

PERSPECTIVAS EM NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/MMT OBTIDOS VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E AGITAÇÃO POR ULTRASSOM

Bruna Rosa Prado¹, Julio Roberto Bartoli^{1*}, Edson Noriyuki Ito²

1) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil. Correio electrónico: bartoli@unicamp.br

2) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil. Correio electrónico: ito@ufrnet.br

Recibido: Diciembre de 2014; Aceptado: Julio 2015

RESUMO

É apresentada uma breve revisão sobre a síntese e propriedades de nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA) com argilas montmorillonitas (MMT) organicamente modificadas via polimerização *in situ* assistida com agitação por ultrassom. Os resultados das dessas polimerizações foram comparados e discutidos, assim como, o processo de agitação utilizando ultrassom e métodos de agitação convencionais. A caracterização estrutural e as propriedades térmicas e mecânicas foram consideradas. Todavia, foi observada a necessidade de se realizar estudos sistemáticos para avaliar a polimerização *in situ* de nanocompósitos de PMMA/nanoargilas utilizando técnicas de planejamento estatístico de experimentos. Dessa forma, foi proposto um planejamento fatorial de dois fatores com ponto central: (1) Energia de agitação do ultrassom e (2) Parâmetro de interação Flory–Huggins entre PMMA e nanoargila.

Palavras-chaves: PMMA, nanoargila, polimerização *in situ*, ultrassom

ABSTRACT

An short overview is presented on properties of nanocomposites of Poly(methyl methacrylate), PMMA, with organically montmorillonite (MMT) modified clays synthesized by *in situ* polymerization assisted by sonication. The results for various methods of polymerization were compared and discussed, as well the process with and without sonication. The structural characterization and thermal and mechanical properties were considered. It was observed a lack of a systematic approach to study the *in situ* polymerization of PMMA/organoclays nanocomposites, as statistically designed experiments. Therefore, it was proposed a central composing design (CCD) with two factors: (1) Energy of sonication and (2) Flory–Huggins interaction parameter between PMMA and nanoclay.

Keywords: PMMA, clay, *in situ* polymerization, sonication.

INTRODUÇÃO

Polimetacrilato de metila (PMMA) é um típico polímero amorfo transparente. Nanocompósitos de PMMA/nanoargila oferecem potencial para melhoria das propriedades físicas, aumento da resistência à temperatura e resistência ao risco, sem alteração significativa das propriedades ópticas [1]. Nanocompósitos de polímero/nanoargila tem atraído o interesse de químicos nas universidades e também na indústria. A eficiente dispersão da argila na matriz polimérica pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica. Estas propriedades são resultado da excelente dispersão da argila na matriz do polímero, que resultam em dois tipos distintos de nanoestruturas, intercalada e esfoliada [2]. Nanocompósitos de polímero/argila esfoliada são considerados materiais de elevado desempenho devido à alta razão de

aspecto das argilas esfoliadas que oferecerem larga área superficial para interação com o polímero. No entanto, ainda há muitos desafios para se obter uma esfoliação completa da argila no polímero, ainda que muitos métodos, incluindo polimerização *in situ*, mistura no estado fundido e intercalação por solução, serem usados nas literaturas recentes.

Entre estes métodos, a polimerização *in situ* é o método mais promissor para a preparação de nanocompósitos esfoliados [1]. Uma das vantagens da polimerização *in situ* é que o processo de incorporação do polímero nas galerias da argila é iniciado com a difusão do monômero, ou mesmo na propagação do crescimento das cadeias, ao invés da difusão ao logo das cadeias poliméricas como é o caso da intercalação no estado fundido, produzindo em muitos casos, nanocompósitos de polímero/argila intercalados ou parcialmente esfoliados [3].

Por outro lado o processo de agitação utilizando energia ultrassônica tem sido empregado para favorecer a dispersão de nanopartículas em escala nanométrica no monômero (meio reacional) com melhor homogeneidade comparado com a agitação magnética [4]. A eficiência da agitação utilizando ultrassom determina um processo capaz na síntese de PMMA/nanoargila para aplicação industrial e médica [5].

Portanto, o objetivo deste trabalho é conhecer o estado da arte dos processos de síntese de nanocompósitos de PMMA/nanoargilas, via polimerização *in situ* assistida por ultrassom, prospectando parâmetros de síntese (fatores e seus níveis) para definir as condições de contorno de um estudo experimental sistemático empregando planejamentos fatoriais de experimentos.

