EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PCL EM BLENDAS BINÁRIAS COM PLA NO COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO

Agostini, N. B.[a*]; Morisso, F. D. P.[b]; Santana, R. M. C.[a]

[a]Laboratório de polímeros , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90650-001, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

[b]Laboratório de estudos avençados em materiais, Universidade Feevale, 93525-075, Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, Brasil.

*nicole.agostini@ufrgs.br

RESUMO

Foram investigadas as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de blendas de poli(ácido láctico) (PLA) e poli(ε-caprolactona) (PCL) com diferentes concentrações, visando aprimorar o desempenho do PLA em aplicações que exigem maior flexibilidade e resistência ao impacto. Ensaios de dureza Shore D, resistência ao impacto, flexão em três pontos, análises térmicas (TGA, DTG), dinâmico-mecânicas (DMA) e índice de fluidez foram conduzidos. Os resultados indicaram que o aumento do teor de PCL melhora a estabilidade térmica e a resistência ao impacto, enquanto diminui a rigidez e aumenta a fluidez das blendas. As análises DMA mostraram variações nas temperaturas de transição vítrea (T_g) de PLA e PCL, sugerindo miscibilidade parcial entre os polímeros. As blendas PLA/PCL, portanto, demonstram um equilíbrio ajustável de propriedades, tornando-as promissoras para aplicações que requerem flexibilidade, durabilidade e alta processabilidade.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, PLA, PCL, processabilidade, estabilidade térmica.

INTRODUÇÃO

A busca por materiais poliméricos sustentáveis e de alto desempenho tem se intensificado nas últimas décadas, impulsionada pela crescente demanda por soluções que minimizem o impacto ambiental e promovam a economia circular (1). Nesse contexto, o poli(ácido láctico) (PLA) destaca-se como um dos biopolímeros mais promissores,

devido à sua origem renovável, biodegradável e boas propriedades mecânicas (2). No entanto, o PLA apresenta limitações intrínsecas, como baixa resistência ao impacto e alta rigidez, que restringem seu uso em aplicações que requerem maior tenacidade e flexibilidade (3).

Para superar essas limitações, a combinação do PLA com outros polímeros através da formação de blendas tem sido amplamente explorada (4). O poli(ε-caprolactona) (PCL), um polímero biodegradável e biocompatível com características mecânicas complementares às do PLA, tem se mostrado uma opção atrativa para o desenvolvimento de blendas com propriedades ajustáveis. A mistura de PLA com PCL pode potencialmente melhorar a ductilidade e a resistência ao impacto do PLA, além de ajustar suas propriedades térmicas, criando materiais com um balanço otimizado entre rigidez e flexibilidade (5).

Este estudo tem como objetivo investigar as propriedades mecânicas e térmicas de blendas de PLA/PCL com diferentes concentrações de PCL, a fim de avaliar a influência da proporção de PCL na modificação das características do PLA. Para isso, foram realizados ensaios de dureza Shore D, resistência ao impacto e flexão em três pontos, além de análises térmicas (TGA, DTG) e dinâmico-mecânicas (DMA). Os resultados obtidos permitirão identificar composições de blendas que oferecem um desempenho equilibrado, possibilitando a aplicação desses materiais em uma ampla gama de produtos que exijam durabilidade, flexibilidade e sustentabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram PLA (Ingeo™ Biopolymer 4043D) e PCL (Ingevity Capa® 6500). As blendas binárias PLA/PCL foram preparadas, em bateladas de 50 g, em uma câmara de mistura (Thermo Scientific HAAKE™ Rheomix OS) a 170 °C, 60 rpm, por 6 minutos. As blendas binárias foram preparadas com concentrações de 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100% de PCL, compondo as amostras PLA, 10PCL, 30PCL, 50PCL, 70PCL, 90PCL e PCL, respectivamente. O material resultante foi cominuído e utilizado nas caracterizações reológicas, térmicas, viscoelásticas e mecânicas.

