

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE POLI(3-HEXILTIOFENO) COM UMA ARGILA MONTMORILONITA MODIFICADA

Stephanie Nemesio da Silva¹; Rosa Maria Souto Maior²

¹Estudante do Curso de Bacharelado em Química – CCEN – UFPE; E-mail: stephanie.nsilva@ufpe.br,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: rmsm@ufpe.br.

Sumário: Nanocompósitos de matriz polimérica (PMNCs) são materiais formados pela combinação de polímeros com substâncias inorgânicas em escala nanométrica que têm gerado grande interesse por apresentarem propriedades, como por exemplo, mecânicas e elétricas, superiores aos componentes de partida. Apresentam grande potencial de aplicação, principalmente na indústria automobilística, devido a sua boa estabilidade térmica. Este projeto de pesquisa teve como objetivo a preparação de nanocompósito de poli(3-hexiltiofeno) com uma argila montmorilonita organofilizada com sal brometo de trimetil-2(tien-3-il)etilamônio pelo método de intercalação em solução, com percentual 5% (em massa) de argila em relação ao polímero, e caracterização do compósito formado por espectrometria na região do infravermelho (IV) e por difração de raios-x (DRX).

Palavras-chave: argila montmorilonita; intercalação em solução; nanocompósito; poli(3-hexiltiofeno);

INTRODUÇÃO

Os poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) e seus derivados pertencem à classe dos chamados polímeros condutores^[1] e têm sido alvos de um grande número de estudos devido às promissoras aplicações ópticas, eletrônicas e eletroquímicas. Estes materiais podem ser utilizados como condutores elétricos, diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis, transistores orgânicos e como anticorrosivos. Particularmente, poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs), que apresentam grande estabilidade ao ambiente e boa solubilidade^[2].

No entanto, quando comparados com metais e cerâmicas, os polímeros apresentam relativamente baixas propriedades, como por exemplo, mecânicas e térmicas^[3]. Uma alternativa para melhorar essas propriedades é combinando-os com nanopartículas inorgânicas para obtenção de um material que potencialize as propriedades dos componentes, denominados nanocompósitos de matriz polimérica (PMNC)^[3,4]. Muitos métodos têm sido descritos para a preparação de PMNCs^[4], entre eles o de intercalação em solução^[5], que consiste na dissolução do polímero em solvente orgânico que, em seguida, é colocado em contato com a argila natural^[6] ou organofilizada^[7]. Assim que o polímero se dissolve, penetra entre as camadas de silicato expandidas. Quando o solvente é evaporado, as camadas reagrupam podendo formar uma estrutura de intercalada a esfoliada^[8,9], dependendo da força de interação entre o polímero e a argila.

Se o polímero não apresentar interação com a argila, o composto formado é um microcompósito. No nanocompósito do tipo intercalado, a matriz polimérica se encontra entre as lamelas da argila, separando-as, de forma a se obter um material intercalando polímero e argila. Já quando as lamelas de argila estão totalmente dispersas e totalmente separadas do polímero, o nanocompósito formado é do tipo esfoliado^[10]. Este projeto de pesquisa teve como objetivo a preparação e caracterização de um nanocompósito de

poli(3-hexiltiofeno) com uma argila montmorilonita organofilizada com sal quaternário de amônio derivado de tiofeno pelo método de intercalação em solução.

MATERIAIS E MÉTODOS

As sínteses e a preparação do nanocompósito foram realizadas a temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio com todas as vidrarias secas em estufa a 100°C por 24 h. Os solventes diclorometano e clorofórmio foram secos sobre hidreto de cálcio (CaH₂) e pentóxido de fósforo (P₂O₅), respectivamente, em atmosfera inerte. Ambos foram destilados imediatamente antes do uso. O monômero 3-hexiltiofeno foi sintetizado no laboratório de polímeros (DQF-UFPE)^[11] e purificado por destilação a vácuo. A argila montmorilonita Cloisite Na⁺ da marca Southern Clay Products, USA foi organofilizada com o sal brometo de trimetil-2(tien-3-il)etilamônio (C₉SH₁₆NBr) pelo laboratório de polímeros (DQF-UFPE) com troca catiônica de 64%^[12] (64tioMMT) e seca a 100°C por 26 h antes do uso.

