

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES À BASE DE PCL

A. R. de Siqueira<sup>1</sup>, A. B. da Silva Vieira<sup>1</sup>, I. F. Leite<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, Castelo Branco, s/n, CEP 58.051-900, João Pessoa – Paraíba

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, Castelo Branco, s/n, CEP 58.051-900, João Pessoa – Paraíba.

[itamaraf@gmail.com](mailto:itamaraf@gmail.com)

### RESUMO

*Na conjuntura atual de mercado, é notável a preocupação pelo desenvolvimento de materiais que ofereçam melhores propriedades e caráter biodegradável. A pesquisa científica se dispõe ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais para aplicações em produtos cada vez mais biodegradáveis. Portanto, esse trabalho tem como finalidade a obtenção de filmes poliméricos composto de poli( $\epsilon$ -caprolactona)(PCL), poliéster alifático sintético e biodegradável, e silicatos em camadas, especificamente do estado da Paraíba, preparados pelo método de solução. Essa mistura torna possível a formação de diferentes nanoestruturas de morfologias intercaladas e/ou esfoliadas que fornecem mudanças nas propriedades térmicas do produto final. Após análise dos resultados de difratometria de raios X (DRX) foi possível observar morfologias predominantemente esfoliadas para os filmes de PCL contendo diferentes teores de silicatos assim como o aumento da estabilidade térmica quando houve menor incorporação de argila, conforme análise termogravimétrica (TGA).*

Palavras-chave: PCL, silicatos em camadas, propriedades térmicas.

### INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos são largamente utilizados devido suas propriedades e baixo custo de produção. Porém, esses polímeros são geralmente resistentes à

degradação biológica. Nos últimos anos houve grande desenvolvimento de polímeros que são degradados por micro-organismos, bactérias, enzimas e fungos <sup>(1)</sup>. Dessa forma, objetivando o desenvolvimento de um material com essa característica, foi utilizado o Poli( $\epsilon$ -caprolactona)(PCL), poliéster alifático semicristalino que apresenta baixa temperatura de fusão (em torno de 60°C), alta flexibilidade, biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e alto alongamento e tensão na fratura <sup>(1)</sup>. Suas propriedades únicas resultam em um extensivo desenvolvimento comercial para aplicações biomédicas e de materiais <sup>(2)</sup>. Devido à baixa temperatura de fusão ( $T_m$ ), suas aplicações são limitadas. Ele tem sido aplicado em blendas poliméricas e atua como plastificante, diminuindo o módulo de rigidez e melhorando a processabilidade da blenda <sup>(3)</sup>.

Atualmente, nanocompósitos poliméricos de argila (CPNs), baseados em polímeros biodegradáveis e silicatos em camadas, receberam grande atenção acadêmica e industrial <sup>(4)</sup>. De fato, minerais de argila em camadas são ambientalmente amigáveis, naturalmente abundantes e também disponíveis a custo baixo <sup>(5)</sup>. A incorporação de nanopartículas de silicatos em camadas em um polímero hospedeiro tem resultado em consideráveis melhoras de várias propriedades, tanto com polímeros puros ou micro/macrocompósitos convencionais <sup>(4)</sup>. Essas melhorias incluem maiores módulos, resistência reforçada e resistência ao calor, menor permeabilidade gasosa e inflamabilidade, bem como uma maior biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis <sup>(4)</sup>. Por fim, o objetivo do trabalho é o estudo das propriedades térmicas de filmes à base de PCL, PCL em sua forma pura e com diferentes incorporações de argila provenientes do estado da Paraíba.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Materiais:**

Para preparação dos filmes foram utilizados como matriz polimérica o poli( $\epsilon$ -caprolactona)(PCL) fornecida pela Sigma-Aldrich-SP e a argila bentonita natural (AN) usada como carga proveniente da Bentonit União Nordeste-PB e o solvente clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) usado na preparação dos filmes por solução sem nenhum processo de purificação.

