

EFEITO DA ADIÇÃO DE TiO₂ NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E NA CRISTALINIDADE DO COPOLÍMERO DE ETILENO/ACETATO DE VINILA

Ana Cláudia S. Valentim, Maria Inês Bruno Tavares e Emerson Oliveira da Silva*

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CP 68525, 219415-970 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 28/05/2013; aceito em 24/09/2013; publicado na web em 24/10/2013

EFFECT OF ADDING TiO₂ TO ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER ON THE LATTER'S THERMAL PROPERTIES AND CRYSTALLINITY. We investigated the effect of adding titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) to ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer, containing 28% vinyl acetate groups, on the crystallinity and miscibility of the copolymer. Films of EVA/TiO₂ containing 0.25%–1% TiO₂, relative to the total weight of EVA, were prepared from their solution. The obtained films were characterized by X-ray diffraction, low-field nuclear magnetic resonance, and differential scanning calorimetry. The addition of TiO₂ to the EVA copolymer was proved to cause changes in the crystallinity and mobility of the polymer chains of EVA, due to new intermolecular interactions and nanostructure organization.

Keywords: nanocomposites; titanium dioxide; ethylene vinyl acetate copolymer.

INTRODUÇÃO

O campo da nanotecnologia é uma das áreas mais importantes para a investigação e o desenvolvimento em todas as disciplinas técnicas.^{1,2} Sabe-se que os nanocompósitos poliméricos são amplamente estudados por apresentarem melhorias significativas em suas propriedades em comparação com o polímero base. As melhorias são observadas em várias propriedades, como por exemplo, elétricas, mecânicas, térmicas, entre outras.³⁻⁷

Um nanocompósito é definido como um material híbrido cuja partícula dispersa tem pelo menos uma de suas dimensões com até 100 nm. Outra definição mais ampla seria que os nanocompósitos são materiais com partículas inorgânicas ultrafinas que são dispersas em nível nanométrico em uma matriz polimérica homogeneamente.⁸⁻¹³

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) tem uma variedade de aplicações industriais, tais como cabos e fios, embalagens flexíveis, mangueiras e tubos, encapsulantes fotovoltaicos e em calçados. EVA é uma poliolefina relativamente polar (cuja polaridade varia de acordo com o teor de acetato de vinila presente na sua estrutura). O caráter polar permite a formação de mais e melhores interações com nanocargas adicionadas, quando comparado com polietileno.¹⁴⁻¹⁷

A variação no teor de acetato de vinila controla as propriedades do EVA, de modo que ele pode ser aplicado como borrachas, elastômeros e termoplásticos. Muito interesse tem sido despertado pela potencial melhoria da inflamabilidade do EVA preparado na forma de compósitos e nanocompósitos (visando sua aplicação em arame, jaquetas e cabos de isolamento).¹⁷⁻²² Os nanocompósitos poliméricos contendo dióxido de titânio, por exemplo, podem exibir melhores propriedades ópticas, elétricas, térmicas, mecânicas, de barreira e de degradação fotocatalítica.²³⁻³³

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da incorporação de TiO₂ nanoparticulado sobre a cristalinidade, a dinâmica molecular e as propriedades térmicas do EVA.

PARTE EXPERIMENTAL**Materiais**

O EVA (com teor de 28% de acetato de vinila) foi fornecido pela Polietileno União (Brasil), sob a forma de grânulos. O TiO₂ (forma mista anatase e rutilo) foi adquirido junto a Degusa (Brasil). Tetracloreto de carbono (TCE) foi obtido na Tedia Brazil. Todos os materiais foram usados conforme recebidos, ou seja, sem nenhum processo de purificação.

Variação do tempo de ultrassonicação

A ultrassonicação foi usada para desagregar o TiO₂ em TCE, melhorando sua posterior dispersão na matriz de EVA. Foram preparadas soluções de EVA/TiO₂ com tempos de ultrassom que variaram de 5 a 240 minutos. Os filmes obtidos por este estudo foram avaliados quanto à cristalinidade (X_c) por DRX (Difração de Raios X) e quanto à dinâmica molecular por RMN-BC (Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo), por meio da avaliação do tempo de relaxação spin-rede (T₁H), que permite avaliar a dispersão e distribuição da nanopartícula na matriz polimérica.