PARTE EXPERIMENTAL

Os principais parâmetros sobre a síntese de nanocompósitos de PMMA/nanoargila, tratados nas literaturas referenciadas nesta revisão, são: tipo de modificador orgânico (surfactante) da argila, teor de argila na matriz polimérica e tempo de ultrassom na reação de polimerização (Tabela 1).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções abaixo, as principais propriedades dos nanocompósitos obtidos são comparadas e discutidas.

Caracterização estrutural e morfológica. O resultado mais importante é o grau de dispersão da argila na matriz do PMMA. No caso de nanocompósitos de PMMA/nanoargila polimerizados *in situ*, o aumento da distância lamelar da argila é atribuído à difusão e polimerização do monômero MMA entre as lamelas de argila.

Tabela 1. Sumário de parâmetros experimentais de publicações de PMMA/nanoargila sintetizados via polimerização *in situ* e agitação por ultrassom.

| <i>Nanoargila</i> | <i>m/m%</i> | <i>Tempo de ultrassom</i> | <i>Ref.</i> |
|---|-----------------|---------------------------|-------------|
| <i>Cloisite®: 10 A e 20A</i> | 3% | 10 min | [4] |
| <i>Cloisite®: Na⁺, 15 A, 25A e 30B</i> | 1% | 60 min | [6] |
| <i>Cloisite®: 10 A, 20A e 93A</i> | 1% | 60 min | [7] |
| <i>Cloisite® 20A</i> | 3% | 60 min | [8] |
| <i>MMT K-10 (Aldrich)</i> | 2% | 360 min | [5] |
| <i>Nanomer® PGV e L.28EV e Cloisite® Na⁺</i> | 5,28 e 3,60% | 20 min | [9] |
| <i>Cloisite® 30B e 93A e Bentonita</i> | 5% | 300 min | [10] |

Os espectros de difração de raio-X (DRX) do nanocompósito de PMMA/nanoargila indicam a condição estrutural do nanocompósito. Análises morfológicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) auxiliam na investigação da dispersão da argila na matriz polimérica, que pode apresentar três classificações de morfologia: esfoliada, intercalada ou parcialmente esfoliada e intercalada.

Todos os autores (Tabela 1) relataram nanocompósitos com monômeros de MMA dispersos nas lamelas da argila.

Lee et al. [4] relataram a observação, via DRX, de uma estrutura esfoliada na matriz de PMMA da argila *Cloisite 10 A* (modificador orgânico aromático), com 3% em massa (Tabela 2), para um tempo de agitação com ultrassom de 10 min. *Nikolaidis et al.* [6] também obteve um nanocompósito de PMMA/nanoargila esfoliada, segundo o autor, com 1% de argila; porém, sabe-se que estas condições amostrais não são apropriadas para análises de DRX devido não se observar picos para amostras tão diluídas.

A Tabela 2 mostra a distância interlamelar calculada de acordo com a lei de *Bragg* a partir dos picos de difração raios-X. Pode-se observar que a distância basal (d_{001}) aumenta significativamente em todos nanocompósitos, sugerindo que houve intercalação do polímero nas galerias da argila. Quando na reação de polimerização utiliza-se da agitação por ultrassom, o aumento da distância basal é ainda maior.

Tabela 2. Distância interlamelar (d_{001}) estimada pela análise de DRX, reportada por *Lee et al.* [4].

| | 2θ (°) | d_{001} (nm) |
|---|---------------|----------------|
| <i>Cloisite® 10A</i> | 4,6 | 19,27 |
| PMMA/ <i>Cloisite® 10A</i> sem agitação por ultrassom | 3,06 | 28,85 |
| PMMA/ <i>Cloisite® 10A</i> com agitação por ultrassom | 2,7 | 34,11 |
| <i>Cloisite® 20A</i> | 3,6 | 24,6 |
| PMMA/ <i>Cloisite® 20A</i> sem agitação por ultrassom | 2,6 | 33,44 |
| PMMA/ <i>Cloisite® 20A</i> com agitação por ultrassom | Esfoliado* | Esfoliado* |

* Não apresentou pico (DRX).

Nanocompósitos de PMMA parcialmente esfoliados e intercalados foram relatados por *Achilias et al.*[7], *Ratinac et al.*[10] e *Stadmueller et al.*[9], conforme análises MET deste último na Figura 1, mostrando morfologia parcialmente esfoliada das argilas comerciais hidrofílicas (*Cloisite Na⁺* ou *Nanomer PGV*, a 3,6%), na síntese do PMMA com 20 min de agitação via ultrassom. Provavelmente, o uso dessas argilas sódicas, sem surfactantes, não tenha favorecido a plena esfoliação da argila no PMMA. *Dhibar et al.* [8] e *Rajan et al.* [5], por sua vez, observaram nanocompósitos intercalados usando argilas distintas, uma organicamente modificada (*Cloisite 20A*), com dois substituintes de sebos hidrogenados, e uma natural ou inorgânica (MMT K-10), respectivamente.

