

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
PP/GRAFITE ESFOLIADO**

Creusa Iara Ferreira

Tese de Doutorado

Porto Alegre, dezembro de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
PP/GRAFITE ESFOLIADO**

Creusa Iara Ferreira

Tese realizada sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

DEDICATÓRIA

**Dedico esta tese à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão.
Minhas referências e minha âncora, sempre.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar forças e serenidade para seguir em frente e contornar os obstáculos que se opuseram;

À minha família, meus pais e meu irmão, que sempre acreditaram em mim e me apoiaram quando precisei, sendo sempre a minha base;

À Prof^a. Raquel Mauler, pela acolhida no seu grupo por mais de 6 anos. Pelos ensinamentos e pelo crescimento em todo esse período;

Aos membros da banca que se dispuseram prontamente a estar presentes nesta defesa. À Prof^a. Naira Balzaretti, que desde o início do mestrado e ainda hoje sempre foi muito solícita em ouvir os alunos e ajudar no que fosse necessário; ao Prof. Ricardo Oliveira, pelas inúmeras conversas e conselhos e ao Mauro Oviedo, por trazer idéias inovadoras e ter nos apresentado o grafite e todas as suas qualidades;

Aos colegas do K-212, todos que por lá passaram e de alguma forma fizeram também parte deste trabalho. Foram muitos e não vou nomeá-los para não esquecer ninguém, cada um foi especial ao seu modo, mas gostaria aqui de citar aqueles que estiveram comigo nas horas mais difíceis: Charles Dal Castel, Evelise Fonseca, Hugo Tiggemann, Kelly Santos, Larissa Carli, Luiz Barbosa, Stael Tonial e Virgínia Serra. Obrigada por todo o apoio e por terem tornado estes anos de convívio mais suaves e alegres;

Ao Prof. Guilherme Barra da UFSC pelas medidas de condutividade elétrica e pela prontidão durante as análises e na interpretação dos dados;

Ao CNPq pela bolsa de estudos de doutorado;

À todos que de alguma forma me ajudaram a subir mais este degrau, o meu muito obrigada!

It ain't how hard you hit; it's about how hard you can get hit, and keep moving forward.
How much you can take, and keep moving forward. That's how winning is done.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados ou publicados nos seguintes periódicos ou congressos:

Ferreira, C.I.; Dal Castel, C.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S. *Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposite*. *Thermochimica Acta* 2013,553, 40-48.

Ferreira, C.I.; Bianchi, O.; Dal Castel, C.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S. *Morphological, viscoelastic and mechanical characterization of PP/exfoliated graphite nanocomposites*. [Revista Polímeros Ciência e Tecnologia - aceite]

Ferreira, C.I.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S. *Nanocompósitos de grafite dispersos em matrizes poliméricas e processo de obtenção destes*. 2011. Pedido de patente PI1104143-9.

Ferreira, C. I.; Barbosa, L. G.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S. *Uso de diferentes métodos na esfoliação do grafite em nanocompósitos de polipropileno*. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão, SP.

Ferreira, C. I.; Barbosa, L. G.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S. *Polypropylene/graphite nanocomposites: use of sonication in the graphite foliation*. Polymer Processing Society 27th Annual Meeting, 2011, Marrakech, Marrocos.

Ferreira, C. I.; Dal Castel, C.; Bianchi, O.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S. *Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/graphite nanocomposites*. Polymer Processing Society 26th Annual Meeting, 2010, Banff, Canadá.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| Resumo | xiii |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão bibliográfica | 3 |
| 2.1 Grafite | 3 |
| 2.1.1 Grafite Oxidado (GO)..... | 4 |
| 2.1.2 Grafite esfoliado (GE) | 5 |
| 2.1.3 Grafeno | 6 |
| 2.2 Nanocompósitos com grafite | 8 |
| 2.2.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos polímero/grafite | 8 |
| 2.2.1.1 Método de polimerização <i>in situ</i> | 8 |
| 2.2.1.2 Método de intercalação por solução | 9 |
| 2.2.1.3 Método da intercalação no estado fundido | 10 |
| 2.2.2 Propriedades dos nanocompósitos com grafite | 10 |
| 2.2.2.1 Morfologia | 10 |
| 2.2.2.2 Reologia e propriedades viscoelásticas | 12 |
| 2.2.2.3 Percolação elétrica e condutividade | 13 |
| 2.2.2.4 Reforço e propriedades mecânicas | 15 |
| 2.2.2.5 Condutividade térmica e estabilidade dimensional | 18 |
| 2.2.2.6 Propriedade de barreira a gases | 19 |
| 2.2.3 Aplicação dos nanocompósitos com grafite | 20 |
| 2.2.4 Nanocompósitos de Polipropileno com Grafite..... | 22 |
| 2.3 Estudos Anteriores do Grupo em Nanocompósitos..... | 23 |
| 3 Objetivos..... | 25 |
| 4 Parte Experimental | 26 |
| 4.1 Materiais | 26 |
| 4.2 Obtenção dos Nanocompósitos | 26 |
| 4.2.1 Preparação dos Grafites | 26 |
| 4.2.2 Método de Intercalação em Solução..... | 27 |
| 4.2.3 Método Intercalação no Estado Fundido | 27 |
| 4.3 Caracterização..... | 29 |
| 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 29 |
| 4.3.2 Difração raios-x | 30 |
| 4.3.3 Espectroscopia Raman..... | 30 |

| | |
|---|----|
| 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)..... | 31 |
| 4.3.5 Ensaio de Tração | 31 |
| 4.3.6 Resistência ao Impacto | 31 |
| 4.3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM) | 32 |
| 4.3.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) | 34 |
| 4.3.9 Condutividade Elétrica | 36 |
| 4.3.10 Reometria Oscilatória | 36 |
| 4.3.11 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM) | 37 |
| 4.3.12 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... | 37 |
| 5. Resultados e Discussões | 40 |
| 5.1 Caracterizações do grafite | 40 |
| 5.2 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos PP/GE | 44 |
| 5.2.1 O Uso do Ultrassom na Esfoliação do Grafite | 44 |
| 5.2.1.1 Efeito do Tempo de Sonificação | 46 |
| 5.2.2 Avaliação de Diferentes Métodos de Esfoliação do Grafite..... | 49 |
| 5.2.3 Efeito do Uso de Auxiliares de Fluxo no Processo de Sonificação..... | 52 |
| 5.2.4 Condições de Processo na Obtenção de Nanocompósitos PP/Grafite..... | 55 |
| 5.2.4.1 Efeito das Condições de Processo – Enchimento de Rosca | 55 |
| 5.2.4.2 Efeito das Condições de Processo – Perfil de Rosca, Perfil de Temperatura e Velocidade..... | 57 |
| 5.2.4.3 Efeito do Teor de Grafite nos Nanocompósitos | 61 |
| 5.2.5 Comparação do Método de Intercalação em Solução e em Estado Fundido nos Nanocompósitos PP/Grafite..... | 65 |
| 5.3 condutividade elétrica: o papel das condições de obtenção dos nanocompósitos com grafite..... | 69 |
| 5.4 Estudos Complementares dos Nanocompósitos PP/GE | 77 |
| 5.4.1 Comportamento Reológico dos Nanocompósitos PP/Grafite Esfoliado | 77 |
| 5.4.2 Cinética de Cristalização Isotérmica e Não Isotérmica | 83 |
| 5.4.2.1 Morfologia dos Cristalitos | 83 |
| 5.4.2.2 Cinética de Cristalização Não Isotérmica..... | 85 |
| 5.4.2.3 Cinética de Cristalização Isotérmica | 89 |
| 6. Considerações Finais | 94 |
| 6.1 Conclusão | 95 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 96 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Número de publicações relacionados às palavras chave ‘ <i>graphene</i> ’ e ‘ <i>graphene composites</i> ’ até outubro de 2012 (busca realizada pelo <i>Scopus</i>). | 2 |
| Figura 2. Representação da estrutura de lamelas do grafite. | 3 |
| Figura 3. Representação de uma lamela de grafite oxidado (GO)..... | 5 |
| Figura 4. Micrografias de MEV do (a) grafite intercalado e (b) grafite esfoliado. | 5 |
| Figura 5. Estruturas de diferentes alótropos do carbono. Da esquerda para a direita: diamante (3-D), grafite e grafeno (2-D), nanotubo de carbono (1-D) e fulereno (0-D)... | 6 |
| Figura 6. Tipo de morfologia dos nanocompósitos com nanocargas lamelares: (a) aglomerada, (b) intercalada e (c) esfoliada..... | 11 |
| Figura 7. Imagem de MET de agregados de grafeno – estrutura dobrada..... | 11 |
| Figura 8. Variação do módulo de armazenamento em função da frequência oscilatória em nanocompósito com argila. | 12 |
| Figura 9. (a) e (b) Micrografias de MEV de GnP randomicamente dispersos em matriz epóxi. (c) Modelo esquemático 3-D da rede condutora de GnP..... | 13 |
| Figura 10. Comparação do reforço em Nylon 6 de nanoargila (organicamente modificada) e fibra de vidro | 15 |
| Figura 11. Esquema de deformação de um nanocompósito e de um polímero | 16 |
| Figura 12. Mecanismo de reforço em compósitos: (a) curva típica tensão x deformação de um polímero, de uma carga de alto módulo e do compósito resultante. (b) transferência de carga da matriz para o reforço em seu comprimento em relação à tensão aplicada..... | 17 |
| Figura 13. Mecanismos de dissipação de energia durante processo de fratura. | 18 |
| Figura 14. Condutividade térmica de nanocompósitos de epóxido com grafite esfoliado (GNP), negro de fumo (CB) e nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs)..... | 20 |
| Figura 15. Propriedade de barreira a gases. (a) Ilustração do caminho tortuoso a gases formado pelas lamelas de nanocargas. (b) Medida da permeabilidade a oxigênio para nanocompósitos de PS com óxido de grafite e argila e modelos teóricos..... | 21 |
| Figura 16. Ilustração da extrusora: (a) esquema das zonas de aquecimento; (b) perfil de rosca de baixo cisalhamento (LS); (c) perfil de rosca de alto cisalhamento (HS)..... | 28 |
| Figura 17. Forças interatômicas em função da distância..... | 33 |
| Figura 18. Imagens de AFM (a) topográfica e (b) de fase do grafite oxidado e (c) imagem topográfica 3D do grafite modificado..... | 34 |
| Figura 19. Micrografias de MEV do (a) grafite natural e (b) grafite esfoliado..... | 40 |
| Figura 20. Difratoogramas de raios-x dos grafites. | 41 |
| Figura 21. Espectroscopia Raman dos grafites..... | 42 |
| Figura 22. Micrografias de MET dos nanocompósitos com (a) grafite natural, (b) grafite intercalado e (c) grafite esfoliado. | 43 |
| Figura 23. Imagens de AFM do grafite esfoliado: (a) topografia; (b) fase e (c) exemplo de análise do perfil de partícula..... | 46 |
| Figura 24. Módulo elástico dos nanocompósitos em relação ao tempo de sonificação dos grafites. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 25. Micrografias de MET dos nanocompósitos com GE sonificados por (a) 0h; (b) 3h; (c) 7h..... | 50 |
| Figura 26. Micrografias de MET dos nanocompósitos com GE pré-tratados com (a) US; (b) UT; (c) UST; (d) USM..... | 51 |
| Figura 27. Sonificação do grafite na presença de moléculas no meio. (adaptado de Green e colaboradores ¹⁴⁹)..... | 53 |
| Figura 28. Micrografias dos nanocompósitos com GE sonificados (a-b) sem e (c-d) com auxiliar de fluxo (PPG)..... | 54 |
| Figura 29. Micrografias de MET dos nanocompósitos a velocidade de rosca de (a) 200rpm (b) 400rpm e (c) 1000rpm..... | 56 |
| Figura 30. Micrografias de MET dos nanocompósitos obtidos nas condições de processo (a) LSTPR1, (b) HSTLR1, (c) HSTPR1 e (d) HSTPR2..... | 58 |
| Figura 31. Micrografia de MEV da superfície fraturada de nanocompósito PP/grafite esfoliado..... | 60 |
| Figura 32. Comparação do módulo elástico de diferentes polímeros com o nanocompósito PP/EG..... | 63 |
| Figura 33. Micrografias de MET dos nanocompósitos com 20% de GE processadas em (a-b) HSTPR1 e (c-d) HSTPR2..... | 64 |
| Figura 34. Micrografias de MET dos nanocompósitos com 2% de GE obtidos através de (a) mistura direta ou (b) <i>masterbatch</i> | 65 |
| Figura 35. Mapeamento condutivo dos canais de negro de fumo em poliisopreno com (a) 10% CB, (b) 15% CB e (c) 20% CB ¹⁶¹ | 69 |
| Figura 36. Micrografias de TEM dos nanocompósitos obtidos através de (a-b) intercalação no estado fundido direta e (c-d) diluição de <i>masterbatch</i> em solução..... | 68 |
| Figura 37. Imagens de AFM do nanocompósito com 10% de GE: (a) fase; (b) mapeamento de corrente e (c) medida de corrente dos pontos marcados em (b)..... | 70 |
| Figura 38. Imagens de AFM do nanocompósito com 20% de grafite: (a) topografia; (b) mapeamento de corrente e (c) medida de corrente..... | 71 |
| Figura 39. Condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos por mistura direta..... | 74 |
| Figura 40. Condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos por diferentes métodos..... | 76 |
| Figura 41. Micrografias dos nanocompósitos com (a) 2% e (b) 10% de grafite esfoliado..... | 77 |
| Figura 42. Módulos de armazenamento (E') e perda (E'') em função da temperatura para os nanocompósitos PP/grafite esfoliado..... | 78 |
| Figura 43. Amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para os nanocompósitos PP/grafite esfoliado..... | 79 |
| Figura 44. Viscosidade complexa em função da frequência angular dos nanocompósitos PP/grafite esfoliado..... | 80 |
| Figura 45. Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular dos nanocompósitos PP/grafite esfoliado..... | 82 |
| Figura 46. Difratoograma de raios-x do polipropileno e do nanocompósito com grafite..... | 84 |
| Figura 47. Imagens de POM do (a) polipropileno e (b) nanocompósitos de PP com 2% de GE..... | 85 |

| | |
|--|----|
| Figura 48. Curvas de DSC a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do PP e dos nanocompósitos PP/GE..... | 86 |
| Figura 49. Desenvolvimento da cristalinidade relativa com o tempo de cristalização... | 88 |
| Figura 50. Evolução da energia de ativação de cristalização (ΔE_{x_t}) em função da cristalinidade relativa..... | 89 |
| Figura 51. Termogramas de DSC da cristalização isotérmica a diferentes temperaturas de cristalização. | 89 |
| Figura 52. Gráficos de $\log(-\ln(1-X_t))$ vs. $\log t$ para a cristalização isotérmica. | 90 |
| Figura 53. Gráficos de $\ln k^{1/n}$ vs $1/T$ para determinação da energia de cristalização do PP e dos nanocompósitos PP/GE sob condições isotérmicas. | 92 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Propriedades de nanocargas baseadas em carbono e argila..... | 7 |
| Tabela 2. Limite de percolação para diferentes polímeros carregados com TrGO, CB e MWCNT..... | 14 |
| Tabela 3. Picos da espectroscopia Raman dos grafites. | 43 |
| Tabela 4. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes tipos de grafite. | 44 |
| Tabela 5. Tamanho das partículas de GE em relação ao tempo de sonificação..... | 47 |
| Tabela 6. Módulo elástico dos nanocompósitos com grafites tratados em diferentes tempos de sonificação..... | 48 |
| Tabela 7. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes métodos de esfoliação do grafite..... | 52 |
| Tabela 8. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com e sem a adição de auxiliar de fluxo na sonificação. | 55 |
| Tabela 9. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com diferentes velocidades de rosca. | 57 |
| Tabela 10. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos em diferentes condições de processo. | 59 |
| Tabela 11. Estatística de <i>t</i> de <i>Student</i> para as variáveis estudadas. | 61 |
| Tabela 12. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite..... | 62 |
| Tabela 13. Propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos obtidos por intercalação em solução e no estado fundido. | 67 |
| Tabela 14. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos através de intercalação no estado fundido direta e por diluição de <i>masterbatch</i> em solução..... | 68 |
| Tabela 15. Métodos de preparo dos nanocompósitos e nomenclatura utilizada..... | 72 |
| Tabela 16. Condutividade elétrica dos nanocompósitos PP/grafite preparados por diferentes métodos..... | 73 |
| Tabela 17. Inclinação de G' e G'' versus a frequência angular (ω) para os nanocompósitos PP/GE. | 81 |
| Tabela 18. Comportamento não isotérmico do PP e nanocompósitos PP/grafite. | 87 |
| Tabela 19. Resultados da análise de Avrami para a cristalização isotérmica do PP e nanocompósitos PP/grafite. | 92 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PP – polipropileno
GnP – nanoplateletes de grafite
GO – óxido de grafite
GE – grafite esfoliado
HDPE – polietileno de alta densidade
MET – microscopia eletrônica de transmissão
DMA – análise dinâmico-mecânica
PPG – polipropileno glicol
DMF – N, N –dimetilformamida
MEV – microscopia eletrônica de varredura
AFM – microscopia de força atômica
 T_g – temperatura de transição vítrea
 T_c – temperatura de cristalização
 t – tempo
HDT – temperatura de deflexão térmica
 T_m – temperatura de fusão
 X_c – grau de cristalinidade
 E' – módulo de armazenamento no estado sólido
 E'' – módulo de perda no estado sólido
 G' – módulo de armazenamento no estado fundido
 G'' – módulo de perda no estado fundido
 T_p – temperatura do pico de cristalização
 $t_{1/2}$ – tempo para 50% de cristalização
 ΔE – barreira energética para cristalização
POM – microscopia óptica de luz polarizada
 n e k – parâmetros de Avrami

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos PP/grafite esfoliado buscando alcançar propriedades mecânicas melhoradas e a condutividade elétrica desta matriz isolante. Foram avaliados sistematicamente diferentes métodos de obtenção dos nanocompósitos a fim de encontrar a melhor dispersão da nanocarga na matriz e, conseqüentemente, incremento nas demais propriedades.

A separação das lamelas do grafite esfoliado através de métodos como ultrassom, ultra-turrax e intercalação em solução foram avaliadas. Os métodos utilizados na separação do grafite tiveram bons resultados de dispersão, sendo que o procedimento que gerou o melhor par dispersão-propriedades mecânicas foi a sonificação com uso de auxiliar de fluxo.

As condições de processo durante a intercalação no estado fundido foram avaliadas quanto ao perfil de temperatura e ao enchimento, configuração e velocidade de rosca. A melhor condição foi alcançada com um cisalhamento mais intenso e com perfil elongacional com maior temperatura na zona de malaxagem. A intercalação em solução para preparo de um *masterbatch* aliado à extrusão teve resultado ótimo em relação ao módulo elástico e dispersão. As amostras que mostraram melhor dispersão alcançaram o limiar de percolação em menores teores de grafite, principalmente as amostras com PPG.

Estudos complementares nos nanocompósitos PP/grafite esfoliado foram realizados a fim de compreender os mecanismos de reforço e cristalização dos materiais. O estudo reológico dos nanocompósitos mostrou que o grafite atua como reforço na matriz polipropileno. Por sua vez, o estudo da cinética de cristalização indicou que o grafite atuou como agente nucleante do polipropileno modificando a estrutura cristalina e diminuindo a energia de nucleação.

ABSTRACT

In this work PP/exfoliated graphite nanocomposites were obtained looking for better mechanical properties and electrical conductivity of the insulating matrix. Different methods of preparing nanocomposites were evaluated systematically to achieve greater nanofiller dispersion and hence increase other properties.

The separation of exfoliated graphite lamellae by ultrasound, ultra-turrax and solution intercalation was evaluated. The methods used had good dispersion, and the process that generated the best pair dispersion-mechanical properties was sonication using processing aid.

The processing conditions during the melt intercalation were evaluated on the temperature profile, and the filling, configuration and screw speed. The best condition was achieved with intense and elongational shear with a higher temperature in the kneading zone. The solution intercalation associated to extrusion to prepare the masterbatch had great results over the elastic modulus and dispersion. Samples showed better dispersion reached the percolation threshold in lower graphite contents, mainly in the samples with PPG.

Complementary studies on PP/graphite nanocomposites were performed in order to understand the reinforcement mechanisms and crystallization of the material. The rheological study of the nanocomposites showed graphite acts as reinforcement in the polypropylene matrix. The study of the crystallization kinetics indicated graphite acted as nuclei agent modifying the crystalline structure of polypropylene and decreasing the nucleation energy.

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos têm sido um novo horizonte para materiais poliméricos com propriedades sinérgicas da combinação dos componentes, onde os polímeros conferem resistência, inércia química, baixos custo e leveza e as nanocargas incrementam propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. Neste contexto, o grafite possui um grande apelo acadêmico e industrial na obtenção de nanocompósitos devido à possibilidade de obtenção de materiais com características multifuncionais como materiais térmica e eletricamente condutores¹.

O interesse causado pelas propriedades excepcionais conferidas ao grafeno e a descoberta de métodos para seu isolamento, objeto do Prêmio Nobel de Física de 2010, fica evidente no número crescente de publicações científicas. Uma busca simples no *ScienceDirect* (Scopus) com as palavras chave “*graphene*” e “*graphene composites*”, conforme ilustra a Figura 1, mostra um aumento crescente de publicações na área, sendo que se deu mais velozmente a partir de 2005. Neste ano, com busca até outubro, constam mais de 6000 publicações relacionadas ao grafeno e 1000 com compósitos de grafeno.

No estudo de nanocompósitos poliméricos, o polipropileno é uma matriz amplamente abordada. Este interesse está associado à versatilidade do polímero (baixa densidade, fácil processamento e ampla gama de aplicações), baixo custo e boas propriedades mecânicas. O uso de nanocargas pode conferir outras características interessantes à este polímero como condutividade elétrica e propriedade de barreira a gases².

A dispersão das nanopartículas em matrizes poliméricas é um desafio importante na obtenção de nanocompósitos. As forças de Van der Waals que atuam entre as lamelas de grafite e a diferença de energia superficial entre polímero e nanocarga tendem a uma maior afinidade entre partículas em relação ao polímero³. Uma aplicação eficiente das nanocargas em polímeros é dependente do nível de dispersão e da esfoliação alcançada. Esta se relaciona com propriedades como eficiência de transferência de tensão matriz-nanocarga, barreira a gases, estabilidade dimensional e percolação elétrica (quando carga condutora).

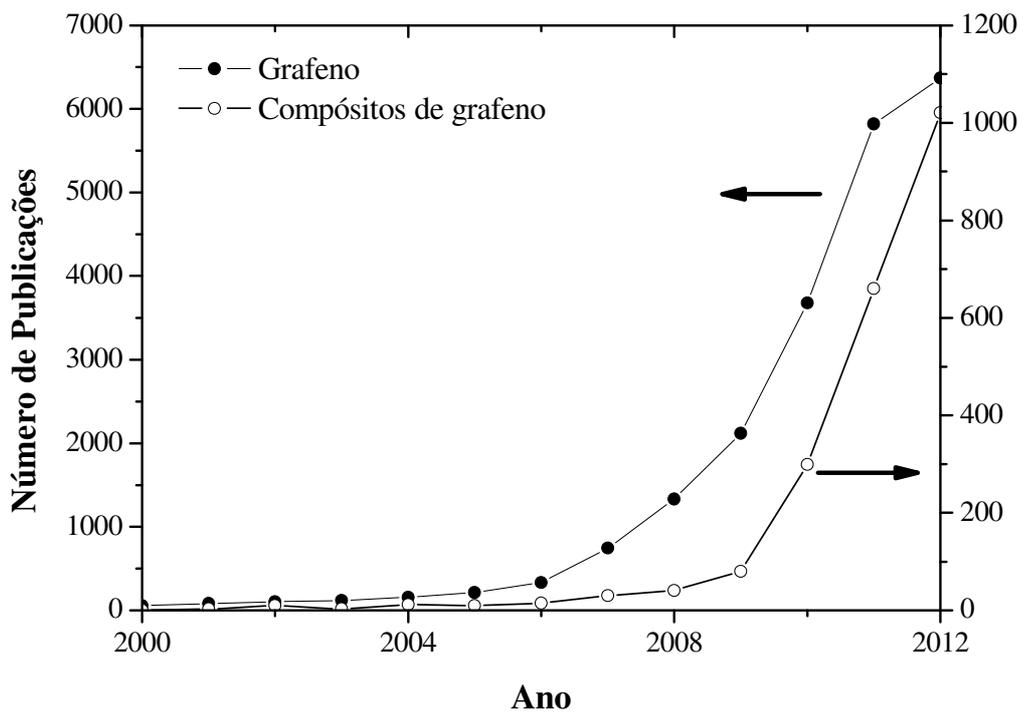


Figura 1. Número de publicações relacionados às palavras chave ‘*graphene*’ e ‘*graphene composites*’ até outubro de 2012 (busca realizada pelo *Scopus*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GRAFITE

Grafite é um material lamelar constituído de folhas de grafeno arranjadas paralelamente onde as forças de Van der Waals atuam entre as lamelas sucessivas (Figura 2). Estas lamelas possuem a habilidade de deslizar umas sobre as outras conferindo ao grafite sua natureza lubrificante. Esta característica concede a capacidade de escrita em papel, de onde deriva a etimologia da palavra ‘*graphite*’, do grego ‘*grapho*’ que significa ‘para escrever’^{4,5}.

Grafeno é a camada simples de grafite com carbonos arranjados na rede cristalina em formato de colmeia (*honeycomb*). Estes carbonos arranjados em anéis hexagonais possuem hibridização sp^2 com ligações π deslocalizadas. Os orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono sobrepõem-se com maior eficiência em paralelo, conferindo ao grafeno conformação plana de menor energia. O grafeno é um material anisotrópico devido à diferença entre as ligações no plano e fora dele, conferindo ao grafeno alto módulo e condutividade elétrica e térmica no plano. Esta condutividade é devido à presença da nuvem eletrônica da ligação π ⁶⁻⁸.

No grafite (Figura 2) as folhas de grafeno encontram-se naturalmente dispostas em agregados com espessura média de 2 a 8nm, com espaçamento entre as lamelas dos agregados de aproximadamente 0,335nm⁹.

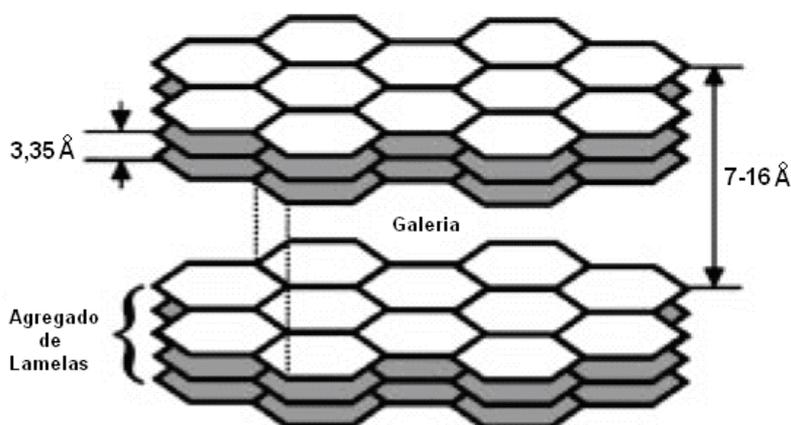


Figura 2. Representação da estrutura de lamelas do grafite⁹.

O grafite possui características interessantes na sua aplicação, como resistência à corrosão além da condutividade térmica e elétrica. Economicamente, a substituição de nanotubos de carbono por grafite é viável, sendo que o obstáculo encontrado na aplicação de nanotubos é o uso em larga escala. O custo das nanocargas, em média, é de U\$ 5-80/g para os nanotubos de carbono multicamadas, de U\$ 100-200/g para os nanotubos de carbono de parede simples ao passo que nanoplateletes de grafite (GnP) custam em torno de U\$ 0,45/g^{10, 11}.

O grafite apresenta, além de vantagens econômicas, outras diferenças em relação aos nanotubos de carbono. Por ser uma nanocarga lamelar, o grafite pode conferir aos nanocompósitos também incremento em propriedades como barreira a gases, sendo por isto chamada de nanocarga multifuncional.

2.1.1 Grafite Oxidado (GO)

O grafite não possui íons reativos em sua estrutura, como os silicatos minerais (argilas), o que impossibilita a troca iônica. No entanto o grafite pode ser intercalado e receber diversos íons, moléculas e sais entre suas lamelas devido às interações de Van der Waals fracas, dando origem ao grafite intercalado (GIC – *graphite intercalated compounds*) ou oxidado (GO – *graphite oxide*). A intercalação entre as lamelas do grafite com metais alcalinos (Na, K, Cs) ou ácidos aumenta a distância interplanar, diminuindo a interação entre as lamelas e facilitando a exfoliação através de métodos térmicos ou mecânicos¹².

O grafite oxidado geralmente é obtido pelo tratamento com ácidos fortes ou agentes oxidantes como KMnO_4 e H_2SO_4 (método de Hummers) ou KClO_3 e HNO_3 (métodos de Staudenmaier ou Brodie). Estes métodos de oxidação inserem grupos funcionais diversos à estrutura grafítica, como grupamentos hidróxidos, epóxidos e ácidos carboxílicos (Figura 3), resultando na perda da deslocalização de elétrons na estrutura grafítica, diminuindo a condutividade elétrica e térmica do material resultante¹³. Este método é utilizado quando se deseja a esfoliação do grafite em solventes polares, compatibilização com matrizes polares ou ainda funcionalização a fim de melhorar a compatibilidade com polímeros¹⁴⁻¹⁷.

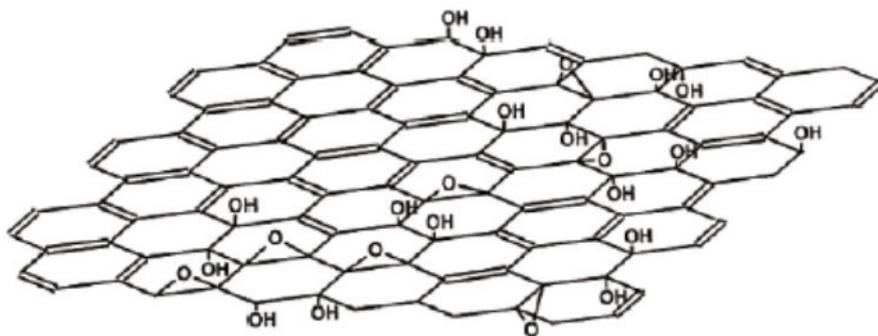


Figura 3. Representação de uma lamela de grafite oxidado (GO)¹⁸.

2.1.2 Grafite esfoliado (GE)

O grafite esfoliado (GE – *exfoliated graphite*) pode ser obtido a partir do grafite oxidado através de choque térmico ou tratamento por micro-ondas que resulta na expulsão dos intercalantes ou grupos funcionais. Este processo produz um material de estrutura lamelar com espaçamento interlamelar maior em comparação ao grafite¹⁹⁻²². O grafite esfoliado possui agregados finos de plateletes, na ordem de 100nm com morfologia de acordeão (*accordion-like*)²³. A Figura 4 mostra micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos grafites intercalado e esfoliado onde é possível comparar a diferença de suas estruturas conforme descrito.

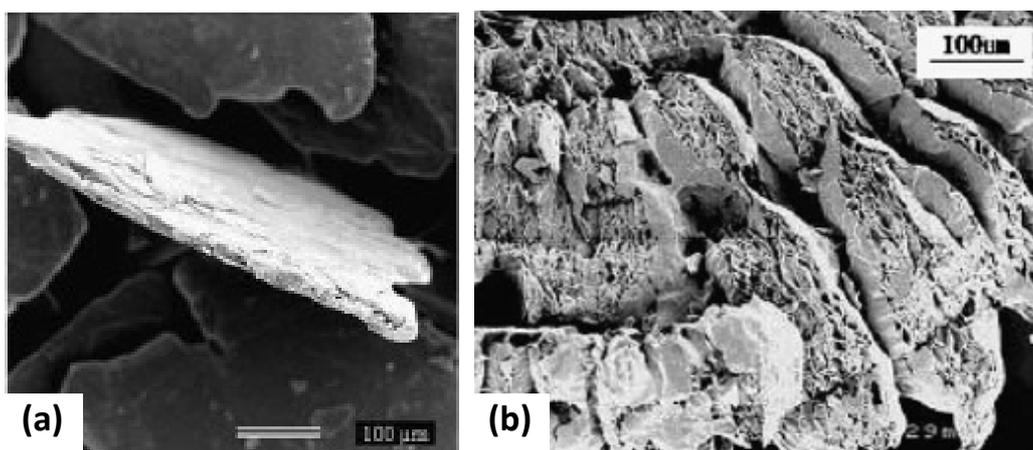


Figura 4. Micrografias de MEV do (a) grafite intercalado²⁴ e (b) grafite esfoliado²⁵.

O grafite esfoliado é geralmente utilizado na produção de compósitos poliméricos. Contudo, o limitante de seu emprego é a sua baixa área superficial (menos de $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), o que dificulta a maximização das propriedades desejadas.

Atualmente diversas técnicas têm sido aplicadas para a separação dos agregados de lamelas remanescentes no GE através da produção de nanoplateletes de grafite (GnP – *graphite nanoplatelets*) que possuem maior área superficial com aproximadamente 10nm de espessura²³. O preparo de GnP engloba moagem ou sonificação^{26, 27}, sendo que este material não é considerado grafeno, pois ainda mantém estrutura lamelar como o grafite com tactóides menores e área superficial em torno de 100m².g⁻¹.

2.1.3 Grafeno

A definição atual de grafeno segundo Geim e Novoselov²⁸ “é uma monocamada plana de átomos de carbono fortemente empacotada em um retículo de colmeia bidimensional e é um bloco básico para a construção de materiais gráfiticos de todas as outras dimensionalidades. Ele pode ser embrulhado em fulerenos 0D, enrolados em nanotubos 1D ou empilhados em grafite 2D”. O exemplo destas construções em diferentes dimensões pode ser vista na Figura 5.

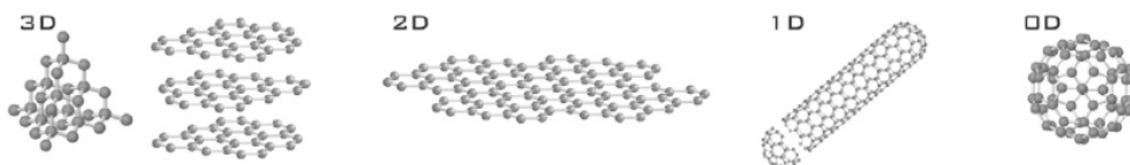


Figura 5. Estruturas de diferentes alótropos do carbono. Da esquerda para a direita: diamante (3-D), grafite e grafeno (2-D), nanotubo de carbono (1-D) e fullereno (0-D)¹.

A definição acima descrita foi dada a partir da publicação em 2004 que se refere à descoberta do grafeno de forma isolada e foi objeto do prêmio Nobel em 2010. Antes disto, o grafeno era considerado termodinamicamente instável e, portanto impossível de existir isoladamente. Atualmente, a produção de grafeno tem sido de grande interesse por suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, como mostra a Tabela 1. Este comparativo de propriedades de nanocargas baseadas em carbono, como grafeno, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono e de nanoargilas demonstram que o grafeno pode ser uma alternativa às nanocargas usualmente utilizadas em nanocompósitos. Enquanto o grafeno possui módulo elástico superior e estabilidade

dimensional (expansão térmica) similar às nanoargilas, uma nanocarga também lamelar, possui boa condutividade elétrica, na ordem dos nanotubos de carbono.

Tabela 1. Propriedades de nanocargas baseadas em carbono e argila.³

| Propriedade | Grafeno ^a | Nanotubo de carbono (CNT) | Nanofibra de carbono (VGCNF) | Platelete de argila |
|---|----------------------|--|------------------------------|-----------------------|
| Densidade (g.cm ⁻³) | 2,26 | 0,8 ^b a 1,8 ^c | 2 | 2,5-3 |
| Módulo elástico (TPa) | 1 | ≈1 ^b ≈0,3-1 ^c | 0,5 | 0,17 |
| Resistência (GPa) | 130 | 50-500 ^b 10-60 ^c | 3 | - |
| Resistividade (μΩ.cm) | 50 | ≈5-50 | ≈100 | 100-10 ¹⁰ |
| Condutividade térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | 3000 | 3000 (teórico) | 1950 | 0,67 |
| Expansão térmica (K ⁻¹) | 10 ⁻⁶ | desprezível (teórico) | ≈10 ⁻⁶ | 8-16.10 ⁻⁶ |
| Estabilidade térmica (°C) | 450-650 | >700 | ≈600 | - |

^a Propriedades medidas no plano.

^b Nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT).

^c Nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT).

O grafite é um material de ocorrência natural documentado pela primeira vez em 1555, mas seu uso data de 4000 anos atrás. O primeiro método descrito para a produção de nanofolhas de grafeno é anterior a 1970, mas somente em 2004 ocorreu o isolamento de uma folha simples de grafeno através de clivagem micromecânica (fita adesiva).

