



FORMULAÇÃO DE UM NOVO POLÍMERO À BASE PP E PLA

ARTIGO ORIGINAL

FREITAS, Igor Cândido De ¹

SOARES, Bluma Guenther ²

CORDEIRO, Elisangela Pereira ³

FREITAS, Igor Cândido De. SOARES, Bluma Guenther. CORDEIRO, Elisangela Pereira. **Formulação de um novo polímero à base PP e PLA.** Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 05, Ed. 10, Vol. 17, pp. 137-157. Outubro de 2020. ISSN: 2448-0959, Link de acesso: <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-quimica/novo-polimero>

RESUMO

As misturas contendo polipropileno são utilizadas no setor industrial como material de sacola, cadeira, utensílios domésticos, podendo até ser usadas em baterias de celular. O interesse na criação desse material se deve à baixa densidade em relação aos materiais mais comuns como o ferro e o cerâmico, além da boa resistência à corrosão e razoáveis propriedades mecânicas em ambientes sem elevadas temperatura e pressão. Com o objetivo de diversificar as propriedades mecânicas e viscosas e foi-se usado diferentes tipos de polímeros como o poliácido láctico que apresenta

¹ Engenheiro de Materiais pela UFRJ.

² Orientadora. Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Mestrado em Química. Graduação em Químico.

³ Coorientadora. Doutorado em andamento em Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Especialização em Processamento de Plásticos e Borrachas. Graduação em Licenciatura Plena em Química.



propriedades benéficas para a reciclagem como a degradação. É um desafio o controle da proporção certa e o uso de aditivos e plastificantes para o controle das propriedades desejadas. Os métodos utilizados para mesurar as propriedades das misturas de polipropileno e poliácido láctico com os diferentes tipos de aditivos, compatibilizantes e plastificantes, foram os ensaios de DMA, TGA, tração, DSC e de reologia seguindo as normas ASTM. Os resultados foram promissores, observando-se diferentes propriedades mecânicas e de viscosidade para a mistura PP/PLA/PP-g-MA/D nas diversas proporções. Concluindo assim que os diferentes produtos apresentam aplicação variada na indústria.

Palavras-chave: Polipropileno, poliácido láctico, blendas, óleo de linhaça epoxidado.

1. INTRODUÇÃO

A preparação de blendas poliméricas, ou seja, misturas poliméricas, torna-se um desafio cada vez maior devido à dificuldade de compatibilidade entre os polímeros. Segundo Utracki (1989) a compatibilização é dependente da estrutura cristalina, ligação química, configuração, fases presentes, entre outros. Para Groeninckx (2006) os materiais de misturas multifases são fortemente dependentes de dois parâmetros: controle da interface e controle da morfologia.

De acordo com Utracki (1989), as misturas poliméricas constituem cerca de 36% em peso do consumo total de polímero. São muitos os benefícios relacionados como:

- (i) Fornecer materiais com propriedades desejadas ao menor preço;
- (ii) Entender e aperfeiçoar a performance na engenharia;
- (iii) Melhorar propriedades específicas como resistência ao impacto ou resistência aos solventes;
- (iv) Dar alternativas para a reciclagem e outros meios de reuso.

Podendo beneficiar o fabricante na;



- (i) Melhoria da processabilidade, um produto uniforme e redução de sucata;
- (ii) Mudanças rápidas na formulação;
- (iii) Flexibilidade na planta e alta produtividade;

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no laboratório da professora Bluma Guenther Soares, localizado no Instituto de Macromolécula (IMA), Ilha do Governador, Rio de Janeiro

2.1.1 POLIPROPILENO (PP)

Cedido pela Braskem®, código CP442XP (copolímero heterofásico de propeno e eteno com médio índice de fluidez). Especificações na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações do PP.

	Método ASTM	Unidade	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	6,0
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	145
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7
Densidade	D 792	g/cm ³	0,895

Fonte: Braskem®

2.1.2 POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)

Cedido pela Natureworks LLC, código INGEO 2003D (resina termoplástica derivada de recursos renováveis). Especificações na Tabela 2.



Tabela 2: Propriedades do PLA.

	Método de teste	Unidade	Valor
Densidade / Gravidade Específica	ASTM D792	g/cm ³	1,24
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	ASTM D1238	g / 10 min	6,0
Grade	-	-	L96-H
D-isômero	-	%	4
Massa Molar Ponderal Média	-	g/mol	114317

Fonte: Natureworks LLC

2.1.3 POLIPROPILENO GRAFITIZADO COM ANIDRIDO MALEICO (PP-G-MA)

Fornecido pela Crompton, código Polybond® 3200. Especificações na Tabela 3.

Tabela 3: Características do PP-g-MA

	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (190°C/2,16 kg)	g/10 min	115
Anidrido Maleico	% (massa)	1
Temperatura de Fusão	°C	157

Fonte: Crompton

2.1.4 DRAPEX 8.5

Concedido pela INBRA INDÚSTRIAS QUÍMICAS LTDA. Especificações na Tabela 4.

Tabela 4: Características do Drapex 8.5.

	Método de teste	Unidade	Valor
Densidade	-	g/cm ³	1,025
Ponto de Fulgor	-	°C	460



Viscosidade	-	cP	300
Índice de Epoxi	1.10-Q	g O/100 g min.	8,3
Índice de Acidez	1.3-Q	mg KOH/g máx.	1,5

Fonte: INBRA INDÚSTRIAS QUÍMICAS LTDA

2.2 MISTURA REATIVA NA BRABENDER

2.2.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As amostras foram postas na estufa com temperatura de 60 °C para secagem da umidade por aproximadamente 12 horas. Em seguida devidamente pesadas e misturadas de acordo com a proporção de phr baseada na literatura, Tabela 5 (PLOYPETCHARA *et al.*, 2014).

Tabela 5: Proporção das misturas.

