



## CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA) E SÍLICA OBTIDA DE FONTES VEGETAIS

José M. Marconcini<sup>1\*</sup>; Edson N. Ito<sup>1,2</sup>; Washington L. E. Magalhães<sup>3</sup>, Elias Hage Jr<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>

1 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio - LNNA  
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

2 Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

3 Embrapa Florestas, Colombo, PR.

\*marconcini@cnpdia.embrapa.br

**Projeto Componente:** PC 4 **Plano de Ação:** 01.05.1.01.04.02

### Resumo

Neste trabalho foram caracterizados nanocompósitos constituídos de matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e de uma outra matriz de blenda de PMMA/elastômero, tendo como fase dispersa a nanossílica obtida de “Cavalinha” (*Equisetum arvense L.*). As propriedades mecânicas, termomecânicas e a flamabilidade destes compósitos foram avaliadas, comparando-se com as propriedades dos materiais puros. As propriedades mecânicas dos compósitos apresentaram pequenas variações quando comparadas aos polímeros puros e estes resultados podem ser compreendidas por meio da análise das propriedades morfológicas.

**Palavras-chave:** acrílico, Poli(metacrilato de metila), sílica, nanocompósitos, *Equisetum arvense L.*

### Introdução

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma nova classe de compósitos, constituídos por uma matriz polimérica e partículas inorgânicas com dimensões típicas de 1 a 10<sup>3</sup> nm. Uma série de micro ou nanocargas mostraram-se como eficientes aditivos em estabilidade térmica e retardância de chama de polímeros<sup>1,2,3</sup>. Os acrílicos são uma importante classe de polímeros transparentes, com boa resistência a radiações UV e a produtos químicos. Porém, limitações como a resistência térmica deste material, podem restringir seu uso em temperaturas mais elevadas. Para melhorar as propriedades de termoplásticos, o uso de nanotecnologia tem sido realizado, como a adição de nanopartículas à matriz polimérica, tendo como exemplo, nanotubos de carbono,

argilas modificadas, partículas de sílica, nanofibras de carbono e negro de carbono<sup>3-6</sup>. As estratégias para aumentar a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do poli(metacrilato de metila) (PMMA) que tem surgido na literatura são a adição de nanopartículas de sílica sintetizadas<sup>4</sup> síntese de compósitos híbridos<sup>7,8</sup>, adsorção de PMMA em sílica<sup>9</sup> e adição de agentes compatibilizantes no sistema PMMA/sílica<sup>10</sup>. Sílicas provenientes de vegetais vem sendo estudadas, como por exemplo, o uso de casca de arroz como fonte de obtenção de sílica<sup>11</sup>. A “Cavalinha” (*Equisetum arvense L.*) uma planta utilizada como diurético em fitoterapia. é rica em sílica, membro da família Equisetophyta<sup>12</sup>. Neste trabalho o objetivo foi à caracterização das propriedades mecânicas, térmicas e de flamabilidade de nanocompósitos de PMMA com nanossílica obtida de *Equisetum arvense L.*

## Materiais e métodos

### Materiais

Dois diferentes tipos de Poli(metacrilato de metila) foram utilizados, denominados PMMA 01DHAF (PMMA) e blenda de PMMA/elastômero (PMMAel) gentilmente cedidos pela Resarbras da Bahia. As nanopartículas de sílica foram obtidas a partir da queima controlada de caule de *Equisetum arvense L.*, usando condições similares às descritas em Sousa et. al.<sup>11</sup>. O copolímero MMA-GMA foi sintetizado de acordo com Ito<sup>13</sup> e usado como compatibilizante interfacial.

### Métodos

Grânulos de PMMA e PMMAel foram pulverizado em moinho criogênico. Todos os materiais foram previamente secos 12h a 70°C sob vácuo antes do processamento. Os compósitos foram extrudados usando uma extrusora dupla rosca co-rotacional (d=19mm and L/D=25) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC, com perfil de temperatura de 200°C na zona de alimentação e 220°C nas outras zonas. Os corpos de prova foram injetados em injetora Arburg Allrounder modelo 270V, com perfil de temperatura de 210°C na zona de alimentação e 240°C nas zonas subseqüentes e temperatura de molde de 50°C. Para cada composição pelo menos 5 corpos de prova de ensaio de tração (ASTM D638 tipo I) foram ensaiados em uma máquina INSTRON modelo 5569, a 5mm min<sup>-1</sup>. Os ensaios de impacto Izod foram realizados em pelo menos 10 corpos de prova, de acordo com a norma ASTM D256 em uma máquina CEAST modelo Resil25. As medidas de temperatura de distorção térmica, HDT, (ASTM D648-01) foram conduzidas usando-se um equipamento HDT/Vicat da CEAST modelo HDT6Vicat.

