

# NANOCOMPÓSITOS PP/ GRAFITE: EFEITO DO USO DE PLASTIFICANTE

Creusa I. Ferreira<sup>1</sup>, Mauro A. S. Oviedo<sup>2</sup>, Raquel S. Mauler<sup>1</sup>

<sup>1</sup>\* PGCIMAT - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre-RS –  
creusaiara@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Braskem Petroquímica, Pólo Petroquímico, Triunfo-RS

Nanocompósitos PP/ grafite foram preparados através de intercalação no fundido em extrusora dupla-rosca. O efeito do uso de plastificante nos nanocompósitos foi avaliado através das propriedades térmicas, mecânicas e de suas morfologias. Os plastificantes agiram de maneiras diferentes na dispersão da nanocarga na matriz de PP, sendo que o EMCA auxiliou na separação das nanofolhas de grafite. O grafite agiu como agente nucleante em todos os nanocompósitos. O PPG atuou no incremento do módulo e da resistência ao impacto no nanocompósito.

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

*Nanocomposites PP/ Graphite: effect of the use of plasticizer.*

PP/ graphite nanocomposites were prepared by melt intercalation in a twin screw extruder. The effect of plasticizer used in the nanocomposites was evaluated through their morphology and mechanical and thermal properties. The plasticizers act in different ways in the dispersion of graphite on the PP matrix. The EMCA aids the separation of graphite nanoplatelets. Graphite acts as nucleant agent in all nanocomposites. The use of PPG increased the modulus and impact strength of the nanocomposites.

**Keywords:** *Nanocomposites; Graphite; Polypropylene; Plasticizer.*

## Introdução

No campo da nanotecnologia, nanocompósitos poliméricos tem sido extensamente estudados e representam uma alternativa aos compósitos tradicionais na busca a novos materiais. Vários tipos de nanocargas têm sido utilizados com este propósito e o grafite tem ganho grande atenção para o uso em nanocompósitos. O grafite possui estrutura lamelar com propriedades térmicas e elétricas ótimas aliadas à capacidade de condução elétrica e térmica.<sup>1,2</sup>

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) que aliada ao uso da nanotecnologia pode alcançar características como condutividade elétrica, alto módulo de Young e propriedade de barreira a gases. Além desses ganhos em desempenho, o uso da nanotecnologia agrega valor ao produto, característica buscada pela indústria para polímeros tipo *commodity* como o polipropileno.<sup>1,3</sup>

Os plastificantes apresentam diferentes funções quando utilizados como aditivos. São utilizados como auxiliares no processamento e interagem com a nanocarga ou com o polímero resultando em uma melhor dispersão entre ambos. Os plastificantes EMCA (Figura 1a, óleo parafínico de caráter mais apolar) e PPG (Figura 1b, óleo polimérico de caráter mais polar) têm poder de solvatação da matriz ou da nanocarga através da capacidade de entrar nos espaços intermoleculares vazios e diminuir a força atrativa entre as moléculas do polímero ou da nanocarga. Este efeito promove um melhor deslizamento das cadeias poliméricas ou do reforço, melhorando a dispersão e a capacidade de interação com o outro componente do nanocompósito.<sup>4</sup> No caso do sistema polipropileno/ grafite, possivelmente o EMCA interaja com o polímero, ambos de caráter apolar, e o PPG atue no grafite, uma vez que o grafite possui caráter pouco polar devido aos grupos funcionais presentes.<sup>5</sup>

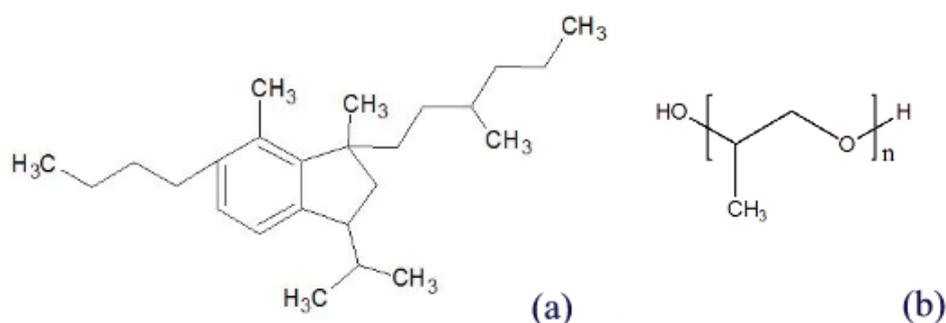


Figura 1. Estrutura química dos plastificante (a) EMCA e (b) PPG.<sup>6</sup>

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos PP/ grafite com ou sem a adição de plastificantes (PPG ou EMCA) através do método de intercalação no fundido em extrusora dupla-rosca. Foi avaliado o efeito do uso do plastificante na morfologia e nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais obtidos.

## Experimental

### Materials

Para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se polipropileno homopolímero (MFR 3.5 g 10 min<sup>-1</sup> (230 °C/ 2.16 kg) e densidade de 0.905 g cm<sup>-3</sup>) 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.<sup>7</sup> Os plastificantes utilizados foram polipropileno glicol (PPG) da Aldrich com peso molecular de 1000g/mol, densidade de 1,005g/ cm<sup>3</sup>, viscosidade de 190cP e temperatura inicial de solidificação de -36°C e o óleo mineral EMCA 350

comercializado pela Empresa Carioca de Produtos Químicos S/A com densidade de 0,865 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade de 145cP. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

#### *Processamento*

Polipropileno e grafite foram pré-misturados em uma bateadeira industrial por 10 minutos até completa homogeneização. Os processamentos de todos os nanocompósitos obtidos neste trabalho foram feitos em extrusora dupla rosca co-rotatória (Haake Rheomex PTW 16/ 25). A velocidade de rosca foi de 80 rpm com um tempo de residência de 10g/min. O perfil de temperatura utilizado foi de 170 - 190°C. Foram obtidos nanocompósitos com 2% de grafite em todas as amostras e 1% EMCA ou PPG nas amostras com plastificante.

