

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PS/SÍLICA

Luanda Silva de Moraes*, Juliana da Silva, Luzterrosi T. Fonseca, Shirleny Fontes Santos

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste-UEZO, Rio de Janeiro, Brasil. Correo electrónico:
luandamoraes@uezo.rj.gov.br

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Septiembre 2015

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados compósitos de Poliestireno/sílica (PS/SiO₂) pela técnica de polimerização in situ em suspensão. A sílica foi sintetizada pelo método *Pechini* e caracterizada por difratometria de Raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posteriormente, os compósitos de Poliestireno e sílica foram preparados e caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os compósitos apresentaram melhores propriedades térmicas em relação ao Poliestireno puro. Artefatos foram preparados a partir dos compósitos sintetizados.

Palavras-chave: Compósitos, PS/SiO₂, Poliestireno, Sílica

ABSTRACT

In this work composites polystyrene/silica (PS/SiO₂) were synthesized by in situ suspension polymerization. The silica was synthesized by *Pechini* method and characterized by X-ray Diffraction scanning electron microscopy. The polystyrene/silica composites were prepared and characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), and infrared spectroscopy in the region (FTIR). It was verified that composites presented better thermal properties compared to polystyrene without silica. Polystyrene Artefacts were prepared from the synthesized composites.

Keywords: Composites, PS/SiO₂, Polystyrene, Silica

INTRODUÇÃO

O esgotamento de reservas naturais, com conseqüente aumento da demanda energética, além da necessidade de redução de impactos ambientais são fatores que muito estimulam as constantes buscas por novos materiais, principalmente aqueles que proporcionam redução de custos e aumento da eficiência. Neste sentido os compósitos apresentam grande potencial, pois proporcionam o surgimento de novos materiais baseando-se na interação entre matérias-primas já conhecidas [1].

Particularmente na área de polímeros, a obtenção de compósitos de matriz polimérica com uso de cargas de reforço baseadas em materiais inorgânicos, como a sílica, alumina, argila dentre outros é de particular interesse, pois proporciona redução dos custos e do peso dos compósitos. Além de incrementar as propriedades térmicas e mecânicas em função da presença do material inorgânico. Tais contribuições são requisitos de fundamental importância tanto nas aplicações convencionais como nas de engenharia [2].

As características finais dos compósitos orgânico/inorgânico, também chamados híbridos, dependem das propriedades das cargas (granulometria, geometria, distribuição de tamanho de partícula, tipo de carga etc) e das resinas utilizadas como matriz, bem como da proporção entre os materiais e capacidade de adesão [3]. Sabe-se que a granulometria, por exemplo, pode aumentar a interação entre os componentes se houver uma boa dispersão e isso pode ser obtido quando o incorporante apresenta baixo tamanho de partícula. Neste sentido a síntese da fase incorporante por

métodos químicos, como método *Pechini*, surge como uma alternativa para alcançar a granulometria adequada [4].

O método *Pechinni* (ou técnica do complexo polimérico), envolve a propriedade de certos ácidos carboxílicos (ácido cítrico, ácido pícrico, ácido láctico entre outros) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos são poliesterificados quando aquecidos em álcool polihidroxí com a formação de uma resina de poliéster (precursor polimérico) onde os íons são imobilizados, evitando-se a segregação do metal, e tratados termicamente para obtenção dos óxidos desejados. O processo promove a formação de pós com boa homogeneidade, baixo tamanho de partícula, alta pureza, baixo custo e relativamente baixa temperatura de processamento [5].

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico que apresenta facilidade de processamento, leveza, baixo custo, aparência atrativa e alta demanda de mercado em todo o mundo, com aplicações em construção civil, eletrodomésticos, automóveis, embalagens, etc [6]. Este polímero já vem sendo investigado quanto à interação com cargas inorgânicas, particularmente com uso da polimerização em suspensão, apresentando resultados satisfatórios em termos de melhoria de propriedades mecânicas e térmicas [7–9].

A polimerização em suspensão é caracterizada pelo uso de um iniciador solúvel na fase orgânica, que é mantida dispersa na fase aquosa por intermédio do uso combinado de agentes de suspensão e de agitação mecânica. É um método bastante difundido para obtenção de compósitos híbridos, pois possibilita a dispersão da fase inorgânica no meio enquanto o polímero está sendo sintetizado [7].

