

# SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/GRAFITE POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Larissa S. Montagna<sup>1\*</sup>, Nara R. S. Basso<sup>1</sup>, Griselda B. Galland<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC-RS, Campus Porto Alegre, Porto Alegre-RS - larissambiental@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

A nanotecnologia apresenta um amplo campo para a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais poliméricos baseados nos nanocompósitos. Este trabalho está relacionado com a síntese de nanocompósitos de polipropileno contendo como carga, o grafite. As lâminas de grafite em dimensões nanométricas foram obtidas por meio da esfoliação química e tratamento térmico. A síntese dos nanocompósitos foi realizada por meio da polimerização *in situ*, utilizando um catalisador metallocênico e com diferentes quantidades de carga inorgânica (0,5; 1 e 2%). Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por MEV (microscopia eletrônica de varredura) e DRX (difração de raios-X).

**Palavras-chave:** *nanocompósitos – polipropileno – grafite*

*Synthesis of nanocomposites polypropylene/graphite by means of in situ polymerization*

The nanotechnology presents a large field for research and development of new polymeric materials based in nanocomposites. This work is related to the synthesis of nanocomposites of polypropylene with graphite as filler. The sheets of graphite in nanometer dimensions were made by means of the chemical exfoliation and thermal treatment. The synthesis of the nanocomposites was carried through by means of the *in situ* polymerization using a metallocene catalyst and with different amounts of inorganic load (0,5; 1 and 2%). The synthesized nanocomposites were characterized by Scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray diffraction (XRD).

**Keywords:** *nanocomposites – polypropylene – graphite*

## Introdução

O campo de aplicação dos polímeros tem sido ampliado nos últimos anos, ocupando espaços antes pertencentes aos outros materiais como às cerâmicas e os metais. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que muitas vezes o polímero puro não possui. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de cargas inorgânicas, neste caso, o material é denominado de compósito polimérico [1].

Os nanocompósitos poliméricos apresentam um grande destaque no meio acadêmico e industrial em função da aplicação da nanotecnologia na criação de novos materiais multifuncionais com excelentes propriedades. Esses materiais, por possuírem um de seus componentes em escala nanométrica, apresentam características diferenciadas com relação ao desempenho em comparação aos materiais poliméricos [2]. Sendo assim, a

nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico [1].

Neste artigo, foi utilizado nanolâminas de grafite, pois é um material naturalmente abundante e tem boa condutividade elétrica e, portanto tem sido utilizado como carga para produzir nanocompósitos poliméricos para várias aplicações, de interesse científico/tecnológico. A combinação desses dois tipos de materiais possibilita que as propriedades possam ser moldadas de acordo com a aplicação desejada pela alteração da matriz polimérica e da quantidade de nanolâminas de grafite, permitindo sua aplicação em diversas áreas [3].

O interesse na escolha do polipropileno (PP) como matriz polimérica está associada à versatilidade desse polímero (baixa densidade, fácil processamento, ampla gama de aplicações e baixo custo) e por ser um dos mais utilizados mundialmente, que aliada ao uso da nanotecnologia, pode alcançar características como condutividade elétrica, boa estabilidade térmica, rigidez, resistência química, resistência ao impacto (exceto em baixas temperaturas) e estabilidade dimensional [4]. Além desses ganhos em desempenho, o uso da nanotecnologia agrega valor ao produto, característica buscada pela indústria para polímeros tipo *commodity* como o polipropileno [2, 5].

Na literatura encontram-se um número limitado de trabalhos relacionados com a síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite por meio do processo de polimerização *in situ*, devido à dificuldade de dispersão da nanocarga. Neste trabalho a utilização do Ultra-som foi uma opção para a melhor esfoliação/dispersão do grafite [6].

Uma das vantagens da polimerização *in situ*, em comparação com “melt or solution mixing” é que ela permite um contato muito mais próximo entre as nanolâminas e o polímero, uma vez que o polímero será produzido diretamente na superfície da nanolâmina. Além do mais o uso de catalisadores de sítio único, como por exemplo, os metalocênicos, utilizados na síntese desses nanocompósitos, têm a vantagem de apresentarem um excelente controle da microestrutura da poliolefina [7, 8, 9].