## **Métodos:**

**Preparação dos filmes PCL e PCL/silicato:** Na primeira etapa, uma quantidade de 0,5g de PCL foi dissolvido em 50 ml de  $\text{CHCl}_3$ , concentração de 1% (m/v), e mantido sob agitação magnética (45-50 °C, 3000 rpm) até total solubilização. A segunda etapa consistiu na adição de diferentes dispersões de argila na solução obtida na primeira etapa. Essas dispersões continham 0,1g de argila (AN) em 10 ml de  $\text{CHCl}_3$ , 0,05 g de argila (AN) em 5 ml de  $\text{CHCl}_3$  e 0,025 g de argila (AN) em 2,5 ml de  $\text{CHCl}_3$  para preparação dos filmes de PCL/silicato nas proporções de 5:1, 10:1 e 20:1, respectivamente. Após a adição da argila (AN), as soluções foram submetidas à agitação magnética (45-50 °C, 3000 rpm) durante 1 hora. Em seguida, foram vertidas nas placas de Petri e deixadas em repouso à temperatura ambiente por 24h. Um filme de polietileno foi utilizado para envolver as placas de Petri durante secagem e evitar contaminações.

## **CARACTERIZAÇÕES**

**Espectroscopia no infravermelho:** As análises de FTIR da argila (AN) foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  a uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**Difratometria de raios X:** As medidas de difração de raios X foram conduzidas em um equipamento SHIMADZU XDR-6000. Foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, intervalo  $2\theta$  entre 1,5 e 30,0° de acordo com a Lei de Bragg ( $2d\sin\theta=n\lambda$ )<sup>(6)</sup>.

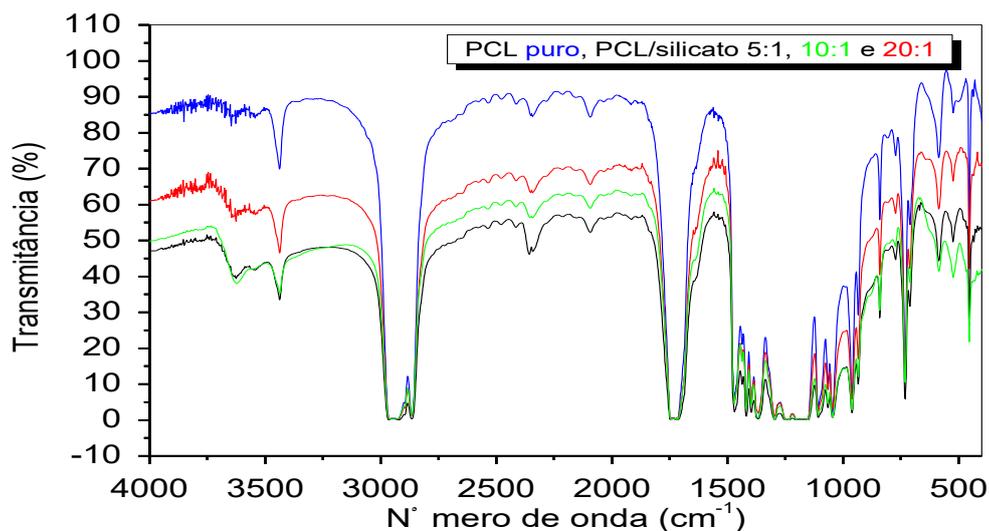
**Termogravimetria:** Análises realizadas em um aparelho SHIMADZU TGA S1HA (atmosfera de argônio, taxa de aquecimento 10°C/min e faixa de temperatura 30 a 700°C).

**Calorimetria exploratória de varredura:** Os experimentos foram realizados em um instrumento DSC-60 SHIMADZU (atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento 10 °C/min). Etapas: aquecimento da temperatura ambiente até 150°C com permanência de 3 minutos a essa temperatura, resfriamento até 40°C e novo aquecimento até 150°C. Foram calculadas as variações de entalpia de fusão (áreas dos picos) a partir dos termogramas. Foi possível verificar o grau de cristalinidade do nanocompósito polimérico através da razão entre o valor da variação de entalpia obtido com o valor teórico do polímero 100% cristalino ( $X_c (\%) = [\Delta H_m / \Delta H_m 100\%] \times 100$ )<sup>(7)</sup>. Para o PCL 100% cristalino esse valor é de 135,4 J/g<sup>(7)</sup>.

