

## DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA PMMA/SAN COM SÍLICA E ARGILA MONTMORILONITA

Heloiza Alves Pereira<sup>1</sup> (IC), Mercês Coelho da Silva(PQ)<sup>1</sup>, Marli Luiza Tebaldi(PQ)<sup>1</sup>, Erik dos Santos Silva (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá, Campus Theodomiro Carneiro Santiago

**Palavras-chave:** Nanocompósitos. PMMA. SAN. Sílica. Montmorilonita.

### Introdução

Com a evolução da nanotecnologia houve um crescente interesse no campo dos nanomateriais tanto nas pesquisas acadêmicas quanto na área industrial. Parte da expansão desse mercado está relacionada aos nanocompósitos por possuírem características especiais, não apenas por possibilitarem, em algumas situações, a obtenção de propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades únicas (KOO, 2006).

O desenvolvimento de blendas poliméricas é uma das formas mais utilizadas na produção de novos materiais poliméricos, os quais são caracterizados pela combinação racional das propriedades intrínsecas de cada componente da mistura. Tal possibilidade oferece grande avanço na redução dos custos em pesquisa e desenvolvimento de novos monômeros, bem como proporciona rápida resposta à crescente demanda por materiais com propriedades inéditas (UTRACKI, 1989).

No entanto, devido à imiscibilidade entre a maioria dos polímeros, é necessário melhorar a adesão interfacial entre componentes com a utilização de agentes de compatibilização interfacial, como os copolímeros, reações de enxerto *in situ*, redes interpenetrantes com ligações cruzadas, compatibilização reativa e adição de um terceiro componente polimérico com boa adesão às fases presentes na blenda (ROBESON, 2007). Recentemente, a adição de nanopartículas inorgânicas também têm sido usadas como compatibilizantes (CHUNG *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2017), além de ser uma excelente estratégia para criar nanocompósitos com maior resistência, condutividade, permeabilidade, propriedades ópticas e magnéticas. Essas propriedades serão dependentes da localização seletiva dentro ou entre as fases (PARPAITE *et al.*, 2016).

Na literatura, diferentes tipos de blendas poliméricas foram utilizados para estudar o efeito da adição de nanopartículas. As principais nanopartículas incluem a sílica (LI *et al.*, 2015; SALEHIYAN *et al.*, 2015; PALACIOS *et al.*, 2016; SANGRONIZ *et al.*,

2016; WANG *et al.*, 2017; KONG *et al.*, 2018; YAN *et al.*, 2018) e argila (MONFARED e ARANI, 2015;

NOFAR *et al.*, 2016; OCK *et al.*, 2016; SALEHIYAN *et al.*, 2016; GENOYER *et al.*, 2019).

Nesse contexto, tem-se o desenvolvimento de nanocompósitos de blendas de poli (metacrilato de metila) com poli(estireno-co-acrilonitrila) (PMMA/SAN) com nanopartículas híbridas como umas das formas mais promissoras para alcançar melhores propriedades em materiais. A principal motivação para misturar PMMA com polímeros estirênicos é a facilidade de processabilidade e bom equilíbrio de propriedades, o que torna estes materiais altamente versáteis. Entre os diferentes tipos de nanopartículas inorgânicas existentes, foram selecionadas a nanosílica e a argila montmorilonita. A sílica por ser um reforço de elevada dureza e a argila por ter resultados promissores na literatura, desde que esfoliada em grande extensão, por exemplo.

Este projeto de pesquisa tem como objetivo principal avaliar a eficiência da incorporação de nanocargas inorgânicas (sílica pirogênica tratada com aminosilano e argila montmorilonita modificada organicamente) em blendas poliméricas PMMA/SAN. Como objetivos específicos, nessa primeira etapa do trabalho pretendeu-se: realizar a caracterização das matérias primas, tanto dos polímeros como das cargas inorgânicas; realizar a modificação superficial das nanopartículas de sílica para ser incorporada na blenda PMMA/SAN e preparar concentrados de polímero/cargas inorgânicas para facilitar a mistura durante o processamento por extrusão e a moldagem por injeção que será realizado na segunda etapa deste projeto.