Incorporação do TiO₂ em EVA

Os filmes de nanocompósitos a base de EVA e dióxido de titânio foram obtidos pelo método de vazamento de dispersão (*casting*). Inicialmente, foram preparadas duas dispersões para cada composição. Uma dispersão cujo soluto é o EVA e outra cujo soluto é o TiO₂, ambas em TCE. As quantidades dos solutos e do solvente foram previamente calculadas de modo que as dispersões resultantes tivessem as concentrações descritas na Tabela 1. A primeira foi obtida a partir de 2 g de EVA em 30 mL de TCE, em refluxo, sob agitação, durante 2 h. A segunda foi preparada dispersando TiO₂, nas quantidades pré calculadas, em 20 mL de TCE e ultrassonificada por 15 min, para promover a desagregação da nanocarga.³⁴ Em seguida, a solução de EVA foi adicionada à dispersão de TiO₂ e a dispersão obtida foi agitada durante 24 h. Posteriormente, a dispersão resultante foi vertida em placa de Petri e mantida em estufa a 90 °C durante 4 dias ou até que apresentassem massa constante.

*e-mail: eos@ima.ufrj.br

Tabela 1. Teor de TiO₂ incorporado em EVA

Quantidade do TiO ₂ (m/m%)	Códigos dos nanocompósitos
0	EVA
0,1	EVA/TiO ₂ (0,25)
0,25	EVA/TiO ₂ (0,25)
0,50	EVA/TiO ₂ (0,50)
0,75	EVA/TiO ₂ (0,75)
1	EVA/TiO ₂ (1)

Caracterização

As amostras foram analisadas por espectrometria de infravermelho (FTIR), Difração de Raios X (WAXD), Termogravimetria (TG), Calorimetria por varredura diferencial (DSC), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e óptica e por relaxometria por ressonância magnética nuclear.

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Perkin-Elmer, em pastilha de KBr, na faixa de 4000-600 cm⁻¹.

As análises de WAXD foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex com a emissão de radiação de CuK α ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente em 40 KV e 30 mA. Os padrões de difração foram coletados numa taxa de varredura de 8 a 80°, ao passo de 0,05° por 1 s. O grau de cristalinidade foi determinado pela relação das áreas dos picos cristalinos pela área total do difratograma das amostras.

A avaliação da estabilidade térmica do EVA dos seus nanocompósitos EVA/TiO₂ foi investigada por TG usando um equipamento da TA Instruments Q500 (USA). As medições foram realizadas sob atmosfera de N₂ na faixa de temperatura 30-600 °C a 10°/min.

O comportamento térmico e o grau de cristalinidade dos filmes EVA e dos EVA/TiO₂ foi investigado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), usando um Instruments Q.1000, a faixa de temperatura foi de 40-200 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Todas as análises DSC foram realizadas sob atmosfera de N₂. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando o calor de fusão do polietileno 100% cristalino ($\Delta H_m, 293 \text{ J g}^{-1}$).³³

As propriedades morfológicas e a cristalinidade do TiO₂ foram avaliadas por meio da microscopia óptica. As micrografias foram obtidas em um microscópio ótico (MO), marca Olympus, modelo SZH10.

A análise microscópica (superfície e forma) dos pós foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol Scanning Microscope JSM-5610 LV). As amostras foram previamente metalizadas com ouro, por 20 segundos (Denton Vacuum Disk II) e as fotomicrografias foram obtidas utilizando uma voltagem de 20 kV e aumentos de 4000 a 8000 x.

As análises de raios X foram realizadas com o objetivo de verificar a forma, a intensidade dos picos para os filmes de EVA para o estudo do tempo de ultrassom e os nanocompósitos de EVA/TiO₂ e para caracterizar os picos do TiO₂. As amostras foram colocadas no porta-amostra e analisadas com a emissão de radiação de CuK α ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), na temperatura ambiente em 40 KV e 30 mA. Os padrões de difração foram coletados na faixa de $2\theta = 8$ a 80°, ao passo de 0,05°/s. Os difratogramas foram obtidos no difratômetro de raios X Rigaku, Miniflex.