Amostra	PP (phr)	PLA (phr)	PP-g-MA (phr)	D (phr)
PP	100	-	-	-
PLA	-	100	-	-
PP/PLA	50	50	-	-
PP/PLA/D	50	50	-	5
PP/PLA/D	50	50	-	10
PP/PLA/PP-g-MA	50	50	3	-
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	5
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	10

2.2.2 REALIZAÇÃO DA MISTURA

Realizado na BRABENDER GmbH & Co KG ®. Com temperatura de 190 °C, velocidade de torque das geometrias tipo *roller* de 60 rpm, fator de enchimento 0,75, volume da cúpula de 55 cm³ e tempo médio de processamento 8 minutos.



2.3 PROCESSAMENTO NA MOAGEM

Realizada a moagem após a mistura reativa na *BRABENDER*, usando-se o moinho de facas *MARCONI*®, cuja rotação média foi de 850 rpm, seu tamanho foi reduzido até uma granulometria de 15-25µm segundo dados do fabricante do moinho, na sequência foram ensacadas e etiquetadas.

2.4 PARÂMETROS DA INJEÇÃO

2.4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram postas na estufa à 60 °C por aproximadamente 12 horas para ocorrer a secagem.

Nessa etapa usou-se a mini injetora *Thermo Electron Corporation's HAAKE. MiniJet*, para produção de seis corpos de prova, seguindo as normas ASTM D-440 e D-638, sendo a primeira para o teste de DMA e a segunda para o de tração para fazer corpo de prova tipo V. Foram utilizados os seguintes parâmetros de processamento:

- Temperatura de 190° do cilindro;
- Pressão da injeção de 450 Bar por cinco segundos no molde;
- Recalque de 250 Bar;
- Temperatura do molde em torno de 25 ° C;
- O tempo utilizado para fusão do material no cilindro foi de 5 minutos.

2.5 PRENSAGEM

Nessa etapa usou-se material resultante da moagem e serviu para confecção de discos com diâmetro de 25 mm e 1mm de espessura, destinados à reologia. A produção de 4 discos foi feita para cada em moldes de alumínio usando a máquina da *Carver Laboratory Press*. Parâmetros e sequência de processamento listados abaixo:

1. Temperatura das bases 190 °C,



2. Pressão de 2,5 kN por um minuto para realizar a degasagem e mitigar os efeitos dos gases.
3. 3 minutos em 5 kN.
4. Molde foi retirado e posto na prensa a frio por 4 minutos.

2.6 TESTE REOLÓGICO

2.6.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O teste de reologia realizado na máquina *Discovery Hybrid Rheometer*, módulo HR-1, usando os discos feitos na etapa de prensagem, sendo inseridas na placa inferior de uma geometria paralela de 25 mm de diâmetro e aquecida sob atmosfera de nitrogênio até que ela pudesse fluir.

2.6.2 PARÂMETROS DO ENSAIO

Foram usados dois tipos de varreduras, de deformação e de frequência, na primeira a faixa de deformação foi de 0,1-100% com frequência fixada em 1 Hz para verificar a faixa do regime viscoelástico enquanto na segunda a frequência variou de 0,1-100 Hz com deformação fixada em 1%, nos dois casos aplicou-se uma temperatura isotérmica de 190°C e o gap entre as placas de 1000 µm. Os demais parâmetros podem ser observados no anexo 1 seguindo a norma ASTM: D 4440 – 01.

2.7 EXECUTANDO O ENSAIO DE TRAÇÃO

2.7.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Foram utilizados os corpos de prova produzidos na etapa da injeção, tipo V segundo a norma ASTM D638, a máquina foi ajustada com a distância entre o aperto de 25,4 mm e a velocidade do deslocamento foi de 5 mm.min⁻¹, sem uso de extensômetro.



2.7.2 REALIZAÇÃO DO ENSAIO E PARÂMETROS

A máquina utilizada foi da EMIC modelo DL-3000, os parâmetros do teste foram baseados na norma ASTM D638. O Módulo de *Young* foi calculando escolhendo dois pontos dentro da faixa elástica.

2.8 ANÁLISE DE CRISTALINIDADE NO DSC

2.8.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os ensaios de DSC foram realizados na máquina DSC 204 F1 Phoenix®, com uma panela de referência já predefinida. No preparo do recipiente foram feitos furos nas tampas de alumina, sentido de dentro para fora, a massa das amostras foram de $10 \pm 0,5$ mg e de seus respectivos cadinhos ficaram na faixa de 40 ± 5 mg, na sequência colocadas dentro da máquina.

2.8.2 PARÂMETROS DE ENSAIO

Etapas de operação enumeradas no apêndice. Utilizou-se como dados o segundo aquecimento e o segundo resfriamento com uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguindo a norma ASTM E793 – 06, Tabela 5. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado usando a Equação (1). O fluxo de nitrogênio utilizado para resfriamento está indicado como P2 e PG em ml/min. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado usando a Equação (1):

$$X_{c-DSC} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times \phi} \times 100\% \quad (1)$$

ΔH_m e ΔH_{cc} são as entalpias de fusão da mistura e a cristalização a frio do PLA, respectivamente; ΔH_m^0 é a entalpia de fusão teórica do PP 100% cristalino que equivale a ($\Delta H_{m.PP} = 138,0 \text{ J / g}$); e a ϕ é a fração em massa de (PLA + PP) na mistura.



Tabela 5

Num	Modo	Tem p (°C)	HR (K/mi n)	Acq.Ra te (pts/mi n)		Duraçã o (hhrm m)			ST C		P2:N2	PG:N 2	LN2
-	Início	20				1	2 0	7 0	1	-	Início	20	
1	Dinâmico	200	10	300	00:1 8	1	2 0	7 0	1	1	Dinâmico	200	10
2	Isoterma	200		50	00:0 5	1	2 0	7 0	1	2	Isoterma	200	
3	Dinâmico	0	10	300	00:2 0	1	2 0	7 0	1	3	Dinâmico	0	10
4	Isoterma	0		50	00:0 5	1	2 0	7 0	1	4	Isoterma	0	
5	Dinâmico	200	10	300	00:2 0	1	2 0	7 0	1	5	Dinâmico	200	10
6	Isoterma	200		50	00:0 2	1	2 0	7 0	1	6	Isoterma	200	
7	Dinâmico	20	10	300	00:1 8	1	2 0	7 0	1	7	Dinâmico	20	10
8	Isoterma	20		300	00:0 1	1	2 0	7 0	OF F	8	Isoterma	20	
-	Emergência	210					2 0	7 0	OF F	-	Emergência	210	

2.9 ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO NO TGA

2.10 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesse teste houve a utilização da máquina *TA Instruments Q50*, foram utilizadas amostras moídas de massa aproximadamente 10 ± 2 mg.

