

## ESTUDO DA MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS DE PP E PS COM GRAFITE POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Gustavo P. O. Gonçalves<sup>1\*</sup>, L. G. Barbosa<sup>1</sup>, Creusa I. Ferreira<sup>2</sup>, Raquel S. Mauler<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química - UFRGS - RS (gustavo.goncalves@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Case Western Reserve University - Ohio - Estado Unidos da America

**Resumo** – Neste trabalho, a técnica de microscopia de força atômica foi empregada para observar em alta resolução a morfologia de nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos foram preparados via intercalação no estado fundido em extrusora de dupla rosca. As matrizes utilizadas foram o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS). Grafite foi utilizado como carga de reforço, nos teores de 2%, 5% e 10% em massa. Observou-se um aumento nas dimensões das cargas com o acréscimo do teor de grafite, variando de 180 nm a 2700 nm na matriz de PP e de 1075 nm a 6680 nm na matriz de PS. A imagem de contraste de fase indicou uma diferença da interação do grafite com as matrizes poliméricas, apresentando um atraso no sinal de fase para o PP e um avanço na fase para a matriz de PS.

**Palavras-chave:** *Microscopia de força atômica, AFM, nanocompósitos poliméricos, grafite.*

### Introdução

Devido as suas propriedades interessantes, como aumento na resistência ao impacto, do módulo, barreira à gases, condução elétrica, dentre outras, nanocompósitos poliméricos receberam grande atenção nas últimas décadas, tanto do meio acadêmico como do industrial [1-3]. Esses materiais são compostos por uma matriz polimérica (de origem orgânica) e uma carga de reforço (de natureza inorgânica) na qual ao menos uma de suas dimensões apresenta-se em escala nanométrica.

Uma ferramenta que se mostra com grande potencial para a caracterização morfológica e da interação entre os componentes dos nanocompósitos é o microscópio de força atômica (*atomic force microscope*, AFM). A análise por AFM permite que diferentes condições possam ser utilizadas, como temperatura ambiente, vácuo, aquecimento, ataque químico, entre outros. Além de ser uma técnica que necessita de menos preparação, diferente da microscopia eletrônica de varredura e da microscopia eletrônica de transmissão, gera uma imagem de fase complementar a imagem topográfica, na qual é possível identificar diferentes materiais através de suas características mecânicas, como dureza e elasticidade [4].

O objetivo deste trabalho foi estudar a morfologia de nanocompósitos poliméricos, utilizando polipropileno e de poliestireno como matrizes e grafite como nanocarga de reforço. Para este fim foi empregada a técnica de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

### Parte Experimental

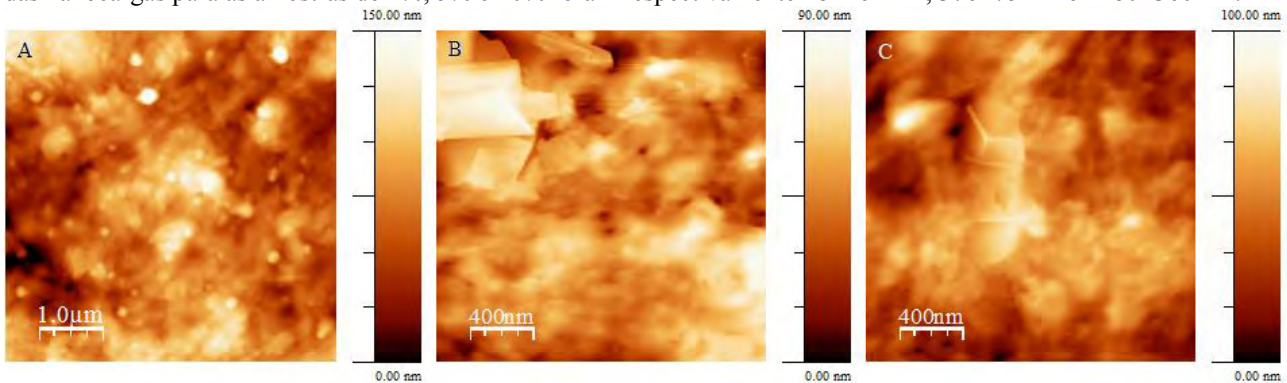
Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram homopolímero de polipropileno em *pellets* com o nome comercial H503 com índice de fluidez de 3,5g/10mim (2,16g, 230°C) da Braskem S.A; poliestireno N2560 com índice de fluidez de 4g/10mim (5kg, 200°C) comercializado pela Innova; grafite expandido Micrograf HC-11 da Nacional do Grafite.

