

“Fotopolimerização de poli(ϵ -caprolactona) reforçados com nanocelulose funcionalizadas: Sinergia em Morfologia e Funcionalização”

Paulo Alvarenga Neto

Gabriela Costa Rodrigues

Rafael Turra Alarcon

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Universidade de São Paulo (USP)

Instituto de Química de São Carlos - IQSC

paulo.neto2905@usp.br

Objetivos

Com base em uma resina desenvolvida a base de óleo de girassol anteriormente desenvolver e caracterizar a funcionalização dessa resina com nanocelulose para impressão 3D de matrizes de arcabouços flexíveis. Preparação de formulações de resinas com diferentes proporções de monômero derivado do óleo vegetal, TEGDMA e análise reológica para as diferentes formulações e teste de polimerização, além de teste de polimerização com photoDSC para estudos de funcionalização com nanocelulose.

Métodos e Procedimentos

A metodologia de epoxidação utilizada neste trabalho foi adaptada de Alarcon RT (2020). Primeiramente, o óleo de girassol foi caracterizado por RMN-H utilizando CDCl_3 como solvente para quantificar as ligações $\text{C}=\text{C}/100\text{g}$ de óleo. A epoxidação foi realizada com a proporção molar ($\text{C}=\text{C}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}$) de 1:6:0,5, usando o catalisador Amberlite-IR120 (15% m/m) em agitação e banho de glicerina a 60°C por 4 horas. Após

filtração para recuperar o catalisador, o produto foi extraído com acetato de etila, lavado com Na_2CO_3 e água destilada até neutralização, seco com MgSO_4 e rotoevaporado para remoção do solvente. A conversão e a quantificação dos anéis oxiranos foram verificadas por RMN-H, e o produto foi armazenado.

A metacriliação foi adaptada de Pelletier (2005) e Guit (2020). A reação utilizou a proporção molar de epóxido:ácido metacrílico de 1:1,15, com trifetilfosfina (1% m/m) e hidroquinona (0,25% m/m) como catalisadores. A mistura foi mantida em refluxo a 105°C por 46 horas. Após a reação, o produto foi extraído com éter etílico, e os procedimentos de purificação seguiram os mesmos da epoxidação.

Para as misturas de óleo epoxidado metacrilado (OGMC) e TEGDMA, foram adicionados fotoiniciadores BAPO e TPO em diferentes concentrações. As proporções de OGMC:TEGDMA variaram entre 20:80, 30:70 e 40:60, e os testes de reologia e polimerização foram realizados com concentrações de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% dos iniciadores.

Resultados

Na síntese do OGMC, a análise por RMN-H mostrou uma taxa de conversão superior a 99% em ambos os processos. Observou-se o surgimento das bandas de hidrogênios próximos ao grupo epóxido e o desaparecimento do sinal a 5,32 ppm dos hidrogênios vinílicos, confirmando a epoxidação. Após a metacrilatação, houve desaparecimento dos hidrogênios próximos ao grupo epóxi e surgimento dos hidrogênios vinílicos do metacrilato. A reologia das formulações de óleo acrílico e TEGDMA foi analisada conforme a ISO 6721-10. Os testes de cura e impressão 3D foram visualmente satisfatórios, e as análises químicas e físicas relacionadas à polimerização (conversão e cinética) também foram realizadas.

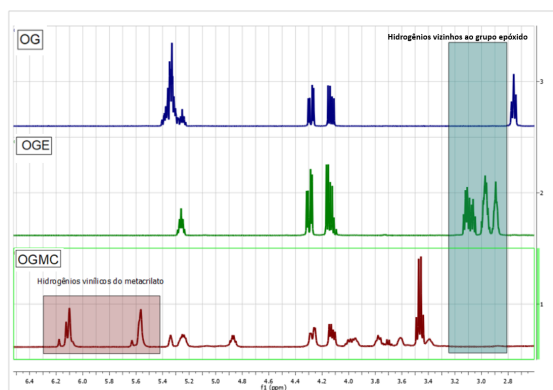


Figura 1: Espectro de RMN-H de OG, OGE e OGMC

A análise reológica foi realizada para medir a viscosidade das diferentes formulações de monômero de óleo acrílico e TEGDMA, seguindo a ISO 6721-10. Por fim, o resultado do teste de cura e da impressão 3D foram satisfatórios visualmente, e os testes físicos e análises químicas relacionadas à polimerização do material (conversão e cinética) com os corpos de prova.

Outra coisa que prova que a conversão de polimerização foi satisfatória foi a calorimetria a Calorimetria Exploratório Diferencial (fotoDSC), que teve como resultado a seguinte imagem.

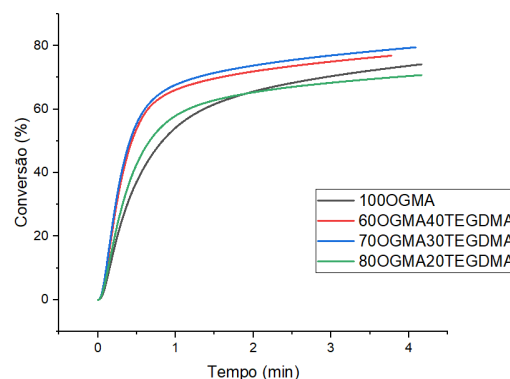


Figura 2: Conversão das diferentes formulações de monômeros ao longo do tempo.

Conclusões

A síntese do monômero derivado de óleo de girassol (OGMC) foi realizada com sucesso com conversão >99%, as análises de reologia confirmaram a mudança da viscosidade das diferentes formulações. Testes futuros serão feitos para caracterizar o material e a impressão.

Apesar de o tempo não favorecer os testes com a funcionalização de nanocelulose com os resultados anteriores pode-se concluir que o monômero possui um futuro promissor para ser elaborado e estruturados para os mais diversos itens e utensílios da indústria da impressão 3D.

Referências

- Prashnatha K; Pai VK, Sherigara BS; Prashanna Kumar S, Bull. Master. Sci., 24(2001), p. 535.
- Saurabh, T.; Patnaik, M.; Bhagt, S.L.; Renge, V.C. Epoxidation of vegetable oils: a review. International Journal of Advanced Engineering Technology, Vol. II, Outubro-Dezembro 2011.
- Alarcon RT, Gagliardi C, Lamb KJ, North M, Bannach G (2020) Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. Ind Crops Prod 154:112585