

ESTUDO DA MORFOLOGIA E DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/MICA SINTÉTICA ORGANOFÍLICA

D. H. S. Souza^{(1)*}, M. L. Dias⁽¹⁾

* Autor para correspondência

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Horácio Macedo, 2.030, Centro de Tecnologia, Bloco J. 21941-598, Rio de Janeiro, RJ . Brasil, E-mail: diegosaboya@ima.ufrj.br

⁽¹⁾ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ

RESUMO

Compósitos de poli(ácido lático) (PLA)/mica sintética tem sido pouco estudados na literatura. Neste trabalho, uma mica sintética organofílica foi utilizada na preparação de nanocompósitos com PLA. Os compósitos foram obtidos em câmara de mistura nas concentrações de 3, 5, 7 e 10 %. Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios-x, análise termogravimétrica e cromatografia de permeação em gel.

Palavras-chave: poli(ácido lático), mica sintética, polímeros biodegradáveis.

INTRODUÇÃO

Atualmente, diversas aplicações são encontradas para poliésteres alifáticos, como os polilactídeos, devido ao seu caráter biodegradável e/ou biocompatível. Eles estão envolvidos na preparação de dispositivos médicos (cirurgia óssea, sutura, quimioterapia, etc) e são intensamente estudados como uma solução alternativa para o problema ambiental do acúmulo de resíduos de plástico, com um foco especial em embalagens ^(1,2,3). Com o objetivo de melhorar o desempenho do PLA, muitos estudos têm sido realizados envolvendo a adição de nanoargilas organofílicas ^(4,5,6). Na literatura foram encontrados poucos trabalhos utilizando-se nanocompósitos com mica sintética. No presente trabalho, compósitos de PLA/mica sintética organofílica, com diferentes percentuais em massa de mica (3, 5, 7 e 10 %) foram preparados em um misturador fechado Brabender, com rotor do tipo roller. Utilizou-se a mica sintética Somasif MPE (CO-OP Chemical CO). A fim de avaliar a degradação térmica e a morfologia dos compósitos análises termogravimétricas e de difração de raios-X foram realizadas, respectivamente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se uma mica sintética à base de silicato de magnésio, sódio e flúor. A mica sintética Somasif MPE é modificada organicamente com um íon

de amônio metil-dietil-poli(óxido de propileno). Esta mica foi fornecida pela CO-OP Chemical Co., Japão. Segundo o fabricante, as micas Somasif têm a seguinte composição química geral: $(\text{Na})_{2x}(\text{Mg})_{3-x}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}_y\text{OH}_{1-y})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0,15 < x < 0,5$; $0,8 < y < 1,0$. O modificador orgânico da Somasif MPE está representado na Fig. 1.

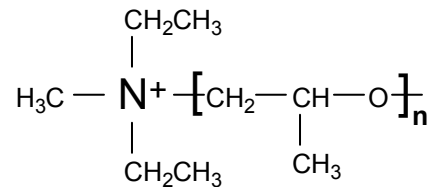


Figura 1 - Estrutura química do modificador orgânico da Somasif MPE.

O poli(ácido láctico) (PLA) usado nesse trabalho foi o PLA Ingeo 2002D proveniente da NatureWorks.

Devido à sensibilidade quando processado, por sofrer hidrólise, o PLA foi seco por 4 h a 90 °C em uma estufa a vácuo. As micas, também capazes de absorver umidade, foram secas nas mesmas condições. Os materiais foram armazenados em dessecador.

Para a preparação dos materiais compósitos, utilizou-se um misturador fechado Brabender, com rotor do tipo Roller (fator de enchimento de 0,70). Os materiais foram processados a 180°C, a uma velocidade de rotação de 80 rpm, com tempo total de mistura de 5 minutos. O PLA sem nenhuma carga foi processado nas mesmas condições (PLA-80) para fim de comparação. Utilizou-se os seguintes teores de mica, 3, 5, 7 e 10 % em massa na preparação dos compósitos.