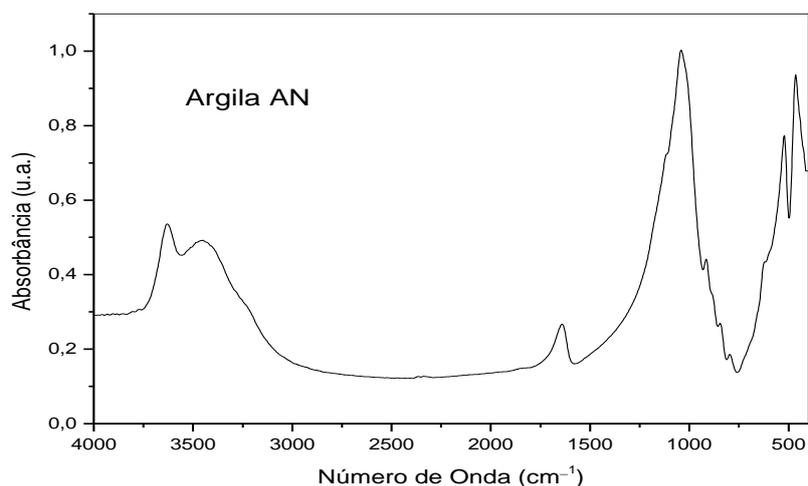
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR): Os espectros do PCL puro e PCL/silicato 5:1, 10:1 e 20:1 estão na Figura 1, e o da argila (AN) na Figura 2. A Tabela I resume as características individuais de cada composição. As bandas vibracionais do PCL puro foram comparadas as bandas características do polímero PCL previstos na literatura <sup>(8,9)</sup>. Na espectroscopia em questão, as bandas com maior número de onda, 3622 e 3442  $\text{cm}^{-1}$ , são, respectivamente, relativas à ligação O-H proveniente da molécula da água e hidroxilas livres. As bandas 2970 e 2865  $\text{cm}^{-1}$  são relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Mais à frente é possível observar uma banda vibracional bastante intensa em torno de 1730  $\text{cm}^{-1}$  que é típica da banda relativa ao grupo carbonila C=O. As vibrações de estiramento C-O e C-C se apresentam a 1297  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento COC assimétrico a 1244  $\text{cm}^{-1}$ . A espectroscopia da argila (AN), por sua vez, apresentou uma banda vibracional a 3630  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento de Al-OH) correspondentes a grupos internos hidroxílicos, situadas entre as camadas tetraédricas e octaédricas, que são típicas do grupo das esmectitas com grande concentração de Al na camada octaédrica <sup>(10)</sup>. A banda próxima a 1636  $\text{cm}^{-1}$  é associada à vibração de ligações H-O-H de moléculas de água absorvidas na montmorilonita.

Uma banda vibracional foi observada por volta de 3622  $\text{cm}^{-1}$  para o PCL/silicato 5:1, proveniente da argila (AN). Para o filme PCL/silicato 10:1, essa banda variou de 3637  $\text{cm}^{-1}$  para 3622  $\text{cm}^{-1}$ . Porém, para o filme PCL/silicato na proporção de 20:1, essa banda não foi observada. Portanto, em análise comparativa, com uma maior incorporação da argila (AN) pode-se observar uma maior interação entre os materiais, visto que há presença e movimentação da banda vibracional citada. É possível dizer que não houve forte interação entre os materiais, visto que não há significativa variação para menores números de onda.



**Figura 1** – Espectros no infravermelho do PCL puro, PCL/silicatos 5:1, PCL/silicatos 10:1 e PCL/silicatos 20:1.



**Figura 2** – Espectro no infravermelho da argila (AN).

**Tabela I** – Características das bandas vibracionais dos filmes.

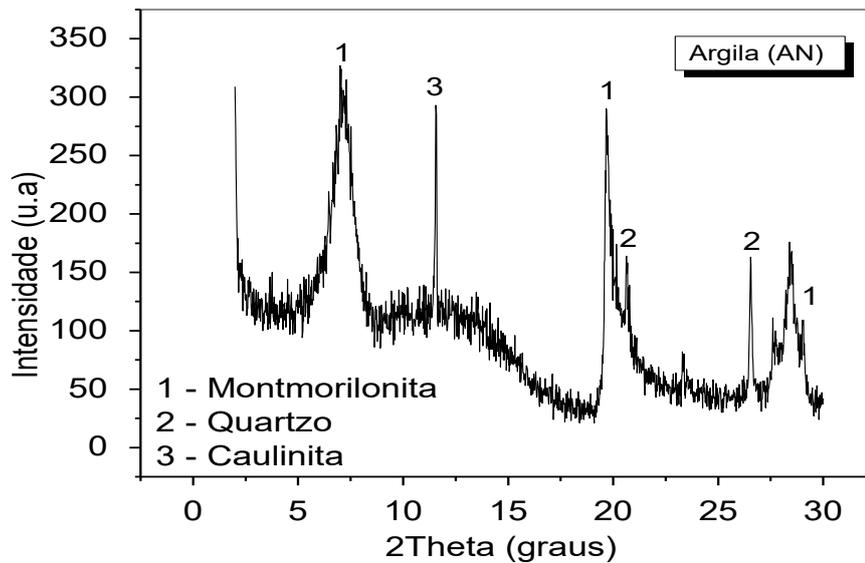
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de ligação	Abreviação
PCL puro	3442	Hidroxila livre	O-H
	2970	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	2865	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	1730	Estiramento carbonila	C=O
	1297	Estiramento C-O e C-C na fase cristalina	C-O e C-C
	1244	Estiramento COC assimétrico	C-O-C
	1096 e 1044	Vibrações O-C	O-C
Argila (AN)	3630	Estiramento interno hidroxílico	V <sub>O-H</sub>
	3430	Estiramento hidroxílico livre	O-H livre
	1636	Moléculas H <sub>2</sub> O montimoriloníticas	H-O-H
	1041	Estiramento assimétrico Si-	Si-O