Neste contexto, o presente trabalho apresenta resultados do estudo do desenvolvimento de compósitos baseados em PS e SiO₂ em que a sílica foi obtida pelo método *Pechinni* e os compósitos foram sintetizados via polimerização *in situ* pela técnica em suspensão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Os materiais utilizados neste trabalho foram estireno (St) (*Lanxess*) purificado por extração usando NaOH 5% m/v, persulfato de potássio (K₂S₂O₈), metabissulfato de sódio (Na₂S₂O₅), sulfato ferroso amoniacal ((NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O), ácido sulfúrico (97–98%), poliálcool vinílico (PVA) usado como surfactante na polimerização em suspensão, N,N-dimetilformamida (DMF) usada como solvente dos polímeros. Para a síntese da sílica foram empregados os seguintes reagentes: ácido cítrico (AC), etilenoglicol (EG) e TEOS (tetraetilortossilicato).

Métodos

Síntese da sílica (SiO₂). A sílica utilizada neste trabalho foi preparada pelo método *Pechini* [4]. Conforme previsto no método, calculou-se a relação estequiométrica adequada para a obtenção

de um gel precursor com base em ácido cítrico e etilenoglicol (AC:EG na razão 2:1), e ácido cítrico e o precursor de Si (AC:TEOS, na razão 1:1/3). Com base nessa relação, aqueceu-se 100 mL de solução alcoólica a 1 M de ácido cítrico a 70°C sob agitação. Em seguida, adicionou-se, ainda no aquecimento, 7,5 mL de TEOS (tetraetilortossilicato) e 2,8 mL de EG. O sistema foi mantido em aquecimento a 70°C, sob leve agitação por cerca de 4 horas até obtenção da resina precursora. Este material foi calcinado para obtenção do pó de SiO₂.

Caracterização estrutural da sílica. A estrutura cristalográfica dos pós de SiO₂ foi determinada em um difratômetro de raios X *Bruker-AXS D5005*, radiação Co K α (35 kV/40 mA); 2 θ na faixa de 5 a 80°. A morfologia/microestrutura dos pós foi investigada em um microscópio óptico de alta resolução da marca *Zeiss*.

Síntese dos compósitos PS/SiO₂. Os compósitos PS/SiO₂ foram sintetizados por meio da técnica de polimerização em suspensão. Um procedimento de preparação típico é o que segue: PVA e NaCl foram dissolvidos em água destilada à temperatura de 75°C e transferida para um reator de polimerização. A agitação foi mantida no sistema para completar a homogeneização dos reagentes. Sílica e outros reagentes (St, Na₂S₂O₅, (NH₄)₂(SO₄)₂·6 H₂O, H₂SO₄ e de K₂S₂O₈) foram adicionados em sequência, e manteve-se sob agitação a 300 rpm e 75°C durante 2 horas. Os compósitos PS/SiO₂ obtidos foram filtrados e lavados com água destilada e etanol, respectivamente, seguido por secagem a 50°C até massa constante. O cálculo da quantidade de sílica para ser adicionado à reação baseou-se na quantidade de PS produzido sem a adição de sílica.

Preparação dos artefatos a partir dos compósitos. Os artefatos ilustrados na Figura 4 foram preparados da seguinte forma: solubilizou-se o polímero em DMF com leve aquecimento e após completa solubilização, o polímero foi vertido para o molde. O mesmo foi submetido à evaporação do solvente e as peças foram desmoldadas.

Caracterização espectroscópica. Os polímeros foram analisados em um espectrômetro *Perkin Elmer FTIR* no modo de transmitância com um intervalo de números de onda entre 4.000–400 cm⁻¹, com varredura de 16 e o passo de 1 cm⁻¹.

Caracterização térmica. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada no equipamento *Netzsch DSC 200 F3*, em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL/min, na faixa de temperatura de 50 a 400 °C.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento *SDT-Q600* da *TA Instruments* sob atmosfera de N₂ com fluxo de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C por minuto e varredura de temperatura de 20 a 700°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da sílica

Difratometria de Raios x (DRX). A amostra de sílica obtida pela rota pechini alcoólica foi caracterizada por DRX, como mostrado na Figura 1, que evidenciou a obtenção do material não cristalino caracterizado por um halo centrado no espectro de difração.

