

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE BLENDA DE TPS/PCL PARA USO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

(Anderson Felix Manoel<sup>1</sup>, Pedro Ivo Cunha Claro<sup>2</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>3</sup>, José Manoel Marconcini<sup>3</sup>, Gerson Luiz Mantovani<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André, SP

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP

<sup>3</sup>Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP

(e-mail: [andersonfelixmanoel@gmail.com](mailto:andersonfelixmanoel@gmail.com))

**Classificação:** Desenvolvimentos de nanocompósitos a partir de fontes renováveis.

### Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades térmicas de blendas poliméricas de amido termoplástico (TPS) com poli(ε-caprolactona) (PCL), visando o futuro processamento destas blendas como matriz em nanocompósitos poliméricos. Foram obtidas blendas por extrusão e moldagem por injeção variando-se em 20% em massa o teor dos componentes. Foram investigadas as propriedades térmicas das blendas e observou-se temperaturas de início de degradação, intermediárias aos polímeros puros, e também que as Tg nas blendas não foram alteradas em relação ao PCL puro e, que as temperaturas de cristalização apresentaram uma pequena diminuição quando comparadas ao PCL puro. A temperatura de fusão do PCL apresentou um estreito aumento, de 55 °C do PCL puro para 58 °C, na blenda com maior concentração de TPS. O índice de cristalinidade do PCL apresentou redução de 10% em seu valor em relação à blenda com 80% de TPS.

**Palavras-chave:** Blendas poliméricas; TPS; PCL; Propriedades térmicas.

### EVALUATION OF BLEACHING PROCESS OF MACÁUBA FIBERS FOR THE USE OF CELLULOSE NANOCRYSTALS IN POLYMERIC NANOCOMPOSITES.

#### Abstract

This work aimed to understand the thermal properties of thermoplastic starch (TPS) with Poly(ε-caprolactone)(PCL) blends for future use as a matrix in polymer nanocomposites. Blends were prepared by extrusion and injection molding varying the content of the components by 10 %wt the content of the components. The polymer blends showed intermediate degradation start temperatures to the neat polymers. Tg values in the blends were unchanged relative to the pure PCL and the crystallization temperatures showed a small decrease when compared to the neat PCL. Melting temperature of PCL showed a narrow increase of 55 °C from the neat PCL to 58 °C in the blends with the highest concentration of TPS. The crystallinity index of PCL presented a reduction of 10% in its value in relation to the blend with 80% of TPS.

**Keywords:** Polymer blends; Thermoplastic starch; Poly(ε-caprolactone); Thermal properties.

**Publicações relacionadas:** <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0881>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais de amido termoplástico (TPS) apresentam propriedades atraentes devido à sua biodegradabilidade e serem obtidos a partir de uma matéria-prima de baixo custo, renovável e abundante (NINAGO *et al*, 2015). O TPS apresenta algumas características que limitam suas aplicações, como a baixa processabilidade e resistência mecânica inferior a outros polímeros biodegradáveis (CARMONA *et al*, 2014), além de ser um material sensível à umidade (CORRADINI *et al*, 2005). Para poder competir com plásticos convencionais, blendas de amido com outros materiais tem sido estudadas como uma rota adequada para melhorar essas deficiências nas propriedades (CARMONA *et al*, 2014).

A poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é também um polímero biodegradável e tem sido utilizada como uma alternativa para ser associada ao TPS, uma vez que apresenta boa processabilidade e compatibilidade na mistura com outros polímeros (CHRISTENSEN *et al*, 2008).

Este trabalho visa compreender as propriedades térmicas de blendas de TPS/PCL, com TPS obtido a partir do amido ceroso para futuro uso como matriz em nanocompósitos poliméricos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Para o desenvolvimento das blendas de TPS e PCL foram utilizados amido de milho ceroso AMIDEX® 4001 (Ingredion, Brasil), composto por aproximadamente 100% amilopectina, PCL CAPA® 6500 (Perstorp, Reino Unido). Para a produção do TPS, foi utilizado glicerol P.A (Synth) como plastificante, e ácido cítrico (Synth) e ácido esteárico (Synth) como auxiliares de processamento.

