

## Caracterização térmica de blendas poliméricas de poli(ácido láctico) e poli(óxido etileno) produzidas por fiação por sopro em solução

Eduardo A. Moraes<sup>1\*</sup>, Juliano E. Oliveira<sup>1</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1\*</sup>, Eliton S. Medeiros<sup>2</sup>, Maria A. Martins<sup>1</sup>  
\* e-mail: mattoso@cnpdia.embrapa.br

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação (CNPDIA), Rua XV de Novembro, 1452 – Centro, 13.560 – 970 São Carlos – SP, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Cidade Universitária, 58.051-900, João Pessoa - PB, Brasil.

### Resumo

Recentemente, um novo método para obtenção de fibras, fiação por sopro em solução (SBS), foi desenvolvido empregando-se elementos conceituais de eletrofiação e fiação por sopro do fundido. Foram preparadas blendas poliméricas de poli(ácido láctico) (PLA) e poli(óxido etileno) (POE) com diversas concentrações de PLA/POE m/m através da técnica de fiação por sopro em solução. Nanofibras foram coletadas e seu comportamento térmico investigado por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

**Palavras-chave:** fiação por sopro em solução, blendas poliméricas, nanofibras.

### Abstracts

Recently, a new technology for obtaining nanofibers, blow spinning solution (SBS), has been developed through of conceptual elements of electrospinning and melt blow spinning. We prepared polymer blends of poly (lactic acid) (PLA) and poly (ethylene oxide) (PEO) with various concentrations of PLA / PEO wt/wt using solution blow spinning. Nanofibers were collected in the form of non-woven mats and their thermal behavior investigated by differential scanning calorimetry (DSC).

**Key-words:** solution blow spinning, polymer blends, nanofibers.

### Introdução

A mistura de polímeros é um dos métodos de se modificar as propriedades de polímeros. As vantagens de se preparar blendas poliméricas são seu relativo baixo custo de obtenção, criação e controle de materias com propriedades intermediárias às já existentes e a facilidade na preparação de novas misturas. [1]

Misturas entre polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos são mais desafiadoras e têm sido usadas como uma alternativa para confecção de sistemas para liberação controlada, podendo funcionar como um meio de controle do grau de hidratação da matriz, sua taxa de degradação e resistência mecânica[1]. A blenda entre os polímeros PLA e POE foram fiadas para produzir fibras com maior hidrofiliçidade. Recentemente Oliveira et al.[2] utilizaram o método de fiação por sopro em solução para produzir nanofibras semelhante aquelas obtidas pela eletrofiação. Essa técnica usa uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com geometria otimizada que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofiação. Sendo que na fiação por sopro em solução, as forças elétricas presentes na eletrofiação são substituídas pelas forças aerodinâmicas usando apenas um gás pressurizado. Dentre as suas vantagens estão a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade, cerca de, pelo menos, 100 vezes mais rápida que na eletrofiação. As principais variáveis de processo são taxa de ejeção de polímeros, concentração de polímero em solução, pressão do gás de fiação e geometria da matriz de fiação.

O objetivo do presente estudo foi produzir nanofibras a partir de misturas entre os polímeros PLA e POE utilizando o processo SBS e investigar seu comportamento térmico através de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## Materiais e Métodos

### Materiais

Poli (ácido láctico) (PLA, MM = 75.000 g/mol) foi adquirido da Biomater (São Carlos, Brasil). Poli (óxido de etileno) (PEO, MM = 100.000 g/mol) foi obtido da Sigma-Aldrich (EUA). Clorofórmio e acetona foram adquiridos da Synth Química (São Paulo, Brasil).

Tabela 1. Composição das amostras investigadas.

Amostras	Razão (PLA/PEO)	Fração mássica de PLA na blenda (m/m%)
PLA (puro)	1,00/0	100
Blenda 1	0,75/0,25	75
Blenda 2	0,50/0,50	50
Blenda 3	0,25/0,75	25
POE (puro)	0/1,00	0

### Experimental

Cinco soluções foram preparadas, incluindo PLA e PEO puros e três misturas entre PLA e POE (Tabela 1). Por conveniência, as cinco amostras também foram expressas com base no conteúdo PLA em por cento em peso (% em peso), ou seja, (100, 75, 50, 25 e 0%), sendo que a fração restante foi composta de POE. Os polímeros foram pesados e dissolvidos em uma mistura de 3:1 (v/v) de clorofórmio: acetona. As misturas de polímeros representavam sempre o total de 6% em relação ao volume dos solventes. As soluções foram rigorosamente agitadas por algumas horas para garantir a completa dissolução.

