

## LOCALIZAÇÃO SELETIVA DE NANOPLATELETES DE GRAFENO NA BLENDAS POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/ POLI(E-CAPROLACTONA)

Jéssica de Aguiar<sup>1\*</sup>, Wagner M. Pachekoski<sup>2</sup>, Maríndia Decol<sup>3</sup>, Daniela Becker<sup>3</sup>, Luiz Henrique C. Mattoso<sup>4</sup>, José Manoel Marconcini<sup>4</sup>

<sup>1</sup> PPGCEM, UFSCar, São Carlos, SP; <sup>2</sup> UFSC, Joinville, SC; <sup>3</sup> PGCEM, UDESC, Joinville, SC; <sup>4</sup> LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP  
\*jessicadeaguiar@gmail.com

**Classificação:** Processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos.

### Resumo

Neste trabalho, nanoplateletes de grafeno (NG) foram adicionados por mistura em estado fundido à blendas poli (ácido láctico) (PLA) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) por meio de diferentes sequências de mistura. O coeficiente de molhabilidade foi utilizado para determinar a localização seletiva dos NG. A dispersão dos NG nas amostras foi observada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV-FEG). A predição termodinâmica indicou que os NG possuem localização seletiva na fase PCL, mas nas imagens MEV-FEG foi observado que o NG pode ter sua localização modificada dependendo da sequência de mistura adotada. Assim, é possível afirmar que existe uma competição entre fator termodinâmico e cinético na localização das nanopartículas.

**Palavras-chave:** Poli (ácido láctico); Poli ( $\epsilon$ -caprolactona); Nanoplateletes de grafeno.

### SELECTIVE LOCALIZATION OF GRAPHENE NANOPLATELETS IN POLY (LACTIC ACID)/POLY ( $\epsilon$ -CAPROLACTONE)/ BLEND

#### Abstract

In this work, graphene nanoplatelets (NG) were added by melt blending to poly (lactic acid) (PLA) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) blends by means of different blending sequences. The wettability coefficient was used to determine the selective location of NG. The dispersion of NG in the samples was observed using a Field Effect Scanning Electron Microscopy (SEM-FEG). The thermodynamic prediction indicated that the NGs have selective localization in the PCL phase, but in the MEV-FEG images it was observed that the NG may have its localization modified depending on the mixture sequence adopted. Thus, it is possible to affirm that there is a competition between thermodynamic and kinetic factors in the location of nanoparticles.

**Keywords:** Poli(lactic acid); Poli( $\epsilon$ -caprolactone); Graphene nanoplatelets.

**Publicações relacionadas:** AGUIAR, J. Influência da sequência de mistura na localização seletiva de nanopartículas de carbono na blendas PLA/PCL. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville, 2017.

AGUIAR, J. et al. Selective localization of carbon nanotube in poly (lactic acid)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blend. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - BCCM-3, 2016.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem aumentado a demanda por embalagens produzidas a partir de materiais biodegradáveis, sendo inclusive provenientes de fonte renováveis, como por exemplo, os biopolímeros. Com o propósito de expandir a aplicação dos polímeros biodegradáveis, trabalhos estudam a modificação das propriedades através de blendas poliméricas e/ou adição de nanopartículas. Neste contexto, o desenvolvimento de blendas poliméricas e/ou nanocompósitos é apresentado como uma alternativa efetiva para obtenção de materiais com diferentes propriedades sem a necessidade de síntese de novos polímeros (THOMAS; SHANKS, CHANDRAN, 2013).

Além da possibilidade de obter sistemas multifuncionais, dependendo da localização das nanopartículas na mistura de polímeros, a nanopartícula também pode estabilizar a morfologia das fases entre os dois polímeros, atuando como compatibilizante. Diferentes aspectos são responsáveis pela localização das nanopartículas em blendas poliméricas, entre eles pode-se destacar fatores termodinâmicos, reológicos, cinéticos (TAGUET; CASSAGNAU; LOPEZ-CUESTA, 2014).

As blendas de poli (ácido láctico) (PLA) / poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) são principalmente utilizadas em aplicações biomédicas (HUGHES et al., 2012). No entanto, o desenvolvimento de blendas PLA / PCL com nanoplateletes de grafeno pode proporcionar novas propriedades à blenda permitindo ampliar suas áreas de aplicação, como por exemplo, a produção de embalagens. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a localização seletiva de NG em misturas PLA / PCL por meio da análise de fatores termodinâmicos e cinéticos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram o PLA Ingeo 3251D produzido pela Nature Works LLC, o PCL Capa 6500 da Perstorp e os NG com código 06-0220 fabricados pela Strem Chemicals Inc.