### 2.2 Métodos

**2.2.1 Processamento dos polímeros puros e blendas poliméricas:** Na obtenção do TPS, o amido de milho ceroso foi processado com glicerol na composição 70/30 em massa em extrusora dupla-rosca (Coperion, modelo ZSK 18), com L/D = 40, elementos de condução e mistura em 6 zonas de aquecimento e 2 zonas de degasagem, a 150 rpm com o seguinte perfil de temperatura: 90; 95; 100; 105; 110; 115 e 120 °C. Antes do processamento foi adicionado 1% em massa de ácido esteárico e 1% em massa de ácido cítrico. Os pellets de TPS obtidos foram misturados ao PCL, novamente em extrusora dupla-rosca a 200 rpm com o seguinte perfil de temperatura: 90; 95; 100; 105; 110; 120 e 130 °C. Foram preparadas as seguintes composições em massa de blendas de TPS/PCL: 20/80; 40/60; 60/40 e 80/20. Além dessas formulações foram processados os polímeros TPS e PCL puros nas mesmas condições. Corpos de prova de todos os materiais foram obtidos por moldagem e injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270S.

**2.2.2 Análises Térmicas:** As estabilidades térmicas dos materiais foram avaliadas por termogravimetria, utilizando-se um equipamento TGA Q500 (TA Instrument). Aproximadamente 6,00 mg de amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de ar sintético de 60 ml/min e de gás inerte de 40 ml/min. Os ensaios de DSC dos materiais foram realizados em um equipamento DSC Q-100 (TA Instrument), com aproximadamente 4,0 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio (40 mL/min). As condições de ensaio foram as seguintes: aquecimento até 150 °C para se apagar a história térmica do material, seguido de resfriamento até -75 °C com velocidade de 10 °C/min e aquecimento até 150°C com velocidade de 10 °C/min.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Termogravimetria do TPS, PCL e suas blendas

Na Figura 1 são mostradas as curvas de TG e DTG das blendas de TPS/PCL. Nota-se que houve uma queda na estabilidade térmica das blendas com a adição de TPS, devido a menor estabilidade térmica do TPS (~280 °C) em relação ao PCL puro (350 °C). As respectivas temperaturas  $T_{onset}$  dos polímeros puros e suas blendas estão apresentadas na Tabela 1.

A perda em massa do TPS até 140 °C é atribuída à perda de água e voláteis. O ombro entre 200 e 250 °C da DTG do TPS puro refere-se à evaporação do glicerol. O início de degradação do TPS iniciou-se em torno de 250 °C até 350 °C (CARMONA. *et al.*, 2014). O PCL apresenta  $T_{onset}$  em torno de 350 °C, característica de poliésteres. Os picos acima de 400 °C, tanto para o TPS como para o PCL, representam a carbonização em atmosfera oxidativa dos resíduos orgânicos gerados durante o processo de degradação (ROSA *et al*, 2010).

### 3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas de DSC não evidenciaram qualquer transição térmica presente no TPS puro. A partir das curvas de DSC (Figura 2) foram determinadas as temperaturas de transição e as entalpias de fusão do PCL puro e presentes nas blendas poliméricas, esses valores estão apresentados na Tabela 2.

Os valores de  $T_g$  do PCL e das blendas mantiveram-se em torno de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . As temperaturas de cristalização apresentaram uma ligeira queda com a presença do TPS, mostrando que o TPS não atuou como agente nucleante para o PCL. Como o PCL cristaliza durante seu resfriamento, valores menores de  $T_c$  indicam menor velocidade de cristalização (CARMONA, 2015). No segundo aquecimento, observa-se o pico de fusão do PCL em torno de  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , o qual não houve grandes variações conforme a concentração de TPS foi aumentada, atingido o máximo de  $58\text{ }^\circ\text{C}$  na blenda contendo 80% de TPS.

A partir da entalpia de fusão, os índices de cristalinidade do PCL puro e das blendas poliméricas foram calculados de acordo com a Equação 1 (VERTUCCIO *et al*, 2009). Nota-se uma diminuição de 10% na cristalinidade do PCL puro para a blenda com maior concentração de TPS. Esse resultado pode ser atribuído à redução da temperatura de cristalização das blendas conforme a concentração de TPS foi aumentada, indicando uma maior dificuldade da cristalização do PCL. Concentrações maiores de PCL apresentaram um aumento na cristalinidade das blendas, ocasionada pela maior mobilidade das cadeias de PCL (CARMONA *et al*, 2014).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \tag{1}$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra,  $\Delta H_f^0$  é o calor de fusão para o polímero 100% cristalino (foi utilizado o valor  $136\text{ J/g}$  para o PCL) (KESEL, *et al*, 1999).