A soluções poliméricas foram convertidas em nanofibras pela técnica FSS de acordo com Medeiros et al.[3]. Brevemente, uma bomba de injeção com uma seringa (KD científica, modelo 781100) foi empregada para ejetar a solução polimérica (120 mL/min) através de um bocal central. Ar comprimido foi aplicado através do bocal externo concêntrico a uma pressão constante (0,4MPa). O bocal interno foi posicionado de modo que se projetava 2 milímetros além do bico concêntrico exterior. A razão de diâmetros entre os bocais concêntricos foi de 0,5 mm. Os parâmetros SBS foram mantidos constantes para todos os experimentos.

A morfologia das fibras foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo DSM960 Zeiss após recobrimento com ouro da superfície das amostras com o auxílio de um metalizador (Balzer, SCD 050). Varredura Diferencial de Calorimetria (DSC, TA Instruments, modelo Q100) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 20 mL/min. As amostras foram aquecidas de 0°C a 180°C para PLA, -10°C a 120°C por PEO e -10°C a 180°C para misturas a uma taxa de varredura de 10°C/min usando painéis de alumínio.

## Resultados e Discussão

Através da observação da Figura 1 pode-se observar a morfologia das fibras obtidas a partir do processo de fiação por sopro em solução. Um aumento no diâmetro das fibras (Tabela 2) de blendas em relação aos polímeros puros pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da solução. Além disso, as blendas 2 e 3 apresentaram uma morfologia constituída por partículas e fibras fato este que pode ser associado a imiscibilidade destes polímeros. No entanto a blenda 1 apresentou uma morfologia homogênea que pode ser associada a formação de uma blenda miscível entre PLA e POE.

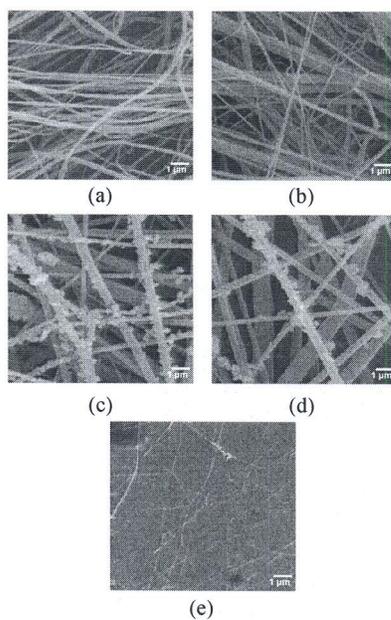


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV de fibras obtidas por fiação por sopro em solução de: (a) PLA puro; (b) blenda 1; (c) blenda 2; (d) blenda 3; (e) POE puro.

A fim de se investigar a miscibilidade das blendas realizou-se experimentos por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica é geralmente um dos métodos mais convenientes para a análise de transições de primeira ordem, como fusão e cristalização. As curvas DSC foram obtidas para cada uma das amostras de fibra (Figura 2a). Os dados DSC foram utilizados para se determinar a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) para ambos os POE e PLA (Figura 2b, c). A presença de dois picos de fusão indica a natureza semicristalina do POE (62.4°C) e PLA (147.7°C) (Figura 2a). Valores de  $\Delta H_f$  foram calculados pela integração da área sob as curvas endotérmicas, para fibras de POE sem e com PLA. Verificou-se que o ponto de fusão POE e seu calor de cristalização diminui de forma linear com o aumento do teor de PLA nas nanofibras.

A diminuição do calor de fusão do POE (Figura 2b) com adição de PLA pode ser explicado tanto por uma diminuição na taxa de cristalização como por bloqueio da frente crescimento cristalino causada pelos cristalitos PLA, dispersos em uma matriz irregular na mistura de fibra. O aumento da temperatura e do calor de fusão do PLA (Figura 2c) nas fibras é atribuído ao fato de que os cristalitos PLA nas blendas são maiores do que no PLA puro.