Para a determinação das medidas de relaxação nuclear foi utilizado um espectrômetro de RMN de baixo campo Maran Ultra 23, operando a frequência de 23 MHz (para o núcleo de hidrogênio) e equipado com sonda de 18 mm, com variação de temperatura. O tempo de relaxação *spin*-rede do hidrogênio foi determinado diretamente pela sequência de pulso inversão-recuperação (180°- τ -90°), o pulso de 90° foi calibrado automaticamente pelo *software* do equipamento.

A amplitude do FID foi de 40 pontos variando de 0,1 a 5000 ms, com 4 medidas para cada ponto com um intervalo de reciclo de 1 s. Os valores e as intensidades relativas de relaxação foram obtidos pelo *fitting* dos dados exponenciais com a ajuda do programa do equipamento denominado WINFIT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do dióxido de titânio

O TiO₂ foi analisado para se conhecer seu comportamento estrutural, morfológico e dinâmico.

A Figura 1 apresenta o espectro de infravermelho do TiO₂. Neste observam-se duas bandas principais: uma banda larga em torno de 669-555 cm⁻¹, referente à ligação Ti-O-Ti e uma banda em 3450 cm⁻¹, referente aos grupos hidroxilas presentes na superfície do óxido.

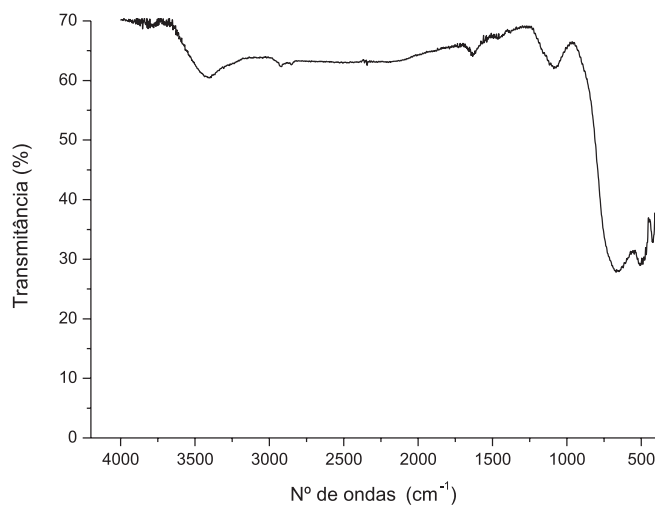


Figura 1. Espectro de FTIR do TiO₂

A análise de WAXD (Figura 2) mostrou que o TiO₂ utilizado é composto por anatase com traços de rutilo.

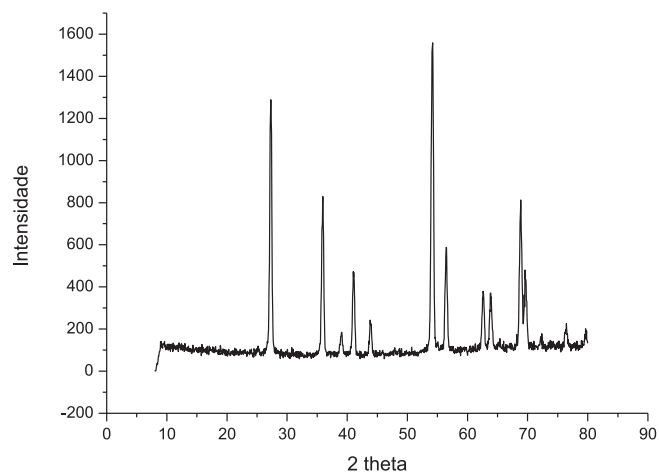


Figura 2. Difratograma de raios X do TiO₂ na forma anatase

A Figura 3 apresenta as micrografias óticas do TiO₂ com e sem luz polarizada. Observam-se aglomerados com formatos esféricos e superfície aparentemente lisa.

A micrografia eletrônica de varredura do TiO₂ (Figura 4) mostra os aglomerados de um óxido poroso, com partículas de formato de bastões e com tamanho de aproximadamente 0,25 micrômetros.

