

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM NANOFIBRAS/NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADOS

Sidiney Kühn ^{1*}, Francine Ramos Scheffer ¹, Susana Liberman¹, Daniel Eduardo Weibel ¹, Raquel Santos Mauler ¹

¹ Instituto de Química – UFRGS – RS (sidi.kuhn@gmail.com)

Resumo – Este trabalho teve como objetivo obter nanocompósitos de polipropileno (PP) com nanofibras (NF's) ou nanotubos (NT's) de dióxido de titânio (TiO₂) com e sem funcionalização e avaliar a influência desta funcionalização na dispersão das nanocargas sobre a morfologia e propriedades finais desses materiais. Os nanocompósitos de PP foram processados em câmara de mistura com 2% m/m de nanofibras de TiO₂, com e sem funcionalização; com 2% de m/m de nanotubos de TiO₂ com funcionalização; e 5% m/m de nanofibras e nanotubos de TiO₂ com funcionalização. A caracterização foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), testes de flamabilidade e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A inserção das nanocargas funcionalizadas de TiO₂ no PP é promissora, pois melhorou as propriedades finais dos materiais obtidos.

Palavras-chave: Polipropileno. Dióxido de titânio. Nanocompósitos. Nanofibras. Nanotubos.

Introdução

Ao longo da última década, a utilização de materiais poliméricos aumentou substancialmente para diversos tipos de indústrias e aplicações de *commodities*. Como alguns polímeros têm aplicações limitadas, objetiva-se melhorar suas propriedades, e para isso a fabricação de nanocompósitos deve satisfazer os requisitos do mercado. [1]

Para tanto, se faz a necessária a união de matrizes poliméricas com diferentes cargas, como por exemplo, a obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica com materiais inorgânicos. Estes têm se tornado de grande interesse, pois suas propriedades acopladas às dos polímeros podem ser aplicáveis em áreas antes inimagináveis. As cargas presentes nesses nanocompósitos apresentam-se em escala nanométrica, acarretando em uma melhor dispersão na matriz. Assim, pequenas quantidades dessas nanocargas (2 e 5% em peso) são suficientes para promover melhoras nas propriedades térmicas, mecânicas e anti-chamas do polímero. [2]

Há um grande interesse em torno do desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros orgânicos e nanopartículas de TiO₂. Isto está fundamentado nas características positivas destes nanocompósitos, tais como: biodegradabilidade, performance mecânica, comportamento (di)elétrico, propriedades ópticas, propriedades de permeação e separação, propriedades térmicas, etc. Além disso, as nanopartículas de TiO₂ são consideradas como não-tóxicas e por isso filmes de nanocompósitos polímero/nanopartículas de TiO₂ foram intitulados de ambientalmente corretos por alguns autores. [3]

Parte Experimental

Síntese das nanocargas

A síntese das nanofibras (NF's) e dos nanotubos (NT's) de TiO₂ foi realizada colocando 3 g de TiO₂ (P25-Evonik) em um reator de aço inoxidável com volume de 300 mL, com revestimento interno de teflon, foram adicionados 150 mL de uma solução 9 mol/L de NaOH. A mistura foi agitada por aproximadamente 24 horas a uma temperatura de 130°C e 180°C para formação dos NT's e das NF's, respectivamente. Foi realizada uma lavagem, a temperatura ambiente, com uma solução de HCl 0,1 mol/L em um funil de vidro sinterizado, até que o pH do filtrado seja neutralizado. O sólido obtido foi lavado com água destilada e acetona. Após lavado, o filtrado foi seco à pressão reduzida. [4]

Funcionalização das Nanoestruturas de TiO₂

As nanocargas (NF's e NT's) foram imersas em uma solução aquosa de Trimetil-Propil-Silano (TMPSi) (90 % H₂O, 5% EtOH e 5% TMPSi) e secas a 120°C por 3 horas em estufa a fim de modificar suas propriedades originalmente hidrofílicas. Após tal imersão, a funcionalização foi testada pingando pequenas gotas de água sobre as nanocargas e foi verificado que tanto para as NF's quanto para os NT's as gotas ficaram depositadas sobre as nanocargas sem molhar suas superfícies, apresentando comportamento hidrofóbico.

Preparo dos Nanocompósitos Polímero/TiO₂

Os nanocompósitos foram processados em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600p, equipado com sistema de controle Rheocord, durante 10 minutos a 190 °C utilizando um rotor com uma velocidade de 60 rpm. Foram obtidas seis amostras: PP puro; nanocompósitos de PP com NF's de TiO₂, utilizando 2% m/m de TiO₂ com e sem funcionalização e 5% m/m de TiO₂ com funcionalização; nanocompósitos de PP com NT's de TiO₂, utilizando 2 e 5% m/m de TiO₂ com funcionalização.

Preparo das Amostras

Para realizar as análises térmicas foram preparadas amostras de filmes finos em uma prensa hidráulica (Caver, série Monarch, modelo 3710) a 190°C durante 2 minutos utilizando uma pressão de 5 lbf/pol².