Teste de índice de fluidez (MFI)

Os ensaios de índice de fluidez (MFI) foram realizados conforme a norma ASTM D1238-13 em um plastômero (Ceast Modular Melt Flow Tester, modelo 7026.000). Foi utilizado carga de 2,16 kg, tempo de residência de 2 minutos e temperatura de 180 °C. O MFI foi calculado pela massa de polímero que flui através de um capilar em um tempo especificado.

Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das blendas foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG). O estudo foi realizado utilizando um analisador termogravimétrico (TA Instruments TGA Q50). As amostras em formato de grânulos, foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 930°C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Cada teste consumiu 15 mg de cada amostra.

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades mecânicas dinâmicas (DMA) foram medidas usando um analisador (Mettler Toledo DMA1) no modo flexão com frequência oscilante de 1 Hz e deformação de 15 µm, aquecendo as amostras de -60 a 150 °C a uma taxa de 3 °C/min. Para esse teste os grânulos das blendas foram prensados a 180 °C, os filmes obtidos foram então cortados em tiras de 6 x 40 x 0,26 mm e armazenados em dessecador até o momento do teste.

Teste de dureza

No ensaio de dureza shore D, a dureza das diferentes formulações da blenda PLA/PCL foram medidas através da profundidade de penetração de um indentador no corpo de prova processado por injeção. Foram realizadas 10 medições ao longo da amostra, os resultados foram registrados dentro de uma escala de 0 a 100, sendo que o maior o número corresponde à maior dureza encontrada.

Teste de impacto

A resistência ao impacto Izod sem entalhe foi medida usando um testador de impacto de pêndulo (Ceast Italy Impactor II), de acordo com a norma ISO180/179. O ensaio utilizou

um pêndulo de 2,75 J. Um mínimo de 5 corpos de prova para cada blenda foi ensaiado. Os corpos de prova foram preparados por injeção (Thermo Scientific HAAKE™ MiniJet II) a 170 °C.

Teste de flexão

A resistência à flexão foi testada em uma máquina universal (Instron 5967) a 2 mm/min, conforme ASTM D790, até 5% de deformação. Corpos de prova de 64 x 12,2 x 3,2 mm foram injetados, e 5 amostras por grupo foram testadas. O módulo de elasticidade tangente (E_f) foi obtido pela inclinação da curva força-deflexão na região elástica. A resistência à flexão foi a tensão máxima antes da ruptura; para amostras sem ruptura, a resistência ($\sigma_{5\%}$) foi a tensão com 5% de deflexão.

Análise estatística

As propriedades caracterizadas foram avaliadas através de análise de variância ANOVA. Foi aplicado o teste de Tukey para comparação das médias amostrais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

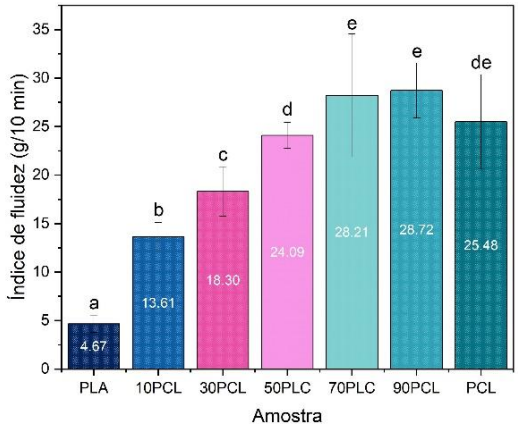
Índice de fluidez das blendas

Como mostrado na Figura 1, o PCL tem viscosidade inferior ao PLA, evidenciado pelo índice de fluidez (MFI) cerca de cinco vezes maior. Essa diferença se deve, em parte, à disparidade nas temperaturas de fusão entre o PLA (~150 °C) e o PCL (~60 °C). Torna-se claro que a proporção relativa de PLA para PCL na blenda pode influenciar significativamente a viscosidade das misturas e sua processabilidade (6). Esse resultado tem implicações nas próximas etapas do trabalho, indicando que os parâmetros de injeção devem ser ajustados conforme a quantidade de PCL aumenta para a preparação dos corpos de prova padrão destinados aos ensaios mecânicos e outras caracterizações (7).