2.11 PARÂMETROS

A faixa de análise foi de 25 até 700 °C com uma taxa de 20 °C/min. O tempo de teste foi de 6 horas. Os parâmetros seguiram a norma ASTM E1131.

2.12 ANÁLISE TERMO-MECÂNICA NO DMA

2.13 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os corpos de prova de formato retangulares produzidos na injeção foram cortados até um comprimento de 35 mm.

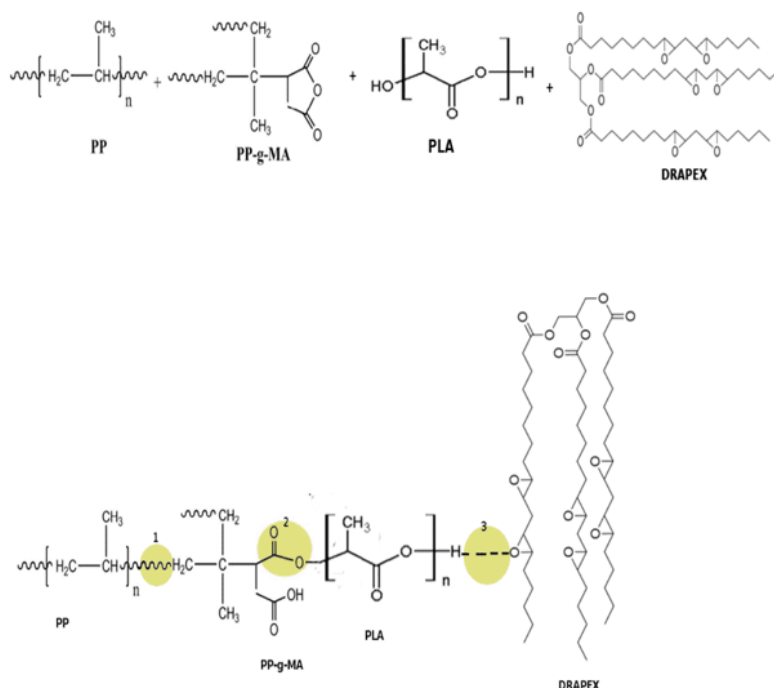
2.14 REALIZAÇÃO DO ENSAIO

A máquina usada foi a *TA instruments DMA Q800*. A faixa de análise foi de -50 °C até 150 °C com taxa de 3 °C/min em atmosfera de nitrogênio de 40 ml/min e frequência de 1Hz, seguindo as normas ASTM D4065, D4440 e D5279.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 INTERAÇÃO DOS POLÍMEROS

Figura 1 : Possíveis interações entre os componentes



Fonte: (ZANJANIJAM; HAKIMAZIZI, 2016)



Devido a mistura reativa, ocorre muitas interações entre os polímeros. Uma provável interação entre os polímeros pode ser evidenciada na Figura 1. (ZANJANIJAM; HAKIMAZIZI, 2016).

Em (1) pode-se observar a ligação do PP com PP-g-MA de forma natural e em cadeia; Já em (2) ocorre a quebra do grupo anidrido do PP-g-MA devido à interação com a hidroxila do PLA e ocorrendo assim uma ligação caracterizada por um éter; Enquanto em (3) ocorre ligações de hidrogênio entre o Drapex e o PLA. Outra reação que pode ocorrer em (3) é a quebra do anel epóxi do plastificante e ligando diretamente na cadeia do PLA (AL-MULLA *et al.*, 2010).

3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

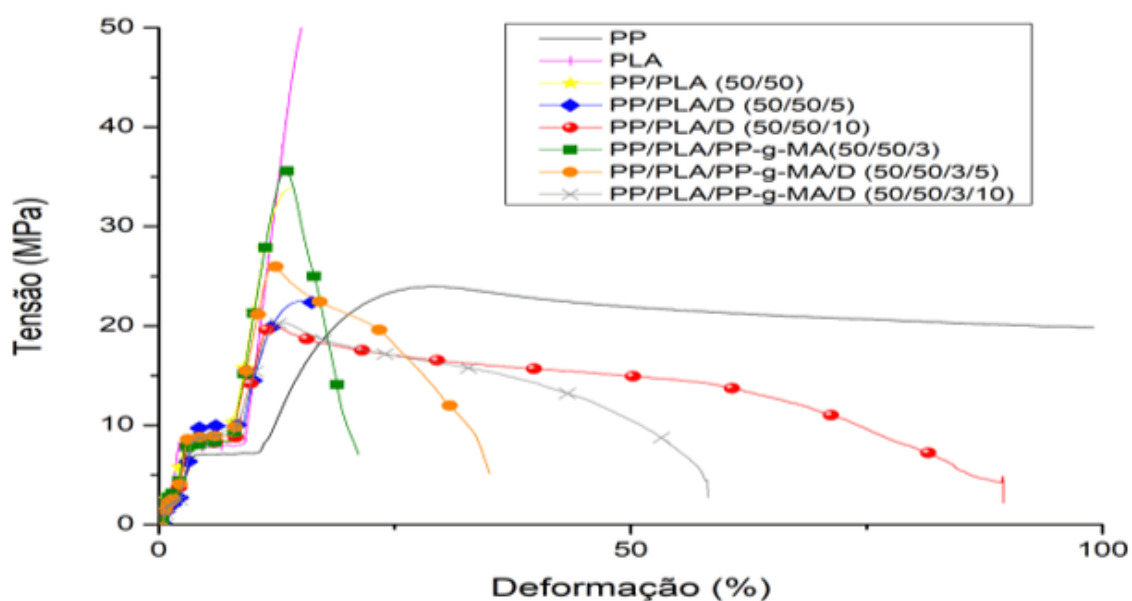
Tabela 6:Comparativo entre as misturas no ensaio de tração