Com o objetivo de analisar a estabilidade térmica dos compósitos produzidos, realizaram-se análises termogravimétricas (TGA). A perda de massa devido à formação de produtos voláteis causada pela degradação a altas temperaturas foi monitorada em função da temperatura. Utilizou-se um equipamento Q500 Thermoanalyser da TA Instruments para a análise. As medidas foram realizadas em fluxo de nitrogênio da temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Utilizou-se a difração de raios-x (XRD) para determinar a separação entre as camadas de argila após a intercalação do polímero, visando identificar o tipo de

compósito formado. O difratograma da mica Somasif MPE foi obtido pelo método de filme, no qual a mica foi prensada a frio. Para os compósitos e para o PLA, as amostras foram prensadas a 170 °C. A análise de XRD foi realizada em um equipamento Rigaku, modelo MiniFlex, com varredura a 2θ de 2 a 10°, radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV e 15 mA. Os picos referentes ao plano (001) da argila foram analisados na caracterização dos compósitos. Em nanocompósitos, estes se encontram na região entre 2° e 3° da escala 2θ , e são referentes aos espaçamentos basais do silicato. Os espaçamentos basais foram calculados através da Lei de Bragg.

Análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas em um equipamento cromatográfico Agilent, utilizando clorofórmio como solvente, uma coluna Polymer Linear e padrões de poliestireno monodisperso como padrão de calibração. A vazão foi de 1,0 mL/min, temperatura de 25 °C e volume de injeção de 20 μm .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estabilidade térmica dos materiais compósitos obtidos foi estudada por TGA. Os resultados obtidos estão mostrados nas Figs. 2 e 3.

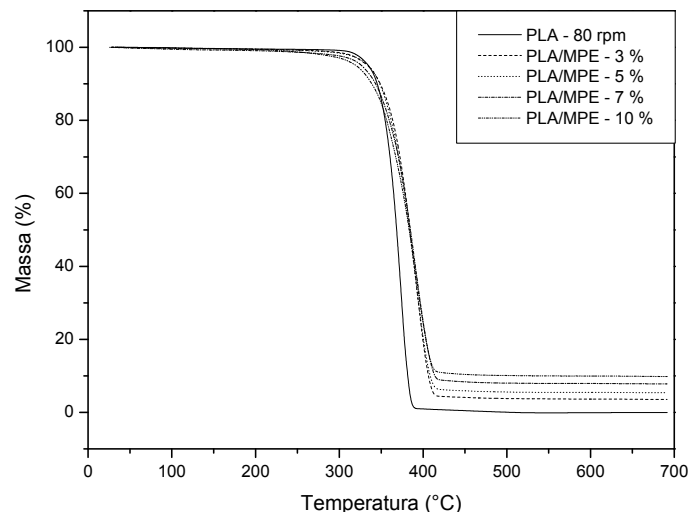


Figura 2 - Dependência da perda de massa com a temperatura para o PLA e seus compósitos com mica Somasif MPE.

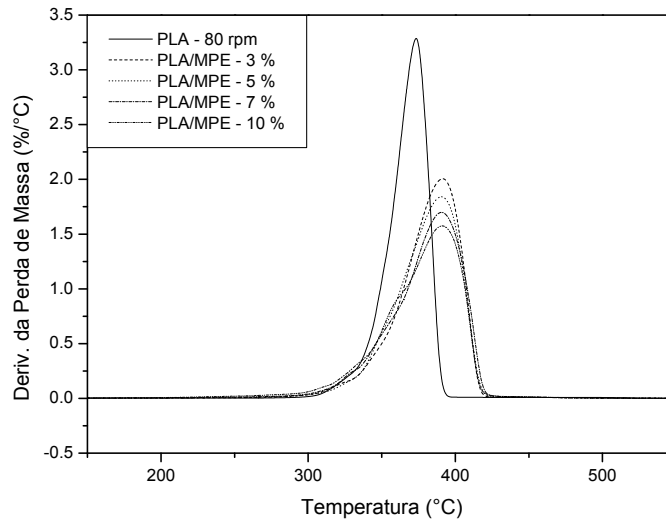


Figura 3 - Dependência da derivada da perda de massa em relação à temperatura para o PLA e seus compósitos com mica Somasif MPE.