		O	
	915	Estiramento Al-Al-OH	Al-Al-OH
	840	Estiramento Al-Mg-OH	Al-Mg-OH
	525	Vibrações Si-O-Al	Si-O-Al
	456	Vibrações Si-O-Si	Si-O-Si
<hr/>			
PCL/Silicatos 5:1	3637	O-H proveniente da água	O-H
	3442	Hidroxila livre	O-H
	2970	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	2865	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	1730	Estiramento carbonila	C=O
	1297	Estiramento C-O e C-C na fase cristalina	C-O e C-C
	1244	Estiramento COC assimétrico	C-O-C
	1096 e 1044	Vibrações O-C	O-C
<hr/>			
PCL/Silicatos 10:1	3622	O-H proveniente da água	O-H
	3442	Hidroxila livre	O-H
	2970	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	2865	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	1730	Estiramento carbonila	C=O
	1297	Estiramento C-O e C-C na fase cristalina	C-O e C-C
	1244	Estiramento COC assimétrico	C-O-C
	1096 e 1044	Vibrações O-C	O-C
<hr/>			
PCL/Silicatos 20:1	3442	Hidroxila livre	O-H
	2970	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	2865	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
	1730	Estiramento carbonila	C=O
	1297	Estiramento C-O e C-C na fase cristalina	C-O e C-C
	1244	Estiramento COC assimétrico	C-O-C
		1096 e 1044	Vibrações O-C

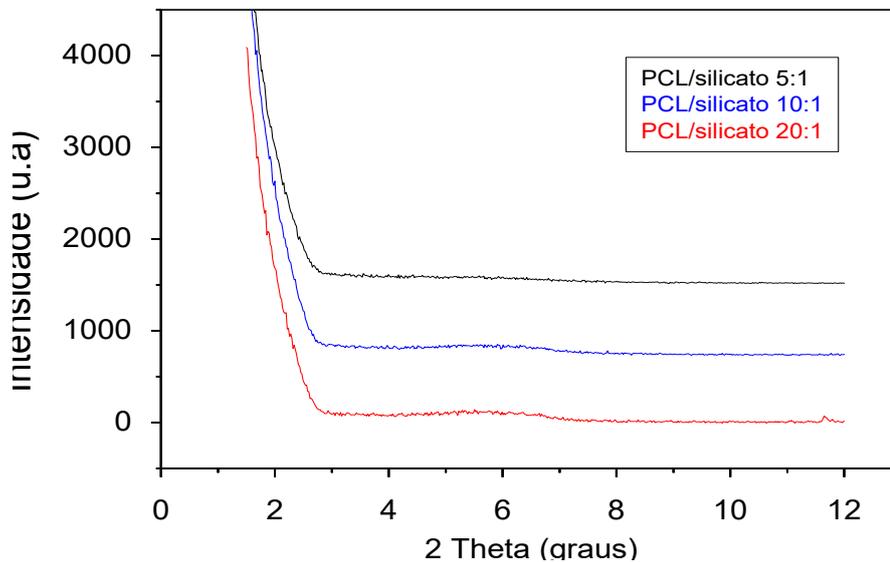
**Difratometria de Raios-X (DRX):** Os difratogramas de raios X para a argila natural (AN) assim como para os filmes PCL/silicato 5:1, 10:1 e 20:1 estão apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Na Figura 5, confirma-se a presença de montmorilonita, representada por 1, com reflexões relativas aos planos (001), (002) e (005) para as posições  $2\theta = 7,0; 19,7; 29,0$ ; respectivamente <sup>(10)</sup>. É observado também a presença de quartzo (2) e da caulinita <sup>(3)</sup> como impurezas neste material.