Assim, o presente trabalho apresenta os resultados referentes ao desenvolvimento de uma metodologia que permita a síntese de nanocompósitos de polipropileno e grafite por meio da polimerização *in situ* utilizando sistemas catalíticos baseados em complexos metalocênicos.

## Experimental

### *Intercalação da Grafite*

O grafite utilizado neste trabalho é Sigma Aldrich (332461). A grafite em flocos (2,0g) foi tratado com ácido sulfúrico (24mL) e ácido nítrico (6mL) concentrados, em uma proporção de 4:1. A mistura foi deixada sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Após o grafite foi lavado com água deionizada até atingir pH neutro, e foi seco uma estufa a 100°C por um período de 3 horas, obtendo-se o grafite intercalado [10].

### *Expansão da Grafite*

O grafite intercalado foi expandido em um forno pré-aquecido (Fornos Jung, Modelo 3012) a temperatura de 1000°C por um período de 30 segundos, obtendo-se partículas de grafite expandido com dimensões micrométricas.

### *Obtenção das nanolâminas de grafite (GN)*

A grafite expandida foi imersa em solução alcoólica 70% e colocada em um Ultra-som (Maxiclean 1450, Marca: Unique) durante 9 horas. A dispersão resultante foi filtrada em um funil sinterizado (G2) e o sólido resultante foi colocada em uma estufa pré-aquecida por 3 horas a 100°C, resultando nas nanolâminas de grafite [11].

### *Tratamento do Grafite Expandido*

As nanolâminas de grafite, após os tratamentos com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, contém grupos –OH e COOH que desativam o catalisador metalocênico. Antes das nanolâminas serem adicionadas ao reator de polimerização, foi realizado um tratamento com MAO (metilaluminoxano) para que esses grupos ficassem inativos. O grafite foi deixado em contato com 15% (p/p) de MAO em agitação durante 30 minutos em tolueno. Uma amostra de nanolâmina de grafite foi tratado com MAO durante 24 horas e essa foi utilizada para preparar PP/GN 1%.

### *Polimerização in situ*

As polimerizações foram realizadas em um reator PARR com capacidade de 100mL (Inox, Marca: PARR4843), conectado a um agitador mecânico e um sistema de aquecimento. O tolueno foi utilizado como solvente, MAO como cocatalisador em uma razão molar Al/Zr de 1500 e C<sub>20</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Zr como catalisador (2.10<sup>-6</sup> mol Zr). As reações foram feitas à 70°C controlada pelo sistema de aquecimento, com pressão de propeno de 2.8 bar, velocidade de

rotação de 200 RPM, por um período de 30 minutos. As nanolâminas de grafite foram adicionadas ao reator como carga utilizando percentuais variáveis. Ao final da reação, a polimerização foi interrompida com a transferência da mistura reacional para a solução de etanol acidificado. O polímero resultante foi filtrado, lavado abundantemente com água deionizada e seco até peso constante [12].

#### *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As nanolâminas da grafite e os nanocompósitos poliméricos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aparelho Philips XL30 operando em 20 kV no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da PUCRS.

#### *Difração de raios X (DRX)*

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu (XRD 7000) equipado com um tubo de cobre com radiação  $K\alpha$  do Cu e um monocromador secundário, com uma geometria Bragg-Brentano, um goniômetro  $\theta - \theta$  e o detector foi o cintilador (NaI e TI), localizado no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) da PUCRS. As amostras foram analisadas na forma de pó à temperatura ambiente.

### **Resultados e Discussão**

#### *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As nanolâminas da grafite foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi possível acompanhar a modificação morfológica da grafite natural em flocos até as nanolâminas de grafite. Na Figura 1(a) podemos observar a micrografia da grafite natural em flocos com as camadas extremamente próximas, e com uma superfície lisa e uniforme. A Figura 1(b) mostra a grafite com aspecto rugoso, com muitas camadas, devido ao tratamento químico com  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  que resulta no grafite intercalado, alterando a superfície do grafite. A etapa de intercalação é necessária para introduzir grupos funcionais nas superfícies das camadas de grafite e agentes intercalantes ( $HSO_4^-$ ) que irão preparar o grafite para o processo de expansão. A grafite intercalada, ao ser submetida a um choque térmico, faz com que os agentes intercalantes se volatilizem provocando o aumento da distância entre as camadas de grafite, obtendo-se o grafite expandido, Figura 1(c), que é formado basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos. A eficiência dessa etapa, ou seja, o quanto as lâminas irão se separar depende da quantidade de agentes

intercalantes inseridos durante a etapa de intercalação. A Figura 1 (d) mostra a grafite expandida após banho ultrasônico, resultando nas nanolâminas de grafite (NG) com espessura de 60 nm.

