

NANOCOMPÓSITOS PP/ GRAFITE: COMPARAÇÃO COM PLÁSTICOS DE ENGENHARIA

Creusa I. Ferreira¹, Mauro A. S. Oviedo², Raquel S. Mauler¹

^{1*} PGCIMAT - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre-RS –
creusaiara@yahoo.com.br

² Braskem Petroquímica, Pólo Petroquímico, Triunfo-RS

Nanocompósitos PP/ grafite foram preparados através de intercalação no fundido em extrusora dupla-rosca. O efeito do teor de grafite foi avaliado através das propriedades mecânicas e físicas dos materiais obtidos. As propriedades mecânicas são afetadas pelo teor de nanocarga tendo incremento em módulo de flexão, resistência ao impacto e diminuição da contração com o aumento da quantidade de grafite. Os nanocompósitos de grafite mostraram-se promissores na substituição de polímeros de engenharia tais como as poliamidas em algumas aplicações.

Palavras-chave: *Nanocompósitos; Grafite, Polipropileno.*

Nanocomposites PP/ Graphite: comparison with engineering plastics.

PP/ graphite nanocomposites were prepared by melt intercalation in a twin screw extruder. The effect of the quantity of graphite was evaluated through their mechanical properties and contraction analysis. The mechanical properties were affected by the amount of graphite with an increase on the flexural modulus and impact strength as well as a reduction of contraction. The graphite nanocomposites showed be a promising material in the substitution of engineering polymers as polyamides in some applications.

Keywords: *Nanocomposites; Graphite; Polypropylene.*

Introdução

Nanocompósitos poliméricos tem atraído grande interesse devido à possibilidade de obter materiais inovadores com propriedades térmicas, elétricas e mecânicas superiores àquelas alcançadas pelos compósitos convencionais. Neste contexto o grafite tem ganhado grande destaque como nanocarga pelo seu caráter diferencial como condutor, alcançando propriedades superiores a outros nanocompósitos amplamente conhecidos.¹⁻³

O polipropileno é uma matriz polimérica amplamente aplicada de acordo com sua versatilidade perante o processamento com nanocargas. Devido ao seu desempenho restrito em algumas características, o desafio na sua aplicação em nanotecnologia é incrementar seu valor agregado como polímero *commodity* para que possa ser competitivo com polímeros de engenharia.^{1,2}

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos PP/ grafite com diferentes teores de grafite através do método de intercalação no fundido em extrusora dupla-rosca. Foram avaliadas propriedades mecânicas e contração dos materiais obtidos a fim de relacioná-los com as propriedades de um polímero de engenharia (poliamida).

Experimental

Materials

Para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se polipropileno homopolímero (MFR 3.5 g 10 min⁻¹ (230 °C/ 2.16 kg) e densidade de 0.905 g cm⁻³) fornecido pela Braskem Petroquímica. O grafite expandido utilizado foi o Micrograf HC-11 da Nacional do Grafite, obtido através do processo conhecido na literatura de intercalação de ácido com posterior expansão térmica.⁴

Processamento

Polipropileno e grafite foram pré-misturados em um misturador mecânico até completa homogeneização. Os processamentos de todos os nanocompósitos obtidos neste trabalho foram feitos em extrusora dupla rosca Coperion ZSK 26. A velocidade de rosca foi de 450 rpm com uma vazão de 20kg/ h e um perfil de temperatura de 175 – 195°C.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A morfologia das amostras foi examinada por TEM no equipamento JEOL JEM – 1200 Ex II operando com uma voltagem de aceleração de 80kV. Os cortes ultra finos (80 nm) foram preparados usando um ultramicrotomo Leica Ultracut UCT com navalha de diamante.

Ensaio Mecânicos

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em uma máquina de ensaios universal Instron 4466 segundo a norma ASTM D 790. A análise de resistência ao impacto Izod foi realizada a 23°C no equipamento CEAST modelo 6545 segundo a norma ASTM 256. Os corpos de prova usados no teste foram preparados em uma injetora Battenfeld plus 350/ 75 de acordo com a norma ASTM D 4101.

HDT (heat deflection temperature) e contração

O ensaio de HDT for realizado em um equipamento VICAT AUTO da Geneq segundo a norma ASTM D 648. A contração em placas foi realizada de acordo com a norma ASTM D 955 através da comparação das dimensões do molde e da peça injetada.

