

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/MnFe₂O₄*

Flavio James Humberto Tomassini Vieira Ramos^{1*}

Ana Paula dos Santos Pereira²

Leonardo da C Ferreira³

Matheus A R Vieira⁴

Rodrigo M de B Soares⁵

Pedro P L de Albuquerque⁶

Edson C PNeves⁷

Renan R. M. R da Silva⁸

Sergio Neves Monteiro⁹

Marcelo Henrique Prado da Silva¹⁰

Resumo

A proposta do estudo foi sintetizar e caracterizar os filmes de nanocompósito de poli (metacrilato de metila) (PMMA) contendo nanopartículas de ferrita de manganês (MnFe₂O₄) nas proporções em massa de 0%; 0,1%; 0,25%; 0,5% e 1%. Os nanocompósitos foram produzidos através de polimerização *in situ*. Os filmes dos nanocompósitos foram analisados por termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho por transformada Fourier (FTIR). De acordo com os resultados de TGA e FTIR foi observada a diminuição da estabilidade térmica dos nanocompósitos, a incorporação das nanocargas pela matriz PMMA e a influência das partículas de MnFe₂O₄ durante a polimerização.

Palavras-chave: PMMA; Ferrita; Polimerização; Nanocompósito.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PMMA/MnFe₂O₄ NANOCOMPOSITES

Abstract

The purpose of study was to synthesize and characterize nanocomposite films of poly (methyl methacrylate) (PMMA) containing MnFe₂O₄ nanoparticles in 0%, 0.1%, 0.25%, 0.5% and 1% mass proportions. Nanocomposites were produced by *in situ* polymerization. The nanocomposite films were analyzed using the techniques Thermogravimetry (TGA) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). According to results obtained by TGA was observed decreasing of thermal stability, incorporation of nanofillers into the PMMA matrix, and the influence of MnFe₂O₄ particles during polymerization.

Keywords: PMMA; Ferrite; Polymerization; Nanocomposite.

¹ Instituto Militar de Engenharia, Pós - Doutorado em Ciência dos Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

² Instituto Militar de Engenharia, Doutorado em Ciência dos Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

³ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Professor Adjunto do Departamento de Química - Rodovia BR 465, Km 07, s/n, 23890-000- Zona Rural, Seropédica - RJ, Brasil.

⁴ Instituto Militar de Engenharia, Graduação em Engenharia – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

⁵ Instituto Militar de Engenharia, Graduação em Engenharia – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

- ⁶ Instituto Militar de Engenharia, Graduação em Engenharia – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- ⁷ Instituto Militar de Engenharia, Graduação em Engenharia – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- ⁸ Instituto Militar de Engenharia, Graduação em Engenharia – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- ⁹ Instituto Militar de Engenharia, Professor, Ph.D. em Engenharia e Ciências dos Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- ¹⁰ Instituto Militar de Engenharia, Professor, D.C. em Engenharia Metalúrgica – Praça General Tibúrcio, 80, 22.290-270, Praia Vermelha, Urca, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A partir do estudo dos nanocompósitos poliméricos, a produção de materiais inovadores com propriedades diferenciadas, mais eficientes, funcionais e avançadas tem se tornado possível [1]. Entre alguns materiais inovadores estão os filmes poliméricos produzidos com nanopartículas magnéticas para tecnologias avançadas, assim como, outros materiais como biopolímeros, cerâmicas e metais que alcançaram versatilidade e avançadas funcionalidades na produção de materiais de alto desempenho [2,3,4].

Atualmente, as indústrias têm grandes demandas por materiais com propriedades e características diferenciadas, como resistência mecânica, leveza, estabilidade térmica, isolamento ou condução elétrica e magnética. Sendo assim, a nanotecnologia tem impulsionado o desenvolvimento de grande diversidade de materiais [5]. A utilização de nanopartículas tem possibilitado a diversificação e aplicação de muitos materiais, modificando suas propriedades, produção e processamento. As indústrias a exemplo vêm utilizando para o processamento e a modificação das propriedades de muitos polímeros para utilidades eletrônicas, medicina, transporte, construção, aviação, produção de colas, fitas, tintas, entre outros [6].

