno) (GMA-g-POE) e compararam com blendas do PLA com o poli(etileno octeno) (POE). As blendas foram preparadas em um misturador interno, e moldadas por compressão. Diferentes teores de GMA-g-POE e POE foram utilizados para modificar o PLA. As blendas foram caracterizadas, dentre outros, por ensaios mecânicos e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto das blendas com o uso do GMA-g-POE foram bem superiores

às apresentadas pelas blendas com POE, o que foi atribuído à reação do grupo epóxi do copolímero com o grupo terminal carboxílico do PLA, evidenciada por FTIR, que promoveu uma compatibilização entre o PLA e o GMA-g-POE.

Zhang *et al.* (2009) estudaram blendas ternárias de PLA com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e o terpolímero aleatório de etileno, éster acrílico e metacrilato de glicidila (T-GMA). Foram utilizadas diferentes frações em massa de PLA e PBAT, e em relação à somatória do conteúdo destes dois polímeros foi acrescido de 1 a 10% de T-GMA. As blendas foram caracterizadas, dentre outras análises, por ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e DSC. Verificou-se que para teores de T-GMA de até 5% houve aumento do alongamento até a ruptura, e, ao contrário do esperado, a resistência à tração das blendas não diminuiu progressivamente com o aumento do teor de T-GMA. Em relação à resistência ao impacto foi observado que, na ausência do T-GMA esta tende a aumentar com o aumento do teor de PBAT nas blendas, enquanto que nas blendas em que o T-GMA foi incorporado há aumento da resistência ao impacto até certo teor deste terpolímero, a partir do qual esta resistência passa a diminuir progressivamente. Esse aumento foi atribuído às reações entre os grupos epóxi do T-GMA e os grupos terminais carboxila e hidroxila do PLA e do PBAT. Já a redução da resistência ao impacto seria o resultado do excesso de grupos epóxi que propiciaram a reticulação. Observou-se que a incorporação do T-GMA melhorou a miscibilidade entre o PLA e o PBAT, tornou predominante o escoamento por cisalhamento, e também promoveu o aumento da temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e da temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA.

Liu *et al.* (2010) estudaram blendas de PLA com o terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) e o ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn). As blendas foram preparadas por extrusão em duas temperaturas distintas, 185 e 240°C, sendo em seguida moldadas por injeção. O teor de PLA foi fixado em 80% e os outros 20% corresponderam ao EBA-GMA mais o EMAA-Zn, sendo variado os teores deste último de 0% até 20% nas blendas. As propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos, DSC, microscopia óptica de luz polarizada (MOP), MEV, MET, reometria de torque e FTIR. Os melhores resultados de resistência ao impacto foram obtidos para as blendas processadas a 240°C. Verificou-se que o aumento da temperatura pouco influenciou na cristalinidade das blendas. A análise morfológica evidenciou que as blendas

apresentaram separação de fases, tendo o PLA como matriz e uma subestrutura tipo 'salame' onde domínios de EMAA-Zn encontram-se dentro dos domínios da fase dispersa EBA-GMA. A reatividade entre os grupos funcionais dos polímeros foi evidenciada pela reometria de torque e por FTIR. O desempenho mecânico foi atribuído ao aumento da reatividade entre os grupos epóxi com os grupos carboxila e hidroxila, baseado principalmente na vulcanização dinâmica entre o grupo epóxi do EBA-GMA e o EMAA-Zn, onde o íon de zinco foi responsável por catalisar a reação em elevadas temperaturas.

Rathi *et al.* (2011) produziram blendas de PLLA com o copolímero tribloco poli(D-ácido láctico)/polietilenoglicol/poli(D-ácido láctico) (PDLA-PEG-PDLA), por extrusão, em uma mini extrusora dupla rosca, utilizando duas frações do copolímero (5,7 e 15%), onde as amostras foram moldadas em seguida por injeção. Foi realizada a caracterização por meio principalmente de ensaio mecânico de tração, DSC e MOP. Constatou-se, através do ensaio de resistência à tração, que a blenda com maior teor do copolímero apresentou um significativo aumento nas propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e tenacidade, em comparação com o PLA puro. Por DSC verificou-se também para as blendas a coexistência de duas fases cristalinas e ao mesmo tempo a ausência da temperatura de fusão cristalina (T_m) do poli(etileno glicol) (PEG), que é 50°C. Este resultado seria um indício de que o PEG se encontra no estado amorfo na blenda e que a segunda T_m está relacionada à fração de PDLA no copolímero. Além disso, através da microscopia óptica observou-se redução significativa de tamanho dos esferulitos para a blenda com 15% do copolímero em relação ao PLA puro.

Liu *et al.* (2012) estudaram blendas reativas de PLA com EBA-GMA e o EMAA-Zn, com conteúdo fixo de PLA de 80% e três razões em massa de EBA-GMA e EMAA-Zn (3:1, 1:1, 1:3). As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional, em várias temperaturas (170, 185, 195, 210, 225, 240 e 255°C), sendo as blendas posteriormente moldadas por injeção. Foram avaliadas principalmente as propriedades mecânicas e a morfologia das blendas obtidas. Constatou-se que a tenacidade das blendas foi fortemente afetada pela temperatura de extrusão, bem como pela razão entre os teores de EBA-GMA e EMAA-Zn. Verificou-se uma acentuada transição dúctil-frágil numa faixa entre 195 e 210°C quando esta razão foi maior ou igual a 1. Uma estrutura tipo 'salame' foi formada independentemente da temperatura de mistura. O aumento da temperatura de

mistura tanto favoreceu a compatibilização das blendas como a reticulação da fase EBA-GMA, o que pode aumentar sua resistência à cavitação.

Ma *et al.* (2012) estudaram blendas de PLA com o copolímero etilelo-coacetato de vinila (EVA), variando as quantidades de EVA e também o teor de acetato de vinila (VA) neste. As blendas foram preparadas em um misturador interno e, em seguida, moldadas por compressão. Foram realizados ensaios mecânicos, MEV e MET. Por MEV se observou que com o aumento no teor de VA presente no EVA houve redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa EVA nas blendas, e pelo ensaio de resistência ao impacto se verificou um melhor efeito de tenacificação para frações entre 50 e 60% em massa de VA no EVA. Observou-se também que a resistência ao impacto em relação ao PLA puro chegou a ser multiplicada por um fator superior a 27 após a adição de 30% de EVA com teor de 50% de VA. Por outro lado, o tamanho médio das partículas da fase dispersa de EVA passou de 0,2 para 0,6 μm quando o teor de EVA com 50% de VA nas blendas passou de 5 para 30%, o que foi atribuído ao efeito da coalescência entre as partículas do copolímero.

Brito *et al.* (2012) investigaram a influência do terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) no processamento e nas propriedades mecânicas e morfológicas do PLA, utilizando três concentrações do terpolímero (10, 20 e 30%). As blendas foram produzidas em uma extrusora dupla rosca contrarrotacional, sendo em seguida moldadas por injeção. Dentre as técnicas de caracterização empregadas podem-se destacar os ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, reometria de torque e FTIR. As blendas apresentaram uma maior estabilidade durante o processamento em relação ao PLA puro. Foi evidenciado por FTIR que o anel epóxi do EMA-GMA e os grupos terminais carboxila e/ou hidroxila do PLA reagiram. Além disso, com o aumento da concentração do terpolímero houve uma redução no módulo de elasticidade e um aumento da resistência ao impacto até três vezes em relação ao PLA puro.

Zhang, X. *et al.* (2013) estudaram a influência do EMA-GMA na tenacidade e na cristalização do PLA a partir da produção de blendas de PLA com diferentes teores do terpolímero (10, 20 e 30% em massa). As blendas foram produzidas em um misturador interno e, em seguida, as amostras foram moldadas por compressão. Foram analisadas principalmente as propriedades mecânicas e térmicas das blendas por meio dos ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto e DSC.

Os resultados indicaram um aumento nas propriedades mecânicas de alongamento até a ruptura e resistência ao impacto, além do aumento da taxa de cristalização, com a incorporação do EMA-GMA, especialmente para o teor de 20% em massa do terpolímero.

Zhang, N. *et al.* (2013) utilizaram um copolímero de estireno acrílico com grupo funcional epóxi (ESA) para compatibilizar blendas de PLA com outro copolímero, o PBAT. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional e moldadas por injeção. Estas blendas foram caracterizadas por ensaios mecânicos de resistência ao impacto e à tração, MEV, DSC, ensaios reológicos e índice de fluidez (IF). Os resultados mostraram que a resistência ao impacto, a resistência à tração e o alongamento apresentaram comportamento semelhante com a adição do ESA, onde os valores das propriedades aumentaram até certas concentrações e começaram a diminuir para maiores concentrações de ESA. Observou-se por MEV que com a adição do ESA o mecanismo de tenacificação predominante passou a ser o escoamento por cisalhamento. A incorporação do ESA também aumentou a T_{cc} , a entalpia de cristalização e a entalpia de fusão, indicando redução da regularidade e baixa mobilidade das cadeias. Além disso, a adição do ESA foi capaz de aumentar o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') também em altas frequências, e reduzir o índice de fluidez, o que foi atribuído a maior densidade de emaranhados devido a uma provável reação entre o ESA e o PLA.

Jiang *et al.* (2013) estudaram blendas de PLA com três copolímeros distintos, EMA-GMA, anidrido maleico enxertado com poli(estireno-etileno/butileno-estireno) (MA-SEBS) e POE. As blendas, contendo diferentes frações dos copolímeros (10, 20, 30 e 40% em massa), foram preparadas em uma extrusora dupla rosca e, em seguida, moldadas por injeção. A caracterização foi realizada por meio, principalmente, de ensaio reológico, FTIR, MEV, MET e ensaio mecânico de resistência ao impacto. Por MEV, observou-se que a blenda PLA/POE (60/40) mostra separação de fases, com superfície da interface lisa, onde a fase dispersa é o PLA, enquanto a blenda PLA/MA-SEBS (60/40) apresentou co-continuidade de fases. Para a blenda PLA/EMA-GMA (60/40) verificou-se por MEV uma separação de fases onde a fase dispersa é o PLA, e por MET observou-se pequenas esferas de EMA-GMA em meio aos domínios de PLA, o que se atribui a formação de copolímero EMA-GMA-b-PLA na interface do sistema. Por FTIR, evidenciou-se a

ocorrência de reação química entre grupos carboxila do PLA e grupos epóxi do EMA-GMA. A incorporação dos copolímeros promoveu aumento da resistência ao impacto, onde os melhores resultados foram obtidos com o EMA-GMA, aumentando-se em até vinte vezes a resistência ao impacto em relação ao PLA puro.

Zhao *et al.* (2014) empregaram o copolímero etileno ácido acrílico (EAA) para tenacificação do PLA, nas proporções de 10, 20 e 30% do copolímero, em blendas obtidas por extrusão. As blendas foram moldadas por compressão e suas propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto, ensaios reológicos em regime viscoelástico linear e MEV. Através dos ensaios de resistência a tração e ao impacto, verificou-se que o maior alongamento até a ruptura e a maior resistência ao impacto foi apresentada pela blenda contendo 20% do EAA. Os ensaios reológicos mostraram que a viscosidade complexa diminuiu gradualmente com o aumento no teor de EAA e em baixas frequências a viscosidade complexa para todas as blendas foi ligeiramente superior a do PLA puro. Além disso, por MEV, observou-se que as blendas contendo 10 e 20% do copolímero EAA apresentaram uma morfologia com separação de fases, com partículas de EAA dispersas em uma matriz de PLA, enquanto a blenda com 30% de EAA apresentou uma estrutura co-contínua alongada.

Ma *et al.* (2014) compatibilizaram blendas de PLA e PBAT com peróxido de dicumila (DCP). As blendas foram preparadas em um misturador e moldadas por compressão. Foi utilizada uma fração fixa de PLA e PBAT, 80 e 20% respectivamente, e diferentes teores de DCP, 0,1, 0,2, 0,5 e 1%. As amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos de tração e impacto, ensaio reológico em regime viscoelástico linear, MEV e análise dinâmico-mecânica (DMA). A partir dos resultados de DMA e MEV, observou-se a imiscibilidade das blendas, além da redução do tamanho dos domínios de PBAT com a adição do DCP. Com o aumento no teor de DCP verificou-se o aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade complexa, bem como um comportamento não Newtoniano cada vez mais pronunciado. O alongamento até a fratura e a resistência ao impacto aumentaram com a adição do DCP. Nas blendas compatibilizadas verificou-se também a modificação do mecanismo de tenacificação, onde passou a predominar o escoamento por cisalhamento em vez da cavitação e do descolamento interfacial (má adesão entre as fases) predominante nas blendas PLA/PBAT sem DCP.

Wu *et al.* (2014) estudaram blendas de PLA com o copolímero em bloco de olefinas (OBC), e investigaram a influência da adição de outro copolímero, EMA-GMA, e de um tratamento térmico de recozimento no comportamento das blendas. A mistura foi realizada em um misturador interno, com posterior moldagem por injeção. As blendas PLA/OBC foram preparadas com duas concentrações de OBC, 10 e 30% em massa, enquanto para as blendas PLA/OBC/EMA-GMA foi utilizada uma concentração fixa de PLA de 90% e diferentes concentrações de EMA-GMA, 1, 2, 3 e 5%. O recozimento foi realizado por período de tempo que variou de 0,25 a 24 h. As amostras foram caracterizadas principalmente por ensaios mecânicos, DSC, MEV e MET. As blendas PLA/OBC/EMA-GMA, em comparação com as blendas PLA/OBC, apresentaram menor resistência ao impacto e também menor tamanho e a distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa. Entretanto, as blendas ternárias PLA/OBC/EMA-GMA após serem submetidas ao recozimento tiveram aumento da sua resistência ao impacto, apresentando uma acentuada transição frágil-dúctil quando o tempo de exposição passou de 0,25 para 0,5 h. Além disso, com o aumento do tempo de recozimento estas blendas também apresentaram aumento da cristalinidade do PLA e do tamanho dos domínios da fase dispersa.

Kowalczyk *et al.* (2014) modificaram o PLA através de blendas com o copolímero aleatório poli(butilenosuccinato-co-glutarato-co-adipato-co-tereftalato) (PBSGAT) utilizando concentrações de 5, 15, 25 e 35% em massa deste copolímero. As blendas foram preparadas em um misturador interno e moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas por MEV, MET, análise termogravimétrica (TG), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), ensaios mecânicos e DRX. Por MEV observou-se aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa PBSGAT com o aumento da concentração deste copolímero. A DMTA evidenciou a separação de fases e mostra o deslocamento do pico relacionado com a T_g do PLA, que é atribuído a uma parcial miscibilidade do PLA com o PBSGAT. Por DRX constatou-se que o PLA utilizado tratava-se de um polímero predominantemente amorfo. Com o aumento da concentração do PBSGAT nas blendas observou-se a redução da tensão de escoamento e da tensão de ruptura, além do aumento do alongamento até a ruptura e da resistência ao impacto. A partir das micrografias foi possível observar nas blendas a formação de vazios (cavitação) dentro das partículas de PBSGAT quando as amostras foram deformadas, e que a incorporação do copolímero fez prevalecer o escoamento por cisalhamento.

Nofar *et al.* (2015) estudaram blendas de PLA com o PBAT e de PLA com o poli(butilenosuccinato-co-adipato) (PBSA). As blendas PLA/PBAT e PLA/PBSA foram preparadas em um misturador interno e, posteriormente, moldadas por compressão. A caracterização das amostras foi realizada principalmente por ensaios reológicos em reômetro oscilatório e por MEV, sendo avaliada inclusive a influência de duas taxas de cisalhamento ($0,20$ e $0,05 \text{ s}^{-1}$) no comportamento das blendas. Em baixas frequências as duas blendas, em relação ao PLA puro, apresentaram maior viscosidade complexa (η^*), devido à relaxação das partículas da fase dispersa, e maior G' , devido ao efeito interfacial de possíveis interações. Verificou-se por MEV que a blenda PLA/PBAT apresentou menor tamanho dos domínios da fase dispersa. No regime transiente, observaram-se indícios de coalescência, especialmente para a blenda PLA/PBSA, devido provavelmente à larga diferença de viscosidade entre esses dois polímeros. Além disso, se verificou por MEV o aumento do tamanho dos domínios da fase dispersa das blendas depois de submetidas ao cisalhamento. Este aumento foi maior quando utilizada a menor taxa de cisalhamento ($0,05 \text{ s}^{-1}$), e a blenda PLA/PBSA foi a que apresentou maior tamanho dos domínios da fase dispersa em cada taxa de cisalhamento.

Di Lorenzo *et al.* (2015) estudaram blendas de PLA com o copolímero poli(carbonato de propileno) (PPC). As blendas, contendo 10, 20 e 40% em massa de PPC, foram preparadas em um misturador interno e posteriormente moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas inclusive por DSC, calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (TMDSC), análise termogravimétrica (TG), MEV, DMA e ensaio mecânico de resistência à tração. Por TG verificou-se a ocorrência de uma única etapa de degradação para as blendas, entretanto o aumento da concentração de PPC nas blendas provocou a antecipação do início desta degradação. Por MEV, observou-se que as partículas da fase dispersa PPC exibiram tamanho uniforme e homogênea distribuição na matriz PLA, mesmo para a blenda com maior concentração (40%) de PPC. Por DMA, observou-se que com a redução do teor do PLA nas blendas, e conseqüente aumento do teor de PPC, a intensidade do pico relacionado à transição vítrea (T_g) diminuiu e foi movido para temperaturas menores, sendo este deslocamento atribuído a possíveis interações entre os grupos funcionais dos dois polímeros. O aumento da concentração do PPC também reduziu o módulo elástico e aumentou o alongamento

até a ruptura das blendas. Além disso, a adição do PPC aumentou a taxa de cristalização do PLA.

Wu *et al.* (2015) investigaram a influência do copolímero em bloco de poliestireno e poli(metil metacrilato) (PS-*b*-PMMA), com diferentes proporções de massa molar entre os blocos, na cristalização do PLA. Foram utilizados dois tipos de poliestireno (PS), com diferentes massas molares, e três tipos PS-*b*-PMMA, com proporções de massa molar entre PS e PMMA de 1:2, 1:4 e 1:6. As blendas PLA/PS e PLA/PS-*b*-PMMA, apresentando teor fixo de 99,5% (em massa) do PLA, foram preparadas em um misturador interno e moldadas por compressão. As amostras foram caracterizadas principalmente por DSC e MOP. Por DSC verificou-se que tanto o PS como o PS-*b*-PMMA não afetaram significativamente a T_g do PLA nas blendas, mas a adição destes dois polímeros foi capaz de reduzir a T_{cc} do PLA na maioria das blendas. A blenda com PS-*b*-PMMA com proporção de massa molar de 1:6 apresentou menor taxa de cristalização em relação às demais blendas e aumento da T_{cc} em relação ao PLA, o que foi atribuído às longas cadeias dos blocos de PMMA que em maior quantidade passaram a dificultar a mobilidade de segmentos de cadeia do PLA. Através da MOP, observou-se que as blendas PLA/PS-*b*-PMMA apresentaram uma estrutura homogênea e com uma única fase quando utilizado copolímero com as maiores frações molares de PMMA (1:4 e 1:6).

Wang *et al.* (2016) compatibilizaram blendas de PLA com um copolímero elastômero termoplástico de poliéster (TPCE) utilizando um oligômero multifuncional com grupo epóxi (ADR). As blendas foram preparadas com uma quantidade fixa de PLA e de TPCE, 80 e 20% em massa respectivamente, e diferentes quantidades de ADR (0,3, 0,6, 0,9 e 1,2 pcr). Foram produzidas amostras das blendas a partir da mistura em um misturador interno, seguida da moldagem por compressão. Um estudo da reatividade foi feito por reometria de torque e técnicas de caracterização como MEV e ensaio de resistência à tração foram empregadas no estudo do comportamento das blendas. Por reometria de torque, observou-se que quando incorporado o ADR nas blendas PLA/TPCE, dando origem ao sistema PLA/TPCE/ADR, houve um aumento contínuo do torque entre 4,5 e 15 min. Além disso, com o aumento do teor de ADR houve aumento do torque em cada tempo após 4,5 min. A adição do ADR nas blendas PLA/TPCE promoveu a redução do tamanho dos domínios de TPCE, e um considerável aumento do alongamento na ruptura. Esses e outros resultados, em conjunto, evidenciam que o ADR

proporcionou reação de extensão de cadeia em blendas PLA/TPCE, envolvendo grupos epóxi do ADR e grupos terminais carboxila do PLA e do TPCE, conduzindo à formação de copolímeros PLA-ADR-TPCE na interface.

Hernández-Alamilla e Valadez-Gonzalez (2016) estudaram o efeito da incorporação de dois extensores de cadeia comerciais, os copolímeros acrílicos Paraloid BPMS-250 (BPMS) e Biostrength 700 (BIOS), nas propriedades térmicas e reológicas e na morfologia do PLA. As blendas PLA/BPMS e PLA/BIOS foram preparadas por extrusão com três diferentes concentrações dos copolímeros (2, 5 e 10% em massa). Por DSC, observou-se a ocorrência de uma única T_g para as blendas, indicando miscibilidade entre os modificadores (BPMS ou BIOS) e o PLA. Com o aumento da concentração de BPMS ou BIOS nas blendas o início da T_{cc} foi deslocado para temperaturas maiores e houve redução do grau de cristalinidade. Este resultado foi atribuído a um maior grau de emaranhamento promovido pelos copolímeros nas blendas, o que reduziu o movimento de segmentos de cadeia do PLA e conseqüentemente a habilidade do mesmo cristalizar. No ensaio reológico a baixas frequências, com o aumento da concentração do copolímero o valor da viscosidade a taxa de cisalhamento zero (η_0) e o G' aumentaram. Por MEV, observou-se que apenas as blendas com os maiores teores (5 e 10%) dos copolímeros (BPMS ou BIOS) mostraram uma fratura com característica dúctil.

