

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Modificação superficial de partículas de SiC
Bolsista: Helen Beatriz Ferreira
Orientador(a): Cristina Moniz Araujo Lopes
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2013 a julho de 2014

Resumo

A utilização de tecidos poliméricos em proteção balística se deve à capacidade de absorção de energia, flexibilidade e peso reduzido. A utilização de partículas cerâmicas na modificação de tecidos poliméricos balísticos pode aumentar a capacidade de absorção de energia de impacto destes materiais. O objetivo deste trabalho é o tratamento da superfície da nanopartícula de carbeto de silício com diferentes organossilanos, visando a ativação da superfície para promover uma melhor interação das partículas de SiC com as fibras dos laminados têxteis balísticos. As partículas cerâmicas foram modificadas com [(3-glicidoxi) propil] trimetoxissilano (GPTMS) e (3-Aminopropil) trietoxissilano (APTS) e as caracterizações por espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, mostraram que a modificação superficial foi bem sucedida, principalmente com o uso de APTS.

1 Introdução

Tecidos poliméricos são empregados, desde a 2ª Guerra Mundial, como blindagens balísticas, quer sob a forma de blindagens flexíveis, quer sob a forma de blindagens rígidas. A tendência atual nos projetos de blindagens é a busca da melhor relação proteção/peso [1]

Nos últimos anos, há uma tendência crescente de utilização de pós nanométricos buscando o aumento da rigidez de termoplásticos, a melhoria de desempenho tribológico de polímeros e também na obtenção de materiais resistentes a impactos balísticos mais leves e eficientes. A utilização de nanopartículas rígidas impregnadas nos tecidos pode resultar em maior eficiência balística específica. A presença das partículas provocaria um aumento na fricção entre os filamentos do tecido aumentando, assim, a capacidade do mesmo absorver energia de impacto e possibilitando a redução do peso da blindagem. Em todas essas aplicações, a modificação de superfície das nano partículas é uma estratégia para melhorar a

dispersão dos pós em matrizes de polímeros e para adaptar a interação de interface [2]. Vários autores trataram de mecanismos de modificação da superfície de nanopartículas cerâmicas, tais como o carbetto de silício [2-4] e sílica [5].

O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar nanopartículas de carbetto de silício (SiC) modificadas por organossilanos, visando aumentar a interação da carga com as fibras poliméricas para aplicação na fabricação de compósitos híbridos para blindagem balística.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Foi utilizado o pó de carbetto silício – SiC beta com 95% de pureza, Nanoamor, com dimensões 50-60 nm. Os agentes organossilano utilizados para modificar as nanopartículas de SiC foram o (3-Aminopropil) trietoxissilano (APTS) e o [(3-glicidoxi) propil] trimetoxissilano (GPTMS), Aldrich.

O tecido utilizado para impregnação foi o Kevlar[®] 29 (Dupont) cujo polímero base é a poli (*p*-fenilenotereftalamida), com espessura de 0,61 mm e densidade de área de 475 g/cm².

2.2 Reação de modificação das nanopartículas de SiC

Uma suspensão de SiC:etanol 1:10 em massa, soluções de APTS também em etanol com concentrações de 0,1 e 0,2 M, além de uma solução de GPTMS a 0,1 M foram preparadas utilizando álcool etílico 99,8% P.A.

Foram feitas duas sínteses com APTS, utilizando solução de APTS 0,1 M e 0,2 M, ambas na proporção de 100 mL de solução para 200 mL de suspensão de SiC. Também foram feitas duas reações com GPTMS, a condição 1 foi na proporção GPTMS:SiC 0,1:4 e na condição 2 foi utilizado GPTMS:SiC 0,1:2. As partículas obtidas da reação com APTS 0,1 M e 0,2 M foram denominadas APTS-01 e APTS-02, respectivamente, e as partículas obtidas da reação com GPTMS foram chamadas de GPTMS-01 (condição 1) e GPTMS-02 (condição 2).

Para as sínteses a solução de organossilano foi adicionada à suspensão de SiC, homogeneizada por agitação magnética por 20 min e, então, transferida para um balão de fundo redondo de 500 mL. O balão foi posicionado em uma manta de aquecimento e em um condensador de bolas. As reações foram conduzidas a 82°C, sob refluxo, durante 5 horas.

