

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPOSITOS PS/ARGILA MONTMORILONITA

Juliana M. F. da Silva<sup>1</sup>, Jorge T. Filho<sup>2</sup>, Sérgio Pinheiro de Oliveira<sup>2</sup> e Luanda S. de Moraes<sup>1, 2\*</sup>

1 – Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, Rio de Janeiro – RJ.

2 – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro, Duque de Caxias – RJ.

luandamoraes@uezo.rj.gov.br

### ABSTRACT:

In this study, homogeneous (PS) and heterogeneous (PS/clay) polymers were prepared by a suspension polymerization technique. Composites clay concentrations were 1.0, 3.5 and 4.6%. The modified clay was added to the reaction medium in order that the polymer grow between the clay lamellae and thus favor the exfoliation of the clay material in the polymer matrix. Scanning electron microscopy analyzes on samples showed that the suspension polymerization method was effective since beads having dimensions from 190 to 580 nm were obtained. Thermogravimetric analyzes showed that there was a slight increase in the degradation temperature of the nanocomposites (PS/clay) compared to pure polymer (PS).

Keywords: Polymer Composite, In-situ polymerization, Polystyrene, Montmorillonite Clay.

### RESUMO:

Neste trabalho, polímeros homogêneos (PS) e heterogêneos (PS/Argila) foram preparados pela técnica de polimerização em suspensão. As concentrações de argila modificada nos compósitos foram de 1, 3,5 e 4,6 %. A argila modificada foi adicionada ao meio reacional afim de que o polímero crescesse entre as suas lamelas e, assim, favorecesse a esfoliação do material argiloso na matriz polimérica. As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras mostraram que o método de polimerização em suspensão foi eficaz, uma vez que pérolas com dimensões entre 190 a 580 nm foram obtidas. As análises termogravimétricas mostraram que houve um leve aumento na temperatura de degradação dos nanocompósitos (PS/Argila) em relação ao polímero puro (PS).

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos, Polimerização in-situ, Poliestireno, Argila Montmorilonita.

### INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são materiais nos quais ao menos um de seus constituintes apresenta dimensões nanométricas. O interesse pelos nanocompósitos vem crescendo cada vez mais, uma vez que estes materiais têm por objetivo melhorar as propriedades dos materiais compósitos convencionais. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a composição da sua matriz, por exemplo: matriz metálica, matriz cerâmica e matriz polimérica (Moraes, et al. 2014).

O poliestireno é uma poliolefina termoplástica muito consumida e por isso é

classificado como commodity. Apresenta ótimas propriedades ópticas e elétricas, mas é um material rígido e quebradiço, o que limita a sua aplicação quando a resistência ao impacto é requerida (Torres, et al. 1998). O poliestireno também é utilizado em blendas poliméricas para a obtenção de materiais com propriedades superiores para um desempenho específico, as quais não seriam obtidas com o uso de um único polímero (Oliveira, et al. 2014).

As argilas têm sido muito empregadas e de forma variada em compósitos, entre as quais podemos citar o uso como carga em polímeros. Quando bem interagida com a matriz polimérica, as propriedades que confere

aos materiais são maiores capacidades de inchamento, de adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, proteção antichama, melhores propriedades térmicas dentre outras. Porém, como as argilas têm características estruturais inorgânicas enquanto que os polímeros têm características orgânicas, para favorecer a compatibilidade, a nível molecular, é necessária uma modificação superficial das argilas; esse processo também é denominado de organofilização. Desta forma, a modificação de argilas vem recebendo cada vez mais atenção, pois, permite ampliar a usabilidade em materiais compósitos orgânico/inorgânico (Paiva, et al. 2008). O reforço nas propriedades citadas acima se dá pela possibilidade de as camadas do argilo-silicato estarem intercaladas e/ou esfoliadas na matriz polimérica, garantindo excelente dispersão das partículas, atuando como reforço da matriz polimérica. Visando propiciar uma melhor interação entre a argila e os polímeros orgânicos, os cátions presentes na superfície da montmorilonita são substituídos por moléculas orgânicas para reduzir a energia superficial da interação polímero/argila (Souza, et al. 2006). Neste trabalho, foi empregada pelos autores uma argila montmorilonita modificada organicamente para preparar os compósitos de PS/argila. Os materiais foram caracterizados por TGA e MEV.

## EXPERIMENTAL

### Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram argila montmorilonita, solução de ácido sulfúrico 0,5 M, Tolueno, (3-mercaptopropil) trimetoxi silano (3MPTMS) e água oxigenada 3% para o tratamento da argila, estireno purificado por extração usando solução aquosa de NaOH 5% m/v, persulfato de potássio, metabissulfito de sódio, sulfato ferroso amoniacal, ácido sulfúrico (97–98%), cloreto

de sódio e poli(álcool vinílico), sendo o último utilizado como surfactante na polimerização em suspensão.