Amostra	Tensão Max (MPa)	Def. Max. (%)	Mod. Elasticidade (MPa)	De	Alongamento na Ruptura (%)
PP (100)	23,79 ± 0,59	8,33 ± 0,75	951,92 ± 50,23		1233,33 ± 20,18
PLA (100)	50,60 ± 3,73	5,07 ± 0,72	2307,75 ± 105,76		16,19 ± 3,14
PP/PLA (50/50)	33,31 ± 0,85	5,33 ± 0,49	1444 ± 148,2		31,24 ± 5,23
PP/PLA/D (50/50/5)	21,00 ± 0,88	5,1 ± 0,46	1248 ± 74,39		42,18 ± 3,56
PP/PLA/D (50/50/10)	18,44 ± 0,57	4,54 ± 0,14	1273 ± 52,41		89,46 ± 4,12
PP/PLA/PP-g-MA (50/50/3)	34,02 ± 1,78	5,11 ± 0,23	1577 ± 73,32		21,16 ± 7,05
PP/PLA/PP-g- MA/D (50/50/3/5)	25,01 ± 1,19	4,74 ± 0,34	1424 ± 131,29		35,07 ± 2,14

PP/PLA/PP-g-MA/D (50/50/3/10)	19,95 ± 0,46	4,92 ± 0,45	1200 ± 97,32	58,14 ± 4,81
--------------------------------------	--------------	-------------	--------------	--------------

Fonte: Autor; Origin.

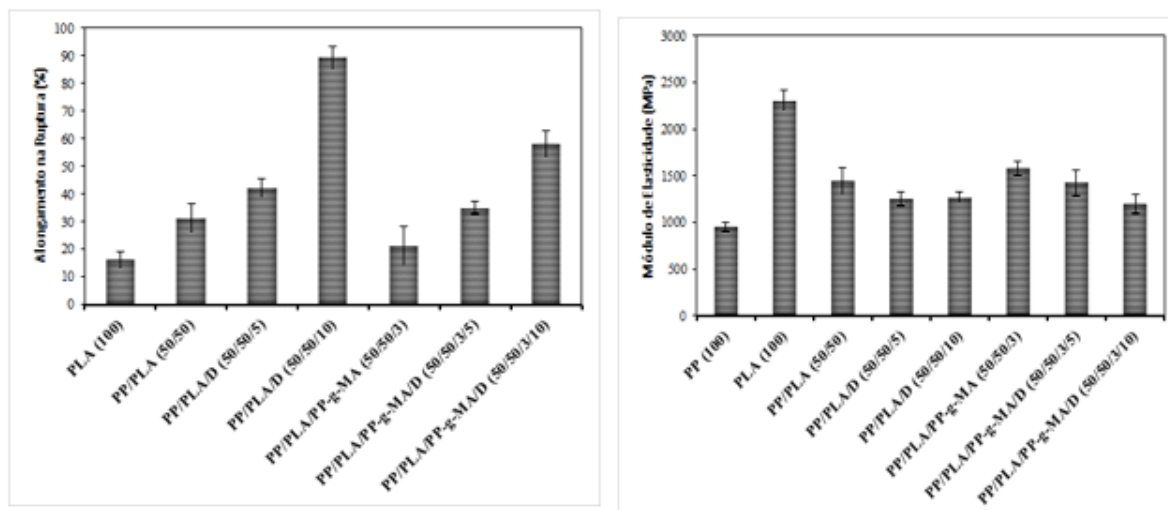
Gráfico 1: Comparativo ensaio de tração



Fonte: Autor; Origin.

No teste de tração, Gráfico 1, as amostras com 10% de Drapex 8.5 apresentaram maior elongação até ruptura em relação às demais, por exemplo a que continha PP-g-MA/D (3/10 phr) chegou até uma elongação de 57% antes de se romper, enquanto as restantes este valor foi até 30%, a tensão máxima, tabela 7, foi maior em amostras com PP-g-MA, em torno de 23 MPa, o que comprova a compatibilidade e reação do grupo anidrido do PP-g-MA com o PP e PLA,, deixando o material resistente.

Gráfico 2: Comparação do alongamento (esquerda) e Módulo de Elasticidade (direita).

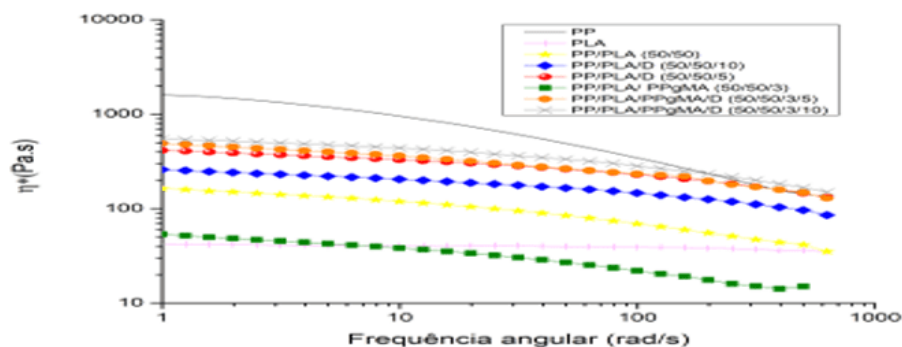


Fonte: Autor; Origin.

Pode-se também observar que houve um decréscimo no módulo de elasticidade para materiais com o plastificante, que pode ter como causa a boa flexibilidade do material. No entanto, os maiores módulos foram para os com PP-g-MA ficando o módulo na faixa de 1500 MPa. Um aumento no coeficiente de elasticidade faz o material ser duro e resistente, porém frágil ao impacto (PLOYPETCHARA *et al.*, 2014).