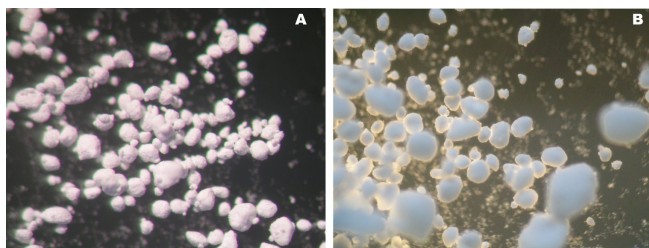


Figura 3. Microscopia ótica do TiO₂ (A) com luz polarizada e (B) sem luz polarizada

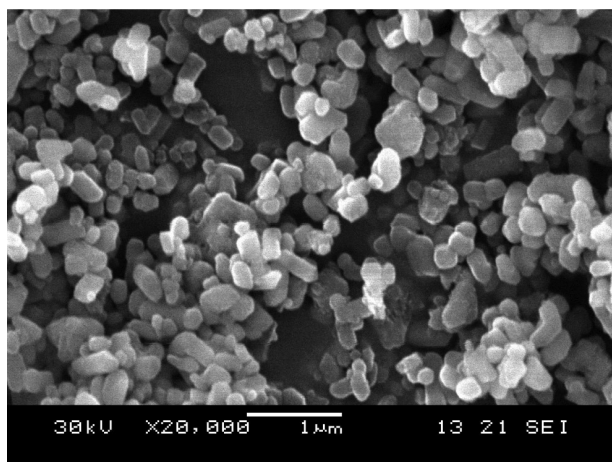


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura do TiO₂

Efeito do tempo de ultrassom na dispersão do TiO₂ em EVA

A Tabela 2 mostra a relação entre tempo de ultrassom, empregado para a dispersão da nanopartícula; tempo de relaxação spin-rede (T_{1H}) e o grau de cristalinidade dos filmes EVA/TiO₂ (determinado por WAXD).

Tabela 2. Tempo de relaxação e grau de cristalinidade dos filmes EVA/TiO₂

Amostras	Tempo do ultrassom (min)	T_{1H} (ms)	Xc (%)
EVA	0	60	87
EVA/TiO ₂	5	60	85
	10	60	80
	15	60	64
	20	59	62
	30	59	61
	60	59	60
	120	58	58
	240	58	56

A análise dos dados da Tabela 2 mostrou que a variação de tempo de aplicação do ultrassom não influenciou significativamente na dinâmica molecular dos materiais. Isso indica que o TiO₂ não teve uma forte interação com a matriz polimérica. Entretanto, o grau de cristalinidade do polímero sofreu decréscimos na faixa de 10 a 20 minutos; entre 20 e 60 minutos houve uma linearidade nos dados, tornando a diminuir levemente a 120 min, e mantendo-se constante a 240 min. Assim, os tempos de ultrassom escolhidos para a obtenção dos nanocompósitos de EVA/TiO₂ foram 20 e 240 minutos, que foram designados como metodologia 1 e 2, respectivamente.

Os filmes de EVA/TiO₂ assim obtidos foram caracterizados por WAXD, análise térmica (TG e DSC) e RMN-BC visando caracterizar aspectos estruturais, térmicas e de dinâmica molecular.

Os padrões de difração de raios X das amostras podem ser vistos na Figura 5. De acordo com os dados apresentados na Figura 5, o EVA apresenta um pico em $2\theta=22,0^\circ$ resultante da região cristalina deste polímero. As localizações dos picos correspondentes aos nanocompósitos de EVA/TiO₂ não mudaram significativamente pelo aumento da incorporação do TiO₂. Entretanto, a intensidade do pico diminuiu com o aumento do teor de TiO₂, indicando um aumento da fase amorfa. Na metodologia 2, o grau de cristalinidade diminuiu de forma mais rápida que na metodologia 1 (Tabela 3). A incorporação de partículas de TiO₂ altera o processo de cristalização. Ocorre a formação de cristais menores e imperfeitos devido à geração de excesso de núcleos de cristalização.