A argila AN apresenta um pico de difração característico (plano d-001) em, aproximadamente,  $2\theta = 7,0$  correspondente ao espaçamento interlamelar basal de 1,28 nm <sup>(11)</sup>. Ao observar o híbrido PCL/AN nas diferentes proporções, nota-se que o d(001) da argila no polímero foi deslocado para valores menores de  $2\theta$ , de tal forma que nenhuma reflexão basal é registrada na região de  $2\theta = 2^\circ$ , dando fortes indícios da formação de nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada para os três casos.

A medida que a dispersão da argila no polímero torna-se efetiva, chegando a esfoliação, não se observa mais picos de difração nos difratogramas de raios X devido a um espaçamento bastante largo entre as camadas, o que pode resultar em uma melhoria nas propriedades mecânicas, que por sua vez tem sido relacionada com a dispersão, o grau de esfoliação e as interações interfaciais polímero-argila <sup>(12)</sup>.



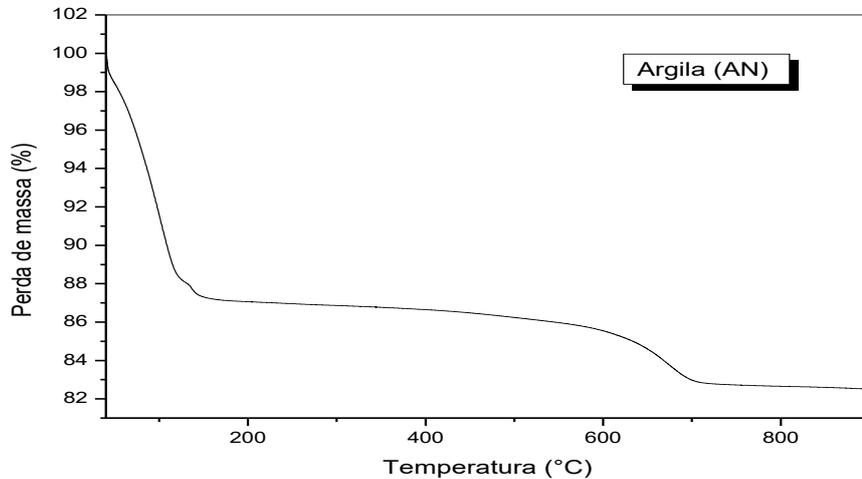
**Figura 5** – Difratograma de raios X da argila (AN).



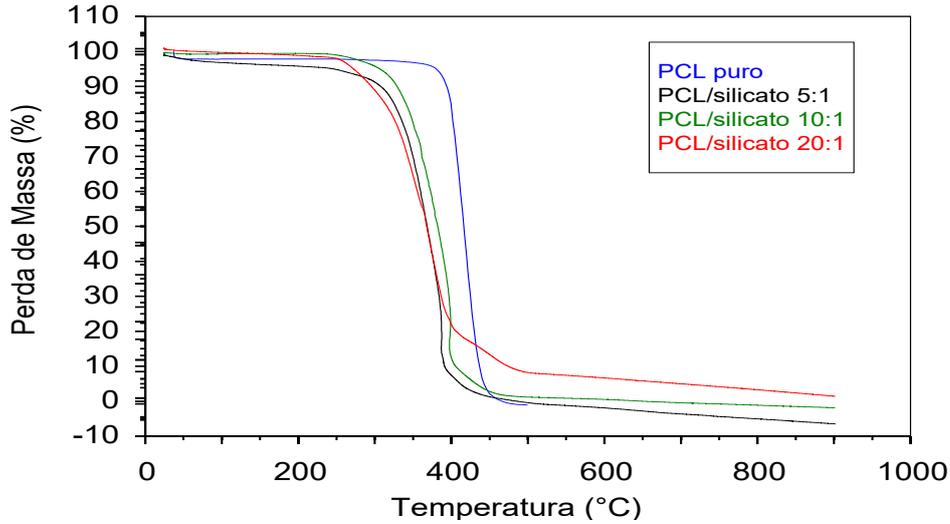
**Figura 6** – Difratogramas de raios X dos filmes PCL/silicato nas proporções de 5:1, 10:1 e 20:1