As partículas modificadas foram lavadas em etanol por 3 vezes. No caso do tratamento com GPTMS também foi feita 3 lavagens em acetona. Após as lavagens foi utilizada uma estufa convencional para secagem a 100°C por 24 h.

2.3 Impregnação do SiC tratado no tecido de Kevlar®

Foram utilizados 0,10 g de partículas de SiC não tratado e tratado em cada uma das sínteses em 50 mL de etanol, foi feita agitação por 20 min e sonicação por 30 min. A impregnação das amostras foi feita em placa de Petri mantendo-se as amostras imersas na suspensão por 30 min, sendo em seguida secas em estufa por 30 min.

2.4 Caracterização das nanopartículas de SiC e dos tecidos impregnados

Para caracterização do SiC “como recebido” e dos tratamentos efetuados, foi feita a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) com o equipamento Espectrômetro FT-IR – Spectrum One – PerkinElmer com 20 varreduras, 25°C / 48% de umidade. As técnicas utilizadas foram: IR/ATR (reflectância total atenuada)– Cristal de germânio – 45° - Amostra nos dois lados do cristal e IR/DRIFT (reflectância difusa).

A distribuição de tamanho das partículas foi analisada em suspensões em água e etanol utilizando o equipamento NanoPlus (Particulate Systems).

Para a caracterização dos tecidos impregnados foi feita a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio LEO, modelo 435 VPi, com tensão de 15 KV, modo de captura de elétrons secundários e câmara de alto vácuo, com as amostras previamente metalizadas com ouro. Também foi utilizada a análise EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

3.Resultados e Discussão

As estruturas dos organossilanos utilizados podem ser observadas na Figura 01.

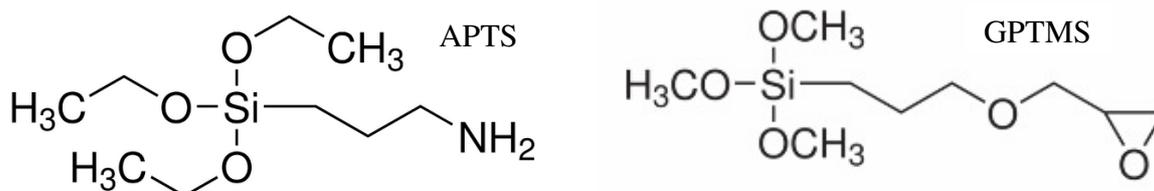


Figura 01 – Estrutura do [(3-amino) propil] trietoxissilano (APTS) e do [(3-glicidoxi) propil] trimetoxissilano (GPTMS).

Em etanol a quente é provável que o grupo amina do organossilano APTS sofra reação com as nanopartículas de SiC, já no GPTMS é provável que sofra reação de alcólise por abertura do anel com a consequente formação de um hidroxietér. A reação com a superfície da nanopartícula de SiC com o organossilano pode ocorrer via grupos silicato ou siloxano com o silício do GPTMS e também via grupos silanol numa reação direta de abertura do anel do grupo glicidóxi.

A Figura 02 mostra os espectros no infravermelho obtidos das nanopartículas.