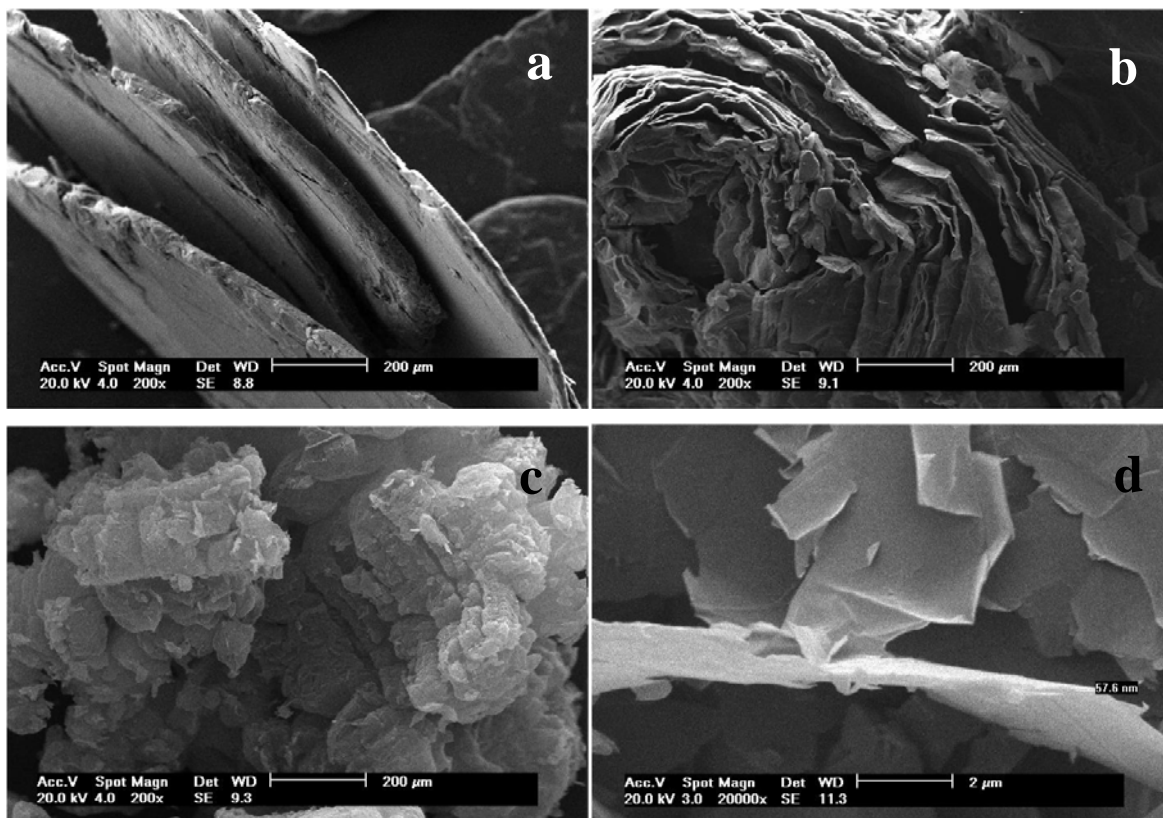


Figura 1 – MEV. (A) Grafite Natural em flocos (B) Grafite Intercalada (C) Grafite Expandida (D) Nanolâminas de grafite.

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem fortemente de sua morfologia [13]. A análise morfológica do PP e dos nanocompósitos (PP/GN) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 2(a) mostra a morfologia do polipropileno com ampliação de 8000X. Na Figura 2(b–c–d) podemos observar a morfologia dos nanocompósitos com 0,5; 1 e 2% de nanolâminas de grafite respectivamente, com ampliação de 8000X, no qual mostra uma boa interação do grafite na matriz polimérica, obtidos a partir da polimerização *in situ*. Observa-se uma modificação mais significativa na morfologia dos nanocompósitos com 1 e 2% de carga, que se assemelha à morfologia observada para o grafite expandido, indicando que as cadeias poliméricas possam ter crescido entre as nanolâminas.