Dentre os processos avançados de síntese do grafeno encontram-se métodos como deposição química em fase vapor (CVD)^{29,30}, descarga por arco (*arc discharge*)³¹, conversão química³², redução de CO³³ e abertura de nanotubos de carbono^{34,35}. Estes métodos são atrativos para a pesquisa fundamental deste material, uma vez que produzem grafeno sem defeitos, mas em pouca quantidade. Contudo, estes métodos não são aplicáveis à produção de compósitos que requerem uma produção em maior escala. Para este fim a fonte de grafeno mais eficiente é o grafite natural que possui uma produção anual mundial de 925 mil toneladas a U\$797/ton (em 2011)³⁶.

2.2 NANOCOMPÓSITOS COM GRAFITE

A busca por novos materiais com propriedades diferenciadas é amplamente estudada no ramo da ciência dos materiais. Neste contexto, a nanotecnologia tem sido aplicada a fim de desenvolver materiais com características nunca antes encontradas. Nanocompósitos são materiais que alcançam uma melhor performance quando comparados com suas matérias primas. Desta forma, estes novos materiais, que muitas vezes são multifuncionais, podem ser uma alternativa a outros já existentes de custo mais elevado.

Materiais nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como sendo um sistema formado pela combinação de dois ou mais constituintes, diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que a de seus componentes individuais³⁷. Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase reforço com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica³⁸.

2.2.1 Métodos de obtenção de nanocompósitos polímero/grafite

As propriedades mecânicas e físicas dos nanocompósitos estão relacionadas ao acesso do polímero à alta área superficial que as nanocargas possuem. A dispersão da nanocarga pode ser conseguida através da seleção do método mais adequado para a preparação de cada nanocompósito com suas características específicas. Os principais métodos utilizados na obtenção destes materiais são a polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido^{39,40}.

2.2.1.1 Método de polimerização *in situ*

No método da polimerização *in situ* a nanocarga é dispersa (e inchada no caso de lamelas) em uma solução do monômero (ou oligômero) que pode polimerizar entre as lamelas pela adição de um iniciador, calor ou irradiação. A polimerização também pode se dar através da inserção do catalisador entre as lamelas da nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização.

A polimerização *in situ* permite uma interação maior entre o reforço e a fase polimérica através da boa dispersão da nanocarga, uma vez que este método resulta geralmente em uma morfologia esfoliada. Assim, nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* apresentam melhores propriedades mecânicas e limiar de percolação inferior aos obtidos por mistura no estado fundido.

Nanocompósitos com matriz epoxídica têm sido vastamente estudados na utilização da polimerização *in situ*, onde as lamelas de grafite são dispersas na resina e posteriormente o endurecedor é adicionado⁴¹. A obtenção de nanocompósitos pela polimerização *in situ* do PP por catalisador Ziegler-Natta Mg/Ti suportado em óxido de grafeno foi reportada recentemente⁴².

Na polimerização *in situ* de PMMA com GE, a percolação foi encontrada com 3,5%⁴³ (em peso) e em matriz PS o limite foi com 1,5%⁴⁴. Estes valores remetem a propriedades elétricas importantes com baixos teores de grafite, podendo ser considerados para a produção em larga escala.

2.2.1.2 Método de intercalação por solução

No método de intercalação em solução o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é dispersa nessa solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for também compatível com o reforço, a fraca interação que une as nanofolhas umas às outras é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado. O uso de grandes quantidades de solvente associado à poluição ambiental na sua remoção tem impedido o uso desta técnica em larga escala para a fabricação de nanocompósitos. A intercalação em solução tem sido aplicada em polímeros polares como PVA (poliacetato de vinila), PMMA (poli(metacrilato de metila)), PVC (policloreto de vinila) e PAN (poliacrilonitrila) em mistura com grafites oxidados geralmente com superfície funcionalizada com isocianatos, alquilaminas e alquilclorosilanos a fim de aumentar a afinidade com o solvente polar (clorofórmio, acetona, água)⁴⁵⁻⁴⁷. Alguns estudos realizados com emprego desta técnica para o PS mostraram resultados melhores na percolação comparado à polimerização *in situ* (0,1% contra 0,8-1% em volume)⁴⁸.

2.2.1.3 Método da intercalação no estado fundido

Na intercalação no estado fundido a nanocarga é misturada ao termoplástico acima do seu ponto de amolecimento. Geralmente é obtido um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado se houver grande compatibilidade polímero/ nanocarga, e se as condições de processamento forem adequadas. Este método é o preferido do ponto de vista industrial por ser direto (fácil preparo e compatível com processos industriais convencionais como extrusão e injeção), rentável e ambientalmente amigável.

HDPE apresenta percolação por este método a 9% em peso com GE⁴⁹ e 14% com GnP⁵⁰. Comparado aos métodos de polimerização *in situ* e intercalação em solução, a intercalação no estado fundido apresenta o comportamento de percolação em teores mais elevados, contudo proporciona um melhor balanço entre as propriedades elétricas e mecânicas dos nanocompósitos, possivelmente devido à diferença entre dispersão, pesos moleculares e viscosidades dos polímeros nas diferentes técnicas.

2.2.2 Propriedades dos nanocompósitos com grafite

2.2.2.1 Morfologia

Em nanocompósitos com nanocargas lamelares podem existir três estados de dispersão: aglomerado (microcompósito), intercalado e esfoliado, conforme ilustrado na Figura 6^{39, 40}. Na morfologia aglomerada, a nanocarga não sofre perturbação na sua estrutura de galerias pelo polímero, ocorrendo geralmente quando há incompatibilidade entre a matriz e o reforço. A morfologia intercalada se dá quando o polímero penetra entre as lamelas da nanocarga, aumentando a distância interplanar; quando esta distância é muito grande e se dá a desordem das lamelas, a morfologia é dita esfoliada. Estas morfologias, amplamente estudadas em nanocompósitos com argilas, também se encontram presentes nos nanocompósitos com derivados de grafite, sendo usada a mesma terminologia para estes materiais.

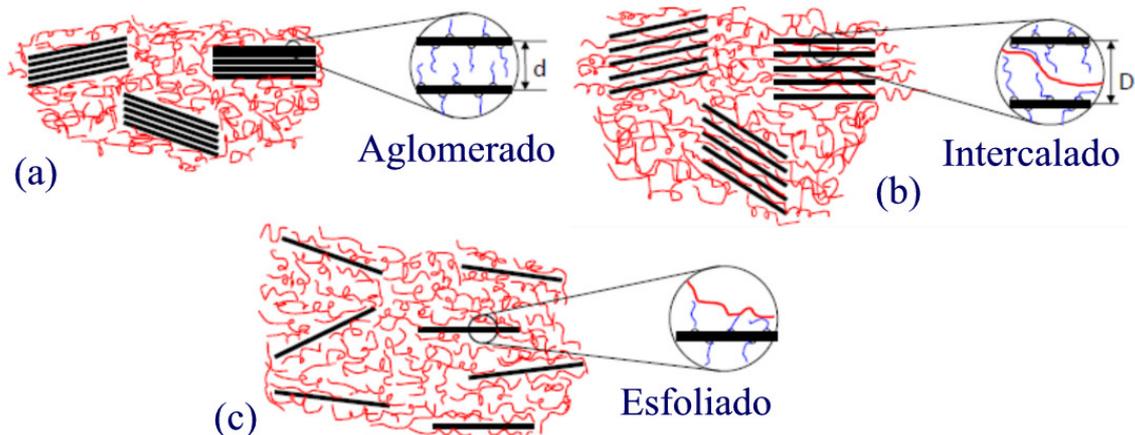


Figura 6. Tipo de morfologia dos nanocompósitos com nanocargas lamelares: (a) aglomerada, (b) intercalada e (c) esfoliada (adaptado de ⁵¹).

Nos nanocompósitos com derivados de grafite, as partículas quando esfoliadas no polímero não se apresentam na forma rígida e plana; geralmente são observados na forma dobrada, amassada ou ainda enrolada, uma vez que o grafeno é flexível (Figura 7). O fator determinante na conformação adotada pelo grafeno no polímero é a compatibilidade entre ambos. Uma vez que a compatibilidade entre polímero e reforço é boa, o grafeno adquire uma conformação mais alongada, enquanto torna-se mais amassado e enrolado a medida que essa interação diminui⁵²⁻⁵⁴.

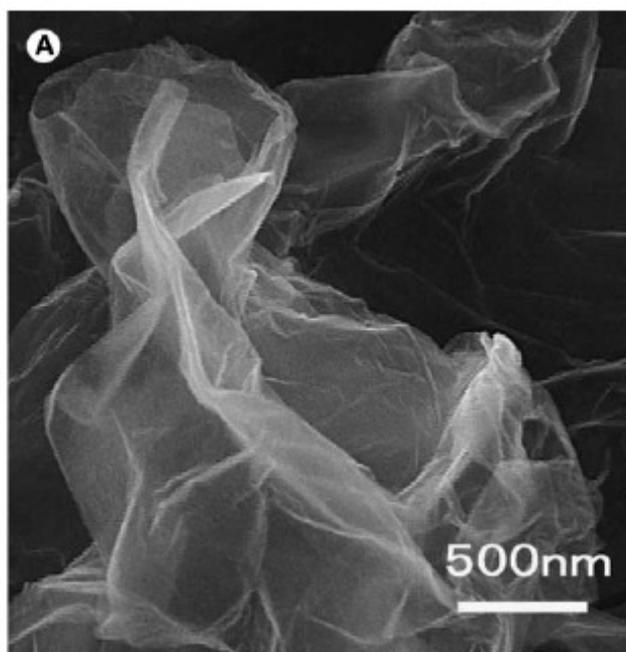


Figura 7. Imagem de MET de agregados de grafeno – estrutura dobrada⁵⁴.

2.2.2.2 Reologia e propriedades viscoelásticas

O estudo da reologia nos nanocompósitos é importante no entendimento das operações de processo e também pode ser utilizada na análise da microestrutura dos nanocompósitos^{55, 56}. No estudo da viscoelasticidade dos nanocompósitos o módulo de armazenamento a baixas frequências pode fornecer informações sobre a dispersão da nanocarga, onde a presença de um *plateau* indica a percolação reológica devido a formação de uma rede de plateletes⁵⁷.

Wang e colaboradores⁵⁸ estudaram o comportamento reológico de nanocompósitos de PP com argila organicamente modificada compatibilizado com PP-g-MA (polipropileno graftizado com anidrido maleico) com diferentes teores de nanocarga. Em teores acima de 2%, a inclinação final das curvas de G' começa a diminuir, indicando que a partir desse teor houve início da formação de uma rede percolada, conforme mostra a Figura 8. Na percolação, a rede de nanocargas restringe o movimento das cadeias do polímero resultando em uma relaxação das cadeias incompleta na baixa amplitude aplicada.

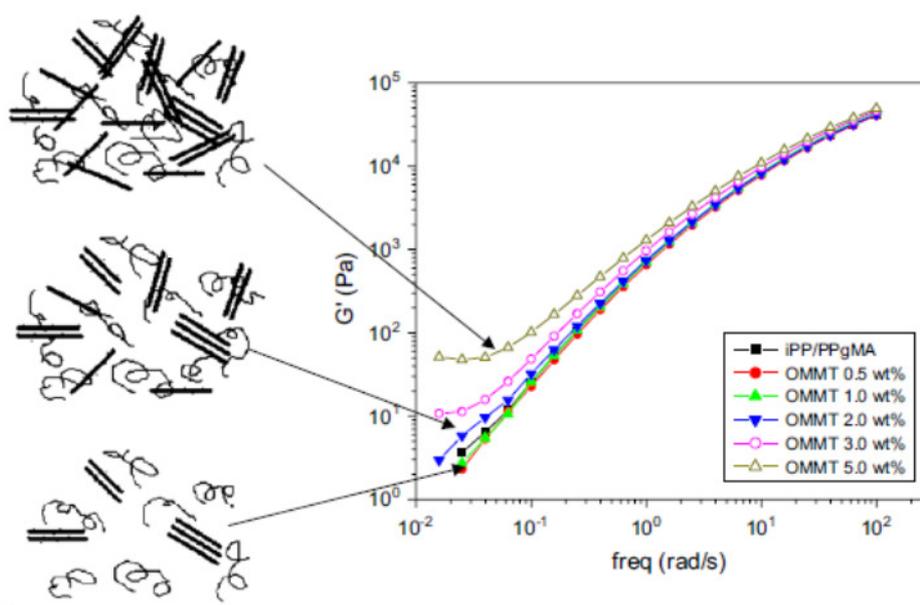


Figura 8. Variação do módulo de armazenamento em função da frequência oscilatória em nanocompósito com argila⁵⁸.

2.2.2.3 Percolação elétrica e condutividade

Uma das propriedades mais importantes na aplicação de derivados de grafite em nanocompósitos é a condutividade elétrica, que acrescenta a estes materiais o uso potencial em aplicações eletrônicas. O grafeno possui alta capacidade condutora e quando usado como nanocarga em polímeros isolantes pode aumentar a condutividade destes materiais em diversas ordens de grandeza. Para que isto ocorra, a nanocarga condutora deve ter uma concentração crítica acima da qual é formada uma rede de nanopartículas e ocorre a condução, chamado de limite de percolação, como ilustra a Figura 9⁵⁹.

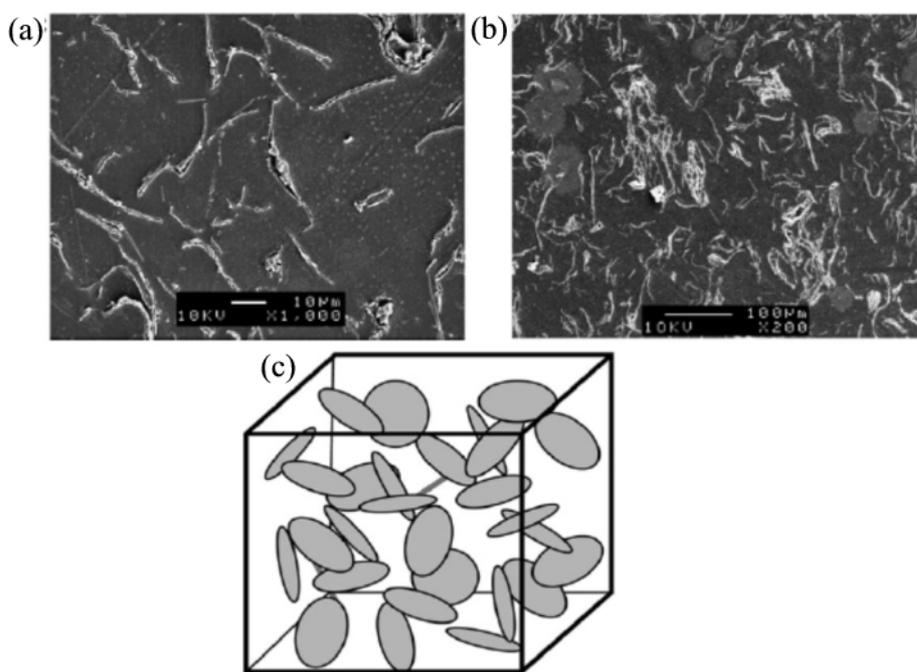


Figura 9. (a) e (b) Micrografias de MEV de GnP randomicamente dispersos em matriz epóxi. (c) Modelo esquemático 3-D da rede condutora de GnP⁵⁹.

A condutividade pode ocorrer através do tunelamento entre as partículas condutoras, não sendo necessário o contato físico entre elas^{60, 61}. Além disso, a esfoliação completa da nanocarga pode não resultar na melhor condutividade elétrica, uma vez que o polímero que recobre as partículas pode dificultar a condução. Pang⁵¹ encontrou condutividade elétrica com 0,15% de GnP em polietileno quando a nanocarga estava segregada da matriz e formando uma rede condutora.

Diversos fatores influenciam a condutividade nos nanocompósitos, como dispersão da nanocarga condutora, presença de defeitos na estrutura da lamela (funcionalizações), concentração da nanocarga e razão de aspecto dos plateletes. Além disso, conformações amassadas, dobradas e enroladas prejudicam a condução elétrica dos plateletes de grafenos e aumentam o limite de percolação.

O alinhamento das partículas também desempenha um papel importante na condutividade elétrica dos nanocompósitos. Em sistemas onde as lamelas encontram-se alinhadas os contatos entre as partículas é diminuído e a percolação é encontrada em teores de nanocarga mais altos. Assim, o método de obtenção e processamento dos nanocompósitos com derivados de grafite também tem relevância na condutividade elétrica do material. Kim e colaboradores⁶² estudaram o efeito do processo sobre a condutividade elétrica dos nanocompósitos de policarbonato com grafite em amostras injetadas e moldadas por compressão com e sem tratamento de recozimento (*annealing*). O estudo mostrou que as amostras que passaram pelo tratamento de recozimento tiveram menor limite de percolação devido à redução do alinhamento das partículas durante o processamento, levando a uma maior probabilidade de contato das lamelas e formação da rede condutora.

Steurer e colaboradores⁶³ estudaram a condutividade elétrica de cargas condutoras como negro de fumo, nanotubos de carbono multicamadas e TrGO (óxido de grafite termicamente reduzido) em diferentes matrizes poliméricas. Como mostra a Tabela 2, o limite de percolação para o derivado de grafite foi similar e em alguns casos inferior que as demais cargas condutoras, mostrando-se um bom substituto destes materiais na aplicação desta propriedade.

Tabela 2. Limite de percolação para diferentes polímeros carregados com TrGO, CB e MWCNT⁶³.

| Polímero | Carga (wt%) | | |
|----------|-------------|-----|-------|
| | TrGO | CB | MWCNT |
| SAN | 4 | 4 | 12 |
| PC | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| PP | <5 | <10 | <5 |
| PA6 | 7,5 | 9 | 12 |

*TrGO = óxido de grafite reduzido termicamente, CB = negro de fumo e MWNCT = nanotubos de carbono multicamadas.

2.2.2.4 Reforço e propriedades mecânicas

Cargas geralmente são adicionadas a polímeros a fim de aumentar o módulo e a rigidez do material através de mecanismos de reforço comuns em compósitos. As nanocargas apresentam como vantagem o seu tamanho (maior razão de aspecto – L/d) e um módulo maior e, como consequência disso, é necessário uma menor quantidade para alcançar o mesmo incremento em módulo elástico que cargas convencionais, como mostra a Figura 10. As nanocargas, além de conferirem menor densidade no material final comparado a compósitos convencionais (maior quantidade), também resultam em melhor acabamento superficial.

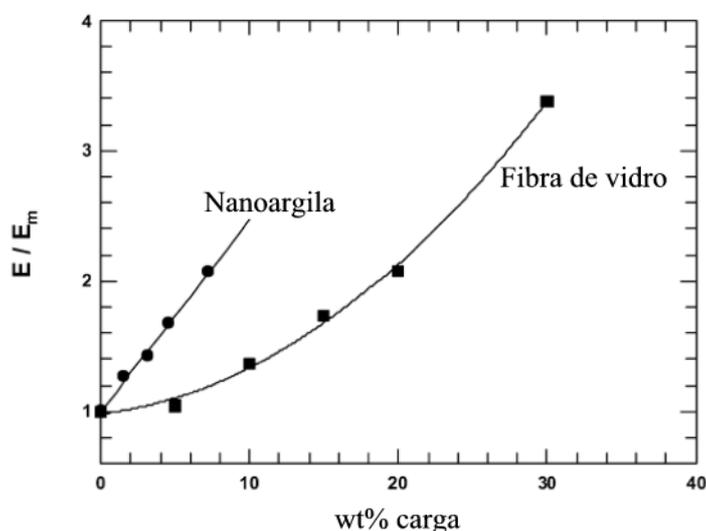


Figura 10. Comparação do reforço em Nylon 6 de nanoargila (organicamente modificada) e fibra de vidro⁶⁴.

Os efeitos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser explicadas pelas teorias gerais de reforço para compósitos tradicionais, sem levar em conta nenhum tipo de “efeito-nano” (*nano-effect*)⁶⁴⁻⁶⁶. O “efeito nano”, que alguns estudos sugerem, leva em conta que a nanocarga, pela sua alta área superficial e pequena distância entre suas partículas, causa mudanças de propriedades locais como morfologia cristalina e confinamento das cadeias poliméricas. Conforme esquematiza a Figura 11, a deformação resultante da aplicação de uma tensão no polímero puro é maior do que a deformação observada no nanocompósito polimérico. A restrição de movimentos do polímero devido à presença de nanocargas pode modificar a relaxação

do polímero, a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade do material resultando em um aumento do módulo em comparação ao polímero puro^{67, 68}.

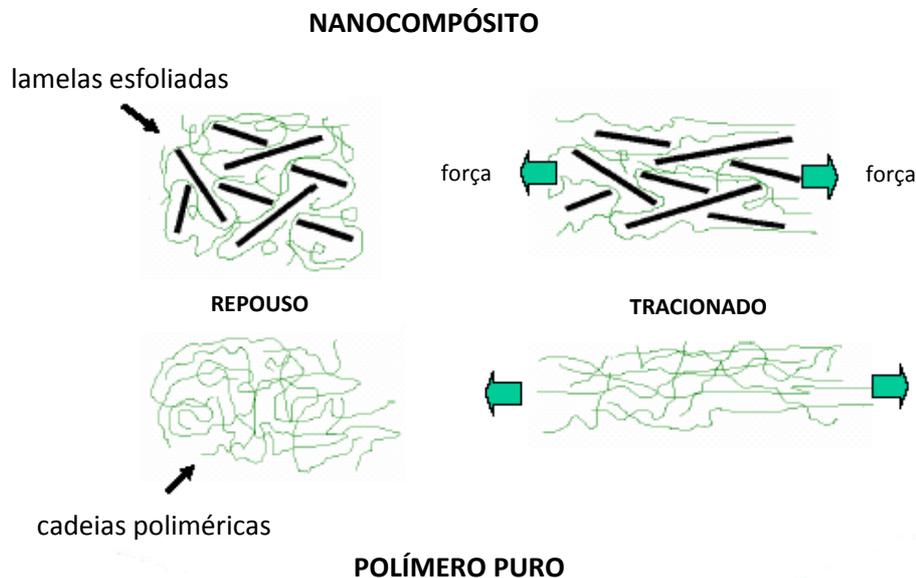


Figura 11. Esquema de deformação de um nanocompósito e de um polímero⁶⁹.

Contudo, como citado, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser previstas por considerações simples de reforço e adequadamente calculadas pelas equações de Halpin-Tsai⁷⁰ e Mori-Tanaka⁷¹ comumente usadas em compósitos convencionais. Halpin-Tsai desenvolveu a teoria para prever a rigidez de compósitos unidirecionais em função da razão de aspecto da carga, enquanto Mori-Tanaka desenvolveu a teoria da média de tensões. Ambas teorias produzem respostas similares sobre o resultado do módulo do compósito em relação à razão de aspecto, módulo e orientação da carga.

Em compósitos convencionais, assume-se que a mistura de um reforço de módulo elástico alto com uma matriz de módulo inferior gera um material com módulo elástico intermediário (Figura 12a). Este efeito se dá através da transferência de tensões da matriz para a carga resultando na maior resistência mecânica do material. A Figura 12b mostra o mecanismo de transferência de tensão para a carga a nível micromecânico. A tensão aplicada ao longo da carga é menos suportada nas terminações, sendo que esta é transferida via tensão de cisalhamento na interface matriz/reforço. Este comportamento salienta a importância de uma boa interface entre os componentes no controle do módulo do material, caracterizado por uma boa adesão entre as fases⁷². No

caso dos nanocompósitos, a alta área superficial da carga resulta em uma grande interface e, portanto o módulo aumenta através da maior tensão de cisalhamento suportada.

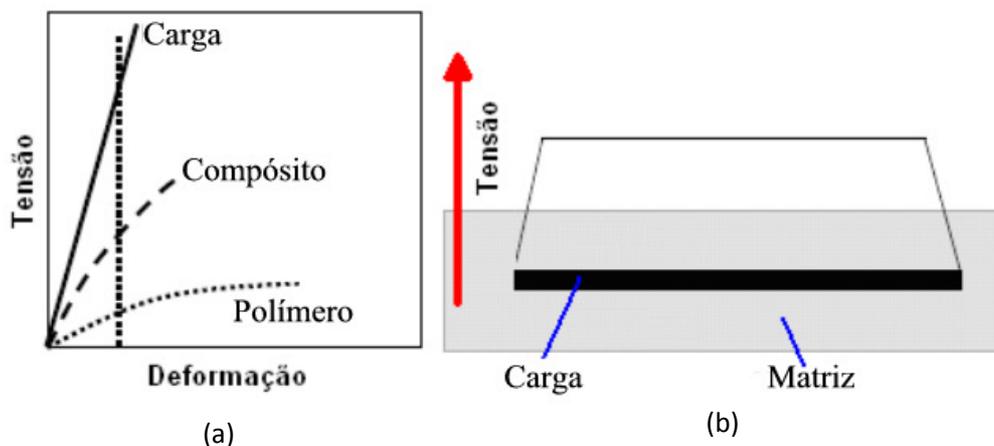


Figura 12. Mecanismo de reforço em compósitos: (a) curva típica tensão x deformação de um polímero, de uma carga de alto módulo e do compósito resultante. (b) transferência de carga da matriz para o reforço em seu comprimento em relação à tensão aplicada⁶⁹.

O módulo elástico do grafeno puro e livre de defeitos é de aproximadamente 1TPa no plano e é o material mais forte medido em escala micrométrica⁷³. Quando disperso na matriz polimérica, o grafeno geralmente assume estrutura dobrada e amassada que podem diminuir estes valores de módulo⁵². Além disso, a esfoliação incompleta e agregação dos plateletes de grafeno podem diminuir a eficiência no módulo do nanocompósito devido à diminuição da sua razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro da partícula)⁶⁴.

Assim como em compósitos convencionais, as propriedades mecânicas nos nanocompósitos dependem da concentração da fase reforçante, da interação interfacial entre os componentes e da distribuição e alinhamento na matriz^{39, 64}. Liang e colaboradores⁷⁴ testaram o uso de óxido de grafeno a fim de melhorar a interação com PVA (poliacetato de vinila) através da interação interfacial (ligações de hidrogênio) e a dispersão da nanocarga na matriz. Neste caso, a afinidade entre polímero/matriz gerou resultados positivos com incremento de 76% em módulo elástico com somente 0,7% de óxido de grafeno, mostrando que a afinidade entre os componentes é fundamental no mecanismo de reforço.

Fibras curtas em compósitos convencionais induzem concentração de tensões nas terminações quando o material é submetido à tensão. Assim, neste tipo de material ocorre a falha do compósito e a diminuição na resistência ao impacto (fragilização). Este efeito nem sempre é observado em nanocompósitos, pois estes apresentam mecanismos diferenciados de dissipação de energia durante a fratura. Estes mecanismos englobam quebra da carga, arrancamento (*pullout*), descolamento matriz/nanocarga e fissuramento da matriz. Estes mecanismos podem ser vistos na Figura 13 e foram demonstrados por Thostenson e colaboradores com nanotubos de carbono³.

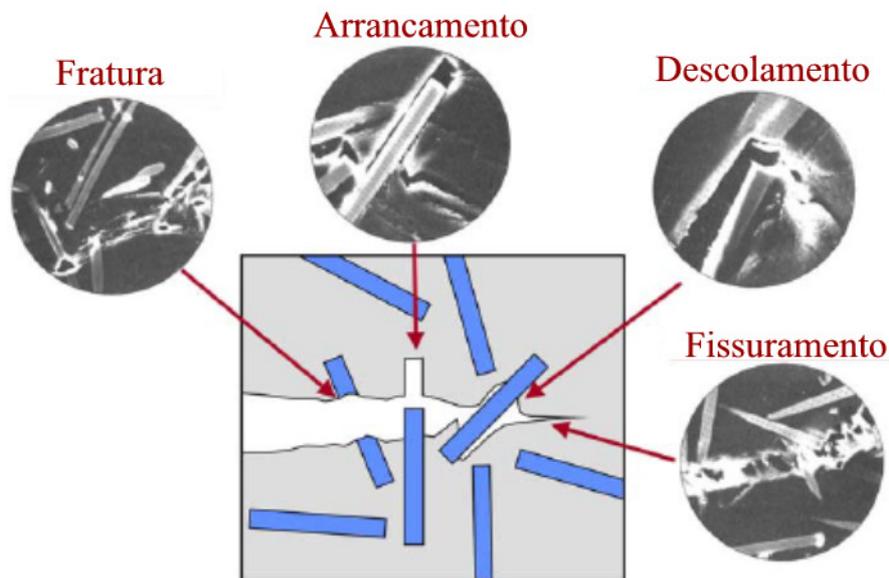


Figura 13. Mecanismos de dissipação de energia durante processo de fratura³.

2.2.2.5 Condutividade térmica e estabilidade dimensional

Grafeno é um material com alta condutividade térmica, sendo encontrados valores de condutividade na ordem de 3000W/m.K^{75} (polímeros apresentam valor típicos três ordens de grandeza menor, como por exemplo, o polipropileno com 12W/m.K^{76}). A condutividade térmica leva em conta as mesmas considerações feitas na condutividade elétrica, onde o contato entre partículas aumenta a condutividade térmica e pode ser relacionada com a teoria da percolação. A interação (ligação) entre a nanocarga e a matriz leva a um aumento da condutividade térmica dos nanocompósitos pela diminuição do fenômeno de espalhamento dos fônons (vibração da rede), responsáveis pela condução térmica. Contudo, assim como na condutividade elétrica, a

condução térmica pode ser prejudicada com a funcionalização das lamelas de grafeno para a interação interfacial, uma vez que produz defeitos na estrutura da nanocarga⁷⁷.

Diversos estudos sobre condutividade térmica têm sido realizados em nanocompósitos com derivados de grafite em matriz epóxi com ganhos significativos, alcançando valores de 3 a 6W/m.K nestes materiais comparados à matriz com condutividade de 0,2W/m.K. Contudo, estes valores de condutividade são alcançados somente com altos teores de derivados de grafite, em torno de 20%^{78, 79}. Uma das alternativas estudadas é o emprego de nanotubos de carbono com grafites nos nanocompósitos (1:3) a fim de facilitar o contato entre as partículas e a formação da rede percolada.

O grafeno possui coeficiente de expansão térmico negativo ($-1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ no plano)⁸⁰ e, portanto quando utilizado em nanocompósitos poliméricos apresenta diminuição do coeficiente do material comparado ao polímero^{81, 82}. Em nanocompósitos de epóxido, o grafite oxidado (5%) ajudou na diminuição do coeficiente de expansão térmica em 32%⁸³ enquanto no PP a diminuição foi de 20-25% com 3% de GnP nas direções transversal e longitudinal⁸⁴.

Yu e colaboradores⁷⁹ compararam o efeito de diferentes nanocargas carbônicas na condutividade térmica de nanocompósitos de matriz epóxi. Nanofolhas de grafite (GnP), como ilustra a Figura 14, tiveram maior aumento na condutividade térmica em comparação ao negro de fumo e ao nanotubo de carbono de parede simples. O aumento superior de condutividade térmica pelo derivado de grafite foi atribuído por Yu à combinação de alta razão de aspecto e geometria bidimensional (as outras nanocargas são 0-D e 1-D), rigidez e baixa resistência na interface dos plateletes.

2.2.2.6 Propriedade de barreira a gases

A permeação a gases dos polímeros pode ser reduzida pela adição de nanocargas impermeáveis com razão de aspecto alta (principalmente lamelares) que produzem um caminho tortuoso para a difusão dos gases, conforme ilustra a Figura 15. O grafeno livre de defeitos é impermeável a gases e moléculas⁸⁵ e pode ser usado em termoplásticos na redução da permeabilidade a gases, podendo ser de até 20% (ao oxigênio) no PP com 6,5% de GnP⁸⁶ e 45% (ao nitrogênio) para o PC (policarbonato) com 3% de GE⁶². Comparado às argilas, conhecidamente estudadas pela propriedade de barreira a gases em nanocompósitos, Compton e colaboradores⁸⁶ mostraram que na matriz de PS, o

óxido de grafite tratado teve permeabilidade ao oxigênio menor, como visto na Figura 15. Kalaitzidou e colaboradores⁸⁴ mostraram que com teores similares, o GnP é mais eficiente que cargas 0-D (negro de fumo), 1-D (nanotubos de carbono) e outras 2-D como argilas organicamente modificadas na redução da permeabilidade ao oxigênio.

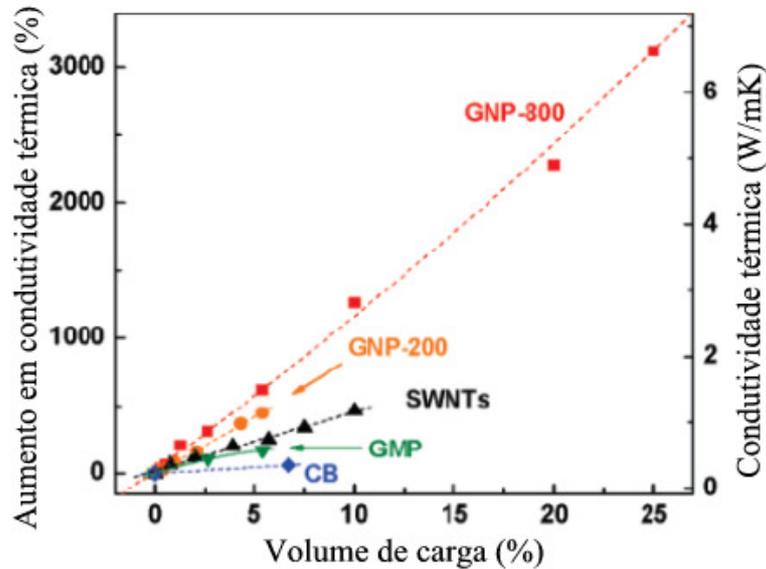


Figura 14. Condutividade térmica de nanocompósitos de epóxido com grafite esfoliado (GNP), negro de fumo (CB) e nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs)⁷⁹.

2.2.3 Aplicação dos nanocompósitos com grafite

As propriedades diferenciadas do grafeno e derivados de grafite conferem aos nanocompósitos poliméricos condutividade elétrica, incremento no módulo elástico e resistência, condutividade e estabilidade térmicas e diminuição da permeação a gases. Estas características transformam os nanocompósitos baseados em nanocargas derivadas de grafite em materiais que podem ter diversas aplicações como compósitos na indústria automobilística e aeroespacial (alta resistência sem aumento no peso do material) e em embalagens para comida, bebidas e eletrônicos (baixa permeabilidade a gases e moléculas e dissipação de carga eletrostática)⁸⁷.

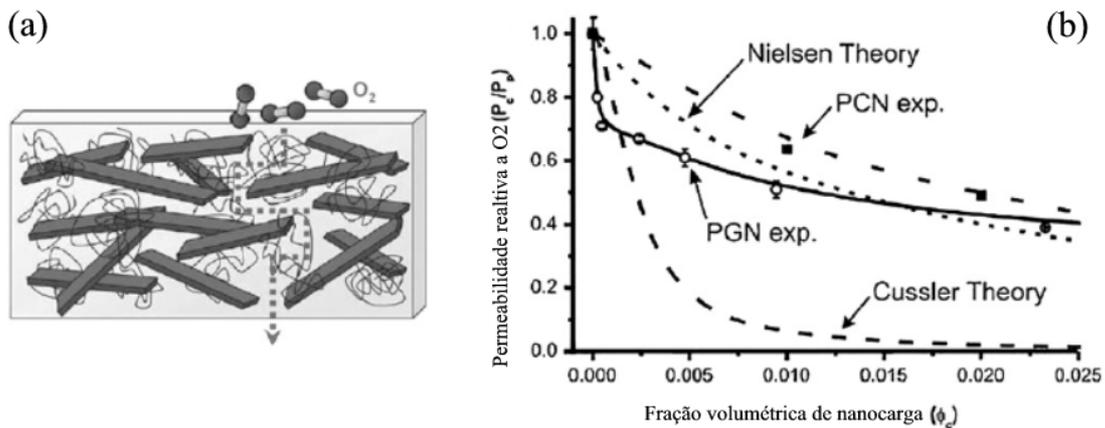


Figura 15. Propriedade de barreira a gases. (a) Ilustração do caminho tortuoso a gases formado pelas lamelas de nanocargas. (b) Medida da permeabilidade a oxigênio para nanocompósitos de PS com óxido de grafite (PGN) e argila (PCN) e modelos teóricos⁸⁶.

A condutividade elétrica alcançada pelos nanocompósitos (condutores ou semicondutores) com derivados de grafite amplia a abrangência de aplicação destes materiais no armazenamento de energia, revestimentos antiestáticos e blindagem para interferência eletromagnética (EMI – *electromagnetic interference shielding*)^{88, 89}.

Supercapacitores são armazenadores de energia para ciclos curtos de carga com alta densidade energética e alta habilidade de carga/descarga sem degradação e podem ser candidatos a aplicações em equipamentos eletrônicos móveis e veículos elétricos híbridos. Nanocompósitos de grafites com polianilina podem ser usados como supercapacitores flexíveis devido à alta capacitância específica destes materiais (acima de 1046F/g) e boa estabilidade cíclica⁹⁰. Grafeno e derivados tiveram desempenho superior na capacitância dos nanocompósitos em comparação aos nanotubos de carbono (multi ou simples camada) que obtiveram valores entre 450-500F/g^{91, 92}.

Os nanocompósitos com grafenos também possuem aplicação potencial em eletrodos condutores transparentes para células solares e dispositivos eletrocromáticos (mudança das propriedades de transmissão ou reflexão da luz durante processos eletroquímicos)⁹³. Um exemplo para esta aplicação são os nanocompósitos de grafenos com poli(3,4-etildioxitiofeno) (PEDOT) que possuem excelente transparência (acima de 80%), flexibilidade, condutividade e estabilidade térmica e poderão ser usados em componentes de tela *touchscreen*, *displays* e células solares^{94, 95}.