## MÉTODOS

### Tratamento Químico da Argila

Na Figura 1 é apresentado o fluxograma da modificação da argila. Na etapa 1 ocorre uma troca dos íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$  na superfície da argila. Na etapa 2 é realizada a organofilização da argila utilizando 3MPTMS. Na etapa 3 etapa promoveu-se a oxidação da argila com peróxido de hidrogênio, ao passo que na etapa 4 foi realizada uma sulfonação complementar gerando uma argila montmorilonita sulfonada ( $\text{MMT}\text{SO}_3\text{H}$ ).

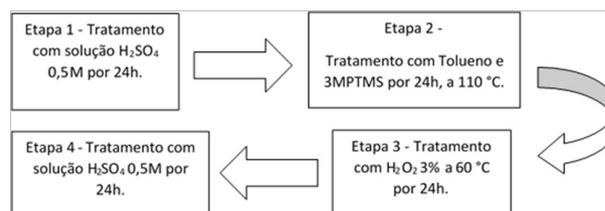


Figura 1. Fluxograma do tratamento químico da argila montmorilonita

### Síntese dos Nanocompósitos PS/Argila

Os compósitos PS/Argila foram sintetizados através de polimerização em suspensão, segundo o procedimento descrito a seguir. PVA e NaCl foram dissolvidos em béquer com água deionizada, à temperatura de 80 °C, sob agitação, e transferidos para o reator de polimerização. A argila modificada foi transferida para o sistema e permaneceu em agitação por 30 minutos. Em seguida foram adicionados os demais reagentes: Estireno (monômero); persulfato de potássio, metabissulfito de sódio, sulfato ferroso amoniacal e ácido sulfúrico (sistema iniciador). A reação foi iniciada, mantendo

agitação em 380 rpm, 80 °C e por 5 horas. Os compósitos PS/Argila obtidos foram filtrados e lavados com água e etanol, respectivamente, seguindo-se por secagem a 60 °C até massa constante.

## CARACTERIZAÇÃO

### Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento SDT-Q600 da TA Instruments sob atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 20 °C por minuto e faixa de varredura de temperatura de 20 a 700 °C.

### Análise Morfológica

As amostras foram caracterizadas morfológicamente no equipamento JEOL JSM-6490LV SEM com aceleração de 30 kV. Para metalização foi utilizado o equipamento Bal-Tec, modelo SCD 050-Sputter Coater, com atmosfera de argônio e as condições foram: 15 minutos para a preparação do vácuo e 2 minutos para a metalização a 40 mA com temperatura de bancada de 22 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Rendimento

O rendimento foi calculado a partir da massa do rendimento teórico do poliestireno e da massa seca de polímero obtido, descontando a massa de argila modificada no material compósito gerado, nas sínteses de acordo com a Equação 1 (SILVA, 2008).

$$R = \frac{M_{prática}}{M_{teórica}} \times 100 \quad (1)$$

Na Tabela 1 é possível observar que os resultados das polymerizações indicaram altos percentuais de rendimento para todas as reações. Além disso, maiores teores de argila organofilizada no meio reacional promoveu a maximização do rendimento (%) nas reações de polymerização.

### ANÁLISE TÉRMICA

Como é esperado, quando materiais inorgânicos estão presentes e dispersos na matriz polimérica, a estabilidade térmica do polímero é melhorada. De acordo com os resultados obtidos por TGA, Tabela 2, é possível observar que houve aumento nas temperaturas de degradação térmica (Tonset e T<sub>Máx.</sub>) quando o teor de argila aumentou no material compósito em relação ao polímero puro. É importante ressaltar que através de análise dos resultados da Figura 2 foi possível observar que ocorreu uma diminuição do % de perda de massa em função do aumento do teor de argila organofilizada no nanocompósito. Desta forma, foi possível verificar que há uma tendência de melhoramento das propriedades térmicas do nanocompósito.

Tabela 1. Rendimento das Polymerizações.

Amostra	M obtida na polymerização (g)	Rendimento (%)	Teor de argila no polímero (%)
PS	17,7	98	0
PS 1% argila	17,8	97	1,0
PS 3,5% argila	15,6	83	3,5
PS 4,6% argila	19,9	98	4,6

Tabela 2. Resultados da análise termogravimétrica

Amostra	Argila (%)	T <sub>on set</sub> (°C)	T <sub>Máx.</sub> (°C)
PS	0	407	427
PS 1% argila	1,0	411	429
PS 3,5 % argila	3,5	409	430
PS 4,6 % argila	4,6	409	429

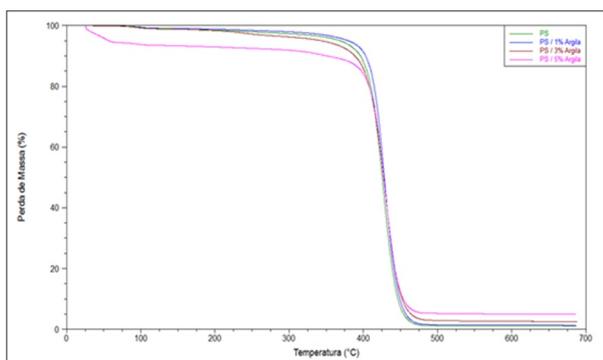


Figura 2. Análise de TGA das amostras PS, PS 1% argila, PS 3,5 % de argila e PS 4,6 % de argila.