Zhang *et al.* (2016) estudaram a influência da concentração de PLA, da incorporação de DCP e do tratamento térmico de recozimento no comportamento de blendas de PLA com EVA. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca, sendo em seguida moldadas por compressão. O teor de PLA nas blendas PLA/EVA variou de 30% a 80%, enquanto o percentual de DCP em relação à blenda se manteve fixo em 0,2%. As blendas foram caracterizadas por técnicas como MEV, DMA, DSC, DRX e ensaios reológicos. Verificou-se na análise morfológica que com a incorporação do DCP houve um aumento do tamanho das partículas da fase dispersa. Por DMA, observaram-se indícios de que a adição do DCP restringiu a mobilidade de segmentos de cadeia do EVA nas blendas. Os ensaios reológicos evidenciaram que a adição do DCP reduziu o fluxo viscoso das blendas PLA/EVA, o que foi atribuído à estrutura reticulada formada pela vulcanização dinâmica, induzida pelo DCP, que reduziu a mobilidade molecular e conseqüentemente a deformação. Com o aumento da concentração de EVA nas blendas a η^* em baixas frequências aumentou. Observou-se que a T_g e a T_m foram pouco afetadas com a variação do

teor de EVA e, por outro lado, o grau de cristalinidade da fração de EVA nas blendas foi reduzido com o aumento do teor de PLA. Nas amostras submetidas ao recozimento apenas a cristalinidade da fração de PLA é afetada, aumentando com o tempo de recozimento.

Nagarajan *et al.* (2017) estudaram blendas binárias de PLA com um TPCE, e blendas ternárias com a adição de um terpolímero: EMA-GMA, EBA-GMA, etileno/acrilato de metila/anidrido maleico (EMA-MA) ou etileno/acrilato de butila/anidrido maleico (EBA-MA). As blendas foram preparadas por extrusão e, em seguida, moldadas por injeção. Para as blendas PLA/TPCE foram utilizadas diferentes concentrações de TPCE (10, 20, 30, 40 e 50% em massa), enquanto para as blendas ternárias (PLA/TPCE/terpolímero) foi utilizada concentração fixa dos componentes. A caracterização foi realizada por ensaios mecânicos e técnicas como MEV e FTIR. Os resultados mostraram que para as blendas binárias o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto aumentaram com o aumento da concentração de TPCE. Dentre as blendas ternárias, apenas a blenda PLA/TPCE/EMA-GMA apresentou um efeito de super-tenacificação, sem ruptura, no ensaio de resistência o impacto. Por MEV, observou-se que a cavitação teve um importante papel no mecanismo de deformação das blendas ternárias, favorecendo o escoamento por cisalhamento. Por FTIR, verificaram-se indícios da possível reatividade entre os grupos funcionais do PLA e grupos funcionais dos terpolímeros.

Wang *et al.* (2018) estudaram blendas de PLA com o copolímero estireno butadieno (SBC), com diferentes concentrações deste (10-50%), e, também, com SBC epoxidado (ESBC), com diferentes graus de epoxidação (7-28,8%). As blendas foram preparadas em misturador interno e posteriormente moldadas por injeção. A caracterização foi realizada por ensaios mecânicos e reológicos, e por MEV. Para as blendas PLA/SBC o aumento da concentração de SBC propiciou redução progressiva da resistência à tração e do módulo de elasticidade, enquanto o alongamento na ruptura aumentou ligeiramente em comparação ao PLA puro. Por outro lado, para as blendas PLA/ESBC com o aumento do grau de epoxidação houve aumento expressivo do alongamento na ruptura (até 305%), ao mesmo tempo em que a resistência à tração e o módulo de elasticidade se mantiveram praticamente inalterados. Por MEV observou-se redução do tamanho de partícula da fase dispersa e melhora na interface para as blendas PLA/ESBC em comparação com as blendas PLA/SBC. Nos ensaios reológicos, verificou-se para as blendas que

com o aumento do grau de epoxidação do ESBC houve aumento do módulo de armazenamento (G'), a baixas frequências, e a viscosidade complexa (η^*) evidenciou aumento da pseudoplasticidade. Os resultados foram atribuídos a possível reação dos grupos epóxi do ESBC com os grupos carboxila do PLA.

Deng *et al.* (2019) estudaram blendas de PLA do tipo estereocomplexo (blenda equimolar PLLA/PDLA) com o terpolímero EMA-GMA, analisando o efeito da adição de pequena quantidade (0,3%) do catalisador N,N-dimetilestearilamina (DMSA) nas propriedades destas blendas. As misturas, utilizando 5, 10, 15 e 20% de EMA-GMA, foram realizadas em um misturador interno e posteriormente as amostras foram moldadas por injeção. A caracterização das blendas foi feita por meio, principalmente, de ressonância magnética nuclear (NMR), DSC, ensaios mecânicos, MEV e MET. A NMR evidenciou a ocorrência de reações entre o PLA e o EMA-GMA na presença do DMSA, com a formação de copolímero EMA-graft-PLA. Por MEV observou-se que a presença do DMSA reduziu o tamanho da fase dispersa EMA-GMA, enquanto por MET se identificou uma interface, atribuída a formação de copolímero EMA-graft-PLA. A adição do DMSA aumentou consideravelmente a resistência ao impacto da blenda PLA/EMA-GMA, e também aumentou a resistência à tração e o alongamento na ruptura. Além disso, a incorporação do DMSA aumentou a estabilidade térmica da blenda PLA/EMA-GMA, que foi maior para maiores teores de EMA-GMA na blenda.

Sui *et al.* (2019) investigaram o efeito de dois copolímeros, EGMA e OBC, e de diferentes velocidades de rotação na morfologia e na resistência ao impacto de blendas com matriz PLA. Blendas binárias (PLA/EGMA e PLA/OBC) e ternárias (PLA/OBC/EGMA), todas com 80% em massa de PLA, foram produzidas em uma extrusora dupla rosca com velocidade de rotação de 100, 500 ou 900 rpm, e posteriormente moldadas por injeção. Com o aumento da velocidade de rotação observou-se para a blenda PLA/OBC redução do tamanho da fase dispersa e aumento da resistência ao impacto, por outro lado para a blenda PLA/EGMA não houve influência significativa da velocidade de rotação nem na morfologia nem na resistência ao impacto. A blenda PLA/OBC mostrou fraca adesão interfacial, enquanto a blenda PLA/EGMA mostrou boa adesão interfacial, o que foi atribuído a ocorrência de reações entre os grupos epóxi do EGMA e os grupos funcionais terminais do PLA. Nas blendas PLA/OBC/EGMA o aumento da quantidade de EGMA aumentou a adesão interfacial entre o PLA e o OBC, favorecendo a

ocorrência da deformação plástica no PLA com formação de fibrilações. O aumento da velocidade de rotação aumentou a resistência ao impacto para a blenda PLA/OBC/EGMA (80/15/05), enquanto reduziu a resistência ao impacto da blenda PLA/OBC/EGMA (80/10/10).

Nos trabalhos revisados e citados anteriormente, verifica-se que por meio da mistura do PLA com copolímeros, foi possível modificar diversas propriedades do biopolímero como, por exemplo, alongamento até a ruptura, tenacidade e taxa de cristalização. Em alguns desses casos, observa-se que tais resultados devem estar relacionados à reatividade entre grupos funcionais dos copolímeros com os grupos terminais do PLA, uma vez que estas reações são evidenciadas nas análises realizadas. Observa-se a influência de parâmetros de processamento, como temperatura, que podem favorecer inclusive a compatibilidade entre os componentes da blenda. O teor de determinado grupo reativo no copolímero também se mostrou um fator importante, podendo interferir no tamanho dos domínios da fase dispersa e na compatibilidade da blenda. Em alguns casos, observa-se o uso de um catalisador ou de um terceiro polímero para potencializar as reações entre os elementos da blenda e, conseqüentemente, melhorar seu desempenho. No entanto, percebe-se uma escassez de trabalhos que tratem do uso combinado de copolímeros, que reagem entre si, para modificação de propriedades do PLA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Poli(ácido láctico) (PLA), Ingeo® 2003D, IF= 6 g/10min (210°C/2,16kg), NatureWorks, fornecido pela Cargill.

Poli(etileno enxertado com 6% em massa de ácido acrílico (POLYBOND 1009), PEgAA, IF= 5 g/10min (190°C/2,16kg), fornecido pela Crompton (Addivant), São Paulo - SP.

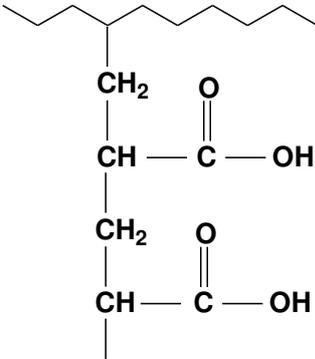
Terpolímero etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila, EMA-GMA, Lotader® AX8900, IF= 6 g/10min (190°C/2,16kg), 8% em massa de metacrilato de glicidila e 24% de acrilato de metila, fornecido pela Arkema.

Copolímero etileno/metacrilato de glicidila, EGMA, Lotader® AX8840, IF= 5 g/10min (190°C/2,16kg), 8% em massa de metacrilato de glicidila, fornecido pela Arkema.

Copolímero etileno/acrilato de metila, EMA, Lotryl® 29MA03, IF= 2-3,5 g/10min (190°C/2,16kg), 27-31% em massa de acrilato de metila, fornecido pela Arkema.

A estrutura química dos polímeros utilizados está apresentada na Tabela 1, enquanto as fichas do fabricante com as especificações técnicas dos mesmos estão nos Anexos de A a E.

Tabela 1 – Estrutura química dos polímeros.

| Polímero | Estrutura |
|----------|---|
| PLA | $\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n \text{H}$ |
| PEgAA |  <p>The structure shows a poly(ethylene glycol) backbone with carboxylic acid side groups. The backbone consists of repeating units of $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. The side groups are $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$.</p> |
| EMA-GMA | $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_p$ |
| EGMA | $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_p$ |
| EMA | $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$ |

3.2 Reometria de torque

A reometria de torque foi utilizada para avaliar a reatividade entre os copolímeros EMA, EGMA e EMA-GMA com o copolímero PEgAA sob diferentes condições de processamento, e a reatividade entre uma combinação de copolímeros (EGMA+PEgAA ou EMA-GMA+PEgAA) e o PLA. O efeito da concentração dos copolímeros EGMA e EMA-GMA no torque do PLA também foi avaliada.

Neste estudo foi utilizado o reômetro de torque Haake PolyLab QC da ThermoScientific, com rotores do tipo roller, velocidade de 60 rpm, com tempo de mistura de 10 minutos. As variáveis investigadas e os polímeros presentes nas misturas serão descritos a seguir. Com base neste estudo, em uma etapa posterior, blendas de PLA com os copolímeros selecionados foram produzidas, por diferentes rotas de processamento, e suas propriedades também foram avaliadas.

3.2.1 Reatividade dos copolímeros EMA, EGMA e EMA-GMA com o PEgAA

Para avaliar a reatividade dos copolímeros EMA, EGMA e EMA-GMA com o PEgAA, a composição das blendas EMA/PEgAA, EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA foi de 50% de porcentagem em massa dos copolímeros, e a temperatura de 210°C.

3.2.2 Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura na reatividade entre os copolímeros EGMA e EMA-GMA com PEgAA, a reometria de torque foi realizada nas temperaturas de 180, 190, 200, 210, 220, 230 e 240°C. A composição das blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA foi de 50% em massa de cada copolímero.

3.2.3 Efeito da Concentração

O efeito da concentração na reatividade entre os copolímeros EGMA e EMA-GMA com PEgAA foi avaliada a uma temperatura de 210°C. Nas blendas os copolímeros (EGMA, EMA-GMA e PEgAA) tiveram sua concentração em massa variada entre 0 e 100%.

3.2.4 Avaliação da reatividade dos copolímeros EGMA e EMA-GMA com o PLA

Para avaliar a reatividade dos copolímeros EGMA e EMA-GMA com o PLA, a reometria de torque foi realizada a 210°C. A concentração em massa dos copolímeros nas blendas PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA foi de 10, 20 e 30%.

3.2.5 Avaliação da reatividade entre os copolímeros combinados e a matriz PLA

Para avaliar a reatividade entre os copolímeros combinados (EGMA/PEgAA ou EMA-GMA/PEgAA) e o PLA, a composição (% em massa) das blendas foi de PLA/EGMA/PEgAA (80/10/10), PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/10/10), PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) e PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06).

3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400, no modo de refletância total atenuada (ATR), resolução de 4 cm⁻¹, com varredura de 4000 a 650 cm⁻¹. As amostras, na forma de pó, foram provenientes das misturas no reômetro de torque.

3.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as análises DSC foi utilizado um equipamento SDT Q20 da TA Instruments, operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e a temperatura variando da ambiente até 200°C em atmosfera de N₂. As amostras (4-6 mg) foram obtidas a partir de material processado no misturador interno.

3.2.8 Cálculo da viscosidade

Utilizando as dimensões do reômetro de torque, a velocidade de rotação dos rotores e o valor do torque, foi obtida a viscosidade dos polímeros puros e das misturas através de modelo proposto por Bousmina (Bousmina *et al.*, 1999):

$$\eta = \frac{T}{N} \frac{(\beta^2 - 1)}{8\pi^2 L R_c^2 (1 + g^2)} \quad (1)$$

onde T é o torque; $\beta = R_e/R_i$, sendo R_e o raio da câmara e R_i o raio dos rotores; N é a velocidade dos rotores; $g = N_2/N_1$ é a razão entre as velocidades secundária (N_2) e primária (N_1) dos rotores; e, L é o comprimento dos rotores. Para o reômetro de torque utilizado são considerados os seguintes valores: $R_e = 20$ mm, $R_i = 17,6$ mm, $L = 48$ mm e $g = 2/3$. Os valores de torque utilizados foram obtidos a 10 min de experimento e a velocidade dos rotores foi de 60 rpm (1 s^{-1}).

3.3 Preparação das blendas em extrusora

Para investigar o efeito combinado de EGMA ou EMA-GMA com o PEgAA nas propriedades de blendas com matriz PLA, três rotas de mistura foram utilizadas para produção de blendas ternárias com proporção em massa de 80% de PLA, 14% de EGMA (ou EMA-GMA) e 6% de PEgAA. Para comparação, o PLA e blendas binárias PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA foram processadas por extrusão. No caso das blendas binárias, houve alimentação simultânea dos componentes misturados a frio (temperatura ambiente), com concentração em massa de 20% dos copolímeros.

As três rotas de produção das blendas ternárias serão descritas a seguir e estão esquematizadas na Figura 5.

3.3.1 Primeira sequência de mistura (E)

Na primeira sequência de mistura, PLA, EGMA (ou EMA-GMA) e PEgAA foram alimentados simultaneamente em uma extrusora.

3.3.2 Segunda sequência de mistura (M-E)

Blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA foram preparadas em um misturador interno a 210°C e 60 rpm, durante 4 min. Posteriormente, o material foi granulado e misturado ao PLA por extrusão.

3.3.3 Terceira sequência de mistura (E-E)

Blendas PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA foram preparadas em extrusora, granuladas, e então misturadas com o PEgAA em uma segunda extrusão.

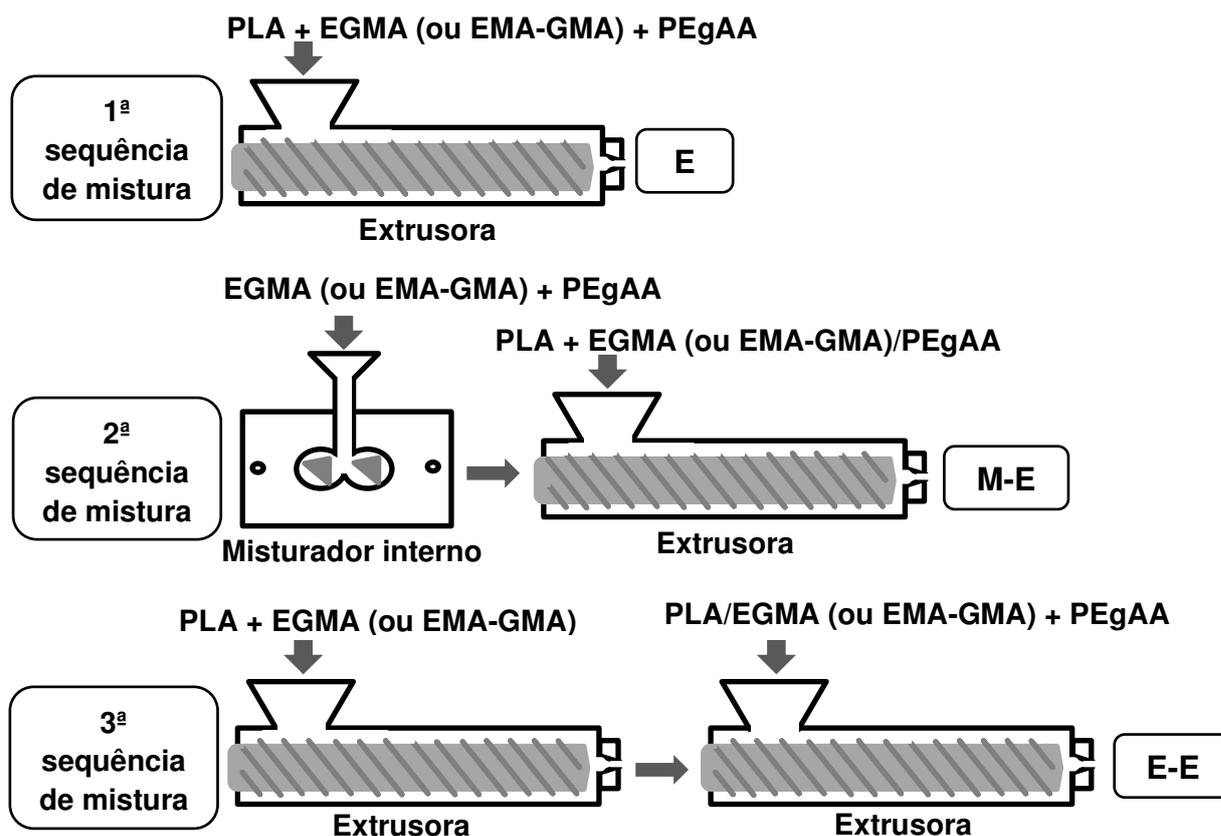


Figura 5 – Esquema das três rotas de processamento utilizadas para produção das blendas ternárias.

Antes de cada extrusão os materiais foram secados em estufa, sob vácuo, a 80°C por 20 h. Todas as extrusões foram realizadas em extrusora dupla-rosca corrotacional, modelo ZSK 18 mm (L/D=40) da Coperion-Werner-Pfleiderer, onde a temperatura em todas as zonas foi mantida em 180°C, sendo utilizada taxa de alimentação de 5 kg/h e velocidade de rotação de 250 rpm. O material extrusado foi simultaneamente granulado.

3.4 Preparação das blendas por moldagem por injeção

As amostras destinadas aos ensaios mecânicos (resistência à tração e ao impacto) foram secadas em estufa, sob vácuo, a 80°C por 20 h, e depois foram moldadas por injeção a 180°C em uma injetora Allrounder 270 C Golden Edition, da Arburg, com temperatura do molde de 20°C.

3.5 Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

Foi analisado o comportamento reológico no regime viscoelástico linear utilizando um reômetro Anton Paar MCR 301 no modo oscilatório, numa faixa de frequência de 0,0628 a 628 rad/s, em atmosfera de ar. A deformação utilizada foi determinada a partir da varredura de amplitude da deformação, de modo a assegurar que a varredura de frequência tenha sido realizada dentro da região de viscoelasticidade linear. Estas análises foram realizadas em amostras na forma de grânulos, no caso do PLA puro e das blendas com o mesmo histórico térmico dos grânulos utilizados na injeção (secagem-extrusão-secagem).

3.6 Propriedades mecânicas

Para os ensaios de resistência à tração foi utilizada uma máquina universal de ensaios AG-IS 100 kN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min e em temperatura ambiente. O experimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 638, onde os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova do Tipo I.

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento modelo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

3.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Na DMTA foi utilizado um Reômetro Anton Paar Modelo Physica MCR 301, no modo DMTA. Os ensaios foram realizados com amostras provenientes de corpos de prova injetados, com temperatura variando de 30 até 150°C e taxa de aquecimento de 5°C/min, frequência de 1 Hz e deformação de 0,1%, sob atmosfera de ar.

3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura SSX-550 Superscan da Shimadzu, utilizando voltagem no filamento de 15 kV em alto vácuo. Os ensaios foram realizados em superfícies de fratura de corpos de prova do ensaio de impacto e também em superfícies de amostras criofraturadas

com extração de fase, ambas recobertas com ouro. Para extração da fase dispersa, amostras criofraturadas foram aquecidas em uma estufa sob vácuo a 90°C por 2,5 h a fim de induzir a cristalização a frio da matriz PLA, para não ser atacada pelo xileno. Em seguida, estas amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente, e então imersas em xileno a 80°C por 5 h para remover as fases EGMA ou EMA-GMA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reometria de torque

4.1.1 Avaliação da reatividade do copolímero PEgAA com os copolímeros EMA, EGMA ou EMA-GMA

A Figura 6 apresenta as curvas de torque em função do tempo, a 210°C, para os copolímeros puros (Figura 6a) e para blendas binárias EMA/PEgAA, EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, contendo 50% dos copolímeros EMA, EGMA e EMA-GMA, com alimentação simultânea dos componentes das blendas no misturador interno (Figura 6b). Na Figura 6a é possível observar que todos os copolímeros apresentaram curvas de torque com o mesmo comportamento, onde após a fusão dos grânulos há uma redução do torque até aproximadamente 3 minutos e, em seguida, há uma estabilização, indicando que não ocorreram mudanças significativas na massa molar até o final do tempo de processo. Para as blendas binárias, observa-se na Figura 6b que a blenda EMA/PEgAA mantém o mesmo perfil de torque dos copolímeros individualmente, enquanto as blendas EMA-GMA/PEgAA e EGMA/PEgAA apresentaram um aumento contínuo do torque após fusão dos grânulos. Estes resultados indicam a ocorrência de reações químicas do PEgAA com o EMA-GMA e com o EGMA, possivelmente envolvendo grupos carboxila do PEgAA e os grupos epóxi do EMA-GMA e do EGMA, conforme o mecanismo de reação ilustrado na Figura 7.