2.2.4 Nanocompósitos de Polipropileno com Grafite

O polipropileno como matriz para nanocompósitos de grafite é pouco estudado pelos grupos de pesquisa sendo que o principal desafio na obtenção destes materiais encontra-se na dispersão efetiva da nanocarga. Neste sentido, diversos trabalhos buscaram melhorar a dispersão, como mostraram Wakabayashi e colaboradores⁵², que utilizaram um novo método de mistura, a pulverização por cisalhamento em estado sólido (*solid-state shear pulverization*) e obtiveram nanocompósitos de polipropileno com percolação utilizando 2,7% de grafite. Kalaitzidou e colaboradores²⁷ solubilizaram o PP com grafite e após a precipitação da mistura, obtiveram nanocompósitos com boas propriedades mecânicas e percolação com 0,7% de grafite. Outra alternativa estudada por Song e colaboradores⁹⁶ foi a dispersão do grafite em PP látex (emulsão aquosa com 30% de PP graftizado com anidrido maleico e 5% de surfactante aniônico do tipo ácido oleico) e após a secagem e a extrusão, os nanocompósitos apresentaram boa dispersão contudo com perda em propriedades mecânicas.

O grafite GnP tem sido o mais utilizado na preparação de nanocompósitos de polipropileno pela maior facilidade de dispersão da nanocarga na matriz^{27, 84}. Ainda, alguns grupos de pesquisa testaram rotas de melhor dispersão, como o emprego de ultrassom para maior esfoliação do grafite⁹⁷ ou o uso de agentes compatibilizantes como o polipropileno graftizado com anidrido maleico⁹⁸. O ganho em propriedades, como módulo de flexão, chega a 40% com 6% de grafite nos nanocompósitos de PP⁸⁴, a percolação foi alcançada com 0,4% em peso de grafite⁹⁸ e o incremento na condutividade térmica foi de 75% com 12% de nanocarga⁶.

A principal aplicação do polipropileno com cargas condutoras está em dissipadores de carga eletrostática, uma vez que este material em geral adquire um caráter semiconductor. Exemplos de aplicações comerciais deste material são em embalagens de componentes eletrônicos, contêineres (linha Blackline da empresa Wez Suisse)⁶⁶, dutos para condução de líquidos inflamáveis (comercializado pela empresa IPS Flow Systems em Durham, UK)⁶³, capas dissipativas de carga para sapatos e luvas⁹⁰ utilizadas em ambientes onde há manipulação de materiais eletrônicos. Ainda o polipropileno/GE com características condutoras pode ser utilizado em partes de automóveis que necessitem de pintura e que neste caso podem ser pintadas com pintura eletrostática, removendo a necessidade de utilização de primer para adesão da tinta⁹¹.

A aplicação de PP em estruturas tem sido limitada pela baixa eficiência anti-risco. Shin⁹⁹ e colaboradores estudaram a resistência ao risco em nanocompósitos PP/óxido de grafeno e obtiveram um aumento de 189% nesta propriedade devido às excelentes propriedades mecânicas alcançadas por este material.

2.3 ESTUDOS ANTERIORES DO GRUPO EM NANOCOMPÓSITOS

O grupo de pesquisa apresenta vasta experiência na área de nanocompósitos poliméricos com uso de diferentes matrizes. Neste contexto, foram empregadas matrizes como PET (politereftalato de etileno)¹⁰⁰, nylon-6¹⁰¹, EVA (etileno-co-acetato de vinila)¹⁰², PHBV (poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato))¹⁰³, poliestireno, elastômeros estirênicos¹⁰⁴, resina epoxídica^{105, 106} e polipropileno¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. As nanocargas utilizadas nestes estudos foram as argilas, principalmente as lamelares do tipo montmorilonitas com diversas modificações orgânicas e as argilas tubulares do tipo haloisita¹¹⁰.

Diferentes rotas de preparo dos nanocompósitos com polipropileno foram estudadas. O principal objetivo dos trabalhos foi a busca do entendimento da relação morfologia/propriedades mecânicas dos materiais. Majoritariamente, a obtenção dos nanocompósitos foi realizada via mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca, algumas vezes com modificação de parâmetros de processo como uso de diferentes perfis de rosca¹¹¹ e até mesmo pela adição de uma suspensão de argila ao polímero fundido¹¹² (objeto também de um depósito de patente¹¹³). O método da intercalação em solução com uso de ultrassom¹¹⁴ e a polimerização *in situ*¹¹⁵ também foram realizados.

Diversos tipos de argilas com variados modificadores orgânicos foram estudados por Santos^{116, 117}. A proporção de modificador orgânico nas argilas está relacionado como ganho de diferentes propriedades mecânicas devido a acessibilidade da cadeia do polímero à superfície da argila. Além disso, na busca do controle da morfologia, estudos com diferentes auxiliares de fluxo e agentes compatibilizantes como PP-g-MA, PP-g-VTES¹¹⁸, resina hidrocarbônica hidrogenada¹¹⁹ e EVA foram realizados.

Os estudos de cinética de cristalização não isotérmica mostraram que argilas lamelares como a montmorilonita pode atuar como agente nucleante em diferentes matrizes poliméricas, como PET¹²⁰, nylon-6 e polipropileno (compatibilizado com PP-g-VTES – polipropileno graftizado com viniltriétoxissilano)¹¹⁸.

A avaliação da compatibilização de blendas PP-PET e SBS-PP (SBS- estireno-butadieno-estireno)^{104, 121} com argila montmorilonita mostrou que a nanocarga fica prioritariamente na interface ou na fase PET, com uma diminuição do tamanho dos domínios de PET. O uso de PP-g-MA nestas gerou um pequeno ganho em propriedades mecânicas e promoveu uma melhor adesão entre as fases PP e PET¹²².

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos PP/grafite esfoliado com propriedades mecânicas melhoradas e, além disso, buscar a condutividade elétrica desta matriz isolante, visando novas aplicações deste material.

Para atingir este objetivo, serão estudados vários métodos de obtenção dos nanocompósitos, a fim de encontrar o melhor método para a melhor dispersão da nanocarga na matriz. Diversas rotas de esfoliação do grafite serão avaliadas como uso de ultrassom e auxiliares de fluxo. O método de intercalação no estado fundido será estudado em suas diversas variáveis de processo e através da diluição de *masterbatch*. Estes métodos serão comparados com o método de intercalação em solução. A partir dos melhores resultados encontrados será avaliada a condutividade elétrica destes materiais com melhor balanço de propriedades mecânicas e dispersão do grafite.

Estudos complementares nos nanocompósitos PP/grafite esfoliado serão realizados a fim de elucidar alguns mecanismos de reforço causados pelo grafite e por sua influência na cristalização dos materiais. O comportamento reológico e a cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica dos nanocompósitos também serão avaliados.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Polipropileno homopolímero fornecido pela Braskem S/A com índice de fluidez de 3,5g/10min (2,16kg/230°C) e densidade $0,905\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Antioxidante Irganox B215 da Ciba (2000ppm) e auxiliar de processo carbonato de cálcio (500ppm).

Grafite natural Graflake 99580 da Nacional do Grafite com tamanho de partícula $150\mu\text{m}$.

Grafite intercalado Grafexp 9560-180 da Nacional do Grafite com tamanho de partícula $180\mu\text{m}$. Intercalação realizada pelo fabricante a partir do grafite natural pelo processo de intercalação eletrolítica com ácido sulfúrico e nítrico.

Grafite esfoliado (GE - expandido por choque térmico) Micrograf HC-11 da Nacional do Grafite com tamanho de partícula $10\mu\text{m}$.

Polipropileno glicol (PPG) da Dow Química com peso molecular de 1000g/mol, densidade de $1,005\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, viscosidade de 190cPs.

Óleo mineral EMCA 350 comercializado pela Empresa Carioca de Produtos Químicos S/A com densidade de $0,865\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e viscosidade de 145cPs. Este óleo é composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos obtidos a partir da hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de petróleo.

N, N- Dimetilformamida (DMF) P. A. comercializado pela Labsynth.

Xileno (xilol) P. A. comercializado pela Vetec Química Fina.

4.2 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 Preparação dos Grafites

Os grafites natural e intercalado passaram por um processo de moagem para alcançar o mesmo tamanho de partículas do grafite esfoliado ($10\mu\text{m}$). Para isto, os grafites foram moídos em um moinho de bolas (alumina) de alta energia PM-100 Retsch do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS e peneirados até a granulometria desejada.

A aplicação do método de ultrassom foi feita em meio de dispersão DMF (30g GE – 200mL DMF) por diferentes tempos pré-determinados e em algumas amostras PPG ou EMCA foram adicionados à dispersão. A sonificação foi realizada em um banho de ultrassom Unique USC 165 com frequência de 25KHz e potência nominal de 75W com banho de água para a irradiação do ultrassom. A dispersão de grafite foi seca com aquecimento e agitação magnética e o DMF remanescente foi removido em estufa a vácuo (Napco modelo 5830) a 100°C por 12 horas.

O equipamento de Ultra-Turrax foi utilizado em algumas amostras em dispersão com DMF. Este sistema promove dispersão de alto desempenho e a velocidade utilizada foi de 18000rpm. A secagem da amostra foi realizada da mesma forma que os grafites tratados com ultrassom.

4.2.2 Método de Intercalação em Solução

Na intercalação em solução o grafite esfoliado foi sonificado por 4h em xileno (mesmo equipamento utilizado em 3.2.1). Nas amostras em que o PPG foi utilizado (assinalado no texto), o auxiliar de fluxo foi adicionado nesta etapa. O polipropileno foi adicionado posteriormente (2% de GE) sob aquecimento e agitação magnética, sendo que o xileno permaneceu em refluxo por 1h. Após solubilização do polímero, o solvente foi evaporado. O material resultante foi seco em estufa à vácuo (100°C por 12 horas) e injetado em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura do cilindro de 190°C e do molde de 30°C.

Em algumas amostras a etapa de sonificação foi feita com um ultrassom de ponteira (Ultrasonic Processor modelo CPX 130 da Cole Parmer a 90% da potência por 10 min). As etapas subsequentes foram as mesmas descritas acima.

4.2.3 Método Intercalação no Estado Fundido

As amostras obtidas neste trabalho – exceto quando indicado – foram processadas em extrusora com dupla rosca co-rotacional Haake modelo Rheomex PTW 16/ 25 com diâmetro 16 mm e L/D de 25.

Na seção de avaliação das condições de processo (seção 4.2.4.2), os parâmetros variados durante a formulação foram os que seguem.

- Perfil de rosca: foram testados dois perfis de rosca com níveis de cisalhamento diferentes, chamados de LH (*low shear*) e HS (*high shear*). A configuração para cada rosca testada pode ser visualizada na Figura 16 e são constituídas pela sequência de elementos que segue.

LS : 5 T, 3 KB30, 3 KB60, 2 KB90, 5 T, 6 KB30, 3 KB60, 3 KB90 8.5 T

HS: 5 T, 3 KB30, 3 KB60, 2 KB90, 5 T, 5 KB30, 2 KB60, 6 KB90, 3 KB60-LH 4 KB30-LH 6.5 T

onde :

T – elemento de transporte, filete simples, passo direito, 16 mm de passo e 16 mm de comprimento;

KBXX – elemento de malaxagem, bi-lobular, passo direito com diferença angular de XX° e 4 mm de comprimento;

KBXX-LH – elemento de malaxagem, bi-lobular, passo esquerdo com diferença angular de XX° e 4 mm de comprimento.

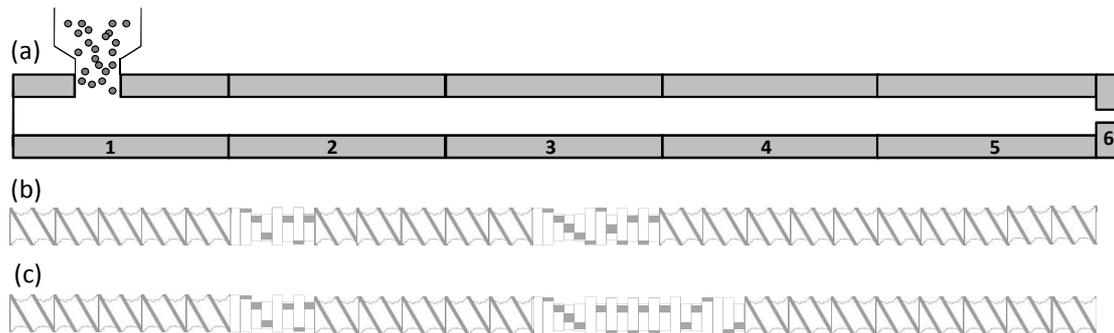


Figura 16. Ilustração da extrusora: (a) esquema das zonas de aquecimento; (b) perfil de rosca de baixo cisalhamento (LS); (c) perfil de rosca de alto cisalhamento (HS).

- Perfil de temperatura: foram testados dois perfis de temperatura, chamados de TL (perfil de temperatura linear) e TP (perfil de temperatura parabólico) representados abaixo no sentido alimentação-matriz. Cada temperatura pode ser relacionada com as 6 zonas de aquecimento apontadas na Figura 16.

TL: 170, 180, 180, 180, 185, 190 °C

TP: 170, 185, 195, 190, 185, 180 °C

- Velocidade de rotação da rosca: foram utilizadas duas rotações de rosca a fim de verificar o efeito do tempo de residência na dispersão dos nanocompósitos. A relação velocidade do dosador : velocidade da rosca foi mantida constante em 1:1. As velocidades usadas foram 150 rpm (velocidade para torque máximo obtido de 70%, chamado de **R2**) e 75 rpm (metade da rotação máxima, torque em 50%, chamado de **R1**).

A extrusora com duplo parafuso co-rotacional Coperion modelo ZSK18 foi utilizada no teste de enchimento de rosca (seção 5.2.4.1). O parafuso desta extrusora possui diâmetro de 18 mm e L/D de 44 e foi utilizada uma taxa de alimentação de 5 kg/h com velocidade e torque variáveis. O perfil de temperatura utilizado foi 165, 170, 175, 180, 185, 190, 190 °C da alimentação para a matriz.

Após o processamento das misturas, os materiais obtidos foram granulados. Os corpos de prova na forma de gravata (segundo a norma ASTM D 638 tipo I) foram obtidos através de moldagem por injeção (injetora Battenfeld Plus 350) de acordo com a norma ASTM D 4101.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura um feixe de elétrons é emitido sobre a amostra e elétrons secundários gerados são detectados sendo que a imagem é gerada pela detecção destes elétrons. Assim, em amostras não condutoras é necessário o recobrimento com um filme condutor de um metal pesado (em geral ouro) para que haja a condução^{123, 124}.

Os grafites utilizados neste trabalho foram visualizados através de MEV para obter informações a respeito do seu comportamento interlamelar. O equipamento utilizado foi o JEOL JSM – 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS com tensão de aceleração de 5kV. As amostras não necessitaram ser previamente preparadas devido ao seu caráter condutor, não necessitando de recobrimento.

A superfície dos nanocompósitos fraturados criogenicamente foi analisada por MEV. As amostras foram submersas em nitrogênio líquido por 10 minutos e imediatamente fraturadas em equipamento de resistência ao impacto. A superfície

destas amostras foi recoberta com uma fina camada de ouro e analisada com uma tensão de aceleração de 10kV.

4.3.2 Difração raios-x

Na difração de raios-x, um feixe monocromático incide sobre a amostra e os planos orientados coerentemente irão reemitir o feixe incidente como uma reflexão. Assim, para cada material, um conjunto de planos característico irá reemitir o feixe. Quando a condição de Bragg é satisfeita, a interferência construtiva gera um padrão de difração característico de cada material. A lei de Bragg estabelece que $n\lambda = d \sin\theta$, onde n corresponde à ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio-x (Å), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente¹²⁵.

A difração de raios-x foi aplicada aos grafites para verificar suas estruturas cristalinas através do padrão de difração. O difratômetro utilizado foi um Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. O equipamento foi operado em modo reflexão com radiação incidente Cu K α com comprimento de onda de 1.54Å e os dados foram coletados de 1 a 45° com ângulo de passo de 0,05° em amostra na forma de pó.

4.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman analisa os modos vibracionais de um dado material através do espalhamento inelástico do feixe de laser monocromático incidente. O espectro Raman gerado resulta da diferença de frequência da radiação incidente e espalhada pela amostra (deslocamento Raman), sendo que as linhas resultantes no espectro são característicos de cada material¹²⁶.

A espectroscopia Raman foi aplicada aos grafites a fim de avaliar diferenças estruturais como imperfeições. A microsonda Raman foi utilizada com fonte de excitação de laser He-Ne 10mW ($\lambda=632,8\text{nm}$) com radiação filtrada e monocromática. Este espectrômetro pertence ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS e a microsonda foi construída pelo laboratório.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM – 1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80kV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras examinadas através de cortes ultrafinos obtidos em um crioultramicrotomo RMC CR-X a -80°C na fração perpendicular ao fluxo de injeção do corpo de prova. Os cortes obtidos com navalha de diamante com aproximadamente 50nm foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

4.3.5 Ensaio de Tração

O teste de tração foi realizado em corpos de prova tipo gravata segundo a norma ASTM D 638 tipo I e ambientados por 48h a 23°C antes do ensaio. O equipamento utilizado no ensaio foi uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 10.000 conforme a norma ASTM D 638 a uma velocidade de 50mm/min.

O módulo elástico é um parâmetro mecânico indicativo da rigidez do material. O cálculo do módulo elástico é feito na porção inicial linear da curva tensão-deformação e é dada por:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot l_0}{A \cdot \Delta l}$$

onde E é o módulo elástico (módulo de Young), σ é a tensão aplicada, ε é a deformação sofrida, F é a força aplicada, l_0 é o comprimento inicial, A é a área da seção e Δl é a variação no comprimento³⁷.

4.3.6 Resistência ao Impacto

O ensaio de impacto Izod mede a energia absorvida durante a fratura do material quando submetido ao impacto (choque mecânico rápido). O ensaio de resistência ao impacto Izod a 23°C foi realizado no equipamento Resil-Impactor Ceast modelo 6545. A porção central dos corpos de prova em forma de gravata foram entalhados e

ambientados por 48h a 23°C. Os testes com martelo em forma de pêndulo de 4J seguiram a norma ASTM D 256.

4.3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) é um tipo de microscópio por varredura de ponta (SPM) de alta resolução que fornece imagens de superfície com resolução na ordem de nanômetros. O microscópio consiste de um *cantilever* flexível (haste – diâmetro 10nm) conectado a um *scanner* (cerâmica piezoelétrica) que realiza os movimentos nas direções XYZ e mantém a ponta a uma força ou altura constante. Este *cantilever* possui na sua extremidade uma ponta fina onde incide um laser que é detectado a medida que a amostra é varrida. A interação da ponta com a superfície pode fornecer informações acerca da topografia da amostra ou diversos tipos de medidas de propriedades físicas, químicas e magnéticas do material¹²⁷.

Quando a ponta é colocada próxima à amostra, forças entre a ponta e o material analisado levam à deflexão do *cantilever*. Dependendo da situação, as forças envolvidas podem ser atrativas, repulsivas ou livres (longa distância) na qual podem atuar forças de Van der Waals (atrativas), de Pauli (repulsivas), capilares (atrativas), forças eletrostáticas ou magnéticas. As forças atuantes em relação à distância interatômica são mostradas na Figura 17¹²⁸.

Os principais modos de operação do AFM estão relacionados com as interações que agem entre a ponta e a amostra. Estes modos podem ser de contato, não-contato ou intermitente (*tapping*)¹²⁹.

O modo contato (força constante) é o mais utilizado onde a ponta é arrastada pela superfície da amostra gerando a imagem topográfica. Pela proximidade ponta-superfície as forças atuantes neste modo são repulsivas. As amostras analisadas neste modo geralmente são duras, o que permite o arraste da ponta sem danificar o material.

No modo não contato a altura é constante e não gera contato entre ponta e amostra. A imagem é gerada por pequenas forças atrativas detectadas pela ponta, resultando em resolução inferior e que pode ser influenciada por uma camada de contaminante.

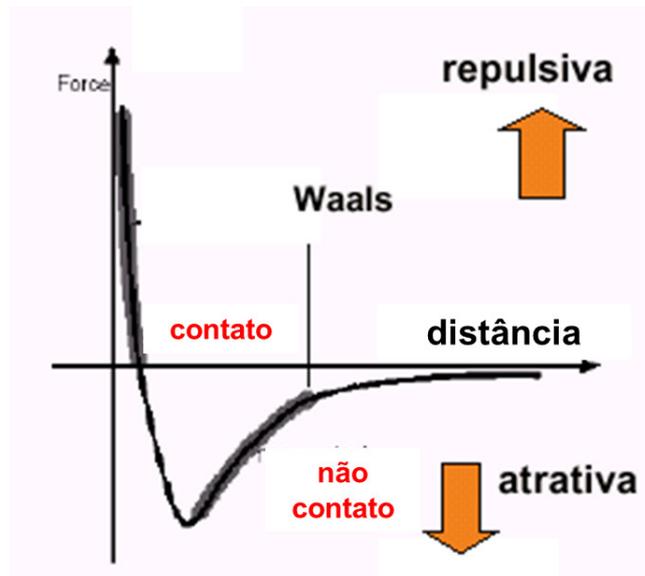


Figura 17. Forças interatômicas em função da distância (adaptado de¹²⁸).

No modo intermitente, o cantilever é oscilado a uma frequência próxima a sua ressonância, atuando em regiões atrativas e repulsivas. Devido às forças de interação que atuam no cantilever quando a ponta está próxima à amostra (Van der Waals, dipolo-dipolo, eletrostáticas), a amplitude de oscilação diminui quando ambas estão próximas. A altura entre ponta e amostra é ajustada para manter a amplitude de oscilação durante a varredura quando a imagem é gerada. Este modo é utilizado em amostras macias, como polímeros, uma vez que o cantilever não toca a superfície da amostra e, portanto não causa danos que podem ocasionar erros de medida. O modo intermitente também é utilizado para verificar a esfoliação de nanocargas em diferentes processos de separação, como mostra a Figura 18 onde Xu e colaboradores¹³⁰ trataram o grafite em diferentes solventes.

Uma das imagens geradas pelo AFM é a imagem de fase que é obtida através do atraso de fase entre o sinal de saída e chegada da haste após interagir com a superfície. Esta imagem encontra regiões com diferentes composições devido às diferentes interações com a sonda e diferencia áreas da amostra de acordo com a fricção, a viscoelasticidade e a adesão¹³¹.

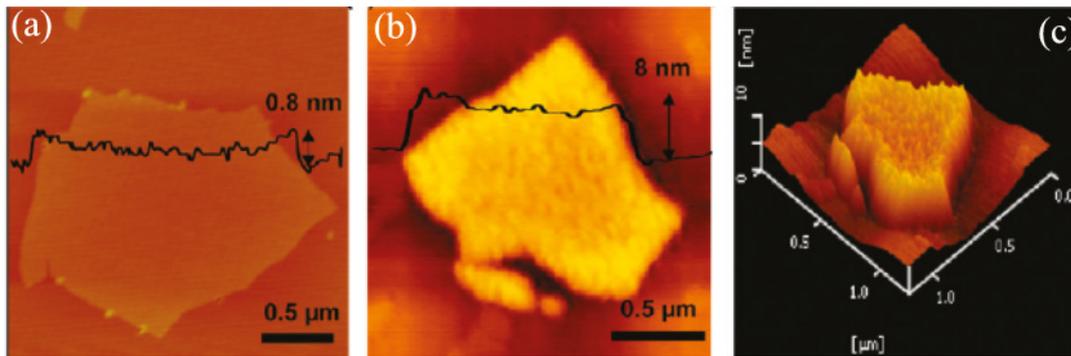


Figura 18. Imagens de AFM (a) topográfica e (b) de fase do grafite oxidado e (c) imagem topográfica 3D do grafite modificado¹³⁰.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um SPM Agilent Technologies modelo 5500. A medida de tamanho dos grafites foi realizada no modo acústico (*tapping*). Foram utilizadas pontas de silício (10nm de diâmetro no vértice) com uma constante de mola nominal de 40N/m e uma frequência de ressonância de 160kHz. Nesta análise (resultados na seção 5.2.1), o grafite esfoliado com tamanho inicial de 10μm foi disperso em DMF na concentração de 0,1mg/ml e a solução obtida foi sonificada por 30 minutos. Após, a suspensão resultante foi diluída para 0,02mg/ml e centrifugada por 3 minutos a uma velocidade angular de 5000rpm. O sobrenadante foi depositado sobre uma superfície plana de óxido de silício pelo método de recobrimento por rotação (*spin coating*). O estado final das partículas sobre a superfície de óxido de silício foi verificado por meio de microscopia de força atômica. As condições utilizadas para obtenção da suspensão e análise das partículas foi descrita por MacAllister e colaboradores¹³².

O mapeamento condutivo dos nanocompósitos (seção 5.3) foi realizado no modo contato com pontas CSG 10 de silício recobertas por platina com constante de mola de 0,11N/m e frequência de ressonância de 22 kHz. A diferença de potencial aplicada entre a amostra e a ponta condutora foi de 8V.

4.3.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema. Através desta análise é possível relacionar propriedades macroscópicas (mecânicas, por exemplo), com as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de

rearranjos moleculares. Esta análise consiste em aplicar no material uma tensão ou deformação de modo oscilatório de baixa amplitude com temperatura variada e medir a deformação ou a tensão resultante.^{133, 134}

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados no equipamento TA Instruments modelo Q800 em modo multi-frequência. As amostras foram obtidas da porção central dos corpos de prova injetados e analisadas em *single-cantilever* com geometria retangular em frequência de 1Hz e deformação de 0,1%. As análises foram realizadas entre -30 a 130°C a uma taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹. O valor de módulo de armazenamento (E', correspondente à resposta elástica à deformação) foi retirado da curva a 23°C e a temperatura de transição vítrea (Tg) foi medida através do máximo do pico de tan δ (razão módulo de perda/ módulo de armazenamento correspondente à ocorrência de transições de mobilidade molecular).

A temperatura de deflexão térmica (HDT) dos materiais representa o limite superior de estabilidade do material em serviço sem uma significativa deformação física. Esta propriedade está diretamente relacionada com a rigidez do material a uma temperatura mais alta¹³⁵. De acordo com a norma ASTM D648, a seção transversal de uma barra retangular é testada no modo flexão em três pontos (*3-point bending*) aplicando uma carga constante no centro e fixando a tensão máxima em 0,455MPa ou 1.82Mpa. A temperatura é variada na taxa de 2°C/min e quando há uma deflexão de 0,25mm na barra testada esta temperatura é denominada de HDT do material. Esta medida pode ser realizada pelo equipamento de DMA no modo controlled force aplicando uma força estática. Esta medida foi realizada no modo *3-point bending* a 2°C.min⁻¹ de 30 a 130°C.

Para alcançar o valor de deflexão térmica, inicialmente é necessário calcular a força requerida para alcançar a tensão desejada:

$$F = \frac{2}{3} \left[\sigma(T_{DMA}^2) \times \frac{W_{DMA}}{L_{DMA}} \right]$$

onde F é a força aplicada na amostra, σ é a tensão escolhida, T é a espessura, W é a espessura da amostra e L é a distância entre os apoios do *clamp* do DMA, usualmente 50mm.

Posteriormente o cálculo da tensão ASTM da amostra é feita por:

$$\varepsilon = 6 \frac{d_{ASTM} \times T_{ASTM}}{L_{ASTM}^2}$$

onde d é a deflexão padrão (0,25mm), T é a espessura padrão (13mm) e L é o comprimento padrão da amostra segundo a norma ASTM (127mm). Com este valor é possível calcular a deflexão que se relaciona com a temperatura HDT da amostra:

$$d_{DMA} = \frac{\varepsilon \times L_{DMA}^2}{6 \times T_{DMA}}$$

4.3.9 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica dos nanocompósitos com baixa resistividade foi medida utilizando um método padrão de quatro pontas com uma fonte de corrente Keithley 6220 e um eletrômetro Keithley modelo 6517A para medida da diferença de potencial. Nas amostras com alta resistividade a medida foi realizada pelo método padrão de dois pontos usando um eletrômetro Keithley 6517A conectado a um dispositivo de teste Keithley 8009. A medida das amostras foi realizada em triplicata a temperatura ambiente e filmes prensados com espessura entre 0,2 e 0,4cm. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros e Compósitos (Policom) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina através da Rede de Naotecnologia.

4.3.10 Reometria Oscilatória

O comportamento viscoelástico no fundido foi analisado em um reômetro dinâmico oscilatório Anton Parr MCR 501 da Braskem S.A. com geometria de placas paralelas de 25mm. O espaçamento entre as placas foi de 1mm e o equipamento foi operado a 200°C sob atmosfera de nitrogênio. A região viscoelástica linear foi determinada em experimento de varredura de amplitude. O experimento de varredura de frequência (0,06 a 628rad.s⁻¹) foi realizado em tensão controlada (50Pa) determinada no experimento de varredura de amplitude.

4.3.11 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (POM)

As imagens de microscopia óptica de luz polarizada foram obtidas usando um microscópio Olympus BX41. As amostras foram preparadas em filmes finos entre lamínulas de microscópio através da fusão do polímero a 200°C por 5 minutos e resfriamento rápido até a temperatura de cristalização em um sistema de aquecimento Mettler Toledo FP900. As imagens foram capturadas após completa cristalização. O tamanho dos cristaltos foram medidos usando um programa de análise de imagem ImageJ 1.45S.

4.3.12 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As cinéticas de cristalização isotérmica e não isotérmica dos materiais foram realizadas em um DSC TA Instruments Q2000. Todas as análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio e a história térmica dos materiais foram eliminadas por aquecimento das amostras a 200°C por 5 minutos.

- Cristalização Não Isotérmica: no processo não isotérmico as taxas de resfriamento foram de 5, 10, 15 e 20°C.min⁻¹ de 200 a 70°C.

A cristalinidade relativa foi calculada a partir das curvas de DSC não isotérmicas. A cristalinidade relativa em função da temperatura pode ser definida como:

$$X_T = \frac{\int_{T_o}^{T_c} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT}{\int_{T_o}^{T_e} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT}$$

onde dH significa a entalpia de cristalização medida, T_c é a temperatura de cristalização instantânea e T_o e T_e indicam a temperatura de cristalização *onset* e *endset*, respectivamente.

A temperatura de cristalização instantânea, T_c , pode ser convertida em tempo de cristalização, t , usando a relação para processo de cristalização não-isotérmica a taxa de resfriamento constante:

$$t = \frac{T_o - T_c}{\phi}$$

onde ϕ é a taxa de resfriamento. Assim, a cristalinidade relativa em função do tempo, X_t , é definida como¹³⁶:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^{t_c} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_c} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}$$

A evolução da energia de ativação de cristalização em função da cristalinidade relativa na cristalização não isotérmica foi investigada usando o método isoconversional de Friedman que é baseado na diferenciação da equação de Arrhenius:

$$\left(\frac{dX_T}{dt} \right)_{X_T} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT} \right) f(X_T)$$

onde $(dX_T/dt)_{X_T}$ é a taxa de cristalização instantânea em uma dada cristalinidade relativa (X_T), A é o fator pré-exponencial, ΔE é a barreira energética efetiva para o processo de cristalização, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e $f(X_T)$ é a função isoconversional que depende do mecanismo da reação.

Aplicando logaritmos em ambos os lados da equação de Arrhenius e assumindo que $f(X_T)$ é constante a uma X_T fixada, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{dX_T}{dt} \right)_{X_T} = \ln A - \frac{\Delta E}{RT}$$

Consequentemente, a uma dada X_T , o ΔE pode ser calculado da inclinação do gráfico de $\ln\left(\frac{dX_T}{dt} \right)_{X_T}$ versus $1/T$ para as taxas de resfriamentos selecionadas.

- **Cristalização Isotérmica:** no processo de cristalização isotérmico as amostras passaram por um *quenching* a $100^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 200°C até a temperatura desejada (T_c) e mantida pelo tempo necessário até a cristalização completa.

A análise da cinética de cristalização sob condições isotérmicas é geralmente realizada com o uso do método de Avrami. Este assume que o grau de cristalização se desenvolve em função do tempo de cristalização e pode ser lida como:

$$X_t = \exp(-kt^n)$$

onde X_t é a cristalinidade relativa no tempo t , n é o expoente de Avrami e k é a constante da taxa de cristalização. Uma derivada da equação de Avrami pode ser escrita como:

$$\log(-\ln(1 - X_t)) = n \log t + \log k$$

Assim, os parâmetros cinéticos n e k podem ser obtidos da inclinação e intersecção do *fitting* linear dos gráficos de $\log(-\ln(1-X_t))$ vs. $\log t$.

Em condições isotérmicas de cristalização, a constante k pode ser dada na forma de Arrhenius:

$$k^{1/n} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

Assim, os valores de energia de ativação ΔE podem ser obtidos a partir da inclinação da aproximação linear do gráfico plot $\ln k^{1/n}$ vs $1/T$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÕES DO GRAFITE

O grafite esfoliado, material mais amplamente utilizado no preparo de nanocompósitos, conforme visto anteriormente, é derivado do grafite natural que passa por uma modificação (grafite intercalado) e posterior tratamento térmico. Através da imagem de MEV da Figura 19 é possível observar a estrutura característica do grafite, composta por agregados de lamelas espaçadas periodicamente. O grafite esfoliado (Figura 19b) mostra uma estrutura mais desordenada em relação ao grafite natural (Figura 19a) devido ao processo de expansão e apresenta tactóides mais finos, ou seja, com menos folhas. Os dois grafites das imagens foram moídos e apresentam tamanho médio de 10 μ m.

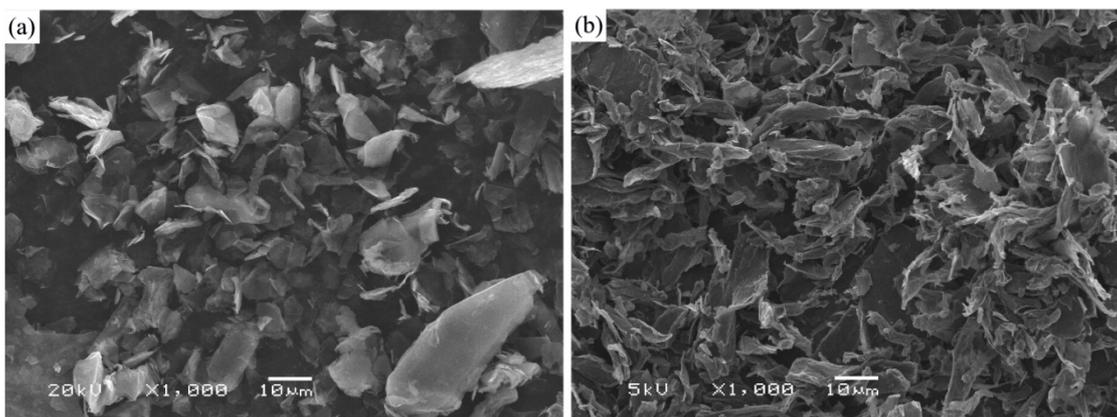


Figura 19. Micrografias de MEV do (a) grafite natural e (b) grafite esfoliado.

Os difratogramas de raios-x dos grafites natural, intercalado e esfoliado na Figura 20 mostram um pico intenso em 26,5° característico do pico de difração do plano (002) do grafite correspondente aos grafenos bem ordenados com espaçamento interlamelar de 3,35Å^{137, 138}. Para o grafite intercalado, há o surgimento de um pequeno pico em 13,8° referente ao plano (002) do grafite após a oxidação, onde grupos funcionais são criados na superfície das lamelas^{139, 140}. Contudo, este pico é bastante pequeno, mostrando que não houve efetiva oxidação, somente uma pequena desordem vista pelo alargamento do pico em 26,5°. O alargamento do pico do plano (002) do grafite esfoliado em relação ao natural mostra que a estrutura cristalina não foi destruída com o processo de expansão.

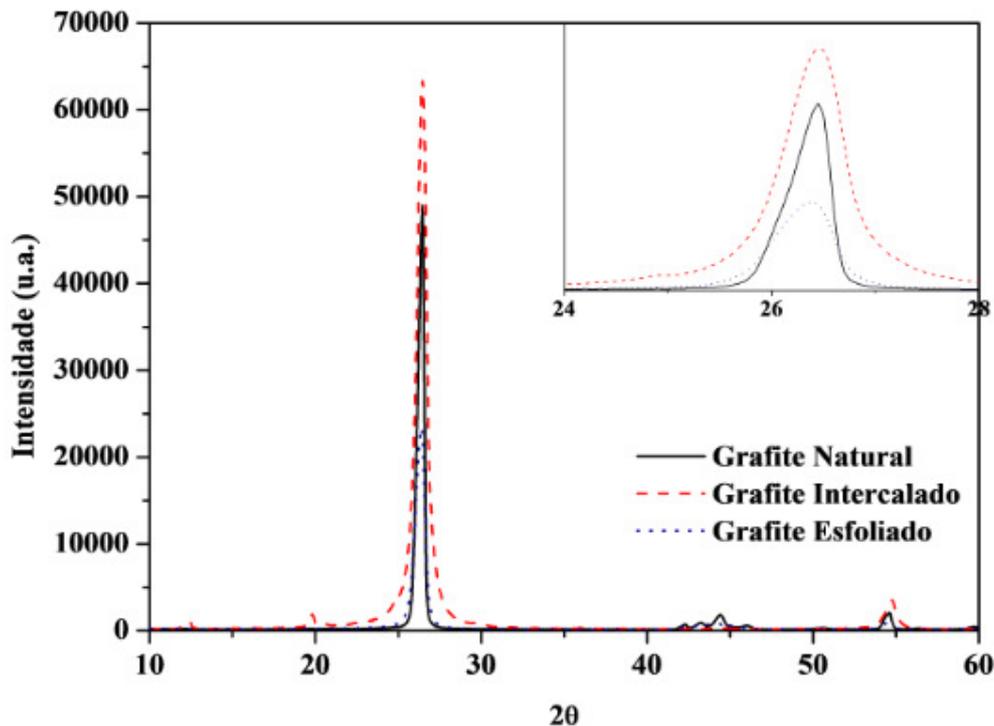


Figura 20. Difratomogramas de raios-x dos grafites.

