



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PRODUZIDOS PELO PROCESSO “LAYER-BY-LAYER”

Nelson M. Larocca¹, Rubens B. Filho² e Luiz A. Pessan^{1*}

1- Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos-SP, pessan@ufscar.br

2- Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP

Resumo: Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos poliméricos de polieletrólitos com nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares (LDH). A síntese destes nanocompósitos foi realizada através da técnica “layer-by-layer” (lbl) modificada, de modo que filmes destes materiais com espessura micrométrica foram sintetizados em velocidade 20x maior do que o processo convencional de lbl. Obteve-se um filme de nanocompósito auto-suportado com alta concentração de partículas inorgânicas (~29% em massa) e ainda assim transparente e flexível. Análises de microscopia eletrônica revelam uma estrutura com alta organização espacial e orientação das nanopartículas inorgânicas lamelares, com baixa concentração de agregados de LDH.

Palavras-chave: *nanocompositos, hidróxidos duplos lamelares, nanoestruturado, “layer-by-layer”.*

Morphology of polymeric nanocomposites with layered double hydroxides assembled by “layer-by-layer” technique

Abstract: In this work it was assembled polymeric nanocomposites of polyelectrolytes with nanoparticles of layered double hydroxides (LDH). These nanocomposites were synthesized by a modified “layer-by-layer” (lbl) technique, what allows the synthesis of materials with micrometric thickness 20x faster than the traditional lbl technique. It was achieved a free-standing film with high concentration of inorganic particles (~29 wt%) yet transparent and flexible. Electronic microscopy analyses unveil a structure with high spatial organization and orientation of layered inorganic nanoparticles and low concentration of aggregates of LDH.

Keywords: *nanocomposites, layered double hydroxides, nanostructured, layer-by-layer.*

Introdução

Compósitos naturais como a madrepérola apresentam uma extraordinária combinação de alta tenacidade, alta rigidez e resistência mecânica e baixa densidade específica. Esta notável combinação de propriedades tem sido atribuída à sua estrutura ordenada tipo “tijolo-cimento”, com uma alta concentração de placas de material inorgânico (ao redor de 95 % em massa) altamente alinhadas em camadas, as quais são alternadas com camadas de material orgânico [1,2]. Com o objetivo de se obter materiais sintéticos com propriedades mecânicas semelhantes ou superiores às da madrepérola, muitos estudos recentes têm sido realizados na tentativa de mimetizar sua estrutura utilizando uma grande variedade de matérias-primas e processos de fabricação. Um processo de fabricação altamente promissor é o de deposição camada a camada ou “layer by layer” (lbl), onde um filme é formado em um substrato por adsorção alternada de espécies químicas carregadas positivamente e negativamente [3,4]. Recentemente alguns estudos foram publicados utilizando-se esta técnica para a produção de filmes de nanocompósitos onde polieletrólitos e nanopartículas de montmorilonita são utilizados como espécies com cargas positivas e negativas, respectivamente. Utilizando-se múltiplas deposições seqüenciais, obteve-se filmes auto-suportados com espessura da ordem de microns, constituídos de centenas de bicamadas nanométricas de polímero/nanopartículas

com alto grau de organização na escala nanométrica [5,6]. Entretanto, muitos estudos ainda se fazem necessários para avaliar a estrutura e propriedades de nanocompósitos produzidos por esta técnica utilizando-se outras nanopartículas e variações da técnica de lbl. Neste sentido, no presente trabalho foram produzidos nanocompósitos pelo processo de lbl utilizando-se nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares que são carregadas positivamente, alternadas com polieletrólitos com cargas positivas e negativas. Além disso, utilizou-se uma variação do processo de lbl que possibilitou a formação de filmes de nanocompósitos aproximadamente 20 vezes mais rápido do que o processo convencional de lbl.

Experimental

Materiais :

Para a síntese de hidróxidos duplos lamelares, utilizou-se os seguintes reagentes : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich); $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (J.T.Baker); $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ (J.T.Baker); NaOH (Mallinckrodt) e acetato de sódio (Synth). Para a produção dos filmes por lbl utilizou-se os polieletrólitos polietileno imina (PEI) e poliácido acrílico (PAA), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich.

Métodos :

A síntese de hidróxidos duplos lamelares de $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3$ (LDH- CO_3) foi realizada pelo método de pH constante, segundo a metodologia de Yun e Pinnavaia [7]. Logo após a síntese, realizou-se um tratamento hidrotérmico a 155 °C por 72 horas em autoclave. Após este tratamento, o LDH- CO_3 foi submetido a um processo de troca aniônica com ânions acetato, resultando então em LDH-acetato, que forma suspensão coloidal em água [8].