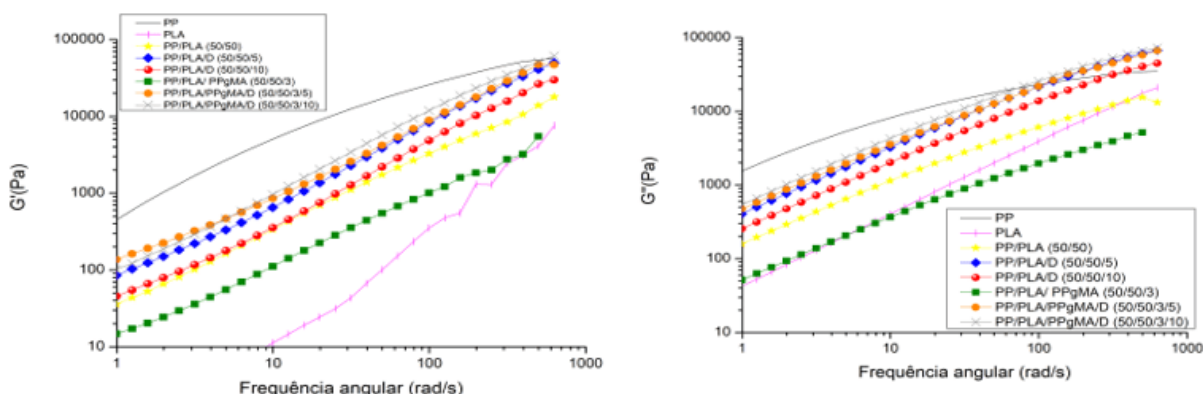
3.3 REOLOGIA

Gráfico 3: Comparativo da viscosidade complexa para as misturas



Fonte: Autor; Origin

Gráfico 4: Comparativo do módulo de armazenamento (esquerda) e módulo de perda (direita)



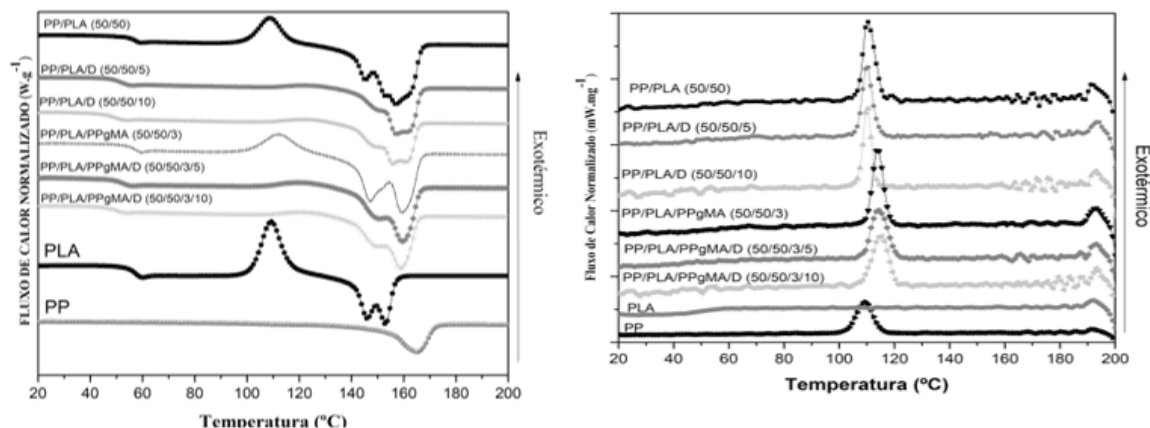
Fonte: Autor; Origin

Pelo Gráfico 3, a diminuição da viscosidade complexa, com o aumento da porcentagem de Drapex 8.5 em misturas de PP/PLA/D, causada pela ação do plastificante aumentando a flexibilidade da cadeia, comprovando a sua eficácia. No entanto, para misturas de PP/PLA/PP-g-MA/D houve um aumento da viscosidade complexa que pode ter sido causada pela interação do grupo lateral do PP-g-MA com o grupamento epóxi do Drapex e junto com o PLA realizando ligação com o PP (PLOYPETCHARA *et al.*, 2014).

Para o módulo de armazenamento, Gráfico 4, as misturas PP/PLA/PP-g-MA/D foram as que apresentaram os maiores valores comprovando a interação entre o Drapex 8.5 e os demais polímeros como consequência da boa compatibilidade. Não refletindo no ensaio de tração devido o teste ser realizado com uma certa frequência e temperatura. O módulo de perda, Gráfico 4, obteve um aumento provocado provavelmente pela flexibilidade da cadeia, facilitando a rotação (PLOYPETCHARA *et al.*, 2014).

3.4 DSC

Gráfico 5: DSC para o segundo aquecimento (esquerda) e resfriamento (direita)



Fonte: Autor; Origin

Tabela 7: Parâmetros de cristalização do fundido da fase PP na blenda (2º resfriamento).

Código	PP	PLA	PP-g-MA	D	ΔH_c	T _c
	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(J.g ⁻¹)	(°C)
PP	100	-	-	-	21,27	109,5
PLA	-	100	-	-	-	-
PP/PLA	50	50	-	-	39,31	109,1
PP/PLA/D	50	50	-	5	9,22	115,4
PP/PLA/D	50	50	-	10	29,83	110,1
PP/PLA/PP-g-MA	50	50	3	-	32,40	113,7
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	5	32,44	114,2
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	10	36,01	115,1

Fonte: Máquina DSC 204 F1 Phoenix®



Tabela 8 :Parâmetros de cristalização a frio da fase PLA na blenda (2º aquecimento).

Código	PP (phr)	PLA (phr)	PP-g-MA (phr)	D (phr)	ΔH_{cc} (J.g ⁻¹)	T _{cc} (°C)
PP	100	-	-	-	-	-
PLA	-	100	-	-	26,46	109,2
PP/PLA	50	50	-	-	10,82	108,8
PP/PLA/D	50	50	-	5	-	-
PP/PLA/D	50	50	-	10	-	-
PP/PLA/PP-g-MA	50	50	3	-	11,56	112,0
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	5	-	-
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	10	-	-

Fonte: Máquina DSC 204 F1 Phoenix®

Tabela 9:Dados de DSC da mistura PLA-PP e dos componentes puros

Código	PP (phr)	PLA (phr)	PP-g-MA (phr)	D (phr)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
PP	100	-	-	-	-	166,0	21,27	15,4
PLA	-	100	-	-	51,1	153,0	28,03	1,7
PP/PLA	50	50	-	-	55,3	167,1	51,0	29,1
PP/PLA/D	50	50	-	5	47,6	162,0	10,23	7,4
PP/PLA/D	50	50	-	10	46,5	155,9	34,38	24,9
PP/PLA/PP-g-MA	50	50	3	-	55,5	159,3	52,19	29,5
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	5	50,4	159,5	40,76	29,5
PP/PLA/PP-g-MA/D	50	50	3	10	47,9	168,9	39,86	28,9



Fonte: Máquina DSC 204 F1 Phoenix®

Gráfico 5, as amostras com presença de apenas *Drapex* levaram a uma ausência do pico cristalino o que está de acordo com a função teórica do plastificante, flexibilizando a cadeia, inviabilizando a cristalização a frio.