O P3HT foi sintetizado via acoplamento oxidativo com cloreto férrico. Um sistema contendo 75 mL de CH₂Cl₂ e FeCl₃ anidro (26 mmol) foi deixando sob agitação. Em outro sistema, 3-hexiltiofeno (6 mmol) foi dissolvido, sob agitação, em 40 mL de CH₂Cl₂. Em seguida, a solução monomérica foi adicionada gota-a-gota à suspensão contendo o FeCl₃. Após 8 h, o polímero foi precipitado com a adição de 100 mL de metanol. O P3HT foi filtrado, extraído em aparelho de soxhlet com metanol e acetona sucessivamente e seco sob vácuo. Para purificar, o polímero foi dissolvido em 80 mL de CHCl₃ e reprecipitado com 100 mL de MeOH. O sólido preto formado (P3HT2final) foi filtrado e permaneceu sob vácuo por 18 h.

O nanocompósito foi preparado por intercalação em solução. A argila montmorilonita organofilizada (5% de massa em relação ao polímero) foi suspensa em 40 mL de CHCl₃, deixando sob agitação durante 24 h e o polímero foi dissolvido em 40 mL de CHCl₃ também deixando sob agitação por 24 h. Depois, a solução polimérica foi adicionada à suspensão contendo a argila. Esse sistema permaneceu sob agitação durante 3 h até a evaporação do solvente, para obtenção de um filme preto do nanocompósito (P3HT2final/64tioMMT).

Os polímeros P3HT2final e o nanocompósito P3HT2final/64tioMMT foram caracterizados por espectroscopia na região do Infravermelho (IV), em espectrômetro BRUCKER IFS66, preparadas em forma de pastilhas com KBr. O P3HT2final/64tioMMT foi caracterizado por difratometria de raios-x (DRX) em um difratômetro de raios-X Siemens Diffract ACT série 1000 utilizando radiação de cobre K α e varredura entre 3-45°, com passo de 0,02°/s pelo método do pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Infravermelho

A figura 1 apresenta os espectros do P3HT2final e do nanocompósito (P3HT2final/64tioMMT). Em 3053 cm⁻¹ para o P3HT2final e 3059 cm⁻¹ para o P3HT2final/64tioMMT picos referentes ao estiramento =C-H do anel de tiofeno. Bandas em 2922 cm⁻¹ e 2853 cm⁻¹ para o P3HT2final e 2926 cm⁻¹ e 2856 cm⁻¹ para o P3HT2final/64tioMMT são atribuídos à vibração de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H presentes nas cadeias alquílicas substituintes do polímero. Já em 1456 cm⁻¹ para o P3HT2final e 1461 cm⁻¹ para o P3HT2final/64tioMMT, vibração de estiramento simétrico das ligações C-H dos anéis aromáticos^[13] e em 822 cm⁻¹ para o PHT2final e 824 cm⁻¹ para o P3HT2final/64tioMMT, bandas referentes às vibrações fora do plano da ligação =C-H do tiofeno^[14]. Apenas para o P3HT2final/64tioMMT, picos em 3444 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ característicos do estiramento O-H da água. No espectro do

P3HT2final/64tioMMT não foi possível observar a presença da banda referente à vibração da ligação Si-O-Si da argila em, aproximadamente, em 1032 cm^{-1} [5], devido à presença de bandas largas entre $1026\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

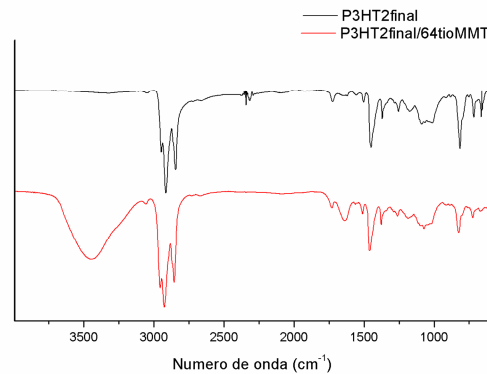


Figura 1: Espectro de infravermelho para o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT2final) e para o nanocompósito (P3HT2final/64tioMMT)

Difração de Raios-X

A figura 2 mostra o difratograma para a argila (64tioMMT) e para o nanocompósito formado (P3HT2final/64tioMMT). O pico cristalino em $6,21^\circ$ ($d_{001} = 1,422\text{ nm}$) da argila aparece deslocado em $5,37^\circ$ ($d_{001} = 1,644\text{ nm}$) em comparação ao P3HT2final/64tioMMT. Isso significa que houve um afastamento entre as lamelas de argila já que, de acordo com a lei de Bragg, 2θ é inversamente proporcional a distância interplanar d . Sendo assim, a única razão para haver um aumento no espaçamento interlamelar é que as cadeias poliméricas estão inseridas entre as lamelas, formando um nanocompósito com estrutura do tipo intercalada [5,9,12].