O poli (metacrilato de metila) é muito utilizado nos setores da engenharia, medicina e áreas biológicas, pelas suas propriedades ótica, térmica, resistência mecânica, processabilidade e bom custo [7].

Através do estudo de filmes de nanocompósitos de PMMA/MnFe₂O₄ através da polimerização *insitu*, novos materiais com propriedades magnéticas e óticas podem ser produzidos.

2 MATERIAIS E METODOS

O poli (metacrilato de metila) utilizado foi utilizado após processo de destilação simples do monômero MMA, tipo resina eletrocondutiva Demotec 70, produzido pela Agar Scientific. Durante a destilação simples, o monômero de MMA foi mantido em banho de silicone sob temperatura de 100°C (figura 1), através desse processo foi possível purificar o monômero.



Figura 1 – Processo de destilação simples do MMA

A quantidade de 1,42% de peróxido de benzoíla foi adicionado ao monômero de MMA como iniciador da reação de polimerização. O processo de polimerização teve uma variação da proporção de MnFe₂O₄, em 0,1%; 0,25%; 0,5% e 1%, respectivamente.

As diferentes misturas entre o monômero de MMA com o peróxido e as partículas de ferrita de manganês foram agitadas e aquecidas em banho de silicone, à uma temperatura de 60°C. Após início da polimerização e dispersão das partículas na matriz polimérica, os nanocompósitos foram vertidos em placas de Petri e levados à estufa a 40°C pelo período de 24 horas para finalização da polimerização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada Fourier (FTIR) tornaram evidente a incorporação da ferrita de manganês pela matriz de PMMA sintetizada. As amostras contendo 0,1%; 0,25%; 0,5% em massa de ferrita de manganês apresentaram bandas referentes ao polímero PMMA e às nanopartículas o que pode representar a incorporação das partículas inorgânicas pela matriz orgânica. Em contrapartida, o espectro da amostra com 1% de $MnFe_2O_4$ apresentou semelhança ao da ferrita de manganês pura, o que pode sugerir que as amostras adquiridas possuem grande presença de aglomerados da carga inorgânica. As bandas observadas para as amostras 0,1%; 0,25%; 0,5%, foram observadas a banda de absorção em 1720 cm^{-1} , referente à deformação axial de C=O, bem como deformação axial C-H localizada em torno de 2950 cm^{-1} do PMMA [5;8]. Outra banda muito intensa característica do polímero localiza-se em 1142 cm^{-1} , referente à duas vibrações assimétricas acopladas C-C(=O)-C. As principais bandas de absorção referentes ao $MnFe_2O_4$ localizam-se entre 1680 e 2349 cm^{-1} , e trata-se do alongamento da ligação Fe-O, tratam-se da ligação estiramento O=C=O do grupo carboxílico que foi adsorvido durante o processo de síntese da ferrita [6;7]. O comportamento distinto do nanocompósito de concentração 1% em magnetita em relação aos demais, deve-se ao fato deste possuir maior carga inorgânica, apresentando mais partículas dispersas no PMMA; logo o mesmo se assemelha a um espectro de Fe_3O_4 puro [8]. Os demais picos 2165 e 2000 cm^{-1} são referentes ao PMMA, o estiramento da ligação C≡C e o estiramento da ligação C-H do grupo do anel aromático, respectivamente [9].

