



MODIFICAÇÃO DE NANOPLAQUETAS DE GRAFENO COM AGENTES DE ACOPLAMENTO SILANO PARA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS

Alessandra Lavoratti^{1*}, Ademir J. Zattera² e Sandro C. Amico¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, alevt@gmail.com

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS

Resumo: A aplicação de nanoplaquetas de grafeno para modificação de resinas epóxi vem crescendo atualmente. Essas cargas possuem boas propriedades mecânicas e um custo relativamente baixo. No entanto, um dos desafios é a dispersão das cargas em resina. Nesse contexto, a modificação com silanos pode ser uma alternativa viável. Assim, o presente estudo tem como objetivo a modificação de nanoplaquetas de grafeno com diferentes silanos para futura aplicação em compósitos. Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Foi possível modificar a superfície das nanoplaquetas de grafeno com silanos sem levar à aglomeração, sendo uma rota viável para essa modificação.

Palavras-chave: nanoplaquetas de grafeno, silanos, grafeno.

Modification of graphene nanoplatelets with silane coupling agents for the use in nanocomposites

Abstract: The use of graphene nanoplatelets for modifying epoxy resins is a growing field of interest. These nanofillers have good mechanical properties at a relatively low cost. However, one of the challenges lies on their dispersion in resins. In this context, their modification with silanes can be a viable alternative. Thus, this study aims to modify graphene nanoplatelets with different silanes for future application in composites. Infrared spectroscopy, thermogravimetry and scanning electron microscopy analyses were carried out. The surface of the nanoplatelets was successfully modified and no agglomeration was observed, which denotes that silanization is a viable route for this modification.

Keywords: *graphene nanoplateletes, silanes, graphene.*

Introdução

Nanoplatelets, nanoflakes, nanoplaquetas de grafeno ou grafeno de poucas camadas (*few layer graphene*) têm sido sugeridos como cargas para reforço em resinas epóxi devido às suas excelentes propriedades mecânicas e baixo custo em relação a outros materiais grafiticos [1], e com bom balanço entre propriedades mecânicas e condutividade [2]. Possuem estrutura em camadas similar às nanoargilas, com alta razão de aspecto (>1000) e são constituídos de camadas de espessura total de algumas dezenas de nanômetros, e dimensões laterais na ordem de micrômetros, sendo obtidos através da esfoliação térmica de compostos intercalados de grafite [3].

No entanto, um dos principais desafios na dispersão de nanocargas grafiticas é a tendência de aglomeração e fraca adesão interfacial entre as cargas e as resinas termorrígidas. Assim, sua modificação superficial é uma alternativa interessante que permite obter uma melhor dispersão, limitando a aglomeração do reforço e proporcionando melhores propriedades mecânicas ao compósito [4]. O grafeno possui diversos grupos funcionais, tais como grupos hidroxil, carbonil,

carboxil e epóxi, que permitem a funcionalização da superfície das nanocargas com agentes de acoplamentos [5], como os silanos.

Os silanos promovem adesão química na interface reforço/matriz. A literatura também se refere a esses silanos como organossilanos, quando a funcionalidade for orgânica, e alcoossilanos, devido ao radical alcóxi. É conhecido que os alcoossilanos demonstram reagir com grupos hidroxila de diversos materiais, tais como sílica e celulose, em condições pré-estabelecidas de temperatura, quantidade de água e acidificação do meio [6]. Portanto, levando-se em conta a presença de grupos hidroxila no grafeno, pode ser possível alcançar a funcionalização dessas nanocargas.

Lee et al. [7] modificaram nanotubos de grafeno com 3-aminopropiltriétoxissilano em compósitos tricomponentes epóxi/fibra de carbono e observaram aumento da resistência à tração e das propriedades térmicas devido à boa dispersão e interação interfacial entre os nanotubos silanizados e a resina. Damian et al. [8] funcionalizaram óxido de grafeno com 3-aminopropiltriétoxissilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano para aplicação em resinas epóxi. Estes obtiveram melhor dispersão das cargas e aumento da temperatura de transição vítrea dos compósitos após a funcionalização.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo modificar nanoplaquetas de grafeno com organossilanos para futura aplicação na tenacificação de resinas epoxídicas em compósitos poliméricos.