Medidas de dureza Rockwell M hardness (ASTM D785 – 98) foram realizadas em um durômetro SÛSSEN-WOLPERT tipo Testor HT1. A taxa de queima na posição horizontal foi realizada de acordo com a norma ASTM D625-98.

## Resultados e discussão

Na tabela 1 apresentam-se os resultados dos ensaios de tração dos polímeros e compósitos estudados.

As propriedades mecânicas dos compósitos apresentaram pequenas variações, observando-se uma sutil redução na resistência à tração, na deformação na ruptura e nenhuma variação significativa no módulo de elasticidade.

Tabela 1. Resultados dos ensaios de tração para o PMMA, PMMAel e seus nanocompósitos com sílica obtida de *Equisetum arvense L.*

Composição (% massa)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Elongação na Ruptura (%)
PMMA (100)	58,1 ± 1,6	3,0 ± 0,3	3,3 ± 0,7
PMMA/SiO <sub>2</sub> (98/2)	56,2 ± 2,7	3,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3
PMMA/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	53,6 ± 3,4	3,1 ± 0,2	2,4 ± 0,3
PMMAel (100)	49,2 ± 0,8	2,4 ± 0,2	22,6 ± 3,2
PMMAel/SiO <sub>2</sub> (98/2)	49,0 ± 0,3	2,5 ± 0,2	22,7 ± 3,2
PMMAel/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	48,8 ± 0,5	2,5 ± 0,2	24,4 ± 4,9

Na tabela 2 apresentam-se os resultados de ensaios de impacto Izod e de dureza superficial Rockwell. Pode-se observar uma redução na resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos em relação ao PMMA (ou PMMAel) puro. Este fato indica uma mudança de comportamento de fratura da matriz polimérica, o que pode estar relacionada com a presença da fase inorgânica não totalmente dispersa, com a presença de aglomerados<sup>14</sup>. Com relação à dureza superficial, as nanopartículas de sílica foram efetivas no aumento desta propriedade para o PMMA, enquanto para o PMMAel não apresentou variação de propriedade. Em aplicações com necessidade de aumento de dureza superficial encontra-se uma potencialidade de aplicação da nanossílica adicionada ao PMMA.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de impacto Izod e dureza Rockwell para o PMMA, PMMAel e seus nanocompósitos com sílica obtida de *Equisetum arvense L.*

Composição (% massa)	Resistência ao impacto Izod (J/m)	Dureza Rockwell (HR)
PMMA (100)	31,1 ± 1,7	50 ± 2
PMMA/SiO <sub>2</sub> (98/2)	25,0 ± 1,2	57 ± 4
PMMA/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	24,5 ± 1,0	57 ± 4
PMMAel (100)	41,8 ± 4,0	123 ± 3
PMMAel/SiO <sub>2</sub> (98/2)	35,2 ± 1,1	123 ± 4
PMMAel/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	36,6 ± 1,0	123 ± 3

Na tabela 3, os resultados de HDT são apresentados, mostrando um sutil aumento desta propriedade dos nanocompósitos. Isto é um indicativo que a propriedade de distorção térmica é sensível à presença de sílica, o que pode ser intensificado em maiores concentrações do aditivo.

Tabela 3. Propriedades termo-mecânica (HDT) e de flamabilidade (taxa de queima) do PMMA, PMMAel e seus nanocompósitos com sílica obtida de *Equisetum arvense* L.

