

Degradação de Nanocompósitos Polímero-Argila: O Papel da Fase Inorgânica de uma Perspectiva Química.

Hudson W.P. Carvalho^{*1,3} (PG), Fabrice Leroux² (PQ), Sandra H. Pucinelli¹ (PQ), Celso V. Santilli¹ (PQ), Valerie Briois³ (PQ). hudsonwpc@yahoo.com.br

1 IQ Unesp, Araraquara-SP. 2 Univ. B. Pascal, Aubiére, França. 3 SAMBA beamline Soleil Synchr., S.Aubin, França.
Palavras Chave: Polímero, Argila, EXAFS, SAXS

Introdução

A dispersão de argila em polímeros produz materiais que são chamados de nanocompósitos polímero-argila, e geralmente apresentam maior estabilidade térmica que os polímeros¹. Alguns mecanismos foram propostos para explicar como as argilas conferem novas propriedades à matriz polimérica, entretanto estes não levam em conta a composição química da fase inorgânica². Com o intuito de compreender o efeito da composição da argila na estabilidade térmica do polímero, as transformações químicas foram acompanhadas *in situ* por espectrometria de massas, Q-EXAFS e SAXS durante a degradação térmica dos nanocompósitos.

Resultados e Discussão

Foram sintetizadas argilas ânionicas $[(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-x})(\text{Al})(\text{OH})_6]\text{Dodecilsulfato}$, e em seguida nanocompósitos com PMMA (polimetilmetacrilato) com estrutura intercalada. Análises termogravimétricas e de espectrometria de massas mostraram que os nanocompósitos são mais estáveis que o PMMA, sendo essa estabilidade dependente da composição química da argila. O teor de Cu parece diminuir a estabilidade térmica do PMMA.

A distância interlamelar aumenta de 7 Å para cerca de 30 Å após a intercalação do PMMA. As medidas de SAXS mostraram que o desaparecimento da estrutura intercalada é dependente da composição da argila e ocorre por volta de 200 °C.

Os espectros de XAS em função da temperatura indicam que o Cu presente na argila sofre duas transformações químicas. A Fig 1 apresenta os espectros de XAS do nanocompósito menos estável, obtido com a argila $[(\text{CuZn})(\text{Al})(\text{OH})_6]$. Inicialmente a primeira esfera de coordenação é formada por 6 átomos de O, enquanto a segunda é constituída por 4 cátions divalentes (Cu/Zn) e 2 Al^{3+} (em preto). Esse ambiente químico se modifica quando o Cu^{2+} sofre redução formando uma mistura de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (vermelho), seguida pela formação de Cu metálico (azul), conforme ilustra a Fig 2. Combinações lineares dos espectros coletados mostram que tanto a temperatura quanto a taxa de formação das espécies descritas é dependente da composição da argila e da presença do polímero.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

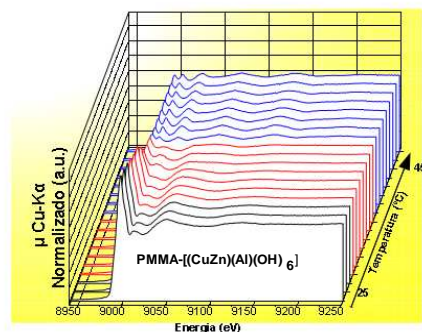


Figura 1. Espectros de absorção de raios-X na borda do Cu em função da temperatura.

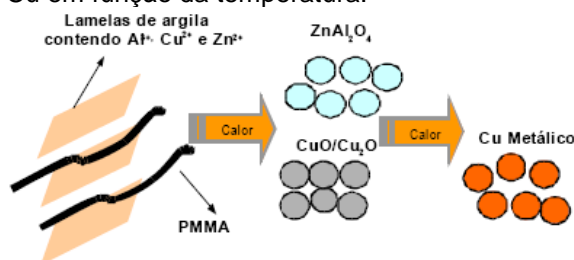


Figura 2. Espécies inorgânicas formadas durante a degradação do nanocompósito menos estável.

As medidas de absorção na borda do Zn mostram que a estrutura foliar tipo argila inicial transforma-se em espinélio ZnAl_2O_4 (Fig 3). A temperatura na qual essa transformação ocorre é menor quando a argila esta dispersa no polímero. As combinações lineares dos espectros mostram que a temperatura de formação e a quantidade de ZnAl_2O_4 é dependente da composição da argila.

Conclusões

Os resultados indicam que o Cu possui um duplo e contrastante papel: a primeira redução funciona como gatilho para a despolimerização, enquanto a segunda, em alta temperatura, retarda a degradação do PMMA. A relação Zn^{2+} /estabilidade esta sendo investigada.

Agradecimentos

Ao programa Capes-Cofecub e à Fapesp pela concessão das bolsas e alocação de recursos.

1 Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. e . Kamigaito, O. *J. Polym. Sci. A* **1993** 31, 983.

2 Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K. e Banerjee, J.R. *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75.