As curvas de TGA dos compósitos mostram que a estabilidade térmica aumenta consideravelmente quando comparada ao PLA puro. A temperatura *onset* (T_{onset}), a temperatura de decomposição máxima (T_{pico}) e a concentração de material inorgânico, ou seja, neste caso mica, obtidas das curvas de TG estão na Tabela. 1.

Tabela 1 – Temperaturas de degradação T_{onset} e T_{pico} do PLA e seus compósitos com mica Somasif MPE

Material	Temperatura degradação (°C)		Concentração de Mica (%)	
	T_{onset}	T_{pico}	Teórica	Real
PLA	352	379	0	0
PLA - 80 RPM	354	373	0	0
PLA/MPE	360	391	3,0	3,5
PLA/MPE	357	391	5,0	5,4
PLA/MPE	356	391	7,0	7,8
PLA/MPE	352	391	10,0	9,8

O aumento da estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PLA puro pode ser devido ao efeito isolante da mica, que age como uma barreira ao calor,

retardando assim a degradação térmica do PLA. O aumento da estabilidade térmica foi maior para os compósitos formados com 3 % de mica, podendo ser devido à uma melhor intercalação e dispersão da mica na matriz de PLA. Isso pode ter retardado a difusão dos produtos voláteis gerados durante a degradação, aumentando assim a estabilidade térmica, conforme descrito na literatura ⁽⁷⁾. Os valores de concentração real de mica foram ligeiramente superiores ao que foi adicionado ao realizar a mistura.

A estrutura nanométrica de um nanocompósito é normalmente determinada utilizando análises de XRD e TEM. A técnica de XRD é a mais utilizada devido a sua disponibilidade e facilidade.

Realizaram-se análises de XRD em todas as amostras de PLA com mica e do PLA puro. Os dados obtidos incluem a distância interlamelar ou espaçamento basal e a posição dos picos. Os resultados são mostrados na Tabela 2, e os respectivos difratogramas são apresentados na Fig. 4.

Tabela 2 - Valores das distâncias interlamelares e ângulos de difração da mica Somasif MPE e de seus compósitos a base de PLA.

Material	2 θ (graus)	Distância Interlamelar (Å)
MPE	3,2/4,8/6,2	27,6/18,6/14,3
PLA/MPE - 3 %	3,3/5,0/6,6	26,8/17,8/13,5
PLA/MPE - 5 %	3,3/4,9/6,6	27,0/18,0/13,5
PLA/MPE - 7 %	3,2/4,8/6,4	27,2/18,4/13,9
PLA/MPE - 10 %	3,4/5,0/6,5	25,9/17,7/13,6

Pode-se observar na Figura 4 que a mica Somasif MPE apresenta três picos de difração na faixa angular analisada, em 3,2, 4,8 e 6,2°, que podem ser atribuídos a três famílias de agregados lamelares com espaçamentos distintos, 27,6, 18,6 e 14,3 Å. Esses picos são observados para todos os compósitos preparados e aparecem com intensidades reduzidas e aparentemente idênticas, o que sugere que, independentemente da composição, existe algum grau de intercalação, mas significativo porcentual de mica sintética na forma de tactóides.

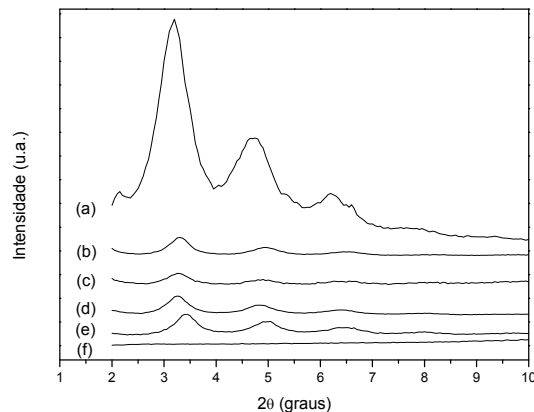


Figura 4 - Curvas de XRD: (a) mica Somasif MPE, (b) PLA/mica MPE 3 %, (c) 5 %, (d) 7 %, (e) 10 % e (f) PLA.