Com o objetivo de investigar a influência do tempo de tratamento das nanolâminas com MAO na polimerização, duas amostras de grafite foram tratadas por períodos diferentes, 30 minutos e 24 horas. Na Figura 3(a) podemos observar que ao tratar as nanolâminas de grafite por um período menor (30 minutos) ocorreu uma melhor interação das nanocargas

na matriz polimérica por meio da polimerização *in situ*. Na Figura 3(b) observou-se a formação de micro-cavitações, devido ao aglomerado de nanocarga que não interagiu com a matriz polimérica, provavelmente devido ao tratamento por maior tempo (24 horas), que favoreceu o agrupamento das nanopartículas em solução.

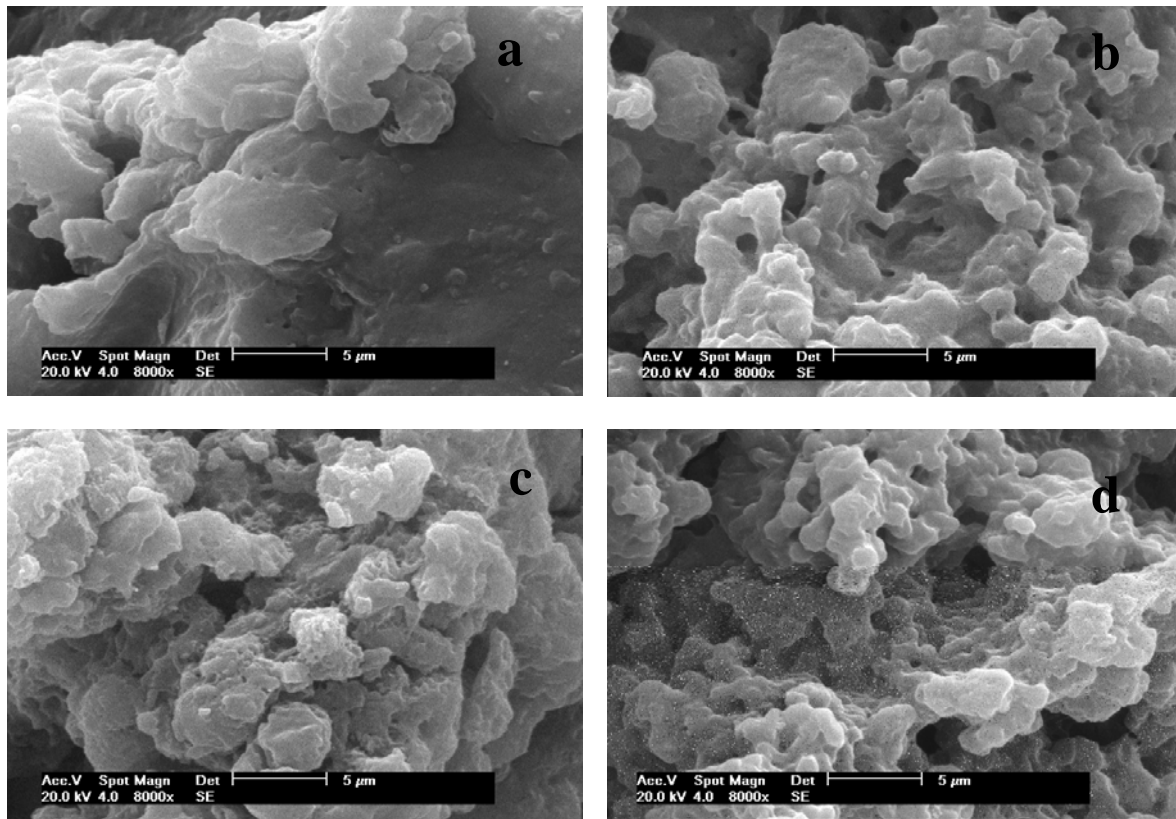


Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 8000X. (a) PP puro (b) PP/0,5%NG (c) PP/1%NG (d) PP/2%NG.