O aumento da proporção de PCL eleva o MFI da blenda, pois o PCL, sendo menos viscoso, atua como plastificante, facilitando o fluxo. No entanto, blendas 70PCL e 90PCL apresentaram comportamento semelhante ao PCL puro, possivelmente devido à

imiscibilidade dos componentes, resultando em morfologias grosseiras que afetam a fluidez (5). Embora as blendas com mais PCL tenham alta fluidez, os resultados variam significativamente, possivelmente por regiões concentradas de PLA mais viscoso.

Figura 1. Índice de fluidez do PLA, PCL e das blendas a 180 °C e 2,16 kg.

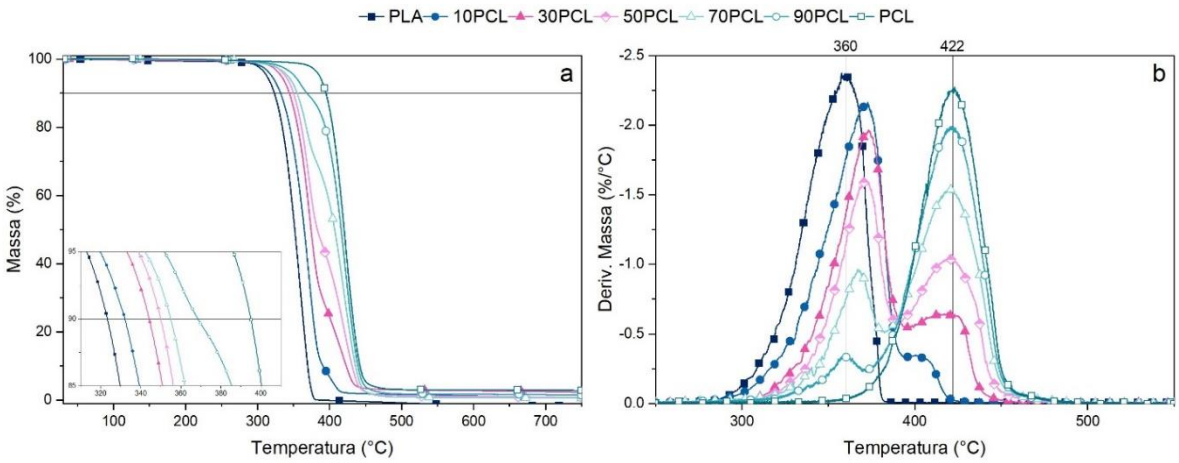


Comportamento térmico

A estabilidade térmica das misturas PCL/PLA investigadas por análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) são apresentadas nas Figuras 2(a) e 2(b), respectivamente. As curvas TGA mostram que os componentes puros apresentam uma única etapa de perda de massa. Para o PCL, a temperatura de início da decomposição térmica (T_{onset}) foi identificada em 288°C com cinética máxima de decomposição ocorrendo a 360 °C. O PCL se mostrou mais termicamente estável com T_{onset} de 360°C e cinética máxima a 422 °C.

As temperaturas correspondentes à perda de massa de 5% ($T_{5\%}$), 10% ($T_{10\%}$) e 50% ($T_{50\%}$) de massa, reunidas na Tabela 1, são usadas para avaliar a progressão da degradação térmica. Esse resultado indica que o comportamento térmico das blendas é diretamente influenciado pela proporção entre os dois componentes, portanto as amostras com maior concentração de PCL se mostraram mais termicamente estáveis. Esse fenômeno também pode ser visualizado no destaque da $T_{10\%}$ na Figura 1 (a). As cinzas remanescentes a 600°C variam pouco, mas tendem a ser mais altas para amostras com maior teor de PCL, refletindo a maior resistência térmica e a possível formação de resíduos inorgânicos ou aditivos em maior quantidade no PCL.