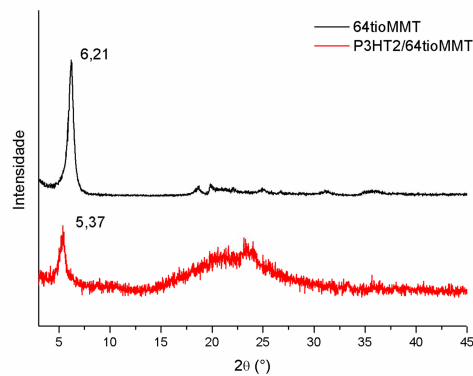


Figura 2: Difratograma de raios-X para a argila montmorilonita organofilizada (64tioMMT) e para o nanocompósito (P3HT2final/64tioMMT)

CONCLUSÕES

De acordo com a análise de DRX do nanocompósito, houve um aumento do espaçamento basal (d_{001}) indicando que o compósito formado apresenta estrutura do tipo intercalada. A análise de IV indicou as principais bandas das ligações presentes no polímero, contudo, não foi possível identificar o pico referente à ligação Si-O-Si da argila devido à presença de bandas sobrepostas que não eram esperadas para os dois compostos. Possivelmente, trata-se de impurezas, mas não foi possível identificá-las.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e à PROPESQ/UFPE pela bolsa concedida, à Profa. Janaína Versiani (Laboratório de Síntese Orgânica, DQF-UFPE) pelos materiais cedidos e ao Prof. José Maurício dos Santos Filho (Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, DEQ-UFPE) pela realização de análises de IV.

REFERÊNCIAS

- [1]Roncali, J.; 1992. *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*. Chemical Reviews, v. 92. 712.
- [2]Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. 2004. *Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) with a Narrower Polydispersity*. Macromolecular Rapid Communications. 19, 1663-1666.
- [3]Jeon, I., Baek, J. 2010. *Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles*. Materials. 3, 3654-3674.
- [4]Camargo, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. 2009. *Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities*. Materials. 1, 1-39.
- [5]Kuila, B. K.; Nandi, A. K. 2004. *Physical, mechanical, and conductivity properties of poly(3-hexylthiophene)-montmorillonite clay nanocomposites produced by the solvent casting method*. Macromolecules. 37, 8577-8584.
- [6]Ballav, N.; Biswas, M. 2004. *A conducting nanocomposite via intercalative polymerization of thiophene in montmorillonite clay*. Synthetic Metals. 142, 309-315.
- [7]Yu, Y-H.; Jen, C-C.; Huang, H-Y.; Wu, P-C.; Huang, C-C.; Yeh, J-M. J. 2004. *Preparation and properties of heterocyclically conjugated poly(3-hexylthiophene)-clay nanocomposite materials*. Appl. Pol. Sci. 91, 3438-3446.
- [8]Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J. M.; Jérômê, R. 2002. *Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties*. Polymer. 43, 2123-2132.
- [9]Ray, S. S.; Okamoto, M. 2003. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science. 1539-1641.
- [10]Paul, D. R.; Robeson, L. M. 2008. *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Polymer. 49, 3187-3204.
- [11]Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R. 1984. *Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method*. Jpn. J. Appl. Phys. 23, 899-900.
- [12]Macêdo-Fonsêca, J. C.; Silva, I. S.; Souto-Maior, R. M. 2009. *Poly(3-hexadecylthiophene)/montmorillonite clay nanocomposites: Influence of preparation and type of clay on their structures*. Synthetic Metals. 159, 2215-2218.
- [13]Furukawa, Y.; Akimoto, M.; Harada, I. 1987. *Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene*. Synthetic Metals. 18, 151-156.
- [14]Qiao, X.; Wang, X.; Mo, Z. 2001. *The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes)*. Synthetic Metals. 118, 89-95.