

EFEITO DA ARGILA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLI (ε-CAPROLACTONA) – PCL

D. C. de França¹, D.D. de S. Morais¹, E. B. Bezerra¹, A. D. de Oliveira², E. M. Araújo¹, R. M. Wellen³

¹Departamento de Engenharia de Materiais – UFCG - Campina Grande – PB

²Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar – São Carlos - SP

³Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEC – Recife – PB
(danyellecampos_1@hotmail.com)

A PCL é um poliéster alifático biodegradável que apresenta em geral boas propriedades, como biocompatibilidade, biodegradabilidade e compatibilidade com muitas cargas e polímeros, aumentando a sua gama de aplicação. Com a adição de argila aos polímeros pretende-se, em geral, melhorar as propriedades através da boa interação entre os dois constituintes. Nesse caso, a intenção é melhorar as propriedades da PCL bem como acelerar a sua degradação. Inicialmente foi obtido um concentrado de PCL com argila utilizando um misturador interno de alta rotação, em seguida foram extrusados em teores nominais de 3% em peso de argila e posteriormente os corpos de prova foram moldados por injeção. As propriedades mecânicas de tração, impacto bem como temperatura de deflexão térmica (HDT) foram avaliadas e, os resultados de tração e impacto mostraram que houve uma diminuição nas resistências para a composição com 3% de argila. Através do ensaio de HDT percebe-se um aumento considerável de aproximadamente 10°C em sua temperatura de deflexão térmica.

Palavras-chave: Polímero biodegradável, poli (ε-caprolactona), argila.

INTRODUÇÃO

Com as mudanças de hábito da população no decorrer dos anos, onde a maioria dos alimentos são embalados e descartados rapidamente, também pelo aumento do uso de polímeros em todos os ramos da indústria, esses materiais são os maiores responsáveis pelo acúmulo de resíduos sólidos. Devido a isso, muitas pesquisas surgem com intuito de solucionar essa problemática⁽¹⁾.

Dentro desse contexto, os polímero biodegradáveis surgem como uma promissora solução uma vez que esse são polímeros em que a degradação ocorre primariamente pelas ação de bactérias, fungos e algas de ocorrência natural⁽²⁻⁴⁾. Dentre esses polímeros, a Poli (ε-caprolactona) tem se destacado devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, o que a torna um material útil em suturas reabsorvíveis, sistemas de liberação/distribuição de fármacos e, recentemente como substitutos ósseos (enxertos e próteses), além de ser amplamente compatível com

vários tipos de polímeros (blendas, copolímeros em bloco entre outros), expandindo seu campo de aplicação⁽⁵⁻⁸⁾.

Visando melhorar as propriedades de rigidez da PCL e possivelmente acelerar sua degradação, são introduzidos aditivos inorgânicos em sistemas de polímeros na forma de sólidos finos para atuar como agentes de enchimento ou como agentes de reforço. Entre os materiais inorgânicos que são utilizados como agentes de reforço, as argilas esmectíticas recebem considerável interesse, o que se deve a sua estrutura e estabilidade⁽⁹⁻¹⁰⁾.

A eficiência da argila para modificar as propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão na matriz polimérica. Quando se obtêm boa dispersão dessas partículas inorgânicas em escala nanométrica no polímero tem-se então a formação de nanocompósitos, que é uma nova classe de materiais que vêm tendo uma maior atenção devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem as propriedades necessárias para certas aplicações⁽¹⁰⁾.

No presente trabalho, tem-se como objetivo o processamento da PCL e da PCL com 3% de argila MMT, e assim avaliar a influência da mesma nas propriedades mecânicas e termomecânicas da PCL.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizado o polímero biodegradável Poli (ϵ -caprolactona) – PCL, produzida pela Perstork, conhecido comercialmente como CAPA 6500, com massa molar de 47500 e viscosidade de 2890 Pa.s(70°C, 10 1/s). A argila bentonítica de nome comercial Brasgel PA, denominada por MMT, com CTC = 90 meq/100g, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada em Campina Grande/PB/Brasil.

Métodos

Os concentrados de PCL/argila (MMT) foram preparados pelo método de intercalação por fusão, utilizando um homogeneizador de alta rotação modelo MH-50H da marca MH equipamentos em teor de (1:1) de PCL/argila, em seguida os concentrados foram triturados em moinho de facas.