Os Nanocompósitos foram obtidos através de intercalação no fundido utilizando extrusora dupla rosca corrotória Haake modelo Rheomex PTW 16/25 com perfil de temperatura de 160 a 190°C para as amostras de PP e com perfil de 210 a 240°C para o PS. As amostras foram injetadas em injetora Battenfeld conforme a norma ASTM D 638-08.

Para determinar a morfologia dos diferentes nanocompósitos foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão, utilizando o microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV. Obtiveram-se os cortes dos nanocompósitos de polipropileno em uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo RMC CXL mantida na temperatura de -80°C. Realizaram-se os cortes das amostras de poliestireno em temperatura ambiente. O polimento da superfície da amostra foi realizado com navalha de vidro e utilizando uma lâmina de diamante obtiveram-se cortes ultrafinos (50 nm de espessura) que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. Executou-se também microscopia por força atômica para obtenção de imagens topográficas e de contraste de fase no microscópio AFM 5500 da marca Agilent Technologies. Utilizou-se sondas de silício da marca NT-MDT modelo NSG01 com frequência de ressonância de 87 - 230 Hz e constante de força de 1,45 - 15,1 N/m e modelo NSG30 com frequência de ressonância de 240 - 440 Hz e constante de força de 22 - 100 N/m.

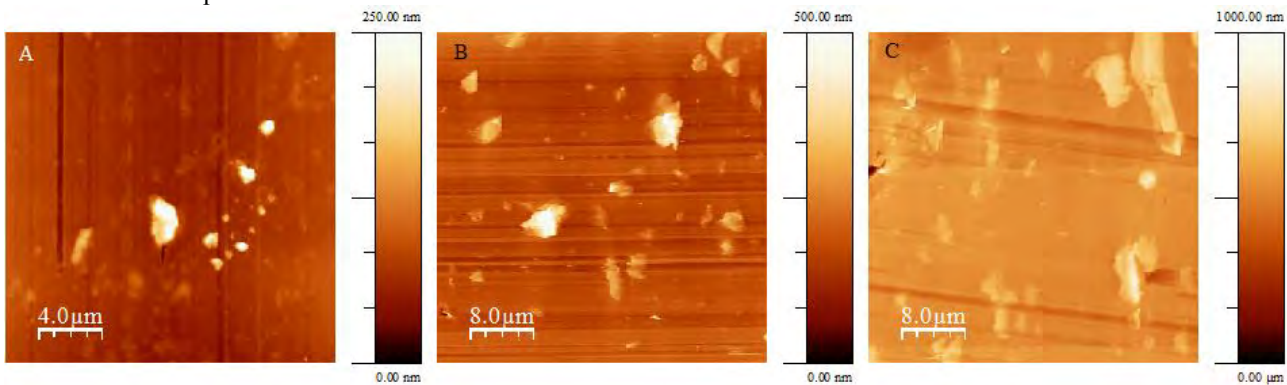
**Resultados e Discussão**

Com o intuito de avaliar a morfologia dos nanocompósitos, a técnica de microscopia de força atômica foi empregada no modo de contato intermitente a fim de se obter imagens topográficas e de contraste de fase. A Fig. 1 apresenta imagens de topografia das amostras de polipropileno nos diferentes teores de grafite. O comprimento médio das nanocargas para as amostras de 2%, 5% e 10% foram respectivamente  $181 \pm 62$  nm,  $376 \pm 75$  nm e  $1480 \pm 360$  nm.