Os filmes de nanocompósitos foram produzidos pela técnica de “spin-spray layer-by-layer”[9,10], que permitiu que filmes de nanocompósitos com 500 tetracamadas foram produzidos em aproximadamente 8 horas. Cada tetracamada é constituída da seguinte sequência de polieletrólitos/argila: PEI/PAA/LDH-acetato/PAA. Esta sequência de camadas foi sendo depositada em um substrato hidrofóbico de polipropileno, o que permitiu destacar o filme formado com certa facilidade. Assim, foi possível a obtenção de filmes auto-sustentáveis com espessura de aproximadamente 12 μm .

Técnicas de análise :

Análises de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas em equipamento Nanosurf easyscan 2Flex AFM, em modo não-contato. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi obtida em equipamento FEG XL30 a 5 KV, enquanto que imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi obtida em equipamento CEM 120 (Phillips) a 120 KV. Análise termo-gravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento TGA Q50 (TA Instruments) de 25 °C a 1000 °C em taxa de 20 °C/min. Análise de difração de raios-X (DRX) foi obtida em equipamento no intervalo de 2θ de 1.5 a 60 °, a 2°/min.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta as imagens de AFM de uma superfície hidrofóbica de poliestireno após a deposição de várias tetracamadas de (PEI/PAA/LDH/PAA). Pode-se observar que após a deposição de 2 tetracamadas há muito pouco recobrimento da superfície do substrato por polieletrólitos e nanopartículas de LDH. Para 6 tetracamadas, nota-se que o recobrimento é bem maior, embora aparentemente ainda não seja completo. Estas figuras revelam que a formação do filme de lbl em uma superfície hidrofóbica parece ocorrer inicialmente pela formação de ilhas esparsamente aderidas no substrato, as quais crescem até que ocorra a coalescência entre elas. A formação do filme recobrimdo todo o substrato não ocorre nas primeiras deposições devido à dificuldade de se molhar uma superfície hidrofóbica com soluções de polieletrólitos carregados e suspensão de partículas polares [11].

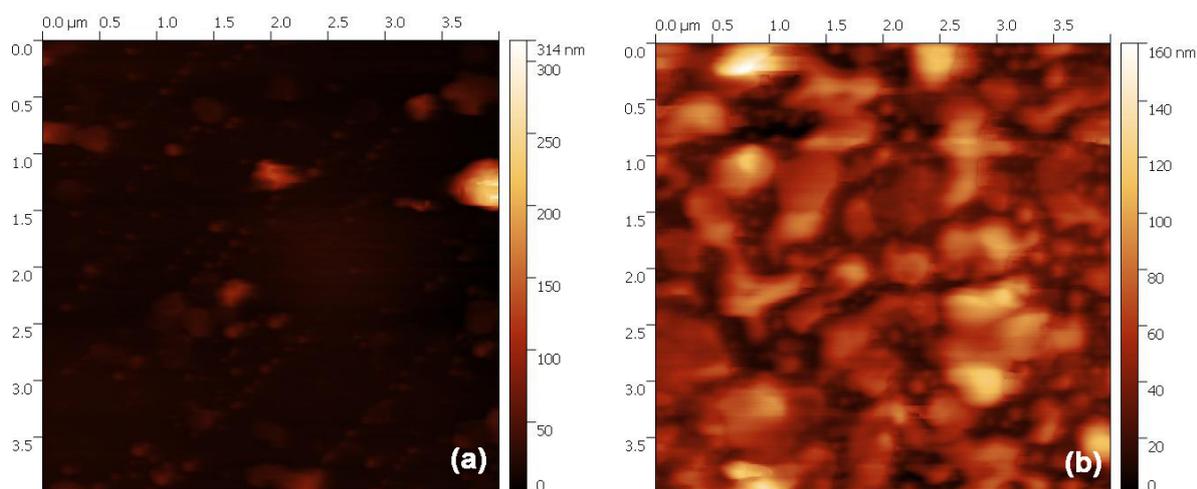


Figura 1. Imagens de AFM de superfície hidrofóbica poliestireno após a deposição de algumas tetracamadas de PEI/PAA/LDH/PAA: (a) 2 tetracamadas; (b) 6 tetracamadas .

Na Fig. 2a tem-se a foto do filme de nanocompósito produzido por “layer by layer”, com espessura de 12 μm . Este filme auto-sustentável foi obtido após destacamento do substrato de polipropileno e apresenta alta transparência. Para a determinação da concentração de LDH efetivamente incorporada no nanocompósito, foram realizadas análises termo-gravimétricas (TGA) da argila LDH pura, do filme de lbl sem LDH e do nanocompósito. As curvas de TGA são apresentadas na Fig. 2b, onde pode-se notar que o filme de nanocompósito, ao contrário do filme produzido sem LDH, apresenta um resíduo considerável de massa em 1000 $^{\circ}\text{C}$, associado à argila inorgânica. Após considerar o resíduo pós-queima do LDH puro, calculou-se que a concentração de LDH efetivamente incorporada no nanocompósito é de 29 % em massa. Deve ser enfatizado que mesmo com esta alta concentração de nanopartículas o filme de nanocompósito apresentou-se transparente, indicando que o processo de lbl utilizado permitiu a incorporação de uma alta concentração de partículas inorgânicas sem agregação.