Experimental

Materiais

As nanoplaquetas de grafeno (NPG) foram obtidas da Strem Chemicals (Newburyport, MA, EUA), grade 06-0220, com tamanho de partícula de aproximadamente 6–8 nm de espessura e 25 μm de largura, com área superficial de 120–150 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Os silanos 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e viniltriétoxissilano (VTES) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Álcool etílico (95%) e ácido acético glacial P.A. foram obtidos da Neon. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Métodos

As NPG foram modificadas utilizando os silanos APTES, GPTMS ou VTES. Para tal, 0,1 g de NPG foi adicionada a 60 mL de uma solução 75:25 (v/v) etanol:água. A suspensão foi sonificada por 1 h (500 W, amplitude 40%) em equipamento Vibracell, modelo VC-505. Em outro béquer, 0,3 mL de silano foram adicionados a 100 mL de solução etanol:água 75:25 (v/v). O meio foi acidificado com ácido acético glacial até atingir pH 4-5. A solução foi mantida sob agitação magnética por 1 h à temperatura ambiente. Após, a suspensão contendo NPG foi adicionada lentamente à solução contendo o silano, e posteriormente mantida a 70 °C por 4 h. Em seguida, a suspensão foi centrifugada e lavada 3 vezes com uma solução etanol/água 75:25 (v/v) em centrífuga Novatécnica, modelo NT-810, a uma velocidade de 4000 rpm em ciclos de 5 min. Após a lavagem, a suspensão foi secada em estufa a 70 °C durante 12 h para evaporação do solvente. O sólido foi posteriormente moído em moedor de facas de bancada a fim de recuperar a morfologia inicial dos NPG e facilitar a futura dispersão dos mesmos na resina.

Caracterização

Foi realizada análise termogravimétrica para avaliar a estabilidade térmica das NPG antes e após o tratamento químico. As análises foram feitas em equipamento Shimadzu TGA-50, em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com taxa de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de gás de N₂ de 50 mL.min⁻¹.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para avaliar as modificações químicas na superfície das nanoplaquetas. A análise foi feita com pastilhas de KBr em equipamento Nicolet, modelo IS10, em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Para cada amostra, foram obtidos 32 scans com resolução de 4 cm^{-1} .

Para avaliar a morfologia e a presença de silanos na superfície das NPG, foi realizada microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Resultados e Discussão

A Fig. 1a apresenta a análise termogravimétrica das NPG como recebidas e modificadas com silanos. Para as NPG, o percentual total de massa perdido de 11,6%. Esse resultado também foi encontrado por You et al. [9].

Para as NPG tratadas com silano GPTMS, também não são observados eventos significativos, e a perda de massa corresponde a 17,9% da massa total. Já as NPG tratadas com APTES e VTES apresentam maior perda de massa, 35% e 44,5%, respectivamente, que pode estar relacionada à quantidade de silano grafitezada na superfície das NPG.

A Fig.1b apresenta o espectro FTIR das amostras de nanoplaquetas de grafeno tratadas com os silanos GPTMS, APTES e VTES. Para as nanoplaquetas de grafeno são indicadas as bandas em 3440 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação OH dos grupos C-OH do grafeno [10]. Em 1635 cm^{-1} há a vibração esquelética dos grupos grafíticos não oxidados [10], e em 1568 cm^{-1} há a vibração esquelética das camadas de grafeno das nanoplaquetas [11]. Em 1262 cm^{-1} ocorre o estiramento da ligação C-O-C referente aos grupos epoxídicos [10] e em 1020 cm^{-1} há o estiramento da ligação C-O dos grupos alcóxi da estrutura do grafeno [12]. Portanto, há indícios que as nanoplaquetas adquiridas possuam grupos funcionais que permitam a reação com organossilanos.