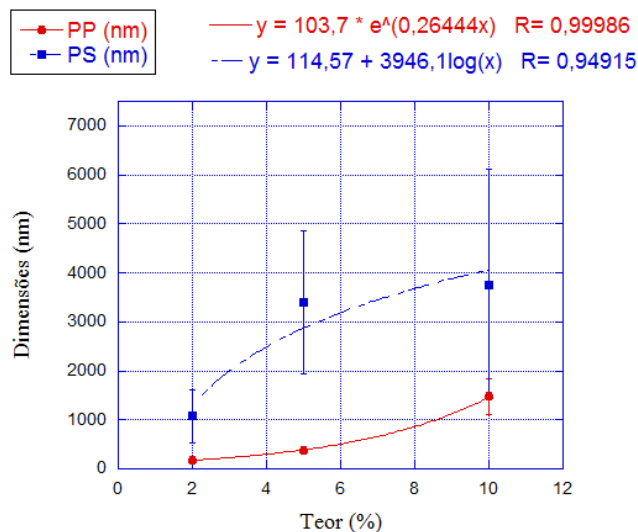
**Figura 1** - Imagens de AFM de topografia dos nanocompósitos de PP com grafite nos teores de (A) 2%, (B) 5% e (C) 10%.

A matriz de poliestireno exibiu um aumento no comprimento dos aglomerados de grafite como ilustrado na Fig. 2. Os valores médios para as cargas para as amostras de 2%, 5% e 10% foram de  $1075 \pm 544$  nm,  $3401 \pm 1460$  nm e  $3760 \pm 2347$  nm respectivamente.



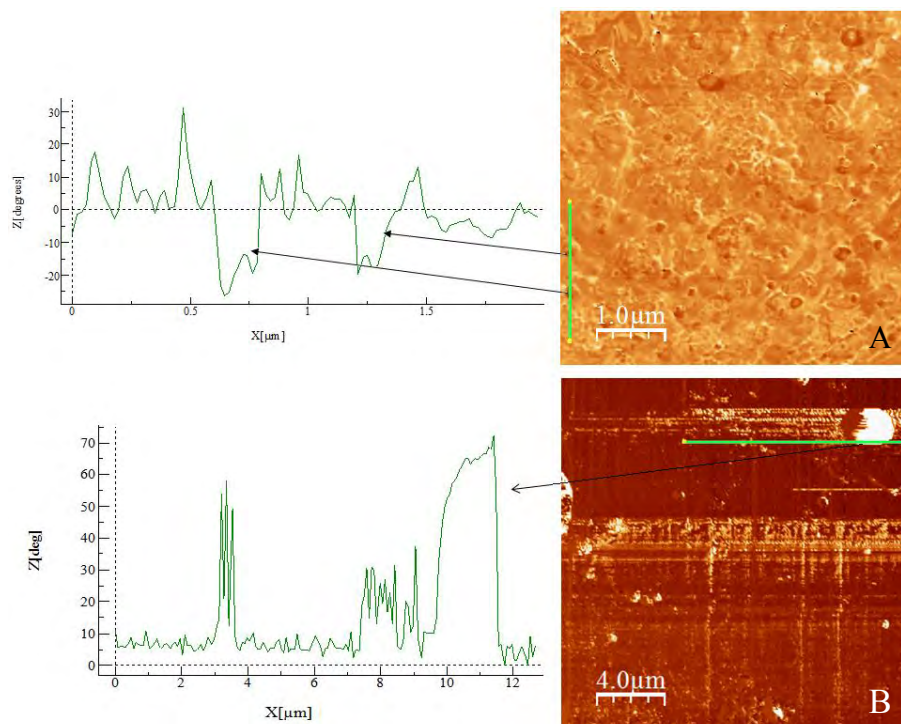
**Figura 2** - Imagens de AFM de topografia dos nanocompósitos de PP com grafite nos teores de (A) 2%, (B) 5% e (C) 10%.

Analisando os resultados podemos notar um aumento nas dimensões e na frequência dos aglomerados de grafite na matriz com o aumento do teor de carga. A Fig. 3 mostra um gráfico do Teor pela Dimensão, nota-se uma relação exponencial para as amostras de PP enquanto as amostras de PS apresentam relação logarítmica.