### Metodologia

#### Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de polímeros: um polímero PMMA Acrigel® LEP 100 (índice de fluidez de 3,8 g/10min, norma ASTM D1238,

230 °C e 3,8 kg) e o copolímero SAN Luran® 388S (índice de fluidez de 22 cm<sup>3</sup>/10min, norma ISO 1133, 220 °C e 10 kg). Uma argila montmorilonita organicamente modificada com um sal de amônio quarternário e comercialmente conhecida como Cloisite® 20A, da Southern Clay Products, INC. As nanopartículas de sílica (hidrofílica) são da empresa Evonik Industries com nome comercial AEROSIL® 300. O aminosilano utilizado para modificar a superfície das nanopartículas de sílica foi adquirido da empresa Sigma Aldrich, com nome comercial de 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES).

## Métodos

### Modificação superficial das nanopartículas de sílica

Foi utilizado 3% em massa de APTES para 20 gramas de sílica, na presença de 0,4 mL de água, 0,02 mL de ácido clorídrico (HCl), utilizado como catalisador, e 30 mL de álcool isopropílico utilizado como veículo para garantir um tratamento uniforme da superfície das nanopartículas.

O APTES, o HCl, a água e o álcool foram adicionados num becker, sendo levado que a um agitador magnético durante 30 minutos sem aquecimento. Depois desse período, a solução e as sílica foram adicionadas em recipientes de plástico e misturados manualmente com um bastão de vidro para homogeneizar. As pastas foram tratadas durante 30 minutos em um banho ultrassom sem aquecimento, e após esse tempo foram espalhadas em bandejas e colocadas em estufa à vácuo durante 16 horas à 80 °C.

Foi realizada uma análise para avaliar a silanização das nanopartículas, onde foi pesado 50 mg do material silanizado em uma proveta e em seguida adicionado 2 mL de água, avaliando assim a hidrofobicidade das nanopartículas. Depois dessa avaliação foram adicionados 2 mL de clorofórmio, promovendo uma mistura da solução.

### Preparação dos concentrados PMMA/sílica

Os concentrados de PMMA/sílica foram preparados com o objetivo de diminuir o volume das nanopartículas e facilitar a mistura durante o processamento por extrusão. Antes da preparação as matérias primas foram secas em estufa. As nanopartículas de sílica tratadas com APTES (aSi) foram secas durante 24 horas, a temperatura de 120 °C, em estufa à vácuo. O PMMA foi mantido durante 24 horas em estufa de ar circulante a 60 °C para uma pré secagem, e posteriormente transferido para uma estufa à vácuo, onde permaneceram por mais 24 horas a temperatura de 60 °C.

A acetona foi utilizada como solvente do PMMA. Os concentrados com 0,5% de sílica serão moídos em moinho criogênico e secos durante 24 horas a 60 °C.

### Medidas de índice de fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez dos polímeros foram realizadas em um equipamento da marca HONGTUO, modelo DH-MI-BP, padronizado de acordo com a norma ASTM D1238, utilizando temperatura de 230°C e um peso de 3,8kg.

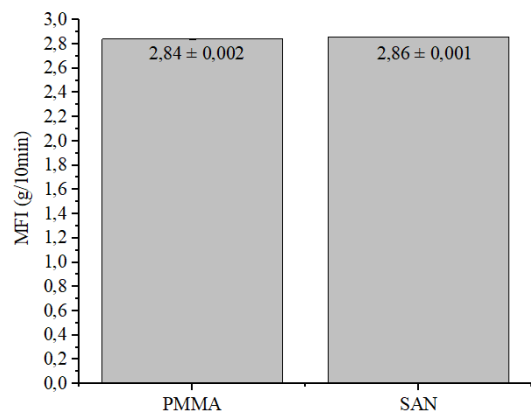
### Termogravimetria (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA8000, sob atmosfera de nitrogênio, da temperatura ambiente até 600°C para os polímeros e até 750°C para as nanocargas, a uma taxa de 10°C/min.

## Resultados e discussão

### Medidas de índice de fluidez (MFI)

Os resultados das medidas de índice de fluidez dos polímeros sem processamento são apresentados na Figura 1.