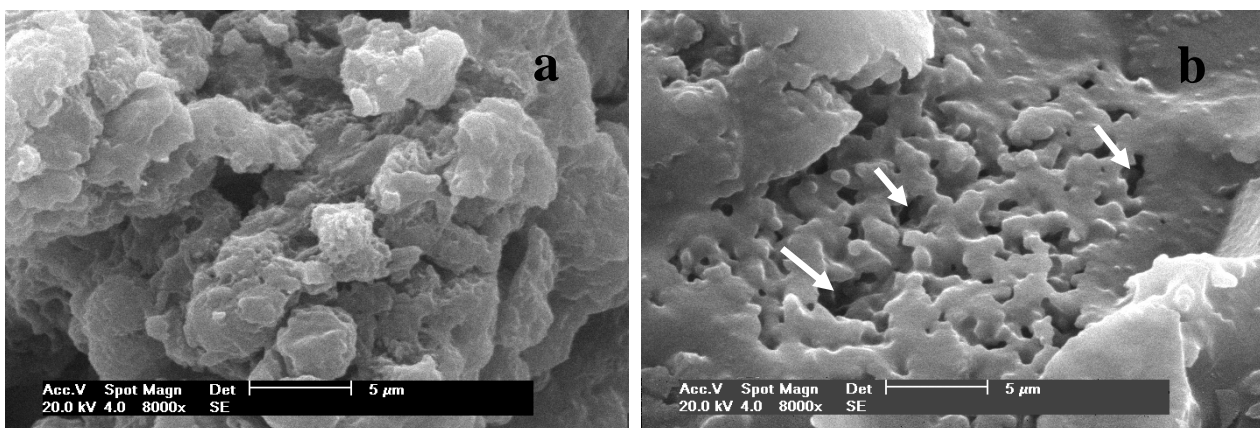


Figura 3 – Micrografia dos nanocompósitos (PP/NG) com ampliação de 8000X. (a) PP/1%NG tratado por 30 minutos (b) PP/1%NG tratado por 24 horas.

### Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX indica a boa dispersão do grafite nas amostras de nanocompósitos com concentrações de 0,5 e 1 %NG. Na Figura 4 observa-se os difratogramas de raios X do

polipropileno puro e dos nanocompósitos (PP/0,5; 1 e 2%NG). O polipropileno apresenta três picos característicos em torno de 14, 17 e 21°, que podem ser observados no difratograma dos nanocompósitos. O pico intenso em 26° é característico da presença de grafite, figura 5.

A intensidade desse pico é muito pequena para os nanocompósitos com 0,5 e 1% de grafite, Figura 4, indicando uma boa dispersão da grafite na matriz polimérica, pois quanto mais disperso estiver o grafite menor a intensidade do mesmo [14]. A intensidade do pico referente ao grafite aumenta quando se adiciona 2% de carga, este fato tem sido relacionado à maior quantidade de nanopartículas adicionada a matriz polimérica, dificultando a homogeneização e conseqüentemente a dispersão [15].

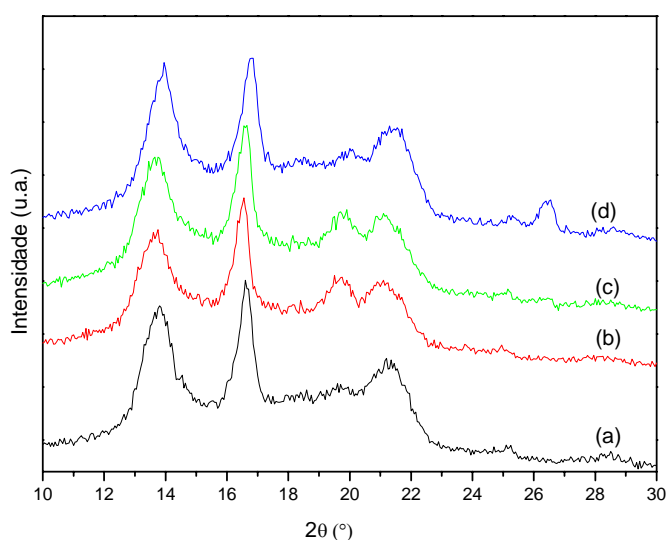


Figura 4 - Difratograma (a) PP (b); PP/0,5% NG (c) PP/1%NG (d)PP/2%NG.