Houve o aparecimento de dois picos na faixa de fusão, esse efeito causado pela cristalização a frio do PLA depois da Tg, a presença de dois tipos de cristais (morfológicos alfa e da cristalização a frio beta) pela decomposição da cadeia (FERNANDES et al., 1999).

No teste de DSC para o segundo resfriamento, Gráfico 5, as amostras com *Drapex* apresentaram uma diminuição da temperatura de cristalização e de transição vítrea junto com os picos da cristalização a frio, o que comprova que o plastificante interagiu com o PP-g-MA e as cadeias de PP.

Com o objetivo de determinar o grau de cristalinidade utilizou-se a segunda varredura de aquecimento.

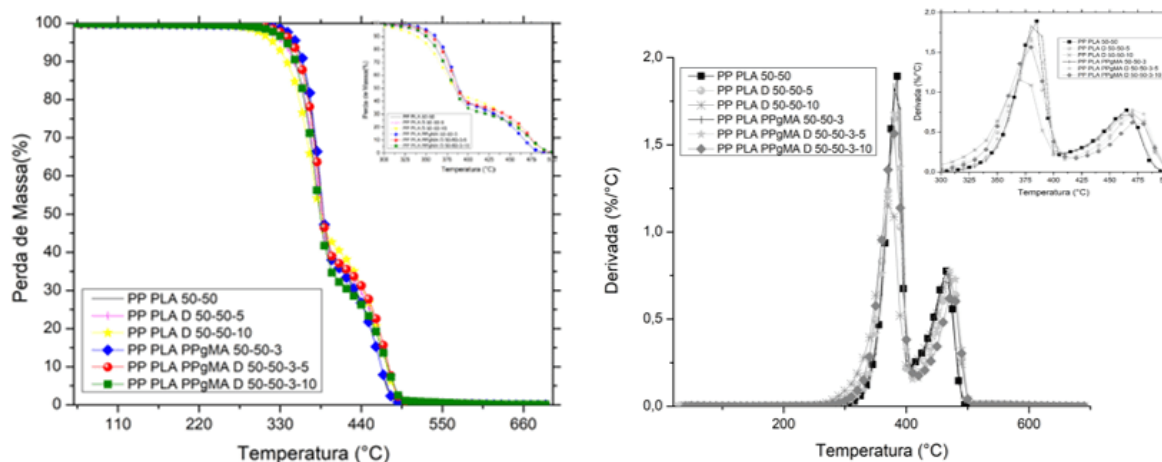
A entalpia de fusão (ΔH_m) da mistura, Tabela 9, se refere à área total da temperatura de fusão, incluindo o PLA e o PP. Para o cálculo da cristalinidade, Equação (1), os seguintes critérios foram utilizados:

- (i) A mistura é composta de PP/PLA (50/50) (wt%) e como o PP compõe 50% em massa da mistura e o grau de cristalinidade do PP puro é maior do que a do PLA,
- (ii) ΔH teórico que foi utilizado no cálculo foi a do PP ($\Delta H_m.PP = 138,0 \text{ J / g}$);
- (iii) A fração volumétrica considerada no cálculo foi 1 (relacionado à mistura 100%);
- (iv) O $X_c(\%)$ é o grau de cristalinidade da mistura PLA/PP.

As amostras de PLA exibiram um pico de cristalização a frio e o aparecimento do duplo pico de fusão que pode ser atribuído ao derretimento dos cristais originais e dos formados através da cristalização a frio. (LINGSPRUIELL, 2006).

3.5 TGA

Gráfico 7: Gráfico comparativo de TGA para diferentes misturas



Fonte: Autor; Origin.

Tabela 10: Comparativo dos dados de TGA

Material	Parâmetros			
	On (°C)	Set (°C)	TMD (°C)	T 50% (°C)
PP PLA (50/50)	357,21	384,89	388,98	36,35
PP PLA D (50/50/5)	355,80	382,31	385,00	36,96
PP PLA D (50/50/10)	341,00	373,12	384,04	41,57
PP PLA PP-g-MA (50/50/3)	363,20	384,70	388,60	37,49
PP PLA PP-g-MA D (50/50/3/5)	360,06	384,25	387,03	37,00
PP PLA PP-g-MA D (50/50/3/10)	352,65	379,12	383,20	41,02

Fonte: TA Analysis e autor

No ensaio de TGA, a amostra PP/PLA/D 50/50/10, Tabela 10 e Gráfico 7, foi a que apresentou um precoce decaimento da curva em relação às demais com temperatura