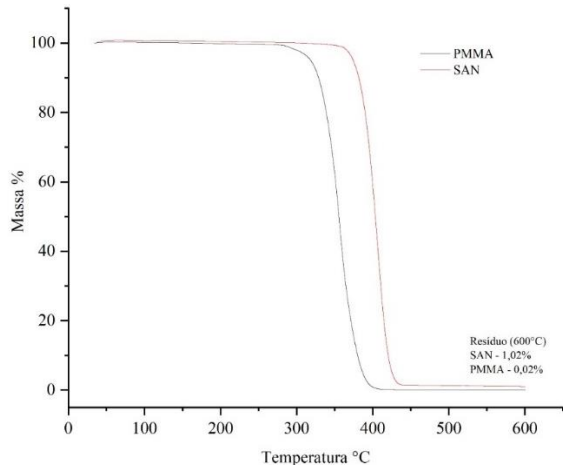


**Figura 1** - Medidas de índice de fluidez do PMMA e do SAN.

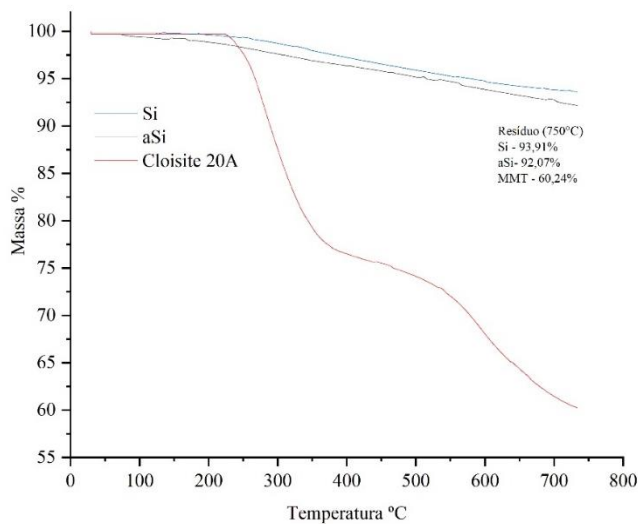
Observa-se que os valores de índice de fluidez do PMMA e do SAN são praticamente iguais, apesar dos polímeros terem estruturas químicas distintas. Os dados de MFI dos polímeros foram analisados para servir de comparação com os dados de MFI das blendas e nanocompósitos poliméricos que serão obtidos nas próximas etapas deste projeto. O índice de fluidez é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento específica.

## Termogravimetria (TGA)

Os resultados das análises térmicas dos polímeros puros e das nanocargas estão apresentados nas Figuras 2 e 3.



**Figura 2** -. Curva TGA das amostras de PMMA e SAN.



**Figura 3** - Curva TGA das amostras da argila Cloisite 20A e das nanopartículas de sílica sem (Si) e com tratamento (aSi).