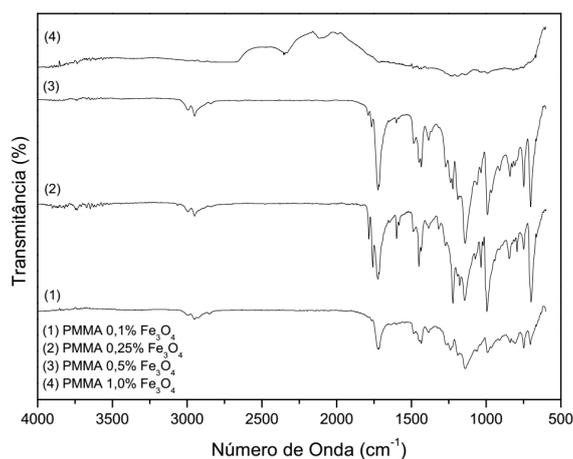


Figura 2 – FTIR dos nanocompósitos de PMMA// Fe_3O_4

A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PMMA/ Fe_3O_4 com diferentes cargas de Fe_3O_4 e do PMMA puro foram estudadas por análise de termogravimetria e de termogravimetria derivativa (TG/DTG). A figura 3 apresenta a degradação dos filmes dos nanocompósitos e de PMMA puro. Todos os nanocompósitos apresentaram

uma diminuição da estabilidade térmica comparada ao PMMA puro, e diferente do polímero puro, os três estágios de degradação do poli(metacrilato de metila) não foram muito evidentes. Essa perda ocorre inicialmente com a cisão das fracas ligações entre peróxido e hidroperóxido presentes na síntese dos nanocompósitos, depois ocorre a cisão das terminações insaturadas e por fim ocorre a cisão da cadeia principal do PMMA [10;11].

A estabilidade térmica diminuída pode ser associada à influência de barreira das partículas inorgânicas durante a polimerização do PMMA. As partículas dificultaram o crescimento e propagação das cadeias poliméricas, o qual diminuiu a estabilidade térmica do material polimerizado (figura 4) [10;11]. As amostras de nanocompósitos mostraram o aumento do teor de resíduo com o aumento do teor de $MnFe_2O_4$ na matriz polimérica. A amostra PMMA/ $MnFe_2O_4$ (0.25%) apresentou maior valor de resíduo, em relação aos demais nanocompósitos e polímero puro. Esse efeito pode indicar a aglomeração das partículas de $MnFe_2O_4$ durante a polimerização devido à sua natureza magnética.

