

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ε-CAPROLACTONA) REFORÇADOS COM MICROFIBRILAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) OBTIDAS “IN SITU”

Thaysa R. M. Ferreira¹, Lucas H. Staffa^{1*} e Marcelo A. Chinelatto¹

*1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil
mchinelatto@sc.usp.br*

Resumo: O objetivo desse trabalho é preparar compósitos de matriz de poli(ε-caprolactona) (PCL) reforçados com microfibrilas de poli(ácido láctico) (PLA) preparadas “*in situ*”, a partir do controle da morfologia de blendas imiscíveis de PLA/PCL. Embora a formação da morfologia fibrilar não tenha sido observada nas condições de extrusão empregadas, estudos do comportamento reológico de blendas poliméricas contendo 50% de PLA, 45% de PCL e 5% de compatibilizante (% em massa) mostraram que microfibrilas de PLA podem ser obtidas sob fluxo de pressão e em uma ampla faixa de taxas de cisalhamento, entre 10^2 e 10^4 s⁻¹.

Palavras-chave: PCL, PLA, compósitos reforçados por microfibrilas, MFC.

Preparation of Poly(ε-Caprolactone) Composites Reinforced with Poly(Lactic Acid) Microfibrils obtained “In Situ”

Abstract: This study focuses on the preparation of poly(ε-caprolactone) (PCL) composites reinforced with poly(lactic acid) (PLA) microfibrils produced “*in situ*” from the morphology of immiscible PLA/PCL blends control. Although the formation of fibrillar morphology was not observed under the extrusion conditions employed in this study, rheological behavior of a polymer blend with composition of 50 wt% of PLA, 45 wt% of PCL and 5 wt% of compatibilizer have shown that PLA microfibrils can be obtained under pressure flow and in a broad range of shear rates, between 10^2 and 10^4 s⁻¹.

Keywords: PCL, PLA, microfibrillar composites, MFC.

Introdução

A poli(ε-caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático derivado do petróleo, hidrofóbico, semicristalino e biodegradável. Com temperatura de fusão (T_m) variando entre 59 e 64 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60 °C, esse polímero apresenta alta tenacidade e elevada deformação na ruptura à temperatura ambiente [1]. Entretanto, o PCL possui baixos módulo de Young e limite ao escoamento, tornando-o inviável para aplicações que demandem elevados esforços mecânicos [2].

A literatura tem apresentado diversas metodologias para superar estas limitações mecânicas do PCL e aumentar sua gama de aplicações. Dentre estas metodologias, pode-se citar a preparação de blendas poliméricas, onde o PCL atua como fase majoritária e um outro polímero, mais rígido, como fase dispersa [3-6] e, a preparação de compósitos de matriz de PCL reforçados com a adição de fibras [7-8].

A preparação de compósitos reforçados por microfibrilas (MFC) ainda é uma metodologia pouco utilizada na preparação de compósitos à base de PCL de elevado desempenho mecânico. Os MFC são compósitos produzidos a partir de blendas poliméricas imiscíveis e formados por microfibrilas de um dos componentes da blenda, normalmente o de maior T_m , embebidas em uma matriz [9]. As

fibras são obtidas 'in situ' pela orientação e resfriamento rápido da blenda polimérica abaixo da T_m do componente de maior temperatura de fusão. Para a preparação de MFC i) as blendas poliméricas devem ser termodinamicamente imiscíveis e ii) as T_m de seus componentes devem apresentar uma diferença de pelo menos 40 a 50 °C.

Blendas poliméricas de PCL com poli(ácido láctico) (PLA) atendem plenamente a esses dois requisitos. O PLA é um poliéster alifático, biodegradável e derivado de fontes renováveis, com baixa deformação à ruptura e baixa resistência ao impacto à temperatura ambiente, mas exibe rigidez relativamente elevada, acima de 3 GPa [10]. Como blendas poliméricas PCL/PLA são imiscíveis em qualquer composição [11] e a diferença entre suas T_m é também elevada, superior a 100 °C, o PLA tem alto potencial para reforçar compósitos com matriz de PCL, especialmente quando suas microfibrilas são produzidas "in situ", durante a etapa de processamento da blenda.