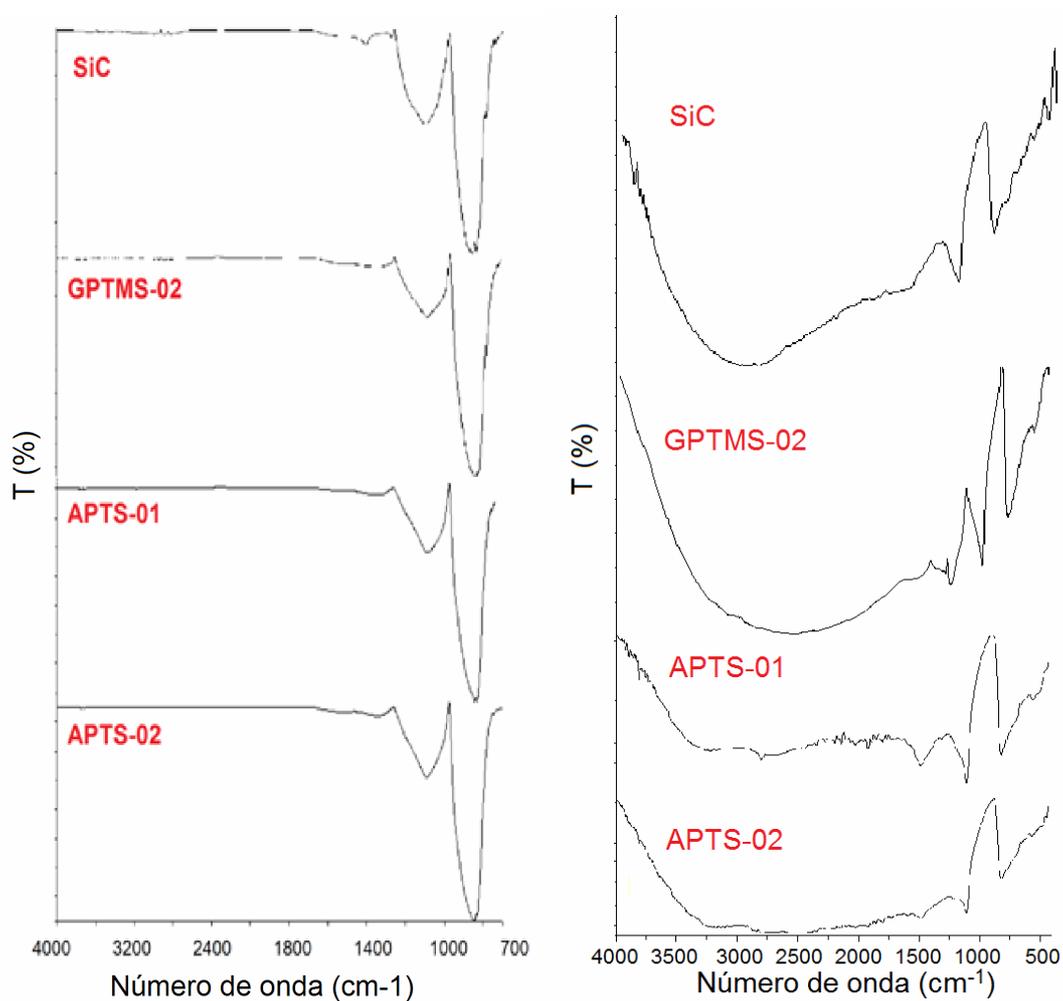


Figura 02 - Espectros de infravermelho comparando partículas cerâmicas não tratadas (SiC) e tratadas com GPTMS e APTS. Técnica IR/ATR à esquerda e IR/DRIFT à direita.

A partir dos espectros gerados foi possível observar que as principais bandas sofreram deslocamento e variação em seu perfil com algum dos tratamentos. Alterações nos picos a 1165 cm^{-1} (Si-O-C-O), 1098 cm^{-1} (Si-O-C e Si-O-Si) e 834 cm^{-1} (Si-C) podem ser atribuídas

à possibilidade de interação do oxigênio presente na superfície do SiC com os grupos reativos dos organossilanos. O aumento de concentração nas reações utilizando o APTS não promoveu significativas mudanças nos espectros, sugerindo que a menor concentração já é eficiente para interagir com o SiC. As partículas tratadas com GPTMS na condição 1 não apresentou alteração em relação ao SiC não tratado, por isso a figura não traz este espectro. Embora a caracterização por infravermelho não tenha sido muito sensível ao tratamento, foi suficiente para indicar que houve modificação e que o APTS foi o organossilano mais eficiente.

Os resultados da análise de distribuição de tamanho de partículas estão apresentados na Tabela 01. Nesta análise pode-se observar que as partículas tratadas com GPTMS na condição 1 apresentaram um diâmetro médio próximo ao do SiC sem tratamento, enquanto a condição 2 de tratamento do mesmo organossilano apresentou um diâmetro bem maior. As amostras tratadas com APTS o pico se deu em cerca de 1000 nm, bem maior que o do SiC sem tratamento, com o APTS também foram identificados diâmetros bem maiores que os encontrados com GPTMS, ultrapassando até 6000 nm. Pode-se também observar que a água possibilitou uma faixa maior de distribuição de tamanhos, com diâmetros maiores para todas as amostras, enquanto que no etanol as partículas apresentaram um comportamento mais definido com um diâmetro menor, indicando a influência do solvente no comportamento das mesmas.