Figura 2. (a) Curva TGA dos polímeros puros e blendas e (b) curva DTG.



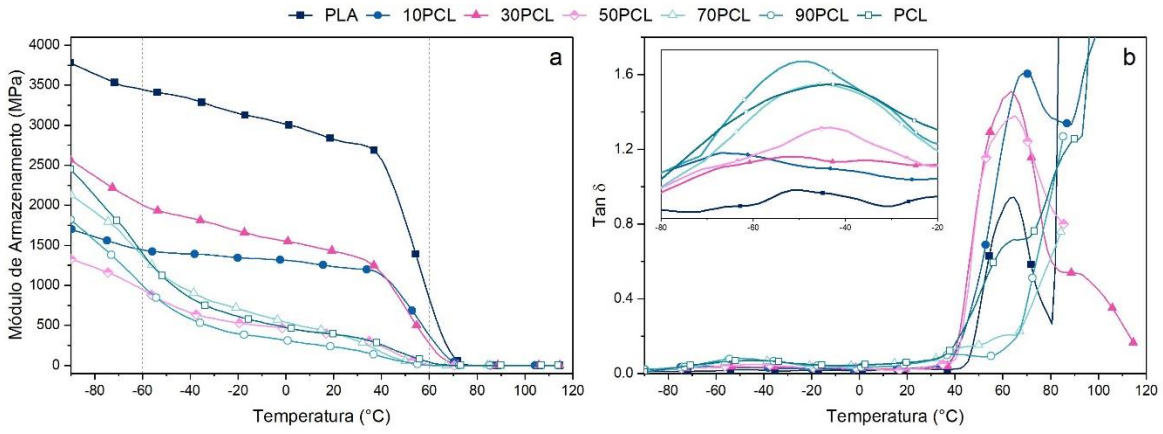
As curvas de DTG na Figura 2(b) podem ser interpretadas como a velocidade da degradação térmica em função da temperatura. Nestas curvas, as blendas apresentam dois eventos distintos correspondentes à decomposição térmica das fases PLA e PCL. As curvas de DTG revelam uma tendência do pico associado à decomposição do PLA migrar para uma temperatura mais elevada, quando a blenda contém de 10% a 70% de PCL. Isso indica uma interação positiva entre PLA e PCL, que melhora a estabilidade térmica da blenda. A blenda com 10% de PCL foi a única que apresentou deslocamento do pico associado ao PCL para uma temperatura mais baixa, implicando na aproximação entre os dois picos registrados. Tal resultado pode estar relacionado à solubilidade do PCL no PLA, apontando que em quantidades menores de PCL favorecem a interação das fases.

Tabela 1. Propriedades extraídas das análises termogravimétrica e dinâmico-mecânica das amostras avaliadas.

Amostra	TGA				DTG		DMA			
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Cinzas a 600 °C (%)	$T_{evento\ PLA}$ (°C)	$T_{evento\ PCL}$ (°C)	$E'_{30\ °C}$ (MPa)	$E'_{40\ °C}$ (MPa)	Tg_{PCL} (°C)	Tg_{PLA} (°C)
PLA	313,0	323,3	351,7	-1,42	360,0	-	3230,6	2556,5	-	63,8
10PCL	319,8	332,1	364,8	1,22	372,0	403,4	1374,2	1142,9	-66,3	68,1
30PCL	332,9	344,1	374,4	2,75	373,4	420,2	1768,8	1137,3	-51,8	63,3
50PCL	338,8	349,9	382,9	1,11	372,4	419,2	583,0	236,7	-43,2	64,7
70PCL	342,0	355,0	407,0	0,75	367,7	419,6	791,4	157,6	-45,6	Não identificado
90PCL	351,6	368,5	416,0	1,73	359,4	421,9	473,8	107,8	-49,6	Não identificado
PCL	386,2	395,0	420,2	3,01	-	422,0	708,7	262,2	-43,2	-