Também pode ser observado na Figura 6b que para a blenda EGMA/PEgAA, o aumento do torque iniciou antes e foi mais pronunciado, mesmo contendo igual teor de grupos GMA em relação ao EMA-GMA. Nascimento *et al.* (2018), em blendas de poli(etileno tereftalato) (PET) com os mesmos copolímeros EGMA e EMA-GMA usados nesta pesquisa, também observaram que blendas contendo EGMA apresentam maior torque que blendas contendo EMA-GMA. Os autores atribuíram este resultado à presença do grupo acrilato de metila presente no copolímero EMA-GMA, que pode dificultar a ocorrência de reações entre os grupos carboxila do PEgAA e os grupos epóxi do EMA-GMA.

A reação entre o grupo ácido carboxílico e o grupo epóxi é bem conhecida na literatura e leva a formação de grupo éster (Reis *et al.*, 2009; Nasirtabrizi *et al.*, 2014; Bang, 2017; Ly *et al.*, 2017; Urdl *et al.*, 2017). A Figura 7 ilustra o mecanismo

de reação entre os grupos funcionais dos copolímeros durante o processo de mistura. Os grupos epóxi tanto do EGMA como do EMA-GMA tendem a reagir com os grupos carboxila do PEGAA, gerando grupo éster e uma hidroxila não associada a grupos carboxila. Esta hidroxila, por sua vez, pode reagir com grupos epóxi, ocasionando a extensão de cadeia, ramificação ou reticulação do material, com a formação de um grupo éter. A reação dos grupos epóxi com grupos carboxila (esterificação) é mais rápida do que com grupos hidroxila (eterificação) (Canto *et al.*, 2007; Al-Itry *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2016).

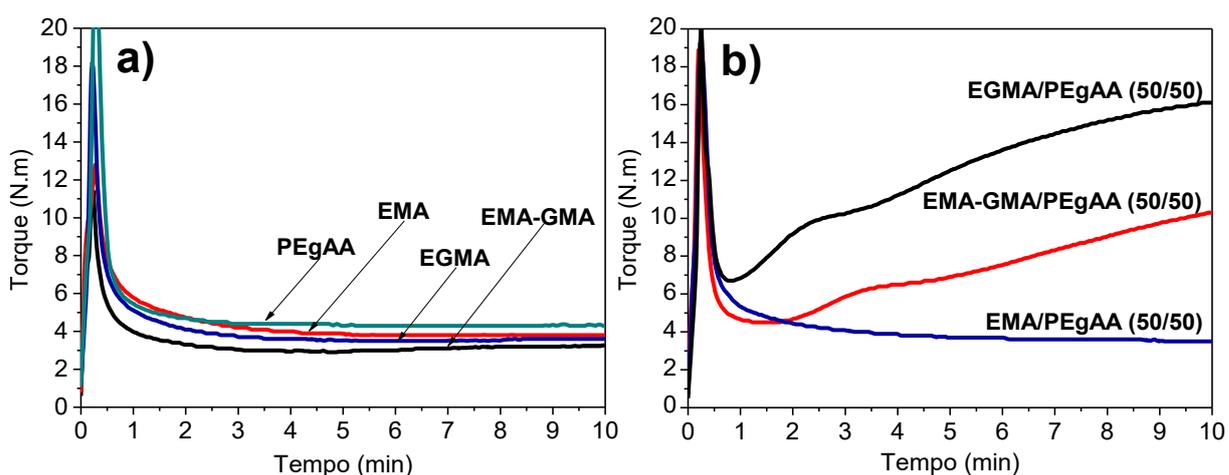


Figura 6 – Variação do torque em função do tempo para (a) EMA-GMA, EMA, EGMA e PEGAA, e para (b) blends binárias EMA/PEGAA, EGMA/PEGAA e EMA-GMA/PEGAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a 210°C.

grupos carboxila (Araújo *et al.*, 2016). O EGMA e o EMA-GMA apresentam uma banda de absorção em aproximadamente 1733 cm^{-1} relacionada a carbonila (Brito *et al.*, 2016) uma vez que esses copolímeros apresentam grupos éster em sua estrutura. Com a mistura do copolímero EGMA ou EMA-GMA com o copolímero PEgAA há uma redução na intensidade as bandas em torno de 1733 cm^{-1} . Uma vez que a razão entre EGMA ou EMA-GMA e PEgAA é 1:1, deve-se esperar uma redução na intensidade destas bandas pela metade (50%). Entretanto, no caso da blenda EGMA/PEgAA a intensidade foi reduzida em 29%, enquanto para a blenda EMA-GMA/PEgAA a intensidade foi reduzida em 33%. Isto é uma indicação da formação de grupos éster devido às reações entre grupos epóxi presentes nos copolímeros EGMA e EMA-GMA e o grupo carboxila presente no copolímero PEgAA.

Considerando que a blenda EMA/PEgAA não apresentou evidência de reações na análise por reometria de torque (Figura 6), apenas a reatividade de PEgAA com EGMA e EMA-GMA será avaliada na sequência do trabalho.

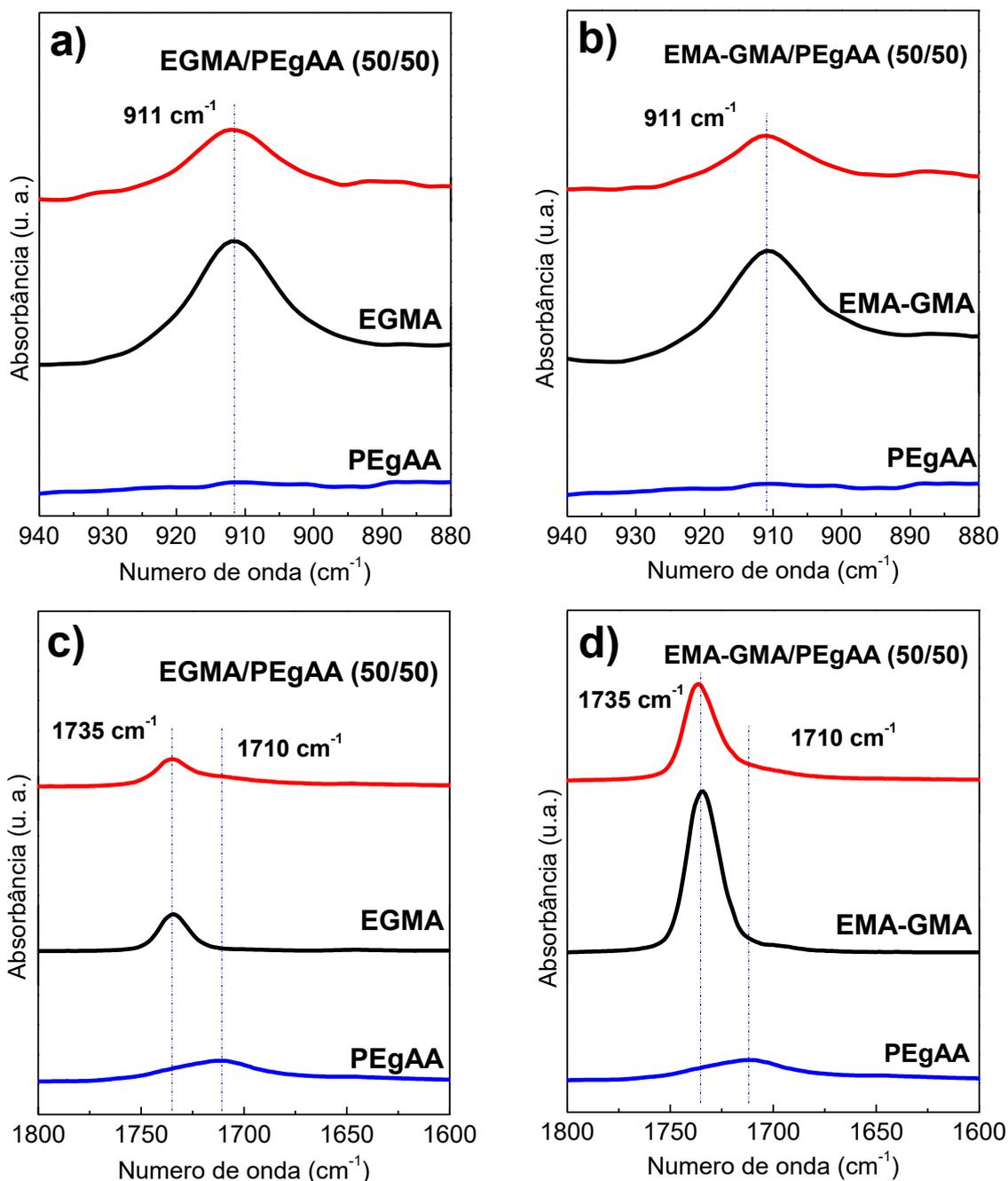


Figura 8 – Espectro de FTIR dos copolímeros PEGAA, EGMA, EMA-GMA e das blendas para as blendas EGMA/PEGAA (a, c) e EMA-GMA/PEGAA (b, d), na proporção de 1:1 de EGMA ou EMA-GMA e PEGAA.

4.1.2 Efeito da temperatura na reatividade do copolímero PEGAA com os copolímeros EGMA e EMA-GMA

Observou-se na literatura que a temperatura tem um importante papel na compatibilização de blendas. Assim, a reometria de torque foi realizada em diferentes temperaturas, para analisar seu efeito na reatividade entre os copolímeros. A Figura 9 ilustra a variação do torque em função do tempo para as

blendas binárias EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA contendo 50% em massa de cada copolímero, a diferentes temperaturas, de 180 a 240°C. Os gráficos para os copolímeros puros a 180, 210 e 240°C encontram-se no Apêndice A. Observa-se na Figura 9 que, tanto para a blenda de EGMA/PEgAA quanto para a blenda de EMA-GMA/PEgAA, houve um substancial aumento do torque com o aumento da temperatura, chegando, ao final do tempo de experimento, a mais que duplicar de valor quando a temperatura passa de 180 para 240°C.

Além disso, o aumento do torque após a fusão dos grânulos ocorre mais rapidamente com o aumento da temperatura e, também, para as blends contendo EGMA. O aumento do torque com a elevação da temperatura indica que a temperatura teve ação catalizadora na reação (Figura 7) entre os grupos epóxi e grupo ácido dos copolímeros. Liu *et al.* (2010), em misturas do terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) com o ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn), também constataram o efeito catalizador do aumento da temperatura, tendo observado um aumento mais rápido e significativo do torque quando a temperatura utilizada passou de 185°C para 240°C. Madec e Maréchal (1985) reportaram em seu trabalho que reações epóxi-carboxila, sem o uso de catalizadores, ocorrem significativamente em temperaturas acima de 200°C.

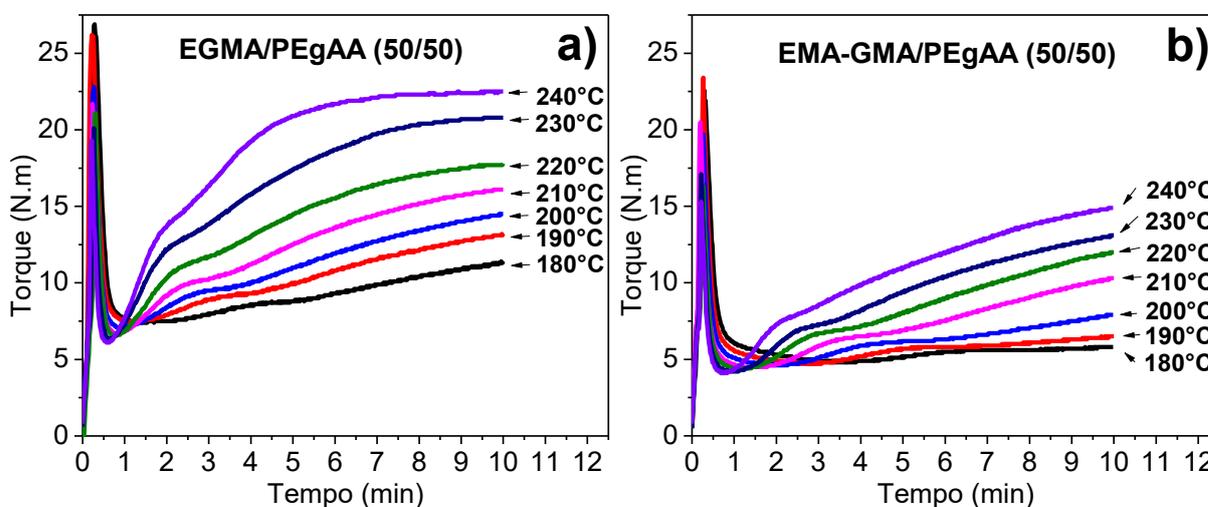


Figura 9 – Variação do torque em função do tempo para blends (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a diferentes temperaturas (de 180 a 240°C).

4.1.3 Efeito da concentração dos copolímeros na reatividade do copolímero PEgAA com os copolímeros EGMA e EMA-GMA

Observa-se, a partir dos dados apresentados, que para a temperatura de 210°C as blendas dos copolímeros já apresentam indícios significativos de reatividade. Deste modo, a temperatura de 210°C foi escolhida para ser utilizada na avaliação da influência da concentração dos copolímeros nas blendas. A Figura 10 apresenta as curvas de torque em função do tempo para as blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, com diferentes concentrações em massa de cada copolímero. Observa-se que para ambas as blendas há uma modificação no comportamento do torque, com o aumento do torque para todas as blendas em relação aos componentes individuais, onde os maiores níveis de torque são observados para as blendas EGMA/PEgAA (40/60) e EMA-GMA/PEgAA (50/50). Verifica-se também, que o torque das blendas tende a ser maior quando a concentração de PEgAA é maior que a do EGMA ou do EMA-GMA. Assim, por exemplo, uma blenda 40/60 apresenta um torque maior que a blenda 60/40 e uma blenda 20/80 apresenta um torque maior que uma 80/20. Esse comportamento se deve provavelmente a menor concentração em massa (6%) de grupo reativo do PEgAA (grupo ácido) em relação a concentração (8%) de grupos epóxi do EGMA e do EMA-GMA. Assim, quando a concentração em massa do copolímero com grupo ácido (PEgAA) é menor do que a concentração do copolímero com grupos epóxi (EGMA ou EMA-GMA), a diferença entre as concentrações de grupo ácido e grupo epóxi na mistura aumenta, reduzindo a possibilidade de reações. Canto *et al.* (2007) estudaram blendas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), metacrilato de metila-metacrilato de glicidila (MMA-GMA) e poli(tereftalato de butileno) (PBT), com concentração fixa de ABS e com MMA-GMA tendo menor concentração de grupos reativos que o PBT. Por reometria de torque, os autores observaram que para a blenda com maior concentração de MMA-GMA houve um aumento contínuo do torque em função do tempo. Este resultado foi atribuído à ocorrência de reações entre grupos funcionais de MMA-GMA e PBT, favorecida pelo equilíbrio da concentração de grupos funcionais na blenda. A Figura 10 também mostra que, para algumas concentrações, as blendas com EGMA apresentam maior torque no final do experimento e também aumento do torque mais intenso em um menor tempo em relação as blendas com EMA-GMA. Um resultado semelhante foi obtido por Nascimento *et al.* (2018) em blendas de PET com os copolímeros EGMA e EMA-GMA, onde o torque final das blendas PET/EGMA foi

maior que das blendas PET/EMA-GMA nas quatro composições avaliadas, indicando uma alta reatividade entre PET e o copolímero EGMA.

Para algumas das composições, em blendas contendo os copolímeros EGMA ou EMA-GMA, o aumento do torque ocorre em dois estágios. No primeiro estágio há um rápido aumento do torque, com uma grande inclinação da curva, seguido por uma ligeira desaceleração deste aumento, formando assim um “ombro”. No segundo estágio, há outro aumento no torque, que se eleva continuamente até o fim do experimento. O primeiro estágio é provavelmente devido às reações de esterificação (Figura 7) previamente discutidas, e o segundo estágio pode estar associado à ocorrência sucessiva de reações do produto das reações de esterificação com novos grupos epóxi, que pode conduzir à reticulação do material. Japon *et al.* (2000), usando modificadores multifuncionais contendo grupo epóxi em blendas com PET, também observaram o aumento do torque em dois estágios. Os autores atribuíram o primeiro aumento do torque às reações entre grupos epóxi dos modificadores e grupos funcionais terminais do PET, principalmente com grupos carboxila; enquanto o segundo estágio foi associado com reações competitivas de reticulação do material e degradação do PET. No trabalho de Nascimento *et al.* (2018), onde blendas de PET foram estudadas com os copolímeros EGMA e EMA-GMA, após o torque alcançar um valor máximo, com a incorporação dos copolímeros, diminuiu progressivamente, o que foi atribuído à degradação do PET. No trabalho de Arostegui e Nazabal (2003), em que blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT)/EGMA foram estudadas, o aumento no torque para as blendas também foi observado e foi atribuído às reações entre os grupos funcionais dos polímeros.

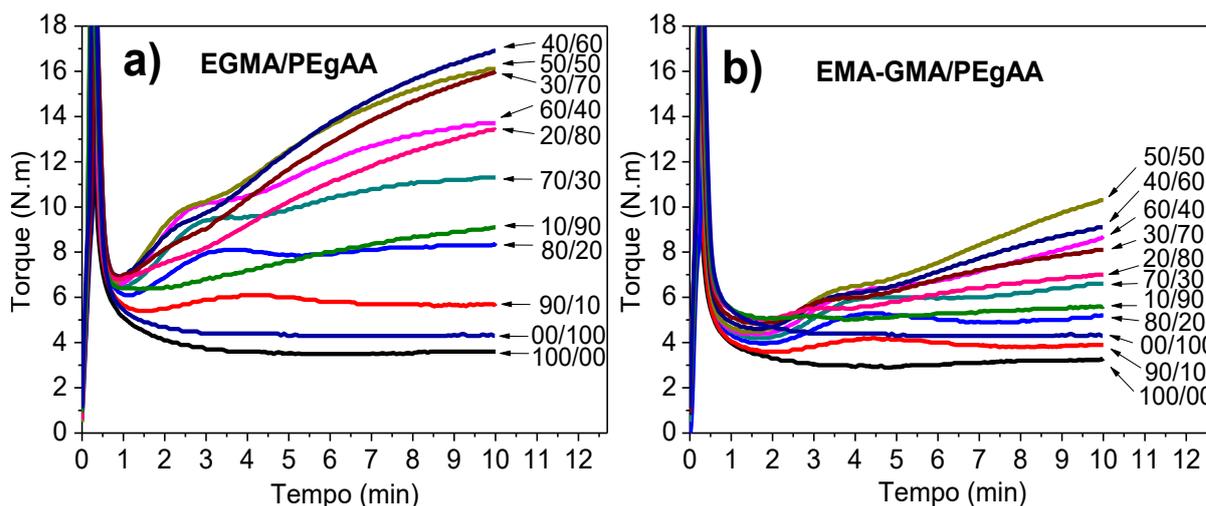


Figura 10 – Variação do torque em função do tempo para blendas (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA com diferentes concentrações em massa de cada copolímero, a 210°C.

A viscosidade dos copolímeros EMA-GMA, EGMA e PEGAA e das misturas EMA-GMA/PEgAA e EGMA/PEgAA, no final do experimento (10 min), foi calculada através de modelo proposto por Bousmina (Bousmina *et al.*, 1999), sendo os valores apresentados na Tabela 2. Verifica-se na Tabela 2 que, com exceção da blenda EMA-GMA/PEgAA (90/10), todas as outras blendas apresentaram viscosidade superior à dos copolímeros individuais no tempo de 10 min, onde os maiores valores de viscosidade são observados para as blendas EGMA/PEgAA (40/60) e EMA-GMA/PEgAA (50/50). Observa-se também que, assim como para os valores de torque, para as mesmas frações entre os copolímeros as blendas EGMA/PEgAA apresentam viscosidade superior às blendas EMA-GMA/PEgAA. O aumento da viscosidade nas blendas, especialmente para as blendas EGMA/PEgAA, em relação aos copolímeros puros, reforça os indícios de reatividade entre os copolímeros, o que aumentaria a massa molar e, conseqüentemente, a viscosidade das blendas.

Para avaliar melhor o efeito da proporção de EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA na viscosidade, os valores da viscosidade final (Tabela 2) foram plotados em função da concentração de PEGAA e apresentados na Figura 11. A viscosidade das blendas contendo o copolímero EGMA é mais alta que para as blendas contendo o copolímero EMA-GMA. Também pode ser observado que as blendas contendo entre 50 e 60% de PEGAA apresentam maior viscosidade.