Composição (% massa)	HDT (°C)	Taxa de queima (mm/min)
PMMA (100)	66,1 ± 0,4	23,8 ± 1,1
PMMA/SiO <sub>2</sub> (98/2)	66,7 ± 0,6	26,1 ± 1,0
PMMA/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	66,8 ± 0,8	27,3 ± 0,6
PMMAel (100)	65,0 ± 0,2	26,6 ± 0,7
PMMAel/SiO <sub>2</sub> (98/2)	66,2 ± 0,6	26,1 ± 0,5
PMMAel/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	66,1 ± 0,8	27,5 ± 1,0

Com relação aos testes de flamabilidade (tabela 3) nenhuma melhoria foi observada, provavelmente devido à pequena concentração de sílica (2%). Comparando-se com o trabalho de Kashiwagi et al.<sup>5</sup> foram investigadas composições com nanocompósitos PMMA/nanossílica com 13% de sílica para se obter um resultado efetivo com relação à retardância de chama.

O copolímero metacrilato de metila – metacrilato de glicidila (MMA-GMA), um compatibilizante interfacial, foi adicionado nos compósitos devido a presença do grupo reativo epóxi do GMA, com possibilidades de aumento de interação entre o PMMA (ou PMMAel) e as partículas de sílica. Porém os resultados deste trabalho demonstram que para a quantidade de sílica adicionada ao sistema, o compatibilizante não apresentou efetividade de interação, sugerindo-se a sua não utilização para baixas concentrações de sílica.

No balanço de propriedades mecânicas, a adição de 2% de nanossílica de Cavalinha mantém as propriedades mecânicas médias dos nanocompósitos, podendo-se utilizar este material como aditivo sem efeitos deletérios nas propriedades da matriz polimérica.

### Conclusões

As caracterizações realizadas mostraram um balanço de propriedades mecânicas e termo-mecânicas que foram mantidas com pequenas variações com a adição de 2% de nanossílica de Cavalinha.

Estudos de trabalhos futuros devem ser direcionados para a forma de síntese das nanopartículas e sua utilização como aditivo nestes compósitos para fornecer um melhor desempenho para o sistema em análise.

### Agradecimentos

Este trabalho foi amparado pelos órgãos de fomento: Embrapa, CNPq, FAPESP, FINEP e PRONEX (CNPq/FINEP).

### Referências

- 1 LAACHACHI, M.; COCHEZ, E.; LEROY, M.; FERRIOL, J. M.; LOPEZ-CUESTA. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 92, p. 61, 2007.
- 2 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Materials Sci. & Eng.**, [S. l.], v. 28, p. 1, 2000.
- 3 ETIENE, S.; BECKER, C.; RUCH, D.; GRIGNARD, B.; CARTIGNY, G.; DETREMBLEUR, C.; CALBERG, C.; JEROME, R. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, [S. l.], v. 87, p. 101, 2007.
- 4 YANG, H.; HUANG, C-Y.; XANTHOS, M. [S. l.]: ANTEC 2006. 526 p.
- 5 KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS JR., R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. **J. Appl. Polym. Sci.**, [S. l.], v. 89, p. 2072, 2003.
- 6 KASHIWAGI, T.; DU, F.; DOUGLAS, J.F.; WINEY, K.I.; RICHARD, H.; HARRIS JR.; SHIELDS, J.R. **Nature Materials**, [S. l.], v. 4, p. 928, 2005.
- 7 SUGIMOTO, H.; DAIMATSU, K.; NAKANISHI, E.; OGASAWARA, Y.; YASUMURA, T.; INOMATA, K. **Polymer**, [S. l.], v. 47, p. 3754, 2006.
- 8 GROSS, S.; CAMOZZO, D.; NOTO, V. D.; ARMELAO, L.; TONDELLO, E. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 43, p. 673, 2007.
- 9 BLUM, F.D.; YOUNG, E.N.; SMITH, G.; SITTON, O. C. **Langmuir**, [S. l.], v. 22, p. 4741, 2006.
- 10 HUANG, Z.H.; QIU, K.Y. **Polymer**, [S. l.], v. 38, p. 521, 1997.
- 11 SOUZA, M.F.; MAGALHÃES, W.L.E.; PERSEGIL, M.C. **Materials Research**, [S. l.], v. 5, p. 467, 2002.
- 12 MICHIELIN, E.M.Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S.R.S.; HENSE, H. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S. l.], v. 1, p. 3577, 2002.
- 13 ITO, E.N. **PhD Thesis, Federal University of Sao Carlos**, 2006.
- 14 ITO, E. N.; SILVA, W. T. L.; MARCONCINI, J. M.; RIBEIRO, C.; MAGALHÃES, W. L. E.; HAGE, E.; MATTOSO, L. H. C. **The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting**, PPS-23, P03-062, 2007.