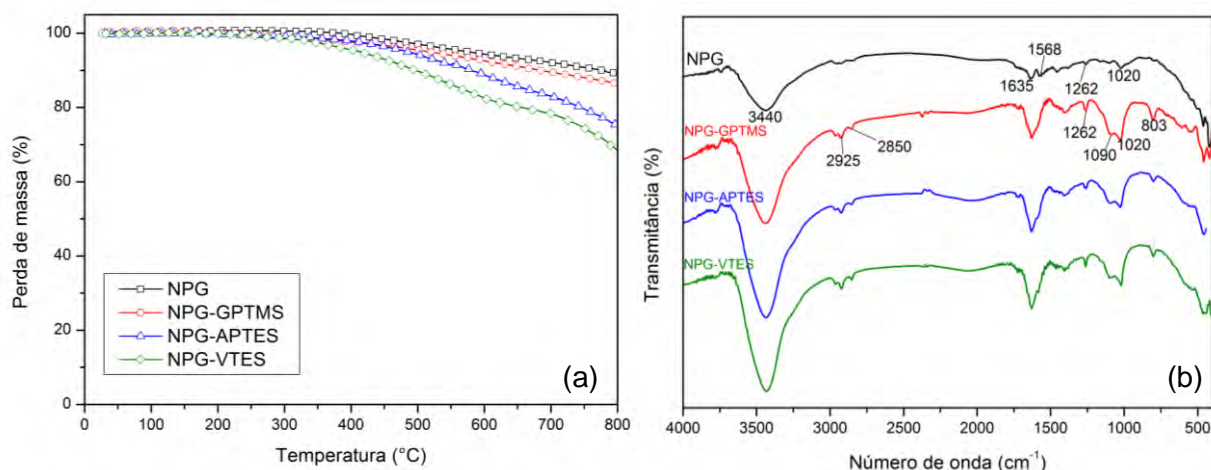


Figura 1 – Termogramas (a) e espectro FTIR (b) das NPG puras e tratadas com silanos.

A modificação das NPG foi feita com sucesso, evidenciada pelo aparecimento de picos e bandas características dos organossilanos grafitezados nas NPG. A Tabela 1 apresenta todos os eventos em comum para as NPG tratadas com os diferentes organossilanos, conforme apresentado na Fig. 1b.

Tabela 1 – Bandas respectivos comprimentos de onda no FTIR das amostras de NPG tratadas com silanos.

Número de onda (cm ⁻¹)			Evento
GPTMS	APTES	VTES	
2925	2925	2919	Vibração simétrica e assimétrica, respectivamente, dos grupos alquila dos silanos [5]
2856	2850	2851	
1262	1260	1262	Vibração de estiramento da ligação dos grupos Si-CH ₃ [4]
1093	1090	1099	Vibração de estiramento da ligação dos grupos Si-O-C [4]
1025	1025	1020	Vibração de estiramento da ligação dos grupos Si-O-Si [4]
798	803	803	Grupo Si-OH [7]

A Fig. 2 apresenta as micrografias obtidas para as amostras de NPG sem tratamento e tratadas com organossilanos. Na amostra pura é possível observar a morfologia de nanoplaquetas com espessura de aproximadamente 50 a 80 nm. Já para as NPG-APTES e NPG-VTES nota-se a individualização de alguns *flakes* após o processo de silanização. O mesmo não ocorre para a amostra NPG-GPTMS, onde as plaquetas apresentam-se empilhadas e compactadas, o que pode ter sido causado pela presença de silano residual na amostra, mesmo após a lavagem.