Tabela 2 – Torque e viscosidade para EGMA, EMA-GMA e PEgAA, e para blendas binárias EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, com diferentes frações em massa entre os copolímeros, a 210°C e 10 min de experimento.

| EGMA/PEgAA | Torque (N.m) | Viscosidade (Pa.s) | EMA-GMA/PEgAA | Torque (N.m) | Viscosidade (Pa.s) |
|------------|--------------|--------------------|---------------|--------------|--------------------|
| 100/00 | 3,6 | 478,9 | 100/00 | 3,2 | 425,7 |
| 90/10 | 5,7 | 758,3 | 90/10 | 3,9 | 518,8 |
| 80/20 | 8,7 | 1104,2 | 80/20 | 5,2 | 691,8 |
| 70/30 | 11,3 | 1503,3 | 70/30 | 6,6 | 878,1 |
| 60/40 | 13,7 | 1822,6 | 60/40 | 8,7 | 1157,4 |
| 50/50 | 16,1 | 2141,9 | 50/50 | 10,3 | 1370,3 |
| 40/60 | 16,9 | 2248,4 | 40/60 | 9,2 | 1224,0 |
| 30/70 | 15,9 | 2115,3 | 30/70 | 8,1 | 1077,6 |
| 20/80 | 13,4 | 1782,7 | 20/80 | 7,0 | 931,3 |
| 10/90 | 9,1 | 1210,7 | 10/90 | 5,6 | 745,0 |
| 00/100 | 4,5 | 598,7 | 00/100 | 4,5 | 598,7 |

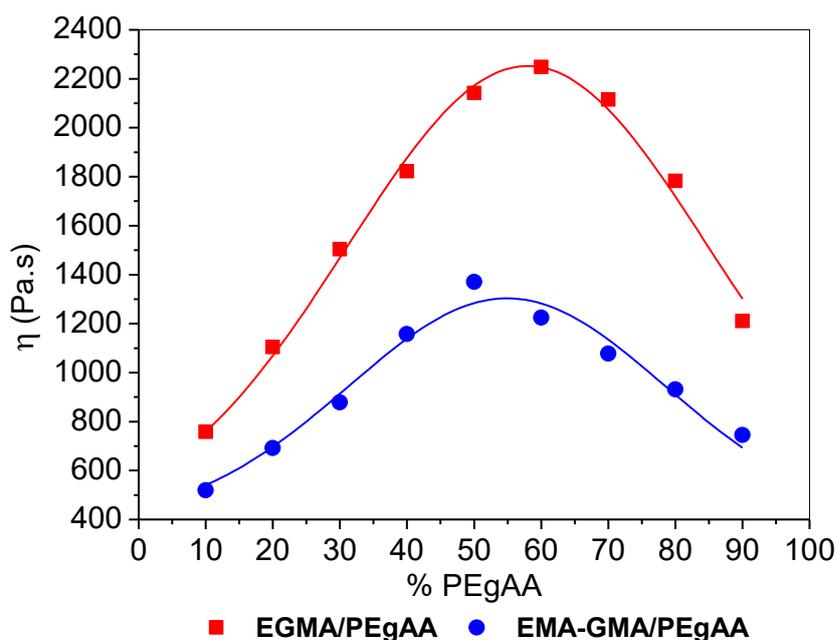


Figura 11 – Viscosidade (η) em função da porcentagem de PEgAA para as blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA.

Uma vez que a ocorrência de reações pode conduzir a mudanças no comportamento térmico das blendas, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada no intuito de corroborar a ocorrência de reações entre os copolímeros. A Figura 12 ilustra as curvas DSC para os copolímeros EGMA, EMA-GMA e PEgAA e para blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, enquanto na Tabela 3 estão relacionadas as temperaturas de fusão cristalina (T_m) destes copolímeros puros e a T_m do PEgAA nas blendas. Para o EGMA é possível observar um evento endotérmico com máximo em 106,8°C, correspondente à T_m deste copolímero (Arostegui e Nazabal, 2003). Para o EMA-GMA verifica-se um evento endotérmico por volta de 64,8°C associado a sua fusão cristalina (Alyamac e Yilmazer, 2007; Zhang, X. *et al.*, 2013). O PEgAA apresenta também apenas um evento endotérmico, correspondente a sua T_m , em torno de 132,3°C, que se deve à fração de polietileno (PE) presente no copolímero (Wong e Lam, 2002; Gallego *et al.*, 2014). Tanto para as blendas EGMA/PEgAA como para as blendas EMA-GMA/PEgAA verifica-se que a T_m do PEgAA é deslocada para um valor inferior. Este resultado deve estar relacionado às possíveis reações do PEgAA com o EGMA e o EMA-GMA (Figura 7), que alteraram o processo de cristalização após o processamento. Em outros trabalhos, para blendas de poliésteres com copolímeros contendo grupos epóxi, também observou-se a redução da T_m , ou da matriz ou do copolímero, o que foi atribuído às interações entre os grupos funcionais dos polímeros, capazes de inibir a cristalização de uma das fases (Arostegui e Nazabal, 2003; Pracella *et al.*, 2005).

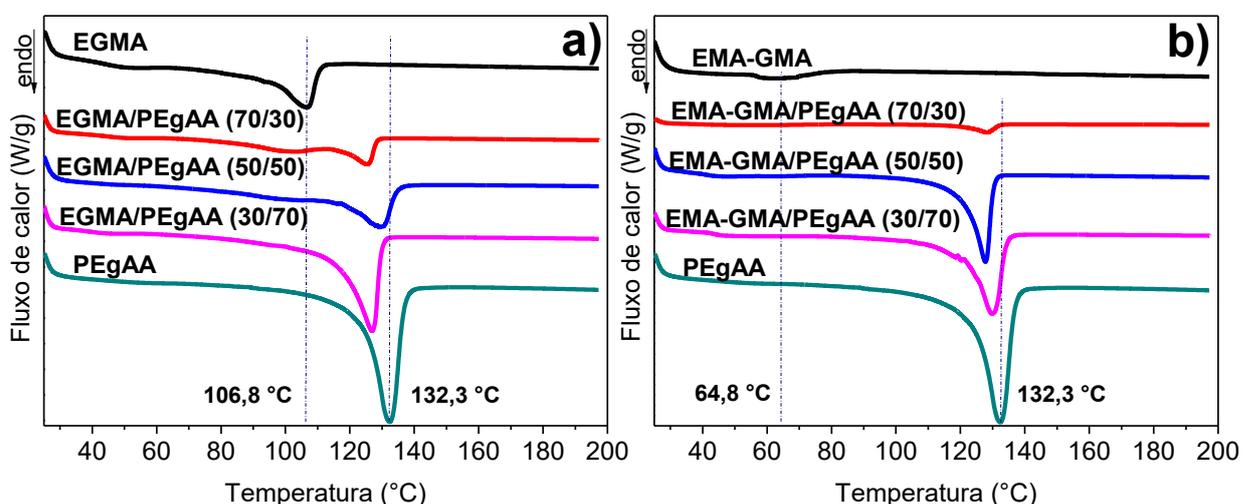


Figura 12 – Curvas DSC para os copolímeros EGMA, EMA-GMA e PEgAA e para as blendas (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA.

Tabela 3 – Temperatura de fusão cristalina (T_m) para os copolímeros EGMA, EMA-GMA e PEgAA e para o PEgAA nas blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA.

| EGMA/PEgAA | T_m (°C) | EMA-GMA/PEgAA | T_m (°C) |
|------------|------------|---------------|------------|
| 100/00 | 106,8 | 100/00 | 64,8 |
| 70/30 | 125,5 | 70/30 | 128,4 |
| 50/50 | 129,2 | 50/50 | 127,8 |
| 30/70 | 126,9 | 30/70 | 129,9 |
| 00/100 | 132,3 | 00/100 | 132,3 |

4.1.4 Avaliação da reatividade entre os copolímeros EGMA ou EMA-GMA e o PLA

A Figura 13 apresenta as curvas de torque em função do tempo, a 210°C, para PLA, EGMA e EMA-GMA individualmente, e para as blendas binárias PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA com 10, 20 ou 30% em massa de copolímero EGMA ou EMA-GMA. Observa-se para o PLA uma progressiva redução do torque no tempo após a fusão dos grânulos, indicando que a viscosidade está diminuindo, o que pode estar relacionado à degradação do PLA por cisão de cadeia. Por outro lado, os copolímeros EGMA e EMA-GMA apresentaram uma estabilização do torque após cerca de 3 min, o que sugere maior estabilidade térmica destes copolímeros nas condições de ensaio. As blendas com ambos os copolímeros, EGMA (Figura 13a) e EMA-GMA (Figura 13b), apresentaram uma maior estabilidade térmica ao longo do ensaio em comparação com o PLA, e o torque aumentou com o aumento da concentração dos copolímeros. Como os copolímeros têm individualmente valores de torque superiores aos do PLA, o aumento do torque nas blendas com o aumento da concentração dos copolímeros pode estar relacionado com a contribuição da maior viscosidade dos copolímeros e com o aumento da massa molar devido a possíveis reações (Figura 14) entre os grupos funcionais presentes nos componentes das blendas. Este último caso é melhor observado na concentração de 30% em massa dos copolímeros, onde o torque aumentou com o tempo de processo. Resultados semelhantes foram obtidos em blendas de PLA com o mesmo EMA-GMA utilizado neste estudo (Brito *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2013). Estes trabalhos mostraram, através de outras análises, indícios de mudanças estruturais atribuídas às reações entre os grupos funcionais do PLA e do EMA-GMA, mesmo não tendo sido observadas mudanças significativas na reometria de torque.

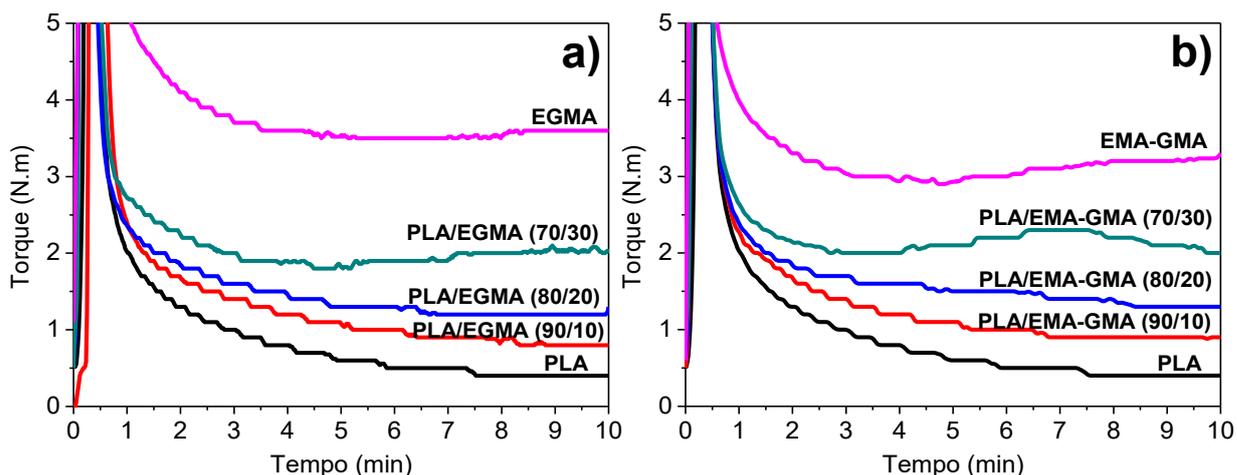


Figura 13 – Variação do torque em função do tempo para o PLA, EGMA e EMA-GMA puros e para as blendas (a) PLA/EGMA e (b) PLA/EMA-GMA com diferentes concentrações em massa, a 210°C.

A Figura 14 ilustra as prováveis reações que podem ocorrer entre o PLA e os copolímeros EGMA e EMA-GMA. Os grupos epóxi, tanto do EGMA como do EMA-GMA, podem reagir com os grupos carboxila do PLA, gerando grupos éster e uma hidroxila não associada a grupos carboxila. Os grupos epóxi do EGMA e do EMA-GMA também podem reagir com o grupo terminal hidroxila do PLA, originando grupo éter e uma hidroxila. A reação dos grupos epóxi com grupos carboxila (esterificação) é mais rápida do que com grupos hidroxila (eterificação) (Canto *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2016). Devido à sensibilidade do PLA a degradação térmica, durante o processamento no reômetro de torque deve ter ocorrido, de forma competitiva, reações de cisão de cadeia do PLA e reação dos seus grupos terminais, carboxila e hidroxila, com os grupos epóxi dos copolímeros (Wang *et al.*, 2016). A cisão de cadeia do PLA reduz a massa molar, e, por outro lado, disponibiliza novos grupos terminais para reagir com grupos epóxi do EGMA ou do EMA-GMA. Deste modo, o menor nível de torque constatado para as blendas PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA, em comparação com as blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, pode ser resultado da degradação térmica do PLA com redução da viscosidade durante o processamento.

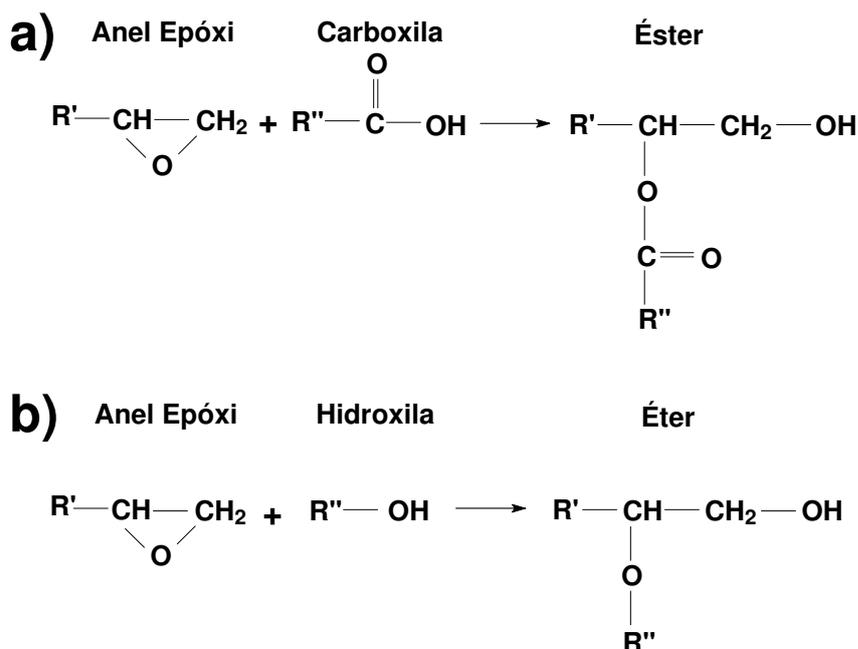


Figura 14 – Esquema das possíveis reações do grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA com grupo carboxila ou hidroxila do PLA.

A Figura 15 ilustra os espectros de FTIR para o PLA, EGMA e EMA-GMA individualmente e para as blendas PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA, com 10, 20 e 30% em massa de copolímero, a 210°C, em faixa de absorção do grupo epóxi. Observam-se nesta figura que os copolímeros EGMA e EMA-GMA apresentam bandas de absorção correspondentes ao anel epóxi com máximo em 997, 911 e 847 cm^{-1} (Tsai e Chang, 1996; Ojijo e Ray, 2015). Para as blendas de PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA verifica-se que as bandas de absorção em cerca de 997 e 847 cm^{-1} não podem ser distinguidas, por ter sua intensidade reduzida ou por estarem muito próximas de bandas de absorção características do PLA. Já a intensidade da banda de absorção por volta de 911 cm^{-1} diminuiu significativamente nas blendas. Estes resultados sugerem a ocorrência das possíveis reações entre o PLA e os copolímeros, ilustradas na Figura 14, que promovem a abertura do anel epóxi. Brito *et al.* (2012) relataram que ocorreu o desaparecimento desta banda a 912 cm^{-1} em blendas de PLA com até 20% de EMA-GMA. Tsai e Chang (1996) em blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com polipropileno (PP) e EGMA, verificaram que as bandas a cerca de 995 e 909 cm^{-1} do EGMA desapareceram após a mistura dos componentes das blendas. Ojijo e Ray (2015) utilizando PLA, PBSA e o oligômero multifuncional com grupo epóxi (ADR) para a produção de blendas, observaram que bandas em torno de 907 e 843 cm^{-1} , características de vibrações dos grupos epóxi

do ADR, não eram mais identificadas tanto nos sistemas binários, PLA/ADR e PBSA/ADR, como nos sistemas ternários, PLA/PBSA/ADR. Nestes três trabalhos a ausência das bandas correspondentes ao grupo epóxi foi atribuída à abertura do anel epóxi durante a reação do mesmo com os grupos carboxilas e/ou hidroxilas de polímeros utilizados nas misturas realizadas sob fusão.

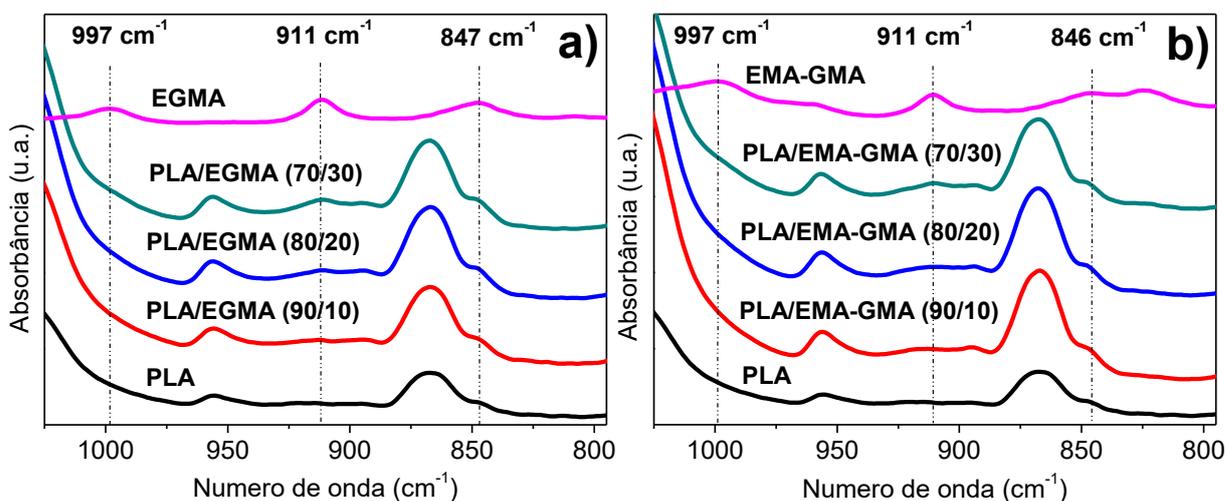


Figura 15 – Espectros de FTIR para o PLA, EGMA e EMA-GMA puros e para as blendas (a) PLA/EGMA e (b) PLA/EMA-GMA com diferentes concentrações em massa, a 210°C, em faixa de absorção do grupo epóxi.

A Figura 16 ilustra os espectros de FTIR para o PLA, EGMA e EMA-GMA individualmente e para as blendas PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA, com 10, 20 e 30% em massa de copolímero, a 210°C, em faixa de absorção da carbonila (C=O) e de ligações C-O. Nesta figura, observa-se para o PLA puro uma banda de absorção a 1748 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da carbonila do grupo éster do PLA (Vilay *et al.*, 2009; Djellali *et al.*, 2013; Nagarajan *et al.*, 2017). Observa-se também para o PLA duas bandas de absorção a 1180 e 1081 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a ligações C-O-C de grupos éster do PLA (Vilay *et al.*, 2009; Auras *et al.*, 2010; Djellali *et al.*, 2013). Para o EGMA e o EMA-GMA, verifica-se uma banda de absorção correspondente ao estiramento da carbonila dos grupos éster desses copolímeros a 1735 cm⁻¹ (Liu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012; Nagarajan *et al.*, 2017), onde a banda correspondente ao EMA-GMA apresenta maior intensidade. Os grupos éster dos copolímeros estão presentes em ambos no segmento correspondente ao metacrilato de glicidila (GMA), e no caso do EMA-GMA também no segmento correspondente ao acrilato de metila (MA). Como a concentração de GMA nos copolímeros é fixa em

8% em massa, a maior intensidade verificada para o EMA-GMA deve ser resultado da maior quantidade de grupos éster incorporados pelo acrilato de metila (MA).

Tanto as blendas PLA/EGMA como as blendas PLA/EMA-GMA apresentaram maior intensidade para a banda de absorção a 1748 cm^{-1} (C=O) e para as bandas de absorção a 1180 e 1081 cm^{-1} (C-O-C) em comparação ao PLA isolado. Para as blendas PLA/EGMA observa-se que o aumento da intensidade destas bandas de absorção se dá com o aumento da concentração de EGMA. As blendas PLA/EMA-GMA, por outro lado, apresentam para estas bandas de absorção intensidade muito próximas entre si, porém todas bem superiores à intensidade observada para o PLA puro. Este resultado indica que nas blendas, conforme ilustrado na Figura 14, a reação entre o grupo carboxila do PLA e o grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA produz novo grupo éster. Com a formação de novos grupos éster, novas ligações do tipo C-O-C são formadas. Além disso, o novo grupo éster estará próximo a grupos éster do PLA e deve apresentar carbonilas com características de vibração mais próximas às do PLA. Isto justificaria o aumento na banda de absorção tanto da carbonila como das ligações C-O-C nas blendas.

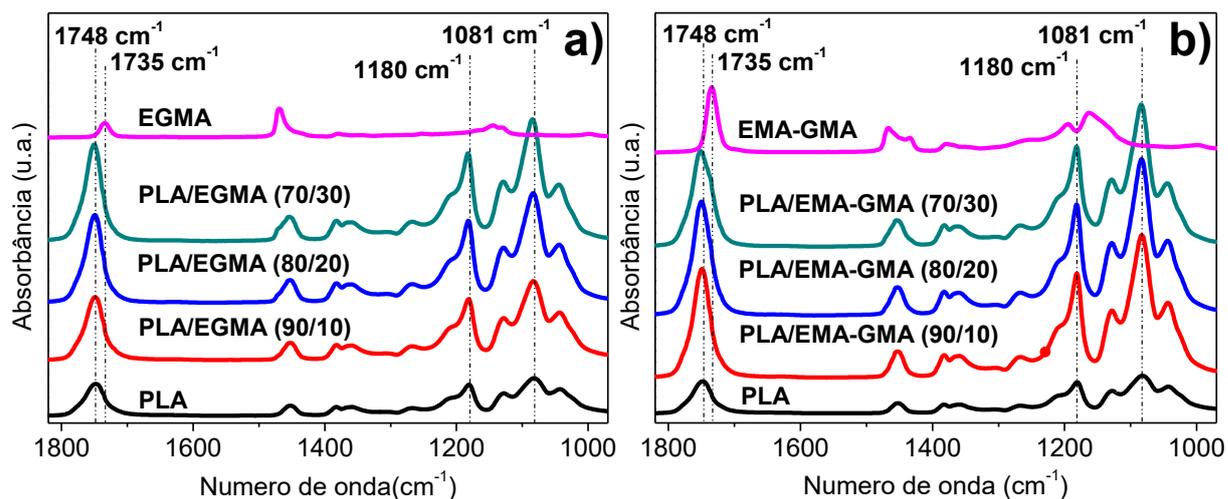


Figura 16 – Espectros de FTIR para o PLA, EGMA e EMA-GMA puros e para as blendas (a) PLA/EGMA e (b) PLA/EMA-GMA com diferentes concentrações em massa, a 210°C , em faixa de absorção de ligações C-O e em faixa de absorção de ligações C=O.