Propriedades térmicas. A estabilidade térmica dos nanocompósitos é mais comumente avaliada por análises termogravimétricas (TGA) e a temperatura de transição vítreia (T_g), por análises calorimétricas exploratórias (DSC).

Todos os autores (Tabela 1) que compararam o comportamento térmico do PMMA sem argila com o nanocompósito observaram que o nanocompósito de PMMA/nanoargila apresentou maior estabilidade térmica. *Dhibar et al.* [8] reportou um nanocompósito com temperatura de degradação (T_d) 43°C acima da observada no polímero sem argila (T_d PMMA = 293°C). Foram utilizados 3% de argila e 60 min de ultrassom. *Rajan et al.* [5] mostrou que a estabilidade térmica do nanocompósito, com 2% de argila, polimerizado com um longo tempo de agitação por ultrassom (360 min) obteve

um aumento de 30% em relação ao nanocompósito preparado utilizando-se agitação magnética, com mesmo teor de nanoargila.

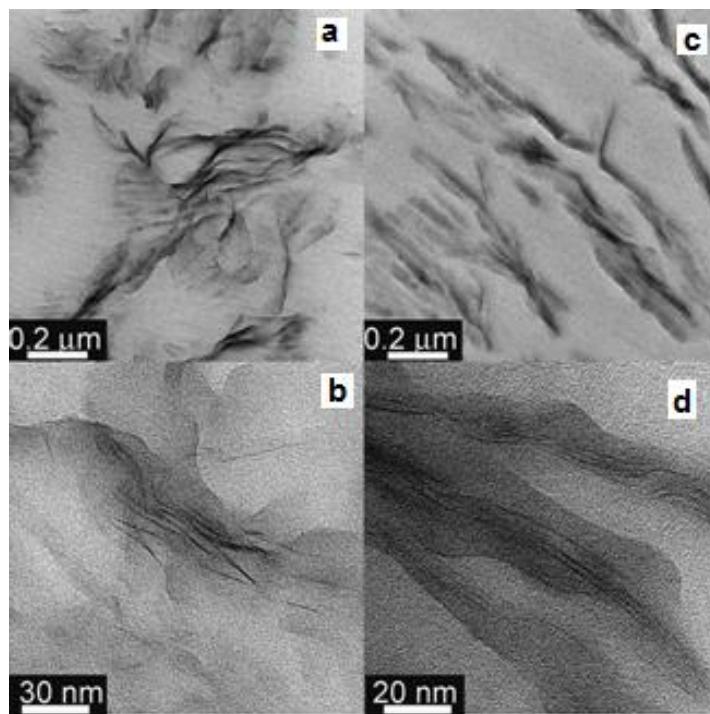


Figura 1. Microscopias de nanocompósitos de PMMA/nanoargilas: (a–b) PMMA/*Nanomer® PGV*, (c–d) PMMA/*Cloisite Na⁺®*. Todas amostras com 3,60% de argila [9].

Os autores também observaram que a $T_{degradação}$ do PMMA foi deslocada para uma região de maiores temperaturas nos nanocompósitos a base de argilas montmorilonitas (Figura 2). *Nikolaïdis et al.* [6] observou um aumento de 17% na T_d do nanocompósito em relação ao PMMA sem argila. Este aumento na T_d do nanocompósito se dá devido ao confinamento das cadeias de PMMA nas lamelas da argila organicamente modificada. A intercalação das cadeias de PMMA nas galerias da argila restringe a movimentação molecular do polímero. O nanocompósito de PMMA com argila comercial *Cloisite 25A* apresenta estabilidade térmica superior (Figura 1), provavelmente indicando a melhor afinidade química do polímero com o surfactante usado nessa argila (sal quaternário de amônio com substituintes a base de um sebo hidrogenado e um grupo 2–etilhexila).

Propiedades mecânicas. Ensaios de tração e análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizados para determinação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PMMA.

Lee et al. [4] e *Dhibar et al.* [8] observaram uma melhora considerável no módulo de armazenamento (elástico) por cisalhamento de todos nanocompósitos.