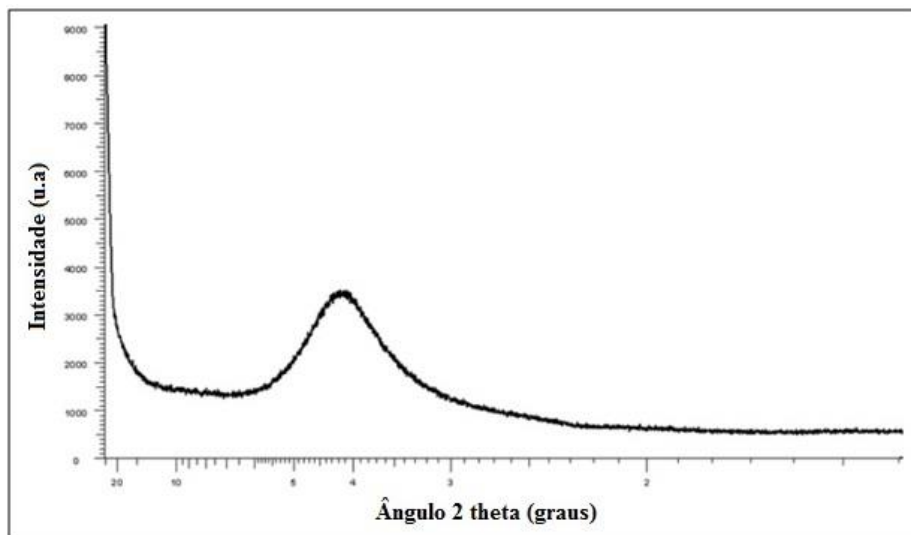


Figura 1. Difratograma de raios X da SiO₂ obtida pelo método *Pechini*.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A amostra de sílica foi analisada também por microscopia eletrônica de varredura, como exibida na Figura 2, que revelou um material com morfologia arredondada e granulometria da ordem de 10 µm. A faixa de tamanho obtida é bem inferior àquela usualmente utilizada (45 e 100 µm) para obtenção de misturas envolvendo polímeros e apresenta grande potencial de ser um facilitador no processo de interação com a matriz.

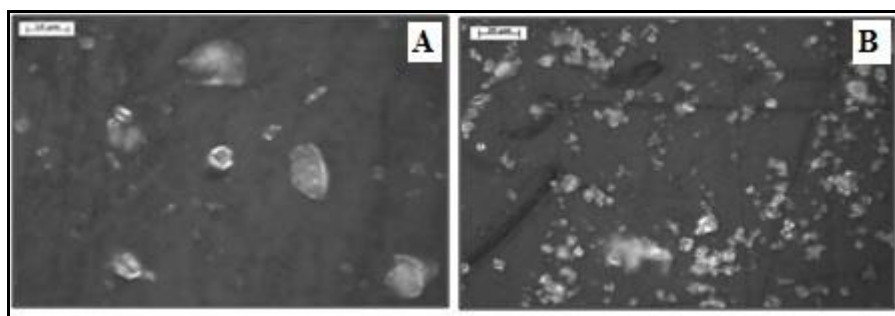


Figura 2: Microscopia óptica de alta resolução (500X de aumento, modo reflexão) do pó de SiO₂ obtido pelo método *Pechini*.

Aqui seria bom ter o percentual de aumento das imagens

Caracterização dos compósitos de PS/SiO₂

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR dos polímeros sintetizados são apresentados na Figura 3. Os sinais característicos

da sílica estão presentes em todos os espectros. As vibrações no plano do grupo silanol (Si–OH) próximo a 811 cm^{-1} e do grupo Si–O–Si próximo a 1.100 cm^{-1} podem ser facilmente observadas, indicando a presença da sílica nos compósitos de PS/SiO₂. As bandas entre 1.500 e 1.600 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração no plano do anel aromático.