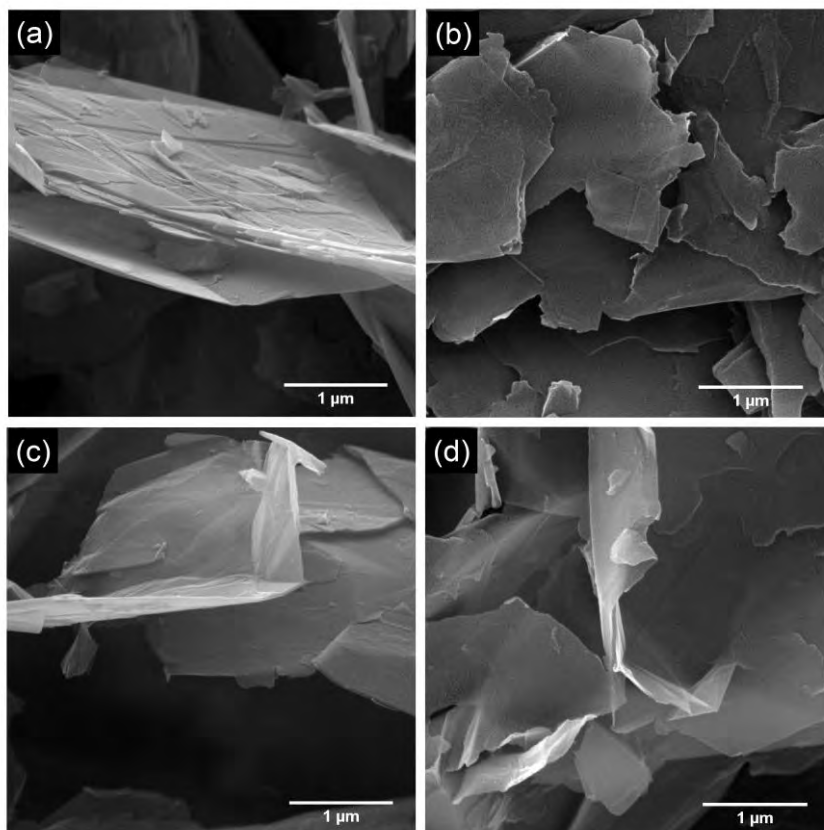


Figura 2 – Micrografias das NPG: (a) como recebida; (b) NPG-GPTMS; (c) NPG-APTES; (d) NPG-VTES (70.000×)

Foi realizada espectroscopia por energia dispersiva a fim de identificar qualitativamente a presença de silano nas amostras tratadas. Conforme ilustra a Fig. 3, observa-se uma boa distribuição aparente dos silanos na superfície das NPG, identificado pela cor verde representando o elemento químico Si. Nas figuras também é possível observar com maior clareza a morfologia das NPG obtidas: para as amostras NPG-GPTMS e NPG-VTES houve aglomeração, o que pode dificultar a dispersão das NPG em resinas epóxi. Já a silanização com APTES produziu *flakes* isolados, o que pode facilitar o processo de dispersão dessas nanocargas na resina epóxi.

Conclusões

Foi possível realizar a modificação superficial das NPG com os silanos GPTMS, APTES e VTES, evidenciado pelo aparecimento dos picos característicos das ligações Si-O-C e Si-O-Si no espectro FTIR. A estabilidade térmica não foi significativamente alterada. Foram obtidas NPG em escala nanométrica mesmo após o processo de silanização com APTES e VTES. Recomenda-se, portanto, a utilização dos silanos APTES e VTES para a grafitação de NPG para posterior uso em nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa, ao Sindicato das Indústrias de Material Plástico do Nordeste Gaúcho (SIMPLAS), e ao Laboratório Central de Microscopia (LCMic) pelas análises de MEV-FEG e EDS.