Resultados e Discussão

Morfologia dos Nanocompósitos

A morfologia do nanocompósito PP/ grafite foi avaliada através de microscopia eletrônica de transmissão, conforme mostra a Figura 1.

O nanocompósito de PP com grafite expandido apresentou uma boa distribuição de da nanocarga na matriz polimérica sem a presença de aglomerados, mas ainda com uma

deficiente esfoliação. As folhas de grafite apresentaram um início de separação dos agregados, sugerindo o início do mecanismo de esfoliação, mas ainda com uma morfologia intercalada. A flexibilidade das folhas de grafite pode ser evidenciada através do dobramento e enrolamento de algumas folhas no nanocompósito, como pode ser observado através da imagem de TEM.

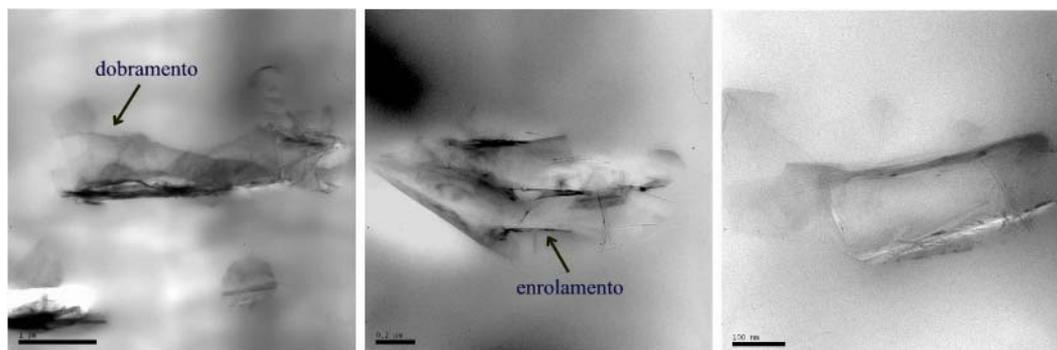


Figura 1. Imagens de TEM do nanocompósito de grafite.

A morfologia com dispersão pobre apresentada pelo nanocompósito pode ter sido causada pela fraca interação da nanocarga e o polímero, uma vez que o grafite possui em sua estrutura grupos polares provenientes da oxidação no processo de expansão da nanocarga.⁵ Desta maneira, as folhas de grafite interagem preferencialmente entre si e não com o polímero, e como consequência a sua dispersão na matriz apolar não é favorecida.

Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

O comportamento mecânico dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite foi avaliado através do módulo de flexão e da resistência ao impacto, conforme listado na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

Teor de Grafite (%)	Índice de Fluidez (g/ 10min)	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
0	3,5	2469 ± 31	17 ± 2
0,5	3,8	2576 ± 12	20 ± 2
1	4,4	2597 ± 26	22 ± 2
3	3,3	2601 ± 35	29 ± 5
5	3,0	3009 ± 14	27 ± 6
7	2,6	3188 ± 28	31 ± 7
9	2,3	3404 ± 20	28 ± 4
10	2,2	3740 ± 48	21 ± 2
12	1,9	4003 ± 32	22 ± 1
15	1,8	4254 ± 51	23 ± 2

O índice de fluidez apresentou comportamento distinto de acordo com o teor de grafite nos nanocompósitos. A baixas concentrações de grafite o índice de fluidez diminuiu em relação o polipropileno, sendo relacionado à cisão das cadeias devido ao processamento que possivelmente diminuiu o peso molecular do polímero. A partir de 3% de grafite o índice de fluidez diminuiu progressivamente com o aumento da quantidade de nanocarga, o que está relacionado ao confinamento das cadeias poliméricas entre as folhas de grafite, que resulta em diminuição da mobilidade do polímero.

Todas as amostras comparadas ao polímero puro (0% de grafite) obtiveram um ganho em módulo de flexão, como pode ser visto através da Figura 2, sendo a maior com o incremento da quantidade de nanocarga. O ganho em módulo de flexão tornou-se mais significativo a partir de 5% com incremento de até 72% com 15% de grafite.