As propriedades viscoelásticas de PLA, PCL e blendas foram estudadas via DMA. A Figura 3(a) mostra o módulo de armazenamento (E') e a Figura 3(b) a tangente de delta (tan δ), ambas em função da temperatura. A redução de E' reflete o amolecimento do material acima da T_g. Nas blendas, essa queda ocorre em duas etapas: -43,2 °C para o PCL e 63,8 °C para o PLA. O aumento de PCL diminui significativamente o E', indicando maior flexibilidade. O PLA puro apresenta o maior E', enquanto o PCL possui valores bem menores. Este comportamento é consistente com os resultados dos testes mecânicos, onde o PCL contribui para maior flexibilidade das blendas. As curvas E' e tan δ sofrem influência da sobreposição térmica em torno de 60 °C devido a fusão do PCL e a T_g do PLA.

Figura 3. (a) Módulo de Armazenamento (E') do PLA, PCL e Blendas; (b); tan δ com aproximação na faixa da T_g do PCL.



Na Figura 3(b) é exibido a tan δ para a transição vítrea do PLA e PCL . Observou-se que a T_g do PCL nas blendas varia de -66,3°C a -43,2°C, dependendo da concentração de PLA, enquanto a T_g do PLA mostra uma leve variação (de 63,8°C a 68,12°C) não sendo identificação em algumas blendas (70PCL e 90PCL) por causa da sobreposição com a fusão do PCL.

Na região da transição vítrea do PLA, as amostras com até 50% de PCL apresentaram tan δ superior ao do PLA puro. De acordo com Matta et al. (2014), o aumento de tan δ com a adição de PCL, pode significar que a capacidade de amortecimento, ou seja, a capacidade de absorção e dissipação de energia do PLA, melhorou com a adição de PCL, o que pode ser atribuído à maior mobilidade molecular da fase PCL de baixo ponto de fusão, dispersa na matriz de PLA (8).

Comportamento mecânico

As propriedades mecânicas das blendas revelam uma clara influência do teor de PCL na dureza, resistência ao impacto e comportamento em flexão. A dureza Shore D foi avaliada para determinar a resistência superficial das blendas de PLA/PCL à penetração, refletindo a rigidez e a dureza do material. A Tabela 2 apresenta os resultados de dureza Shore D para as diferentes composições de blendas.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos polímeros puros e suas blendas obtidas nos ensaios de Dureza, impacto Izod e flexão.

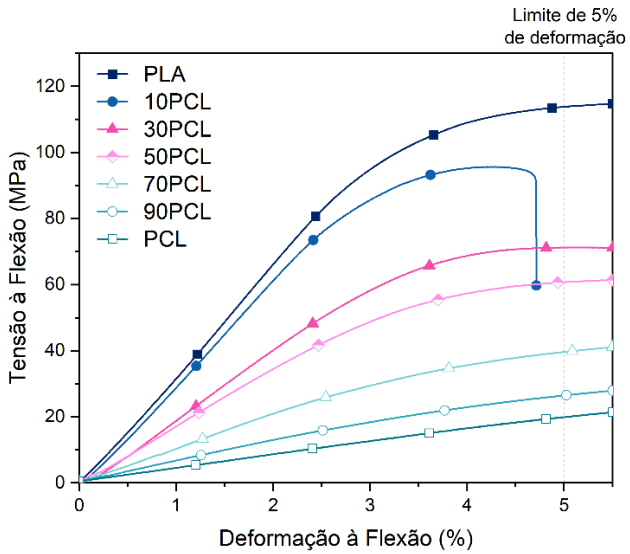
Amostra	Ensaio de dureza	Ensaio de impacto Izod	Ensaio de flexão	
	Dureza (Shore D)	Resistencia ao impacto (kJ/m²)	Módulo de elasticidade Ef (MPa)	Resistência a flexão $\sigma_{5\%}$ (MPa)
PLA	80,2±0,8[a]	18,07±0,4[a]	3492,34±36,86[a]	114,90±0,71[a]
10PCL	77,7±0,8[a]	17,63±0,7[b]	3201,58±62,09[b]	101,01±0,56[b]
30PCL	71,2±1,1[b]	16,59±0,8[b]	2290,88±160,02[c]	72,02±2,97[c]
50PCL	66,4±0,8[c]	62,74±4,0[b]	1700,61±76,32[d]	59,26±2,13[d]
70PCL	60,2±0,4[d]	Não quebrou	1040,58±39,81[e]	39,20±1,15[e]
90PCL	55,7±1,1[e]	Não quebrou	653,16±64,07[f]	27,38±1,84[f]
PCL	51,5±1,3[f]	Não quebrou	407,75±24,56[g]	19,58±1,01[g]