4.1.5 Avaliação da reatividade entre os copolímeros combinados e a matriz PLA

A Figura 17 apresenta as curvas de torque em função do tempo, a 210°C, para PLA, EGMA, EMA-GMA e PEgAA (Figura 17a); as blendas PLA/EGMA, PLA/PEgAA e PLA/EGMA/PEgAA (Figura 17b); e as blendas PLA/EMA-GMA, PLA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA (Figura 17c), onde é mantida a porcentagem fixa de 80% em massa de PLA nas blendas. Observa-se na Figura 17a que os copolímeros apresentam alta estabilidade térmica na comparação com o PLA, sendo o PEgAA o copolímero com maior valor de torque até o final do experimento. Nas Figuras 17b e c é observado, em relação as blendas binárias, que as blendas PLA/EGMA (80/20) e PLA/EMA-GMA (80/20) exibem maior torque que a blenda PLA/PEgAA, embora o PEgAA seja o componente com maior torque nas condições de processo utilizadas. Isto indica a ocorrência de reações químicas (Figura 14) entre os grupos terminais do PLA e os grupos epóxi de EGMA e EMA-GMA durante a mistura, o que aumenta a viscosidade e, conseqüentemente, o torque. Para as blendas ternárias, a blenda PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06), com maior concentração de EGMA em relação ao PEgAA, apresenta o maior torque até o fim do experimento. Além disso, para esta blenda também foi observado a formação de um ombro entre aproximadamente 1 e 4 min, provavelmente indicando o início e o fim de reações (Figuras 7 e 14) entre os grupos epóxi do EGMA com os grupos funcionais do PLA e do PEgAA, uma vez que a estabilidade do torque ocorre em seguida. Deste modo, a mesma quantidade em massa dos componentes (80/14/06) foi escolhida para a preparação de blendas PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA por diferentes sequências de mistura.

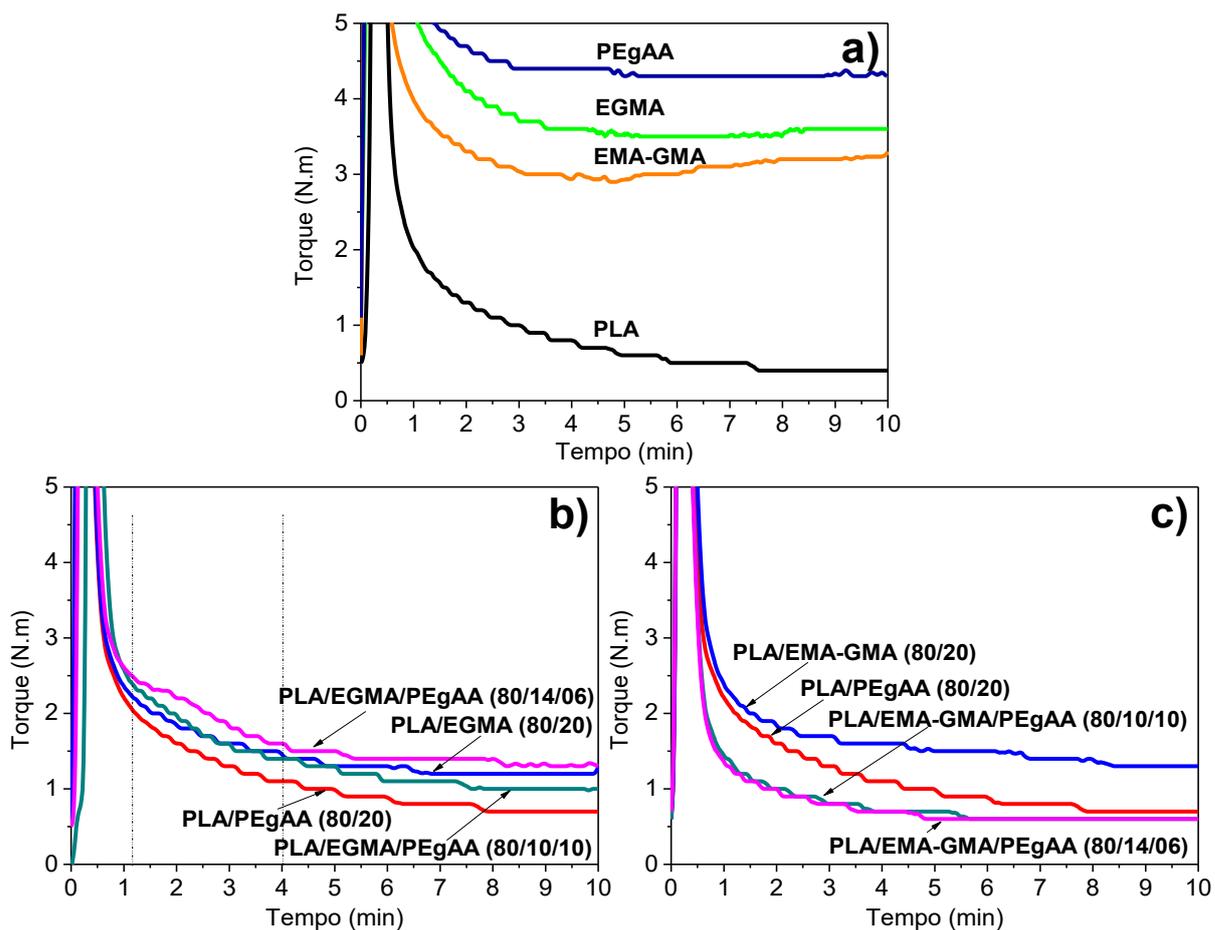


Figura 17 – Variação do torque em função do tempo para: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEGAA; (b) PLA/EGMA, PLA/PEGAA e PLA/EGMA/PEGAA; (c) PLA/EMA-GMA, PLA/PEGAA e PLA/EMA-GMA /PEGAA, a 210°C.

4.2 Blendas PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA

4.2.1 Propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório

As propriedades reológicas sob cisalhamento dinâmico-oscilatório foram estudadas dentro do regime viscoelástico linear, utilizando deformação de 2%, definida com base em ensaio de varredura de amplitude de deformação, conforme dados apresentados no Apêndice B. No regime viscoelástico linear é possível obter informações a respeito das características viscosa e elástica de polímeros em baixas frequências, uma vez que os dados obtidos neste regime são sensíveis a pequenas diferenças de estrutura.

Na Figura 18 tem-se a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) para os polímeros PLA, PEgAA, EGMA e EMA-GMA; as blendas binárias PLA/PEgAA, PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA; e para as blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA, preparadas por diferentes sequências de mistura (Figura 5).

Observa-se na Figura 18a que, a baixas frequências, a viscosidade complexa do PLA puro apresenta uma região de platô, típica de um fluido Newtoniano (Zhang *et al.*, 2016; Gonzalez-Garzon *et al.*, 2018), enquanto para os copolímeros EGMA, EMA-GMA e PEgAA verifica-se um comportamento pseudoplástico, com redução progressiva de η^* com o aumento da frequência.

Nas Figuras 18b e c observa-se que a baixas frequências as blendas PLA/EGMA/PEgAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E apresentam um comportamento pseudoplástico, com acentuado aumento da viscosidade a baixas frequências. Esse comportamento das blendas PLA/EGMA/PEgAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E pode estar associado ao alto grau de reatividade, evidenciada pelo torque (Figuras 6, 9 e 10) em misturador interno, do PEgAA com o EGMA e com o EMA-GMA. É também observado que a blenda PLA/EGMA/PEgAA M-E exibe maior aumento da viscosidade que a blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E. A maior viscosidade da blenda PLA/EGMA/PEgAA M-E pode ser atribuída a maior reatividade do PEgAA com o EGMA do que com o EMA-GMA, como observado por reometria de torque (Figuras 6, 9 e 10). As reações de esterificação (epóxi-carboxila), que são favorecidas em temperaturas superiores a 200°C (Madec e Maréchal, 1985), podem ter levado a um processo de reticulação do PEgAA com o EGMA e com o EMA-GMA no misturador interno. Além disso, as misturas

EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, incorporadas ao PLA por meio do processo de extrusão, também podem ter reagido com o PLA, contribuindo para a restrição da mobilidade das cadeias do PLA.

Observa-se também nas Figuras 18b e c que as outras blendas ternárias (códigos E e E-E), processadas na extrusora a 180°C, apresentam comportamento semelhante ao PLA puro, com formação de um platô, não havendo aumento da viscosidade a baixas frequências. Esse resultado deve ser um reflexo da temperatura utilizada na extrusão (180°C), uma vez que temperaturas superiores a 200°C são mais favoráveis à ocorrência de reações entre os grupos epóxi e os grupos carboxila (Madec e Maréchal, 1985).

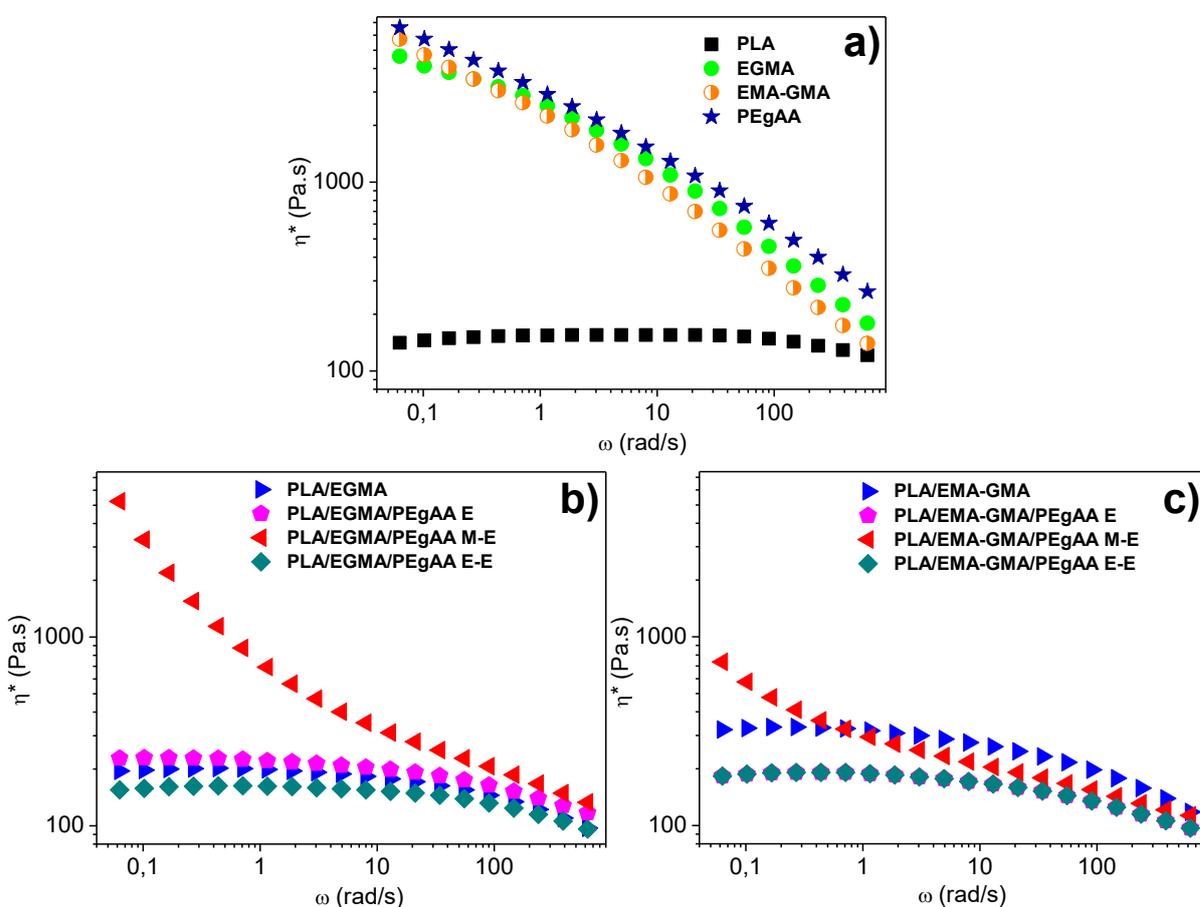


Figura 18 – Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) de: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEgAA; (b) blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEgAA; e blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEgAA.

Para entender melhor este comportamento, o tempo de relaxação (λ) da matriz PLA foi calculado de acordo com a Equação 2 (Hao *et al.*, 2018).

$$\lambda = \frac{G'}{\eta^* \cdot \omega^2} \quad (2)$$

onde λ é o tempo de relaxação, η^* é a viscosidade complexa, ω é a frequência angular, e G' o módulo de armazenamento. Os valores de G' e η^* foram pegos a uma frequência angular de 0,0628 rad/s (usado na Equação 2)

O tempo de relaxação (λ) da matriz PLA nas blendas preparadas por diferentes sequências de mistura são apresentados na Tabela 4. Observa-se que o PLA presente nas blendas PLA/EGMA/PEgAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E exibe os maiores tempos de relaxação, confirmando que as reações do copolímero PEgAA com os copolímeros EGMA e EMA-GMA leva a restrição da mobilidade das cadeias do PLA. Dentre as blendas de código M-E, o PLA presente em PLA/EGMA/PEgAA M-E mostra o maior tempo de relaxação. Observa-se também que, para as blendas produzidas pela mesma sequência de mistura, o PLA presente nas blendas contendo o copolímero EGMA exibe maior tempo de relaxação em comparação com aquelas contendo o copolímero EMA-GMA.

Tabela 4 – Tempo de relaxação do PLA puro e do PLA presente nas blendas.

| Amostras | λ (s) |
|----------------------------------|---------------|
| PLA | 0,205 |
| PLA/EGMA (80/20) | 0,666 |
| PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) E | 1,368 |
| PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) M-E | 14,787 |
| PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) E-E | 0,605 |
| PLA/EMA-GMA (80/20) | 0,633 |
| PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06) E | 0,247 |
| PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06) M-E | 9,837 |
| PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06) E-E | 0,539 |

Huang *et al.* (2013), em blendas de PLA com borracha natural (NR) compatibilizadas com peróxido de dicumila (DCP), também observaram o aumento da viscosidade a baixas frequências para aquelas blendas com maiores teores de

DCP. Este resultado foi atribuído a reticulação causada pela introdução do DCP, que conduziu ao aumento dos emaranhados e da interação entre as fases. Esta reticulação também foi relacionada ao aumento do torque, que se deu na presença do DCP.

Nascimento *et al.* (2018), investigando blendas de PET com EGMA e com EMA-GMA, verificaram o aumento da viscosidade das blendas a baixas frequências em comparação com o PET puro, sendo o aumento maior para maiores concentrações dos copolímeros. Este aumento foi atribuído a mudanças estruturais causadas pela ocorrência de reações entre os grupos epóxi dos copolímeros e os grupos terminais carboxila e hidroxila do PET. Al-Itry *et al.* (2012), ao utilizar um oligômero multifuncional com grupo epóxi (Joncryl) para compatibilizar blendas de PLA com poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT), observou o aumento da viscosidade complexa da blenda PLA/PBAT com a incorporação do oligômero. Segundo estes autores tal aumento pode ser resultado da melhora da dispersão, do aumento da interação entre partículas e da rigidez da interface devido à ocorrência de reações entre os grupos epóxi do Joncryl e os grupos funcionais do PLA e do PBAT.

A Figura 19 ilustra o módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular (ω) para os polímeros PLA, PEgAA, EGMA e EMA-GMA; as blendas binárias PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA; e para as blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA, preparadas por diferentes sequências de mistura. A Figura 19a mostra G' versus ω para o PLA e os copolímeros PEgAA, EGMA e EMA-GMA. O PLA exibe um comportamento de um líquido viscoso enquanto PEgAA, EGMA e EMA-GMA apresentam comportamento predominantemente de um pseudo-sólido. A Figura 19b ilustra G' versus ω para as blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEgAA. A blenda PLA/EGMA/PEgAA M-E apresenta, a baixas frequências, um comportamento de um pseudo-sólido, com inclinação tendendo a zero, enquanto as demais blendas apresentam um comportamento de um líquido viscoso. O comportamento da blenda PLA/EGMA/PEgAA M-E pode ser atribuído a reticulação resultante de reações entre o EGMA e o PEgAA no misturador interno, antes da mistura da blenda EGMA/PEgAA com o PLA na extrusora.

A Figura 19c ilustra G' versus ω para as blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEgAA. Como observado para a blenda PLA/EGMA/PEgAA M-E

(Figura 19b), a blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E também mostra, a baixas frequências, um comportamento de um pseudo-sólido, enquanto as outras blendas exibem um comportamento predominantemente de um líquido viscoso. Entretanto, comparando ambas as blendas, o comportamento da blenda PLA/EGMA/PEgAA M-E é mais elástico (menor inclinação) que o comportamento da blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E. Este comportamento pode ser atribuído a alta reatividade do PEgAA com o EGMA, conforme observado em reometria de torque (Figuras 6, 9 e 10).

Bhardwaj e Mohanty (2007), estudando blendas de PLA com um polímero hiper-ramificado (HBP) e com polianidrido (PA), observaram a formação de um platô e atribuíram a formação desse platô à ocorrência de reticulação entre o HBP e o PA, e a tendência de formar uma rede de emaranhados das partículas reticuladas com a matriz PLA na interface. Zhang, C. *et al.* (2013), em blendas de PLA com dois tipos de borracha natural epoxidada (ENR), observaram que para blendas com teor de 20% ENR houve aumento do comportamento pseudo-sólido em relação ao PLA e as blendas com menor teor (5%). Este resultado foi atribuído tanto a estrutura reticulada da borracha como a reticulação entre as fases, uma vez que os grupos epóxi da ENR tenderiam a reagir com os grupos carboxila do PLA.

Yamoum *et al.* (2017) observaram que o peróxido de dicumila (DCP) incorporado ao PLA produzia um aumento do G' , com tendência a formação de um platô a baixas frequências. Este resultado foi atribuído à formação de emaranhados e de uma estrutura reticulada no polímero fundido.

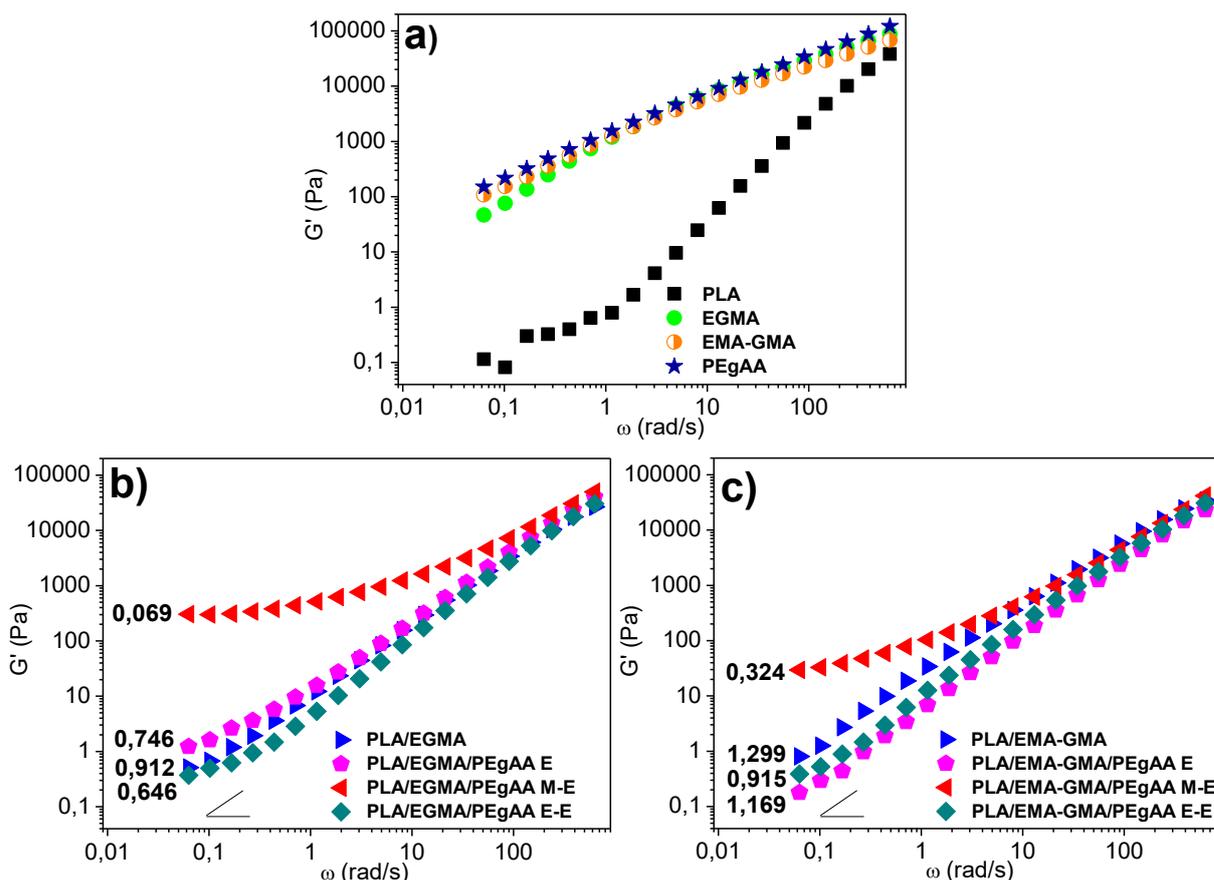


Figura 19 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular (ω) de: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEGAA; (b) blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEGAA; e blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEGAA.