Para a composição das amostras foi adotada uma proporção (m/m%) de 80% de PLA e 20% de PCL. Os NG foram adicionados em uma proporção (m/m%) de 0,5% em relação à massa total da blenda. Antes do processamento, o PLA foi seco em estufa a vácuo a 70 °C durante 24 h. As blendas e os sistemas ternários foram preparados por mistura mecânica no estado fundido em um misturador de câmara interna acoplado a reômetro de torque (Thermo Scientific Haake Rheomix 600), equipado com rotores de mistura do tipo roller. As amostras foram processadas durante 6 minutos a uma temperatura de 175°C e com rotação de 100 rpm. Foram realizadas variações na sequência de adição dos componentes dos sistemas ternários, sendo que algumas das amostras foram preparadas em duas etapas: adição inicial de dois componentes e após dois minutos de processamento adição do terceiro componente. As sequências de misturas para a preparação de cada amostra bem como a nomenclatura utilizada na discussão de todo o trabalho são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Sequência de misturas das amostras

Nomenclatura	Mistura base	Adição
PLA/PCL/NG	PLA/PCL/NG	-
PLA/PCL + NG	PLA/PCL	NG
PLA/NG + PCL	PLA/NG	PCL
PCL/NG + PLA	PCL/NG	PLA

A localização dos NG na blenda PLA/PCL foi prevista por meio do cálculo do parâmetro de molhabilidade ( $\omega_{AB}$ ), de acordo com a equação de Young (Equação 1), onde  $\gamma_{NB}$ ,  $\gamma_{NA}$  e  $\gamma_{AB}$  representam respectivamente a tensão interfacial entre a partícula e o polímero B, a partícula e o polímero A e entre os dois polímeros A e B. De acordo com Sumita et al. (1991) se  $\omega_{AB} > 1$ , as partículas estão presentes apenas no polímero A; se  $\omega_{AB} < -1$ , as partículas estão presentes apenas no polímero B e se  $-1 < \omega_{AB} < 1$ , as partículas estão situadas na interface dos polímeros.

$$\omega_{AB} = \frac{\gamma_{NB} - \gamma_{NA}}{\gamma_{AB}} \quad (1)$$

As tensões interfaciais entre os componentes dos nanocompósitos  $\gamma_{NB}$ ,  $\gamma_{NA}$  e  $\gamma_{AB}$  foram estimados pelo uso do método harmônico (WU, 1971), representado na Equação 2. Onde  $\gamma^d$  e  $\gamma^p$  são respectivamente as componentes dispersiva e polar das energias de superfície.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left( \frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (2)$$

A energia de superfície dos polímeros PLA e PCL puros foi realizada por meio da técnica de ângulo de contato. Foi utilizado o método da gota séssil à temperatura ambiente (~25 °C) com o auxílio de um goniômetro Ramé-hart. Foram depositadas sobre diferentes regiões da superfície dos

polímeros puros 6 gotas com aproximadamente 3 mL de cada um dos líquidos (água deionizada e diiodometano). As energias de superfície a 175 °C foram calculadas teoricamente usando os coeficientes de temperatura de 0,06 mJ/m<sup>2</sup>.k e 0,058 mJ/m<sup>2</sup>.k para o PLA e PCL, respectivamente (WU et al., 2011).

A dispersão e a localização seletiva dos NG foram observadas utilizando um Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV-FEG), modelo JEOL JSM6701F. As amostras foram submetidas a fratura criogênica e revestidas com ouro.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As energias de superfície dos polímeros utilizados neste trabalho foram determinadas através do método da gota sésil a temperatura ambiente (~25° C) e extrapoladas matematicamente para a obtenção das energias de superfície a mesma temperatura que as amostras foram processadas (175° C). As variações causadas pela temperatura na energia de superfície dos NG foram consideradas nulas, sendo utilizada para o estudo a energia de superfície determinada por Huang et al. (2016) à temperatura ambiente. Todas as energias de superfície são listadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Energias de superfície calculadas para PLA e PCL e retirada da literatura para NG

Amostra	Energia de superfície (mJ.m <sup>-2</sup> )			Ref.
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	
PLA	30,42 / 19,84 <sup>a)</sup>	7,56 / 3,90 <sup>a)</sup>	45,98 / 23,75 <sup>a)</sup>	
PCL	40,85 / 20,42 <sup>a)</sup>	5,06 / 2,53 <sup>a)</sup>	45,91 / 22,95 <sup>a)</sup>	
NG	19,49	3,27	22,76	Huang et al. (2016)