Análise Termogravimétrica (TGA): As curvas de TG da argila (AN) e dos filmes PCL puro e PCL/silicato 5:1, 10:1 e 20:1 são mostrados na Figura 3 e 4, respectivamente. As temperaturas de degradação inicial e a 50% de perda de massa estão exibidas na Tabela II. Para a argila (AN), o primeiro evento de perda de massa, que possui pico máximo em torno de 110 °C é atribuída à volatilização da água livre e da água presente no interior do espaço interlamelar que forma as esferas de hidratação ao redor dos cátions permutáveis <sup>(10)</sup>. A segunda transição, pico máximo a 672 °C, relativa à perda de água estrutural resultante da desidroxilação característica do argilomineral montmorilonita <sup>(10)</sup>.

O mecanismo de degradação do PCL é cisão de cadeia onde a pirólise do grupo éster libera CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácido hexanóico <sup>(13)</sup>. Isso explica a presença de dois eventos na sua única etapa de perda de massa. Com diferentes teores de argila, pode-se observar uma diminuição na temperatura de decomposição inicial. Portanto, as temperaturas de decomposição inicial aumentaram quando houve menor concentração de argila, ou seja, uma maior estabilidade térmica. A 50% de perda de massa, PCL/silicato 10:1 apresentou maior estabilidade.



**Figura 3** – Curva termogravimétrica da argila (AN).



**Figura 4** – Curvas termogravimétricas do polímero puro e dos híbridos PCL/silicatos 5:1, 10:1, 20:1.

**Tabela II** - Temperaturas de degradação inicial e a 50% de perda de massa.

	PCL puro	PCL/silicato 5:1	PCL/silicato 10:1	PCL/silicato 20:1
<b>T<sub>i</sub> (°C)</b>	370	235	242	248
<b>T<sub>50%</sub> (°C)</b>	417	368	382	368

Calorimetria exploratória diferencial (DSC): Os termogramas de primeiro aquecimento e de resfriamento dos filmes estão mostrados na Figura 7 e 8, respectivamente. Valores estimados de temperatura de fusão ( $T_m$ ), variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ), estão mostrados na Tabela III. Foi evidenciado uma diminuição do grau de cristalinidade na ordem de 7,96% e 4,73% para o PCL/silicato 5:1 e PCL/silicato 20:1, respectivamente. Já para o filme de PCL/silicato 10:1 verificou-se um leve aumento de 1,49%, indicando que a presença dessa proporção de argila (AN) parece aumentar o efeito de nucleação<sup>(14)</sup>. Nenhuma diferença significativa foi observado nas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) da matriz polimérica.