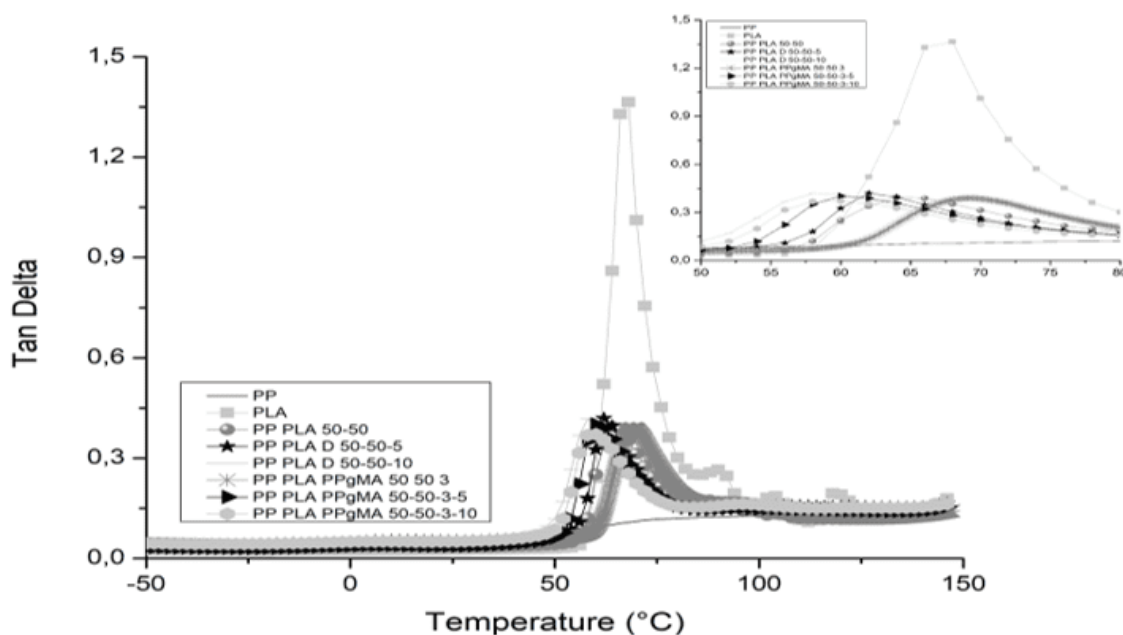
On Set de 341°C, pelo efeito do plastificante. Contudo a mistura PP/PLA/PP-g-MA, foi a que teve o começo de perda de massa postergada para uma temperatura On Set de $\pm 363^\circ\text{C}$ (INSTRUMENTALS, 2018).

TMD é a temperatura do pico máximo da derivada, pode-se verificar que está relacionado com a degradação do PLA já que esse é suscetível as mudanças térmicas do que o PP. As misturavas que obtiveram os maiores valores para esse parâmetro foram PP/PLA, PP/PLA/PP-g-MA e PP/PLA/PP-g-MA/D, 384,89, 384,70 e 384,25 respectivamente (INSTRUMENTALS, 2018).

A porcentagem do primeiro resíduo é a primeira derivada da massa pela temperatura, ou seja, o PLA por ter tendência a ser degradável provavelmente se decompôs primeiro e em seguida apresentou uma segunda derivada que é muito provável de ser da massa restante de PP, PP-g-MA e plastificante (INSTRUMENTALS, 2018).

3.6 DMA

Gráfico 8: Comparativo de tangente de delta para diferentes misturas



Fonte: Autor; Origin.



Tabela 11: Comparativo dos dados de DMA

Mistura	E' On set(°C)	Tan delta (°C)
PP	-8,45	- 12,87
PLA	57,89	66,95
PP PLA 50 50	56,87	64,66
PP PLA D 50 50 5	56,33	62,34
PP PLA D 50 50 10	50,5	58,66
PP PLA PP-g-MA 50 50 3	63	70
PP PLA PP-g-MA D 50 50 3 5	53	60,34
PP PLA PP-g-MA D 50 50 3 10	51,05	58,64

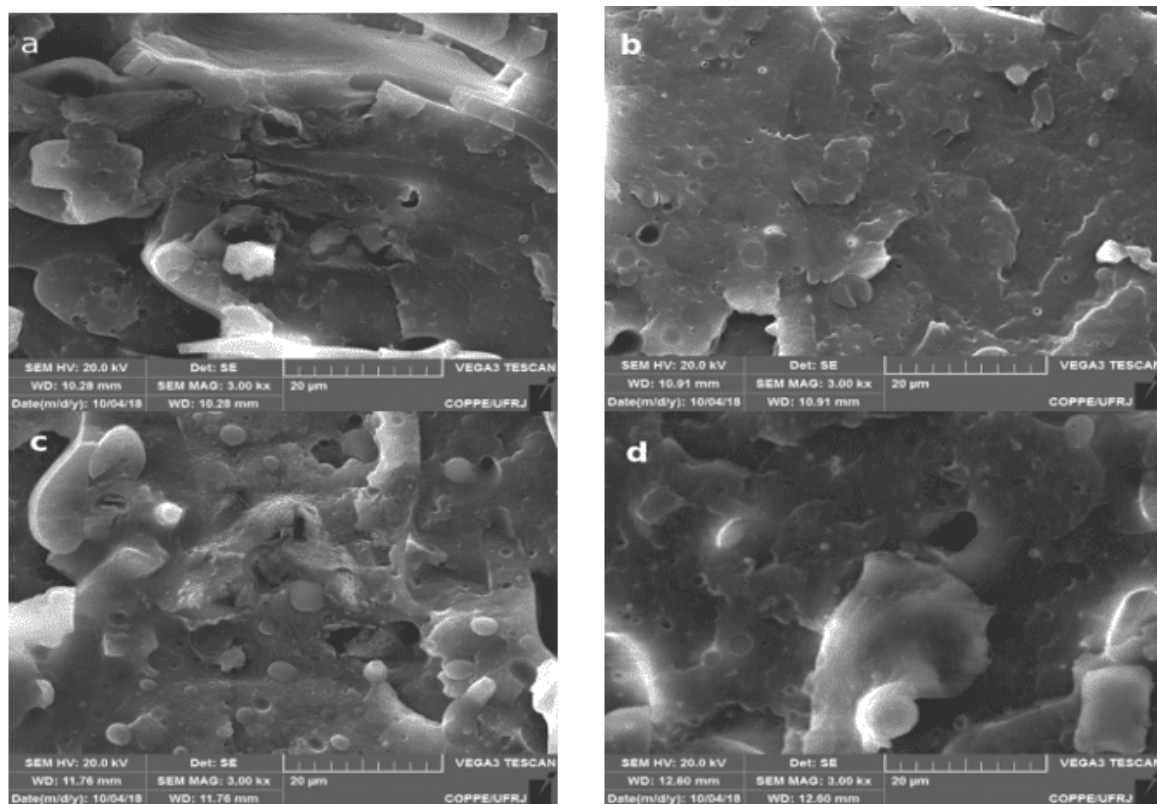
Fonte: Autor

No teste de DMA, Gráficos 8 e Tabela 11, o módulo de armazenamento foi maior para a mistura PP/PLA/D (50/50/5) que pode ter sido causado pela interação do grupo epóxi no Drapex com PLA/PP-g-MA tornando o material mais rígido, já o aumento de 5 phr para 10 phr diminui esse efeito. No entanto os materiais só apresentam estável módulo de E' até 50°C, depois disso o efeito do plastificante faz com que decresça rapidamente. (INSTRUMENTALS, 2018).