A Figura 20 ilustra o fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência angular (ω) para os polímeros PLA, PEGAA, EGMA e EMA-GMA; as blendas binárias PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA; e para as blendas ternárias PLA/EGMA/PEGAA e PLA/EMA-GMA/PEGAA, preparadas por diferentes seqüências de mistura. A Figura 20a mostra $\tan \delta$ versus ω do PLA e dos copolímeros PEGAA, EGMA e EMA-GMA. O PLA exibe um comportamento de um líquido viscoso. Para os copolímeros PEGAA, EGMA e EMA-GMA $\tan \delta$ é quase independente da ω , a baixas frequências, indicando que os copolímeros exibem um comportamento de um pseudo-sólido, e que eles são mais elásticos que o PLA. Em relação as blendas (Figuras 20b e c), pode ser observado que para as blendas PLA/EGMA/PEGAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEGAA M-E $\tan \delta$ é quase independente de ω a baixas frequências, indicando que elas exibem um comportamento de um pseudo-sólido enquanto as outras blendas apresentam comportamento de um líquido viscoso.

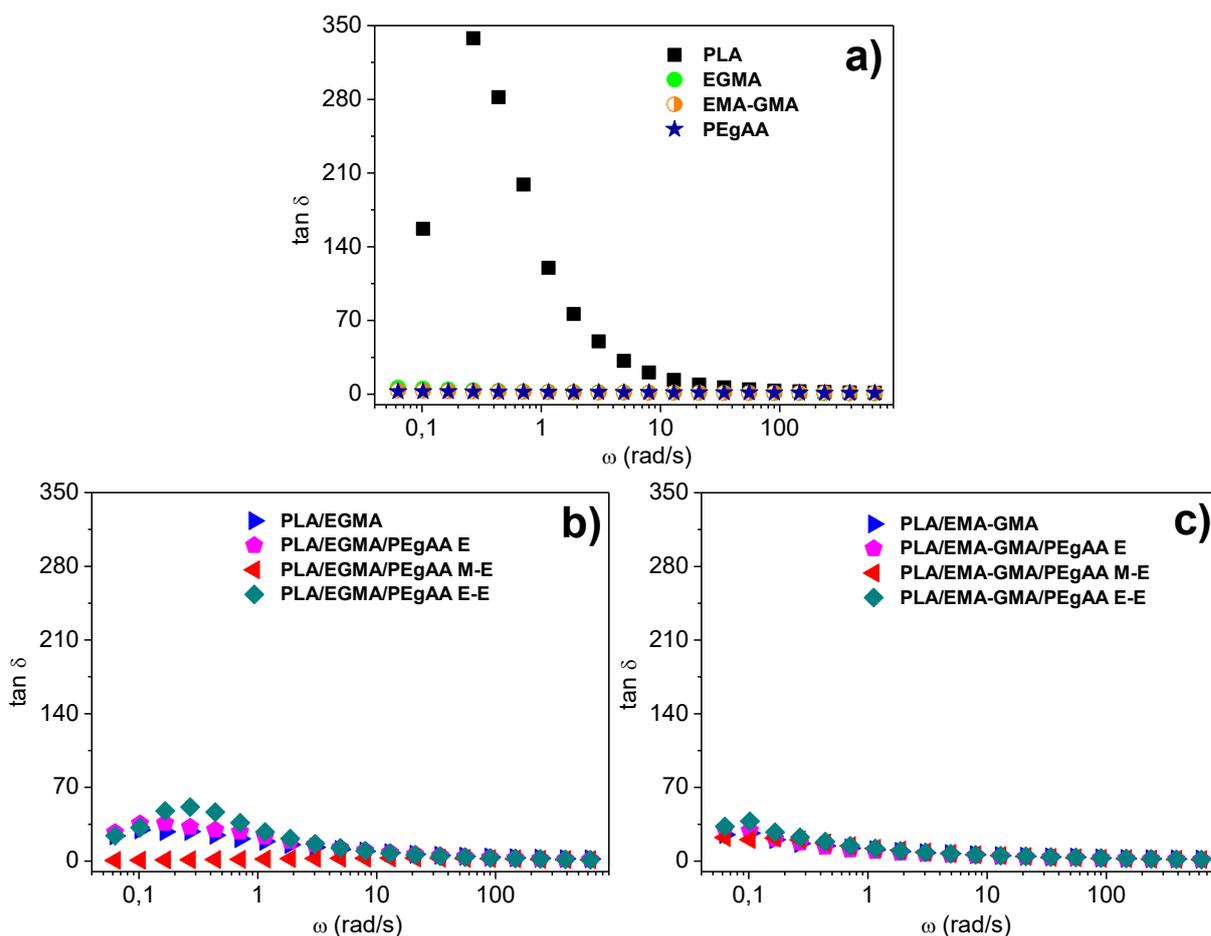


Figura 20 – Fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência angular (ω) de: (a) PLA, EGMA, EMA-GMA e PEGAA; (b) blendas PLA/EGMA e PLA/EGMA/PEGAA; e blendas PLA/EMA-GMA e PLA/EMA-GMA/PEGAA.

4.2.2 Propriedades mecânicas

A Tabela 5 e a Figura 21 ilustram as propriedades mecânicas para o PLA puro e para as blendas PLA/EGMA, PLA/EMA-GMA, PLA/EGMA/PEGAA e PLA/EMA-GMA/PEGAA. Observa-se em relação ao módulo elástico que para a blenda binária PLA/EGMA há uma redução do mesmo na comparação com o PLA puro. Para as outras blendas, o módulo elástico permanece quase inalterado. Por outro lado, uma redução da resistência à tração, em relação ao PLA puro, é observada para todas as blendas. A resistência ao impacto das blendas em geral foi maior que a do PLA puro. As blendas contendo o copolímero EMA-GMA mostram maior resistência ao impacto que as blendas contendo o copolímero EGMA. Este resultado pode ser atribuído à natureza elastomérica do copolímero EMA-GMA. Comparando a blenda PLA/EGMA/PEGAA M-E e a blenda PLA/EMA-GMA/PEGAA M-E, aquela contendo EMA-GMA apresentou maior resistência ao impacto. Isto pode ser atribuído a menor reatividade do EMA-GMA com o PEGAA (como

observado por torque) do que com o EGMA, e conseqüentemente, ao menor grau de reticulação.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas.

| Amostra | E (GPa) | RT (MPa) | RI (J/m) |
|-----------------------|-------------|------------|------------|
| PLA | 2,29 ± 0,19 | 62,1 ± 1,2 | 25,8 ± 5,8 |
| PLA/EGMA | 1,73 ± 0,09 | 41,0 ± 0,8 | 29,0 ± 2,0 |
| PLA/EGMA/PEgAA E | 2,45 ± 0,09 | 33,5 ± 1,0 | 28,5 ± 3,1 |
| PLA/EGMA/PEgAA M-E | 2,51 ± 0,04 | 38,2 ± 0,5 | 26,8 ± 2,6 |
| PLA/EGMA/PEgAA E-E | 2,37 ± 0,07 | 38,3 ± 1,4 | 24,8 ± 1,5 |
| PLA/EMA-GMA | 2,40 ± 0,03 | 38,5 ± 0,6 | 64,9 ± 2,4 |
| PLA/EMA-GMA/PEgAA E | 2,41 ± 0,04 | 38,8 ± 0,6 | 32,1 ± 1,9 |
| PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E | 2,40 ± 0,02 | 36,1 ± 0,2 | 29,2 ± 1,5 |
| PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E | 2,24 ± 0,04 | 36,2 ± 1,0 | 27,8 ± 1,9 |

E= módulo elástico; RT= resistência à tração; RI= resistência ao impacto

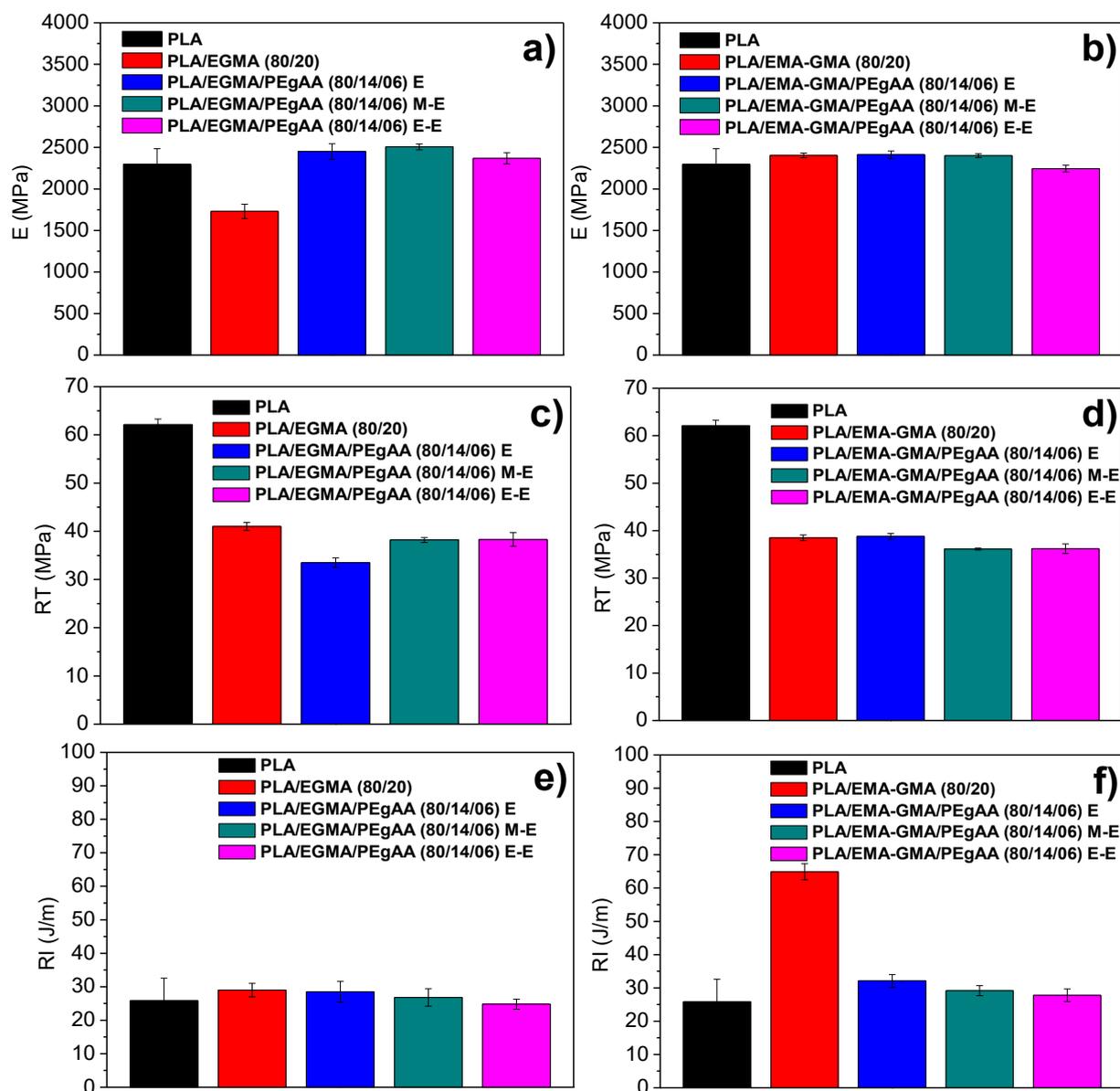


Figura 21 - Propriedades mecânicas do PLA puro, das blendas PLA/EGMA, PLA/EMA-GMA, PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA: (a, b) módulo elástico, (c, d) resistência à tração e (e, f) resistência ao impacto.

4.2.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A Figura 22 ilustra módulo de armazenamento (E') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PLA puro, as blendas binárias PLA/EGMA (80/20) e PLA/EMA-GMA (80/20), e as blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) e PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06). Nas Figuras 22a e b observa-se para o PLA uma redução do módulo de armazenamento entre 50 e 70°C, atribuída a transição vítrea deste polímero, e um aumento do módulo com início em torno de 103°C, que está associado a cristalização a frio do PLA. Para as blendas, observa-se que a blanda PLA/EMA-GMA apresenta temperatura associada ao início da

transição vítrea inferior à do PLA puro, enquanto as demais blendas apresentam temperatura próxima a do PLA. Para todas as blendas se observa aumento da temperatura relacionada ao início da cristalização a frio do PLA.

Nas Figuras 22c e d verifica-se que o PLA apresenta um pico, com máximo em torno de 71°C, que pode ser atribuído à transição vítrea deste polímero, e um pico com máximo por volta de 98°C, correspondente à cristalização a frio do PLA. Para as blendas, apenas a blenda PLA/EMA-GMA apresenta deslocamento da transição vítrea para temperatura menor, de 71°C para 69°C, enquanto as demais blendas apresentam mesma temperatura de transição vítrea do PLA ou deslocamento inferior a 1°C.

Estes resultados podem estar relacionados ao caráter elastomérico do EMA-GMA e, também, à ocorrência de reações entre os grupos funcionais dos copolímeros EGMA ou EMA-GMA com os grupos funcionais do PLA e do copolímero PEgAA (Figuras 7 e 14), discutidas anteriormente. Estas reações podem restringir a mobilidade molecular, dificultando o processo de cristalização a frio do PLA.

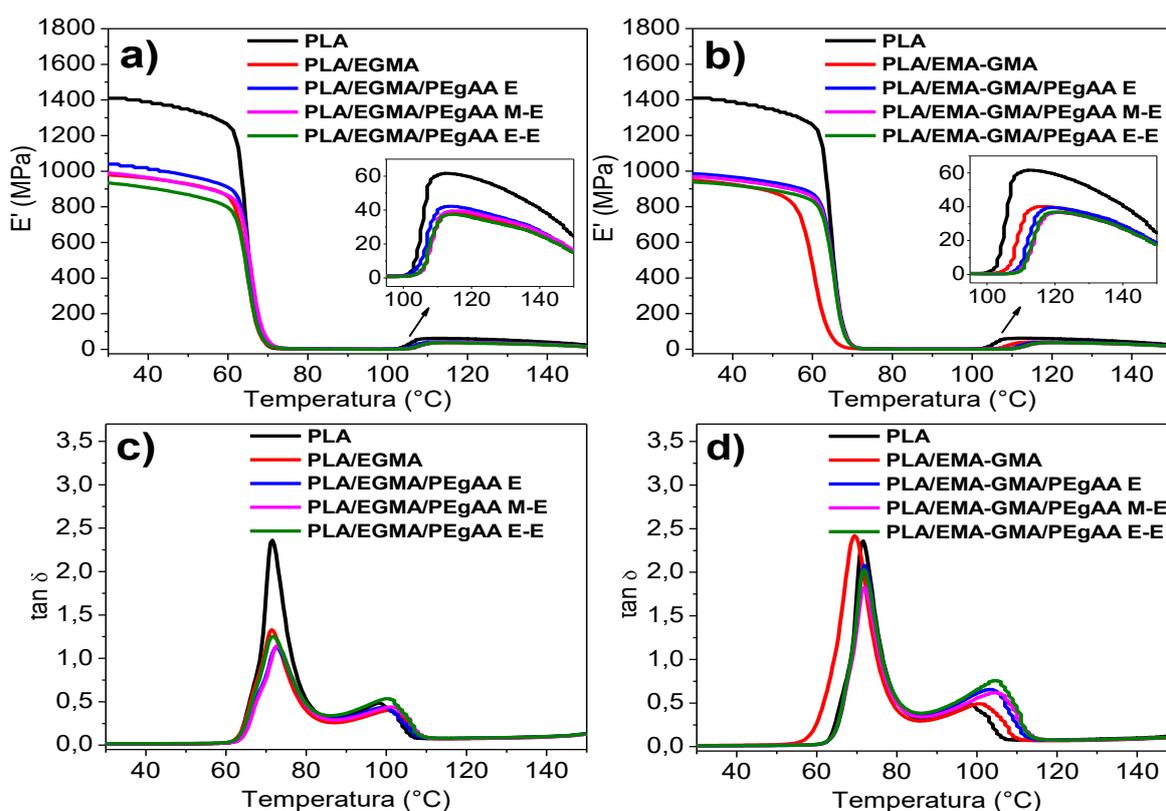


Figura 22 – Módulo de armazenamento (E') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PLA puro, as blendas binárias PLA/EGMA (80/20) e PLA/EMA-GMA (80/20), e as blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) e PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 23 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das blendas binárias PLA/EGMA (80/20) e PLA/EMA-GMA (80/20) e das blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA (80/14/06) e PLA/EMA-GMA/PEgAA (80/14/06), numa ampliação de 2000X.

Para as blendas binárias PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA (Figuras 23a e b) observa-se separação de fases, onde partículas de EGMA ou de EMA-GMA encontram-se dispersas na matriz PLA. A pobre adesão entre as fases PLA e EGMA e entre as fases PLA e EMA-GMA também é observada, uma vez que muitas partículas destes copolímeros são sacadas da matriz PLA. Isto pode ser atribuído a baixa reatividade entre as fases EGMA e EMA-GMA com o PLA.

As Figuras 23c e d apresentam a morfologia das blendas PLA/EGMA/PEgAA E e PLA/EMA-GMA/PEgAA E. Na morfologia da blenda PLA/EGMA/PEgAA E duas populações de partículas dispersas são observadas na matriz PLA. Uma população de partícula (correspondendo a fase EGMA e/ou PEGAA) tendo características similares àquelas observadas para a blenda PLA/EGMA. A outra exibe morfologia onde a partícula de uma fase encapsula várias partículas de outra fase. Neste caso, devido a menor concentração (6%) de PEGAA em relação ao EGMA (14%), provavelmente a fase encapsulada é o PEGAA. Hemmati *et al.* (2001) relataram que para blendas ternárias imiscíveis, com duas fases de menor e igual concentração no sistema, a fase de menor viscosidade dentre estas duas tende a encapsular a fase de maior viscosidade. Como observado pela reometria de torque e ensaios reológicos sob cisalhamento dinâmico-oscilatório, a viscosidade do PEGAA é maior do que a do EGMA. Morfologia contendo essas duas populações de partículas identificadas na Figura 23c também foram observadas no trabalho de Brito *et al.* (2016), em blendas de PLA com polietileno verde (PE verde) compatibilizadas com os copolímeros EGMA ou EMA-GMA. Por outro lado, a blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA E (Figura 23d) exibe morfologia com apenas um tipo de partículas (de PEGAA e/ou EMA-GMA), similares àquelas da blenda PLA/EMA-GMA, dispersas na matriz PLA. Isto pode ser atribuído a menor reatividade do EMA-GMA com o PEGAA como observado por reometria de torque. Também foi observado por reometria de torque que a reação entre o EGMA e o PEGAA é mais rápida que a reação do EMA-GMA com o PEGAA.

Nas blendas PLA/EGMA/PEgAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E (Figuras 23e e f) partículas com formato irregular de blendas EGMA/PEgAA ou EMA-GMA/PEgAA são dispersas na matriz PLA. A formação destas partículas irregulares pode ser resultado de reações de reticulação entre os copolímeros EGMA ou EMA-GMA e PEGAA durante a mistura sob fusão no misturador interno. As blendas PLA/EGMA/PEgAA E-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E (Figuras 23g e h) também exibem uma morfologia contendo duas populações de partículas, como observado na morfologia da blenda PLA/EGMA/PEgAA E (Figura 23c). No caso da blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E a morfologia é diferente da observada na blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA E, onde apenas um tipo de partícula foi observado. A diferença na morfologia pode ser atribuída à sequência de mistura. Na blenda PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E primeiro o PLA foi misturado com o EMA-GMA em uma extrusora e então a blenda PLA/EMA-GMA foi misturada ao PEGAA em uma segunda extrusão. Essa sequência de mistura pode ter resultado em diferentes morfologias.

Baseado nas micrografias obtidas por MEV, um esquema foi proposto para entender melhor a morfologia da fase dispersa na matriz PLA (fase mais escura) obtidas por diferentes sequências de mistura usadas na preparação das blendas. O esquema é ilustrado na Figura 24.

A Figura 25 apresenta micrografias da superfície de fratura das blendas após extração de fase com xileno. Observa-se nas Figuras 25a e b que as blendas binárias PLA/EGMA e PLA/EMA-GMA apresentam vazios correspondentes à fase EGMA ou EMA-GMA extraída. Para as blendas ternárias PLA/EGMA/PEgAA E, PLA/EGMA/PEgAA M-E e PLA/EGMA/PEgAA E-E não se observa esses vazios, indicando que a fase EGMA não pôde ser extraída, o que pode ser explicado pelas possíveis reações (Figuras 7 e 14) ocorridas entre os polímeros durante o processamento, especialmente as ocorridas entre os copolímeros EGMA e PEGAA. Já para as blendas PLA/EMA-GMA/PEgAA E, PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E verifica-se que a fase EMA-GMA é removida, total ou parcialmente. Este resultado pode ser explicado pela menor reatividade do EMA-GMA com o PEGAA como observado por reometria de torque (Figuras 6, 9 e 10).