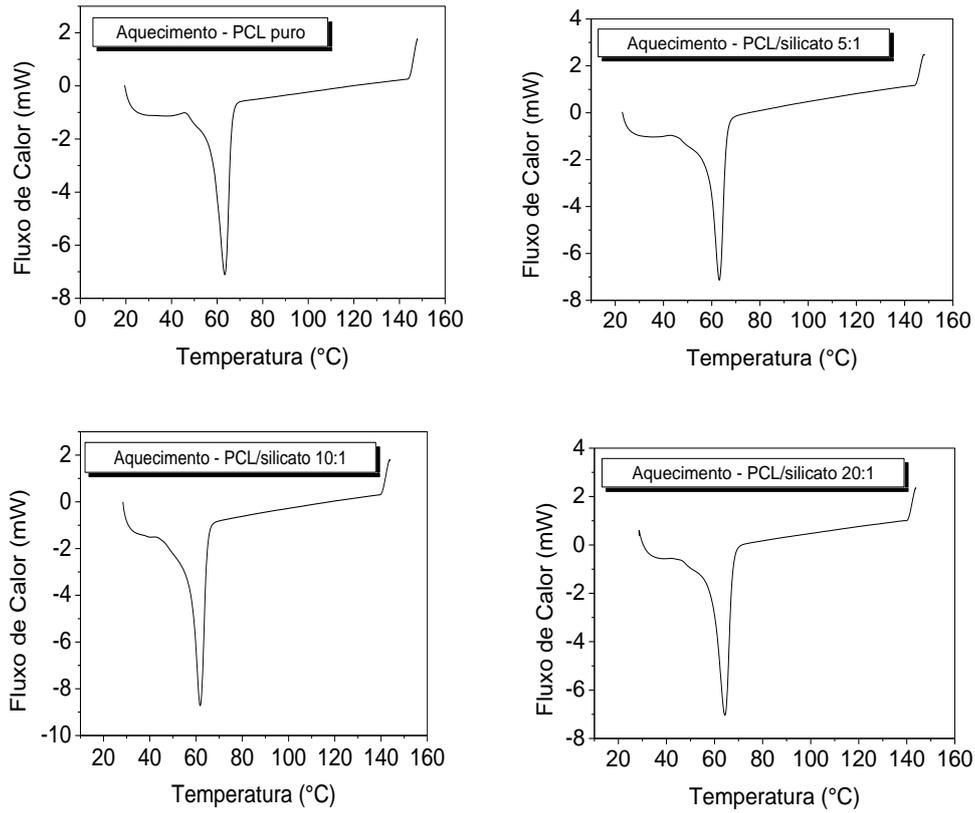


Figura 7 – Curvas do primeiro aquecimento PCL puro, PCL/silicato 5:1, 10:1 e 20:1.

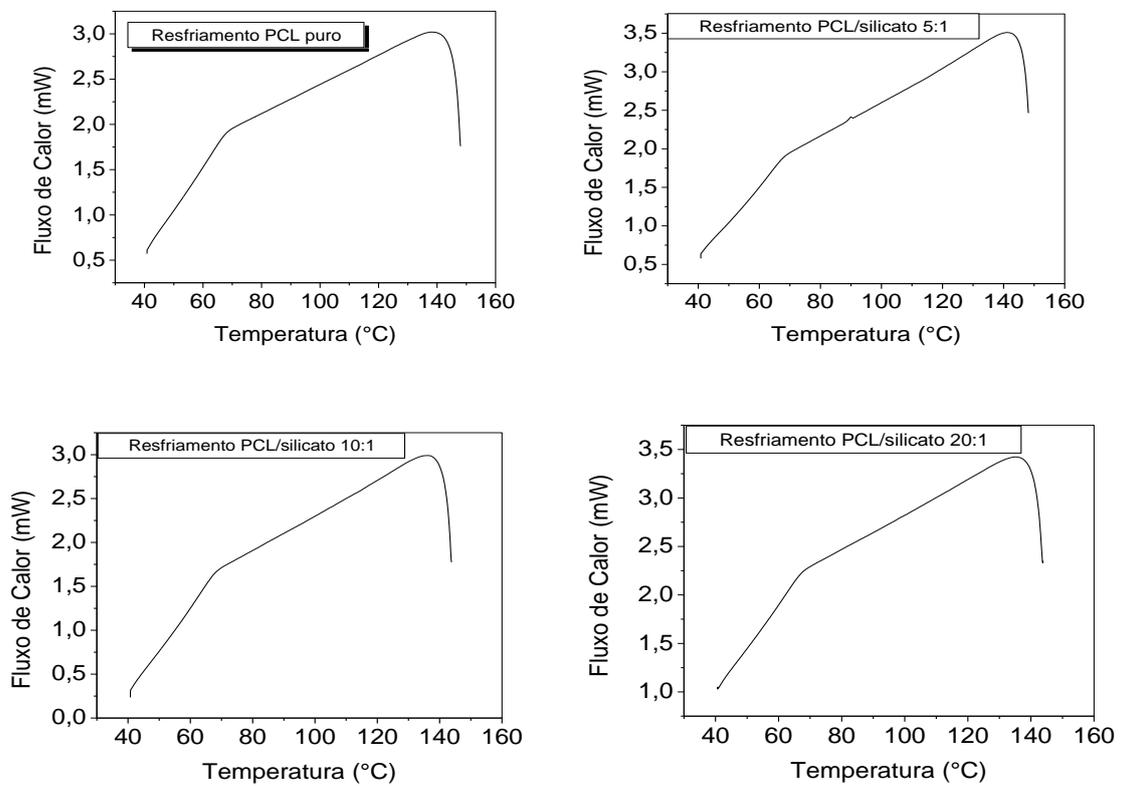


Figura 8 - Curvas de resfriamento PCL puro, PCL/silicato 5:1, 10:1 e 20:1.