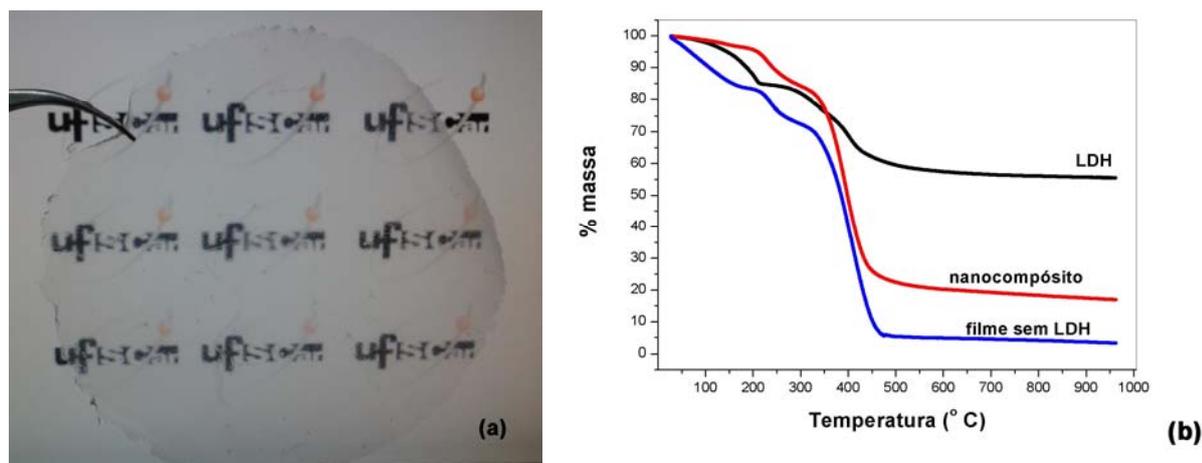


Figura 2. (a) Foto de uma secção do filme auto-suportado de nanocompósito produzido por lbl com 500 tetracamadas, onde pode-se notar sua transparência; (b) curvas de TGA do composto LDH puro, do filme de lbl com LDH (nanocompósito) e do filme de LBL sem LDH.

Na Fig. 3a tem-se a imagem de MEV da secção transversal do filme, onde pode-se notar a presença de uma estrutura laminada paralela à superfície do filme, indicando que as placas de partículas inorgânicas foram depositadas com alto ordenamento. Para confirmar esta hipótese, análise de MET foi realizada na secção transversal do filme e a imagem resultante é apresentada na Fig. 3b. Esta imagem demonstra a presença preponderante de lâminas de LDH aparentemente esfoliadas, com uma espessura aproximada de 2 nm e comprimento ao redor de 200 nm, as quais estão altamente alinhadas e paralelas à superfície do filme de nanocompósito. Nota-se ainda a presença, em menor concentração, de uma fração de agregados de placas de LDH ou tactóides. A Fig. 3b mostra que aparentemente há uma distância de separação média regular entre as placas, indicando um alto grau de estruturação em nível nanométrico no nanocompósito, que é mantida por toda a secção transversal do filme. Esta alta organização estrutural é resultado da fabricação tipo “bottom-up” do nanocompósito, característico da técnica “layer-by-layer”. Na imagem de MET pode-se notar ainda a presença em menor concentração de uma fração de agregados das placas de LDH ou tactóides.