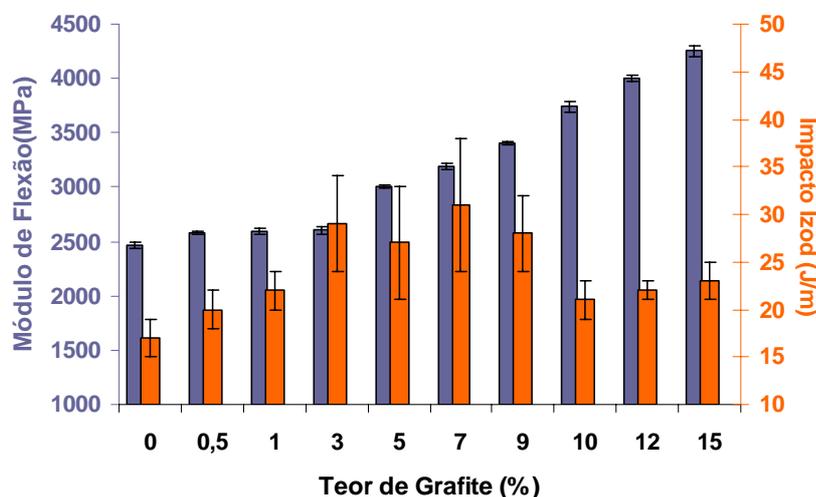


Figura 2. Comportamento do módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

O uso de nanocargas atua no desvio da falha durante a fratura devido ao impedimento espacial da nanocarga, a criação de vazios e a formação de fendas na interface com o polímero. Estes mecanismos auxiliam na dissipação de energia e na resistência à fratura dos nanocompósitos.^{3, 6} Assim, no caso dos nanocompósitos deste trabalho houve um incremento na resistência ao impacto, com uma leve diminuição, mas ainda maior que o PP puro, a partir de 10% de nanocarga. Este efeito ocorre pois as nanocargas atuam como concentrador de tensões quando não bem dispersos, diminuindo a resistência ao impacto, sendo mais evidente em maiores teores de grafite.

Os nanocompósitos de grafite tiveram comportamento mecânico similar, e até superior a partir de 5% de grafite em comparação ao nylon 6 e 9% de grafite para o nylon 6-6, conforme pode ser visto através da Figura 3.⁷ Os nanocompósitos apresentam elevada

importância tecnológica pois permitem que um polímero commodity como o polipropileno, quando misturado a nanocargas como o grafite, possa ser utilizado na substituição a polímeros de engenharia de valor elevado, como o nylon, com propriedades superiores a este.

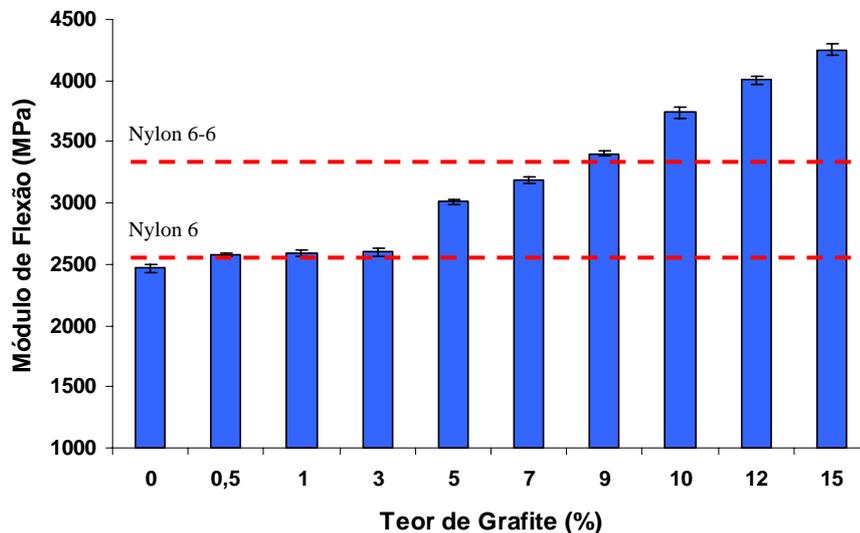


Figura 3. Comparação entre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes poliamidas.