Os concentrados de PCL/argila foram incorporados na PCL, em teor nominal de 3% em peso de argila, sob as mesmas condições utilizadas para o polímero puro, em uma extrusora dupla rosca corrotacional da Coperion (Werner-Pfleiderer ZSK 18), com temperaturas de 80-90°C, e rotação da rosca de 180 rpm. Após a extrusão do material, o mesmo foi granulado em moinho de facas e seco em estufa à vácuo por 24 horas a 40°C. Em seguida, foram confeccionados corpos de prova para os ensaios de resistência à tração, impacto e HDT, segundo as normas ASTM D638, D256 e D648 respectivamente, em uma injetora da Fluidmec, modelo H 30/40 com temperatura de 70 e 60°C, nas zonas 1 e 2, respectivamente.

Caracterizações

Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

O ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) foi realizado em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, conforme a norma ASTM D 648. Foi utilizada a carga de 455 kPa, taxa de aquecimento 120°C/h e meio de imersão óleo de silicone. A temperatura de deflexão térmica foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm. O ensaio foi realizado e os dados referem-se a uma medida de três análises.

Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos, o equipamento da marca EMIC modelo DL 10000, pertencente ao Laboratório de Caracterização Materiais da UFCG, utilizando velocidade de 50 mm/min e carga de 2000kgf. Foi realizadas uma media de 7 corpos de prova.

Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados em corpos de prova entalhados tipo IZOD, segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, operando com martelo de 2,5J. Foi realizadas uma media de 7 corpos de prova.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações da PCL e do sistema PCL/argila

Ensaio de Tração

Na Tabela 1 estão representados os valores obtidos para as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão máxima e do alongamento na ruptura para a PCL e o sistema PCL/MMT. Para melhor visualização, os dados da Tabela 1 foram dispostos na forma de gráficos conforme pode ser observado na Figura 1.

Tabela 1: Valores das propriedades mecânicas para a PCL e o sistema PCL/MMT.

Composições	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PCL	238,8±12,5	13,7±0,3	19,5±1,5	>413,35
PCL/MMT	227,5±16,1	13,4±0,6	22,8±0,9	>563,19

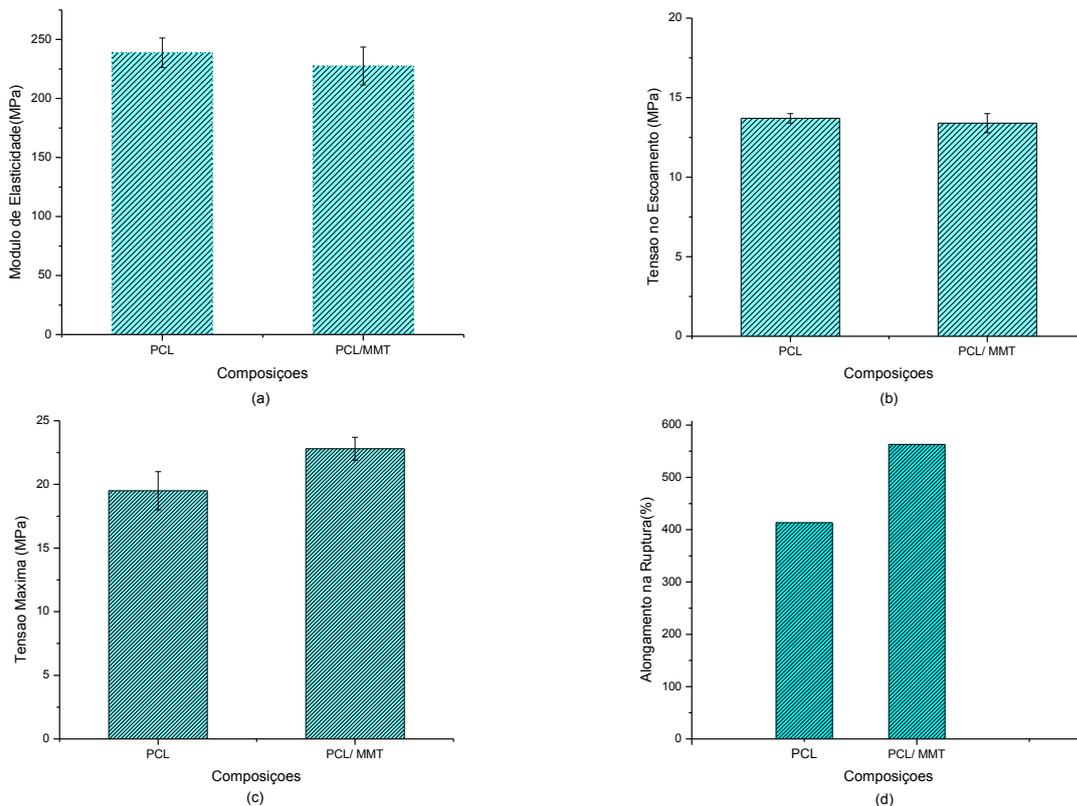


Figura 1: Influência da argila nas propriedades mecânicas da PCL, (a) Módulo elástico sob tração (MPa), (b) Tensão no escoamento (MPa), (c) Tensão máxima (MPa) e (d) Alongamento na Ruptura (%).

