

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO/GRAFENO OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Fabiana de C. Fim¹, Nara R. Basso², Denise S. Azambuja¹, Griselda B. Galland^{1*}

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS

2 - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, Av. Ipiranga 6681, Porto Alegre - RS

* griselda.barrera@ufrgs.br

Resumo Este estudo investigou as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, mecânicas e elétricas dos nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno (PE/NG), com 1,2, 2,8, 5,6 e 14,3 (% p/p) de NG, preparados por polimerização *in situ*. A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) e mostrou que a adição de nanolâminas de grafeno à matriz poliolefínica aumentou a temperatura de degradação em 30 °C. A condutividade elétrica, medida pela técnica de impedância, também aumentou em mais de dez mil vezes com a quantidade de 14,3 % p/p de NG. Por outro lado, uma ligeira diminuição na resistência à tração foi encontrada. A análise dinâmico-mecânica (DMA) mostrou um aumento no módulo de armazenamento dos nanocompósitos comparado com o polietileno puro. O valor de T_g aumentou de -119 °C (polietileno puro) a -108 °C (PE/5,6% NG). Todos estes resultados mostraram que o polietileno tornou-se mais rígido e termicamente mais estável e pode ser transformado de um material isolante para um material condutor na presença de nanolâminas de grafeno.

Palavras-chave: nanocompósitos, polietileno, nanolâminas de grafeno, propriedades

Thermal, Mechanical And Electrical Properties Of Polyethylene/Graphene Nanocomposites By In Situ Polymerization

Abstract This study investigated the thermal, dynamic-mechanical, mechanical and electrical properties of polyethylene/graphene nanosheets (PE/GNS) nanocomposites, with 1.2, 2.8, 5.6 and 14.3 wt.% of GNS, prepared by *in situ* polymerization. Thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and showed that the addition of graphene nanosheets to the polyolefin matrix increases the degradation temperature by 30°C. Electrical conductivity, measured by the impedance technique, also increased by over ten thousand times with GNS content of 14.3 wt.%. On the other hand, a slight decrease in tensile strength was found. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed an increase in the storage modulus of the nanocomposites compared with that of neat polyethylene. The T_g value increased from -119°C (neat polyethylene) to -108°C (PE/5.6%GNS). All these results showed that polyethylene became stiffer and thermally more stable and can be transformed from an insulator to a conductor material in the presence of graphene nanosheets.

Keywords: nanocomposites, polyethylene, graphene nanosheet, properties

Introdução

Nos últimos anos a pesquisa em nanocompósitos poliméricos teve um significativo crescimento devido ao alto potencial como materiais com novas propriedades [1]. A incorporação de nanocargas em uma matriz polimérica fornece propriedades específicas e uma maior aplicabilidade a esse material [2]. Estudos recentes em nanocompósitos têm envolvido cargas como argilas [3], nanotubos de carbono [4], nanofibras de carbono [5], sílica [6] e grafite [7]. Grafite é quimicamente

similar aos nanotubos de carbono e estruturalmente análogo aos silicatos em camada e por isso é uma nanocarga em potencial para melhorar as propriedades do polímero puro [8].

Grafite tem sido introduzido na matriz de polietileno ou polipropileno para formar compósitos ou nanocompósitos através de fusão da matriz polimérica [9, 10] e intercalação em solução [11]. No entanto, polimerização *in situ* tem sido mais usada para a obtenção de compósitos [12, 13]. Alguns trabalhos na literatura têm descrito a síntese de nanocompósitos polímero/grafite utilizando polimerização *in situ* com monômeros como: metilmetacrilato [14], anilina [15] e estireno [16].

Recentemente preparamos nanocompósitos de polietileno com nanolâminas de grafeno (NG) através de polimerização *in situ* de etileno seguida de uma prévia impregnação das nanolâminas com metilaluminoxano. A proposta deste trabalho é apresentar as propriedades desses nanocompósitos descritos previamente [17].

Experimental

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. As amostras (de 10 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a 1000°C usando atmosfera inerte de N₂. Os testes de tensão foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 tipo V utilizando uma máquina de teste universal modelo EMIC DL 10000 a uma velocidade de 30 mm.min⁻¹ a temperatura ambiente. As análises dinâmico-mecânica dos nanocompósitos foram obtidas usando um analisador DMA da TA Instrument modelo Q800. As amostras foram analisadas em modo único cantiliver a uma frequência de 1 Hz, um nível de deformação de 0,1 % na faixa de temperatura de -140 a 120°C. A taxa de aquecimento foi de 3 °C.min⁻¹. As medidas de impedância foram obtidas com filmes dos nanocompósitos colocados entre dois eletrodos de aço inoxidável montados em um suporte de resina epóxi, em um AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 com uma faixa de frequência de 1 MHz a 100 mHz e a amplitude de voltagem sinusoidal foi 20 mV. A espessura dos filmes foi de 50 a 70 µm e a área foi de 1,5 cm². As medidas de impedância foram realizadas