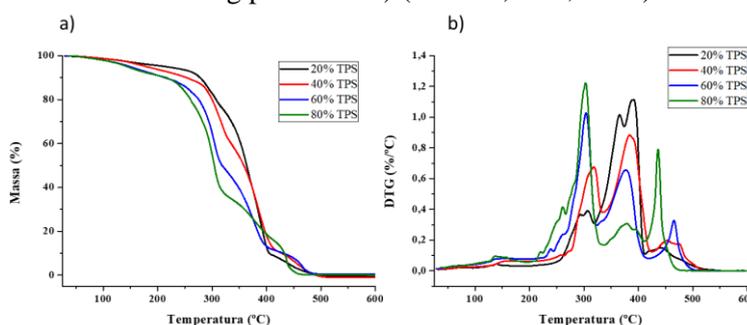


Figura 1. Curvas de TG (a) e DTG (b) das blendas poliméricas de TPS/PCL.

Tabela 1. Temperaturas de início de degradação do TPS, PCL e suas blendas.

Amostra	$T_{onset}$ ( $^\circ\text{C}$ )
<b>PCL</b>	349,5
<b>20% TPS</b>	275,6
<b>40% TPS</b>	291,3
<b>60% TPS</b>	280,5
<b>80% TPS</b>	273,5
<b>TPS</b>	280,6

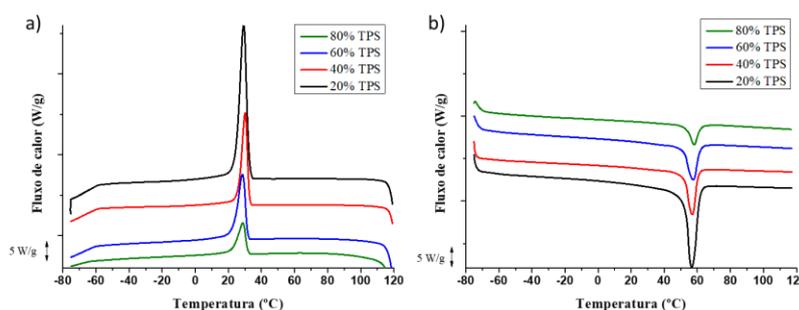


Figura 2. Curvas de DSC do segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) das blendas poliméricas de TPS/PCL.

**Tabela 2.** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ), fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e índice de cristalinidade ( $X_c$ )

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PCL	-59,5	31,0	55,8	63,2	46
20% TPS	-60,7	29,3	56,4	44,6	41
40% TPS	-61,0	30,1	56,9	32,1	39
60% TPS	-60,3	28,5	57,6	20,4	37
80% TPS	-59,5	28,8	58,1	9,8	36

#### 4 CONCLUSÃO

As blendas poliméricas apresentaram temperaturas de início de degradação intermediárias aos polímeros puros. A blenda com 40% de TPS em sua composição apresentou maior resistência ao início de degradação que as demais composições. Os valores de  $T_g$  nas blendas não foram alterados em relação ao PCL puro. As temperaturas de cristalização apresentaram ligeira queda quando comparadas ao PCL puro. Maiores concentrações de PCL facilitou a cristalização das blendas, devido maior mobilidade das cadeias de PCL. As análises térmicas das blendas apresentaram resultados satisfatórios para uso como matriz na formulação dos nanocompósitos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte fornecido por CAPES, PPG-NMA/UFABC, PPGCEM/UFSCar, Embrapa Pantanal, Embrapa Instrumentação e Rede AgroNano. Este trabalho está dentro do escopo do acordo científico-tecnológico entre a Universidade Federal da ABC (UFABC) e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), de acordo com o número 23006.001234 / 2014-23.

#### REFERÊNCIAS

- CARMONA, V. B. et al. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, n. 1, p. 153–160, 2014.
- CARMONA, V. B. Desenvolvimento de Blendas de TPS, PCL e PLA e seus Nanocompósitos com Nanowhiskers de Celulose de Gravatá. (Doutorado em Nanociências e Materiais Avançados). Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- CHRISTENSEN, P. A. et al. Photodegradation of polycaprolactone/poly(vinyl chloride) blend. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 1, p. 305–309, 2008.
- CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros*, v. 15, p. 268–273, 2005.
- KESEL, C. D.; LEFEVRE, C.; NAGRY, J. B.; DAVID, C. Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: a DSC, optical microscopy and solid state NMR study. *Polymer*, v. 40, p. 1969–1978, 1999.
- NINAGO, M. D. et al. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, v. 134, p. 205–212, 2015.
- ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.
- VERTUCCIO, L.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A.; VITTORIA, V. Nanoclay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling. *Carbohydrate Polymer*, v. 75, p. 172–179, 2009.