Tabela 01 - Distribuição de tamanho de partículas em diferentes solventes

Partículas	Picos de distribuição de diâmetro (nm)	
	Solventes	
	Água	Etanol
SiC sem tratamento	420 - 500	200
GPTMS:SiC 0,1:4	420	80 – 100
GPTMS:SiC 0,1:2	1600	100
APTS 0,1	700 - 1020	200
APTS 0,2	780 - 1020	150 – 190

As amostras impregnadas foram analisadas por MEV para verificar a interação entre as superfícies das fibras de Kevlar[®] e as partículas tratadas e não tratada (SiC). As imagens obtidas por elétrons secundários são apresentadas na Figura 03.

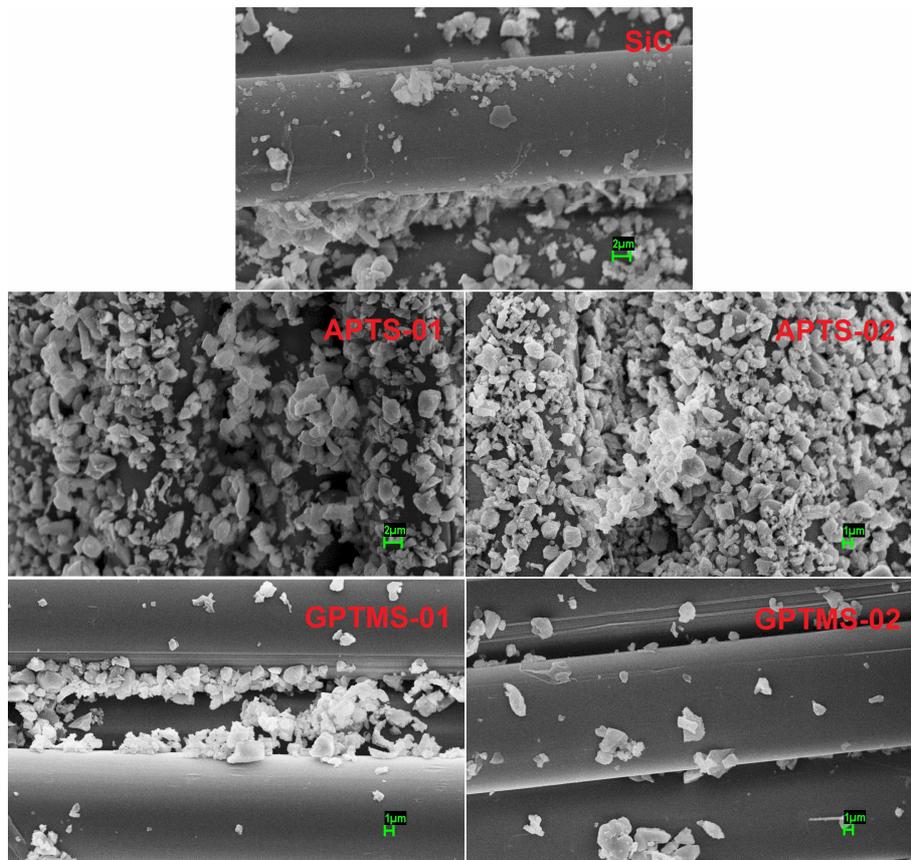


Figura 03 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de Kevlar impregnadas com SiC não tratado e tratado nas diferentes condições – aumento de 5000x.

A partir das imagens, é possível verificar que a reação com APTS nas duas concentrações favoreceu fortemente a interação das nanopartículas de carbeto de silício com as fibras de Kevlar, sugerindo também que talvez as concentrações utilizadas possam estar acima da necessária.

Nas imagens do carbeto de silício tratado com GPTMS, a interação com a fibra não foi tão acentuada, a tratada com uma maior proporção de GPTMS para SiC ainda demonstrou melhores resultados do que a tratada com menor proporção, contudo, a diferença das mesmas em relação a interação da fibra com o SiC como recebido é bem sutil.