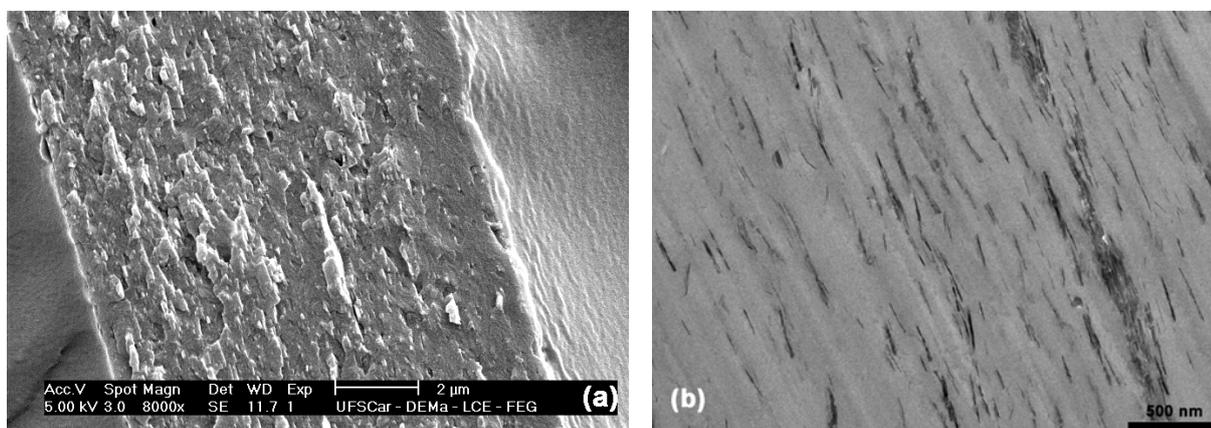


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica da secção transversal do filme de nanocompósito: (a) MEV; (b) Imagem de MET.

Na Fig. 4 tem-se as curvas de espalhamento de DRX do LDH puro e do nanocompósito. Nota-se que o nanocompósito apresenta um pico de reflexão a 0,77 nm e outro menor a 0,39 nm. Esses picos são exatamente os de reflexão de primeira e segunda ordem, respectivamente, do composto LDH-CO₃, o que demonstra que no nanocompósito há a presença de agregados desse composto. Esses agregados possivelmente são aqueles visualizados na imagem de MET da Fig. 4. É possível que tais agregados possam ter sido formados já na suspensão utilizada para a produção dos filmes de lbl, pois tem sido mostrado [8] que em suspensões aquosas de LDH-acetato em contato com o ar atmosférico o íon acetato tende a ser trocado gradualmente pelo carbonato.

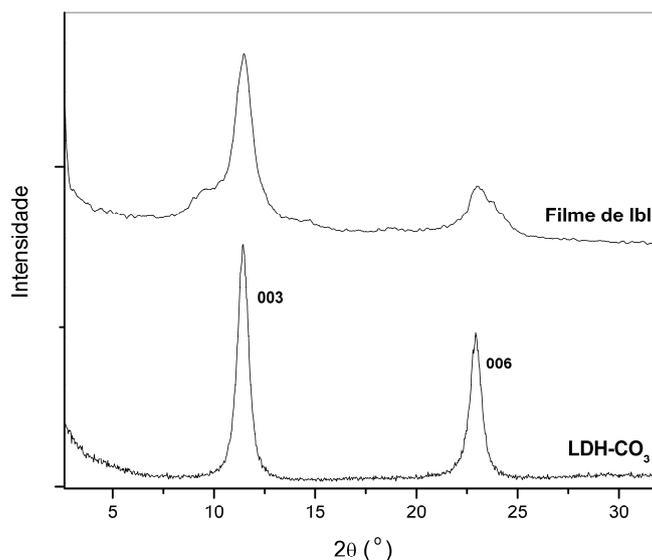


Figura 4. Curvas de DRX do LDH-CO₃ e do filme produzido pela técnica lbl.

Conclusões

A produção de nanocompósitos poliméricos com nanopartículas lamelares de LDH através do método de “layer-by-layer” produz um material com um alto grau de organização estrutural das lamelas em nível nanométrico. Devido a esta alta estruturação, uma alta concentração de partículas inorgânicas foi incorporada no nanocompósito sem promover uma alta concentração de agregados. Como consequência, tem-se um filme macroscópico transparente, flexível e com alta concentração de partículas inorgânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G.M. Luz, J.F. Mano *Phil. Trans. R. Soc. A* 2009, 367, 1587.
2. G. Mayer. *Science* 2005,310, 1144.
3. G. Decher, J.D. Hong. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1991,46, 321.
4. G. Decher *Science* 1997, 277,1232.
5. P. Podsiadlo, A.K. Kaushik, E.M. Arruda, A.M. Waas, B.S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B.G. Pumplun, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N.A. Kotov *Science* 2007, 318, 80.
6. P. Podsiadlo, A.K. Kaushik, B.S. Shim, A. Agarwal, Z. Tang, A.M. Waas, E.M. Arruda, N.A. Kotov *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 14359.
7. S.K. Yun, T.J. Pinnavaia, *Chem Mater* 1995, 7,348.
8. N. Iyi; Y. Ebina; T. Sasaki *Langmuir* 2008,24,5591.
9. M.H. Merrill, C.T. Sun *Nanotechnology* 2009, 20, 075606.
10. M. Salomäki, T. Peltonen, J. Kankare *Thin Solid Films* 2012, 5550.
11. D. Zimnitsky, V.V. Shevchenko, V.V. Tsukruk *Langmuir* 2008, 24, 5996.