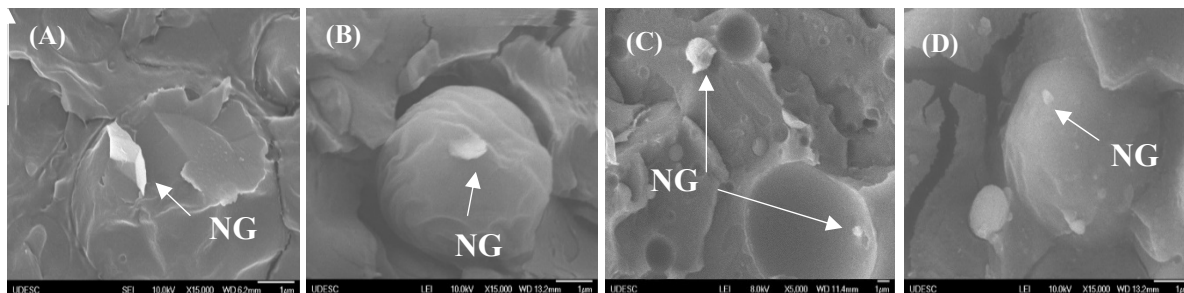
<sup>a)</sup> valores a 175 °C, obtidos através da extrapolação dos valores experimentais (25 °C)

As energias de superfície de cada material foram utilizadas para calcular as tensões interfaciais ( $\gamma_{12}$ ) entre os pares de componentes dos sistemas ternários PLA/PCL com NG (Tabela 3). Na sequência, calculou-se o coeficiente de molhabilidade para o sistema ternário. Obteve-se o valor -2,73 para o coeficiente de molhabilidade, sugerindo uma afinidade das nanopartículas de NG com o PCL.

**Tabela 3.** Valores calculados das tensões interfaciais para os pares de componentes.

Componente A	Componente B	Tensão interfacial entre A e B (mJ.m <sup>-2</sup> )
PLA	PCL	0,19
PLA	NG	0,82
PCL	NG	0,30

A morfologia e a dispersão das nanopartículas nos sistemas ternários foram analisadas por MEV-FEG. As micrografias MEV-FEG para os diferentes sistemas ternários com NG podem ser observadas na Figura 1. Em todas as amostras foram observadas a formação de fases aproximadamente esféricas de PCL (região escura) dispersas em uma fase contínua de PLA (região clara). Em todas as amostras é possível observar NG dispersos na fase PCL, corroborando com a análise termodinâmica. Além do fator termodinâmico outro mecanismo que pode ter contribuído para este resultado pode ser a diferença de viscosidade dos polímeros (AGUIAR et al., 2016). Ainda, para o caso específico das amostras PLA/PCL/NG e PCL/NG + PLA, a localização na fase PCL pode ser facilitada pelo fator cinético, uma vez que durante a preparação destas amostras a sequência de mistura adotada permite que as cargas entrem em contato primeiramente com o PCL (TAGUET; CASSAGNAU; LOPEZ-CUESTA, 2014). Em contrapartida, na amostra PLA/NG+PCL (Figura 1 (c)), onde a sequência de mistura possibilitou que os NG entrassem em contato primeiramente com o PLA, os NG também ficaram dispersos na fase PLA, indicando uma competição entre os fatores cinéticos e termodinâmicos.



**Figura 1.** Micrografias MEV-FEG a) PLA/PCL/NG, b) PLA/PCL+NG, c) PLA/NG+PCL e d) PCL/NG+PLA

#### 4 CONCLUSÃO

O objetivo deste artigo foi investigar a influência dos fatores cinéticos (diferentes seqüências de misturas) e dos fatores termodinâmicos na localização seletiva de nanoplateletes de grafeno em blendas de PLA / PCL. As amostras PLA/PCL/NG, PLA/PCL+NG e PCL/NG + PLA apresentaram uma morfologia similar, com NG preferencialmente localizados na fase PCL, corroborando com às previsões teóricas. Na amostra PLA/NG+PCL puderam ser observados NG em ambas as fases PLA e PCL. É possível afirmar que existe uma competição entre o fator termodinâmico e o cinético na localização seletiva das nanopartículas nas blendas PLA/PCL.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da CAPES, FAPESC, EMBRAPA-INN, CNPq e MCTI/SISNANO

#### REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. et al. Selective localization of carbon nanotube in poly (lactic acid)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blend. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - BCCM-3, 2016.

HUGHES, J. et al. Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA). Carbohydrate polymers, v. 88, n. 1, p. 165-172, 2012.

SUMITA, M. et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. Polymer bulletin, v. 25, n. 2, p. 265-271, 1991.

TAGUET, A.; CASSAGNAU, P.; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends. Progress in Polymer Science, v. 39, n. 8, p. 1526-1563, 2014.

THOMAS, S.; SHANKS, R.; CHANDRAN, S. Nanostructured polymer blends. Oxford: William Andrew, 2013.

WU, D. et al. Selective localization of nanofillers: effect on morphology and crystallization of PLA/PCL blends. Macromolecular Chemistry and Physics, v. 212, n. 6, p. 613-626, 2011.

HUANG, J. et al. Massive enhancement in the thermal conductivity of polymer composites by trapping graphene at the interface of a polymer blend. Composites Science and Technology, v. 129, p. 160-165, 2016.

WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. Journal of Polymer Science, n.34, p. 19-30, 1971.