Resultados e Discussão

Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PE/NG foi investigada por análise termogravimétrica (ATG). Os dados de termogravimetria são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Taxa de Degradação (%/°C)
PE puro	442±1	480±2	2.0
PE/1.2%NG	454±1	487±1	2.2
PE/2.8%NG	471±1	494±2	3.1
PE/5.6%NG	472±1	495±1	3.2
PE/14.3%NG	463±1	510±1	1.8

A temperatura inicial de degradação aumenta aproximadamente 30°C para 2,8 e 5,6 % (p/p) de quantidade de grafite nos nanocompósitos comparado ao polietileno puro e 21°C para a maior quantidade de grafite. Ao mesmo tempo, a taxa de degradação (perda de massa/°C) aumenta quando a quantidade de grafite nos nanocompósitos foi de 2,8 e 5,6% (p/p) e diminui com 14,3% (p/p) de grafite. Esta é uma forte indicação que o nanocompósito PE/14,3%NG possuiu um efeito de retardante de chama, já que a taxa de degradação está diretamente relacionada com a velocidade de degradação do polímero durante o processo de aquecimento.

Propriedades Dinâmico-Mecânicas

A dependência das propriedades dinâmico-mecânica na temperatura para o polietileno puro e para os nanocompósitos é mostrada na Fig. 1.

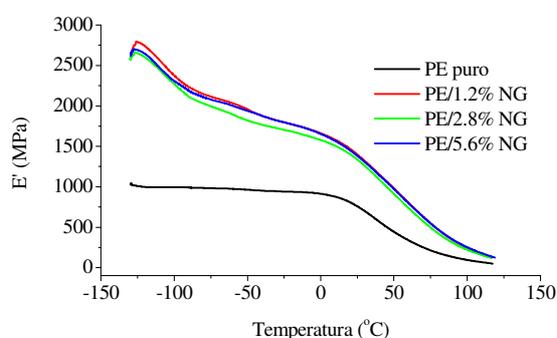


Figura 1: Variação do módulo de armazenamento (E') do polietileno puro e dos nanocompósitos.

A Fig. 1 relaciona a variação do módulo de armazenamento do polietileno puro e dos nanocompósitos com a temperatura. Nessa figura pode ser visto que o módulo de armazenamento dos nanocompósitos é muito diferente do polietileno puro. Já entre os nanocompósitos não há uma diferença significativa no valor do módulo de armazenamento. Como E' é similar ao módulo elástico ou rigidez, este resultado indica que a carga (NG) possuiu um efeito bem acentuado de reforço na matriz polimérica, principalmente na região da transição vítrea, tornando-a mais rígida.

A variação no valor da T_g (temperatura de transição vítrea) dos nanocompósitos em relação ao polímero puro pode ser vista na Tabela 2. Os nanocompósitos apresentaram valores de T_g da ordem de -108°C , enquanto que o polietileno puro apresentou T_g de -119°C , havendo um aumento de 11°C . O deslocamento do pico da T_g para valores maiores aponta para a restrição da mobilidade das cadeias da matriz polimérica [18]. Esse é mais um indicativo da rigidez que o grafite proporciona ao polietileno.

Tabela 2: Variação da Temperatura de Transição Vítrea dos nanocompósitos e do polietileno puro.

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$)
PE puro	-119
PE/1.2% NG	-108
PE/2.8% NG	-107
PE/5.6% NG	-108

Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados por polimerização *in situ* foram investigadas e são mostradas nas Fig. 2 e 3. De acordo com a Fig. 2 todos os nanocompósitos apresentaram curvas de tensão versus deformação com valores abaixo do polietileno puro. Esta diminuição na resistência à tração mostra que o grafite torna a matriz de polietileno mais rígida.

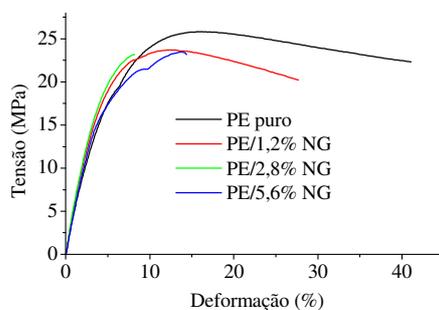


Figura 2: Variação das curvas tensão x deformação do polietileno puro e dos nanocompósitos.

Podemos verificar pela Fig. 3 que o módulo elástico permanece constante com a adição de 1,2% (p/p) de NG e aumenta com uma quantidade maior de grafite, até alcançar um limite de grafite, por volta de 3% (p/p). A elongação na ruptura diminui até atingir um limite para a mesma quantidade de grafite, 3% (p/p). O aumento no módulo elástico e a diminuição na elongação na ruptura (Fig. 3) comprovam que o material torna-se mais rígido.