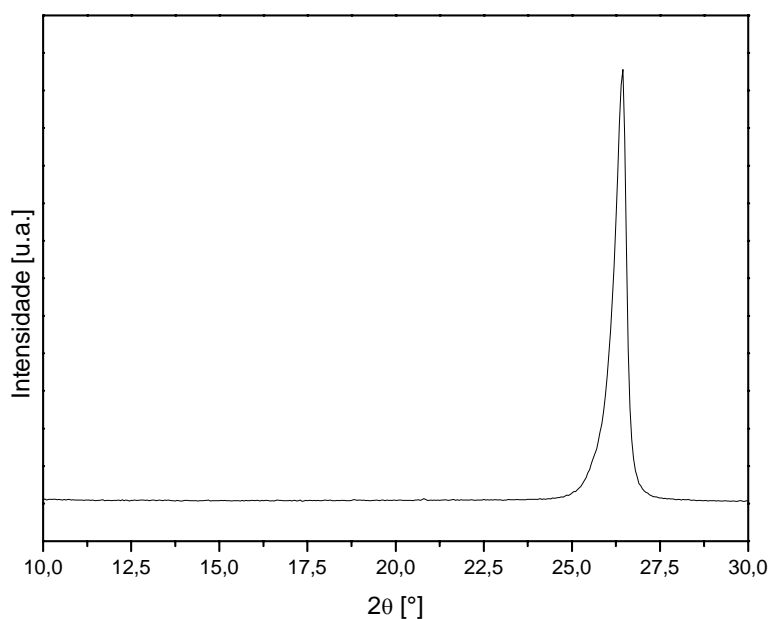


Figura 5 – Difratograma das nanolâminas de grafite utilizado na polimerização dos nanocompósitos.

## Conclusões

A partir da análise das micrografias de MEV do grafite observou-se que as lâminas de grafite apresentaram dimensões nanométricas, indicando que a metodologia de esfoliação usando ultra-som mostrou-se satisfatória. A análise de MEV dos nanocompósitos poliméricos mostrou a boa interação das nanocargas com a matriz polimérica quando a grafite foi tratada com MAO durante 30 minutos. Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos mostraram a boa dispersão do grafite em quantidades de 0,5 e 1% no polipropileno.

## Agradecimentos

A CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. N. Durán; L.H. C. Mattoso; P.C. Morais. *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber, 2006. 208p.
2. F. Hussain; M. Hojjati; M. Okamoto; R. Gorga. *Journal of Composites Materials*. 2006, 40, 17.
3. E. P. Giannelis. *Advanced Materials*. 1996, 8, 29-35.
4. F. Rault; E. Pleyber; C. Campagne; M. Rochery; S. Giraud; S. Bourbigot; E. Devaux. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, 94, 955-964.
5. T. T. M. That; F. P. Sarazin; C. K. Cole; M. N. Bureau; J. Denault. *Polymer Engineering and Science*. 2004, 44, 1212-1219.
6. V. Causin; C. Marega; A. Marigo; G. Ferrara; A. Ferraro. *European Polymer Journal*. 2006, 42, 3153-3161.
7. G. Chen; et al. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, 82, 2506-2513.
8. Du, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y.Z. *Euro. Polym. J.* 2004, 40, 1489-1493.
9. M. Xiao; L. Sun; J. Liu; Y. Li; K. Gong. *Polymer*. 2002, 43, 2002.
10. G. Chen; et All. *Carbon*. 2003, 41, 579-625.
11. G. Chen; et al. *European Polymer Journal*. 2003, 39, 2329-2335.
12. M. Etcherverry; et all. *Composites Part A*. 2008, 39, 1915-1923.
13. A.S. Luyt; M.D. Dramicanin; Z. Antic; V. Djokovic. *Polymer Testing*. 2009, 28, 348-356.
14. T.G. Gopakumar; D.J.S. Pagé. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44, 1162-1169.
15. S.M. Lai; W.C. Chen; X.S. Zhu. *Composites: Part A*. 2009, doi.1016/j.compositera.2009.03.006.