**Tabela III** – Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do PCL puro e PCL/silicato nas proporções de 5:1, 10:1 e 20:1.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
PCL puro	63,43	47,50	35,08
PCL/silicato 5:1	63,12	36,72	27,12
PCL/silicato 10:1	61,70	49,52	36,57
PCL/silicato 20:1	64,28	41,10	30,35

## CONCLUSÃO

Conhecida a importância dos estudos dos CPNs e também da necessidade industrial em produzir materiais cada vez mais biodegradáveis, foi de extremo valor o estudo das propriedades de filmes à base de PCL. É possível concluir que, com a incorporação dos silicatos, o PCL apresentou maior estabilidade térmica no filme de PCL/silicato 20:1 (maior temperatura de degradação inicial), ou seja, maior estabilidade térmica quando houve menor incorporação de argila. A morfologia adquirida foi majoritariamente esfoliada e houve um leve aumento do grau de cristalinidade para o filme de PCL/silicato na proporção de 10:1.

## REFERÊNCIAS

- (1) D.S Rosa, C.G.F Guedes , M.A.G. Bardi. **Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends.** Polymer Testing 26 (2007) 209-215.
- (2) Haibin Zhao, Guoqun Zhao. **Mechanical and thermal properties of conventional and microcellular injection molded by poly(lactic acid)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blends.** Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials 53 (2016) 59-67.
- (3) N. Vogelsanger; M. C. Formolo; A. P. T. Pezzin; A. L. S. Schneider; S. A. Furlan; H. P. Bernardo; S. H. Pezzin; A. T. N. Pires; E. A. de Rezende Duek. **Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli( $\epsilon$ -caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade.** Mat. Res. vol.6 no.3 São Carlos Apr./June 2003.
- (4) Suprakas Sinha Ray\*, Masami Okamoto. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539–1641.

- (5) D. Harikishore Kumar Reddy, Seung-Mok Lee, Jong-Oh Kim. **A Review on Emerging Applications of Natural Sericite and its Composites**. World Applied Sciences Journal 27 (11): 1514-1523, 2013.
- (6) CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.
- (7) Juan P. B. Roa, Valdir Mano, Patrícia B. Faustino, Eduardo B. Felix, Maria Elisa S. Ribeiro e Silva, José D. Souza Filho. **Síntese e Caracterização do Copolímero Poli(3-Hidroxitirato-co- $\epsilon$ -Caprolactona) a Partir de Poli(3-Hidroxitirato) e Poli( $\epsilon$ -Caprolactona)**. Polímeros vol.20 no.3 São Carlos July/Sept. 2010 Epub Oct 01, 2010.
- (8) Coleman, M. M. and Zarian, J. (1979), **Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)–poly(vinyl chloride) system**. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17: 837–850. doi:10.1002/pol.1979.180170509.
- (9) G. Socrates, **Infrared Characteristic Group Frequencies**, Wiley, New York, 1980.
- (10) Itamara F. Leite, Anna Priscilla S. Soares, Laura H. Carvalho, Claudia M. O. Raposo, Oscar M. L. Malta, Suédina M. L. Silva. **Characterization of pristine and purified organobentonites**. J Therm Anal Calorim (2010) 100:563–569.
- (11) Leandro N. Luduena, Vera A. Alvarez, Analía Vazquez. **Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites**. Materials Science and Engineering A 460-461 (2007) 121-129.
- (12) Alessandra Luiza Da Róz, Fábio de Lima Leite, Marystela Ferreira e Osvaldo Novais de Oliveira Jr. **Nanoestruturas, Princípios e Aplicações**. Campus: Coleção Nanociência e Nanotecnologia, 2015.
- (13) Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., 2009. **Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite**. Sci. Eng. C 29, 1433-1441.
- (14) Elaine V. D. G. Líbano; Leila L. Y. Visconte; Élen B. A. V. Pacheco. **Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica**. Polímeros vol.22 no.5 São Carlos 2012 Epub Oct 18, 2012.

## STUDY OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PCL FILMS

### ABSTRACT

In the current situation of the market, it is remarkable the concern for the development of materials that offer better properties and biodegradable behavior. The scientific researches seeks development and improvement of materials for applications in products increasingly biodegradable. To do so, this research aims at obtaining films composed of polymer poly( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL), aliphatic polyester synthetic and biodegradable, and silicates in layers, specifically in the State of Paraíba, prepared by the method of solution. This mixture makes it possible to form different nanostructures intercalated morphology and/or exfoliated, which therefore provides improvement in the thermal properties of the final product. After analyzing the results of X-ray diffraction (XRD) was observed predominantly exfoliated morphologies to PCL films containing different silicate content and an increase in thermal stability when there was a lower concentration of clay as thermal analysis (TGA).

**Keywords:** PCL, layered silicates, thermal properties.