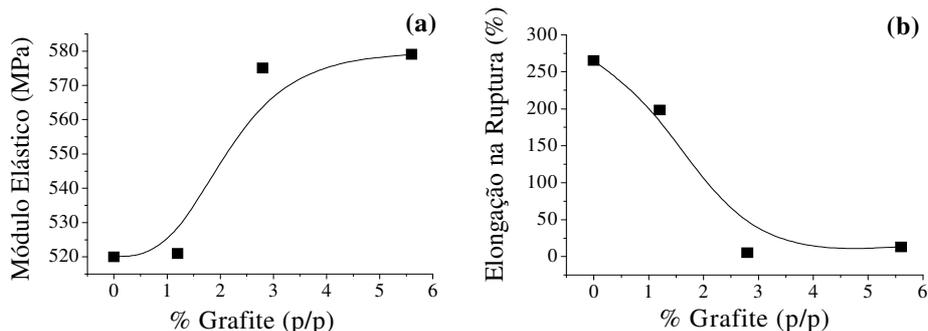


Figura 3: Dependência do polietileno puro e dos nanocompósitos com a quantidade de grafite: **(a)** módulo elástico e **(b)** elongação na ruptura.

Propriedades Elétricas

Os nanocompósitos PE/NG foram investigados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para determinar a condutividade dos polímeros [19].

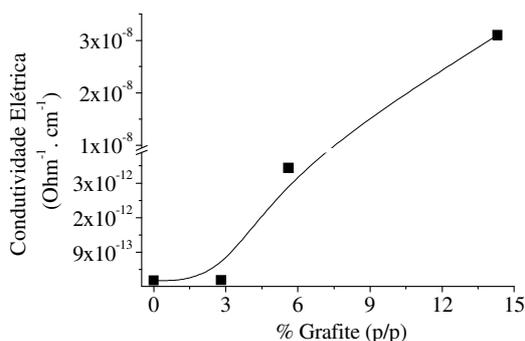


Figura 4: Dependência da condutividade elétrica com a variação de grafite.

O aumento da quantidade de grafite acima de 14,3% (p/p) na matriz de polietileno faz com que a mobilidade da rede e a densidade de potencial de portadores de carga sejam também aumentadas, influenciando a condutividade elétrica como mostrado na Fig. 4. Esse rápido aumento na condutividade corresponde ao início da teoria de percolação, ou seja, o início da transição de um material isolante para um material condutor.

Conclusões

Uma melhoria significativa na estabilidade térmica do polietileno foi observada na presença de NG. Isso é um forte indício de que o grafite atua como um retardante de chama na matriz polimérica. Os nanocompósitos apresentaram valores de módulo de armazenamento maiores que o polímero puro, mostrando que as NG fornecem rigidez ao polímero. Essa rigidez também causou uma diminuição

na resistência à tensão devido à redução na mobilidade das moléculas de polietileno que não são capazes de dissipar a energia mecânica aplicada. Por outro lado, com o aumento da quantidade de NG, houve um aumento significativo na condutividade elétrica dos nanocompósitos passando o material de isolante para condutor.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. W. Kaminsky; A. Funck *Macromol. Symp.* 2007, 260, 1.
2. V. Causin; C. Marega; A. Marigo; G. Ferrara; A. Ferraro *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 3153.
3. A. Ophir; A. Dotan; I. Belinsky; S. Kenig *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 116, 72.
4. S. Li; H. Chen; D. Cui; J. Li; Z. Zhang; Y. Wang; T. Tang *Polym. Composites* 2010, 31, 504.
5. W. Wood; B. Li; W. H. Zhong *Polym. Eng. Sci.* 2010, 50, 613.
6. M. Parvinzadeh; S. Moradian; A. Rachidi; M. E. Yazdanchenas *Appl. Surface Sci.* 2010, 256, 2792.
7. M. Pluta; M. Alexandre; S. Blacher; P. Dubois; R. Jerome *Polymer* 2001, 42, 9293.
8. K. Wakabayashi; C. Pierre; D. A. Dikin; R. S. Ruoff; T. Ramanathan; L. C. Brinson; J. M. Torkelson *Macromolecules* 2008, 41, 1905.
9. (a) K. Kalaitzidou; H. Fukushima; L. T. Drzal *Compos. A* 2007, 38, 1675; (b) K. Kalaitzidou; H. Fukushima; L. T. Drzal *Carbon* 2007, 45, 1446.
10. Y. Li; G. H. Chen *Polym. Eng. Sci.* 2007, 47, 882.
11. J. W. Shen; X. M. Chen; W. Y. Huang *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 1864.
12. (a) M. Alexandre; M. Pluta; P. Dubois; R. Jérôme *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 2239; (b) M. Pluta; M. Alexandre; S. Blacker; P. Dubois; R. Jérôme *Polymer* 2001, 42, 9293.
13. G. Zheng; J. Wu; W. Wang; C. Pan *Carbon* 2004, 42, 2839.
14. G. Chen; W. Weng; D. Wu; C. Wu *Eur. Polym. J.* 2003, 39, 2329.
15. X. S. Du; M. Xiao; Y. Z. Meng *J. Eur. Polym.* 2004, 40, 1489.
16. F. M. Uhl; C. A. Wolkie *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 76, 111.
17. F. de C. Fim; J. M. Guterres; N. R. S. Basso; G. B. Galland *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 692.
18. K. Jayanarayanan; S. Thomas; K. Joseph *Composites: Part A* 2008, 39, 164.
19. M. Wang; F. Zhao; Z. Guo; S. Dong *Electrochim Acta* 2004, 49, 3595.