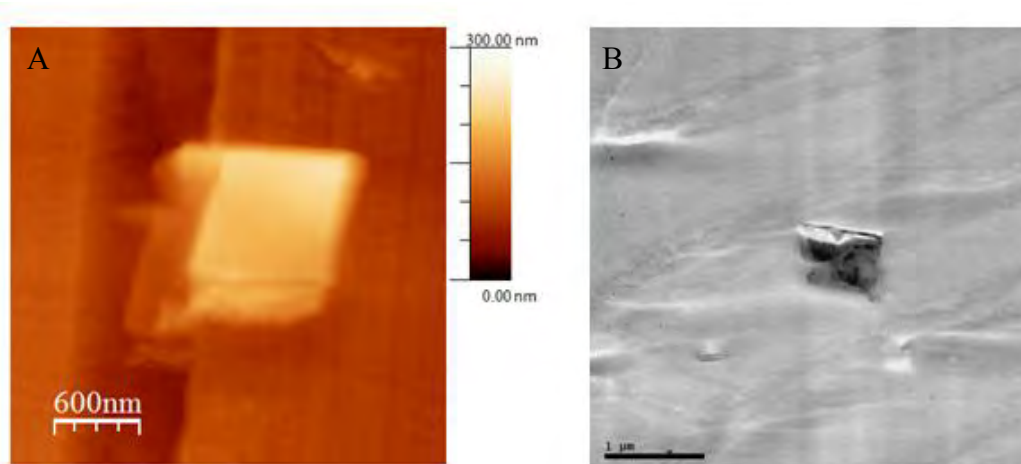
**Figura 3** - Gráfico Dimensões das cargas X Teor de grafite utilizado nas amostras para a matriz de (A) PP e (B) PS.

A imagem de contraste de fase foi utilizada para investigar a interação entre as cargas de reforço e a matriz polimérica. O comportamento das cargas de grafite variou com as matrizes, como indicado na Fig. 4. O valor médio do desvio na amostra de PP foi de  $-20^\circ$  enquanto na de PS foi de  $60^\circ$ .



**Figura 4** - Imagem de AFM de contraste de fase da amostra (A) de polipropileno com 2% de grafite, juntamente do perfil, apresentando dois pontos de recuo do sinal de fase. A amostra (B) de poliestireno com 5% de grafite apresentou um avanço na fase.

A microscopia eletrônica de transmissão, Fig. 5, foi utilizada como propósito de avaliar a capacidade de imageamento do AFM. As formas e dimensões encontradas para as cargas de grafite nas duas técnicas de microscopia foram semelhantes.



**Figura 5** - Imagem de (A) AFM e (B) TEM representa um aglomerado de grafite na matriz de poliestireno.

## Conclusão

A técnica de AFM mostrou-se com grande potencial para a caracterização de nanocompósitos poliméricos, exibindo resultados semelhantes ao MET. Observou-se que com o aumento do teor de carga de reforço utilizado há um aumento nas dimensões e na frequência dos aglomerados de grafite na matriz polimérica. A forma de interação do

## 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

grafite muda com a matriz, apresentando um recuo na fase para o PP e um avanço para o PS. Isso pode ser compreendido devido à diferença na cristalização dos dois polímeros, sendo o poliestireno amorfo e o polipropileno semicristalino. Esse fato explicaria a discrepância entre as dimensões das nanocargas nas diferentes matrizes.

### Agradecimentos

A Finep pelo financiamento do equipamento, ao CNPq, a Pronex/FAPERGS por recursos financeiros, a Braskem e a Innova pela doação do material e ao Programa Premium da UFRGS pelo financiamento bolsa.

### Referências

1. S. S. Ray; M. Okamoto; *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539 - 1641.
2. F. Bertini; M. Canetti; G. Audiosio; G. Costa; L. Falqui; *Polym. Degrad. Stabil.* 2006, 91, 600.
3. K. S. dos Santos, Ph.D. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011
4. S. Bandyopadhyay, S. K. Samudrala, A. K. Bhowmick, S. K. Gupta in *Functional Nanostructures*, S. Seal Ed.; Springer-Verlag, New York, 2008; 504-568.