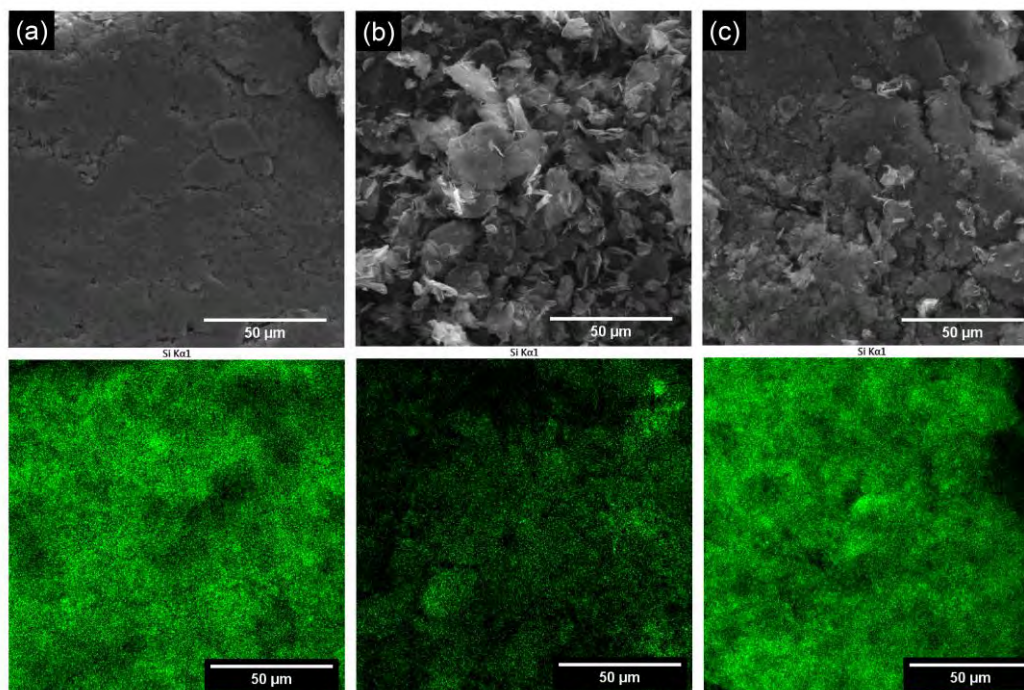


Figura 3 – Micrografias e mapa químico do elemento Si das amostras: (a) NPG-GPTMS; (b) NPG-APTES; (c) NPG-VTES.

Referências

1. F. Wang; L.T. Drzal; Y. Qin; Z. Huang *Compos. Part A.* 2016, 87, 10-22.
2. F. Wang; L.T. Drzal; Y. Qin; Z. Huang *J. Mater. Sci.* 2015, 50, 1082-1093.
3. A. Plyushch; J. Macutkevic; P. Kuzhir; J. Banys; D. Bychanok; P. Lambin; S. Bistarelli; A. Cataldo; F. Micciulla; S. Bellucci *Compos. Sci. Technol.* 2016, 128, 75-93.
4. D. Vennerberg; Z. Rueger; M.R. Kessler *Polymer* 2014, 55, 1854-1865.
5. C.Y. Lee; J.H. Bae; T.Y. Kim; S.H. Chang; S.Y. Kim. *Compos. Part A.* 2015, 75, 11-17.
6. Y. Xie; C.A.S. Hill; Z. Xiao; H. Militz; C. Mai *Compos. Part A.* 2010, 41, 806-819.
7. J. Lee; K.Y. Rhee; S. Park *Compos. Part A.* 2011, 42, 478-483.
8. C.M. Damian; M.A. Vulcan; H. Iovu *U.P.B. Sci. Bull.* 2016, 78, 79-88.
9. F. You; D. Wang; X. Li; M. Liu; G. Hu; Z. Dang *RSC Adv.* 2014, 4, 8799-8807.
10. J. Jose; M.A. Al-Harhi; M.A. AlMa'adeed; J.B. Dakua; S.K. De; *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 1-8.
11. C. Nethravathi; M. Rajamathi *Carbon* 2008, 46, 1994-1998.
12. V.H. Pham; T.V. Cuong; S.H. Hur; E. Oh; E.J. Kim; E.W. Shin; J.S. Chung *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3371.