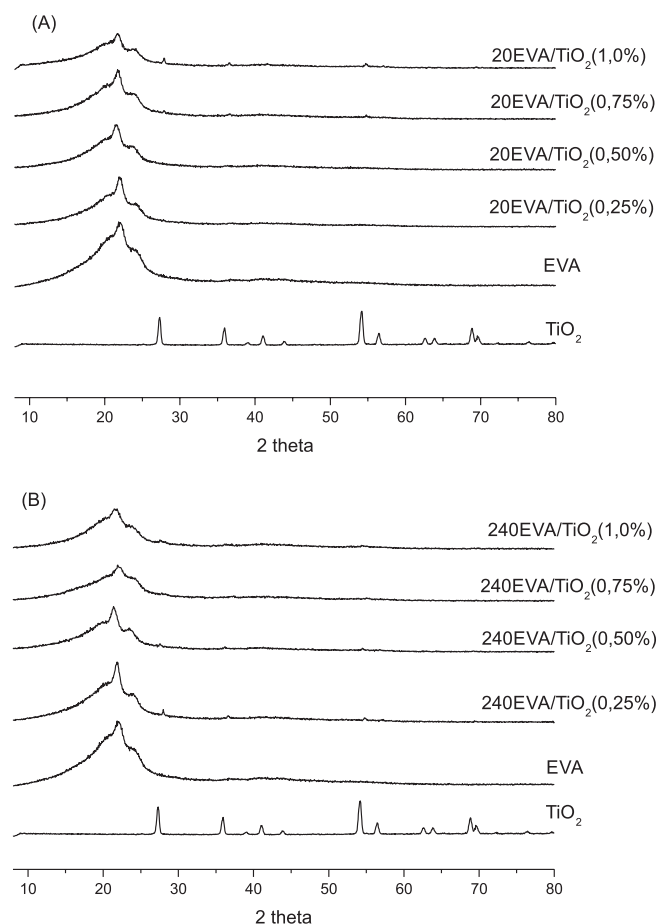


Figura 5. Difratogramas dos nanocompósitos de EVA/TiO₂ obtidos pelas metodologias 1 (A) e 2 (B)

Na Tabela 3, observa-se que não há diferença significativa entre os T_{1H} médios quando se compara os diferentes métodos de preparação das amostras. Entretanto, os perfis dos domínios de mobilidade apresentados na Figura 6 mostram uma mudança significativa nas duas metodologias. Com o aumento da incorporação do TiO₂, ocorre um alargamento da curva de domínios visto no material tanto com 20 min e mais expressivamente com 240 min de ultrassom. O aumento da concentração de TiO₂ provocou alterações na organização molecular do sistema, o que conseqüentemente afeta a mobilidade molecular da matriz polimérica, mostrando que este tornou-se mais desorganizado, ou seja, mais amorfo, e com formação de domínios de mobilidades distintas, dado a formação de interações múltiplas entre as partículas

Tabela 3. Tempo de relaxação e grau de cristalinidade dos nanocompósitos de EVA/TiO₂

Nanocompósitos	Tempo de Relaxação T ₁ H (ms)	Xc Obtidos por DRX	2θ
EVA	60	86,6	22,0
20 EVA/TiO ₂ (0,25)	59	73,9	22,1
20 EVA/TiO ₂ (0,50)	59	60,4	21,5
20 EVA/TiO ₂ (0,75)	58	58,4	21,2
20 EVA/TiO ₂ (1)	58	57,5	21,7
240 EVA/TiO ₂ (0,25)	59	75,0	21,7
240 EVA/TiO ₂ (0,50)	59	60,7	21,9
240 EVA/TiO ₂ (0,75)	58	54,7	21,4
240 EVA/TiO ₂ (1)	58	50,9	21,5

do óxido e da matriz polimérica. Esses resultados complementam e corroboram os resultados obtidos por WAXD mostrando uma queda no grau de cristalinidade dos nanocompósitos.

O efeito da adição e da concentração de TiO₂ sobre a cristalinidade da matriz de EVA foi investigada por DSC e a estabilidade térmica foi avaliada por análise TG. A Tabela 4 relaciona os dados obtidos por DSC, TG e WAXD das amostras. Não foram observadas mudanças significativas na temperatura de cristalização (T_c) e de fusão cristalina (T_m) com a adição de TiO₂. O Xc determinado por DSC decresceu com o aumento da adição do TiO₂, apresentando a mesma tendência observada pelo WAXD.