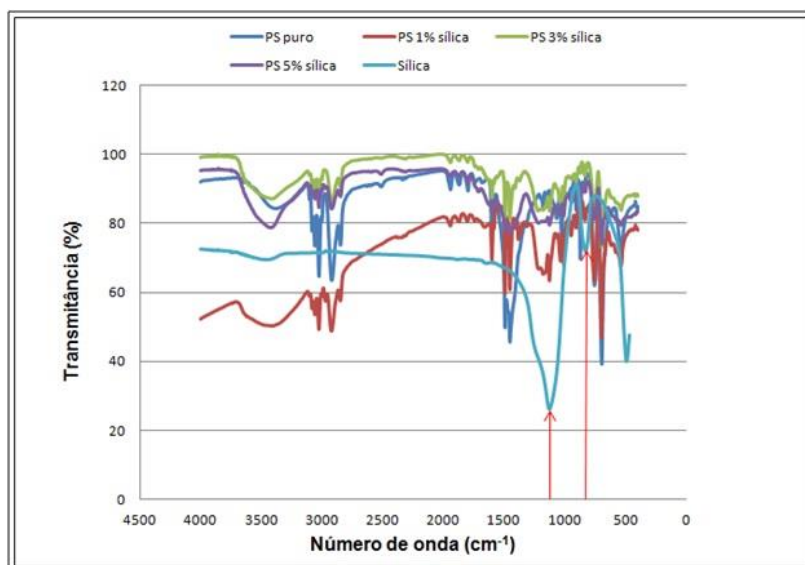


Figure 3. Espectros de FTIR da sílica, PS e dos compósitos (PS1% SiO₂, PS3% SiO₂ e PS5% SiO₂).

Análise térmica. Os resultados das análises térmicas dos polímeros sintetizados neste trabalho estão ilustrados na Tabela 1. Como pode ser observada na Tabela 1, a presença da sílica no compósito de Poliestireno colaborou para um aumento sutil da estabilidade térmica dos materiais sintetizados. Em relação à temperatura de transição vítrea, todos os compósitos apresentaram T_g superior a do PS puro. Os resultados da análise termogravimétrica indicam que as temperaturas de perda de massa dos compósitos foram levemente superiores a do PS puro. Esses comportamentos podem indicar uma boa interação da sílica com o polímero mesmo em baixos teores do material cerâmico.

Quadro 1. Resultados de análise térmica, DSC e TGA.

<i>Amostra</i>	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_{onset}</i> (°C)	<i>T_{máx.}</i> (°C)
PS	102	300	415
PS 1%	106	320	420
PS 3%	105	300	416
PS 5%	106	300	418

Preparação de artefatos de PS/SiO₂. A Figura 4 ilustra os artefatos preparados neste trabalho a partir dos compósitos de PS/SiO₂. A técnica empregada de solubilização dos polímeros em DMF e posterior vazamento nos moldes foi eficaz para preparar os chaveiros.



Figura 4: Artefatos de compósitos de PS/SiO₂.

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares deste trabalho ilustraram que os compósitos de Poliestireno/SiO₂ podem ser materiais promissores com propriedades térmicas melhoradas. A síntese da sílica pelo método *Pechini* gerou um material com tamanho de partícula desejável para ser base inorgânica em materiais poliméricos. As técnicas empregadas produziram artefatos com elevada transparência e sem bolhas, as quais podem ser base de uma nova série de materiais poliméricos a base de PS e sílica com propriedades mecânicas desejáveis.

Agradecimentos. CNPq, Lanxess

REFERÊNCIAS

- [1] Rodrigues MRP, Ferreira OP, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **11(5)**, 274 (2010)
- [2] Omar MF, Akil HM, Ahmad ZA, *Materials Science and Engineering A*, **528**, 1567 (2011)
- [3] Felix AHO, Dissertação M. Sc., DEQUI/ UFRGS, 2002
- [4] Li–Yu Lin, Dae–Eun Kim, *Tribology Internationale*, **44(12)**, 1926 (2011)
- [5] Santos SF, Andrade MC, Sampaio JA, et al., *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**, 743 (2007)
- [6] Poletto M, Dettenborn J, Zattera AJ, Zeni M, *Revista Iberoamericana Polímeros*, **11(3)**, 169 (2010)
- [7] López JF, Pérez LD, López BL, *Scientia et Technica*, **36**, 971 (2007)
- [8] Coelho CPD, Dissertação M. Sc., Escola politécnica/ USP, São Paulo, São Paulo, Brasil, 2008
- [9] Beraa O, Pilića B, Pavličevića J, et al., *Thermochimica Acta*, **515(1–2)**, 1 (2011)