Os resultados de dureza Shore D mostram uma diminuição progressiva conforme o teor de PCL aumenta, partindo de 80,2 para o PLA puro até 55,7 na blenda 90PCL. Este comportamento pode ser atribuído à natureza mais macia e flexível do PCL comparado ao PLA, o que leva a uma redução na rigidez superficial das blendas. A menor dureza observada nas blendas com maior teor de PCL sugere que o aumento de PCL promove uma maior deformabilidade do material, característica desejável em aplicações onde a flexibilidade é necessária.

Os resultados do ensaio de impacto são apresentados na Tabela 2. A resistência ao impacto apresentou uma mudança significativa com a variação da concentração de PCL. Enquanto as blendas com até 30% de PCL mantiveram valores relativamente baixos de resistência ao impacto (16.59 a 18.07 kJ/m²), a blenda 50PCL apresentou um aumento acentuado para 62.74 kJ/m². A partir de 70% de PCL, as amostras não fraturaram no teste de impacto, evidenciando a capacidade do PCL de absorver e dissipar energia de maneira mais eficiente, o que é coerente com a maior tenacidade do PCL. Esse comportamento sugere que as blendas com teores elevados de PCL são mais adequadas para aplicações onde a resistência ao impacto é crucial, como em embalagens flexíveis ou componentes que sofrem choques repetitivos.

O ensaio de flexão em três pontos mediu a rigidez e a resistência das blendas PLA/PCL, avaliando o módulo de elasticidade (E_f) e a resistência à flexão em 5% de deflexão ($\sigma_{5\%}$), conforme as curvas representativas na Figura 4. Como observado na Tabela 2, o aumento do PCL provocou uma redução contínua em E_f e $\sigma_{5\%}$, confirmando que a adição de PCL torna as blendas menos rígidas. Na blenda 10PCL, dois corpos de prova atingiram 5% de deflexão sem fratura, enquanto três fraturaram a 75,19 N/m², indicando uma transição entre rigidez e flexibilidade. A partir de 30% de PCL, as amostras mostraram maior ductilidade, sem fraturar antes de 5% de deflexão.

Figura 4. Curvas representativas do ensaio de flexão.



CONCLUSÃO

A pesquisa mostrou que a adição de PCL às blendas de PLA melhora significativamente suas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas. Testes de dureza Shore D, impacto e flexão indicaram que mais PCL aumenta a flexibilidade e resistência ao impacto, mas reduz a rigidez. A análise térmica (TGA e DTG) apontou maior estabilidade e temperaturas de degradação com mais PCL. A DMA revelou mudanças nas temperaturas de transição vítrea (T_g), sugerindo interação entre os polímeros. A fluidez também aumentou com mais PCL, favorecendo a processabilidade. Assim, as blendas PLA/PCL combinam flexibilidade, durabilidade e sustentabilidade, com potencial para aplicações industriais ajustáveis.

Esses resultados indicam que as blendas PLA/PCL têm um potencial significativo para aplicações que requerem uma combinação de flexibilidade, durabilidade e resistência térmica. A otimização das concentrações de PCL pode permitir o desenvolvimento de materiais com propriedades ajustáveis, adequados para diversas aplicações industriais e comerciais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, à Capes Proex – Programa de Excelência Acadêmica da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a Universidade Feevale e à empresa Artecola Química pelo apoio fornecido ao longo deste trabalho.