Para os valores de Tan δ , pode-se dizer que o material sofreu uma diminuição da temperatura de transição vítrea comprovando o efeito plastificante, aumentando a flexibilidade da cadeia, já as misturas PP/PLA e PP/PLA/PP-g-MA obtiveram os maiores valores de Tan δ , como causa o efeito das ligações entre PP-g-MA Drapex e PLA tornando o material com ligações mais fortes sendo assim menos flexível (INSTRUMENTALS, 2018).

3.7 MEV

Figura 2: a) PP/PLA/D (50/50/5); b) PP/PLA/D (50/50/10); c) PP/PLA/PP-g-MA/D (50/50/3/5); d) PP/PLA/PP-g-MA/D (50/50/3/10); Zoom de 3000X



Fonte: Autor; MEV COPPE

Pode-se observar nas amostras a e c, Figura 2, uma grande quantidade de PLA em módulos circulares brancos o que mostra a não compatibilização completa.

Já as amostras b e d os formatos circulares de PLA foram mitigados e a região ficou mais plana evidenciando o aumento da compatibilização com o incremento de Drapex. Portanto houve a compatibilização (CHOUDHARY *et al.*, 2011).

4. CONCLUSÃO

A mistura de PP com PLA e PP-g-MA foi promissora, os ensaios reológicos mostraram diversificados resultados para as variadas proporções de mistura.



Ocorreu aumento do módulo de armazenamento, ou seja, uma maior absorção mecânica com o uso de Drapex 8.5, também aumentou sua flexibilidade que pode ser comprovado na diminuição da transição vítrea vista no ensaio de DMA e no módulo de perda da reologia. Esse material poderia ser utilizado no uso de sacolas plásticas. O que facilita depois a reciclagem por apresentar uma viscosidade menos rígida.

O material ficou mais rígido para misturas sem o plastificante. No entanto, benéfico para fabricação de utensílios como talheres, cadeiras, entre outros.

O polímero resultante obteve boas propriedades térmicas sendo estável até 350 °C, o que é um parâmetro tolerado para o clima brasileiro.

O aumento da compatibilidade foi evidenciado no MEV com a diminuição de interfaces circulares de PLA no domínio. Nos ensaios de DSC a mitigação dos picos de cristalização a frio mostrou a perfeita compatibilidade dos polímeros. A taxa de cristalinidade se manteve constante para misturas com PP-g-MA, PP, PLA e D, mostrando mais uma vez o efeito da compatibilização.

Sugestão para trabalho futuro seria implementar carga de CNT no polímero e observar seu comportamento.

5. REFERÊNCIAS

AL-MULLA, E. *et al.*, "Properties of epoxidized palm oil plasticized polylactic acid." **Journal of Materials Science**. v. 45, n. 7, p. 1942-1946, 2010

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4065-12: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures**. West Conshohocken, PA. ASTM International, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4440-15: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology**. West Conshohocken, PA. ASTM International, 2015.



AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.** West Conshohocken, PA. ASTM International, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1131-08: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.** West Conshohocken, PA. ASTM International, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E793-06: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry.** West Conshohocken, PA. ASTM International, 2018

CHOUDHARY, P., *et al.*, "Poly(L-lactide)/polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics." **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 6, p. 3223-3237, 2011.

FERNANDES, N., *et al.*, "Thermal decomposition of some chemotherapeutic substances." **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 459-462, 1999.

INSTRUMENTALS, T., **Universal Analysis**. 2. ed. New Castle: TA Instruments, 2018.

LING, X., SPRUIELL, J., "Analysis of the complex thermal behavior of poly (L-lactic acid) film. II. Samples crystallized from the melt." **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 23, p. 3378-3391, 2006

PLOYPETCHARA, N., *et al.*, "Blend of Polypropylene/Poly (lactic acid) for Medical Packaging Application: Physicochemical, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties." **Energy Procedia**, v. 56, p. 201-210, 2014.

UTRACKI, L., **Polymer alloys and blends**, 2 ed., München: Hanser, 1990.

ZANJANIJAM, A., HAKIM, S., AZIZI, H., 2016, "Morphological, dynamic mechanical, rheological and impact strength properties of the PP/PVB blends: the effect of waste PVB as a toughener." **RSC Advances**, v. 6, n. 50, p. 44673-44686, 2016.



ANEXO

Lista de Abreviaturas e Siglas

Instituição

IMA- *Instituto de Macromolécula;*

COPPE- *Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia;*

Métodos

DMA - *Dynamic Mechanical Analysis;* Análise Dinâmico Mecânica.

DSC – *Differential scanning calorimetry;* Calorimetria Exploratória Diferencial;

DTGA – *Differential thermal gravimetric analysis;* Derivada primeira da curva TGA.

TGA – *Thermogravimetric analysis;* Análise termogravimétrica;

Parâmetros

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs;

ΔH – Variação da entalpia;

ΔS – Variação da entropia;

IPN – Rede polimérica interpenetrante;

Phr- *per hundred of resin-* parte por cem de resina.

T – Temperatura absoluta;

Tan- Tangente

Tc – Temperatura de cristalização;



Tg – Temperatura de transição vítrea;

Tm – Temperatura de fusão.

Polímeros

CNT- *Carbon nanotubes*; Nanotubo de carbono.

D – Drapex 8.5 ® - Óleo epoxidado;

PLA – Políácido láctico;

PP – Polipropileno;

PP-g-MA - Polipropileno modificado com anidrido maleico;

PS – Poliestireno.

Enviado: Setembro, 2020.

Aprovado: Outubro, 2020.