Alótropos gráfiticos possuem bandas características de Raman em torno de 1350 , 1580 e 2700cm^{-1} denominadas de picos D, G e 2D. A banda D é conhecida como banda de desordem ou de defeitos e indica o nível de defeitos do material, sendo proporcional à sua intensidade. A banda G representa a vibração da configuração primária (sp^2) do grafeno¹⁴¹.

Os espectros Raman dos grafites natural, intercalado e esfoliado encontram-se na Figura 21. O pico D do grafite intercalado mostrou-se mais intenso e largo que os demais grafites, indicando mais defeitos na sua estrutura como desordem no arranjo atômico. O grafite natural apresentou menos defeitos que os demais uma vez que não passou por processos químicos e, portanto teve sua estrutura menos danificada. A relação I_D/I_G , mostrada na Tabela 3 se relaciona com o nível de desordem do material^{142, 143} e neste caso esta relação no grafite intercalado foi pouco superior, sugerindo que este material apresenta mais defeitos.

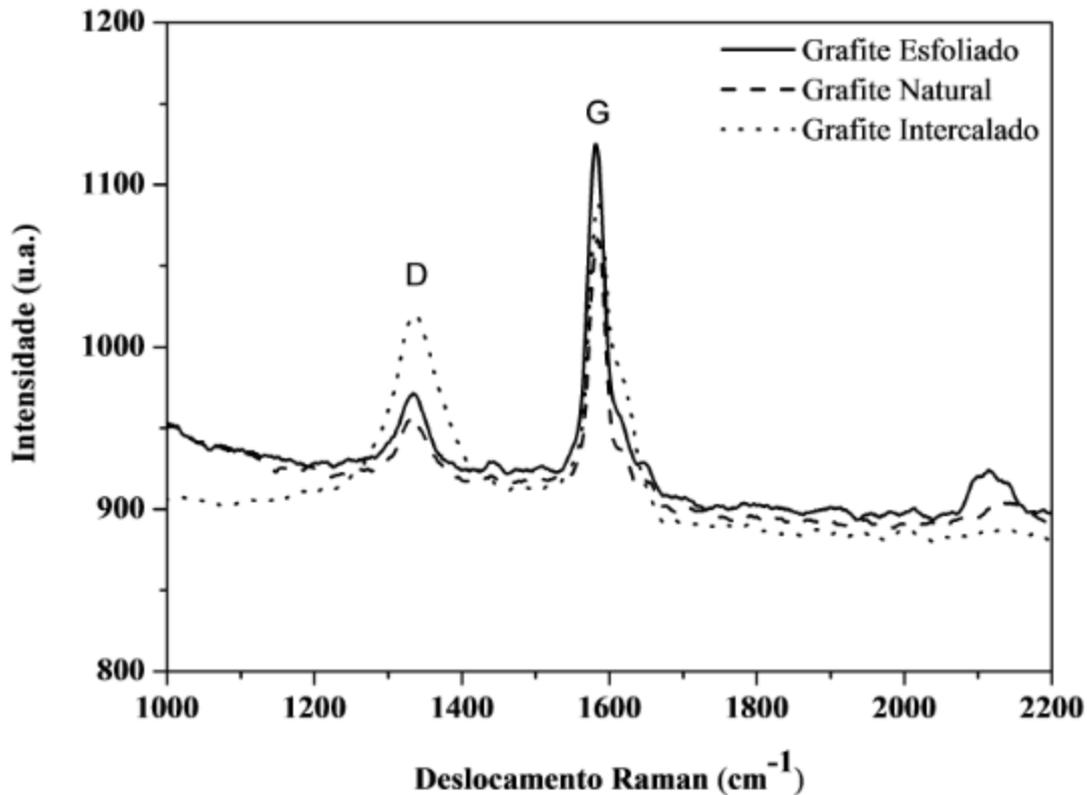


Figura 21. Espectroscopia Raman dos grafites.

A morfologia dos nanocompósitos de polipropileno com 2% de grafite natural, intercalado e esfoliado com o mesmo tamanho de partícula são mostrados na Figura 22. De acordo com as imagens de MET, o nanocompósito com grafite natural apresentou partículas menores e melhor dispersas (Figura 22a), contudo com a presença de tactóides e poucas folhas separadas. A amostra obtida com grafite esfoliado (Figura 22c) apresentou folhas mais soltas e intercaladas, mostrando que o processo de expansão facilitou a difusão do PP entre as lamelas de grafenos. A amostra com grafite intercalado (Figura 22b) foi a que apresentou uma dispersão inferior, com aglomerados maiores e sem folhas destacadas. Este comportamento é um indicativo da pobre interação matriz-nanocarga, uma vez que o grafite intercalado possui caráter polar devido ao processo de oxidação sofrido e, portanto não possui afinidade com o polipropileno, não favorecendo a difusão das cadeias do polímero entre as lamelas.

Tabela 3. Picos da espectroscopia Raman dos grafites.

| Amostra | I _D | I _G | I _D /I _G |
|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| Grafite Natural | 955 | 1064 | 0,9 |
| Grafite Intercalado | 1020 | 1086 | 0,94 |
| Grafite Esfoliado | 970 | 1123 | 0,86 |

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos com os diferentes grafites podem ser avaliadas através da Tabela 4. O grafite intercalado foi o que apresentou menor incremento em módulo elástico no nanocompósito quando comparado ao PP puro, corroborando com a análise das imagens de MET que demonstraram uma fraca interação com o polímero.

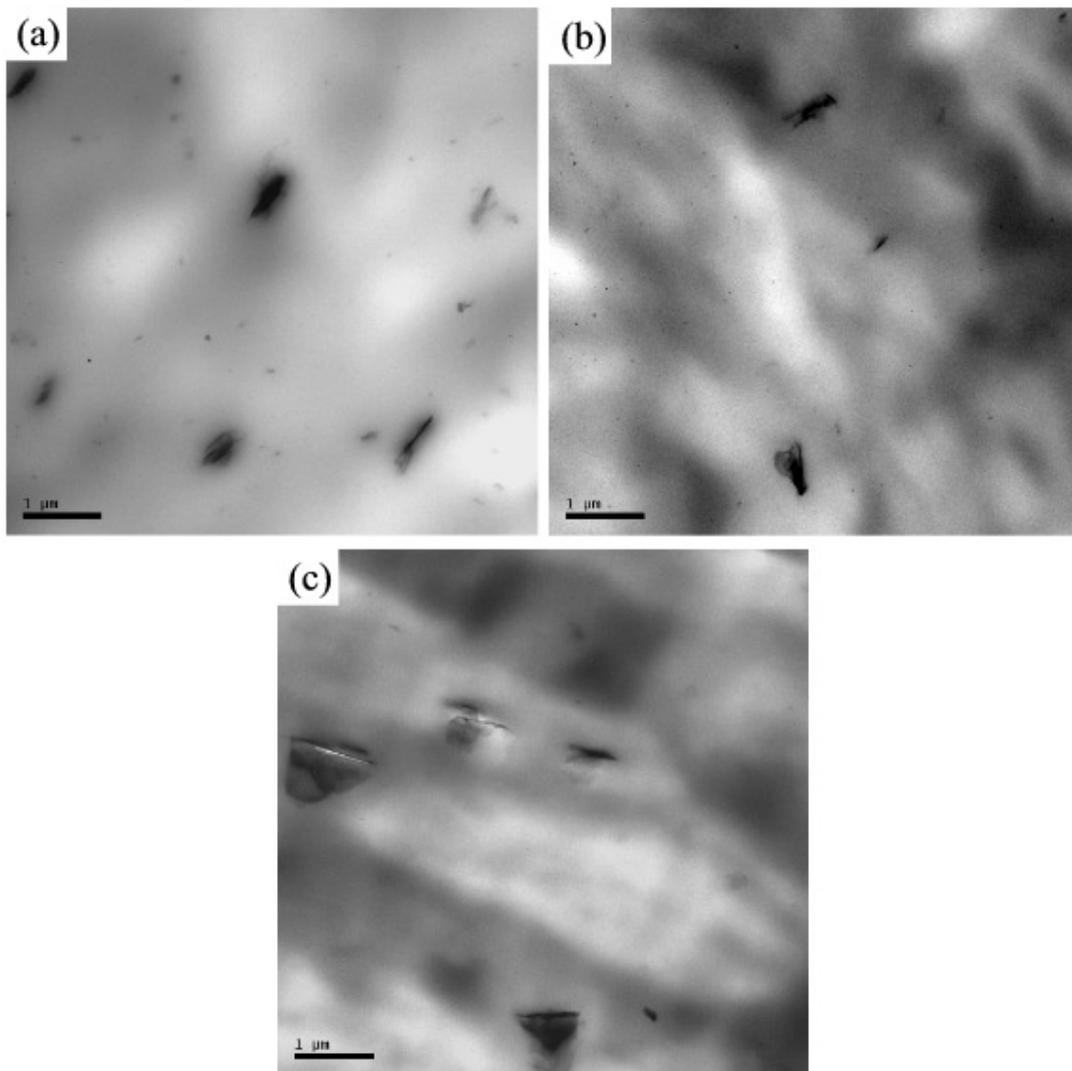


Figura 22. Micrografias de MET dos nanocompósitos com (a) grafite natural, (b) grafite intercalado e (c) grafite esfoliado.

Comparando o comportamento do grafite natural e do grafite esfoliado em relação ao módulo elástico, apesar de o segundo ter uma melhor dispersão na matriz polimérica, conforme visto na análise morfológica, a amostra obtida com grafite natural apresentou desempenho ligeiramente superior. A resistência aos impacto em todos os nanocompósitos, independente do tipo de grafite utilizado, não sofreu influência significativa, indicando que a dispersão ainda que melhor em algumas foi boa em todas as amostras. Contudo, o objetivo deste trabalho visa a melhor dispersão para alcançar o limiar de percolação em teores menores, portanto o grafite utilizado a partir daqui será o grafite expandido.

Tabela 4. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes tipos de grafite.

| Tipo de Grafite | Módulo Elástico (MPa) | Resistência ao Impacto (J/m) |
|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| Sem grafite (PP puro) | 1310 ± 19 | 32 ± 1 |
| Natural | 1928 ± 50 | 39 ± 6 |
| Intercalado | 1818 ± 31 | 36 ± 8 |
| Esfoliado | 1868 ± 43 | 37 ± 3 |

5.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PP/GE

Diferentes métodos têm sido aplicados na preparação de nanocompósitos para a melhoria da dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Os nanocompósitos de grafite possuem diversos estudos neste sentido com aplicação de variados métodos e até combinação de alguns deles. Nesta seção serão estudados alguns destes métodos e suas variáveis, como processos adicionais de esfoliação do grafite (sonificação), condições de processo durante a mistura no estado fundido e intercalação em solução.

5.2.1 O Uso do Ultrassom na Esfoliação do Grafite

O ultrassom é o método mais citado na literatura quando se trata da separação de lamelas de grafite¹⁹. A sonificação é a aplicação de energia vibracional em um meio líquido que, por consequência, causa a agitação das partículas desse meio para diversos propósitos^{144, 145}.

As partículas de grafite tratadas em ultrassom podem ser visualizadas pela Figura 23. A Figura ilustra a topografia da amostra (Figura 23a), a imagem de fase (Figura 23b) e o perfil (altura – Figura 23c) do segmento grifado na topografia.

Os pontos de coloração diferente, comparando as imagens de fase e topografia, são os mesmos, indicando que estes pontos mostram a diferença química entre as partículas de grafite e o substrato de sílcio e não estão relacionadas a defeitos no relevo, artifício de imagem comum neste tipo de análise. Assim, pode-se considerar que as zonas em contraste na topografia são grafite e que o formato principal adquirido pelas partículas é próximo a um elipsoide, com um comprimento (segmento maior) médio de $132\pm 23\text{nm}$. A medida do perfil das partículas realizado conforme exemplo ilustrado na Figura 23c remete a uma altura média de $0,95\pm 0,18\text{nm}$. Os dados obtidos pela análise de AFM das partículas sonificadas mostram que houve uma quebra efetiva de partículas, da ordem de μm (tamanho médio de partícula sem tratamento) para nm. Além disto, o ultrassom atuou no mecanismo de separação das lamelas, diminuindo também a altura da partícula (que era na ordem de μm) que resultou na produção de GnP (poucas folhas de grafeno por partícula, que possuem altura de $0,34\text{nm}$). A partir destes resultados o método de sonificação será utilizado a seguir no pré-tratamento do grafite esfoliado.

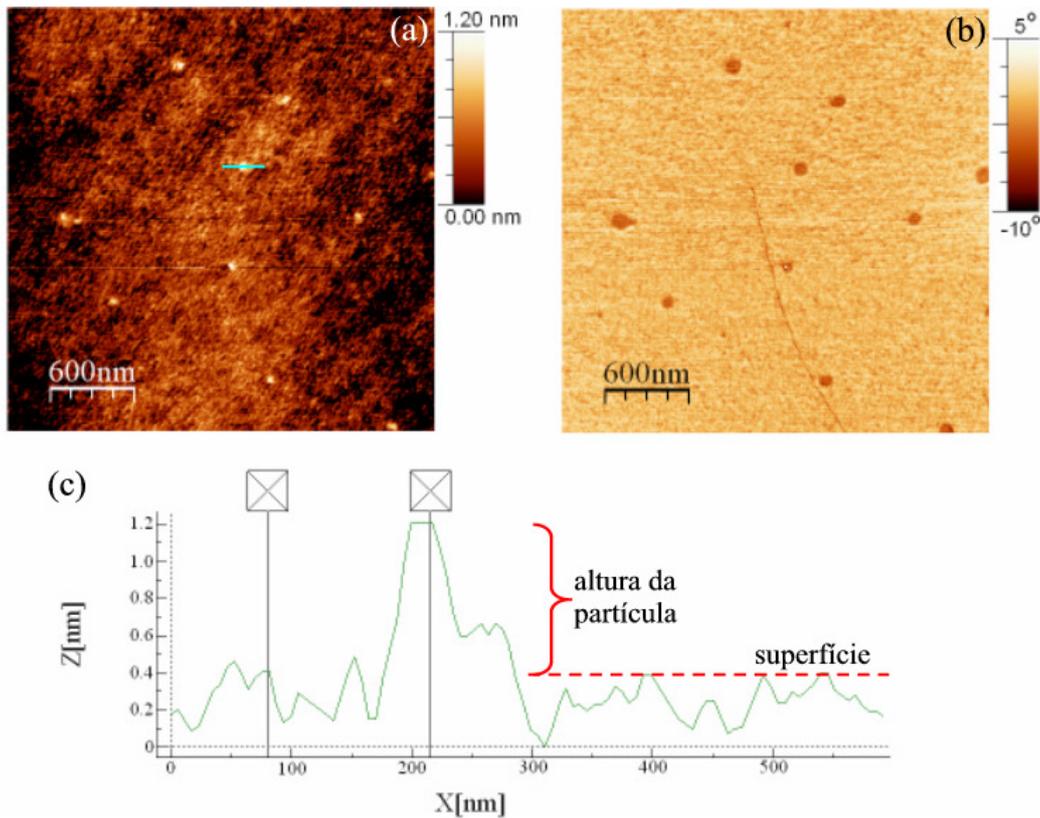


Figura 23. Imagens de AFM do grafite esfoliado: (a) topografia; (b) fase e (c) exemplo de análise do perfil de partícula.

5.2.1.1 Efeito do Tempo de Sonificação

O ultrassom é aplicado em partículas para a diminuição da sua granulometria devido ao fenômeno de cavitação, que causa a implosão de bolhas presentes no meio e, conseqüentemente, a separação das lamelas de grafite. A intensidade e a duração do tratamento de ultrassom se relacionam com a diminuição da granulometria da partícula, conforme estudado por Guittonneau e colaboradores¹⁴⁶ em suspensões aquosas de grafite.

O estudo do tempo de ultrassom nas partículas e a relação com as propriedades dos nanocompósitos é o foco desta seção. Drzal e colaboradores²⁷ estudaram o efeito do tamanho de partícula do grafite nos nanocompósitos com polipropileno e verificaram que o uso de grafite com menor tamanho de partícula levou a um incremento no número de elementos reforçantes por unidade de área, o que auxilia na transferência de carga da matriz para o reforço e, portanto aumentou o módulo elástico do material.

Os grafites esfoliados tratados por 1, 3 e 7h de ultrassom em meio DMF foram depositados sobre uma superfície de óxido de silício e analisados por microscopia de

força atômica. Os tamanhos das partículas de grafite medidos, conforme valores na Tabela 5, revelam que a sonificação causou a quebra das partículas em tamanhos menores, como havia sido verificado na seção anterior. Estes valores de comprimento e largura não são influenciados pelo tempo de ultrassom, mantendo um valor com pouca variação levando-se em conta o desvio padrão. É interessante ressaltar, porém, o efeito do tempo de sonificação sobre a altura destas partículas, onde fica evidenciada a diminuição desta medida como consequência do aumento do tempo. Neste caso, o aumento do tempo de sonificação atuou na separação e esfoliação das lamelas de grafite, resultando em partículas com menos folhas por tactóide.

Tabela 5. Tamanho das partículas de GE em relação ao tempo de sonificação.

| Tempo de Ultrassom | Comprimento (nm) | Largura (nm) | Altura (nm) |
|--------------------|------------------|--------------|-------------|
| 1h | 327 ± 127 | 255 ± 81 | 73 ± 53 |
| 3h | 434 ± 278 | 289 ± 161 | 52 ± 39 |
| 7h | 445 ± 164 | 242 ± 95 | 6 ± 4 |

A fim de testar um espectro de tempos de ultrassom, uma vez que foi verificado que o tempo maior auxilia na separação das lamelas, o GE foi tratado de 1 a 23h em DMF, seco e misturado no estado fundido com polipropileno. Os módulos elásticos dos nanocompósitos obtidos encontram-se na Tabela 6 e a tendência desta propriedade com diferentes tempos de ultrassom pode ser visualizada pela Figura 24.

O módulo elástico dos nanocompósitos aumentou até 38% em relação ao polímero puro com o uso de ultrassom. Este incremento foi influenciado pelo tempo de ultrassom até atingir um *plateau* em 5h, como mostra a Figura 24. O ultrassom em relação ao módulo elástico dos nanocompósitos tem uma influência leve, mas o uso de DMF prejudicou esta propriedade quando as amostras sonificadas são comparadas às sem o uso de ultrassom (e, portanto sem uso de solvente). Neste caso, o meio utilizado durante a sonificação pode ainda estar retido entre as lamelas de grafite, mesmo com severo processo de secagem, causando a diminuição de módulo do material pelo efeito plastificante que o solvente pode exercer na matriz.

Tabela 6. Módulo elástico dos nanocompósitos com grafites tratados em diferentes tempos de sonificação.

| Tempo de Ultrassom | Módulo Elástico (MPa) |
|--------------------|-----------------------|
| PP | 1310 ± 19 |
| 0h | 1868 ± 43 |
| 1h | 1723 ± 43 |
| 3h | 1678 ± 23 |
| 5h | 1806 ± 55 |
| 7h | 1857 ± 54 |
| 9h | 1852 ± 67 |
| 15h | 1838 ± 52 |
| 19h | 1864 ± 22 |
| 23h | 1873 ± 49 |

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com grafite sonificados por 3 e 7h e sem sonificação são mostradas na Figura 25. Comparando as imagens das amostras com (Figura 25b e Figura 25c) e sem ultrassom (Figura 25a), o pré-tratamento do grafite favoreceu a separação das lamelas durante a aplicação de cisalhamento no processamento. Nas amostras sonificadas, os aglomerados têm folhas mais espaçadas e pode ser notado folhas ou pequenos agregados de grafenos que aumentam com o tempo de tratamento das partículas. Este efeito está em concordância com os resultados encontrados nas medidas do tamanho de partícula por AFM e as medidas mecânicas. O tempo de 7h de ultrassom favoreceu a separação das lamelas e causou um aumento em módulo elástico pela maior eficiência em dispersão da nanocarga na matriz.

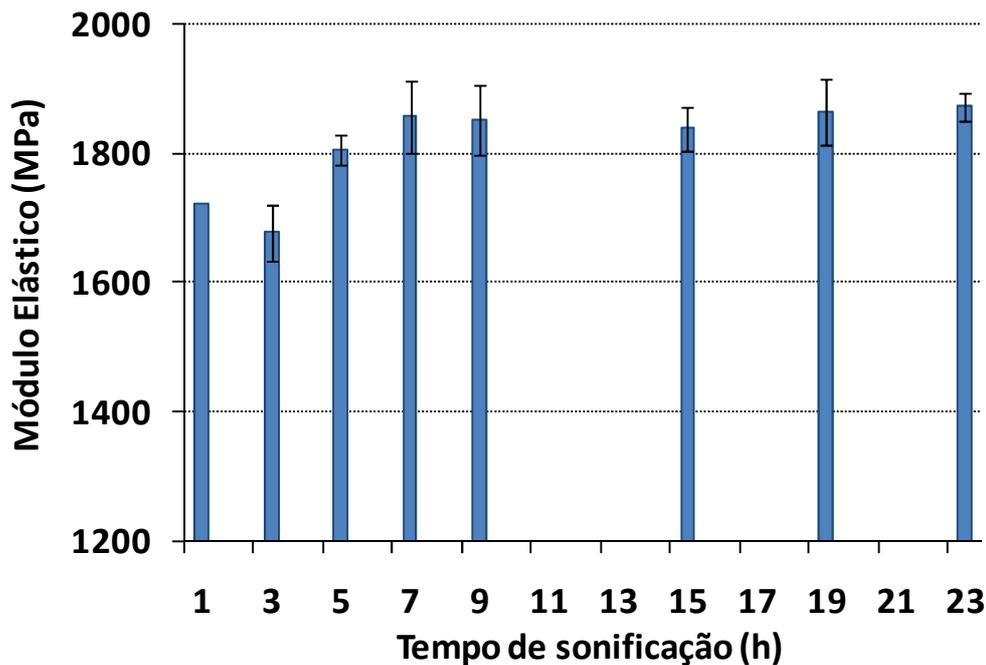


Figura 24. Módulo elástico dos nanocompósitos em relação ao tempo de sonificação dos grafites.

5.2.2 Avaliação de Diferentes Métodos de Esfoliação do Grafite

O estudo da esfoliação do grafite engloba não somente o uso de técnicas como o ultrassom, mas a combinação de diferentes métodos a fim de encontrar o melhor nível de separação das lamelas¹⁴⁴. Cho e colaboradores¹⁴⁷ estudaram diferentes métodos de separação das lamelas e quebra de partículas do grafite esfoliado através de sonificação e dois tipos de moagem (*ball-milling* e *vibratory ball-milling*). Cada método resultou em um tamanho de partícula diferente e os nanocompósitos com poliimida tiveram ganhos maiores em módulo elástico com o menor tamanho de partícula alcançado.

Os métodos utilizados para a separação e quebra do grafite foram o ultrassom (3h, chamado de US) e o ultra-turrax (1h, chamado de UT), dispersador de alto desempenho (18000rpm). Também foi testada a mistura destes dois métodos (3h de ultrassom seguido de 1h de ultra-turrax, denominado UST) e o uso de agitação mecânica simultaneamente à sonificação (USM).

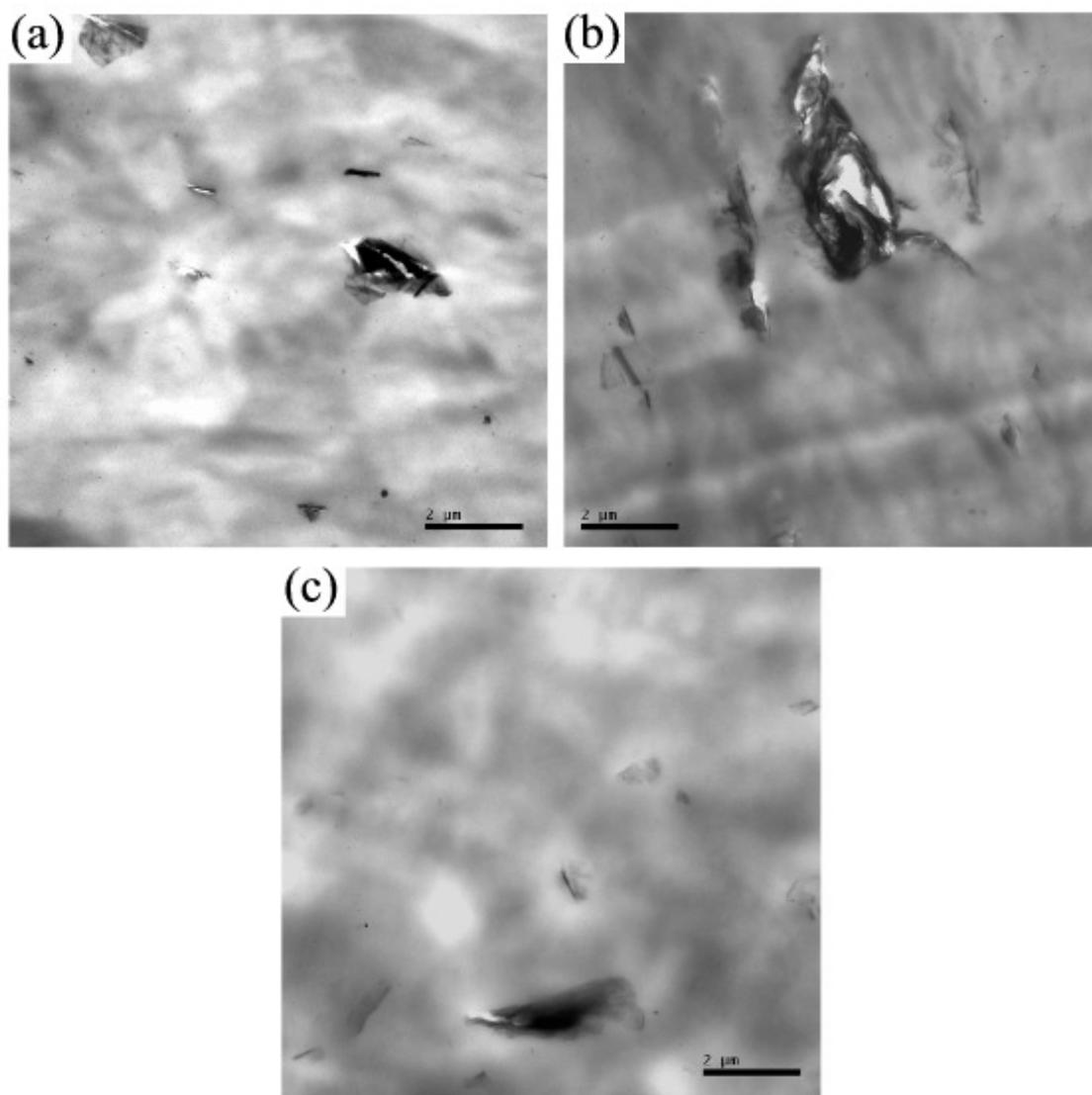


Figura 25. Micrografias de MET dos nanocompósitos com GE sonificados por (a) 0h; (b) 3h; (c) 7h.

A morfologia dos nanocompósitos com os grafites tratados por diferentes métodos pode ser visualizada na Figura 26. Todos os métodos apresentados foram eficientes na dispersão da nanocarga no polipropileno. O ultra-turrax (Figura 26b) em comparação ao ultrassom (Figura 26a) mostrou-se mais efetivo por ser um tratamento mais vigoroso causando a quebra dos tactóides e uma boa distribuição do grafite na matriz. A combinação destes dois métodos (Figura 26c) resultou em folhas finas e bastante pequenas dispersas na matriz com poucos tactóides dispersos, mostrando uma boa sinergia entre as duas técnicas na separação de lamelas. Contudo, o método mais eficiente na separação dos grafenos, mostrado na Figura 26d, foi a utilização de ultrassom com agitação mecânica, onde pode-se observar grafenos finamente dispersos no polímero. O uso simultâneo de agitação durante a sonificação, comparando a Figura

26a (US) com a Figura 26d (USM), deve ter auxiliado a separação das folhas durante o processo de cavitação causando a separação efetiva destas lamelas.

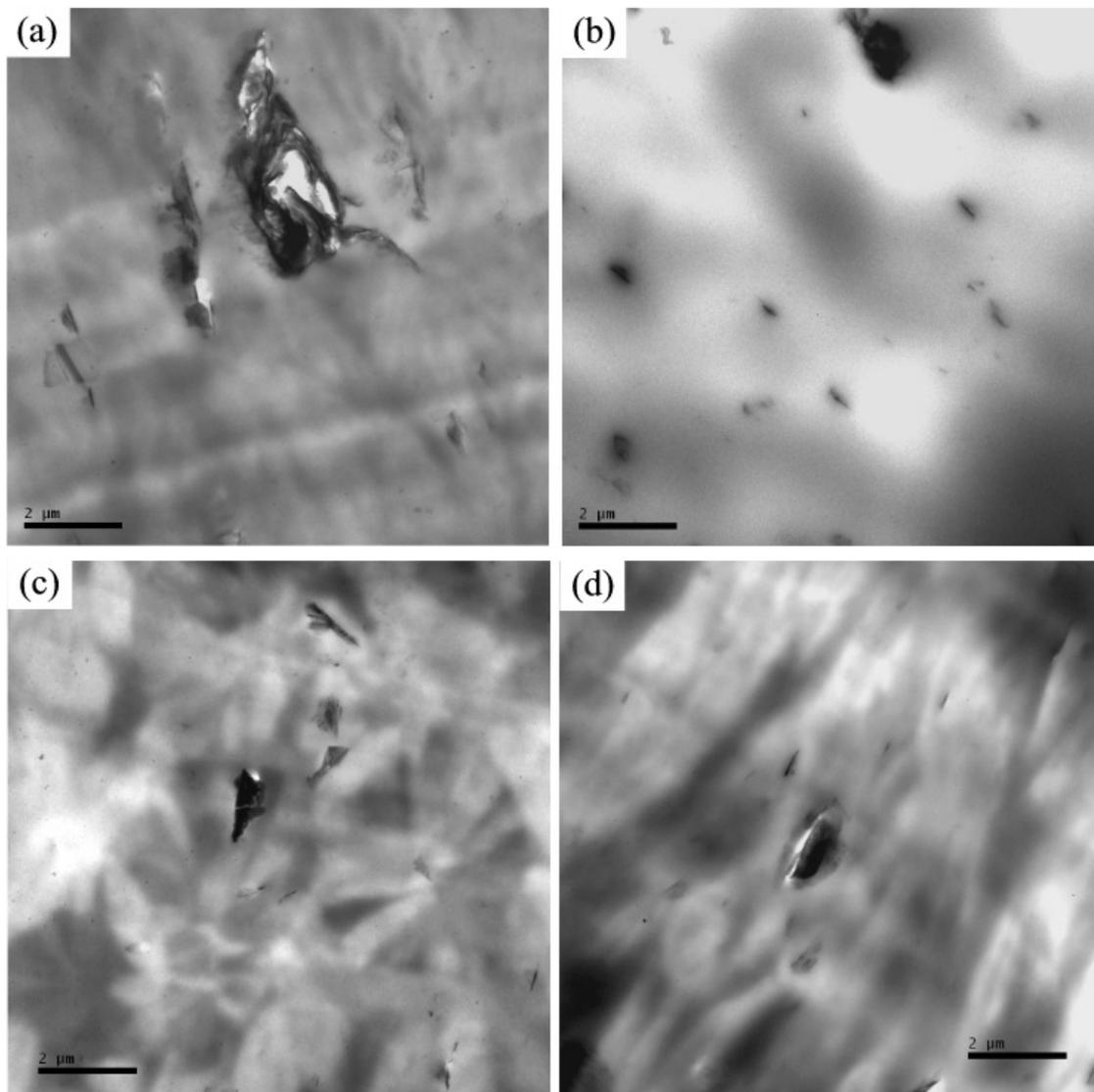


Figura 26. Micrografias de MET dos nanocompósitos com GE pré-tratados com (a) US; (b) UT; (c) UST; (d) USM.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos com grafites tratados pelos diferentes métodos citados encontra-se na Tabela 7. Os valores de módulo elástico corroboraram com a tendência apresentada nas imagens de MET. As amostras com grafite melhor disperso e com grafenos destacados tiveram maior módulo, com melhor desempenho para na amostra USM, em conformidade com o estudo de Cho e colaboradores¹⁴⁷ citado anteriormente. Esta amostra também teve um leve aumento em resistência ao impacto devido a melhor dispersão da nanocarga.

Tabela 7. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes métodos de esfoliação do grafite.

| Amostra | Módulo Elástico (MPa) | Aumento em Módulo (%) | Resistência ao Impacto (J/m) |
|---------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| PP | 1310 ± 19 | - | 32 ± 1 |
| US | 1678 ± 23 | 28 | - |
| UT | 1832 ± 41 | 40 | 32 ± 4 |
| UST | 1790 ± 40 | 37 | 31 ± 5 |
| USM | 1884 ± 39 | 44 | 37 ± 4 |

5.2.3 Efeito do Uso de Auxiliares de Fluxo no Processo de Sonificação

O processo de sonificação, como método na esfoliação do grafite mostrou-se eficiente, como demonstrado na seção anterior deste estudo. Contudo, uma desvantagem encontrada nesta técnica é a agregação das folhas de grafeno que estão em suspensão após o término da aplicação de vibração e secagem da suspensão para ser utilizada no polímero. Neste sentido diversos estudos têm utilizado surfactantes e outros tipos de moléculas a fim de penetrar entre estas lamelas esfoliadas, inibir a reagregação e posteriormente auxiliar na dispersão das folhas no polímero. Li e colaboradores²⁶ utilizaram o surfactante polietilenoglicol modificado na sonificação em DMF e obtiveram folhas de grafeno, enquanto que Lotya e colaboradores¹⁴⁸ utilizaram dodecilbenzeno sulfonato de sódio em meio água com o mesmo propósito. A Figura 27 mostra o esquema de separação das lamelas de grafite e adsorção de moléculas após a sonificação.

Em nanocompósitos de polipropileno e argilas organofílicas, em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa¹¹⁶, foram utilizados como auxiliares de fluxo óleos a fim de melhorar a compatibilidade e dispersão das nanocargas na matriz. Neste estudo foram utilizados um óleo tipo parafínico, o EMCA, que possui maior interação com o polipropileno e o polipropileno glicol (PPG) com caráter mais polar a fim de interagir com as argilas. Com a mesma finalidade, nesta seção, serão testados os mesmos óleos a fim de verificar a interação com o grafite e manter a separação das folhas alcançada com o uso de ultrassom.

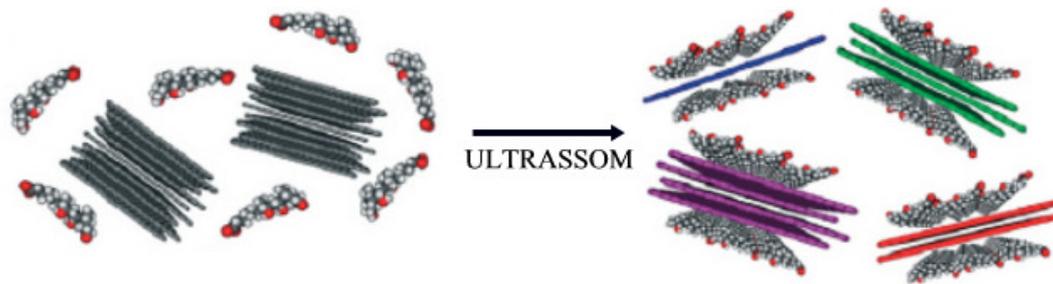


Figura 27. Sonificação do grafite na presença de moléculas no meio. (adaptado de Green e colaboradores¹⁴⁹)

Nanocompósitos foram preparados com GE pré-tratado em ultrassom por 3 horas em meio DMF com auxiliar de fluxo em diferentes proporções. A morfologia dos nanocompósitos com e sem o uso de óleo (PPG) encontram-se nas imagens de MET da Figura 28. O efeito do uso de PPG na sonificação é nítido (Figura 28c e Figura 28d) com grande diminuição do tamanho das partículas do grafite esfoliado em comparação à amostra sem óleo. Sabe-se que o processo de oxidação/expansão de produção do grafite esfoliado gera alguns grupamentos polares na estrutura apolar do grafite, tornando-o mais compatível com o PPG. Neste caso, o óleo consegue penetrar entre as lamelas de grafite que estão sendo esfoliadas, mantendo a desordem obtida durante a sonificação e promovendo um deslizamento das lamelas uma sobre as outras durante o processo de extrusão, levando a uma morfologia melhor dispersa¹¹⁶.