Diante dos valores na Tabela 1 e na Figura 1 ilustradas, pode-se analisar as propriedades mecânicas características da PCL e do sistema PCL/argila. Inicialmente pode-se notar a diferença para os valores indicados pelo fabricante⁽¹²⁾ e para os valores obtidos, essa mudança pode ter sido influência do processamento a que o material foi submetido. Pode-se notar que a PCL apresenta boas propriedades mecânicas, sendo um polímero dúctil, dessa forma quando a argila é adicionada nota-se uma mudança das mesmas. Para o valor de módulo percebe-se um decréscimo com a adição de argila. Com relação à tensão no escoamento o comportamento do polímero é bem semelhante ao de seu sistema com argila e para a tensão máxima o valor para o sistema com argila é maior que o valor encontrado para o polímero puro.

No estudo que se segue, os valores de módulo diminuíram com a adição de argila sendo uma forte indicação que houve uma má interação entre o polímero/argila MMT. Talvez esse efeito negativo nas propriedades possa ter sido causado pelo tipo de processamento a que o material foi submetido, tendo em vista que em outras pesquisas com PCL/argila foram realizadas utilizando o método de compressão que não utiliza cisalhamento^(10,13), diferentemente do presente trabalho que houve cisalhamento na homogeneização e na extrusão e ainda um terceiro processo que envolve pressão e temperatura, que foi a injeção.

Ensaio de Impacto

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de impacto. Os dados da referidas tabela foram dispostos na forma de figura para melhor visualização e compreensão dos resultados. A Figura 2 ilustra os resultados obtidos para os corpos de prova da PCL e PCL/argila.

Tabela 21: Resistência ao Impacto da PCL e PCL/argila.

Composições	Resistência ao Impacto (J/m)
PCL	243,6±7,6
PCL/MMT	148,6±7,7

O resultado obtido de resistência ao impacto para a PCL foi maior do que o verificado para o sistema PCL/argila. Esse resultado foi coerente com o encontrado para o valor de módulo sob tração. Dessa forma, tais resultados podem estar relacionados possivelmente a uma má interação da argila com o polímero que pode ter ocasionado a fragilização dos corpos de prova.

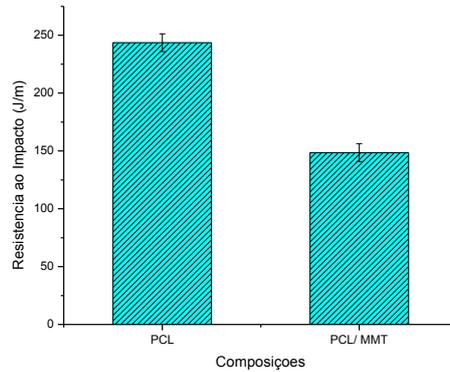


Figura 2: Resistência ao Impacto para as composições, PCL e PCL/argila MMT.

Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Na Tabela 3 e Figura 3 estão apresentados os valores obtidos para o ensaio de HDT para a PCL e seu sistema com 3% de argila.

Tabela 3: Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para a PCL e seu sistema com argila.

Composições	HDT(°C)
PCL	42,55
PCL/MMT	53,80

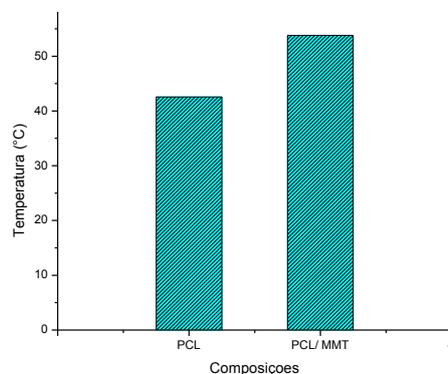


Figura 3: Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para PCL e PCL/argila.

Na Figura e Tabela 3 é possível observar que a presença de argila na composição promoveu um aumento em torno de 10°C na HDT. É possível visualizar uma melhora significativa da temperatura de deflexão térmica com a adição de apenas 3% em peso de argila ao polímero, significando que a argila provavelmente teve boa dispersão no polímero. Segundo Sinha Ray & Okamoto (2003), o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) ocorre para nanocompósitos poliméricos quando há dispersão das camadas de argila, ou seja, formação de estruturas esfoliadas. Sendo obrigatórias afinidades químicas entre os componentes, bem como, a otimização das condições de processamento para que ocorra dispersão de partículas, conseqüentemente, melhorias em suas propriedades⁽¹¹⁾.