## ANÁLISE MORFOLÓGICA

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias dos compósitos de PS/argila. As Figuras 3a e 3b ilustram as imagens dos compósitos com 1 % de argila mostram a presença de pequenas esferas peroladas oriundas da polimerização em suspensão. Com o aumento da amplificação da imagem, as esferas ficam mais visíveis e comprova-se a formação dessas pérolas em virtude da técnica de polimerização empregada. Nos compósitos com 3,5 e 4,6 % de argila, Figuras 3c, 3d, 3e e 3f, a presença das pérolas também é observada.

Na Figura 3e foi possível medir as dimensões de algumas esferas, as quais permitiram a estimativa dos diâmetros situarem-se entre 190 nm e 580 nm. Além disso, a região analisada da Figura 3f sugere que as esferas estejam dispersas entre as lamelas da argila, sugerindo uma boa interação com a matriz do polímero, o que não é observado na micrografia do PS puro, Figura 3-g. Os resultados estão de acordo com a literatura (Sasikala, et al. 2014).

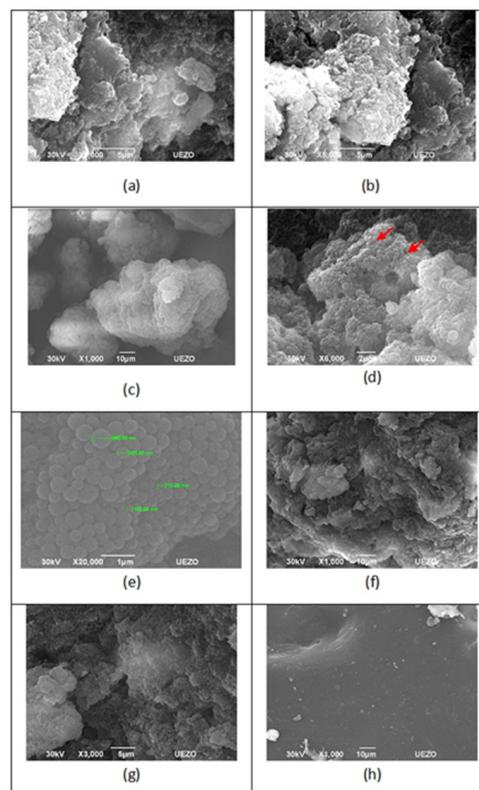


Figura 3. Micrografias dos nanocompósitos: (a) PS 1% de argila com aumento de 1000X, (b) PS 1% de argila com aumento de 5000X, (c) PS 3,5% de argila com aumento de 1000X, (d) PS 3,5% de argila com aumento de 5000X, (e) PS 3,5% de argila com aumento de 20000X, (f) PS 4,6% de argila com aumento de 1000X, (g) PS 4,6% de argila com aumento de 3000X, (h) PS (1000X).

## CONCLUSÕES

Os resultados das polimerizações indicaram altos rendimentos com a formação das pérolas esperadas quando aplicada a técnica de polimerização em suspensão. Houve melhora na estabilidade térmica do nanocompósito quando comparada com o PS puro. Nas micrografias de MEV verificou-se a presença das pérolas e a dispersão da argila no compósito. Futuras análises de TGA e difratometria de raios-X da argila in natura e modificada poderão comprovar a eficiência do tratamento da argila. Além disso, análises de raios-X dos

compósitos também poderão dar indícios da dispersão da argila no material compósito.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação, à UNIGEL pelo Estireno, à Vulgel pela argila e ao Pronametro/INMETRO.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Moraes, S. B. de, Botan, R., & Lona, L. M. F. (2014). Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Quim. Nova*, 37(1), 18-21. ISSN 0100-4042.

Oliveira, S. P., Trota Filho, J., Moraes, L. S., Silva, J. M. F. (2014). Chemical Modification Process of Polymeric Membrane Applied to PEMFC. 20th World Hydrogen Energy Conference - WHEC. South Korea.

Paiva, L. D., Morales, A. R., & DÍAZ, F. V. (2008). Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54(330), 213-226. ISSN 1678-4553. doi: 10.1590/S0366-69132008000200012.

Sasikala, S., Meenakshi, S., Bhat, S. D., & Sahu, A. K. (2014). Functionalized Bentonite clay-sPEEK based composite membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 135, 232-241. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.180

SILVA, Sidicleia Bezerra da Costa. (2008) Estudo da influência das condições de síntese no tamanho de partícula de látices de poliestireno e poli(metacrilato) e incorporação de complexos de lantanídeos. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

Souza, M. A., Pessan, L. A., & Rodolfo, A. (2006). Nanocompósitos de Poli (Cloro de Vinila)(PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16(4), 257-262. ISSN 1678-5169

Torres, M. A. P., Telles, M. T., & Oliveira, C. M. F. (1998). Avaliação das Propriedades de Misturas de Poliestireno com Oligômeros de Poli (Óxido de Propileno) e Poliestireno. *Polímeros*[online]. vol.8, n.3, pp. 41-45. ISSN 0104-1428. doi: 10.1590/S0104-14281998000300006