O efeito do uso de auxiliar de fluxo e seu teor sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser analisados através da Tabela 8. O auxiliar de fluxo EMCA, mais apolar, mostrou-se sem efeito na amostra (US G/0,5EMCA) agindo da mesma maneira que a amostra sem nenhum tipo de óleo (US G). Neste caso, o EMCA não penetra entre as lamelas do grafite durante a sonificação devido ao seu caráter apolar e interage somente com a matriz durante a extrusão, não afetando a dispersão da nanocarga¹¹⁶.

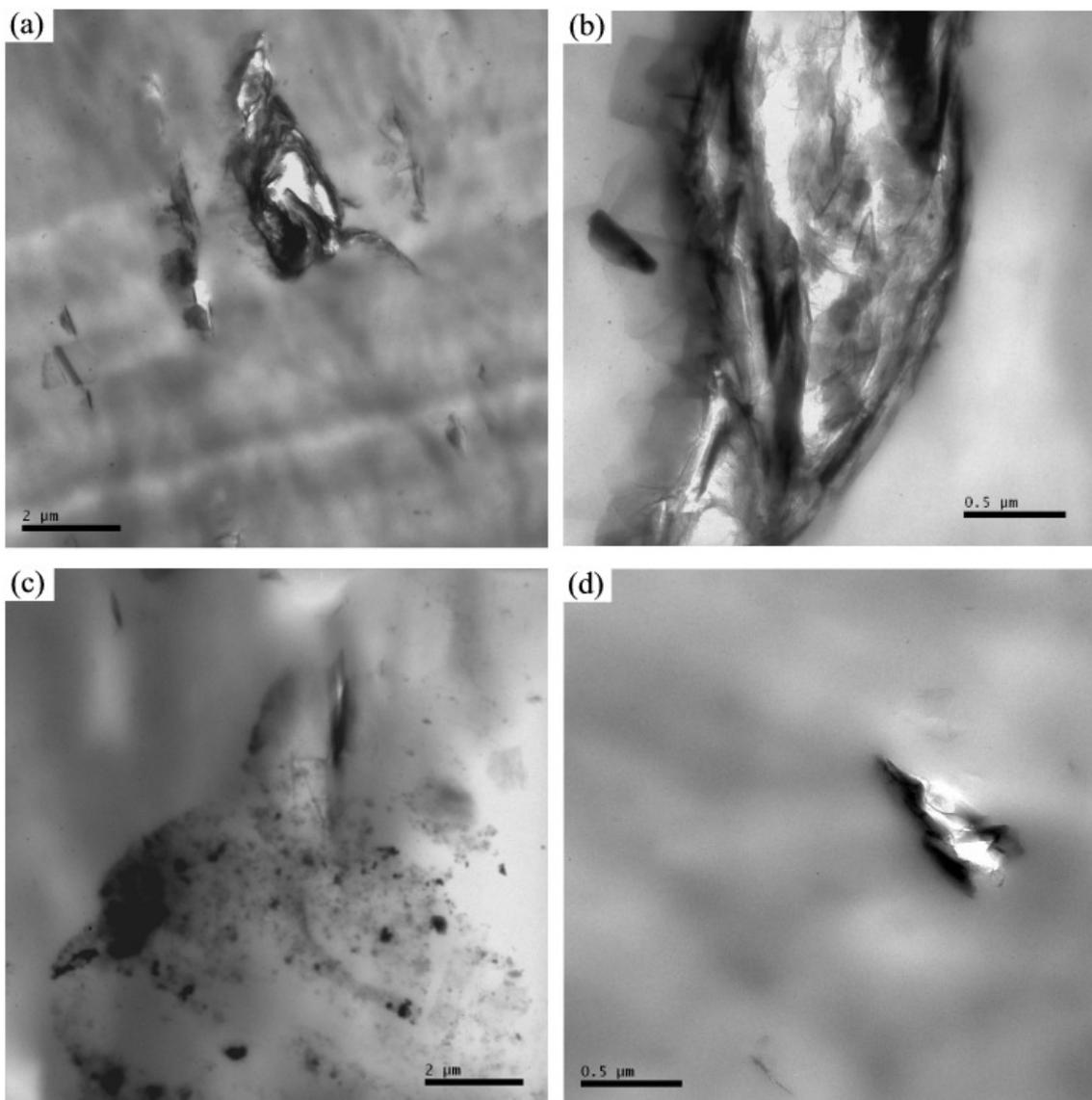


Figura 28. Micrografias dos nanocompósitos com GE sonificados (a-b) sem e (c-d) com auxiliar de fluxo (PPG).

O auxiliar de fluxo PPG foi eficiente na dispersão da nanocarga, conforme constatado por MET, aumentando o módulo elástico dos nanocompósitos. Este efeito é otimizado na proporção de G:0,5PPG, sendo que acima deste teor de óleo o módulo começa a diminuir. Isto ocorre, pois em grandes quantidades o PPG passa a atuar como plastificante no polímero, diminuindo o módulo elástico devido ao aumento do volume livre das cadeias poliméricas. Além disso, o PPG atuou como modificador de impacto no polímero, aumentando a resistência ao impacto com o aumento do seu teor.

Tabela 8. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com e sem a adição de auxiliar de fluxo na sonificação.

| Amostra | Módulo Elástico (MPa) | Resistência ao Impacto (J/m) |
|---------------|-----------------------|------------------------------|
| PP | 1310 ± 19 | 32 ± 1 |
| US G | 1678 ± 23 | 49 ± 6 |
| US G/0,5 EMCA | 1654 ± 74 | - |
| US G/0,2PPG | 1804 ± 45 | 39 ± 7 |
| US G/0,25PPG | 1732 ± 43 | 54 ± 7 |
| US G/0,5PPG | 1822 ± 44 | - |
| US G/1,0PPG | 1820 ± 46 | 36 ± 5 |
| US G/2,0PPG | 1719 ± 32 | 39 ± 5 |

5.2.4 Condições de Processo na Obtenção de Nanocompósitos PP/Grafite

As condições de processo durante a intercalação no estado fundido são um dos fatores determinantes no nível de dispersão das nanocargas na matriz. Diversos estudos têm sido realizados em nanocompósitos com argilas variando condições de processo como taxa de alimentação¹⁵⁰, tempo de residência¹⁵¹ e cisalhamento (perfil de rosca)¹⁵². Nesta seção será tratado o efeito das condições de processo na morfologia e propriedades mecânicas dos nanocompósitos PP/GE.

5.2.4.1 Efeito das Condições de Processo – Enchimento de Rosca

Nesta seção foi variado o enchimento de rosca (e, por consequência, o torque) durante a extrusão através do mantimento da dosagem em 5 kg/h e variação da rotação da rosca em 200 rpm (torque de 90%), 400 rpm (torque de 60%) e 1000 rpm (40% de torque). A extrusora utilizada foi com dupla-rosca co-rotacional Coperion e a quantidade de grafite esfoliado empregado foi de 2% em peso.

A morfologia dos nanocompósitos obtidos em diferentes velocidades de rotação de rosca pode ser vista nas micrografias de MET na Figura 29. O incremento na velocidade de rotação causou diminuição no tamanho de partícula e uma melhor dispersão do grafite, onde na micrografia a amostra 1000rpm (Figura 29c) apresenta agregados com poucas folhas de grafeno, tornando-se quase transparentes à análise de MET.

O aumento no torque através do maior enchimento de rosca provoca aumento no cisalhamento sofrido pelo material. Contudo, em velocidades maiores, o processo que

contribui na formação da morfologia do nanocompósitos é o fluxo elongacional, mais efetivo na dispersão das nanocargas na matriz polimérica¹⁵³.

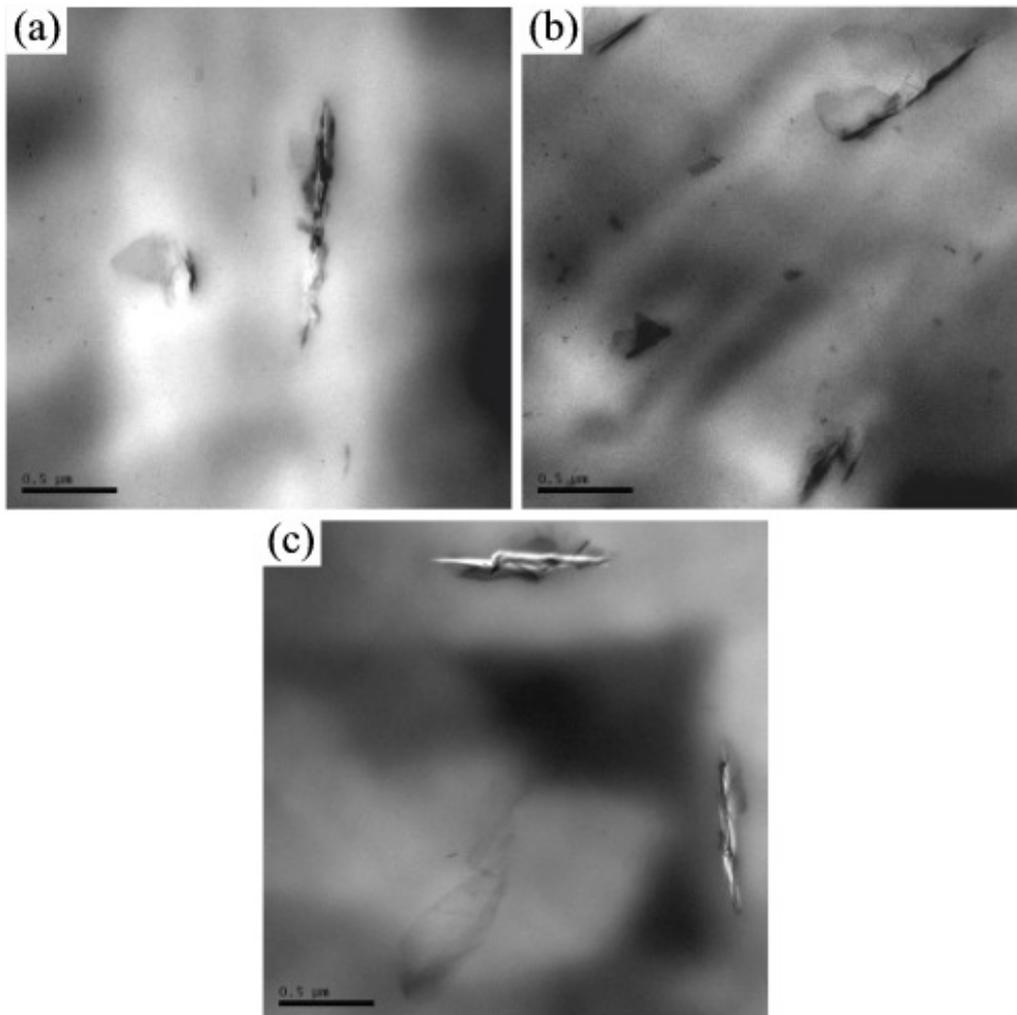


Figura 29. Micrografias de MET dos nanocompósitos a velocidade de rosca de (a) 200rpm (b) 400rpm e (c) 1000rpm.

O efeito da velocidade de rotação nas propriedades mecânicas pode ser vistos na Tabela 9. O módulo elástico e a resistência ao impacto não foram afetadas pelas diferentes condições de processo, contudo o alongamento na ruptura mostrou um comportamento compatível com as imagens de MET, onde o alongamento obteve maior valor na amostra com grafite melhor disperso (1000rpm). O alongamento na ruptura diminui quando não há boa dispersão da nanocarga na matriz e neste caso a diminuição foi menor em 1000rpm com melhor dispersão do grafite.

Tabela 9. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com diferentes velocidades de rosca.

| Amostra | Módulo Elástico (MPa) | Alongamento na Ruptura (%) | Resistência ao Impacto (J/m) |
|---------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|
| PP (não processado) | 1310 ± 19 | 198 ± 75 | 32 ± 1 |
| 200rpm | 1884 ± 66 | 58 ± 11 | 30 ± 2 |
| 400rpm | 1865 ± 36 | 72 ± 18 | 34 ± 3 |
| 1000rpm | 1808 ± 53 | 89 ± 15 | 33 ± 3 |

5.2.4.2 Efeito das Condições de Processo – Perfil de Rosca, Perfil de Temperatura e Velocidade

Nesta seção foram variados o perfil de rosca, o perfil de temperatura e a velocidade de rotação de rosca na extrusora com dupla-rosca co-rotacional Haake, conforme descrito na parte experimental. Todas as amostras possuem 2% de grafite esfoliado.

Segundo os parâmetros utilizados na obtenção das amostras, estas foram nomeadas da seguinte maneira: **abc**, onde:

a – rosca utilizada (LS = *low shear*, HS = *high shear*);

b – perfil de temperatura utilizado (TL = linear, TP = parabólico);

c – velocidade de rosca (R1 = velocidade baixa e R2 = velocidade alta).

Assim, como exemplo, a amostra LSTLR1 é uma amostra processada nas condições de rosca de baixo cisalhamento (LS), com perfil de temperatura linear (TL) e com velocidade baixa de rotação da rosca (R1).

A morfologia dos nanocompósitos obtidos nas diferentes condições de processo pode ser avaliada através das imagens de MET conforme a Figura 30. O efeito do cisalhamento na dispersão do grafite na matriz polimérica fica evidenciado na comparação entre as imagens das amostras LSTPR1 (Figura 30a - torque 40%) e HSTPR1 (Figura 30c - torque 45%), ambas processadas nas mesmas condições de temperatura e velocidade de rosca. A amostra processada no perfil de baixo cisalhamento apresentou dispersão pobre com poucas folhas separadas dos tactóides de grafite, enquanto a amostra com que passou por maior cisalhamento apresentou algumas

folhas separadas e agregados intercalados, ou seja, com espaçamento maior entre as folhas de grafeno.

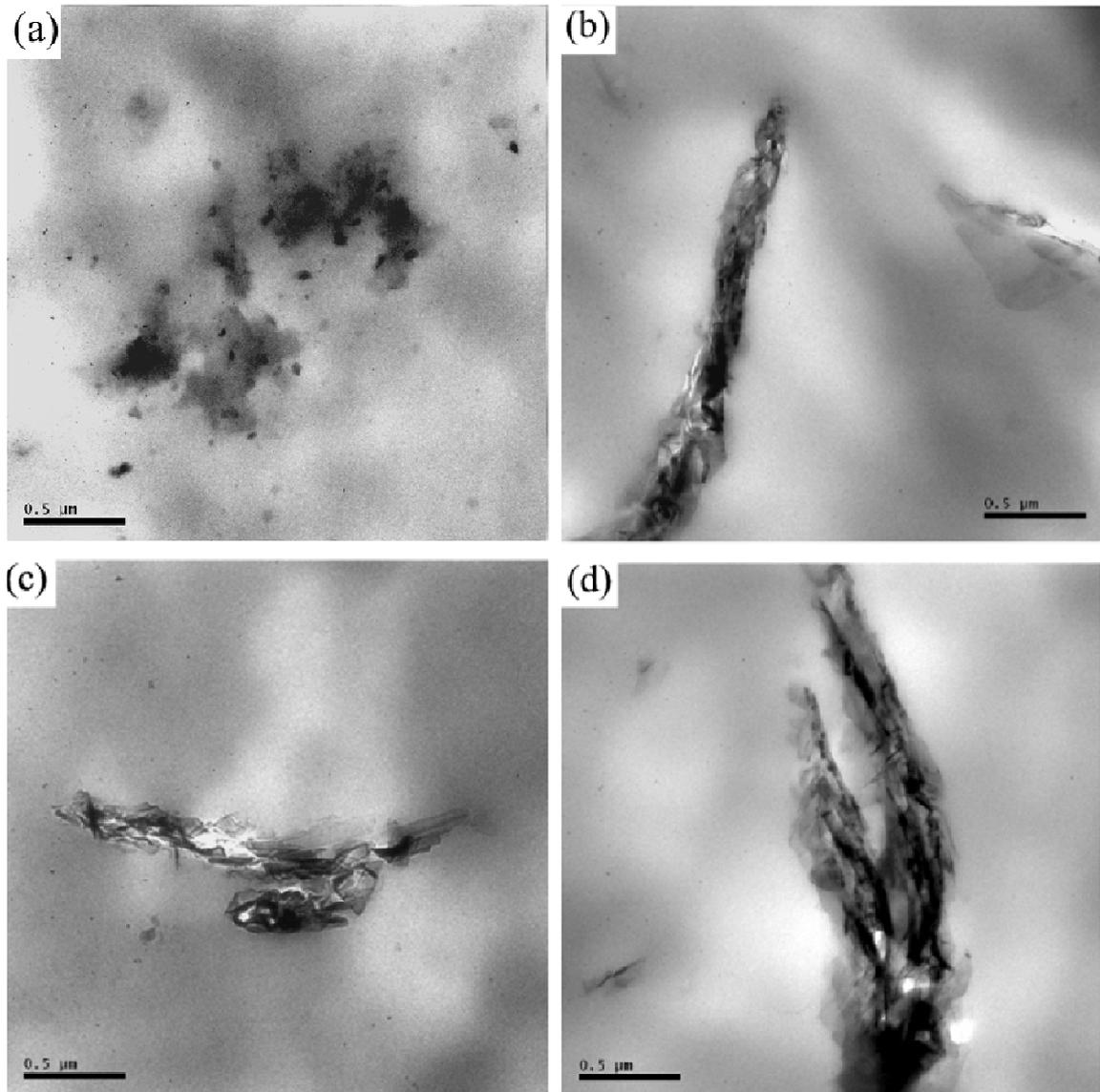


Figura 30. Micrografias de MET dos nanocompósitos obtidos nas condições de processo (a) LSTPR1, (b) HSTLR1, (c) HSTPR1 e (d) HSTPR2.

O efeito do perfil de temperatura pode ser avaliado através da comparação das imagens das amostras HSTLR1 (Figura 30b - torque 45%) e HSTPR1 (Figura 30c - torque 45%), amostras processadas na mesma configuração e velocidade de rosca. Conforme pode ser visto na Figura 16 (parte experimental), a principal diferença entre os perfis de temperatura está na zona de malaxagem, onde TL apresenta menor temperatura que TP. Durante o processamento, o aumento na temperatura ocasiona uma

diminuição no cisalhamento sofrido pelo polímero uma vez que a sua viscosidade é diminuída, contudo esse efeito auxilia na difusão das cadeias poliméricas entre as folhas de grafenos. Neste sentido, como foi observado na amostra HSTPR1 em temperaturas mais altas (TP), a maior capacidade de difusão das cadeias do PP auxiliou na dispersão da nanocarga na matriz.

O resultado de diferentes velocidades de rosca durante o processamento na morfologia dos nanocompósitos pode ser observado através das imagens de MET das amostras HSTPR1 (Figura 30c - vazão de 14g/min e torque de 45%) e HSTPR2 (Figura 30d - vazão de 28g/min e torque de 70%). Neste caso, pode-se notar que a amostra processada com maior velocidade de processamento mostrou uma morfologia com dispersão levemente melhor do grafite no polipropileno, com poucos aglomerados e uma maior quantidade de grafenos dispersos na matriz. O tempo de residência pode ter sido menos importante que o cisalhamento exercido durante o processo para a dispersão das nanopartículas, visto que o torque alcançado com R2 é superior ao com R1. Contudo somente pelas imagens de MET é difícil fazer esta afirmação, uma vez que a diferença entre ambos quanto à dispersão foi sutil.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos nas diferentes condições de processo encontram-se na Tabela 10. Todas as amostras, independente da condição utilizada, obtiveram grande incremento em módulo elástico e HDT, demonstrando que o grafite atua como reforço na matriz polimérica. O incremento em HDT é interessante para o processo de fabricação de peças (diminuição do tempo de ciclo de injeção) e nos nanocompósitos foi de até 15°C.

Tabela 10. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos em diferentes condições de processo.

| Amostra | Módulo Elástico (MPa) | Resistência ao Impacto (J/m) | HDT (°C) |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|----------|
| PP (não processado) | 1310 ± 19 | 32 ± 1 | 69 |
| LSTPR1 | 2011 ± 23 | 38 ± 3 | 85 |
| HSTLR1 | 1984 ± 46 | 42 ± 6 | 82 |
| HSTPR1 | 1981 ± 54 | 36 ± 4 | 94 |
| HSTPR2 | 2004 ± 54 | 43 ± 5 | 82 |

A resistência ao impacto dos nanocompósitos teve um pequeno incremento para todas as amostras. O uso de cargas em compósitos convencionais pode causar uma diminuição na resistência ao impacto devido à formação de pontos tensionais, que atuam como pontos de falha na matriz¹⁵⁴. Em nanocompósitos, o uso de nanocargas pode atuar no aumento da deformação plástica da matriz na região da interface, no desvio da falha devido ao impedimento espacial da nanocarga, na criação de vazios e na formação de fendas nas interfaces. Esses mecanismos auxiliam na absorção de energia e na resistência à fratura dos nanocompósitos¹⁵⁵ e podem ser observados nos nanocompósitos PP/GE, onde através da imagem da fratura de MEV (Figura 31) podem ser vistos arrancamentos de grafite da matriz (*pull out*) e propagação das falhas através dos grafites pelo descolamento interfacial com o polímero.

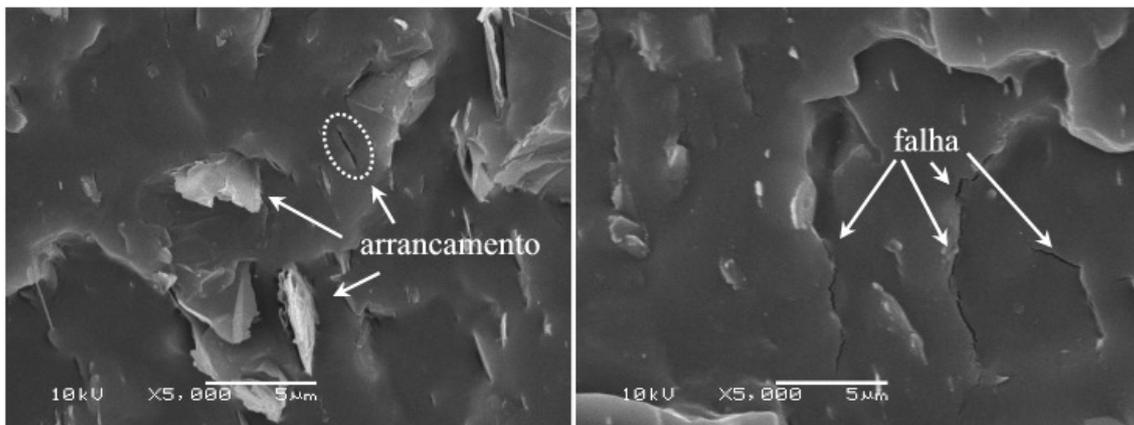


Figura 31. Micrografia de MEV da superfície fraturada de nanocompósito PP/grafite esfoliado.

Para verificar a significância dos valores de módulo elástico dos nanocompósitos obtidos nas diferentes condições de processo, foi aplicada uma análise estatística através do teste *t* de *Student*. Se o valor *t* calculado para as amostras relacionadas for maior que o valor crítico (tabelado), então se pode dizer que a diferença entre estas amostras é significativa, caso contrário pode ser atribuída a variações randômicas do experimento¹⁵⁶. Os valores de *t* calculados para as relações LS/HS, TL/TP e R1/R2 encontra-se na Tabela 11. Para este experimento com uma confiança de 95%, o *t* crítico é de 2,23, acima do encontrado para os valores calculados. Assim, estatisticamente, pode-se dizer que as condições de processo não afetaram significativamente o módulo elástico que aumentou devido à presença do grafite.

Tabela 11. Estatística de *t* de Student para as variáveis estudadas.

| Relações entre as variáveis | <i>t</i> calculado |
|-----------------------------|--------------------|
| LS / HS | 1,25 |
| TL / TP | 0,1 |
| R1 / R2 | 0,75 |

* *t* crítico para 95% de confiança: 2,23

Assim, os nanocompósitos processados em diferentes condições não apresentaram mudanças relevantes quanto ao módulo elástico, contudo a dispersão, de acordo com as imagens de MET, foi melhorada com o perfil de alto cisalhamento, perfil de temperatura parabólico e maior velocidade de rosca (HSTPR2). Neste sentido, como as condições de processo não tiveram reflexo nas propriedades mecânicas para o percentual de 2% de grafite, outros teores foram testados no estudo que segue.

5.2.4.3 Efeito do Teor de Grafite nos Nanocompósitos

Diferentes teores de grafite esfoliado (2, 5, 10, 15 e 20%) foram testados nos nanocompósitos na condição em que ocorreu a melhor dispersão (HSTPR2). As propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite encontram-se na Tabela 12. O aumento na quantidade de grafite aumenta drasticamente o módulo elástico nos nanocompósitos, com um incremento de até 207% com 20% de nanocarga.

Comparando o desempenho dos nanocompósitos com grafite com outros polímeros convencionais, o incremento em módulo elástico neste material é significativo. Analisando os dados da Figura 32, é possível comparar o módulo elástico do nanocompósito com polímeros convencionais, como poliestireno e policarbonato, sendo que o desempenho supera até mesmo plásticos de engenharia como nylon, ABS (copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno) e poliimida.

Tabela 12. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

| Amostra | Módulo Elástico (MPa) | Incremento em Módulo Elástico (%) | Resistência ao Impacto (J/m) | Tensão Máxima (MPa) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| PP (não processado) | 1310 ± 19 | - | 32 ± 1 | 32 ± 0,4 |
| 2HSTPR2 | 2004 ± 54 | 53 | 43 ± 5 | 36 ± 0,1 |
| 5HSTPR2 | 2264 ± 36 | 73 | 35 ± 3 | 36 ± 0,4 |
| 10HSTPR2 | 2724 ± 100 | 108 | 35 ± 4 | 37 ± 0,2 |
| 15HSTPR2 | 3129 ± 88 | 139 | 35 ± 3 | 38 ± 0,2 |
| 20HSTPR1 | 3612 ± 144 | 176 | 34 ± 3 | 38 ± 0,2 |
| 20HSTPR2 | 4026 ± 110 | 207 | 34 ± 3 | 39 ± 0,3 |
| 2MHSTPR2 ^a | 2109 ± 72 | 61 | 35 ± 4 | 36 ± 0,2 |

O prefixo no nome das amostras indica o percentual de grafite;

^a Amostra obtida pela diluição da amostra 20HSTPR2 (*masterbatch*).

Apesar do aumento significativo no módulo elástico, o grafite não afetou a ductilidade do material, mantendo a resistência ao impacto do polipropileno puro. Os mecanismos de dissipação de energia podem ocorrer quando a nanocarga está bem dispersa na matriz devido à formação de microtrincas. Estas microtrincas são iniciadas entre as lamelas de grafenos, propagadas através da matriz e coalescem, desenvolvendo um caminho tortuoso para a propagação da trinca.

A tensão máxima (resistência na tração) não foi reduzida nos nanocompósitos com grafite esfoliado e sofreu um leve aumento. Esta propriedade é interessante na avaliação da eficiência de dispersão da nanocarga na matriz uma vez que quando há a formação de aglomerados a transferência de tensão da matriz para a carga é dificultada e a resistência do material diminui¹³⁵.

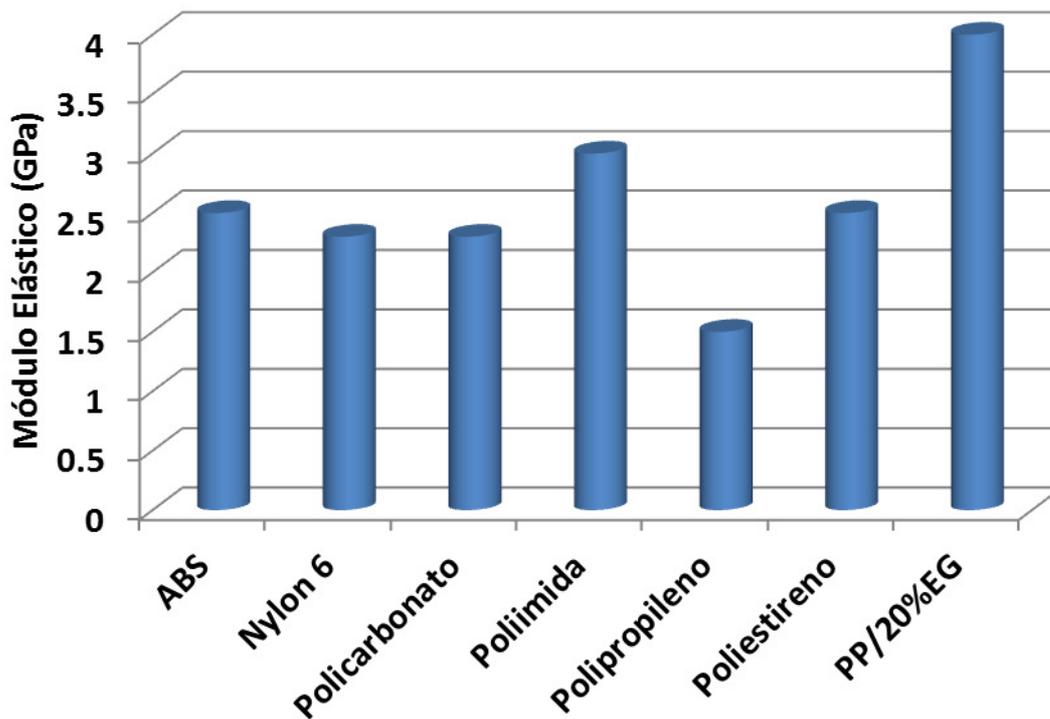


Figura 32. Comparação do módulo elástico de diferentes polímeros com o nanocompósito PP/EG.

O percentual de 20% de grafite foi testado nas duas velocidades de rosca (R1 e R2). Conforme os resultados obtidos anteriormente, apesar do grande incremento em módulo elástico, as condições de processo não apresentaram significativa variação nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Uma maior quantidade de grafite poderia causar uma maior probabilidade de colisão entre as partículas de grafite durante o processamento e conseqüentemente uma melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica, caso esta colisão fosse efetiva. O uso de diferentes velocidades de rosca nas amostras com 20% de grafite afetou o módulo elástico com um aumento de 31% em relação à amostra processada em menor velocidade.

A influência das velocidades de rosca na dispersão do grafite 20% pode ser visualizada pelas imagens de MET da Figura 33. A diferença de morfologia é nítida, sendo que a amostra processada em maior velocidade apresentou menos aglomerados e folhas de grafenos espalhados pelo polipropileno. Este efeito foi mais notável na amostra com maior teor de grafite em comparação às com 2% estudadas anteriormente pela colisão efetiva as partículas devido ao maior teor de nanocarga¹⁵⁷.

Outro efeito que pode ser notado nas imagens da Figura 33 é a diminuição dos rasgamentos nos cortes da amostra com melhor dispersão (20HSTPR2). Isso ocorre,

pois nas regiões com aglomerados, como na amostra 20HSTPR1, a rigidez dos tactóides causa descolamento da interface durante o corte, enquanto na amostra com melhor dispersão, como o grafeno é flexível, este descolamento não ocorre.

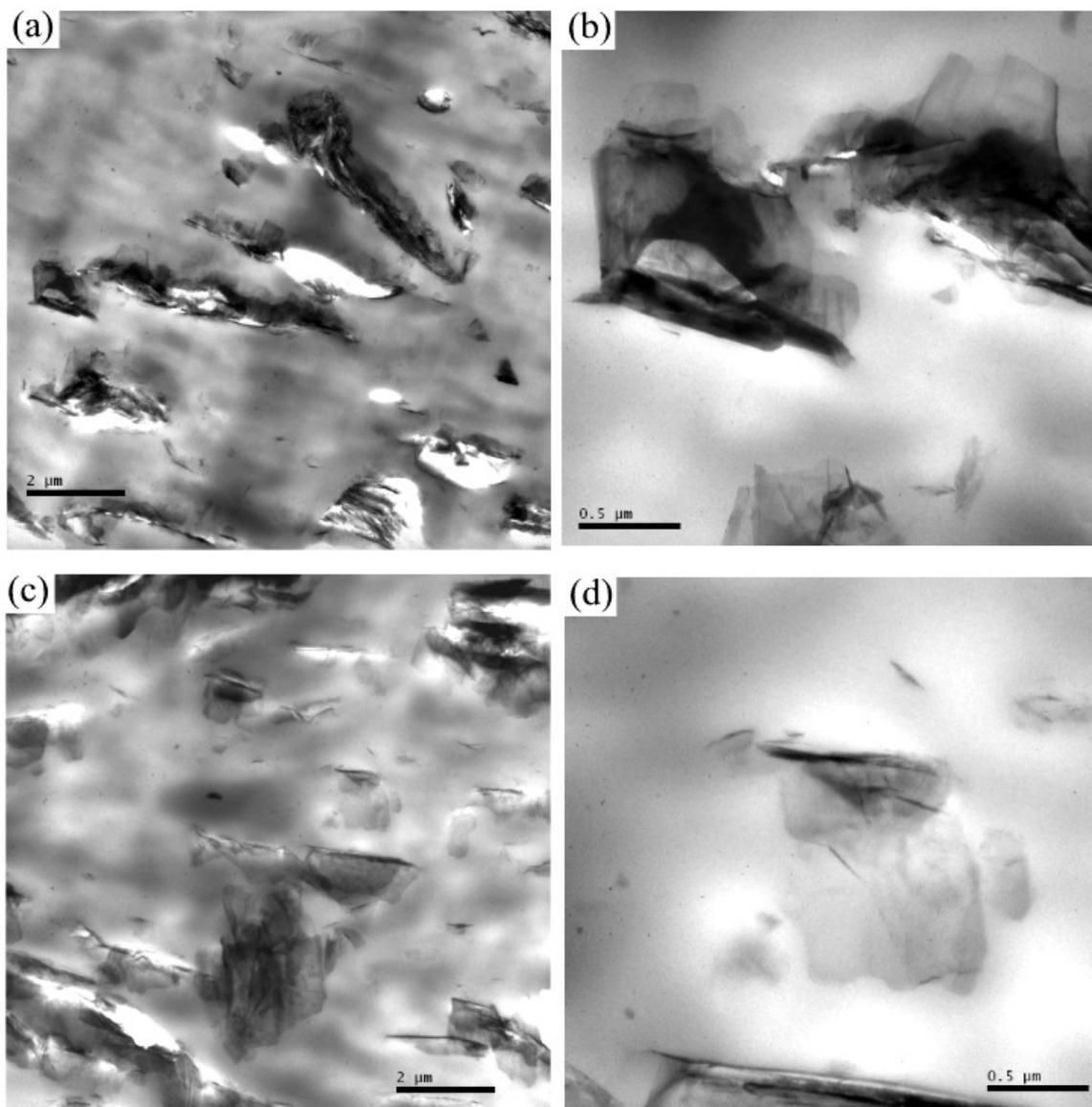


Figura 33. Micrografias de MET dos nanocompósitos com 20% de GE processadas em (a-b) HSTPR1 e (c-d) HSTPR2.

A amostra 20HSTPR2, que mostrou a melhor dispersão e propriedades mecânicas, foi utilizada como masterbatch e a partir dela a amostra com 2% de grafite foi obtida e denominada 2MHSTPR2 para comparação com as obtidas anteriormente com mesmo teor e nas mesmas condições de processo. Neste caso, como pode ser avaliado pelo resultados da Tabela 12 a amostra preparada a partir do masterbatch nas

condições otimizadas obteve módulo elástico ligeiramente superior à amostra processada diretamente com 2% de grafite (HSTPR2 – Tabela 10). Contudo, avaliando a micrografia da Figura 34, a amostra com 2% de grafite obtida através do concentrado (2MHSTPR2) mostrou melhor dispersão da nanocarga no polipropileno em comparação com a amostra processada diretamente com 2% de grafite.

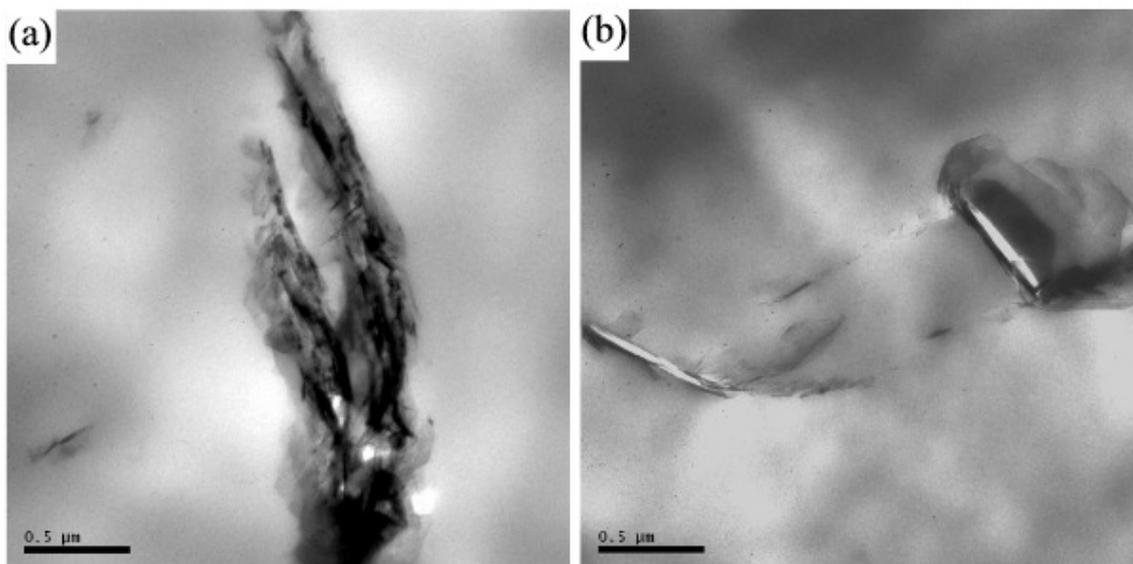


Figura 34. Micrografias de MET dos nanocompósitos com 2% de GE obtidos através de (a) mistura direta ou (b) *masterbatch*.