Assim sendo, a partir da análise de MEV o organossilano APTS promoveu uma melhor interação entre as partículas de SiC e as fibras do Kevlar. Em complemento a esta análise foi feita a espectroscopia de energia dispersiva que permitiu o mapeamento dos principais elementos nas amostras. A partir destes dados foi possível calcular o percentual de silício na superfície do tecido (Figura 04). É possível observar que o GPTMS não foi

adequado para melhorar a afinidade do SiC com o Kevlar. No entanto, os tecidos impregnados com partículas de SiC tratadas com APTS apresentam os maiores teores superficiais de Si, indicando a maior interação do organossilano com o tecido.

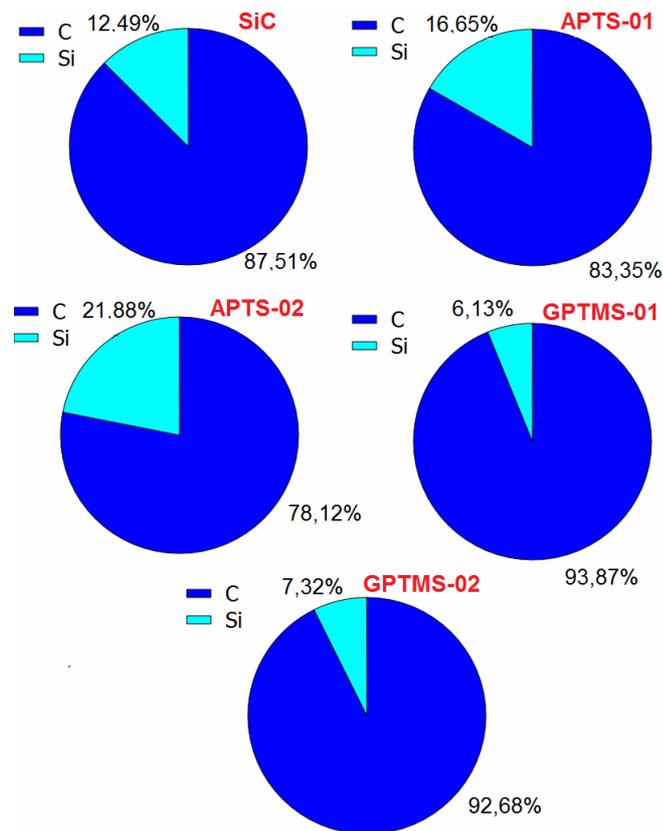


Figura 04 – Teor superficial de silício por MEV/EDS nos tecidos de Kevlar impregnados com partículas de SiC não tratada e submetidas a tratamento com organossilanos.

4. Conclusões

A espectroscopia no infravermelho comprovou que a superfície das nanopartículas de SiC foi alterada, demonstrando a efetividade do método reacional utilizado. Quanto ao objetivo de promover interação entre o SiC tratado e a fibra de tecido polimérico Kevlar, a análise por MEV mostrou que o organossilano APTS promoveu essa maior interação, alcançando o objetivo do presente trabalho. A análise de tamanho de partículas em meio aquoso verificou aumento do diâmetro médio para as partículas tratadas em relação as sem tratamento, fato esse que também comprova a eficiência da modificação superficial .



5. Referências

- [1] ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento Balístico de Compósito de Polietileno de Altíssimo Peso Molecular: Efeito da Radiação Gama. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 2, p. 105-111, 2004.
- [2] LUO, Y.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; FRIEDRICH, K. Surface Grafting onto SiC Nanoparticles with Glycidyl Methacrylate in Emulsion. *Journal of Polymer Science*, v. 42, n.1, p. 3842-3852, 2004.
- [3] RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q.; SHI, G.; JI, Q.L.; WETZEL, B.; FRIEDRICH, K. Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites. *Tribology International*, v. 36, p. 697-707, 2003.
- [4] NOVAK, S.; KOVAC, J.; DRAZIC, G.; FERREIRA, J.M.F.; QUARESMA, S. Surface characterisation and modification of submicron and nanosized silicon carbide powders. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 3545-3550, 2007.
- [5] LEE, C.H.; Park, S.H.; CHUNG, W.; KIM, J.Y.; Kim, S.H. Preparation and characterization of surface modified silica nanoparticles with organo-silane compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 384, 318-322, 2011.