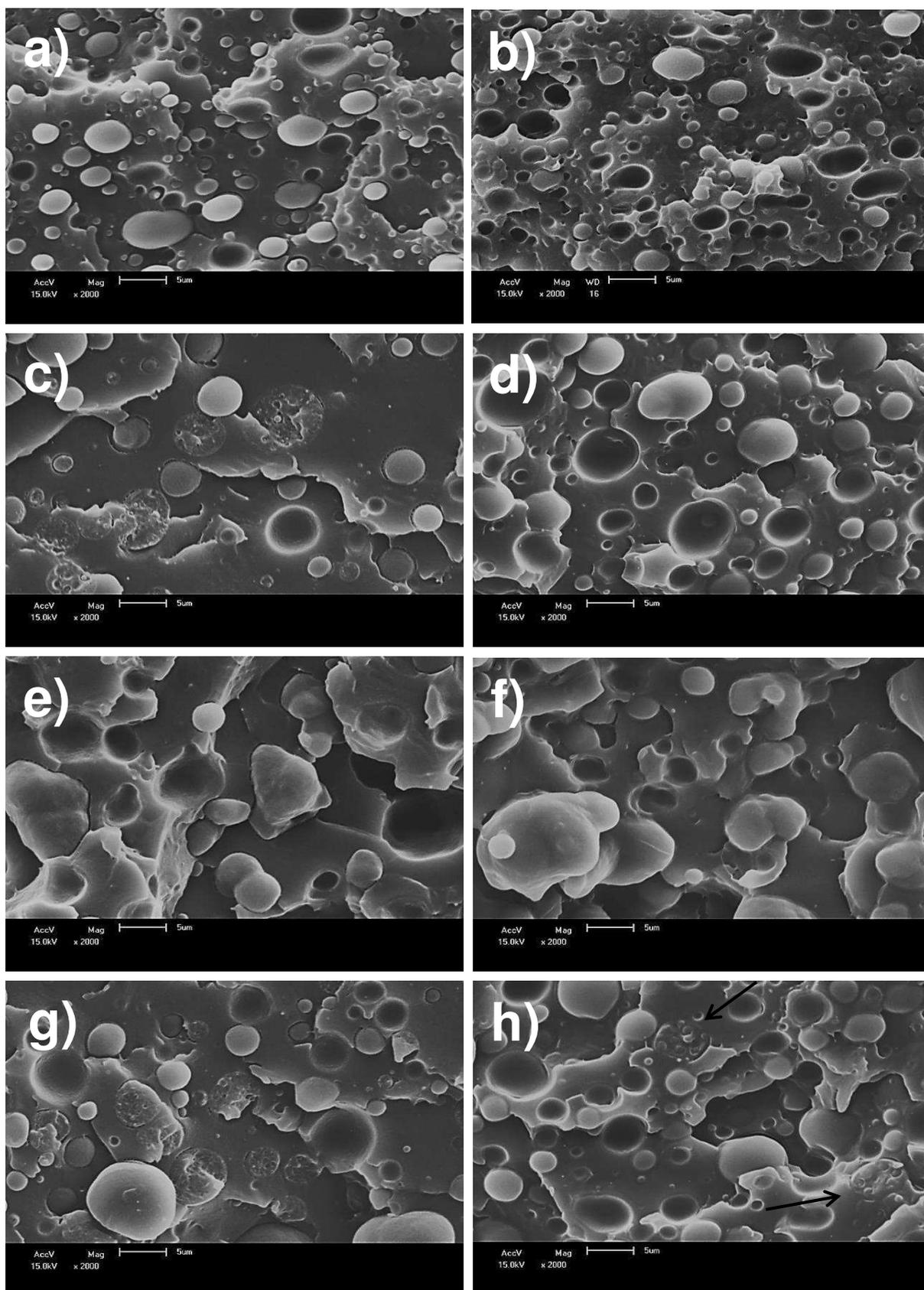


Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV (2000X) da superfície de fratura de: a) PLA/EGMA; b) PLA/EMA-GMA; c) PLA/EGMA/PEgAA E; d) PLA/EMA-GMA/PEgAA E; e) PLA/EGMA/PEgAA M-E; f) PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E; g) PLA/EGMA/PEgAA E-E; h) PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E.

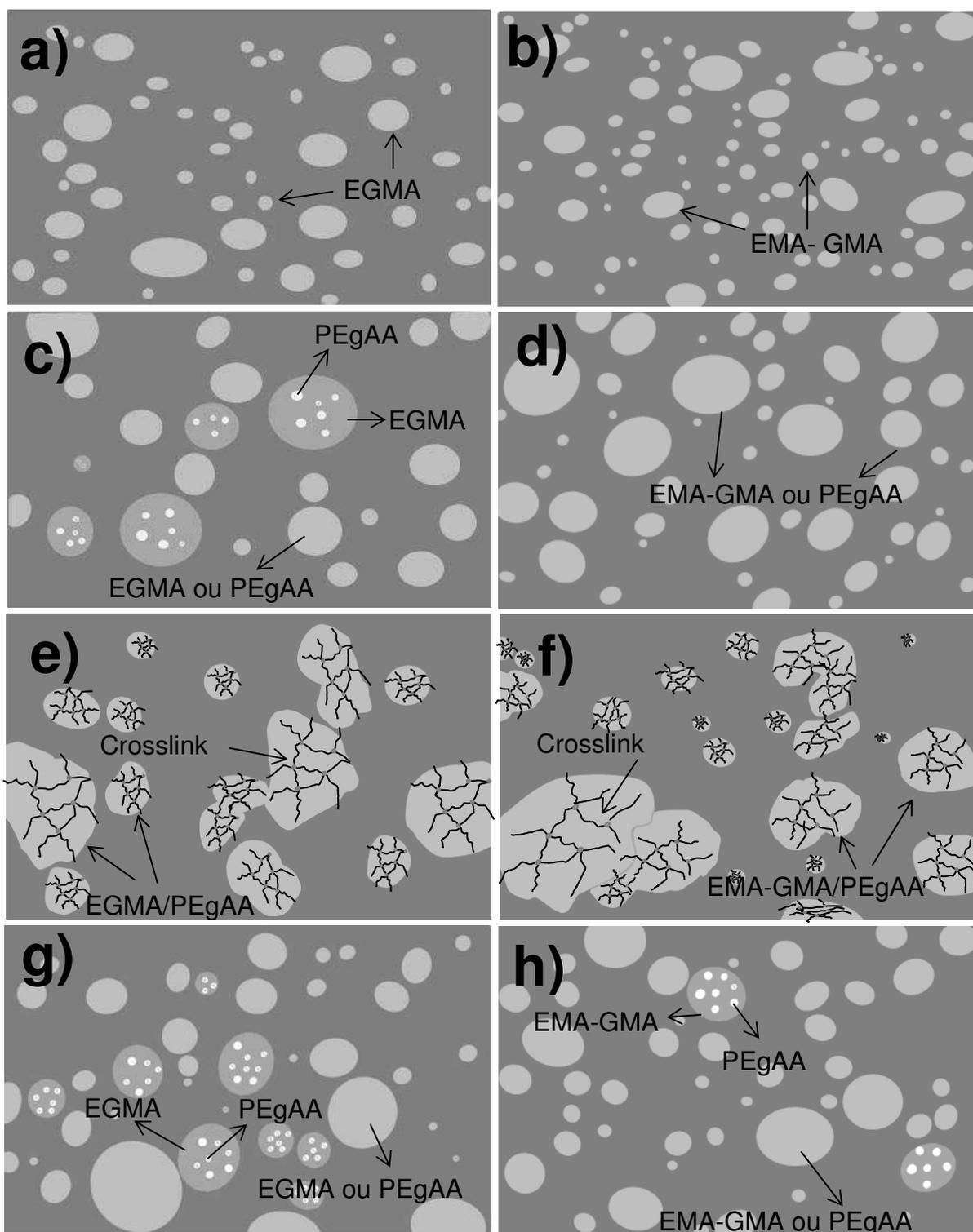


Figura 24 – Esquema da morfologia observada para: a) PLA/EGMA; b) PLA/EMA-GMA; c) PLA/EGMA/PEgAA E; d) PLA/EMA-GMA/PEgAA E; e) PLA/EGMA/PEgAA M-E; f) PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E; g) PLA/EGMA/PEgAA E-E; h) PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E.

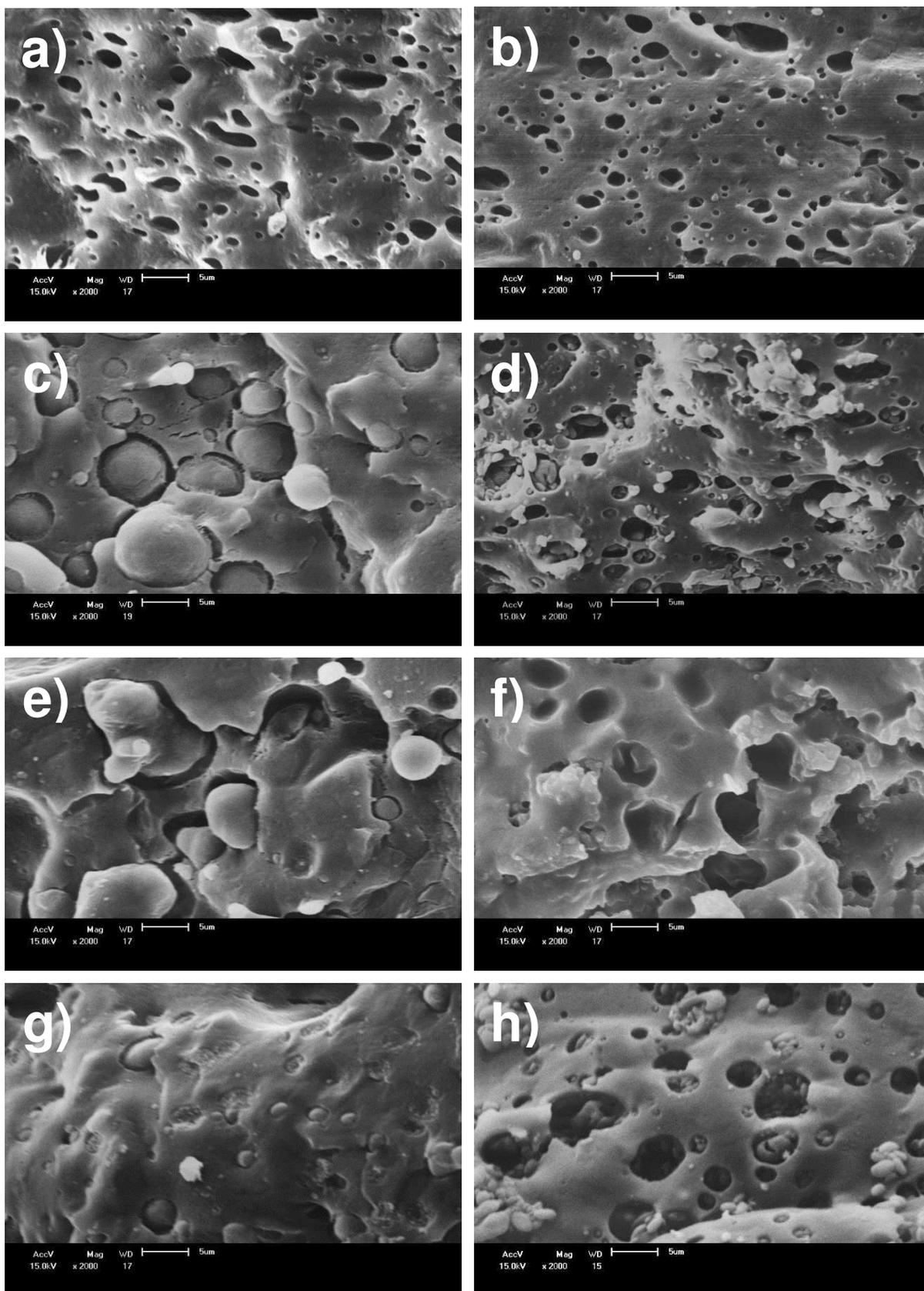


Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV (2000X) da superfície de fratura, após extração de fase, de: a) PLA/EGMA; b) PLA/EMA-GMA; c) PLA/EGMA/PEgAA E; d) PLA/EMA-GMA/PEgAA E; e) PLA/EGMA/PEgAA M-E; f) PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E; g) PLA/EGMA/PEgAA E-E; h) PLA/EMA-GMA/PEgAA E-E.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi avaliar a reatividade do copolímero PEgAA com os copolímeros EMA, EGMA e EMA-GMA por reometria de torque, e também investigar o efeito da combinação do PEgAA com o EGMA ou com o EMA-GMA e de sequências de mistura nas propriedades e na morfologia de blendas com matriz de PLA. A blenda EMA/PEgAA não apresentou evidência de reações por reometria de torque. Houve um aumento substancial no torque quando PEgAA foi misturado com EGMA e com EMA-GMA. Este aumento no torque foi atribuído às reações entre grupo carboxila do PEgAA com grupos epóxi presentes no EGMA e no EMA-GMA. As reações entre PEgAA e EGMA foram mais rápidas que as reações entre PEgAA e EMA-GMA. O PEgAA foi mais reativo com o EGMA do que com o EMA-GMA. A reatividade do PEgAA com o EGMA e do PEgAA com o EMA-GMA aumentou com o aumento da temperatura. A sequência de mistura dos copolímeros com o PLA afetou as propriedades reológicas e a morfologia das blendas PLA/EGMA/PEgAA e PLA/EMA-GMA/PEgAA. As blendas onde EGMA ou EMA-GMA foi misturado com PEgAA no misturador interno e então a blenda PEgAA/EGMA ou PEgAA/EMA-GMA foi misturada ao PLA em uma extrusora dupla rosca (PLA/EGMA/PEgAA M-E e PLA/EMA-GMA/PEgAA M-E) mostraram maior viscosidade a baixas frequências e morfologia onde partículas da blenda PEgAA/EGMA ou PEgAA/EMA-GMA, de formato irregular, encontram-se dispersas na matriz PLA. O aumento na viscosidade e a morfologia obtida podem ser atribuídas a reações de reticulação durante a mistura dos copolímeros PEgAA e EGMA ou EMA-GMA no misturador interno. As blendas contendo o copolímero EMA-GMA exibiram maior resistência ao impacto. De um modo geral, para os sistemas ternários estudados não foi alcançado um ganho significativo na propriedade de resistência ao impacto, o que pode ser atribuído a baixa concentração de grupos funcionais nos copolímeros e a elevada rigidez do copolímero PEgAA. Entretanto, informações relevantes foram obtidas através desse estudo, que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de outros sistemas com o PLA ou com outras matrizes poliméricas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outras matrizes poliméricas e copolímeros, que possam propiciar uma melhor interação entre os componentes.
- Realizar espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), no intuito de corroborar a ocorrência das reações evidenciadas.
- Avaliar propriedades reológicas no modo extensional, uma vez que o PLA é bastante utilizado em embalagens (filmes).
- Avaliar a morfologia das blendas por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) para melhor observar a interface e a estrutura das fases com inclusões.

REFERÊNCIAS

- ABT, T.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; DE ILARDUYA, A. M. Toughening of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 1, p. 163-171, 2012.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898-1914, 2012.
- ALYAMAC, E.; YILMAZER, U. Reactive extrusion of poly (ethylene terephthalate)–(ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate)–organoclay nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 28, n. 2, p. 251-258, 2007.
- ARAÚJO, J. P.; SILVA, R. C.; LIMA, J. C.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. Mechanical and Thermal Behavior of PLA/PEgAA Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 367, n. 1, p. 82-89, 2016.
- AROSTEGUI, A.; NAZABAL, J. Supertoughness and critical interparticle distance dependence in poly (butylene terephthalate) and poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 19, p. 2236-2247, 2003.
- AURAS, R. A.; LIM, L.-T.; SELKE, S. E.; TSUJI, H. **Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. ISBN 978-0-470-29366-9.
- BANG, K. M. Asbestosis Mortality in the United States, 1970-2014. **EC Pulmonology and Respiratory Medicine**, v. 4, p. 52-58, 2017.
- BHARDWAJ, R.; MOHANTY, A. K. Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer-based nanostructures. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2476-2484, 2007.
- BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. Chain extension of polyesters PET and PBT with N, N'-bis (glycidyl ester) pyromellitimides. I. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 1705-1714, 1995.
- BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 2, p. 415-433, 1999.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; DE MELO, T. J. Tenacificação do Poli (Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 2, p. 164-169, 2012.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. Mechanical and Morphological Properties of PLA/BioPE Blend Compatibilized with E-GMA and EMA-GMA Copolymers. **Macromolecular Symposia**, v. 367, n. 1, p. 176-182, 2016.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2013. ISBN 978-85-216-2124-9.

CANTO, L.; MANTOVANI, G.; COVAS, J.; HAGE, E.; PESSAN, L. Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 1, p. 102-110, 2007.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116-125, 2010.

DENG, S.; BAI, H.; LIU, Z.; ZHANG, Q.; FU, Q. Toward Supertough and Heat-Resistant Stereocomplex-Type Polylactide/Elastomer Blends with Impressive Melt Stability via in Situ Formation of Graft Copolymer during One-Pot Reactive Melt Blending. **Macromolecules**, v. 52, n. 4, p. 1718-1730, 2019.

DI LORENZO, M. L.; OVYN, R.; MALINCONICO, M.; RUBINO, P.; GROHENS, Y. Peculiar crystallization kinetics of biodegradable poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 12, p. 2698–2705, 2015.

DJELLALI, S.; HADDAOUI, N.; SADOON, T.; BERGERET, A.; GROHENS, Y. Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly (lactic acid) and poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. **Iranian Polymer Journal**, v. 22, n. 4, p. 245-257, 2013.

FENG, Y.; ZHAO, G.; YIN, J.; JIANG, W. Reactive compatibilization of high-impact poly (lactic acid)/ethylene copolymer blends catalyzed by N, N-dimethylstearylamine. **Polymer International**, v. 63, n. 7, p. 1263-1269, 2013.

GALLEGO, R.; LÓPEZ-QUINTANA, S.; BASURTO, F.; NÚÑEZ, K.; VILLARREAL, N.; MERINO, J. Synthesis of new compatibilizers to poly (lactic acid) blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 3, p. 522-530, 2014.

GONZALEZ-GARZON, M.; SHAHBIKIAN, S.; HUNEULT, M. A. Properties and phase structure of melt-processed PLA/PMMA blends. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 2, p. 58, 2018.

GUO, B.; CHAN, C. M. Chain extension of poly (butylene terephthalate) by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 11, p. 1827-1834, 1999.

GUO, W.; TAO, J.; YANG, C.; SONG, C.; GENG, W.; LI, Q.; WANG, Y.; KONG, M.; WANG, S. Introduction of environmentally degradable parameters to evaluate the biodegradability of biodegradable polymers. **PLoS One**, v. 7, n. 5, p. e38341, 2012.

HAIDER, T. P.; VÖLKER, C.; KRAMM, J.; LANDFESTER, K.; WURM, F. R. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 1, p. 50-62, 2019.

HAO, Y.; YANG, H.; PAN, H.; RAN, X.; ZHANG, H. The effect of MBS on the heat resistant, mechanical properties, thermal behavior and rheological properties of PLA/EVOH blend. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 8, p. 171, 2018.

HEMMATI, M.; NAZOKDAST, H.; SHARIAT PANAHI, H. Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effects of melt viscosity and interfacial interaction. **Journal of applied polymer science**, v. 82, n. 5, p. 1129-1137, 2001.

HERNÁNDEZ-ALAMILLA, M.; VALADEZ-GONZALEZ, A. The effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide. **Journal of Polymer Engineering**, v. 36, n. 1, p. 31-41, 2016.

HUANG, Y.; ZHANG, C.; PAN, Y.; WANG, W.; JIANG, L.; DAN, Y. Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly (lactic acid)/natural rubber blend. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 375-387, 2013.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

IMRE, B.; RENNER, K.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in poly (lactic acid)/thermoplastic polymer blends. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 1, p. 2-14, 2014.

JAPON, S.; BOOGH, L.; LETERRIER, Y.; MÅNSON, J.-A. Reactive processing of poly (ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5809-5818, 2000.

JIANG, J.; SU, L.; ZHANG, K.; WU, G. Rubber-toughened PLA blends with low thermal expansion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 3993-4000, 2013.

KOWALCZYK, M.; PIORKOWSKA, E.; DUTKIEWICZ, S.; SOWINSKI, P. Toughening of polylactide by blending with a novel random aliphatic–aromatic copolyester. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 59-68, 2014.

LASPRILLA, A. J.; MARTINEZ, G. A.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 1, p. 321-328, 2012.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super toughened poly (lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. **Macromolecules**, v. 43, n. 14, p. 6058-6066, 2010.

LIU, H.; GUO, L.; GUO, X.; ZHANG, J. Effects of reactive blending temperature on impact toughness of poly (lactic acid) ternary blends. **Polymer**, v. 53, n. 2, p. 272-276, 2012.

LY, U. Q.; PHAM, M. P.; MARKS, M. J.; TRUONG, T. N. Density functional theory study of mechanism of epoxy-carboxylic acid curing reaction. **Journal of computational chemistry**, v. 38, n. 14, p. 1093-1102, 2017.

MA, P.; CAI, X.; ZHANG, Y.; WANG, S.; DONG, W.; CHEN, M.; LEMSTRA, P. In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 145-151, 2014.

MA, P.; HRISTOVA-BOGAERDS, D.; GOOSSENS, J.; SPOELSTRA, A.; ZHANG, Y.; LEMSTRA, P. Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 1, p. 146-154, 2012.

MADEC, P.-J.; MARÉCHAL, E. Kinetics and mechanisms of polyesterifications II. Reactions of diacids with diepoxides. In: (Ed.). **Analysis/Reactions/Morphology**: Springer, 1985. p.153-228.

MATĚJKA, L.; POKOMÝ, S.; DUŠEK, K. Network formation involving epoxide and carboxyl groups. **Polymer Bulletin**, v. 7, n. 2-3, p. 123-128, 1982.

NAGARAJAN, V.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Blends of polylactic acid with thermoplastic copolyester elastomer: Effect of functionalized terpolymer type on reactive toughening. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 3, p. 280-290, 2017.

NASCIMENTO, W. A.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. Effect of Copolymers Containing Glycidyl Methacrylate Functional Groups on the Rheological, Mechanical, and Morphological Properties of Poly (ethylene terephthalate). **Polymer Engineering & Science**, 2018.

NASIRTABRIZI, M. H.; KHODABANDLOU, S.; ZARGIN, L.; JADID, A. P. Modification of copolymers using nucleophilic reactions between glycidyl methacrylate and 9-anthracene carboxylic acid. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 6, 2014.

NOFAR, M.; MAANI, A.; SOJOUDI, H.; HEUZEY, M.; CARREAU, P. Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow. **Journal of Rheology**, v. 59, n. 2, p. 317-333, 2015.

NOFAR, M.; OGUZ, H.; OVALI, D. Effects of the matrix crystallinity, dispersed phase, and processing type on the morphological, thermal, and mechanical properties of polylactide-based binary blends with poly [(butylene adipate)-co-terephthalate] and poly [(butylene succinate)-co-adipate]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 23, p. 47636, 2019.

NOFAR, M.; SACLIGIL, D.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R.; HEUZEY, M.-C. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. **International journal of biological macromolecules**, 2018.