Desta forma, pela avaliação das micrografias e das propriedades mecânicas, pode-se dizer que as condições de processo influenciaram o nível de dispersão do grafite no polipropileno, sendo que este efeito foi mais pronunciado quando um teor de nanocarga maior é utilizado. Assim, o uso de *masterbatch* na obtenção dos nanocompósitos PP/GE pode ser uma alternativa viável e efetiva quanto à dispersão da nanocarga da matriz.

5.2.5 Comparação do Método de Intercalação em Solução e em Estado Fundido nos Nanocompósitos PP/Grafite

A intercalação em solução é um dos métodos de obtenção de nanocompósitos e visa melhoria da dispersão da nanocarga na matriz polimérica por mecanismos diferentes do cisalhamento. A nanocarga é esfoliada ou inchada em um solvente que posteriormente também dissolverá o polímero. A dispersão é governada pelo nível de esfoliação

alcançada durante a dispersão na solução e a penetração e difusão das cadeias do polímero entre as lamelas da nanocarga^{158, 159}.

O método de intercalação em solução foi testado em nanocompósito PP/grafite esfoliado (2%) e o efeito nas propriedades mecânicas e na morfologia foram comparados ao método de intercalação no estado fundido já estudado. Assim, o GE foi sonificado por 5h em xileno (solvente do polímero) e posteriormente misturado ao polipropileno, permanecendo em refluxo por 1h. Após solubilização do polímero, o solvente foi evaporado.

As propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos obtidos por intercalação em solução e no estado fundido encontram-se na Tabela 13. O módulo de armazenamento foi influenciado pelo processo de obtenção, sendo que o método em solução obteve maior ganho nesta propriedade, possivelmente por uma melhor dispersão do grafite na matriz. No método de intercalação no estado fundido, o fator predominante é o cisalhamento, que pode ter sido menos efetivo na dispersão que a difusão de cadeias e separação de lamelas por ultrassom utilizado na intercalação em solução. O uso de um auxiliar de fluxo (PPG) aumentou o módulo de armazenamento devido à interação com o grafite (estudado na seção 4.2.1.4) auxiliando na separação das lamelas.

Comparativamente a estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa em nanocompósitos PP/nanoargilas obtidas através de intercalação em solução com uso de ultrassom¹¹⁴, o mesmo processo aplicado ao grafite esfoliado apresentou resultados mais promissores. Apesar de o processo de sonificação ter diminuído a razão de aspecto da argila nos nanocompósitos e melhorado a dispersão da nanocarga na matriz, não houve melhoria nas propriedades mecânicas do material, diferentemente do ocorrido no nanocompósito com grafite. Enquanto nos nanocompósitos com argilas o E' teve uma diminuição de 33% em relação ao PP puro (ou 5% em relação ao PP também sonificado), o nanocompósitos com grafite teve um ganho de 38% em módulo de armazenamento e de 13°C em HDT.

Tabela 13. Propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos obtidos por intercalação em solução e no estado fundido.

| Método | E' (MPa) | T _g (°C) | HDT (°C) | T _c (°C) | T _m (°C) | X _c (%) |
|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|---------------------|--------------------|
| PP (não processado) | 1155 | 13 | 42 | 115 | 164 | 48 |
| Extrusão | 1296 | 13 | 61 | 119 | 165 | 40 |
| Solução | 1589 | 11 | 55 | 123 | 165 | 48 |
| Solução G:PPG | 1788 | 13 | 50 | 125 | 165 | 40 |

O grafite é conhecidamente um agente nucleante em polímeros semicristalinos¹⁶⁰ e este efeito pode ser observado nos nanocompósitos no aumento dos valores de T_c conforme a Tabela 13. O aumento de T_c foi maior para os nanocompósitos obtidos em solução, possivelmente devido a melhor dispersão que leva a mais pontos de nucleação no polímero. A estrutura dos cristalitos não deve ter sido influenciada pelo grafite, uma vez que a T_m e o percentual de cristalinidade não apresentaram mudanças significativas, mas a verificação destes efeitos será feita posteriormente (seção 4.4.2).

Uma vez que o método em solução mostrou resultados promissores, com ganho em módulo de armazenamento em relação ao nanocompósito obtido por mistura no estado fundido, foi avaliada a possibilidade de *scale-up* do método em solução. Assim, um *masterbatch* (25% de grafite esfoliado) foi obtido pelo método em solução e posteriormente diluído a 2% de GE por extrusão. O módulo elástico dos nanocompósitos obtidos por *masterbatch* em solução foi comparado com uma amostra obtida diretamente por extrusão e encontram-se na Tabela 14. O nanocompósito obtido através do *masterbatch* em solução apresentou um módulo elástico superior ao nanocompósito diretamente extrusado. A dispersão do grafite na amostra obtida pelo *masterbatch* em solução foi sutilmente melhor à amostra extrusada, como pode ser visto através da Figura 14.

Tabela 14. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos através de intercalação no estado fundido direta e por diluição de *masterbatch* em solução.

| Amostra | Módulo Elástico (MPa) | Incremento em Módulo Elástico (%) |
|---|-----------------------|-----------------------------------|
| PP (não processado) | 1310 ± 19 | - |
| Extrusão direta ^a | 1868 ± 43 | 43 |
| Diluição <i>masterbatch</i> solução ^{a, b} | 2081 ± 67 | 59 |

^a Amostras com 2% de grafite esfoliado.

^b Amostra produzida por diluição via extrusão do *masterbatch* com 25% de GE obtido por sonificação/intercalação em solução.

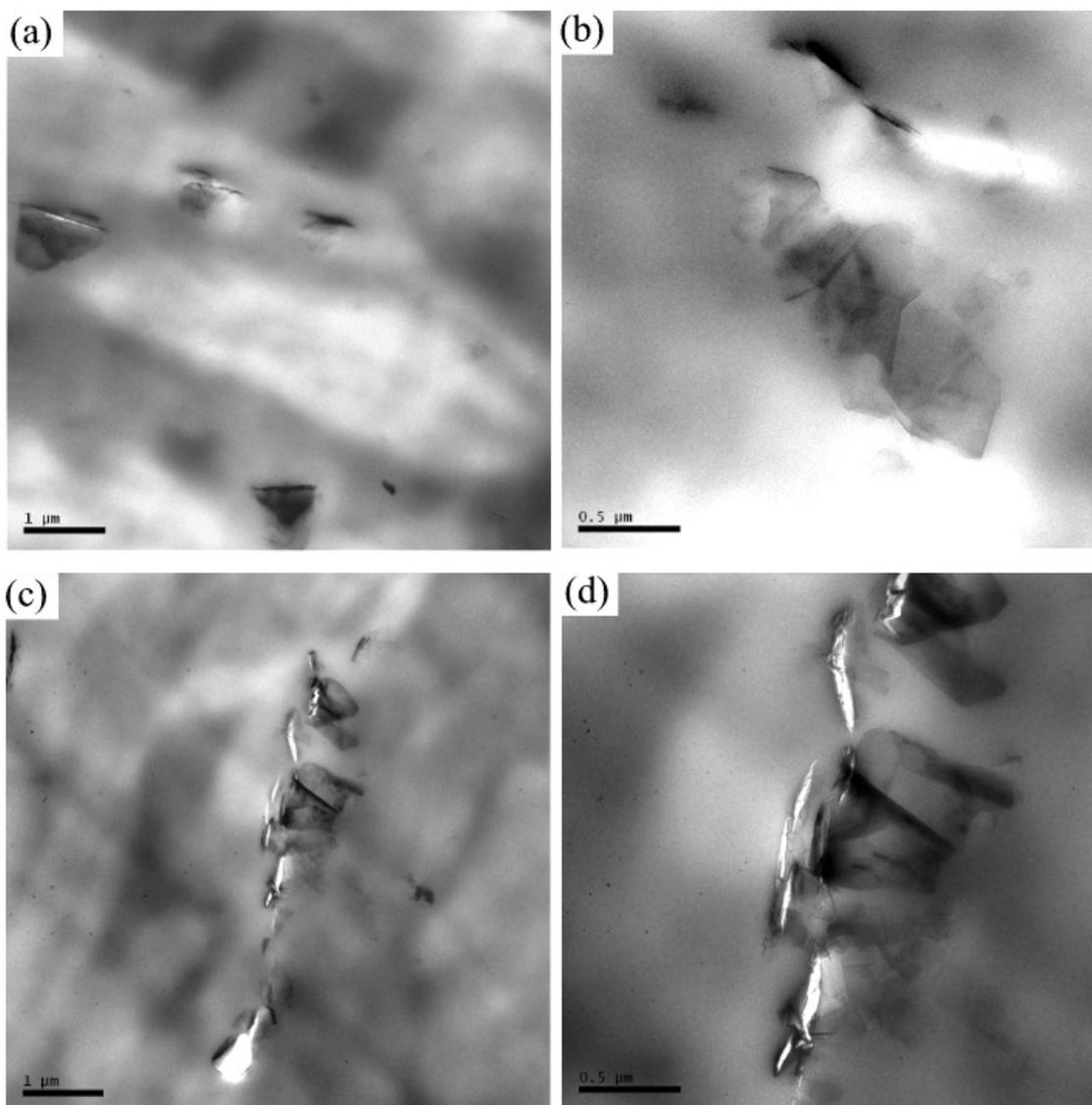


Figura 35. Micrografias de TEM dos nanocompósitos obtidos através de (a-b) intercalação no estado fundido direta e (c-d) diluição de *masterbatch* em solução.

5.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA: O PAPEL DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM GRAFITE

Uma das principais propriedades buscadas nos nanocompósitos com grafite é a condutividade elétrica. Diversos fatores têm influência na condutividade alcançada em polímeros isolantes pelo uso do grafite e neste trabalho foram abordados a concentração da nanocarga e a sua distribuição pela matriz através do método de processamento.

No modo de operação condutivo do microscópio de força atômica, uma diferença de potencial é aplicada entre a ponta (revestida por metal) e a amostra condutora onde é medida a corrente que passa. Em compósitos com cargas condutoras ocorre o mapeamento dos canais condutores que atravessam a amostra em meio a uma matriz isolante. O número de canais condutores e a densidade de corrente são aumentados com o teor de nanocarga condutora, como estudaram Knite e colaboradores¹⁶¹ em compósitos de poliisopreno com negro de fumo, conforme ilustra a Figura 36.

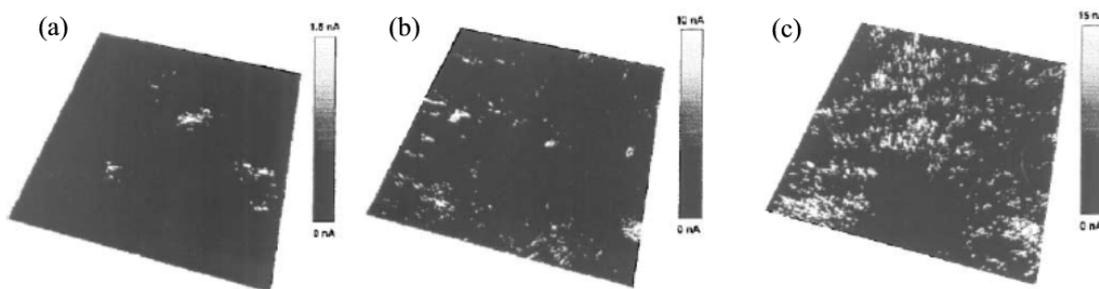


Figura 36. Mapeamento condutivo dos canais de negro de fumo em poliisopreno com (a) 10% CB, (b) 15% CB e (c) 20% CB¹⁶¹.

O mapeamento condutivo por AFM das amostras com 10 e 20% de grafite foi realizado, onde é possível visualizar os canais de condução formados pela nanocarga através da matriz e os pontos de condução que chegam à superfície da amostra. Estas medidas de corrente elétrica foram feitas aplicando-se uma diferença de potencial, no modo contato, entre a sonda e a amostra. A Figura 37 mostra o mapeamento de corrente elétrica da superfície da amostra com 10% de GE. Nesta imagem, os pontos brancos são os canais de corrente medidos, que surgem através da revelação da rede condutora tridimensional na superfície. Assim, para o teor de 10% de grafite esfoliado pode-se ver 4 canais de corrente elétrica na Figura 37.

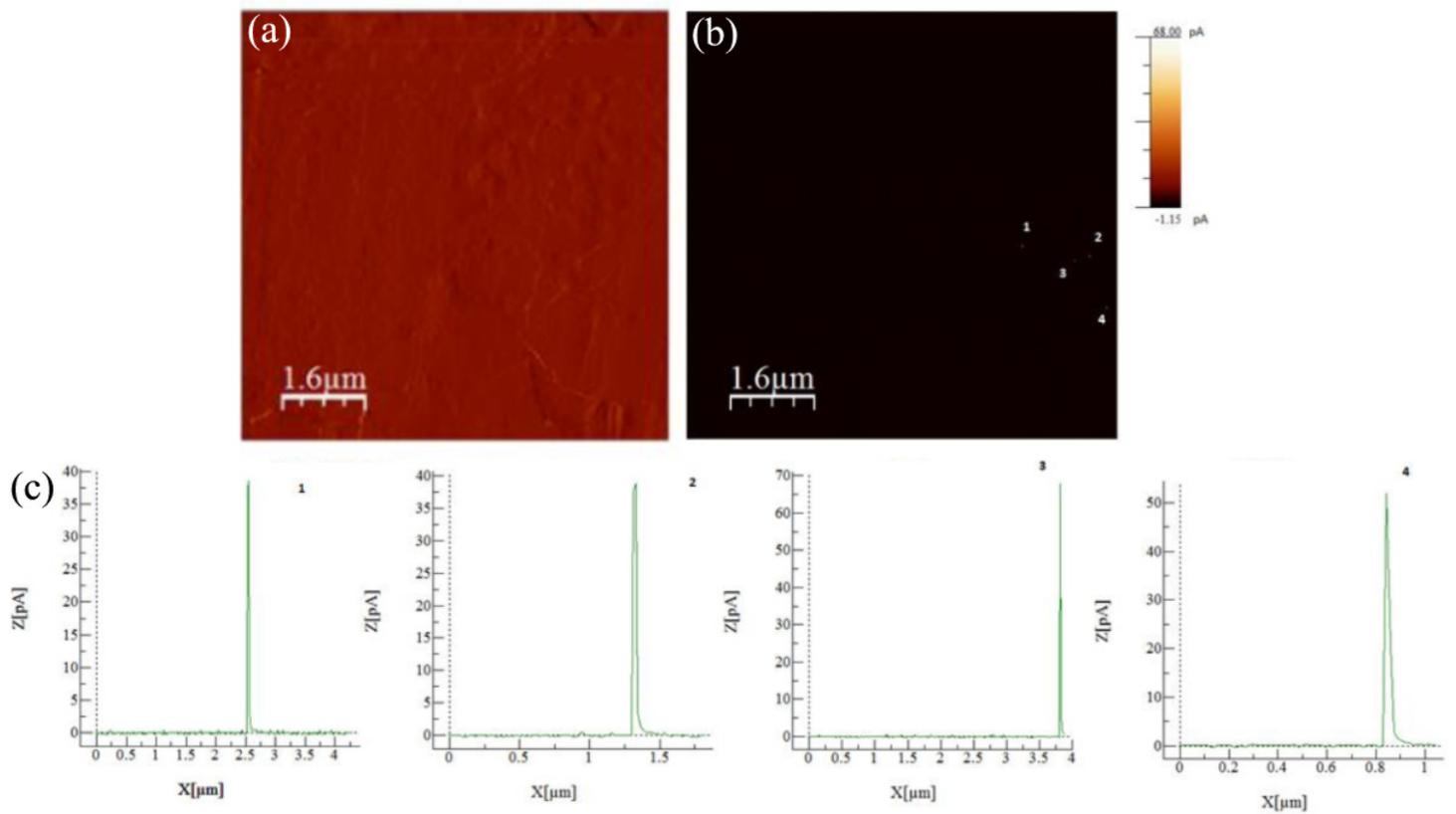


Figura 37. Imagens de AFM do nanocompósito com 10% de GE: (a) fase; (b) mapeamento de corrente e (c) medida de corrente dos pontos marcados em (b).

A Figura 38 mostra o mapeamento de corrente elétrica da amostra com 20% de grafite. Pode-se observar que o número de canais de corrente é superior ao da amostra com 10%, como era esperado uma vez que a rede de percolação aumenta. Todos os canais, em ambas as amostras, apresentaram valores similares de corrente, ou seja, a corrente passa por todos os canais de condução da amostra e portanto é a mesma. A partir destas análises de microscopia de força atômica pode-se verificar que a rede condutora aumenta com o teor de grafite através do aumento de canais condutores formados nas amostras sondadas.

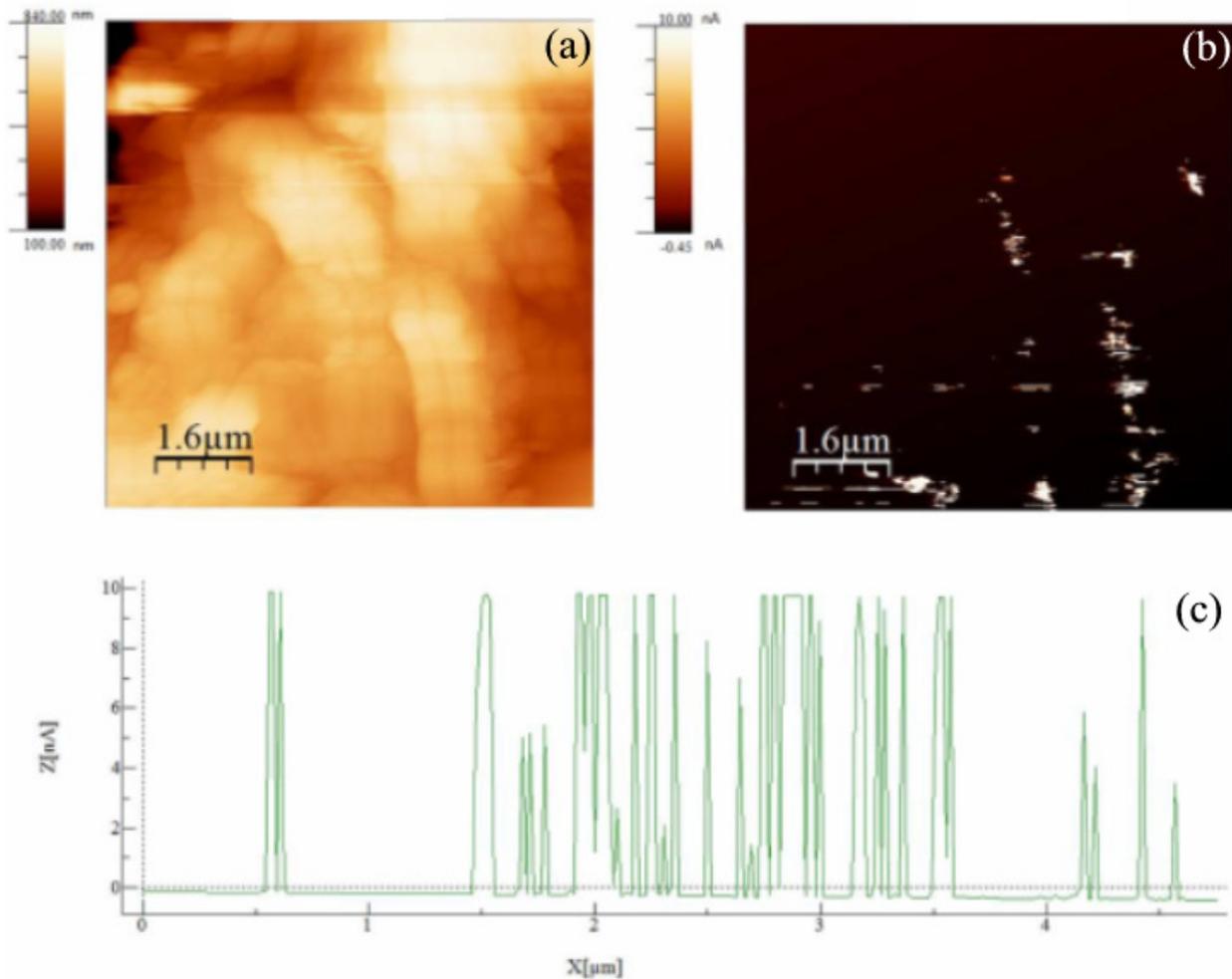


Figura 38. Imagens de AFM do nanocompósito com 20% de grafite: (a) topografia; (b) mapeamento de corrente e (c) medida de corrente.

As condições de processo utilizadas nas amostras medidas eletricamente foram as otimizadas na seção 4.2. Assim, todas as amostras foram preparadas em extrusora com dupla rosca nas condições HSTPR2 através de diluição de *masterbatch* com 25% de grafite. Este teor foi escolhido, pois uma quantidade muito elevada de grafite resulta em uma dispersão mais difícil. Para fins comparativos, as amostras foram pré-tratadas conforme estudado anteriormente com uso de ultrassom (USM por 7h, seção 4.2.1.3), com ultrassom de ponta (USP), com adição de PPG (proporção G:0,5 PPG - seção 4.2.1.4) e por intercalação em solução (SOL - seção 4.2.3). Os tratamentos realizados nas amostras encontram-se listados na Tabela 15.

Tabela 15. Métodos de preparo dos nanocompósitos e nomenclatura utilizada.

| Amostra | Método de Preparo |
|-----------|--|
| MD | Mistura física direta do grafite e polímero |
| MD-PPG | Mistura física direta do grafite, polímero e PPG (proporção G:0,5PPG) |
| USM | Pré-tratamento do grafite com ultrassom e agitação mecânica por 7h |
| USM-PPG | Pré-tratamento igual ao USM com adição de PPG |
| SOL-USM | Pré-tratamento USM e intercalação em solução |
| SOL-P | Pré-tratamento do grafite em ultrassom de ponta por 1h e intercalação em solução |
| SOL-P-PPG | Pré-tratamento igual ao SOL-P com adição de PPG |
| MD-GN | Mistura direta do grafite natural e o polímero. |

- Todas as amostras foram preparadas a partir de *masterbatches* em mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca nas condições HSTPR2.

A diluição dos *masterbatches* preparados pelos métodos acima descritos resultou em nanocompósitos com diferentes teores de grafite. Os valores de condutividade elétrica medida para estas amostras estão na Tabela 16.

O polipropileno é um polímero de caráter isolante com condutividade elétrica na ordem de 10^{-18} S/cm. Todas as amostras com grafite apresentaram aumento da condutividade elétrica com o teor de nanocarga e a percolação foi alcançada em diferentes teores, contudo com grandes quantidades. A fim de tornar um nanocompósito de matriz isolante em um condutor, diversas matrizes tem sido estudadas como o polietileno¹⁶² e o poli(tereftalato de etileno)¹⁶³ com grafite como nanocarga. Para o polipropileno, o maior valor de condutividade elétrica foi encontrado por Kalaitzidou e colaboradores²⁷ na ordem de 10^{-3} S/cm com 5% de grafite em volume. Neste estudo o polímero foi revestido com as nanopartículas através de sonificação em fase líquida em um não solvente e posterior compressão do material.

Os valores máximos de condutividade encontrados foram na ordem de 10^{-2} S/cm para teores de 25% de grafite esfoliado (em massa), sendo que a condutividade elétrica do grafite puro é da ordem de 10^{-4} S/cm¹⁶⁴.

Tabela 16. Condutividade elétrica dos nanocompósitos PP/grafite preparados por diferentes métodos.

| Amostra | Teor de Grafite | Condutividade Elétrica (S/cm) |
|-----------|-----------------|-------------------------------|
| PP | 0 | 7E-18 |
| | 8 | 9E-18 |
| | 10 | 2E-17 |
| MD | 12 | 9E-17 |
| | 15 | 6E-06 |
| | 25 | 1E-02 |
| | 8 | 2E-16 |
| | 10 | 8E-16 |
| MD-PPG | 12 | 2E-08 |
| | 15 | 7E-05 |
| | 25 | 2E-02 |
| | 8 | 1E-17 |
| | 10 | 7E-17 |
| USM | 12 | 1E-16 |
| | 15 | 5E-12 |
| | 25 | 4E-03 |
| | 8 | 1E-16 |
| | 10 | 1E-14 |
| USM-PPG | 12 | 3E-06 |
| | 15 | 3E-04 |
| | 25 | - |
| | 8 | 3E-17 |
| | 10 | 1E-16 |
| SOL-USM | 12 | 1E-16 |
| | 15 | 1E-08 |
| | 25 | - |
| | 8 | 9E-17 |
| | 10 | 6E-17 |
| SOL-P | 12 | 4E-11 |
| | 15 | 5E-05 |
| | 25 | 7E-02 |
| | 8 | 5E-17 |
| | 10 | 4E-16 |
| SOL-P-PPG | 12 | 1E-15 |
| | 15 | 3E-08 |
| | 25 | 6E-02 |
| | 8 | 7E-17 |
| | 10 | 1E-17 |
| MD-GN | 12 | 6E-17 |
| | 15 | 8E-17 |
| | 25 | 2E-05 |

A Figura 39 mostra a condutividade elétrica com diferentes teores de grafite para as amostras preparadas com mistura física direta (MD). A partir do gráfico pode-se observar uma curva típica de condutividade elétrica para os nanocompósitos com grafite, onde a partir de determinado teor a condutividade aumenta abruptamente indicando o limite de percolação.

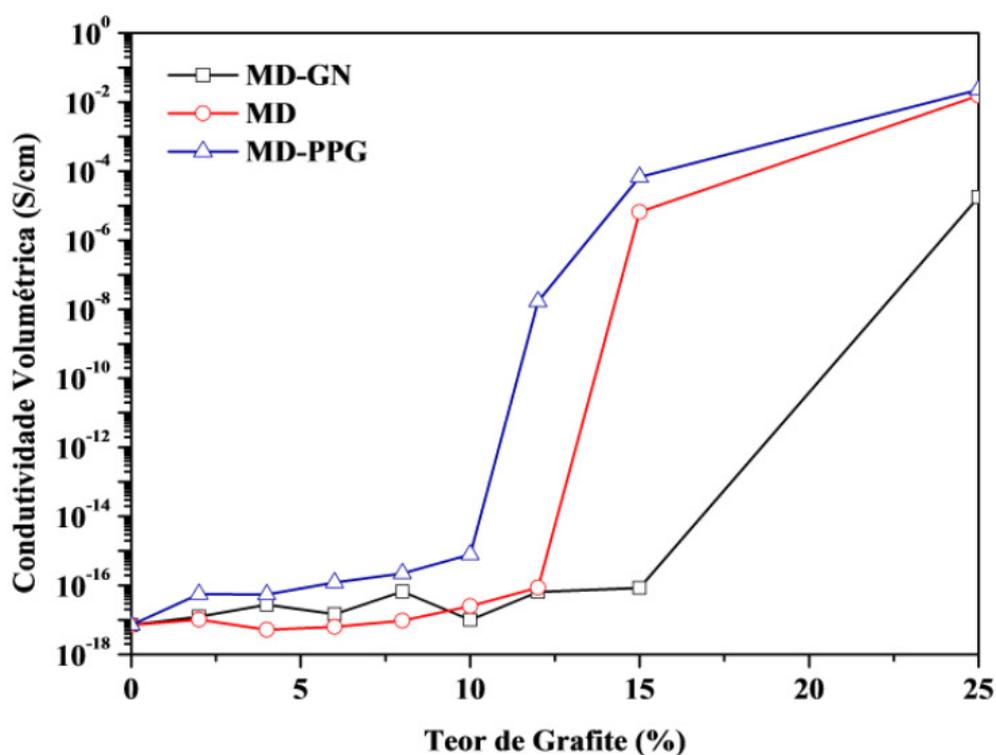


Figura 39. Condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos por mistura direta.

O grafite esfoliado é obtido através do grafite natural e passa por diversos tratamentos que podem levar a imperfeições na estrutura do grafeno e, portanto diminuir sua condutividade elétrica, conforme visto anteriormente. A fim de verificar este efeito foi preparado um nanocompósito com grafite natural nas mesmas condições do grafite esfoliado e com mesmo tamanho de partícula, somente com a mistura direta de polímero e grafite em extrusora e diluição de *masterbatch*. Para a amostra com grafite esfoliado (MD), o limiar de percolação foi alcançado com 12% de nanocarga, enquanto que para o grafite natural (MD-GN) este limite foi acima de 15% (Figura 39). Além disso, até 25% de grafite, teor máximo testado, a condutividade alcançada com o grafite esfoliado foi na ordem de 10^{-2} S/cm, enquanto que para o nanocompósito com grafite natural foi 10^{-5} S/cm. Macosko e colaboradores⁵³ estudaram o efeito do grafite natural e do grafite esfoliado em matriz TPU (poliuretana termoplástica) e verificaram que ambas

nanocargas aumentaram a condutividade elétrica da matriz, contudo o limite de percolação para o grafite esfoliado foi menor devido a diferença da razão de aspecto dos grafites. De fato, o método de esfoliação do GE leva a menos folhas por tactóide o que resulta em mais partículas por unidade de área e facilita a dispersão do grafite durante o processamento, gerando mais pontos condutores na matriz que podem formar mais facilmente a rede de condução.

Ainda através da Figura 39 pode-se fazer um comparativo do efeito do uso de PPG na condutividade elétrica para um mesmo método de mistura (MD). O uso de compostos que não são ligados covalentemente com o grafite e portanto preservam as propriedades elétricas intrínsecas do grafeno é uma alternativa. A inserção destes compostos na mistura não rompe a conjugação π do grafeno como em funcionalizações e, portanto não cria defeitos em sua estrutura¹⁶⁵. Para os nanocompósitos estudados, o PPG atuou positivamente no aumento de condutividade, possivelmente devido a uma melhor dispersão da nanocarga na matriz, como estudado na seção 4.2.1.4. O limiar de percolação na amostra MD foi com 12% de GE enquanto que na amostra com PPG este valor baixou para 10% de nanocarga. Ainda que o PPG tenha recoberto o grafite durante o processo de extrusão, não era esperado que isto influenciasse negativamente a condutividade da nanocarga uma vez que a condução pode se dar por tunelamento e assim o grafite não necessita estar em contato direto entre eles (distanciamento em torno de 5nm)^{60, 61}.

A condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos por diferentes métodos (conforme a Tabela 15) pode ser visualizada na Figura 40. Como observado anteriormente, comparando as amostras USM e USM-PPG, o uso do PPG favorece a dispersão do grafite durante o processo de sonificação e a condutividade elétrica dos nanocompósitos finais. O uso de ultrassom de ponta (SOL-P) em relação ao banho de ultrassom (SOL-USM) foi mais eficaz na dispersão do grafite e resultou em nanocompósitos com maior condutividade elétrica e percolação com menor teor de grafite. Ainda, no uso de ultrassom de ponta, o PPG prejudicou a condutividade possivelmente por ter competido com o polipropileno presente da solução e dificultado a mistura da nanocarga com matriz, formando agregados mais compatíveis com o auxiliar de fluxo.

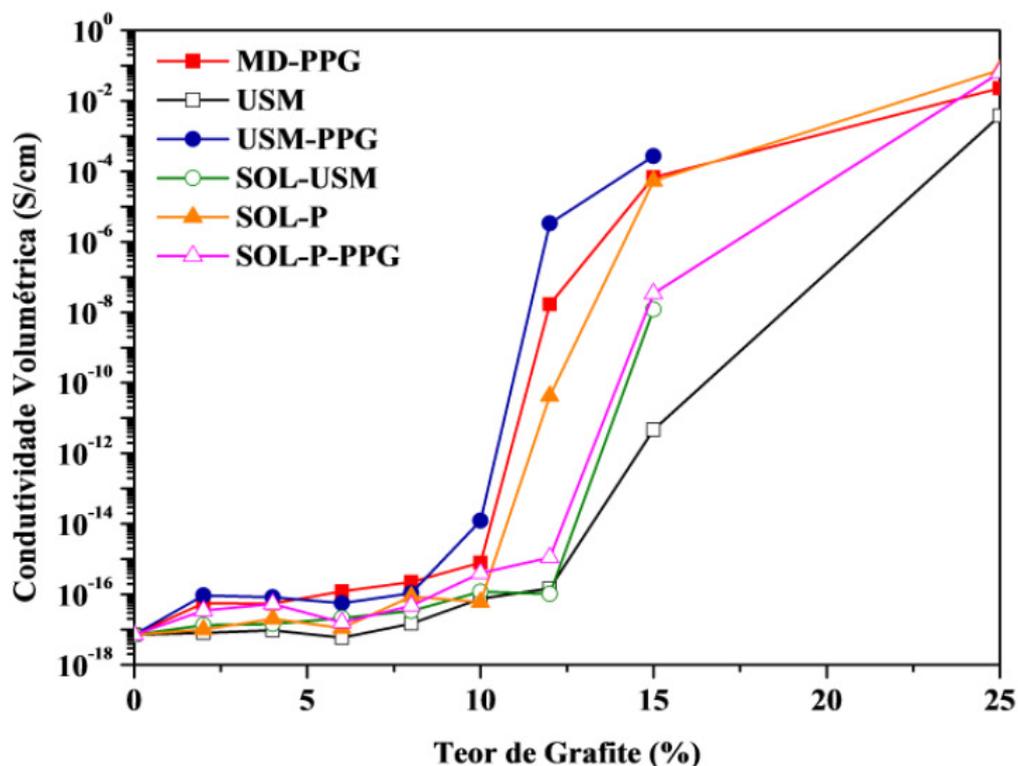


Figura 40. Condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos por diferentes métodos.

Todas as amostras com PPG tiveram melhor desempenho elétrico, exceto a obtida por intercalação em solução. As melhores performances foram USM-PPG>MD-PPG>SOL-P, com limiar de percolação entre 10 e 12%. Como os métodos USM necessitam de uso de solventes e ultrassom, o método mais viável e com resultados mais promissores é o de mistura direta com diluição de *masterbatch* e uso de PPG (MD-PPG). Um alto grau de dispersão pode não necessária para alcançar a maior condutividade elétrica, esta pode ser alcançada a partir da nanocarga segregada da matriz que forme uma rede condutora^{51, 166}.

O processo de extrusão mostrou-se suficiente para a esfoliação do grafite e o uso de PPG eficiente no auxílio da dispersão da nanocarga. Este método além de ser de fácil aplicação, é o mais barato e ambientalmente amigável sendo o indicado para o preparo de nanocompósitos PP/grafite.

5.4 ESTUDOS COMPLEMENTARES DOS NANOCOMPÓSITOS PP/GE

5.4.1 Comportamento Reológico dos Nanocompósitos PP/Grafite Esfoliado

A reologia dos nanocompósitos é estudada como ferramenta na previsão da conduta destes materiais durante o processamento. O comportamento viscoelástico contribui no entendimento da sua microestrutura interna, como sua morfologia e interações nanocarga/matriz¹⁶⁷⁻¹⁷⁰. Nesta seção, o foco de estudo é o estudo das propriedades reológicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite esfoliado.

A dispersão e microestrutura dos nanocompósitos com 2 e 10% de GE foram revelados pelas imagens de MET conforme a Figura 41. As partículas de nanocarga estão dispersas homogeneamente na matriz nos dois teores, com pequenos agregados e algumas folhas de grafenos separados dos tactóides. A morfologia foi similar para os dois teores, contudo os tactóides mostraram-se maiores na amostra com mais grafite.

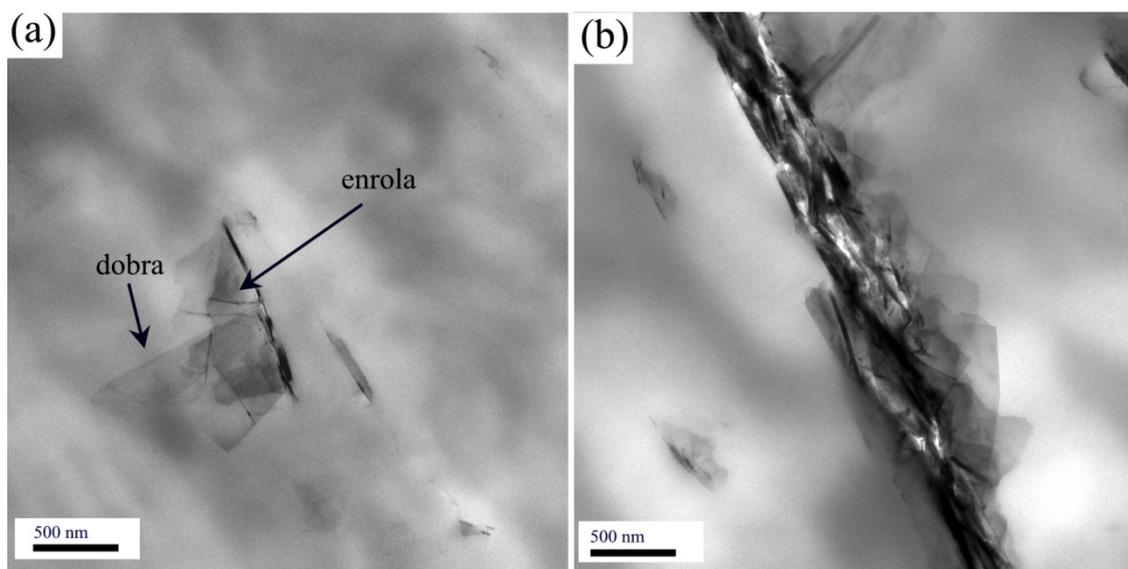


Figura 41. Micrografias dos nanocompósitos com (a) 2% e (b) 10% de grafite esfoliado.