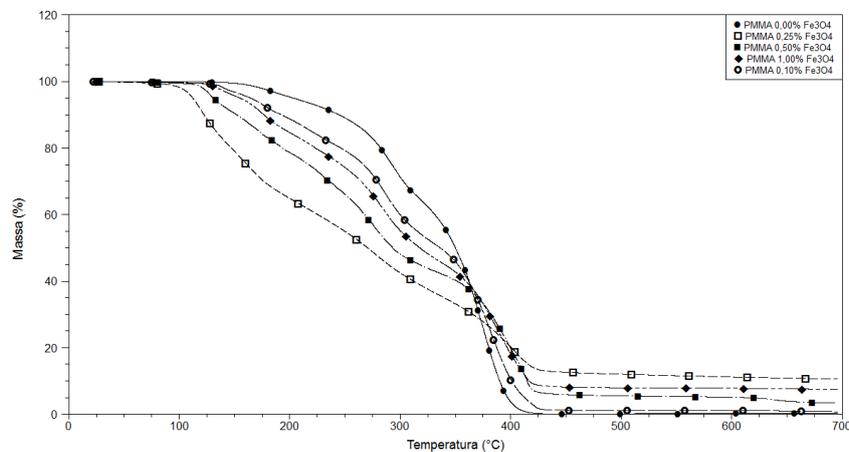


Figura 3 – Curva de TGA PMMA/ Fe_3O_4

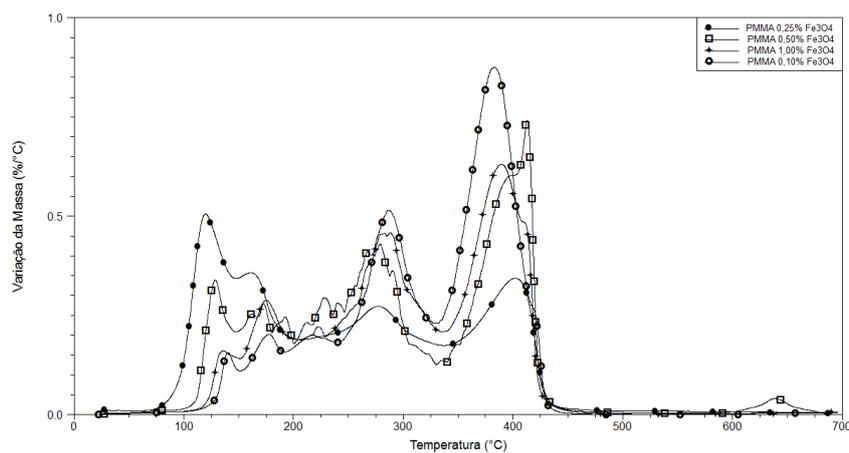


Figura 4 - Curva de DTG PMMA/ Fe_3O_4

4 CONCLUSÃO

Os nanocompósitos de PMMA/MnFe₂O₄ preparados por polimerização *in situ* foram bem-sucedidos, porém houve dificuldade na dispersão das nanopartículas em meio a matriz. Sendo assim, grandes aglomerações de ferrita de manganês, pela sua característica magnética foram evidentes. Através da análise de FTIR foi observada a presença da ferrita de manganês na matriz de PMMA. Os resultados dos testes TGA mostraram que a estabilidade térmica foi diminuída com a presença de MnFe₂O₄. Os resultados com baixa eficiência podem ser melhorados a partir da modificação superficial das nanopartículas magnéticas, assim uma melhor dispersão da nanopartículas pela matriz polimérica pode ser alcançada e um filme polimérico condutor produzido.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o suporte das agências de fomento CAPES e Cnpq, além do Instituto Militar de Engenharia (IME) que possibilitaram a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 STUPP, S. I.; PALMER, L. C.; Supramolecular chemistry and self-assembly in organic materials design. Chem. Mat. 2013, 26, 507.
- 2 RURACK, K.; MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials; John Wiley & Sons: New York, 2010.
- 3 SILVA, A. T. B.; COELHO, A. G.; LOPES, L. C. S.; MARTINS, M.V.A.; CRESPILO, F. N.; MERKOÇI, A.; SILVA, W. C.; Nano-assembled supramolecular films from chitosan-stabilized gold nanoparticles and Cobalt (II) phthalocyanine. J. Braz. Chem. Soc. 2013, 24, 1237.
- 4 WEI, P.; YAN, X.; HUANG, F.; Supramolecular polymers constructed by orthogonal self-assembly based on host-guest and metal-ligand interactions. Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 815.
- 5 BIONDO, The Chemistry of Polymers 5th Edition, Royal Society of Chemistry, 2017
- 6 ATKINS, P.W. Físico-Química: Fundamentos; 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2011
- 7 SHIELS, S. M., TENNENTA, D.J, AKERSC, K.S, WENKE J.C. Determining potential of PMMA as a depot for rifampin to treat recalcitrant orthopaedic infections. Injury, [s.l.], v. 48, n. 10, p.2095-2100, out. 2017. Elsevier BV
- 8 SANTOS A, MACEDO L. J. A, CHAVES M. H, ESPINOZA-CASTAÑEDA M, ARBEN M, LIMA F.C.A, CANTANHÊDE W, Hybrid Self-Assembled Materials Constituted by Ferromagnetic Nanoparticles and Tannic Acid: a Theoretical and Experimental Investigation, J. Braz. Chem. Soc. vol.27 no.4, 727-734, São Paulo Apr. 2016
- 9 SILVERSTEIN, Robert M., WEBSTER, Francis X., KIEMLE, David. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 7ª edição. pg 93-95. LTC, 10/2006.
- 10 ZHANG X., HE. Q, GU H, WEI S, GUO Z, Polyaniline stabilized barium titanate nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites with high dielectric permittivity and reduced flammability, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 2886–2899
- 11 TONG, Ruili et al. Study of preparation and properties on polymer-modified magnetite nanoparticles. South African Journal Of Chemistry, [s.l.], v. 68, p.99-104, 2015..