As amostras utilizadas no ensaio de chama foram produzidas em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura do cilindro a 190°C e do molde à 30°C para obter corpos de prova em forma de gravata.

As propriedades térmicas foram determinadas por análise termogravimétrica (TGA) no equipamento TA Instrument Q50 sob N₂ com uma taxa de fluxo de 40 mL/min e as amostras (12±3 mg) foram aquecidas até 700 °C a uma taxa de 20 °C/min. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento TA Instrument Q20, na faixa de temperatura de - 30°C a 200°C sob taxa de aquecimento de 10°C/min, com um fluxo constante de N₂ de 50 mL/min. O equipamento foi calibrado com um padrão de Índio, onde a temperatura de cristalização (T_c) foi obtida no primeiro resfriamento (ciclo 1) e a temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_m) foram obtidas no segundo aquecimento (ciclo 2). Nos testes de flamabilidade foi utilizada uma adaptação da norma ASTM D 635-97. [5]

Para a microscopia eletrônica de transmissão (MET), cortes com espessura de aproximadamente 70 nm foram obtidos utilizando-se um ultramicrotomo (RMC CXL) com câmara criogênica acoplada. Primeiramente, as amostras foram polidas com navalha de vidro e então cortadas com lâmina de diamante.

Resultados e Discussão

Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas análises de TGA, o comportamento térmico das amostras está apresentado nas curvas de perda de massa versus temperatura na Fig. 1, onde são comparados os dois tipos de nanocargas (NF's e NT's) frente ao PP puro. Pôde-se observar que a utilização das nanofibras como carga dos nanocompósitos apresentou uma melhora com relação aos nanotubos.

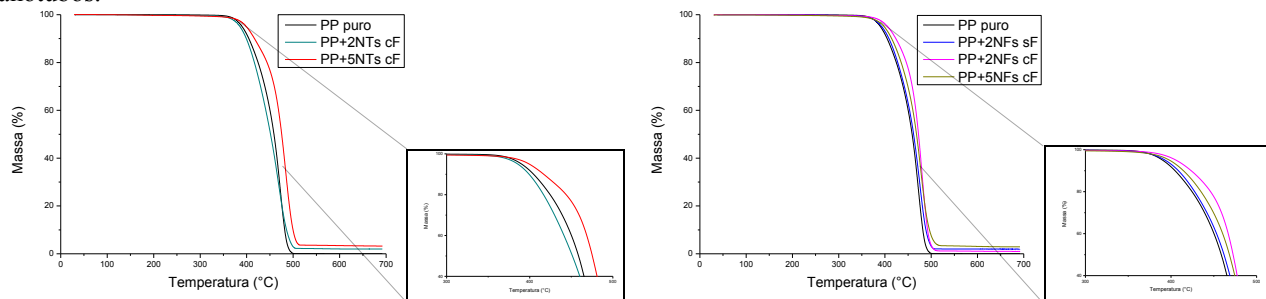


Figura 1 - Curvas de perda de massa pela variação de temperatura do PP puro e dos nanocompósitos com NF's e NT's com suas respectivas ampliações.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas análises de DSC das amostras dos nanocompósitos, foi verificada a existência de dois picos de fusão (Fig. 2b), que não foram vistos na amostra PP Puro (Fig. 2a). O segundo pico em 147 °C pode ser devido a outra forma cristalina, induzida pela nanocarga. O que se observou é que o TiO₂ não atua como nucleante, já que a temperatura de cristalização não aumentou. [6]

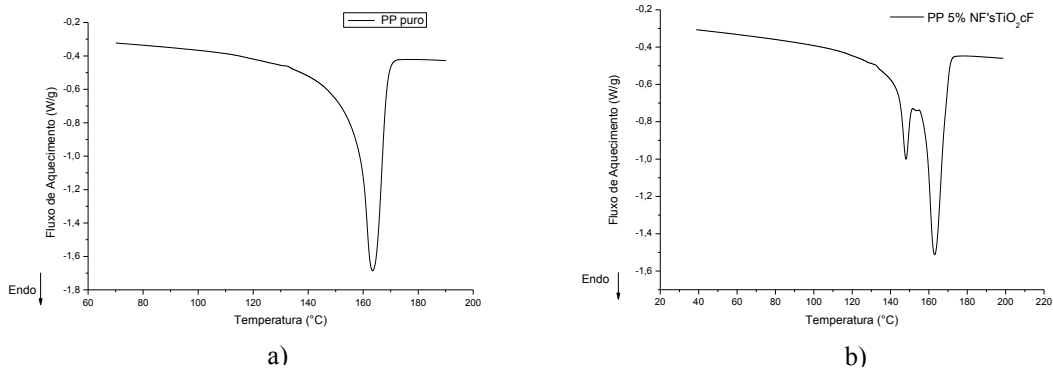


Figura 2 - Termograma de aquecimento da amostra a) PP Puro e b) PP+5NFs cF.

A partir dos termogramas obtidos, com os valores das temperaturas e das entalpias, calculou-se as cristalinidades das amostras (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores das temperaturas de cristalização e fusão, entalpia e grau de cristalinidade das amostras de PP puro e dos nanocompósitos de PP+TiO₂.