CONCLUSÕES

Sistemas PCL/argila foram obtidos com sucesso a partir dos estudos realizados pode-se concluir que: por meio do ensaio de tração observou-se que a PCL apresenta boas propriedades sendo um polímero dúctil. Para os sistemas com argila os valores de módulo obtidos foram menores que para a PCL pura. Já os resultados de impacto mostraram uma diminuição da resistência para o sistema com argila. E a análise termomecânica mostrou que com a incorporação da argila houve uma elevação na HDT do sistema em aproximadamente 10°C, mostrando assim que a presença da argila provocou modificações na PCL.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Capes e CNPq pelo apoio financeiro a pesquisa e a empresa Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da argila.

REFERÊNCIAS

- (1) FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. PlásticoModerno. n. 423, 2010.
- (2) SHUNTO-GUN, S.; SHIN-ICHI, A. Preparation and biodegradation of polycaprolactone-paper composites. Central Technical Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, Polymer Degradation and Stability 45 ,1994.
- (3) ROSA, D. S.; DENISE, F.P.; MARIA, R.C.; Thermal Properties and Biodegradability of PCL and PHB Submitted in Fungi Pool. Universidade São Francisco. Revista de Ciência&Tecnologia• 15 – pp. 75-80, 2000.

- (4) FRANCO, C.R.; CYRAS, V.P.; BUSALMEN, J.P.; RUSECKAITE, R.A.; VA'ZQUEZ, A.; Degradation of polycaprolactone / starch blends and composites with sisal fibre. Research Institute of Material Science and Technology, INTEMA-CONICET, Mar del Plata University, Argentina. February 2004.
- (5) CHIN-SAN WU. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. Department of Chemical Engineering, Kao Yuan Institute of Technology, Taiwan. November 2002.
- (6) MARINI, J; BEATRICE, C. A. G.; FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influência da temperatura de processamento no comportamento reológico de nanocompósitos de PCL/MMT. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA. São Carlos, 2009.
- (7) OROSCO-CASTELLANOS, L; M.; FERNÁNDEZ, A. M.; RICHA, A. M. Hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) with different end groups and poly(ϵ -caprolactone-co- γ -butyrolactone). Characterization and kinetics of hydrocortisone delivery. Facultad de Química, 2009.
- (8) CAMPOS, A; JOSÉ, C. M.; SANDRA, M. M.F.; Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, UNESP. Polímeros, vol. 20, nº 4. 2010.
- (9) GORASSI, G.; MARIA, R.T.; ERIC, P.; BENEDICTE, L.; MICHAEL, A.; PHILIPPE, D. Vapor barrier properties of polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. Department of Chemical and Food Engineering, University of Salerno. Laboratory of Polymeric and Composite Material (SMPC), University of Mons-Hainaut. Janeiro, 2003.
- (10) LUDUEÑA, L. N.; VERA, A. A.; ANALIA, V. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. Research Institute of Material Science and Technology (INTEMA), National Research Council (CONICET), Materials Science and Engineering A 529 (2011) 215–223.
- (11) SINHA RAY, .S. & OKAMOTO, M. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites, 6ª Melt Rheology and Foam Processing. Macromol. Mater. Eng. 288 (2003) 936–944.
- (12) PERSTORP. Disponível em <www.PERSTORP.com> Acesso em: 30 de agosto de 2013.
- (13) GAONA, L. A.; Gómez Ribelles J.L.; Perilla J. E.; Lebourg M.; Hydrolytic degradation of PLLA/PCL microporous membranes prepared by freeze extraction. Polymer Degradation and Stability, 97 (2012) 1621e1632.

EFFECT OF CLAY CONTENT IN MECHANICAL BEHAVIOR OF POLY (ϵ -CAPROLACTONE) PCL

ABSTRACT

Poly (ϵ -caprolactone) PCL is a relatively new biopolymer. Cleaned from impurities it is an aliphatic biopolymer and properties as biocompatibility and biodegradability can be target with it. Recent searches are supplying information which fillers can be added to PCL for broadening its usefulness market. In a common way, clays are being compounded to PCL aiming to positively modify its performance, good interaction between polymer matrix and clay filler, in the most cases is required. The present work has focused at improving several properties of PCL converging with a faster degradation rate. To achieve the work's purpose, masterbatches were compounded in a laboratory internal mixer and letdown with pure matrix to 3% w/w clay in a twin-screw extruder, samples tests were molded by injection processing. Tensile, impact and heat deflection temperature (HDT) tests were performed. Falling down in tensile strength and in impact was verified while a rise of 10oC in HDT was reached.

Keywords: Poly (ϵ -caprolactone), Biodegradable, clay.