Outra característica das curvas de XRD diz respeito ao pico de difração a $3,2^\circ$ nos compósitos PLA/MPE, o qual corresponde ao maior espaçamento basal observado ($d_{001} = 27,6 \text{ \AA}$). Esse pico é observado praticamente na mesma posição angular nos compósitos de PLA/MPE, o que significa que o espaçamento basal permaneceu imutável. Esperava-se que o processamento dos dois componentes utilizados para preparar o nanocompósito no estado fundido produzisse um aumento no espaçamento basal, o que significaria intercalação do polímero nas galerias do silicato. A presença dos picos com a mesma posição angular indica que não ocorreu intercalação de cadeias de PLA, apesar da grande similaridade da estrutura química do intercalante oligomérico com a estrutura do PLA.

Ao contrário, observou-se um deslocamento para maiores ângulos 2θ dos picos que aparecem em maiores ângulos na mica (2θ a $4,8^\circ$ e a $6,2^\circ$), o que revela pequeno decréscimo do espaçamento basal. O comportamento observado pode ser explicado de duas formas: 1) a alta afinidade entre o intercalante orgânico da mica e o PLA permitiu que uma pequena fração do intercalante fosse extraído das galerias de mica pela matriz; e 2) a temperatura relativamente alta usada no processamento poderia ter provocado o rearranjo das moléculas do intercalante oligomérico, no interior das galerias, para uma forma mais estendida, reduzindo a distância entre lamelas.

A Tabela 3 apresenta os valores de massas molares médias e polidispersão do PLA antes e após processamento e de seus compósitos com diferentes composições de mica.

Tabela 3 - Massas molares e distribuição de massa molar do PLA e seus compósitos com Somasif MPE.

Material	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
PLA	121100	197000	289400	1,63
PLA - 80 RPM	98300	160800	246900	1,64
PLA/MPE - 3 %	94800	158400	239100	1,67
PLA/MPE - 5 %	89000	143400	204600	1,61
PLA/MPE - 7 %	85900	134700	190200	1,57
PLA/MPE - 10 %	78300	132000	203200	1,68

Como era esperado, o PLA processado em câmara de mistura apresenta menor massa molar que os grânulos de PLA, indicando que o PLA sofre degradação ao ser processado. Ao se adicionar a mica sintética MPE, observa-se ainda maior redução na massa molar, que é proporcional ao teor de mica sintética adicionado. A adição de mica na matriz polimérica não tem um efeito significativo sobre a polidispersão (M_w/M_n).

CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou a estabilidade térmica e alguma informação morfológica dos materiais compósitos de PLA/mica sintética. A mica MPE mostrou influenciar na degradação dos compósitos, aumentando a estabilidade térmica dos mesmos. Nos compósitos, a presença dos picos de difração com a mesma posição angular que os da mica, indica que não ocorreu intercalação de cadeias de PLA.

REFERÊNCIAS

1. VERT, M.; SCHWACH, G.; COUDANE, J. Present and future of PLA polymers. *Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 32, n. 4, p. 787-796, 1995.
2. HYON, S.-H.; JAMSHIDI, K.; IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials*, v. 18, p. 1503-1508, 1997.

3. PAUL, M.-A.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; HENRIST, C.; RULMONT, A.; DUBOIS, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer*, v. 44, p. 443-450, 2003.
4. DI, Y.; IANNACE, S.; MAIO, E.D.; NICOLAIS, L. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: thermal, rheological properties and foam processing. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 43, p. 689-698, 2005.
5. PLUTA, M.; GALESKI, A.; ALEXANDRE, M.; PAUL, M.A.; DUBOIS, P. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 1497-1506, 2002.
6. RAY, S.S.; YAMADA, K.; OKAMOTO, M.; UEDA, K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, v. 44, p. 857-866, 2003.
7. RAY, S.S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 962-1079, 2005.

MORPHOLOGY AND THERMAL DEGRADATION STUDY OF POLY(LACTIC ACID)/SYNTHETIC MICA COMPOSITES

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA)/synthetic mica composites has been little studied in the literature. In this work, an organophilic synthetic mica was used to prepare PLA nanocomposites. The composites were obtained at an internal mixer containing 3, 5, 7 and 10 wt% of mica. The materials were analyzed by x-ray diffraction, thermogravimetric analysis and gel permeation chromatography.

Key-words: poly(lactic acid), synthetic mica, biodegradable polymers.