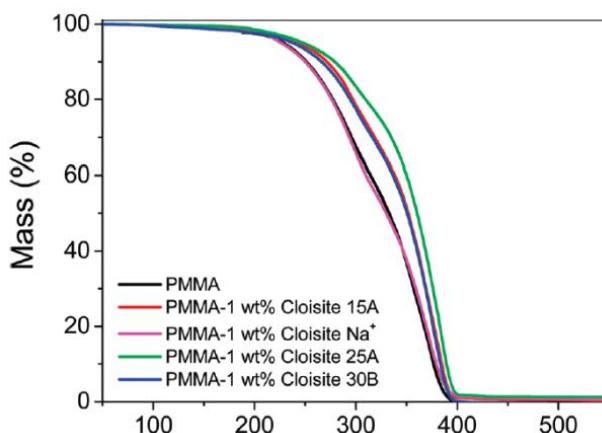


Figura 2. Curvas de TGA do PMMA sem argila e nanocompósitos de PMMA com diferentes argilas [6]; a curva à direita é relativa à Cloisite 25A e à esquerda, coincidem as curvas da Cloisite Na⁺ e PMMA

Dhibar et al. [8] comparou análises de DMA de nanocompósitos preparados por três diferentes métodos, intercalação por solução, intercalação no fundido e síntese *in situ*. Nanocompósitos de PMMA/nanoargila Cloisite 20 A preparados via polimerização *in situ* mostraram o maior módulo de armazenamento, como mostrado na Figura 3.

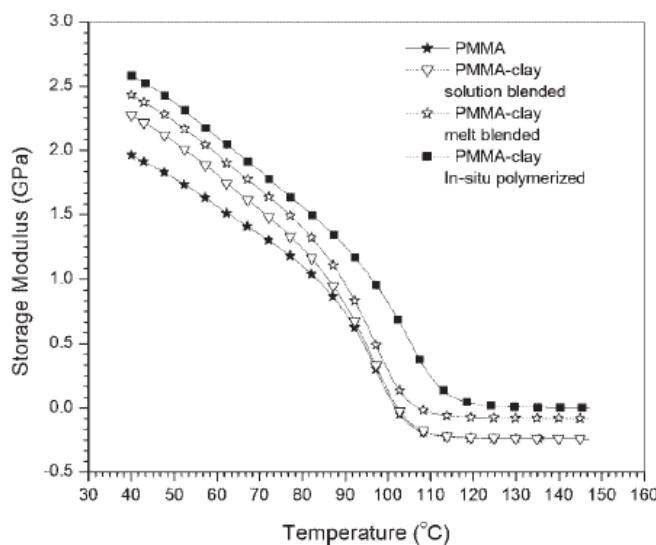


Figura 3. Módulo de Armazenamento vs. Temperatura: PMMA puro (★) e PMMA/nanoargila preparados por: intercalação por solução (▽), intercalação no estado fundido (☆), e polimerização *in situ* (■). O teor de argila Cloisite 20A em todos nanocompósitos foi 3% [8].

A Figura 3 mostra o PMMA com módulo de armazenamento de aproximadamente 2,0 GPa a -40 e a 68°C, por sua vez, para o nanocompósito PMMA/Cloisite 20A produzido pela polimerização *in situ*, um aumento de 70% na temperatura de serviço.

Lee et al. [4] comparou as análises de DMA de nanocompósitos de PMMA/*Cloisite* 20A preparados via polimerização *in situ* com e sem agitação por ultrassom. O PMMA/nanoargila preparado com agitação ultrassônica apresentou um considerável aumento no módulo de armazenamento. Achilias et al. [7] determinou um aumento significativo do módulo de Young (até 34%) dos nanocompósitos de PMMA com argilas *Cloisite®*: 10A, 20A e 93A (teor de 1% e 60 min de ultrassom), em relação ao PMMA sem argila. Os melhores resultados foram obtidos para os nanocompósitos com argila 20A.

Os resultados apresentados indicaram que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos parecem não estar diretamente relacionadas com sistemas esfoliados, uma vez que nanocompósitos intercalados também apresentaram melhorias em suas propriedades mecânicas.

Proposta de trabalho. Após este estudo comparativo, observou-se a necessidade de uma análise sistemática para avaliar a polimerização *in situ* de nanocompósitos de PMMA/nanoargilas utilizando uma metodologia de planejamento de experimentos. Dessa forma, um planejamento estatístico foi proposto, como segue.

Considerando que a agitação por ultrassom durante a polimerização eleva as propriedades dos nanocompósitos quando comparados com a agitação convencional, dever-se-ia estudar este parâmetro—energia do ultrassom na agitação do meio reacional. O uso da energia e não do tempo de ultrassom, permite correlacionar potência e tempo de ultrassom numa única variável. Outro fator que resulta indefinido é o tipo de modificador orgânico da nanoargila. Deste modo, para um estudo quantitativo do parâmetro “modificador orgânico da argila” foi proposto o parâmetro de interação Flory–Huggins entre o polímero (PMMA) e as diferentes nanoargilas, que se evidenciaram nos resultados dessa revisão.