Amostra	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)	X _c
PP puro	119	163	81	43
PP+2NFs sF	119	163	80	43
PP+2NTs cF	117	163	80	43
PP+2NFs cF	118	163	87	47
PP+5NTs cF	120	163	79	44
PP+5NFs cF	118	163	85	47

Conforme a Tabela 1, as temperaturas de cristalização para os nanocompósitos variam entre 117 e 120 °C, o que indica que o TiO₂ não atua como agente nucleante. As temperaturas de fusão não variam. Através dos dados de entalpia de cristalização, foi observada uma variação de 79 a 87 J.g⁻¹ entre as nanocargas, onde as nanofibras funcionalizadas obtiveram maiores entalpias e grau de cristalinidade dentre as amostras.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras com nanofibras funcionalizadas (Fig. 4) apresentaram estruturas aglomeradas menores e maior tendência à dispersão frente às nanofibras sem funcionalização (Fig. 3). A presença do grupo silano modificou a polaridade da superfície da nanocarga tornando-a hidrofóbica, e conseqüentemente uma maior interação da matriz com a nanopartícula foi alcançada.

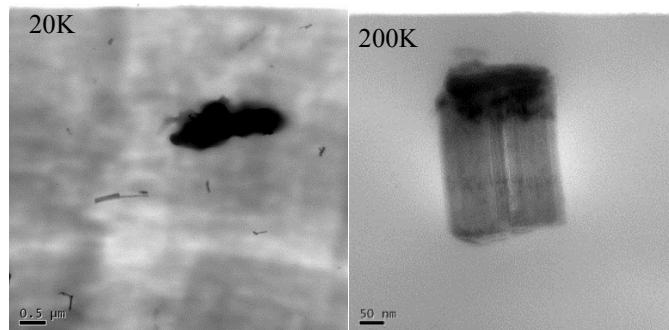


Figura 3 - Micrografia dos nanocompósitos com 2% de NF's de TiO₂ sem funcionalização

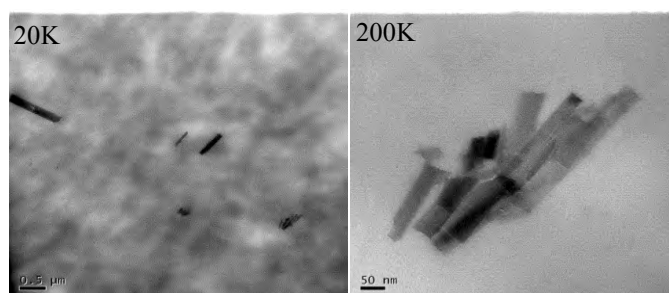


Figura 4 - Micrografia dos nanocompósitos com 5% de NF's de TiO₂ com funcionalização

Testes de Flamabilidade

A nanocarga auxilia na redução da chama e na propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio (o material não escoou).

Tabela 2 - Avaliação da propagação de chama nas amostras de PP e puro e dos nanocompósitos.

Amostra	t 1ª gota (s)	Nº de gotas em 30 s de combustão
PP puro	14	15
PP+2NFs sF	9	19
PP+2NTs cF	7	25
PP+2NFs cF	9	14
PP+5NTs cF	10	17
PP+5NFs cF	18	8

A amostra PP puro apresentou um gotejamento contínuo de 15 gotas em 30 segundos, sendo que o mesmo se iniciou após 14 segundos. Quando o nanocompósito PP+5NFs cF foi queimado, o gotejamento iniciou após decorridos 18 segundos, e 30 segundos após o início da queima foram contabilizadas apenas 8 gotas, de forma não tão contínua quanto a amostra PP puro. Apesar dos nanocompósitos emitirem menos fumaça do que o PP puro, as demais amostras não apresentaram melhoras nos resultados do teste de propagação frente ao PP puro.

Conclusão

A inserção das nanocargas funcionalizadas de TiO₂ no PP é promissora, pois melhorou as propriedades finais dos materiais obtidos. No entanto, torna-se necessário um estudo mais aprofundado como outras formas de obtenção dos nanocompósitos e adição de agentes de compatibilização, os quais aumentam o sinergismo entre a nanocarga e a matriz polimérica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IQ/UFRGS pelo suporte técnico e à PROPESQ, ao CNPq e ao PRONEX/FAPERGS pelo suporte financeiro.

Referências

1. Y.-W. Mai; Z.-Z. Yu; *Polymer Nanocomposites*, Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu Ed.; Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2006.
2. T. Zaharescu; S. Jipa; M. Adrian; P. Supaphol; Nanostructured isotactic polypropylene-TiO₂ systems. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008, 10, p. 2205–2209.
3. L. Reijnders; The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, 94, 873.
4. F. R. Scheffer; Nanoestruturas de TiO₂: Síntese, caracterização e aplicação. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
5. American Society For Testing And Materials. *Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position*. D 635-97. Pensilvânia, 1997.
6. J. Varga in *Polypropylene Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis Ed.; Chapman & Hall, Londres, 1995; vol. 1, cap. 3, 65-68.