REFERÊNCIAS

(1) VON VACANO, B.; MANGOLD, H.; VANDERMEULEN, G. W. M.; BATTAGLIARIN, G.; HOFMANN, M.; BEAN, J.; KÜNKEL, A. Sustainable design of structural and functional polymers for a circular economy. ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION, v. 62(12), 2023. https://doi.org/10.1002/anie.202210823

(2) SOMBATSOMPOP, N.; SRIMALANON, P.; MARKPIN, T.; PRAPAGDEE, B. Polylactic acid (PLA): Improve it, use it, and dump it faster. BioResources, 16(2), p. 2196–2199, 2021. https://doi.org/https://doi.org/10.15376/biores.16.2.2196-2199

(3) FERNÁNDEZ-TENA, A.; OTAEGI, I.; IRUSTA, L.; SEBASTIÁN, V.; GUERRICA-ECHEVARRIA, G.; MÜLLER, A. J.; ARANBURU, N. High-Impact PLA in compatibilized PLA/PCL blends: Optimization of blend composition and type and content of compatibilizer. MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING, v. 308(12), 2023. https://doi.org/10.1002/mame.202300213

(4) SOLECHAN, S.; SUPRIHANTO, A.; WIDYANTO, S. A.; TRIYONO, J.; FITRIYANA, D. F.; SIREGAR, J. P.; CIONITA, T. Investigating the effect of PCL concentrations on the characterization of PLA polymeric blends for biomaterial applications. MATERIALS, v. 15(20), p. 7396, 2022. https://doi.org/10.3390/ma15207396

(5) FORTELNY, I.; UJCIC, A.; FAMBRI, L.; SLOUF, M. Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: A review. FRONTIERS IN MATERIALS, v. 6, 2019. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00206

(6) ALIOTTA, L.; GIGANTE, V.; GEERINCK, R.; COLTELLI, M. B.; LAZZERI, A. Micromechanical analysis and fracture mechanics of Poly(lactic acid) (PLA)/Polycaprolactone (PCL) binary blends. POLYMER TESTING, v. 121, 2023. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.107984

(7) DELGADO-AGUILAR, M.; PUIG, R.; SAZDOVSKI, I.; FULLANA-I-PALMER, P. Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends: On the Path to Circular Economy, Substituting

Single-Use Commodity Plastic Products. MATERIALS, v. 13(11), p. 2655, 2020. https://doi.org/10.3390/ma13112655

(8) MATTA, A. K.; RAO, R. U.; SUMAN, K. N. S.; RAMBABU, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. PROCEDIA MATERIALS SCIENCE, v. 6, p. 1266–1270, 2014. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.201

STUDY ON THE IMPACT OF PCL CONCENTRATION IN BINARY BLENDS WITH PLA ON THERMAL AND MECHANICAL BEHAVIOR

ABSTRACT

The study explores the mechanical, thermal, and rheological properties of poly(lactic acid) (PLA) and poly(ε-caprolactone) (PCL) blends with varying PCL concentrations to enhance PLA performance in applications requiring greater flexibility and impact resistance. Comprehensive testing, including Shore D hardness, impact resistance, three-point flexural tests, thermal analyses (TGA, DTG), dynamic mechanical analysis (DMA), and melt flow index measurements, was conducted. Results indicate that increasing PCL content improves thermal stability and impact resistance while reducing rigidity and enhancing the flowability of the blends. DMA analysis revealed shifts in the glass transition temperatures (Tg) of PLA and PCL, suggesting partial miscibility between the polymers. The PLA/PCL blends thus exhibit a balanced combination of properties, making them promising for applications that demand flexibility, durability, and processability.

Keywords: Polymeric blends, PLA, PCL, processability, thermal stability.