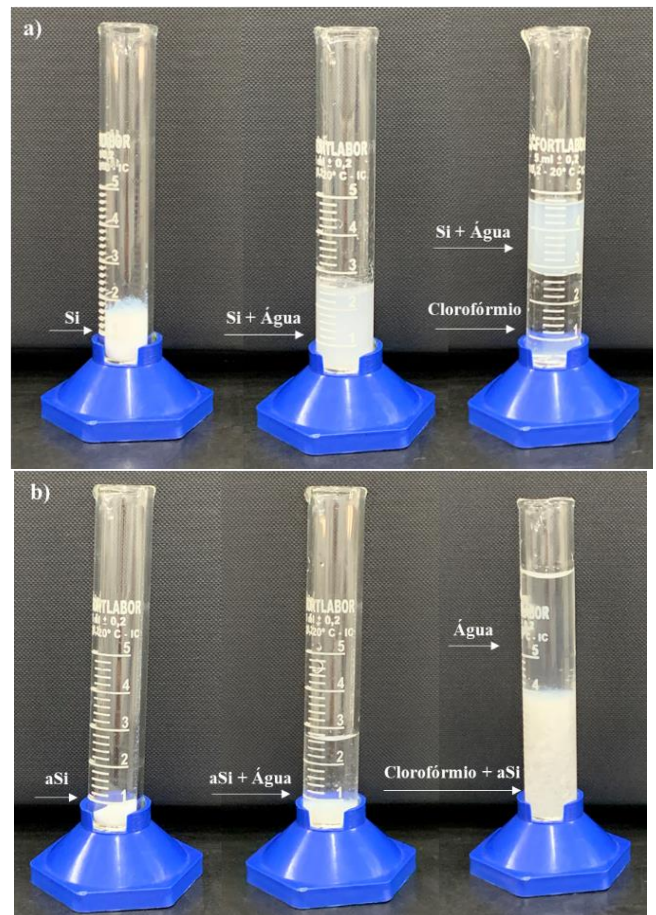
Com base nas curvas de termogravimetria (Figura 2) observou-se principalmente uma diferença de estabilidade térmica entre os polímeros. O copolímero SAN ( $T_{onset}=375^{\circ}\text{C}$ ) tem estabilidade térmica superior ao PMMA ( $T_{onset} = 324^{\circ}\text{C}$ ), em torno de  $50^{\circ}\text{C}$ . O SAN também apresentou uma maior porcentagem de resíduo ao final da análise.

Já a TGA das nanocargas (Figura 3) foram realizadas com o objetivo de avaliar as condições de processamento dos nanocompósitos com o intuito de eliminar possíveis degradações ou perda do tratamento de

organofilização da argila e silanização da sílica. No caso da Cloisite 20A, observa-se uma curva de perda de umidade e de água interlamelar da temperatura ambiente até aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$ . Vale a pena mencionar também uma perda de massa na faixa de temperatura de  $200$  à  $400^{\circ}\text{C}$ , que pode estar relacionada a degradação de íons de amônio quaternário que estão confinados nas camadas interlamelares do silicato. Com relação as curvas das nanopartículas de sílica observam-se que a sílica sem tratamento apresentou comportamento mais estável com perda de massa de 6,4%. Na amostra de sílica modificada nota-se uma primeira perda de massa entre  $70$ - $200^{\circ}\text{C}$  que pode estar atribuídas a moléculas de água fisicamente adsorvida e quimicamente absorvida. A partir de  $200^{\circ}\text{C}$  ocorre uma perda mais significativa podendo estar relacionada à remoção de grupos funcionais desse sistema.

## Análise de hidrofobicidade

A Figura 4 apresenta uma análise de hidrofobicidade realizada para avaliar o tratamento de silanização das nanopartículas de sílica.



**Figura 4** - Análise da hidrofobicidade da sílica: a) sem tratamento (Si) e b) funcionalizada com APTES (aSi).

Na Figura 4a as nanopartículas de sílica não tratadas permaneceram na fase contendo água (sílica hidrofílica). Na Figura 4b verificou-se que as nanopartículas de sílica tratadas com APTES migraram para a fase contendo clorofórmio, comprovando a eficiência da silanização. Observa-se que enquanto as nanopartículas de sílica hidrofílicas estão dispersas na água, as nanopartículas hidrofóbicas não se misturam com a água. Esse comportamento hidrorrepelente é causado pelos grupos orgânicos de cadeia curta que estão ancorados na superfície da sílica silanizada.

### Aspecto visual dos concentrados PMMA/silica

A Figura 13 ilustra o processo de preparação dos concentrados PMMA/aSi.

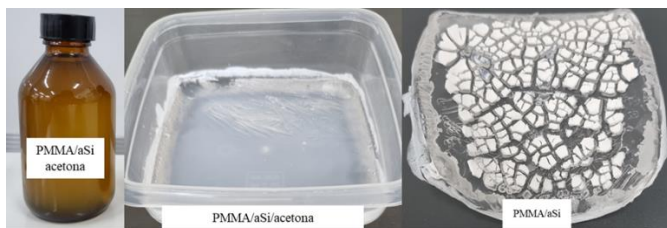


Figura 5. Etapas da preparação do concentrado PMMA/aSi

Inicialmente foi pesado 10g de PMMA e colocado dentro de um frasco de vidro, sendo posteriormente adicionado em torno de 30ml de acetona e submetido a agitação magnética sob temperatura ambiente. Após completa dissolução do PMMA foi adicionado 2,5g de sílica aSi dispersa em 30ml de acetona, sendo submetidos novamente a agitação. Após obter uma mistura visualmente homogênea, foram vertidos em recipientes de polipropileno para evaporação do solvente.