O grafeno é flexível e folhas dobradas e enroladas foram encontradas nas imagens de MET. O grafeno é termodinamicamente instável no plano e este efeito é notado nos nanocompósitos onde a afinidade entre a matriz e a nanocarga não é favorecida¹⁶ e, portanto, o grafeno assume a geometria como mostrada na micrografia. Neste caso o grafeno prefere uma interação intramolecular a uma intermoleuclar (com o

polímero, por exemplo). Hirata e colaboradores¹⁷ sugerem que quando há afinidade negativa entre a matriz e o grafeno, a geometria assumida pelo último é enrugada (*crumpled*), não correspondendo a nenhuma conformação encontrada na Figura 41.

A análise em estado sólido fornece os módulos de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos por análise de DMA, representados na Figura 42. Todas as amostras mostraram um comportamento sólido pseudo-elástico em toda a faixa de temperatura de trabalho. Na matriz de PP, o GE aumentou os valores de E' e E'' em toda a faixa de temperatura pela restrição na amplitude das vibrações moleculares. Este incremento em módulo indica que o grafite aumenta a rigidez da matriz e atua como reforço.

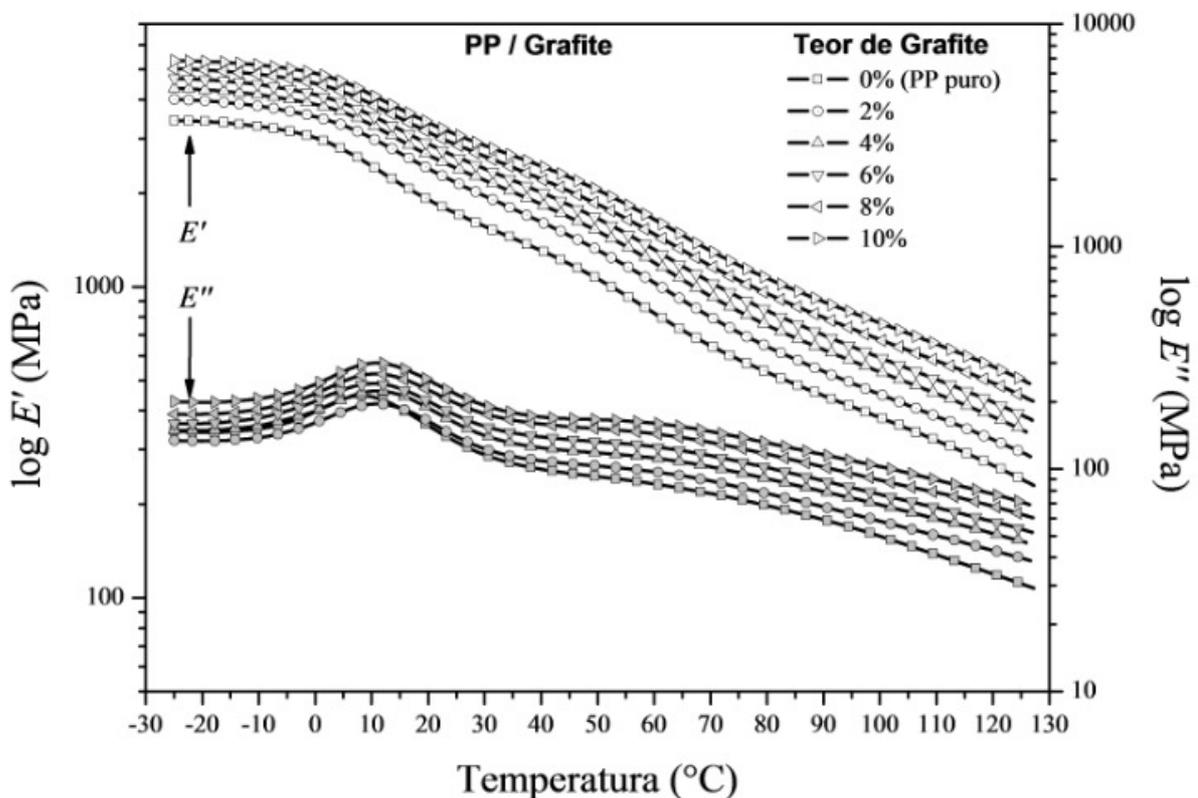


Figura 42. Módulos de armazenamento (E') e perda (E'') em função da temperatura para os nanocompósitos PP/grafite esfoliado.

A Figura 43 mostra o amortecimento ou fator de perda ($\tan \delta$), que está relacionado com a razão entre os módulos de perda e armazenamento (E''/E'). A faixa entre -10 e 30°C (transição β) corresponde à transição vítrea (T_g) do polipropileno. A transição entre 60 e 120°C (transição α) pode ser relacionada com a movimentação de segmentos amorfos intracristalinas^{171, 172}.

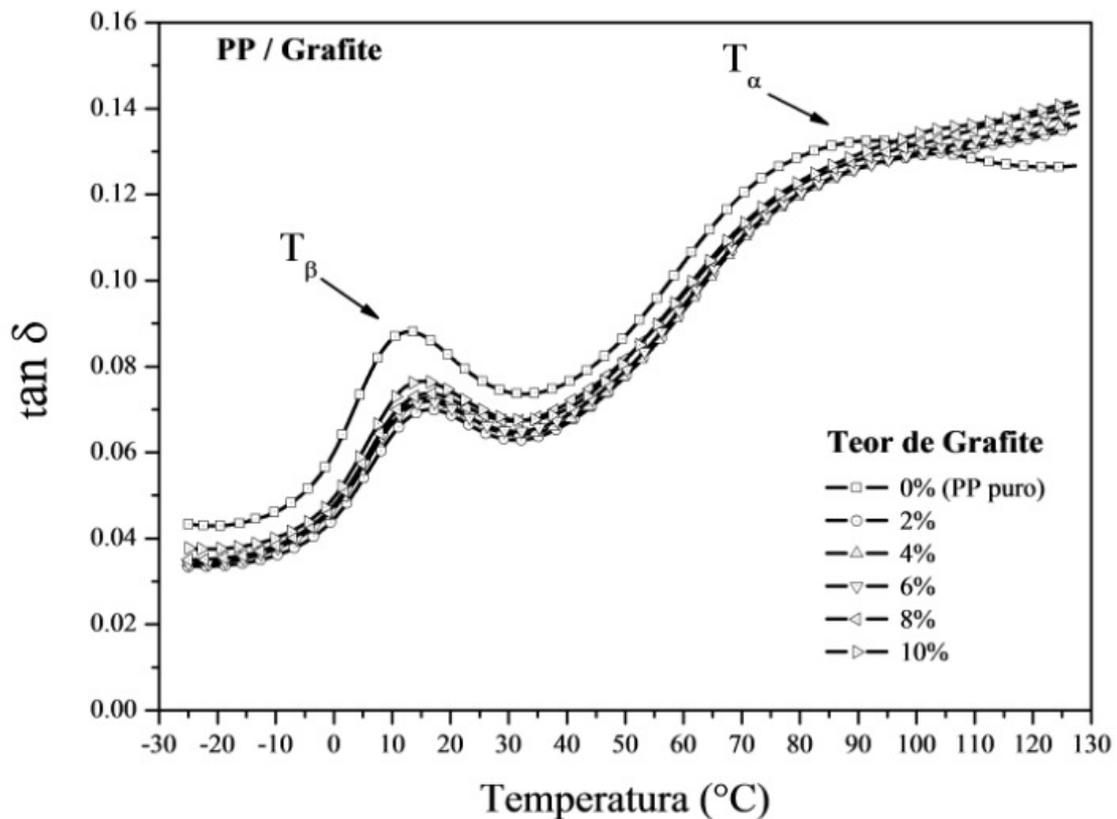


Figura 43. Amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para os nanocompósitos PP/grafite esfoliado.

A intensidade da $\tan \delta$ diminuiu em relação ao PP puro com a adição de grafite (Figura 43), assim como um pequeno deslocamento da transição β para temperaturas mais altas (aproximadamente 3°C). O efeito de diminuição da intensidade pode ser associado com a redução da mobilidade dos segmentos amorfos devido ao impedimento do grafite, ou em outras palavras, um aumento na componente elástica do material. Além disso, o grafite desloca levemente a relaxação α para temperaturas mais altas. Estes efeitos indicam que o grafite esfoliado pode ter um efeito de reforço na matriz PP.

A viscosidade complexa dos nanocompósitos PP/grafite com diferentes teores de nanocargas é mostrada na Figura 44. A viscosidade complexa pode ser utilizada na predição do comportamento viscoelástico dos materiais submetidos a forças de cisalhamento durante processos como extrusão, moldagem por sopro e injeção. O comportamento pseudoplástico acima de 10^0 rad/s e a diminuição da viscosidade

complexa a altas frequências deve-se ao efeito hidrodinâmico da nanocarga em polímeros fundidos, similarmente ao que ocorre em compósitos convencionais¹⁷³⁻¹⁷⁵.

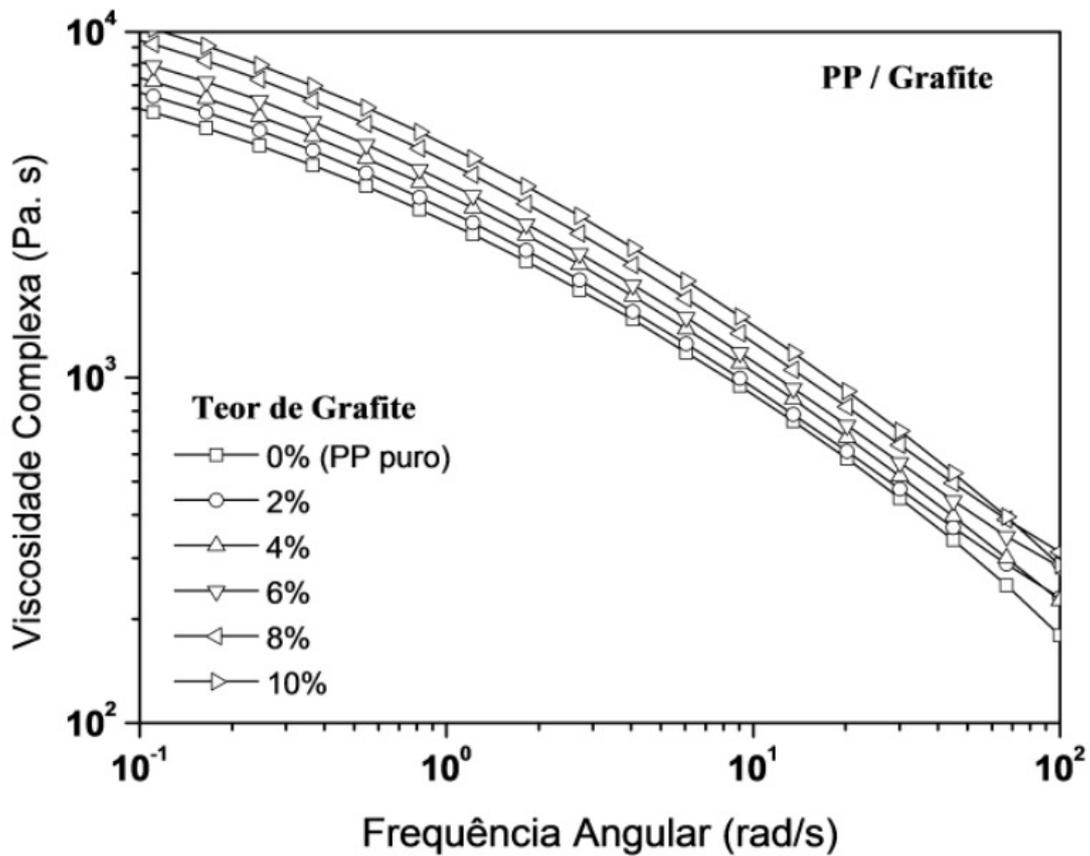


Figura 44. Viscosidade complexa em função da frequência angular dos nanocompósitos PP/grafite esfoliado.

Em homopolímeros, como o polipropileno, as cadeias relaxam completamente e exibem um comportamento terminal similar a polímeros lineares com relações de $G' - \omega^2$ e $G'' - \omega^1$ (inclinação das curvas) a baixas frequências²³. Na faixa de baixa frequência a dependência da frequência para o PP foi de $G' - \omega^{1,29}$ e $G'' - \omega^{0,85}$, podendo ser devido à larga distribuição de peso molecular do PP. As relações para G' e G'' para os nanocompósitos com grafite encontra-se na Tabela 17.

Tabela 17. Inclinação de G' e G'' versus a frequência angular (ω) para os nanocompósitos PP/GE.

| Teor de GE | Inclinação de G' vs. ω | Inclinação de G'' vs. ω |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0% (PP puro) | 1,29 | 0,85 |
| 2% | 1,22 | 0,83 |
| 4% | 1,21 | 0,83 |
| 6% | 1,19 | 0,83 |
| 8% | 1,15 | 0,82 |
| 10% | 1,11 | 0,81 |

Na maioria dos nanocompósitos, as inclinações de G' e G'' diminuem gradualmente com o aumento do teor de nanocarga e aproximam-se a um *plateau* (comportamento não-terminal - '*non-terminal behavior*'), tendendo a um comportamento reológico pseudo-sólido^{24, 25}. O comportamento não-terminal ocorre em nanocompósitos intercalados e esfoliados onde as lamelas individuais ou tactóides impedem a livre rotação e relaxação das cadeias dos polímeros. A extensão do efeito das nanopartículas na relaxação depende da microestrutura do nanocompósito e da afinidade matriz/nanocarga. Em nanocompósitos, onde não há interações significativas entre os componentes, o G' e G'' aumentam com a frequência angular e as curvas se assemelham às do polímero puro, uma vez que a nanocarga não modifica a dependência com a frequência angular²⁶. Este comportamento foi observado nos nanocompósitos PP/GE (Figura 45), onde os perfis das curvas de G' e G'' se assemelham às do polipropileno. Adicionalmente, as imagens de MET e os dados de viscosidade sugerem que não há interação significativa (positiva ou negativa) entre o grafite e o polímero.

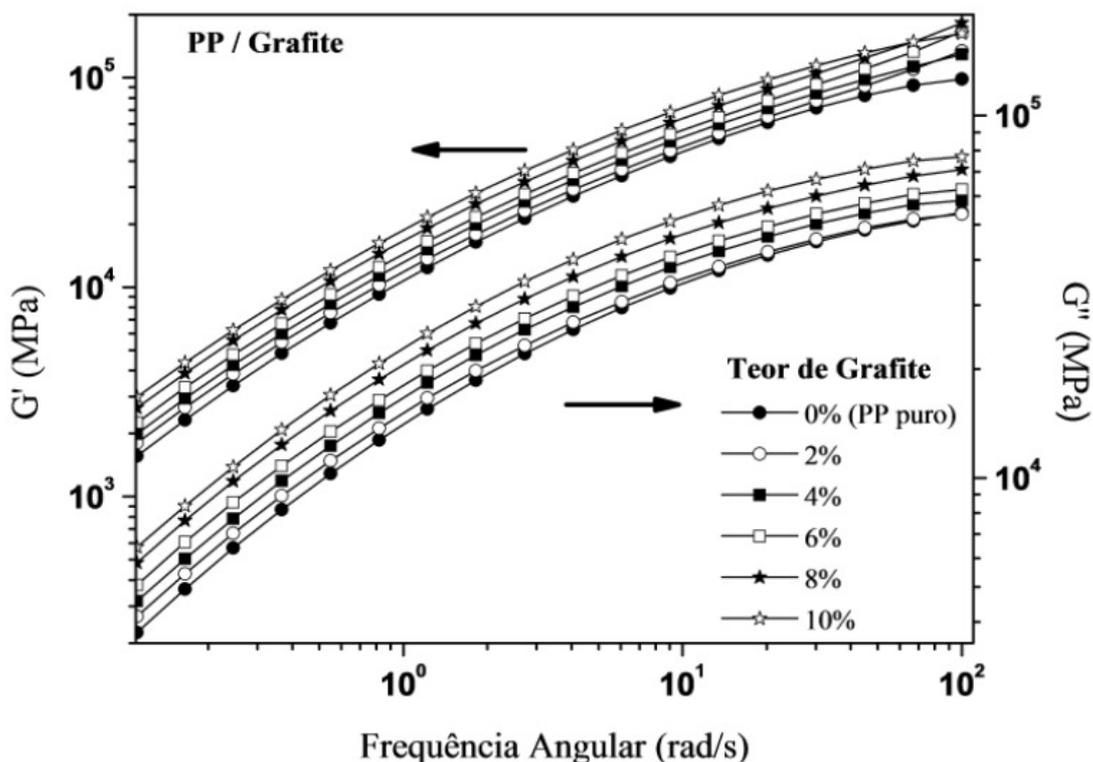


Figura 45. Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular dos nanocompósitos PP/grafite esfoliado.

Conforme apontado por diversos autores, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos dependem do teor de nanocarga, da interação interfacial entre os componente do material e da distribuição e alinhamento na matriz. Estudos mostraram que o grafite esfoliado pode agir como agente nucleante na cristalização do polipropieno e este efeito ocorre somente quando a afinidade entre ambos existe. Eitan e colaboradores observaram que o mecanismo de incremento de propriedades mecânicas do nanocompósito policarbonato/MWCNT corresponde à imobilização das cadeias do polímero na superfície da nanocarga, e este efeito é mais pronunciado quando uma boa dispersão é alcançada. Da mesma maneira, o fator predominante na melhoria das propriedades mecânicas nos sistemas estudados é a boa dispersão da nanocarga na matriz devido à eficiência durante o processamento. Neste caso, a interação entre o grafite esfoliado e o polipropileno foi fraca uma vez que as lamelas de grafeno apareceram enroladas e dobradas, mas não amassadas.

Assim, como discutido acima, as propriedades reológicas dos nanocompósitos PP/grafite fornecem informações importantes acerca das interações entre os componentes do sistema. O grafite não apresentou interação significativa com a matriz

de polipropileno, como pode ser visto pelos módulos G' , G'' e viscosidade, onde os nanocompósitos apresentaram comportamento similar ao polímero puro, sem mostrar comportamento não-terminal. Desta forma, o grafite apresentou características de reforço na matriz polimérica, não modificando a relaxação do polímero e incrementando o módulo do material resultante.

5.4.2 Cinética de Cristalização Isotérmica e Não Isotérmica

As amostras estudadas aqui são as mesmas do estudo reológico (Seção 4.4.1), portanto a morfologia dos nanocompósitos é a mesma (Figura 41), com boa dispersão do grafite na matriz, poucos agregados e com folhas de grafeno distribuídas.

5.4.2.1 Morfologia dos Cristalitos

A Figura 47 mostra as imagens de microscopia de luz polarizada (POM) do polipropileno e dos nanocompósitos com 2% de grafite esfoliado. O polipropileno puro apresentou superestruturas esferulíticas com cruz de Malta (*Maltese-cross*) usualmente observada em polipropileno isotático. Todos os esferulitos apresentaram tamanho similar de aproximadamente $200\mu\text{m}$ de diâmetro indicando que o processo de nucleação ocorreu instantaneamente e o crescimento dos cristais foi tridimensional. Nenhuma superestrutura de cristalito foi discernida quando o GE foi adicionado ao polipropileno, como visto na Figura 47b, embora o nanocompósito tenha apresentado textura birrefringente.

Diversos fatores podem influenciar a morfologia dos cristais no polipropileno isotático. Zia e colaboradores¹⁷⁶ mostraram que superestruturas esferulíticas não são formadas em amostras de PP cristalizadas da fusão para altos super-resfriamentos (*supercooling*) ou altas taxas de resfriamento. No entanto, o comportamento e o grau de cristalinidade foram semelhantes às amostras cristalizadas a baixos super-resfriamentos, que apresentaram superestruturas esferulíticas. Pelo difratograma de raios-x (Figura 46) também é possível observar que a estrutura cristalina do polipropileno não foi modificada pela adição de grafite, apresentando somente a forma cristalina α .

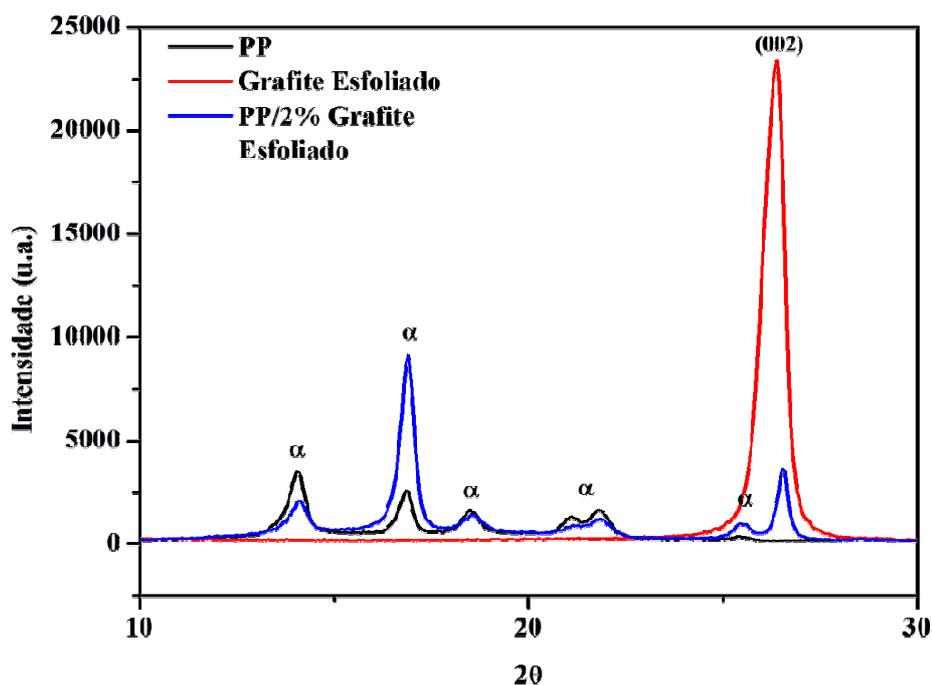


Figura 46. Difratoograma de raios-x do polipropileno e do nanocompósito com grafite.

A morfologia dos cristalitos na matriz de PP pode ser modificada pela adição de agentes nucleantes^{177, 178} ou outras nanocargas como argilas¹⁷⁹, nanotubos de carbono¹⁸⁰, carbonato de cálcio¹⁸¹ e óxido de zinco¹⁸². A presença de heterogeneidades reduz a barreira de nucleação causada pela energia livre interfacial de superfície¹⁸³. Isso leva a um aumento no número de sítios de nucleação que reduz o tamanho dos esferulitos devido à colisão (*impingement*) entre os esferulitos em crescimento. Se a densidade de heterogeneidade é grande, como no caso de nanocompósitos esfoliados, as superestruturas esferulíticas não podem ser observadas^{179, 181}.

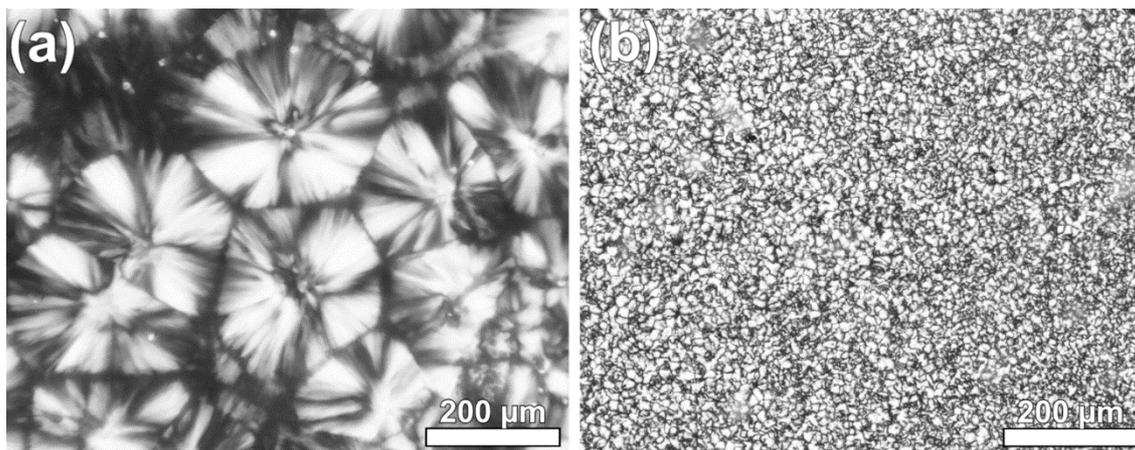


Figura 47. Imagens de POM do (a) polipropileno e (b) nanocompósitos de PP com 2% de GE.

5.4.2.2 Cinética de Cristalização Não Isotérmica

O comportamento na cristalização não isotérmica do PP puro e o efeito do teor de grafite esfoliado foram investigados a diferentes taxas de resfriamento por DSC. As curvas exotérmicas representativas do fluxo de calor em função da temperatura durante a cristalização não isotérmica para o PP e os nanocompósitos com grafite resfriados a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ são mostradas na Figura 48. A temperatura do pico de cristalização (T_p) na taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para o PP puro foi 115°C e aumentou para 127, 129 e 130°C nos nanocompósitos com 2, 6 e 10% de grafite, respectivamente. Este comportamento está associado ao efeito nucleante do grafite na matriz PP e é mais perceptível nos nanocompósitos com maior teor de nanocarga devido ao aumento dos sítios de nucleação, conforme discutido anteriormente.

Os resultados de DSC para a temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) a diferentes taxas de resfriamento são apresentadas na Tabela 18. A temperatura de fusão diminuiu levemente com o aumento na taxa de aquecimento para todas as amostras. Esta diminuição está associada à reorganização cristalina e a região amorfa resultando no espessamento e/ou perfeição dos cristais¹⁸⁴. Também foi possível observar o aumento na temperatura de fusão de 162°C para 166°C nos nanocompósitos com grafite. Este pequeno aumento pode ser relacionado ao impedimento no processo de fusão causado pela presença da nanocarga. As partículas de grafite podem retardar a mobilidade inicial dos segmentos do polímero durante o processo de fusão. Comportamento similar foi encontrado por Mucha e colaboradores¹⁸⁵ em estudo da cristalização de compósitos PP/negro de fumo.

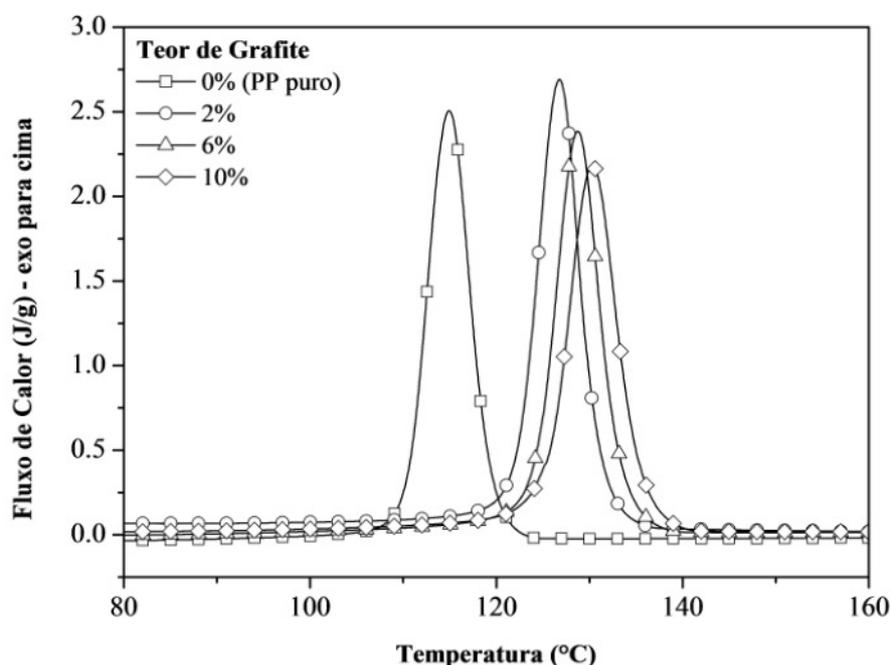


Figura 48. Curvas de DSC a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do PP e dos nanocompósitos PP/GE.

O grau de cristalinidade não foi afetado pela taxa de resfriamento no PP puro e nos nanocompósitos. Contudo, para uma mesma taxa de resfriamento, o X_c aumentou com o teor de grafite. O aumento do grau de cristalinidade pela presença de derivados de grafite também foi observado em nanocompósitos com matrizes como PLLA^{186, 187}, PVDF¹⁸⁸ e PVA¹⁸⁹.

A Figura 49 mostra o desenvolvimento da cristalinidade relativa X_t para o PP e os nanocompósitos de PP com o tempo t a diferentes taxas de resfriamento, calculado conforme descrito na parte experimental. Todas as curvas apresentaram forma sigmoidal. A curvatura nas partes inferiores e superiores das curvas são devido a formação de núcleos e ao choque dos esferulitos nos últimos estágios de cristalização, respectivamente.

Analisando as curvas é possível ver que estas são deslocadas para a esquerda com o aumento da taxa de resfriamento. O tempo para encontrar 50% da cristalinidade relativa ($t_{1/2}$) é um indicativo da taxa de cristalização do polímero e pode ser obtido das curvas da Figura 49. A Tabela 18 mostra que os resultados de $t_{1/2}$ diminuíram fortemente com o aumento da taxa de resfriamento, indicando que a cristalização é mais rápida a maiores taxas de resfriamento.

Tabela 18. Comportamento não isotérmico do PP e nanocompósitos PP/grafite.

| Teor de Grafite | Comportamento Não Isotérmico | Taxa de Resfriamento (°C.min ⁻¹) | | | |
|-----------------|---------------------------------|---|-----|-----|-----|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 0% (PP puro) | T _p | 121 | 115 | 113 | 111 |
| | T _m | 165 | 162 | 162 | 163 |
| | t _{1/2} | 50 | 27 | 17 | 12 |
| | X _c (%) | 35 | 42 | 39 | 42 |
| 2% | T _p | 130 | 127 | 124 | 122 |
| | T _m | 167 | 166 | 165 | 165 |
| | t _{1/2} | 50 | 26 | 18 | 15 |
| | X _c (%) | 44 | 46 | 47 | 44 |
| 6% | T _p | 133 | 129 | 126 | 124 |
| | T _m | 167 | 166 | 165 | 165 |
| | t _{1/2} | 54 | 28 | 21 | 15 |
| | X _c (%) | 43 | 46 | 46 | 45 |
| 10% | T _p | 134 | 130 | 128 | 126 |
| | T _m | 167 | 166 | 165 | 165 |
| | t _{1/2} | 59 | 31 | 21 | 16 |
| | X _c (%) | 48 | 48 | 49 | 49 |

Pela análise dos valores de $t_{1/2}$ das diferentes amostras na mesma taxa de resfriamento é possível observar que a taxa de cristalização do PP diminuiu com o teor de grafite. De fato, a presença do grafite induziu a formação de um maior número de núcleos, como mostrado anteriormente. Contudo, a taxa de crescimento dos cristais é reduzida devido a maior temperatura na qual a cristalização ocorre nos nanocompósitos. Assim, ainda que mais cristais estejam crescendo nos nanocompósitos, estão crescendo mais lentamente, reduzindo a taxa de cristalização total.

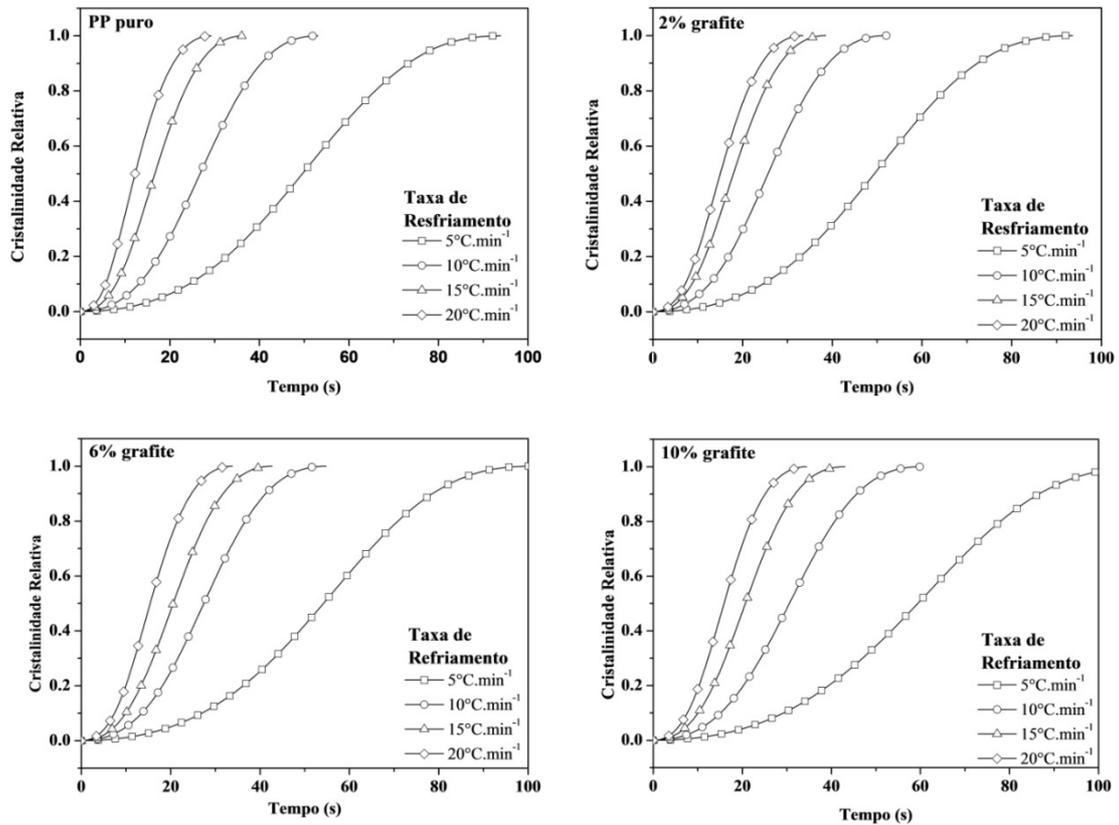


Figura 49. Desenvolvimento da cristalinidade relativa com o tempo de cristalização.

A dependência da energia de ativação de cristalização do PP em relação à cristalinidade relativa calculada usando o método de Friedman, descrito na seção experimental, é apresentada na Figura 50. Para todos os materiais analisados, ΔE aumentou com o aumento da cristalização relativa, sugerindo que à medida que o processo de cristalização ocorre fica mais difícil para o polímero cristalizar, como discutido por Vyazovkin e Sbirrazzuoli¹⁹⁰. Ao mesmo tempo, a energia de ativação diminuiu com o teor de grafite. Neste caso, o grafite atuou como um agente nucleante reduzindo a barreira de nucleação causada pela energia livre interfacial de superfície¹⁸³.

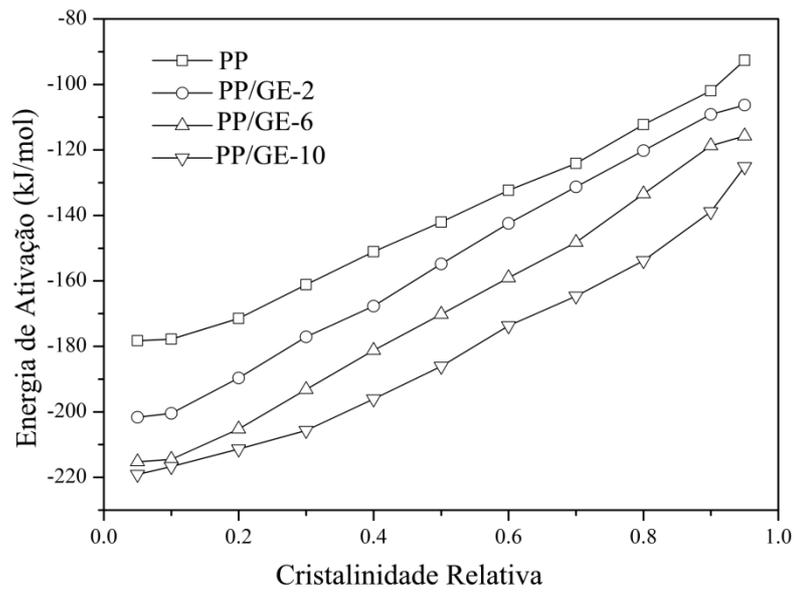


Figura 50. Evolução da energia de ativação de cristalização (ΔE_x) em função da cristalinidade relativa.