OJIJO, V.; RAY, S. S. Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization. **Polymer**, v. 80, p. 1-17, 2015.

OYAMA, H. T. Super-tough poly (lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 747-751, 2009.

PALSIKOWSKI, P. A.; KUCHNIER, C. N.; PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R. Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 330-341, 2017.

PRACELLA, M.; CHIONNA, D.; PAWLAK, A.; GALESKI, A. Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate–modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 5, p. 2201-2211, 2005.

RATHI, S.; CHEN, X.; COUGHLIN, E. B.; HSU, S. L.; GOLUB, C. S.; TZIVANIS, M. J. Toughening semicrystalline poly (lactic acid) by morphology alteration. **Polymer**, v. 52, n. 19, p. 4184-4188, 2011.

REIS, A. V.; FAJARDO, A. R.; SCHUQUEL, I. T.; GUILHERME, M. R.; VIDOTTI, G. J.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Reaction of glycidyl methacrylate at the hydroxyl and carboxylic groups of poly (vinyl alcohol) and poly (acrylic acid): is this reaction mechanism still unclear? **The Journal of organic chemistry**, v. 74, n. 10, p. 3750-3757, 2009.

RIGOUSSEN, A.; RAQUEZ, J.-M.; DUBOIS, P.; VERGE, P. A dual approach to compatibilize PLA/ABS immiscible blends with epoxidized cardanol derivatives. **European Polymer Journal**, v. 114, p. 118-126, 2019.

RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. **Analytica chimica acta**, v. 808, p. 18-43, 2014.

RODRIGUEZ, E.; SHAHBIKIAN, S.; MARCOS, B.; HUNEALULT, M. A. Hydrolytic stability of polylactide and poly (methyl methacrylate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 11, p. 45991, 2018.

SCHNEIDERMAN, D. K.; HILLMYER, M. A. 50th anniversary perspective: There is a great future in sustainable polymers. **Macromolecules**, v. 50, n. 10, p. 3733-3749, 2017.

SI, W.-J.; YANG, L.; WENG, Y.-X.; ZHU, J.; ZENG, J.-B. Poly (lactic acid)/biobased polyurethane blends with balanced mechanical strength and toughness. **Polymer Testing**, v. 69, p. 9-15, 2018.

STANDAU, T.; ZHAO, C.; MURILLO CASTELLÓN, S.; BONTEN, C.; ALTSTÄDT, V. Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA). **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 306, 2019.

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

SUI, G.; WANG, K.; XU, S.; LIU, Z.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. The combined effect of reactive and high-shear extrusion on the phase morphologies and properties of PLA/OBC/EGMA ternary blends. **Polymer**, v. 169, p. 66-73, 2019.

SUPARANON, T.; PHUSUNTI, N.; PHETWAROTAI, W. Properties and characteristics of polylactide blends: Synergistic combination of poly (butylene succinate) and flame retardant. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 2, p. 785-794, 2018.

TSAI, C. H.; CHANG, F. C. Polymer blends of PBT and PP compatibilized by ethylene-co-glycidyl methacrylate copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 2, p. 321-332, 1996.

URDL, K.; KANDELBAUER, A.; KERN, W.; MÜLLER, U.; THEBAULT, M.; ZIKULNIG-RUSCH, E. Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers—a critical review. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 232-249, 2017.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer Blends Handbook**. 2. Dordrecht: Springer Reference, 2014. ISBN 9400760647.

VILAY, V.; MARIATTI, M.; AHMAD, Z.; PASOMSOUK, K.; TODO, M. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly (L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone) and poly (L-lactide)/poly (butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 3, p. 1784-1792, 2009.

WANG, M.; WU, Y.; LI, Y.-D.; ZENG, J.-B. Progress in Toughening Poly (Lactic Acid) with Renewable Polymers. **Polymer Reviews**, v. 57, n. 4, p. 1-37, 2017.

WANG, S.; PANG, S.; XU, N.; PAN, L.; LIN, Q. In situ compatibilization of polylactide/thermoplastic polyester elastomer blends using a multifunctional epoxide compound as a processing agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 20, 2016.

WANG, Y.; WEI, Z.; LI, Y. Toughening polylactide with epoxidized styrene–butadiene impact resin: Mechanical, morphological, and rheological characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 13, 2018.

WONG, A.-Y.; LAM, F. Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. **Polymer Testing**, v. 21, n. 6, p. 691-696, 2002.

WU, C.-P.; WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y. Influence of asymmetric ratio of polystyrene-block-poly (methyl methacrylate) block copolymer on the crystallization rate of PLA. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 160-169, 2015.

WU, M.; WU, Z.; WANG, K.; ZHANG, Q.; FU, Q. Simultaneous the thermodynamics favorable compatibility and morphology to achieve excellent comprehensive mechanics in PLA/OBC blend. **Polymer**, v. 55, n. 24, p. 6409-6417, 2014.

XANTHOS, M.; YOUNG, M. W.; KARAYANNDIS, G.; BIKIARIS, D. Reactive modification of polyethylene terephthalate with polyepoxides. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 4, p. 643-655, 2001.

YAMOUM, C.; MAIA, J.; MAGARAPHAN, R. Rheological and thermal behavior of PLA modified by chemical crosslinking in the presence of ethoxylated bisphenol A dimethacrylates. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 1, p. 102-112, 2017.

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

ZHANG, C.; WANG, W.; HUANG, Y.; PAN, Y.; JIANG, L.; DAN, Y.; LUO, Y.; PENG, Z. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. **Materials & Design**, v. 45, p. 198-205, 2013.

ZHANG, N.; WANG, Q.; REN, J.; WANG, L. Preparation and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 250-256, 2009.

ZHANG, N.; ZENG, C.; WANG, L.; REN, J. 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, n. 1, p. 286-292, 2013.

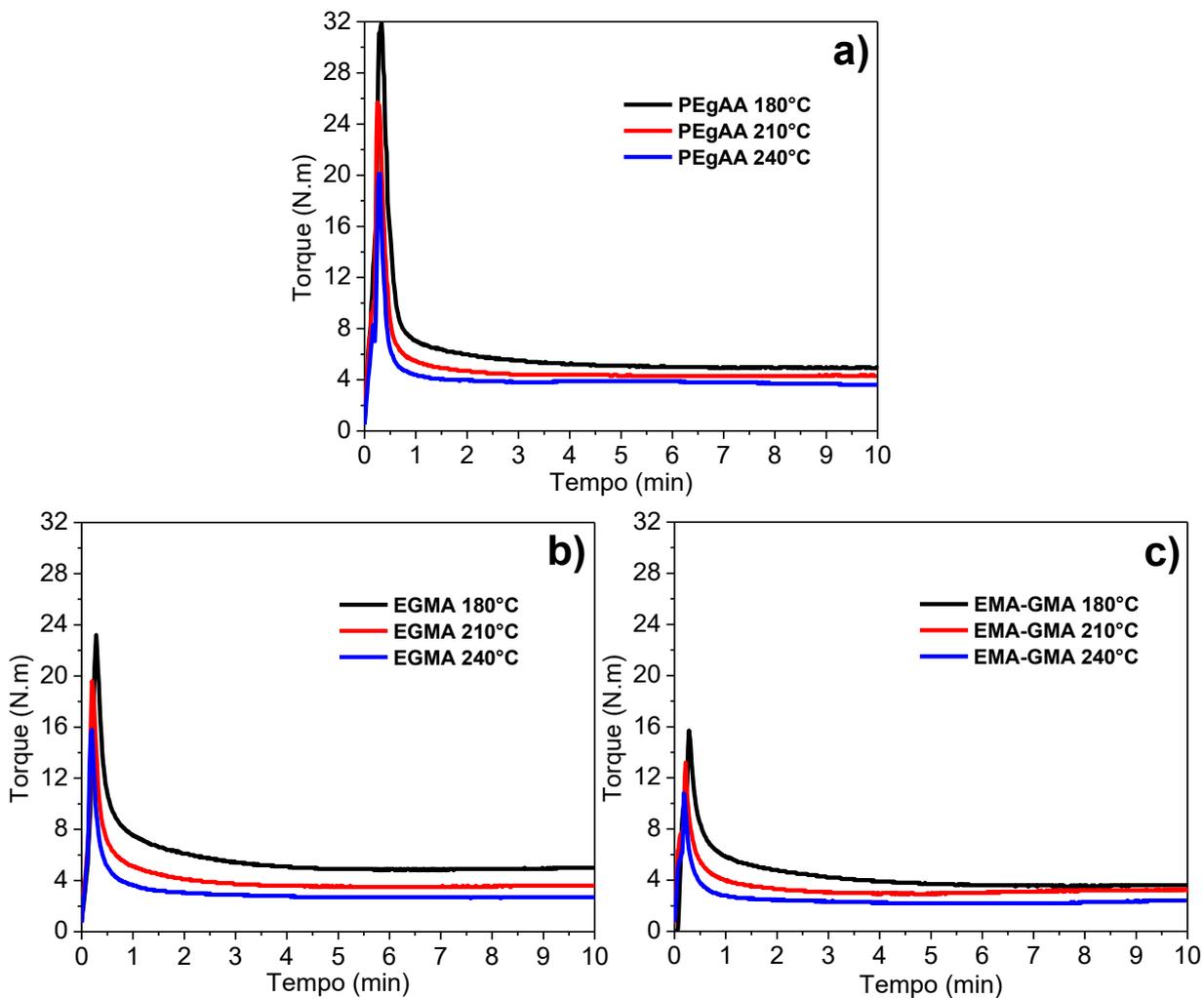
ZHANG, X.; LI, Y.; HAN, L.; HAN, C.; XU, K.; ZHOU, C.; ZHANG, M.; DONG, L. Improvement in toughness and crystallization of poly (L-lactic acid) by melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 12, p. 2498-2508, 2013.

ZHANG, Z.-X.; HE, Z.-Z.; YANG, J.-H.; HUANG, T.; ZHANG, N.; WANG, Y. Crystallization controlled shape memory behaviors of dynamically vulcanized poly (l-lactide)/poly (ethylene vinyl acetate) blends. **Polymer Testing**, v. 51, p. 82-92, 2016.

ZHAO, Y. Q.; CHEN, F. Q.; WU, Z. H.; FENG, Y. H.; QU, J. P. Morphology, mechanical, and rheological properties of poly (lactic acid)/ethylene acrylic acid copolymer blends processing via vane extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 8, 2014.

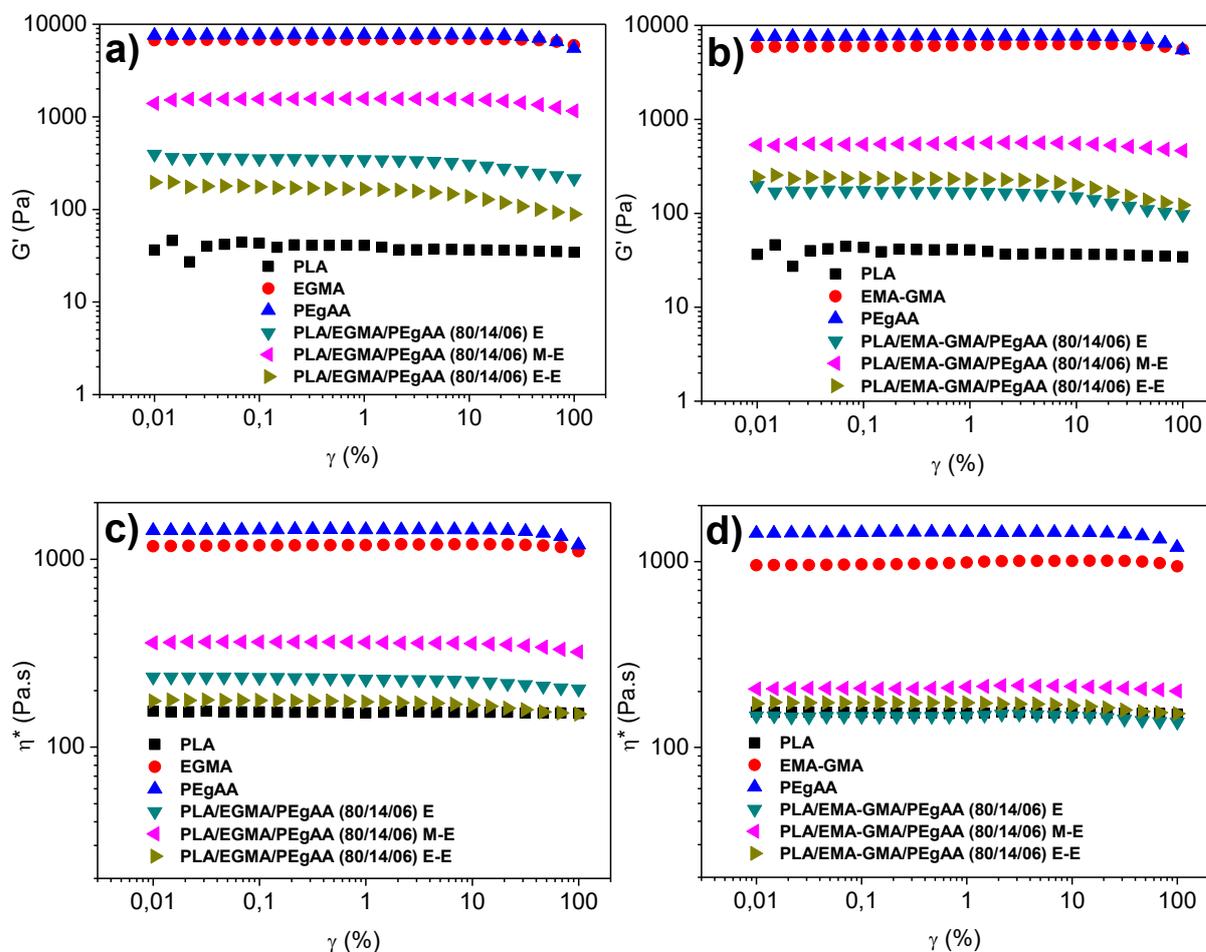
ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. **Nature**, v. 540, n. 7633, p. 354, 2016.

APÊNDICE A – Influência temperatura na reometria de torque dos copolímeros puros



Varição do torque em função do tempo para os copolímeros (a) PEGAA, (b) EGMA e (c) EMA-GMA e, em diferentes temperaturas (180, 210 e 240°C).

APÊNDICE B – Varredura de deformação para blendas ternárias



Módulo de armazenamento (G') e viscosidade complexa (η^*) para os polímeros puros e para as blendas (a, c) PLA/EGMA/PEgAA e (b, d) PLA/EMA-GMA/PEgAA.

ANEXO A – Ficha técnica do PLA



Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of

| Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾ | | |
|--|-------------|-------------|
| Physical Properties | Ingeo 2003D | ASTM Method |
| Specific Gravity | 1.24 | D792 |
| MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg) | 6 | D1238 |
| Clarity | Transparent | |
| Mechanical Properties | | |
| Tensile Strength @ Break, psi (MPa) | 7,700 (53) | D882 |
| Tensile Yield Strength, psi (MPa) | 8,700 (60) | D882 |
| Tensile Modulus, kpsi (GPa) | 500 (3.5) | D882 |
| Tensile Elongation, % | 6.0 | D882 |
| Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m) | 0.3 (16) | D256 |
| Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾ | | |
| Heat Distortion Temperature (°C) | 55 | E2092 |

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025%

| Processing Temperature Profile ⁽¹⁾ | | |
|---|------------|-------|
| Melt Temperature | 410°F | 210°C |
| Feed Throat | 113°F | 45°C |
| Feed Temperature | 355°F | 180°C |
| Compression Section | 375°F | 190°C |
| Metering Section | 390°F | 200°C |
| Adapter | 390°F | 200°C |
| Die | 375°F | 190°C |
| Screw Speed | 20-100 rpm | |

(1) These are starting points and may need to be optimized.

(250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. Ingeo biopolymer is made of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria participate in this degradation process. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Ingeo biopolymer meets the requirements of these four standards with limitation of maximum thickness 3.2mm.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientpackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted

component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended by 1282/2011. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended by 1282/2011. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December

1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions.

Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time. Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

 NatureWorks LLC
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

ANEXO B – Ficha técnica do PEGAA



Technical Information
www.addivant.com
Effective: 4/1/2013

POLYBOND® 1009

Polymer Modifier

POLYBOND® 1009 is an acrylic acid modified high density polyethylene copolymer.

CAS Number 9010-77-9

Typical Physical Properties of POLYBOND® 1009

| Property | Typical Value | Test Based On |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Appearance | Off-white Pellet | Visual |
| Melt Flow Rate @ 190°C, 2.16Kg | 5.0 g/10 min | ASTM D-1238 |
| Acrylic Acid Content | Ultra-High* | Internal FTIR Procedure |
| Density @ 23°C | 0.95 g/cm ³ | ASTM D-792 |
| Bulk Density | 0.5 g/cm ³ | ASTM D-1895B |
| Melting Point | 127°C | DSC |

* Ultra-High = Acrylic Acid Content typically in the range of 3.3 to 6.3%.

Applications

- Additive for polyethylene providing improved adhesion to metals and other polar surfaces

Food Contact

POLYBOND® 1009 is approved for use under a several sections of the USA FDA 21CFR regulations as well as the European Food Regulations. Check with the Product Safety and Regulatory Affairs Department of Addivant™ for current status.

Regulatory Status

The components of POLYBOND® 1009 are listed on USA TSCA Inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for POLYBOND® 1009.

Storage & Handling Precautions

Keep POLYBOND® 1009 dry prior to processing since it is hygroscopic in nature. The liners of open boxes when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, POLYBOND® 1009 can be dried in a hopper dryer or oven for several hours at 95-100°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of POLYBOND® 1009. Purge equipment with polyethylene before and after running POLYBOND® 1009.

For additional handling and toxicological information consult the Addivant™ Material Safety Data Sheet

The information contained herein relates to a specific Addivant™ product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheet. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant™ standard terms and conditions of sale unless the product is sold by Addivant™. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or authorization to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant™ and the Addivant™ logo are trademarks of Addivant™ Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2013 Addivant™ Corporation. All rights reserved.

ANEXO C – Ficha técnica do EMA-GMA

LOTADER[®] AX 8900

TERPOLYMER Ethylene – Acrylic Ester– Glycidyl Methacrylate (GMA)

Description

LOTADER[®] AX 8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized under high pressure in an autoclave process. Comonomer content is high.

Main applications

Due to its properties (reactivity, softness), LOTADER[®] AX 8900 is an additive (toughener) of choice in order to improve the impact strength of engineering thermoplastics like PA, Polyesters (PBT, PET.), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be use as a compatibilizer for Polyesters/Polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures.

Typical characteristics

| Characteristics | Value | Unit | Test Method |
|-------------------------------|-------|--------|-----------------|
| Melt index (190°C / 2,16 kg) | 6 | g/10mn | ASTM D 1238 |
| Methyl Acrylate content | 24 | % wt | FTIR (internal) |
| Glycidyl Methacrylate content | 8 | % wt | FTIR (internal) |

Main properties

- Acrylic Ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low cristallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimale dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, LOTADER[®] AX 8900 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- Good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass..



ANEXO D – Ficha técnica do EGMA

LOTADER® AX8840

Ethylene - Glycidyl Methacrylate copolymer

DESCRIPTION

LOTADER® AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized by high-pressure autoclave process.

- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER® AX8840** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- **LOTADER® AX8840** exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

TYPICAL PROPERTIES

| Characteristics | Value | Unit | Test Method |
|--|-------|-------------------|------------------------|
| Glycidyl Methacrylate content | 8 | % Wt | FTIR (internal method) |
| Melt Index (190°C / 2.16 kg) | 5 | g/10min | ISO 1133 / ASTM D1238 |
| Melting point | 106 | °C | ISO 11357-3 |
| Density | 0.94 | g/cm ³ | ISO 1183 / ASTM D1505 |
| Vicat softening temperature (10N) ⁽¹⁾ | 87 | °C | ISO 306 / ASTM D1525 |
| Flexural modulus ⁽¹⁾ | 85 | MPa | ISO 178 / ASTM D790 |
| Elongation at break ⁽¹⁾ | 400 | % | ISO 527-2 / ASTM D638 |
| Tensile strength at break ⁽¹⁾ | 8 | MPa | ISO 527-2 / ASTM D638 |
| Hardness Shore D (at 1s) ⁽¹⁾ | 50 | | ISO 868 / ASTM D2240 |

⁽¹⁾ On compression molded samples.

APPLICATIONS

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, **LOTADER® AX8840** can be use as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

LOTADER®
BY ARKEMA

ANEXO E – Ficha técnica do EMA

LOTRYL® 29MA03**Ethylene – Methyl Acrylate copolymer****DESCRIPTION**

LOTRYL® 29MA03 is a random copolymer of Ethylene and Methyl Acrylate produced by high-pressure radical polymerization process.

TYPICAL PROPERTIES

| Characteristics | Value | Unit | Test Method |
|--|-------|-------------------|------------------------|
| Methyl Acrylate content | 27-31 | % Wt | FTIR (Internal method) |
| Melt Index (190°C / 2.16 kg) | 2-3.5 | g/10min | ISO 1133 / ASTM D1238 |
| Density (23°C) | 0.95 | g/cm ³ | ISO 1183 / ASTM1505 |
| Melting point | 61 | °C | ISO 11357-3 |
| Vicat softening point (10N) ⁽¹⁾ | <40 | °C | ISO 306 / ASTM D1525 |
| Flexural modulus ⁽¹⁾ | 8 | MPa | ISO 178 / ASTM D790 |
| Elongation at break ⁽¹⁾ | 900 | % | ISO 527-2 / ASTM D638 |
| Tensile strength at break ⁽¹⁾ | 6 | MPa | ISO 527-2 / ASTM D638 |
| Hardness Shore A ⁽¹⁾ | 75 | - | ISO 868 / ASTM D2240 |

⁽¹⁾ On compression molded samples.

APPLICATIONS

Due to the methyl acrylate content, **LOTRYL® 29MA03** can be used for applications where softness, flexibility and polarity are required. Typical applications are flexible film, polyesters modification and cable compounds.

For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

LOTRYL®
BY ARKEMA