Portanto, o objetivo desse trabalho é preparar compósitos de matriz de PCL reforçados com microfibrilas de PLA, obtidas a partir do controle da morfologia e do comportamento reológico de blendas imiscíveis PCL/PLA. Para alcançar esses resultados, a metodologia de preparação de MFC foi alterada e adequada às condições dos nossos laboratórios.

Experimental

Materiais

Nesse trabalho foi utilizado o PCL Capa 6500, produzido pela Perstorp. Trata-se de um polímero biodegradável, com massa molar média de 50.000 g mol⁻¹, densidade de 1,1 g cm⁻³, T_g em torno de -60 °C e T_m entre 58-60 °C [12]. O PLA utilizado foi o Ingeo 2003D, produzido pela NatureWorks. É um biopolímero indicado para processos de extrusão, transparente, derivado de fontes renováveis. O PLA 2003D possui cerca de 3,5 % de teor do isômero D [13], densidade de 1,24 g cm⁻³, T_g de 55 °C e T_m de aproximadamente 160 °C [14]. O compatibilizante empregado nesse trabalho foi a CAPA 7201A, também produzido pela Perstorp. Esse compatibilizante é um copolímero tribloco, derivado da ϵ -caprolactona e tetrahydrofurano.

Preparação dos compósitos de PCL reforçados microfibrilas de PLA via extrusão

Inicialmente, foi preparada uma blenda PLA/PCL de composição 50% de PLA, 45% de PCL e 5% de compatibilizante (% em massa) via extrusão, utilizando uma extrusora de rosca simples modelo LAB-16 da AX Plásticos. O diâmetro da rosca de extrusão é de 16 mm e relação comprimento/diâmetro de rosca (L/D) igual a 25. A velocidade de rotação utilizada foi de 60 rpm, velocidade que corresponde a uma taxa de cisalhamento máxima igual a 33 s⁻¹ na zona de dosagem da extrusora. O perfil de temperatura adotado, partindo-se da zona de alimentação até à zona de dosagem foi: 175°C / 180°C / 190°C / 190°C.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica da blenda polimérica foi realizada em superfícies de fratura de amostras extrudadas, após imersão em nitrogênio líquido por 10 minutos. Foi utilizado um microscópio modelo FEI XL50, da Phillips, operando com detector de elétrons secundários, a 5 kV.

Reometria Capilar

A tentativa de formação de uma morfologia exclusivamente fibrilar em blendas PLA/PCL também foi investigada, utilizando para esse fim um reômetro capilar modelo Ceast SR50, da Instron. O capilar utilizado possui diâmetro (D_c) de 1 mm e comprimento (L_c) de 30 mm. Foram adotadas 13 velocidades no intervalo de 0,011 - 5,512 mm/s e temperatura de ensaio de 200 °C. Nos experimentos de reometria capilar não foi necessário aplicar a correção de Bagley, uma vez que a relação L_c/D_c é igual a 30. O comportamento reológico da blenda PLA/PCL/Compatibilizante foi

estudado após processo de extrusão, pois esse processo é reconhecido por sua alta capacidade de mistura e homogeneização.

De acordo com a curva de viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento corrigida da blenda PLA/PCL extrudada, foram escolhidas três taxas de cisalhamento, de forma que representassem regiões de alta, média e baixa viscosidade. Assim, as taxas de cisalhamento escolhidas foram 378, 1880 e 11273 s^{-1} . A blenda polimérica, após passar pelo capilar, em cada uma das taxas de cisalhamento escolhidas, foi imediatamente resfriada em nitrogênio líquido e sua morfologia foi analisada por MEV segundo condições descritas anteriormente.