5.4.2.3 Cinética de Cristalização Isotérmica

O comportamento de cristalização isotérmico do PP e dos nanocompósitos de PP com diferentes teores de grafite foram estudados em detalhes por DSC. As exotermas de cristalização são apresentadas na Figura 51 onde é possível observar que a temperaturas de cristalização (T_c) mais altas os picos foram mais largos, indicando uma taxa de cristalização mais baixa.

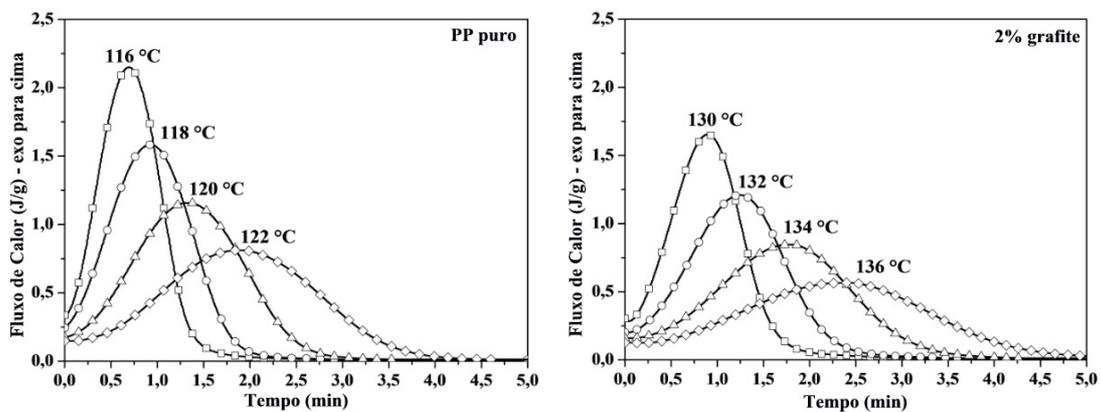


Figura 51. Termogramas de DSC da cristalização isotérmica a diferentes temperaturas de cristalização.

Os parâmetros cinéticos de Avrami n e k podem ser obtidos da inclinação e intersecção da aproximação linear dos gráficos de $\log(-\ln(1-X_t))$ vs. $\log t$ (descrito na parte experimental). Estes gráficos para o PP e os nanocompósitos PP/GE a diferentes temperaturas isotermas são mostrados na Figura 47. O processo de cristalização foi bem descrito pela equação de Avrami como pode ser visto pelo bom ajuste entre a regressão linear e os dados experimentais ($r^2 > 0,996$).

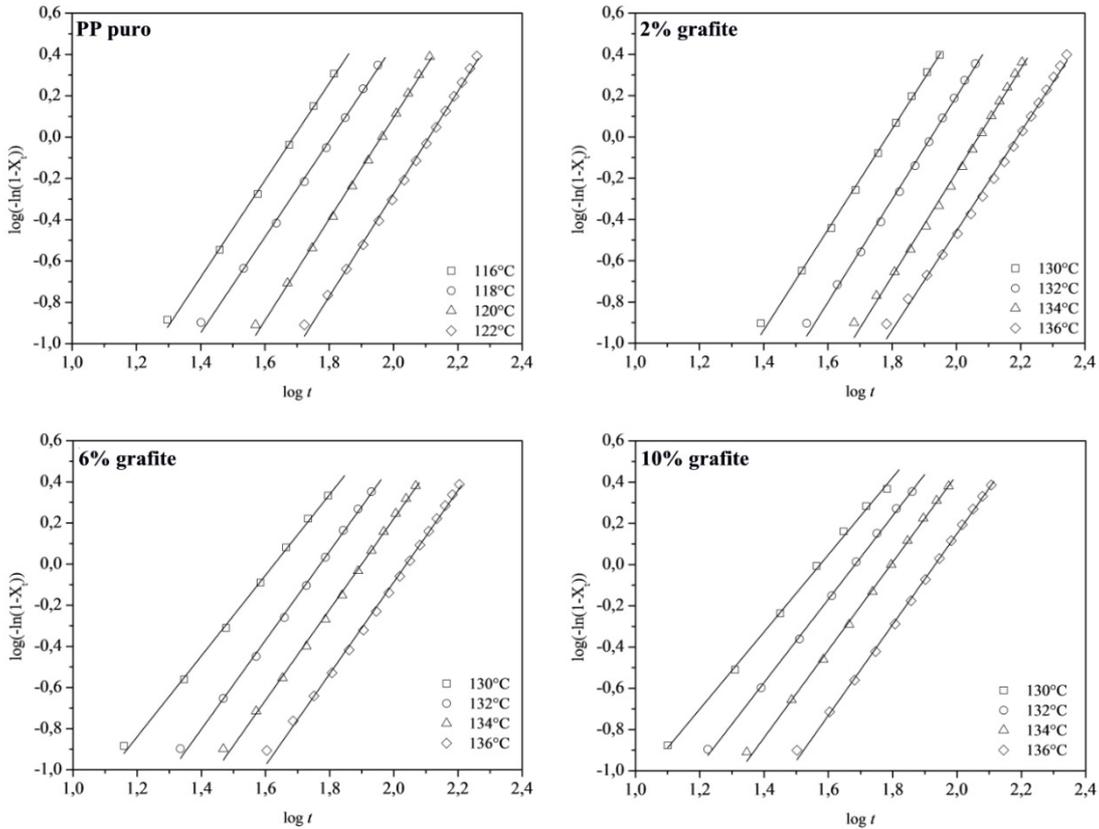


Figura 52. Gráficos de $\log(-\ln(1-X_t))$ vs. $\log t$ para a cristalização isotérmica.

Os parâmetros cinéticos n e k para o PP e os nanocompósitos PP/grafite são apresentados na Tabela 19. O expoente de Avrami n está relacionado com o tipo de nucleação e a geometria de crescimento dos cristais. Embora o expoente de Avrami não defina um único processo de nucleação e crescimento, é possível fazer uma relação entre o valor de n , os mecanismos de cristalização e a morfologia e estrutura no estado cristalino¹⁸³. Considerando as estruturas esferulíticas de tamanho similar observadas na análise de POM para o PP puro, o expoente de aproximadamente 3 para o PP cristalizado em todas as temperaturas indica uma nucleação instantânea homogênea e processo de crescimento tridimensional.

A presença do grafite diminuiu o expoente de Avrami de 2,91 no PP puro para 2,46, 2,14 e 2,05 nos nanocompósitos contendo 2, 6 e 10% de grafite esfoliado, respectivamente. Embora os valores de Avrami resultem em valores de n inteiros para nucleação homogênea e processo de crescimento linear, valores não inteiros de n podem ser esperados em processos de nucleação não homogênea devido à mistura de modos de nucleação^{183, 191}. Nestes casos, valores de n entre 2 e 3 indicam um crescimento bidimensional que está de acordo com a ausência de superestruturas esféricas na análise de POM dos nanocompósitos. Weng e colaboradores¹⁶⁰ observaram comportamento similar na cinética de cristalização de nanocompósitos nylon 6/grafite.

A constante de cristalização k é uma taxa de cristalização composta que envolve a nucleação e os parâmetros da taxa de crescimento. Na faixa de temperatura estudada os valores de k aumentaram com a diminuição da temperatura de cristalização, como visto na Tabela 19. Este comportamento é usualmente observado nas matrizes poliméricas onde a taxa de cristalização aumenta com o super-resfriamento até encontrar um valor máximo e depois diminuir. O aumento na taxa de cristalização é devido aos processos de nucleação e crescimento e diminui devido a menor difusão das cadeias de polímero em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea¹⁸³.

Os valores de k para o PP e os nanocompósitos não podem ser comparados diretamente, pois a cristalização isotérmica do PP foi conduzida a uma temperatura mais baixa. Contudo, todos os nanocompósitos foram cristalizados nas mesmas temperaturas e fica evidente que a taxa de cristalização aumentou com o teor de grafite. Os valores de k aumentaram de 0,44 para 11,2 nos nanocompósitos com 2 e 10% de grafite, respectivamente, cristalizados isotermicamente a 130°C (Tabela 19).

Tabela 19. Resultados da análise de Avrami para a cristalização isotérmica do PP e nanocompósitos PP/grafite.

| Teor de Grafite | T _c (°C) | n | k x 10 ⁴ (min ⁻ⁿ) |
|-----------------|---------------------|------|--|
| 0% (PP puro) | 116 | 2,86 | 0,149 |
| | 118 | 2,83 | 0,078 |
| | 120 | 2,97 | 0,015 |
| | 122 | 2,99 | 0,005 |
| 2% | 130 | 2,44 | 0,44 |
| | 132 | 2,49 | 0,16 |
| | 134 | 2,51 | 0,064 |
| | 136 | 2,50 | 0,019 |
| 6% | 130 | 1,96 | 6,40 |
| | 132 | 2,17 | 1,46 |
| | 134 | 2,21 | 0,64 |
| | 136 | 2,23 | 0,284 |
| 10% | 130 | 1,87 | 11,2 |
| | 132 | 2,02 | 3,97 |
| | 134 | 2,13 | 1,52 |
| | 136 | 2,20 | 0,554 |

Os valores de energia de ativação ΔE podem ser obtidos a partir da inclinação da aproximação linear do gráfico plot $\ln k^{1/n}$ vs $1/T$, como mostra a Figura 53.

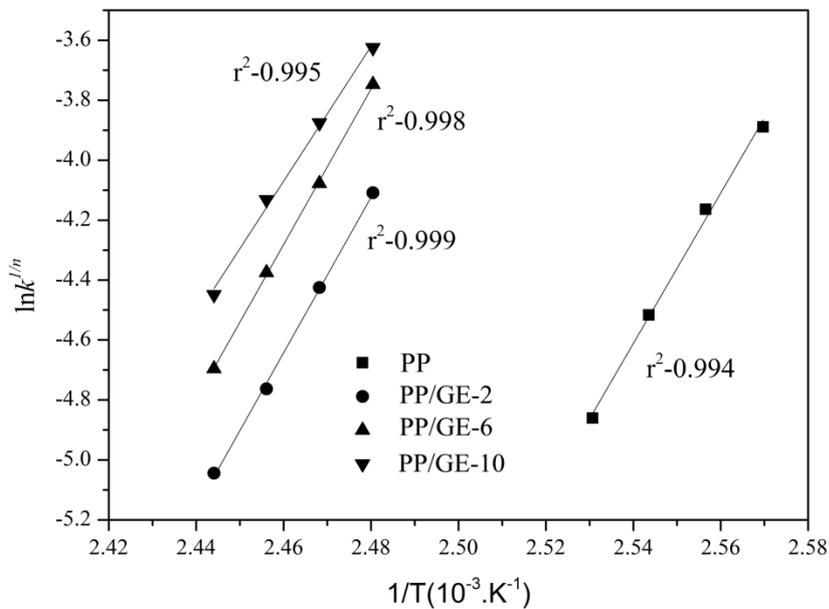


Figura 53. Gráficos de $\ln k^{1/n}$ vs $1/T$ para determinação da energia de cristalização do PP e dos nanocompósitos PP/GE sob condições isotérmicas.

A cristalização do PP puro apresenta a maior energia de ativação ($-187\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Os valores de ΔE diminuíram como o aumento do teor de grafite esfoliado, sendo -215 , -216 , e $-209\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nos nanocompósitos com 2, 6 e 10% de GE, respectivamente.

Como observado na análise do expoente de Avrami, a cristalização do PP puro é controlado pela nucleação homogênea, enquanto que o mecanismo de nucleação foi modificado nos nanocompósitos PP/GE. A presença de heterogeneidades nos nanocompósitos introduziu núcleos preexistentes no polímero fundido, reduzindo a energia de ativação média durante o processo de cristalização nestes materiais e, conseqüentemente, resultando em uma maior taxa de cristalização.

Como conclusão deste estudo, os resultados mostraram que pequenas concentrações de grafite esfoliado podem modificar a cinética de cristalização não isotérmica da matriz PP, aumentando a temperatura de cristalização, a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade. A presença de grafite esfoliado também modificou a morfologia dos cristalitos do polímero. Como resultado, as superestruturas esferulíticas, usualmente presentes no polipropileno puro, não foram observadas nos nanocompósitos.

Os resultados foram interpretados utilizando o modelo de Avrami que descreveu bem a cinética de cristalização isotérmica. Neste caso, o grafite esfoliado bem disperso atuou como agente nucleante diminuindo a barreira à nucleação causada pela energia livre interfacial de superfície. O modelo de Avrami descreveu a modificação das estruturas dos cristalitos devido à mistura dos processos de nucleação com a presença de heterogeneidades.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma avaliação sistemática de métodos de obtenção de nanocompósitos polipropileno com grafite esfoliado foi realizada, mostrando que as propriedades dos nanocompósitos estão diretamente relacionadas com o nível de dispersão da nanocarga na matriz. Os métodos de separação das lamelas do grafite mostram-se eficientes quanto à dispersão, principalmente através do uso de ultrassom. O uso de plastificante mostrou-se eficiente na manutenção da separação das lamelas, que ocorre durante os processos aplicados, após a secagem do grafite. Apesar de bons níveis de dispersão os métodos de esfoliação testados tiveram como meio solvente, que acabou prejudicando o módulo elástico dos nanocompósitos finais.

O método de processamento é uma variável importante na obtenção dos nanocompósitos. As condições de processo não modificaram significativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Contudo, o método de diluição mostrou-se mais eficiente na dispersão da nanocarga e este aliado à intercalação em solução gerou os melhores resultados quanto à dispersão e propriedades mecânicas.

A condutividade elétrica mostrou-se dependente da dispersão do grafite no polipropileno devido à formação da rede de percolação. O limiar de percolação foi similar para as amostras com PPG, sendo que o processo mais viável foi o de preparo de masterbatch por mistura direta, sem preparo prévio do grafite. Esta consideração leva em conta que o método de mistura direta elimina etapas de preparo prévio do grafite e é livre do uso de solventes.

O estudo reológico dos nanocompósitos PP/grafite esfoliado mostrou que a nanocarga atuou como reforço no material. Este mostrou comportamento similar ao polipropileno com relação aos módulos de armazenamento e perda e à viscosidade.

A cinética de cristalização dos nanocompósitos mostrou que o grafite atua como um agente nucleante da matriz polipropileno resultando em modificação da estrutura dos cristalitos, aumento na temperatura de cristalização e diminuindo a energia de ativação para nucleação dos cristais. As propriedades mecânicas são relacionadas com a cristalinidade de polímeros semicristalinos e a diminuição do tamanho dos cristais, ainda que o teor de cristalinidade seja o mesmo pode ser um dos fatores que corroboram para a manutenção da resistência ao impacto dos nanocompósitos estudados, uma vez que há mais domínios amorfos entre a fração cristalina.

6.1 CONCLUSÃO

Os nanocompósitos com grafite esfoliado podem ser viáveis para aplicação industrial em larga escala. A nanocarga pode ser obtida facilmente, o processamento com o polímero é simples e não há necessidade de etapas intermediárias na preparação do material. A utilização de um auxiliar de fluxo de caráter polar mostrou ser eficiente na dispersão da nanocarga e a preparação de *masterbatch* foi interessante com relação às propriedades e pela possibilidade de *scale-up* de produção. As propriedades deste material são promissoras, não somente pelos resultados mecânicos com grandes ganhos em módulo elástico sem perda de resistência na tração e ao impacto, mas também por características diferenciais como a condutividade elétrica. Com 12% de grafite é possível obter um material com características semicondutoras que podem ter aplicações onde são requeridas características dissipativas e antiestáticas (10^{-12} a 10^{-6} S/cm). Através destas qualidades a gama de aplicação destes materiais torna-se promissor.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W.; *Macromolecules* **2010**, 43, 6515.
2. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorgan, R. E.; *Journal of Composite Materials* **2006**, 40, 1575.
3. Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T.-W.; *Composites Science and Technology* **2005**, 65, 491.
4. Wissler, M.; *Journal of Power Sources* **2006**, 156, 142.
5. Xiao, M.; Sun, L.; Liu, J.; Li, Y.; Gong, K.; *Polymer* **2002**, 43, 2245.
6. Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A.; *European Polymer Journal* **2006**, 42, 3153.
7. Cho, J.; Luo, J. J.; Daniel, I. M.; *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 2399.
8. Li, J.; Sham, M. L.; Kim, J.-K.; Marom, G.; *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 296.
9. Mai, Y. W.; Yu, Z.; *Polymer Nanocomposites*; Woodhead Publishing: Cambridge, 2006.
10. Xu, G.; Lin, S.; *Polymer* **1996**, 37, 421.
11. Sun, Y.-J.; Willemse, R. J. G.; Liu, T. M.; Baker, W. E.; *Polymer* **1998**, 39, 2201.
12. Jang, B.; Zhamu, A.; *Journal of Materials Science* **2008**, 43, 5092.
13. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S.; *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 228.
14. Cunningham, N.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Thomas, Y.; Pelletier, S.; *Carbon* **2005**, 43, 3054.
15. Cai, D.; Song, M.; *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 3678.
16. Kim, H.; Thomas Hahn, H.; Viculis, L. M.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; *Carbon* **2007**, 45, 1578.
17. Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Mayer, O. M.; Hahn, H. T.; Kaner, R. B.; *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 974.
18. He, H. Y.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A.; *Chemical Physics Letters* **1998**, 287, 53.
19. Yasmin, A.; Luo, J. J.; Daniel, I. M.; *Composites Science and Technology* **2006**, 66, 1182.

20. Cerezo, F. T.; Preston, C. M. L. Shanks, R. A.; *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 79.
21. Lee, S.; Cho, D. Drzal, L. T.; *Journal of Materials Science* **2005**, 40, 231.
22. Sun, G.; Li, X.; Yan, H.; Qiu, J. Zhang, Y.; *Carbon* **2008**, 46, 476.
23. Chen, G.; Wu, D.; Weng, W. Wu, C.; *Carbon* **2003**, 41, 619.
24. Vieira, F.; Cisneros, I.; Sansiviero, M. T. C.; Miranda, A. M.; Rosa, N. G.; Lima, U. B. Mohallem, N. D. S.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, 1208.
25. Zheng, G. H.; Wu, J. S.; Wang, W. P. Pan, C. Y.; *Carbon* **2004**, 42, 2839.
26. Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E. Dai, H.; *Nat Nano* **2008**, 3, 538.
27. Kalaitzidou, K.; Fukushima, H. Drzal, L. T.; *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 2045.
28. Geim, A. K. Novoselov, K. S.; *Nat Mater* **2007**, 6, 183.
29. Wang, Y.; Chen, X.; Zhong, Y.; Zhu, F. Loh, K. P.; *Applied Physics Letters* **2009**, 95, 063302.
30. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L. Ruoff, R. S.; *Science* **2009**, 324, 1312.
31. Karmakar, S.; Kulkarni, N. V.; Nawale, A. B.; Lalla, N. P.; Mishra, R.; Sathe, V. G.; Bhoraskar, S. V. Das, A. K.; *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, 42, 115201.
32. Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J. Müllen, K.; *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 4216.
33. Kim, C. D.; Min, B. K. Jung, W. S.; *Carbon* **2009**, 47, 1610.
34. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K. Tour, J. M.; *Nature* **2009**, 458, 872.
35. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G. Dai, H.; *Nature* **2009**, 458, 877.
36. Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States in Geological Survey Data Series, <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/>, 08/2012.
37. Callister, W. D.; *Materials Science and Engineering: An Introduction*; John Wiley and Sons: New York, 2007.

38. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.Trindade, T.; *Química Nova* **2004**, 27, 798.
39. Alexandre, M.Dubois, P.; *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28, 1.
40. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1539.
41. Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Srivastava, I.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z.-Z.Koratkar, N.; *Small* **2010**, 6, 179.
42. Huang, Y.; Qin, Y.; Zhou, Y.; Niu, H.; Yu, Z.-Z.Dong, J.-Y.; *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 4096.
43. Chen, G.-H.; Wu, D.-J.; Weng, W.-G.Yan, W.-L.; *Polymer Engineering & Science* **2001**, 41, 2148.
44. Zou, J.-F.; Yu, Z.-Z.; Pan, Y.-X.; Fang, X.-P.Ou, Y.-C.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, 40, 954.
45. Jiang, L.; Shen, X.-P.; Wu, J.-L.Shen, K.-C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118, 275.
46. Vadukumpully, S.; Paul, J.; Mahanta, N.Valiyaveetil, S.; *Carbon* **2011**, 49, 198.
47. Ansari, S.Giannelis, E. P.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2009**, 47, 888.
48. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.Ruoff, R. S.; *Nature* **2006**, 442, 282.
49. Zheng, W.; Lu, X.Wong, S.-C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, 2781.
50. Chen, G.; Chen, X.; Wang, H.Wu, D.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, 3470.
51. Pang, H.; Chen, T.; Zhang, G.; Zeng, B.Li, Z.-M.; *Materials Letters* **2010**, 64, 2226.
52. Wakabayashi, K.; Brunner, P. J.; Masuda, J. i.; Hewlett, S. A.Torkelson, J. M.; *Polymer* **2010**, 51, 5525.
53. Kim, H.; Miura, Y.Macosko, C. W.; *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 3441.
54. Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.Ohba, M.; *Carbon* **2004**, 42, 2929.
55. Zhang, Q.; Fang, F.; Zhao, X.; Li, Y.; Zhu, M.Chen, D.; *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 12606.

56. Solomon, M. J.; Almusallam, A. S.; Seefeldt, K. F.; Somwangthanaroj, A. Varadan, P.; *Macromolecules* **2001**, 34, 1864.
57. Vermant, J.; Ceccia, S.; Dolgovskij, M. K.; Maffettone, P. L. Macosko, C. W.; *Journal of Rheology* **2007**, 51, 429.
58. Wang, K.; Liang, S.; Deng, J. N.; Yang, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Dong, X.; Wang, D. J. Han, C. C.; *Polymer* **2006**, 47, 7131.
59. Li, J. Kim, J. K.; *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 2114.
60. Roldughin, V. I. Vysotskii, V. V.; *Progress in Organic Coatings* **2000**, 39, 81.
61. Toker, D.; Azulay, D.; Shimoni, N.; Balberg, I. Millo, O.; *Physical Review B* **2003**, 68, 041403.
62. Kim, H. Macosko, C. W.; *Polymer* **2009**, 50, 3797.
63. Steurer, P.; Wissert, R.; Thomann, R. Mulhaupt, R.; *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 316.
64. Fornes, T. D. Paul, D. R.; *Polymer* **2003**, 44, 4993.
65. Luo, J. J. Daniel, I. M.; *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 1607.
66. Crosby, A. J. Lee, J. Y.; *Polymer Reviews* **2007**, 47, 217.
67. Debelak, B. Lafdi, K.; *Carbon* **2007**, 45, 1727.
68. Micheler, G. H. Calleja, F. J. B.; *Mechanical Properties of Polymers Based Nanostructure and Morphology*; Hanser Publishers: New York, 2005.
69. Ajayan, P. M.; S., S. L. V., B. P.; *Nanocomposites Science and Technology*; Wiley VCH: Weinheim, 2003.
70. Halpin, J. C. Kardos, J. L.; *Polymer Engineering & Science* **1976**, 16, 344.
71. Mori, T. Tanaka, K.; *Acta Metallurgica* **1973**, 21, 571.
72. Fang, M.; Wang, K. G.; Lu, H. B.; Yang, Y. L. Nutt, S.; *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 7098.
73. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W. Hone, J.; *Science* **2008**, 321, 385.
74. Liang, J.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Guo, T. Chen, Y.; *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 2297.
75. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F. Lau, C. N.; *Nano Letters* **2008**, 8, 902.
76. Brandrup, J.; Immergut, E. H. Grulke, E. A.; *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
77. Guoqing Zhang; Yanping Xia; Hui Wang; Yu Tao; Guoliang Tao; Shantung TuHaiping Wu; *Journal of Composite Materials* **2010**, 44, 963.

78. Ganguli, S.; Roy, A. K. Anderson, D. P.; *Carbon* **2008**, 46, 806.
79. Yu, A.; Ramesh, P.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E. Haddon, R. C.; *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 7565.
80. Kelly, B. T.; *Carbon* **1972**, 10, 429.
81. Fasolino, A.; Los, J. H. Katsnelson, M. I.; *Nat Mater* **2007**, 6, 858.
82. Paul, D. R. Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, 49, 3187.
83. Wang, S.; Tambraparni, M.; Qiu, J.; Tipton, J. Dean, D.; *Macromolecules* **2009**, 42, 5251.
84. Kalaitzidou, K.; Fukushima, H. Drzal, L. T.; *Carbon* **2007**, 45, 1446.
85. Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G. McEuen, P. L.; *Nano Letters* **2008**, 8, 2458.
86. Compton, O. C.; Kim, S.; Pierre, C.; Torkelson, J. M. Nguyen, S. T.; *Advanced Materials* **2010**, 22, 4759.
87. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I. Seal, S.; *Progress in Materials Science* **2011**, 56, 1178.
88. Liang, J. J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Ma, Y. F.; Liu, Z. F.; Cai, F. M.; Zhang, C. D.; Gao, H. J. Chen, Y. S.; *Carbon* **2009**, 47, 922.
89. Gomez, H.; Ram, M. K.; Alvi, F.; Villalba, P.; Stefanakos, E. Kumar, A.; *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 4102.
90. Yan, J.; Wei, T.; Shao, B.; Fan, Z. J.; Qian, W. Z.; Zhang, M. L. Wei, F.; *Carbon* **2010**, 48, 487.
91. Zhang, J.; Kong, L. B.; Wang, B.; Luo, Y. C. Kang, L.; *Synthetic Metals* **2009**, 159, 260.
92. Gupta, V. Miura, N.; *Electrochimica Acta* **2006**, 52, 1721.
93. Hong, W. J.; Xu, Y. X.; Lu, G. W.; Li, C. Shi, G. Q.; *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 1555.
94. Zhao, L.; Xu, Y. X.; Qiu, T. F.; Zhi, L. J. Shi, G. Q.; *Electrochimica Acta* **2009**, 55, 491.
95. Xu, Y. F.; Wang, Y.; Liang, J. J.; Huang, Y.; Ma, Y. F.; Wan, X. J. Chen, Y. S.; *Nano Research* **2009**, 2, 343.
96. Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z. Fu, S.; *Polymer* **2011**, 52, 4001.
97. He, W.; Zhang, W. N.; Li, Y. Jing, X. L.; *Synthetic Metals* **2012**, 162, 1107.
98. Qu, S. Y.; Wong, S. C.; *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 231.

99. Shin, K.-Y.; Hong, J.-Y.; Lee, S.; Jang, J.; *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 7871.
100. Calcagno, C. I. W.; Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita, Tese de Doutorado, 2007.
101. Gonella, L. B.; Nanocompósitos de poliamida 6 com montmorilonitas e xisto, Tese de Doutorado, 2007.
102. Castel, C. D.; Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita, Dissertação de mestrado, 2008.
103. Carli, L. N.; Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato), Tese de Doutorado, 2012.
104. da Silva, P. A.; Nanocompósitos de borrachas termoplásticas do tipo poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) - SBS e poli(estireno-butadieno) SBR, Dissertação de mestrado, 2007.
105. de Souza, V. S.; Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos de resina epóxi, Dissertação de mestrado, 2010.
106. de Souza, V. S.; Mauler, R. S.; Dupont, J. Lima, M. F.; *Processo de obtenção de nanocompósitos de resina epoxídica utilizando nanotubos de dióxido de titânio e produto*, 2011.
107. dos Santos, K. S.; Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas, Dissertação de mestrado, 2007.
108. dos Santos, K. S.; Efeito das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas, Tese de doutorado, 2011.
109. Ferreira, C. I.; Nanocompósitos PP/grafite: obtenção e propriedades, Dissertação de mestrado, 2008.
110. Mauler, R. S.; Demori, R. Oviedo, M. A.; *Processo para o preparo de nanocompósitos de aluminossilicatos nanotubulares e produto*, 2011.
111. Furlan, L. G.; Ferreira, C. I.; Dal Castel, C.; Santos, K. S.; Mello, A. C. E.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S. Mauler, R. S.; *Materials Science and Engineering: A* **2011**, 528, 6715.
112. Castel, C. D.; Oviedo, M. A. S.; Liberman, S. A.; Oliveira, R. V. B. Mauler, R. S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 121, 389.

113. Liberman, S. A.; Pelegrini Jr, T.; Portal, L.; Barbosa, R. V. Mauler, R. S.; *Processo para preparo de nanocompósito, e nanocompósito*, 2005.
114. Santos, K. S.; Bischoff, E.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S. Mauler, R. S.; *Ultrasonics Sonochemistry* **2011**, 18, 997.
115. dal Castel, C.; Estudo comparativo na obtenção de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita utilizando diferentes rotas de síntese, Tese de Doutorado, 2012.
116. Santos, K. S.; Castel, C. D.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S. Mauler, R. S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 1567.
117. Santos, K. S.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S. Mauler, R. S.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, 46, 2519.
118. Dal Castel, C.; Pelegrini Jr, T.; Barbosa, R. V.; Liberman, S. A. Mauler, R. S.; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, 41,
119. Bischoff, E.; Morfologia de nanocompósitos de polipropileno modificados com resina hidrocarbônica, Dissertação de Mestrado, 2012.
120. Calcagno, C. I. W.; Mariani, C. M.; Teixeira, S. R. Mauler, R. S.; *Polymer* **2007**, 48, 966.
121. Mauler, R. S.; Barbosa, R. V.; da Silva, P. A. Jacobi, M. A. M.; *Processo de adição de nanocarga em poli(estireno-b-butadineo-b-estireno) e poli(estireno-b-butadieno) e produtos assim obtidos*, 2007.
122. Calcagno, C. I. W.; Mariani, C. M.; Teixeira, S. R. Mauler, R. S.; *Composites Science and Technology* **2008**, 68, 2193.
123. Brundle, C. R.; Evans, C. A. Wilson, S.; *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films.*; Reed Publishing: USA, 1992.
124. Günzler, H. Williams, A.; *Handbook of Analytical Methods for Materials*; Wiley-VCH: Plymouth, 2001.
125. Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company: Massachusetts, 1956.
126. Skoog, D. A. Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Publishing: Orlando, 1992.
127. Butt, H.-J.; Cappella, B. Kappl, M.; *Surface Science Reports* **2005**, 59, 1.
128. Zanette, S. I.; *Introdução à microscopia de força atômica*; Livraria da Física: São Paulo, 2010.

129. Tsukruk, V. V.Singamaneni, S.; *Scanning Probe Microscopy of Soft Matter*; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
130. Xu, Z.Gao, C.; *Macromolecules* **2010**, 43, 6716.
131. García, R.; Tamayo, J.; Calleja, M.García, F.; *Applied Physics A* **1998**, 66, S309.
132. McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.Aksay, I. A.; *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4396.
133. Cheremisinoff, N.; *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*; Noyes Publication: New Jersey, 1996.
134. Lucas, E. F.; Soares, B. G.Monteiro, E. E. C.; *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*; e-papers: Rio de Janeiro, 2001.
135. Nielsen, L. E.F., L. R.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Marcel Dekker: New York, 1994.
136. Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.Karayannidis, G. P.; *Thermochimica Acta* **2005**, 427, 117.
137. Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.Dékány, I.; *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 2740.
138. Hontoria-Lucas, C.; López-Peinado, A. J.; López-González, J. d. D.; Rojas-Cervantes, M. L.Martín-Aranda, R. M.; *Carbon* **1995**, 33, 1585.
139. Hamwi, A.Marchand, V.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, 57, 867.
140. Jeong, H.-K.; Lee, Y. P.; Lahaye, R. J. W. E.; Park, M.-H.; An, K. H.; Kim, I. J.; Yang, C.-W.; Park, C. Y.; Ruoff, R. S.Lee, Y. H.; *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 1362.
141. Ni, Z.; Wang, Y.; Yu, T.Shen, Z.; *Nano Research* **2008**, 1, 273.
142. Ferrari, A. C.Robertson, J.; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004**, 362, 2477.
143. Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cancado, L. G.; Jorio, A.Saito, R.; *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 1276.
144. Cravotto, G.Cintas, P.; *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 5246.
145. Skrabalak, S. E.; *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 4930.

146. Guittonneau, F.; Abdelouas, A.; Grambow, B. Huclier, S.; *Ultrasonics Sonochemistry* **2010**, 17, 391.
147. Cho, D.; Lee, S.; Yang, G.; Fukushima, H. Drzal, L. T.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290, 179.
148. Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S. Coleman, J. N.; *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 3611.
149. Green, A. A. Hersam, M. C.; *Nano Letters* **2009**, 9, 4031.
150. Lertwilmolnun, W. Vergnes, B.; *Polymer* **2005**, 46, 3462.
151. Dennis, H. R.; Huntera, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Choc, J. W. Paul, D. R.; *Polymer* **2001**, 42, 9513.
152. Zhu, L. Xanthos, M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 1891.
153. Gupta, R. K., *Polymer Nanocomposites Handbook*. 2008, Florida: CRC Press.
154. Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B. Mai, Y.-W.; *Composites Part B: Engineering* **2008**, 39, 933.
155. Liang, J. Z.; *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, 1547.
156. Skoog, D. A., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Vol. 8. 2004, Belmont: Thomson-Brooks/Cole.
157. Villmow, T.; Poetschke, P.; Pegel, S.; Haeussler, L. Kretzschmar, B.; *Polymer* **2008**, 49, 3500.
158. Shi, X. Gan, Z.; *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4852.
159. Shen, Z.; Simon, G. P. Cheng, Y.-B.; *Polymer* **2002**, 43, 4251.
160. Weng, W.; Chen, G. Wu, D.; *Polymer* **2003**, 44, 8119.
161. Knite, M.; Teteris, V.; Polyakov, B. Erts, D.; *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2002**, 19, 15.
162. Kim, H.; Kobayashi, S.; AbdurRahim, M. A.; Zhang, M. J.; Khusainova, A.; Hillmyer, M. A.; Abdala, A. A. Macosko, C. W.; *Polymer* **2011**, 52, 1837.
163. Zhang, H.-B.; Zheng, W.-G.; Yan, Q.; Yang, Y.; Wang, J.-W.; Lu, Z.-H.; Ji, G.-Y. Yu, Z.-Z.; *Polymer* **2010**, 51, 1191.
164. Primak, W. Fuchs, L. H.; *Physical Review* **1954**, 95, 22.
165. Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C. Shi, G.; *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 5856.
166. Schaefer, D. W. Justice, R. S.; *Macromolecules* **2007**, 40, 8501.

167. Dal Castel, C.; Bianchi, O.; Oviedo, M. A. S.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S.Oliveira, R. V. B.; *Materials Science and Engineering: C* **2009**, 29, 602.
168. Zhao, J.; Morgan, A. B.Harris, J. D.; *Polymer* **2005**, 46, 8641.
169. Jäger, K.-M.Eggen, S. S.; *Polymer* **2004**, 45, 7641.
170. Leonardi, F.; Derail, C.Marin, G.; *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2005**, 128, 50.
171. Yamaguchi, M.; Miyata, H.Nitta, K. H.; *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62, 87.
172. Lim, J. W.; Hassan, A.; Rahmat, A. R.Wahit, M. U.; *Polymer International* **2006**, 55, 204.
173. Treece, M. A.Oberhauser, J. P.; *Polymer* **2007**, 48, 1083.
174. Filippone, G.; Dintcheva, N. T.; Acierno, D.La Mantia, F. P.; *Polymer* **2008**, 49, 1312.
175. Wang, Y.; Xu, J.; Bechtel, S.Koelling, K.; *Rheologica Acta* **2006**, 45, 919.
176. Zia, Q.; Androsch, R.Radusch, H.-J.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 1013.
177. Dong, M.; Guo, Z. X.; Su, Z. Q.Yu, J.; *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2008**, 46, 1183.
178. Zhang, Y. F.; *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics* **2008**, 47,
179. Yuan, Q.; Awate, S.Misra, R. D. K.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 3809.
180. Razavi-Nouri, M.; Ghorbanzadeh-Ahangari, M.; Fereidoon, A.Jahanshahi, M.; *Polymer Testing* **2009**, 28, 46.
181. Chan, C.-M.; Wu, J.; Li, J.-X.Cheung, Y.-K.; *Polymer* **2002**, 43, 2981.
182. Tang, J.; Wang, Y.; Liu, H.Belfiore, L. A.; *Polymer* **2004**, 45, 2081.
183. Mandelkern, L., *Crystallization of Polymers*. 2004: Cambridge University Press.
184. Rastogi, S.; Lippits, D. R.; Terry, A. E.Lemstra, P. J., *The Role of the Interphase on the Chain Mobility and Melting of Semi-crystalline Polymers; A Study on Polyethylenes*, in *Progress in Understanding of Polymer Crystallization G*. Reiter and S.G. R., Editors. 2007, Springer: New York. p. 284-327.
185. Mucha, M.; Marszałek, J.Fidrych, A.; *Polymer* **2000**, 41, 4137.
186. Wang, H.Qiu, Z.; *Thermochimica Acta* **2012**, 527, 40.
187. Wang, H.Qiu, Z.; *Thermochimica Acta* **2011**, 526, 229.
188. Mohamadi, S.Sharifi-Sanjani, N.; *Polymer Composites* **2011**, 32, 1451.

189. Das, B.; Prasad, K. E.; Ramamurty, U.Rao, C. N. R.; *Nanotechnology* **2009**, 20, 125705.
190. Vyazovkin, S.Sbirrazzuoli, N.; *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 766.
191. Grenier, D.Prud Homme, R. E.; *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1980**, 18, 1655.