O PMMA foi escolhido pois será utilizado em maior proporção no desenvolvimento da blenda polimérica PMMA/SAN.

### Conclusões

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível comprovar a eficácia da modificação superficial das nanopartículas de sílica, para que esses materiais, juntamente com a argila, sejam incorporadas na blenda PMMA/SAN. Dessa forma, espera-se que a adição das nanopartículas nesse sistema polimérico promova melhores propriedades mecânicas, térmicas e mudanças no comportamento reológico dos nanocompósitos.

O desenvolvimento deste projeto tem grande importância por fornecer suporte tecnológico ao desenvolvimento de nanocompósitos de blendas poliméricas com cargas inorgânicas em âmbito nacional,

além de capacitar os discentes envolvidos em várias técnicas de caracterização de materiais.

### Agradecimento

Ao CNPq pela bolsa concedida, vinculada ao projeto PIA-171-2021- Desenvolvimento de nanocompósitos de blenda PMMA/SAN com sílica e argila montmorilonita.

### Referências

- CHUNG, H.J. *et al.* Controlling the location of nanoparticles in polymer blends by tuning the length and end group of polymer brushes, *ACS Macroletters*, v. 1, p.252, 2012.
- FU, Z. *et al.* Immiscible polymer blends compatibilized with reactive hybrid nanoparticles: Morphologies and properties. *Polymer*, v.132, p.353, 2017.
- GENOYER, J. *et al.* Effect of clay particles size and location on coalescence in PMMA/PS blends. *Journal of Rheology*, v.63, p.883, 2019.
- KONG, M. *et al.* Morphology mapping of nanoparticle filled immiscible polymer blends in flow: the existence of a critical ratio between nanoparticle concentration and droplet concentration. *ACS Omega*, v.3, p.11550, 2018.
- KOO, J. H. *Polymer nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications.* McGraw-Hill, 2006.
- LI, W. *et al.* Morphology and Rheological Properties of Silica-Filled Poly(carbonate)/Poly(methyl methacrylate) Blends. *Polymer engineering and science*, v.55, p.1951, 2015.
- MONFARED, A.; ARANI, J., Morphology and rheology of (styrene-butadiene rubber/ acrylonitrile-butadiene rubber) blends filled with organoclay: the effect of nanoparticle localization. *Applied Clay Science*, v.108, p.1, 2015.
- NOFAR, M., *et al.*, Effects of nanoclay and its localization on the morphology stabilization of PLA/PBAT blends under shear flow. *Polymer*, v.98, p.353, 2016.
- OCK, H.G., *et al.*, Characterization of compatibilizing effect of organoclay in poly(lactic acid) and natural rubber blends by FT-rheology. *Macromolecules*, v.49, p.2832, 2016.
- PALACIOS, J.K., *et al.*, Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents, *European Polymer Journal*. v.85, 532, 2016.
- PARPAITE, T. *et al.* Janus hybrid silica/polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene/polyamide-6 melted blends, *Polymer*, v.90, p. 34, 2016.
- ROBESON, L.M. *Polymer Blends – A Comprehensive Review*, Hanser, New York, 2007.
- SALEHIYAN, R., *et al.* Characterization of effects of silica nanoparticles on (80/20) PP/PS blends via nonlinear rheological properties from fourier Transform rheology. *Macromolecules*, v.48p. 4669, 2015.
- SALEHIYAN, R., *et al.* Morphological evaluation of PP/PS blends filled with different types of clays by nonlinear rheological analysis. *Macromolecules*, v.49, p.3148, 2016.
- SANGRONIZ, L., *et al.* Linear and non-linear rheological behavior of polypropylene/polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosilica and its relationship with the morphology. *European Polymer Journal*, v. 83, p.10, 2016.