Resultados e Discussão

A micrografia da superfície de fratura da blenda PLA/PCL/Compatibilizante na proporção 50/45/5 % (% em massa) após etapa de extrusão está mostrada na Fig. 1. De acordo essa micrografia, a blenda polimérica apresentou morfologia majoritariamente formada por gotas após processamento em extrusora de rosca única. No trabalho de Wu et al. [15] para uma blenda PLA/PCL de mesma composição, a análise por MEV revelou a existência de uma fase dispersa com morfologia essencialmente fibrilar. Os autores atribuíram a estrutura alongada, na forma de microfibrilas, ao PLA e, a fase contínua ao PCL, devido a sua elevada tenacidade e baixa viscosidade em relação ao PLA. Entretanto, em nosso estudo a blenda polimérica preparada por extrusão mostrou uma morfologia constituída por poucas microfibrilas de PLA.

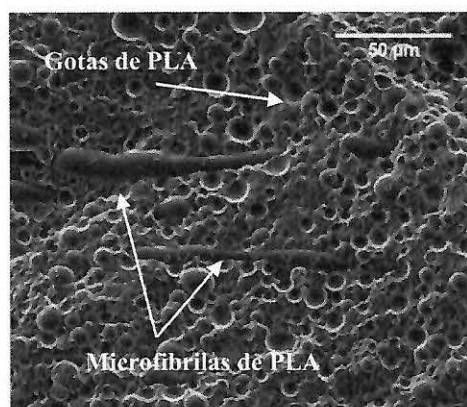


Figura 1 – Micrografia da blenda PLA/PCL/Compatibilizante após etapa de extrusão.

Em estudos anteriores envolvendo blendas PLA/PCL com a mesma composição da blenda polimérica estudada nesse trabalho, a formação de microfibrilas de PLA foi observada, mas após a moldagem por injeção, conforme apresentado na Fig. 2 (a) [16]. Esse resultado sugere que a morfologia da blenda PCL/PLA pode ser alterada de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada ou tipo de fluxo presente durante o seu processamento. Em processos de injeção, o tipo de fluxo é essencialmente de pressão, enquanto que uma combinação de fluxos de arraste e de contrapressão está presente no processo de extrusão. Além do tipo de fluxo, a moldagem por injeção envolve taxas de cisalhamento mais altas quando comparadas com o processo de extrusão.

Com o objetivo de compreender melhor a influência do tipo de fluxo e da taxa de cisalhamento na morfologia, ensaios de reometria capilar foram realizados na blenda polimérica extrudada, em três taxas de cisalhamento. As análises de MEV revelaram que houve a formação de microfibrilas para as três taxas de cisalhamento estudadas, i.e., ao serem submetidas a maiores taxas de cisalhamento e fluxo de pressão, as gotas de PLA alongaram-se, assumindo um formato de fibras. No entanto, para a taxa de cisalhamento de 378 s^{-1} , taxa essa considerada a mais baixa dentre as três escolhidas, foi observada a formação de microfibrilas irregulares e aparentemente com uma menor orientação em

relação às demais taxas em estudo (Fig. 2(b)). As taxas de cisalhamento intermediária e alta apresentaram microfibrilas com superfícies regulares e alta orientação.