A análise TG das amostras mostrou uma pequena melhoria na estabilidade térmica das amostras em ambos os métodos de preparação. Quando as partículas de TiO₂ estão bem dispersas na matriz polimérica ocorre o aumento da estabilidade térmica da matriz. Isso pode ser devido à absorção de calor pelas partículas de TiO₂ da matriz polimérica ocorrer antes do primeiro estágio de degradação do EVA, que é a desacetilação.

CONCLUSÕES

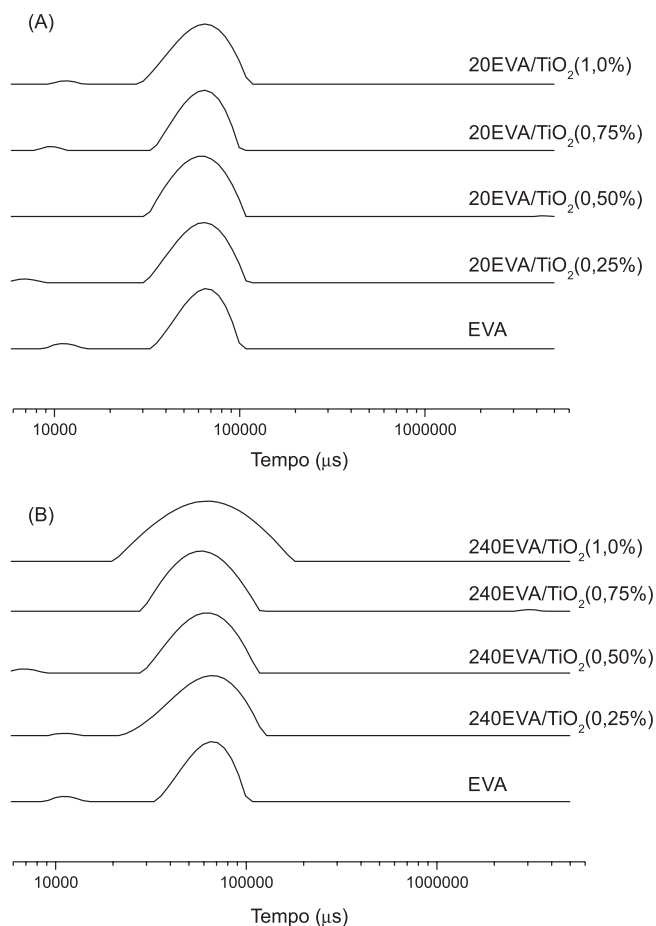
Sistemas nanocompósitos de EVA/TiO₂ foram obtidos em ambos os tempos de ultrassonicação. O aumento da concentração de TiO₂ diminuiu o Xc para todas as amostras, sendo que o método com maior tempo de ultrassonicação promoveu uma maior diminuição do Xc. O aumento do teor de TiO₂ provocou uma desorganização molecular, refletindo em um aumento da fase amorfa, conforme observado pela análise de T₁H.

As técnicas de caracterização escolhidas geraram uma metodologia analítica que permitiu entender o comportamento dos nanocompósitos de EVA/TiO₂, visando a geração de materiais com melhores

Tabela 4. Parâmetros térmicos e de DRX do EVA e dos nanocompósitos de EVA/TiO₂

Nanocompósitos	T _c (°C) ± 1°	T _m (°C) ± 1°	ΔH _m (J.g ⁻¹)	Xc ^a (%)	Xc ^b (%)	Tdeg ^c (°C) ± 1°
EVA	55	69	69,2	23,6	89,5	478
EVA/TiO ₂ (0,10)	55	69	69,1	23,5	86,5	480
EVA/TiO ₂ (0,25)	55	69	65,2	22,2	78,3	479
EVA/TiO ₂ (0,50)	56	69	60,3	20,5	60,7	479
EVA/TiO ₂ (0,75)	56	70	56,6	19,3	52,6	481
EVA/TiO ₂ (1)	55	70	50,8	17,3	41,1	481

^aobtido por DSC; ^bobtido por DRX; ^cTemperatura de degradação.