O comportamento do HDT e da contração dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite encontram-se na Tabela 2. A temperatura de deflexão térmica (HDT) dos nanocompósitos PP/grafite teve um incremento com o aumento do teor de grafite, como pode ser visto na Figura 4, sendo de até 10% com 15% de grafite. Os nanocompósitos tiveram comportamento similar ao módulo quanto ao incremento, como era esperado, pois ambos estão relacionados com a rigidez do material (para altas ou baixas temperaturas).⁸ Cabe destacar que os nanocompósitos apresentam um HDT muito similar a Nylon 6 (que possui HDT de aproximadamente 130°C), sendo possível substituir este material pelo nanocompósito em algumas aplicações na área eletroeletrônica e automobilística.

Tabela 2. HDT e contração dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

Teor de Grafite (%)	HDT (°C)	Contração em placas (%)
0	131	2,16
0,5	133	2,11
1	134	2,08
3	133	1,66
5	138	1,68
7	139	1,6
9	140	1,53
10	139	1,49
12	142	1,44
15	144	1,38

A contração nos nanocompósitos de grafite apresentou grande diminuição, de até 40% em relação ao polímero puro com 15% de nanocarga. Assim como outras propriedades anteriormente citadas, a diminuição na contração do material com o aumento do teor de grafite está relacionada com a restrição do movimento das cadeias poliméricas que se encontram confinadas entre as folhas de grafite, propriedade desejável na confecção da peça final. Assim, como a nanocarga não apresenta expansão significativa e o polímero tem mobilidade diminuída, a contração diminui.

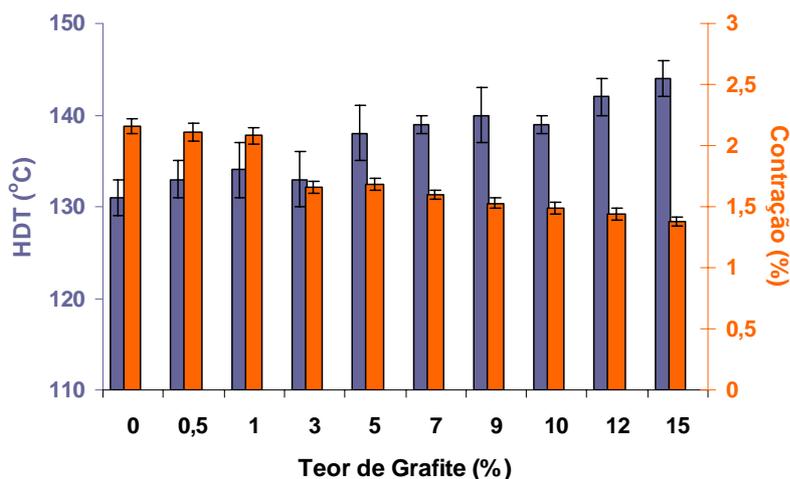


Figura 4. Comportamento do HDT e contração dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

Conclusões

Diferentes teores de grafite foram avaliados a fim de verificar sua influência nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos. O módulo de flexão dos nanocompósitos é fortemente influenciado pelo teor de grafite, apresentando um grande aumento dessa propriedade com a quantidade de nanocarga, assim como o HDT. A contração em placas mostrou diminuição nos nanocompósitos em relação ao polipropileno.

As propriedades dos nanocompósitos são melhoradas com o incremento do teor de grafite. Contudo, para que haja um balanço entre custo/ propriedades deve haver uma melhor dispersão da nanocarga para que as mesmas, ou melhores características, sejam alcançadas com quantidades não tão elevadas de grafite. Ainda assim, propriedades mecânicas superiores à poliamida foram alcançadas, ressaltando o potencial promissor desta nanocarga em aplicações especiais.

Agradecimentos

Agradecimentos a Braskem, CNPq, Finep e Pronex/ Fapergs pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. T. T. That; F. P. Sarazin; K. C. Cole; M. N. Bureau; J. Denault *J. Pol. Eng.Sci.* 2004, 44, 1212.
2. B. Debelak; K. Lafdi *Carbon* 2007, 45, 1727.
3. K. Kalaitzidou; H. Fukushima; L. T. Drzal *Comp. Part A* 2007, 38, 1675.
4. M. Wissler *J. Pow. Sour.* 2006, 156, 142.
5. Site www.xgsciences.com.
6. S. Qu; S. C. Wong *Comp. Sci. Tech.* 2007, 67, 231.
7. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, NewYork, 1999.
8. K. S. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.