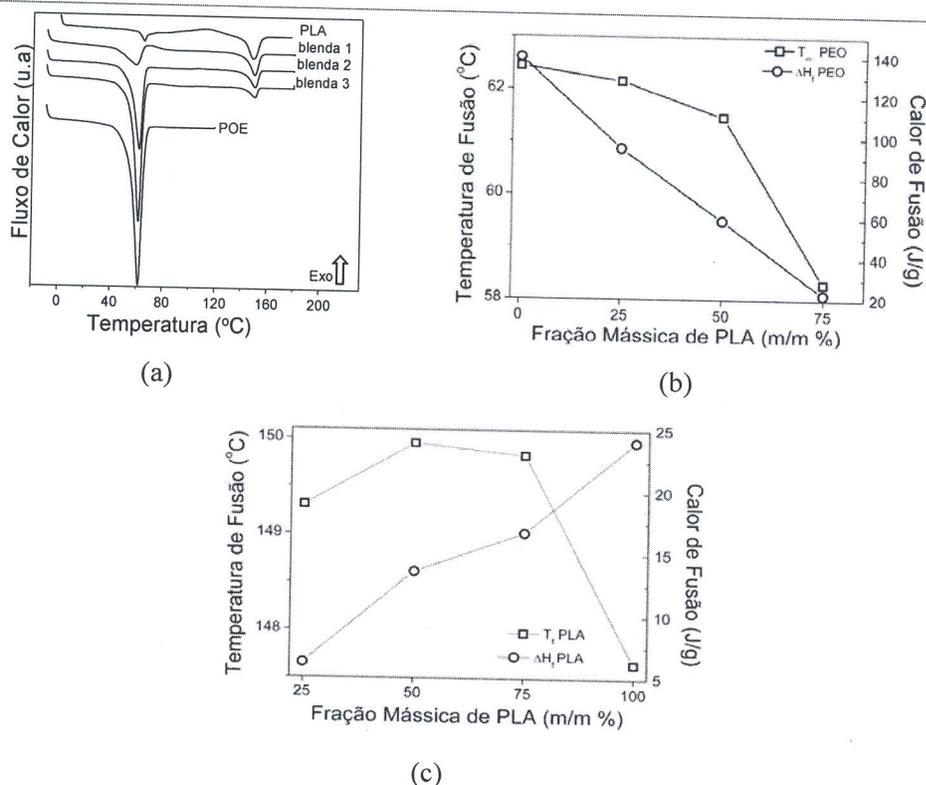


Figura 2. Curvas de DSC (a) para fibras de PLA e POE puros e suas blends, calor de fusão e temperatura de fusão do PEO (b) e PLA (c) nas fibras em função do percentual de PLA.

### Conclusão

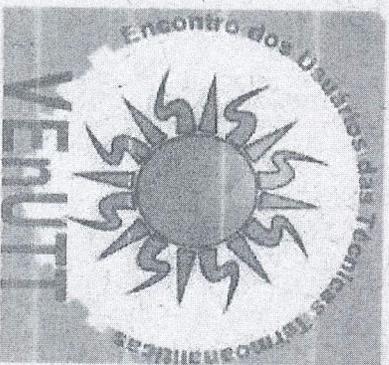
Foi possível a obtenção de fibras de PLA/PEO através da técnica de fiação por sopro em solução. Os resultados mostram que o diâmetro de fibras e sua morfologia dependem da razão entre polímeros na blenda. No entanto fibras de PLA puro e PEO puro tiveram seus diâmetros menores. Apesar de PLA e POE serem geralmente considerados como imiscíveis, os resultados do presente estudo indicam uma provável miscibilidade para a blenda PLA/PEO 75/25. O controle do diâmetro e morfologia das fibras e a hidrofobicidade da blenda são de extrema importância em aplicações envolvendo liberação controlada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o aporte financeiro do CNPQ, FAPESP e EMBRAPA.

### Referências

1. Xu X, Zhong W, Zhou S, Trajtman A, Alfa M. Electrospun PEG-PLA nanofibrous membrane for sustained release of hydrophilic antibiotics. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;118(1):588-95. doi:10.1002/app.32415.
2. Oliveira JE, Moraes EA, Costa RGF, Afonso AS, Mattoso LHC, Orts WJ et al. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;122(5):3396-405. doi:10.1002/app.34410.
3. Medeiros ES, Glenn GM, Klameczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;113(4):2322-30. doi:10.1002/app.30275.



**V ENCONTRO DOS USUÁRIOS DAS TÉCNICAS  
TERMOANALÍTICAS**

SÃO CARLOS, 20 A 22 DE NOVEMBRO DE 2011

**CERTIFICADO**



Certifico que o trabalho "CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE BLENDDAS POLIMÉRICAS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E POLI(OXIDO ETILENO) PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO", de autoria de Eduardo Aparecido Moraes, Juliano Elvis Oliveira, Luiz Henrique Capparelli Mathoso, Eiton Souto Medeiros, Maria Alice Martins, foi apresentado na forma de pôster durante o V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, realizado na Escola de Engenharia de São Carlos-USP, nesta data.

São Carlos, 22 de novembro de 2011

Prof. Dr. Lázaro Moscardini D'Assunção  
Presidente da Comissão Organizadora do V EnUTT