**Figura 6.** Curvas de domínio de T₁H do EVA e do sistema EVA/TiO₂, obtidos pelas metodologias 1 (A) e 2 (B)

propriedades de proteção de radiação ultravioleta, para aplicações em que os materiais poliméricos são expostos a luz.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Capes e à Faperj pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Gheno, G. S.; Basso, N. R.; Hübler, R.; *Macromol. Symp.* **2011**, 299-300, 74.
- Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, 49, 3187.
- Bistričić, L.; Baranović, G.; Leskovic, M.; Bajsić, E. G.; *Macromol. Symp.* **2011**, 305, 126.

4. Zhang, J.; Wilkie, C. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 163.
5. Kickelbick, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83.
6. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, *28*, 1.
7. Tjong, S. C.; *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *53*, 73.
8. Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Moraes, P. C.; *Nanotecnologia*; Artliber: São Paulo, 2006.
9. http://www.fundacionbankinter.org/system/documents/7345/original/Resume_ejecutivo_Accenture.pdf, acessada em Janeiro 2012.
10. Andaluz, J. L.; Paramo, J. S. *Madri+d.* **2005**, *34*. Disponível em <<http://www.madrimasd.org/revista/revista34/tribuna/tribuna4.asp>>, acessada em Janeiro 2012.
11. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; *Polímeros* **2006**, *16*, 136.
12. Hwu, J. M.; Jiang, G. J.; Gao, Z. M.; Xie, W. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *83*, 1702.
13. Tavares, M. I. B.; Nogueira, R. F.; San Gil, R. A. S.; Preto, M.; Silva, E. O.; Silva, M. B. R.; Miguez, E.; *Polym. Test.* **2007**, *26*, 1100.
14. Zanetti, M.; Costa, L.; *Polymer* **2004**, *45*, 4367.
15. Gupta, R. K.; Prasad, R.; Chaudhary, D. S.; Kamal, M. R.; *J. Polym. Eng.* **2006**, *26*, 805.
16. Cui, L.; Paul, D. R.; *Polymer* **2007**, *48*, 6325.
17. Cui, L.; Paul, D. R.; *Macromol. Symp.* **2011**, *301*, 9.
18. Passos, A. A.; Tavares M. I. B.; Cucinelli Neto R. P.; Moreira L. A.; Ferreira, A. G.; *Polímeros* **2011**, *21*, 1.
19. Zattera, A. J.; Zene, M.; Ferreira, C. A.; *Polímeros* **2005**, *15*, 73.
20. Stael, G. C.; D'almeida, J. R. M.; Tavares, M. I. B.; *Polym. Test.* **2000**, *19*, 251.
21. Alle, N. S.; Edge, M.; Rodriguez, M.; Liauw, C.; Fontan, E.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 657.
22. Preston, C. M. L.; Gandara, A.; Hopewell, J. L.; Shanks, R. A.; Mathys, Z.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 533.
23. He, Q.; Wu, L.; Gu, G.; You, B.; *High Perform. Polym.* **2002**, *14*, 383.
24. Vu, Q. C.; Pavlik, M.; Hebestreit, R. U.; *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 69.
25. Prashantha, K.; Rashmi, B. J.; Venkatesha, T. V.; Lee, J. H.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2006**, *65*, 340.
26. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K.; *Langmuir* **1998**, *14*, 3160.
27. Li, C.; Tang, A.; Zou, Y.; Liu, X.; *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 59.
28. Ou, B.; Li, D.; Liu, Y.; *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 421.
29. Fray, M. E.; Boccaccini, A. R.; *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2300.
30. Yang, J. L.; Zhang, Z.; Zhang, H.; *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 2374.
31. Xian, G.; Walter, R.; Hauptert, F.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 3199.
32. Ling, Z.; Lihong, T.; Zhongshi, L.; Zhenghe, P.; *Appl. Catal., A* **2004**, *264*, 237.
33. Preston, C. M. L.; Gandara, A.; Hopewell, J. L.; Shanks, R. A.; Mathys, Z.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 533.
34. Dornelas, C. B.; Grillo, L. A. M.; Junior, I. D. B.; Nascimento, T. G.; Resende, D. K.; Tavares, M. I. B.; Gomes, A. S.; Junior, A. M.; Cabral, L. M.; *Polímeros* **2010**, *20*, 275.