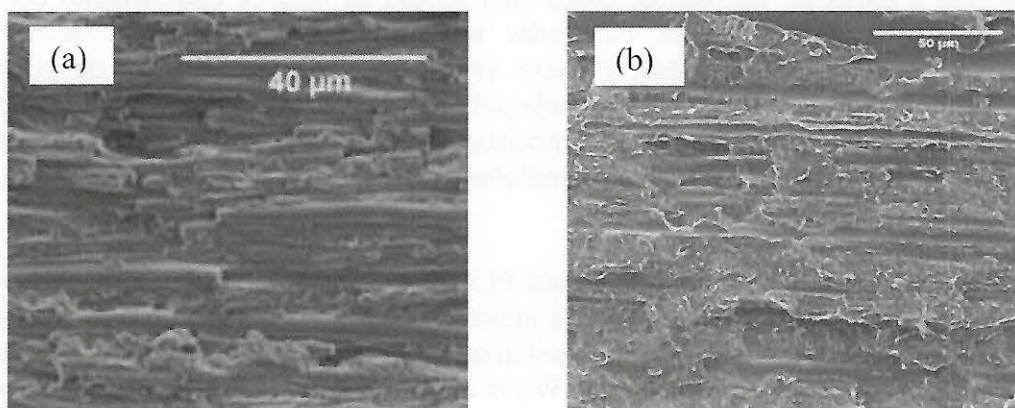


Figura 2 – Micrografias da blenda PLA/PCL/Compatibilizante (a) após moldagem por injeção e (b) obtida via reometria capilar a taxa constante de 378 s^{-1} .

A literatura relata que a razão de viscosidade dos polímeros puros em uma blenda polimérica está intrinsicamente relacionada com a morfologia exibida pela fase dispersa. As curvas reológicas do PLA e PCL puros exibem uma alta razão de viscosidade entre esses polímeros. Ao se comparar essas curvas de viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento, é nítido que o PLA exibe viscosidades maiores que o PCL independentemente da taxa de cisalhamento considerada. Por exemplo, considerando a taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} , o PLA possui viscosidade próxima a 500 Pa.s, enquanto o PCL possui um valor próximo a 100 Pa.s. Conforme literatura, quanto menor a viscosidade da fase, maior a tendência dela se tornar fase contínua. Do mesmo modo, é mostrado que o PLA tende a formar estrutura fibrilar mais facilmente que o PCL, devido a sua elevada viscosidade [16].

Conclusões

A preparação de compósitos de PCL reforçados com microfibrilas de PLA obtidas “in situ”, durante a etapa de processamento em extrusora de rosca simples não foi possível, provavelmente devido à baixa taxa de cisalhamento empregada nesse trabalho. A correlação entre a taxa de cisalhamento e a morfologia da blenda PLA/PCL, investigada por reometria capilar, revelou que as microfibrilas de PLA podem ser obtidas, independentemente da taxa de cisalhamento. A presença de fluxo de pressão e maiores taxas de cisalhamento que as empregadas na extrusão podem ser responsáveis pela morfologia fibrilar observada em blendas poliméricas PLA/PCL, moldadas por injeção e nos ensaios de reometria capilar.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processo 2018/23542-7). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

1. M.A. Woodruff; D.W. Hutmacher *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 1256.
2. T. Patrício; P. Bártolo *Proc. Eng.* 2013, 59, 292.
3. D. Liu; J. Song; D.P. Anderson; P.R. Chang; Y Hua *Cellulose*, 2012, 19, 1449.
4. A. Arbelaiz; B. Fernández; A. Valea; I. Mondragon *Carboh. Polym.* 2006, 64, 224.
5. N. Teramoto; K. Urata; K. Ozawa; M. Shibata *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 86, 401.

6. S. Lee; Y. Teramoto; T. Endo *Compos. Part A: Applied Sci. Manuf.* 2011, 42, 151.
7. R. Neppalli; C. Marega; A. Marigo; M.P. Bajgai; H.Y. Kim; V. Causin *Europ. Polym. J.* 2010, 46, 968.
8. R. A. Khan; S. Beck; D. Dussault; S. Salmieri; J. Bouchard; M. Lacroix *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 129, 3038.
9. J.A. Covas; O.S. Carneiro; J.M. Maia *Intern. J. Polym. Mat.* 2001, 50, 445.
10. J. Lunt *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 145.
11. X. Zhang; X. Peng; S.W. Zhang in *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*, X. Zhang, Ed.; Elsevier, Duxford, 2017, 217–254.
12. Data Sheet Capa 6500, 2013
13. M. Murariu; P. Dubois *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 17.
14. Ingeo TM Biopolymer 2003D Technical Data Sheet.
15. D. Wu et al. *Europ. Polym. J.* 2008, 44, 2171.
16. D.C. Gimenes, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2017.