Tabela 3. Planejamento factorial composto central.

| Nível | Energia do ultrassom* | Parâmetro de interação Flory–Huggins* | Modificador orgânico da argila |
|-------|-----------------------|---------------------------------------|---|
| (-1) | 60 kJ | 1,7 (<i>Cloisite®</i> 30B) | $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{N}}^+-\text{R}'-\text{Cl}^-}}$ |
| 0 | 105 kJ | 2,4 (<i>Cloisite®</i> 10A) | $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{HT}}{\underset{ }{\text{N}}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}}$ |
| (+1) | 150 kJ | 3,1 (<i>Cloisite®</i> 25A) | $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{N}}^+-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}}$ |

* Fatores/Parâmetros do planejamento factorial.

Um planejamento fatorial de dois fatores com ponto central: (1) Energia de agitação do ultrassom e (2) Parâmetro de interação *Flory–Huggins* entre PMMA e nanoargila, é apresentado na Tabela 3.

As variáveis independentes assumidas foram: carga de argila (3%), tempo de agitação (50 min), tempo total de polimerização (3 horas), temperatura de polimerização (60°C) e proporção molar monômero: iniciador (200:1).

As caracterizações das propriedades físico-químicas e estruturais dos nanocompósitos sintetizados serão feitas com as seguintes técnicas: análise por espectrometria no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análises reológicas. O comportamento reológico será estudado com reometria de placas paralelas em modo oscilatório a baixas taxas de cisalhamento, de maneira a verificar uma provável tendência de rede percolada das nanopartículas nos nanocompósitos de PMMA.

As análises de DRX e MET serão realizadas com apoio do *Laboratório Nacional de Luz Síncroton* (LNLS) e o *Laboratório Nacional de Nanotecnologia* (LNNano).

CONCLUSÕES

Resultados experimentais de nanocompósitos de PMMA/nanoargila, publicados nos últimos anos, foram revisados e comparados. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Nanocompósitos de PMMA/argila podem ser preparados com sucesso através da polimerização *in situ*, obtendo-se monômeros de MMA intercalados nas lamelas das argilas.
- A agitação por ultrassom durante a polimerização proporciona uma efetiva dispersão em escala nanométrica das lamelas de argila na matriz polimérica.
- O planejamento fatorial proposto deve contribuir para preencher a necessidade de um estudo sistemático para avaliar a polimerização *in situ* com agitação por ultrassom do nanocompósito de PMMA com diferentes tipos de argilas organicamente modificadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Cui L, Tarte NH, Woo SI. Effects of Modified Clay on the Morphology and Properties of PMMA/Clay Nanocomposites Synthesized by in Situ Polymerization. *Macromolecules*, **41**, 4274 (2008)
- [2] Tsai TY, Lin MJ, Chuang YC, Chou PC, Effects of modified Clay on the morphology and thermal stability of PMMA/clay nanocomposites. *Rev. Materials Chemistry and Physics*, **138**, 237 (2013)
- [3] Elder JA. *PMMA Clay Nanocomposites*. Tese de Doutorado, Durham University, England, 2009
- [4] Lee JW, Ryu JG, Kim H. Development of Poly(methyl methacrylate)-Clay Nanocomposites by Using Power Ultrasonic Wave. *Macromolecular Research*, **10**(4), 193 (2002)
- [5] Rajan MAJ, Mathavan T, Ramasubbu A, Thaddeus A, Latha VF, Vivekanandam TS, Umapathy S. Thermal Properties of PMMA/Montmorillonite Clay Nanocomposites, *J. Nanoscience & Nanotechnology*, **6**(12), 3996 (2006)
- [6] Nikolaidis AK, Achilias DS, Karayannidis GP. Synthesis and Characterization of

PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization.
Industrial & Eng. Chem. Research, **50**, 579 (2011)

[7] Achilias DS, Nikolaidis AK, Karayannidis GP. Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of Poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, **48**, 251 (2012)

[8] Dhibar K, Mallick S, Rath T, Khatua BB. Effect of Clay Platelet Dispersion as Affected by the Manufacturing Techniques on Thermal and Mechanical Properties of PMMA–Clay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3018 (2009)

[9] Stadmueller LM, Ratinac KR, Ringer SP. The effects of intragallery polymerization on the structure of PMMA–clay nanocomposites. *Polymer*, **46**, 9584 (2005)

[10] Ratinac KR, Gilbert RG, Ye L, Jones AS, Ringer SP. The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. *Polymer*, **47**, 6361 (2006)