#### *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.

#### *Análise Térmica*

A análise de DSC foi realizada em filmes finos dos nanocompósitos que sofreram processo de prensagem. O equipamento utilizado nesta medida foi o DSC Thermal Analyst 2100 da TA Instruments com taxa de aquecimento de 10°C/ min. As incertezas das temperaturas de fusão e cristalização são de 1°C enquanto que a incerteza do percentual de cristalinidade é de 10% do valor encontrado.

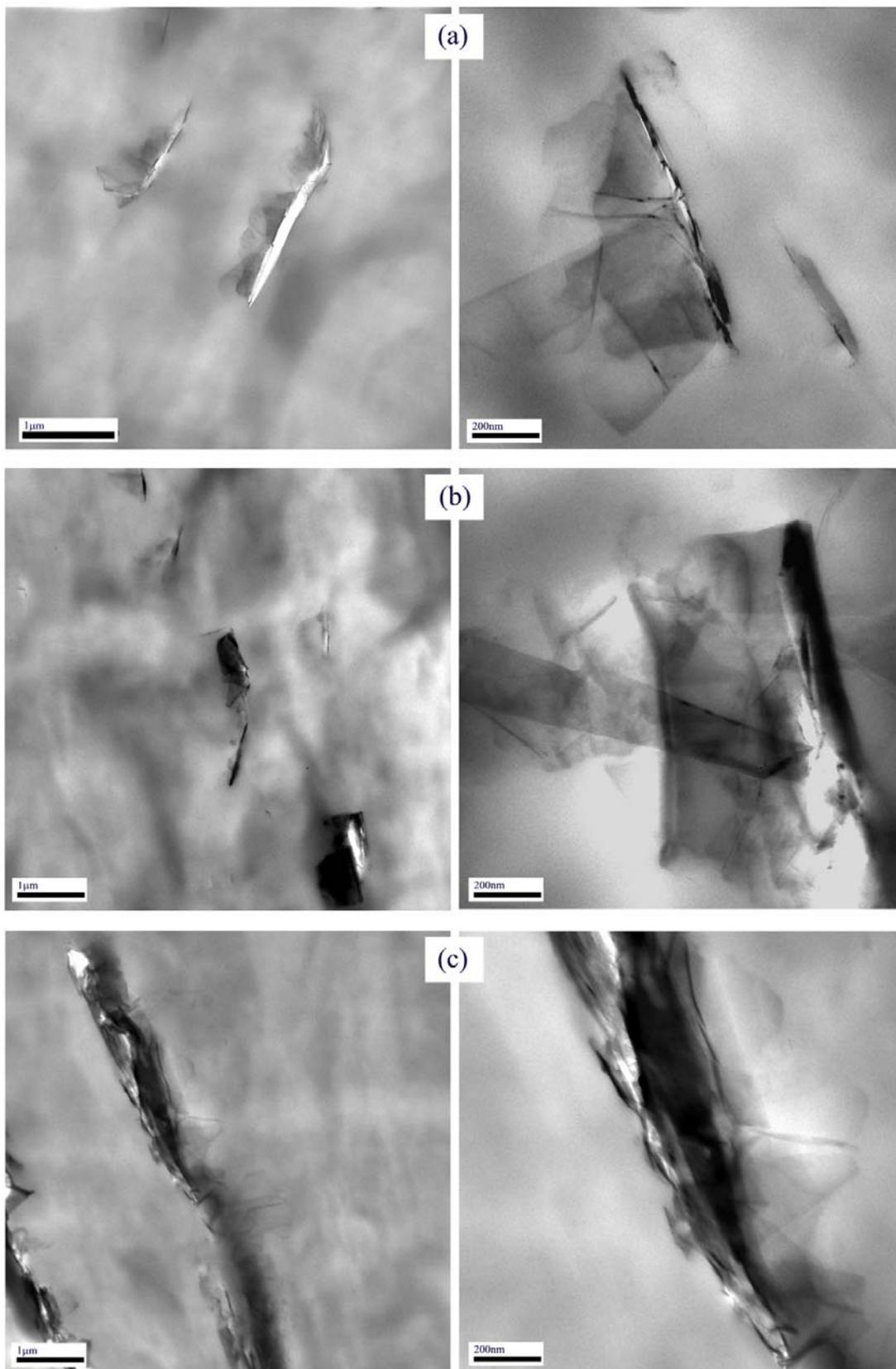
#### *Ensaio Mecânicos*

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.

## **Resultados e Discussão**

### ***Morfologia dos Nanocompósitos***

A morfologia dos nanocompósitos PP/ grafite com e sem o uso de plastificante foi avaliada através de microscopia eletrônica de transmissão, conforme mostra a Figura 2.



**Figura 2.** Imagens de TEM dos nanocompósitos de grafite (a) sem plastificante, (b) com EMCA e (c) com PPG.

É possível observar, através das imagens, que os plastificantes agiram de maneira diferente na dispersão da nanocarga na matriz. No nanocompósito com EMCA, a

separação das folhas de grafite foi bastante eficaz, mostrando o início da sua esfoliação. A amostra com o EMCA apresentou algumas folhas de grafite mais soltas e também com dobramentos (folhas flexíveis que conseguem se retorcer quando isoladas), sugerindo um início de esfoliação da nanocarga, indicando o efeito plastificante do EMCA. Contudo, em algumas regiões são encontrados agregados grandes, sugerindo que a quantidade de plastificante utilizada pode não ter sido suficiente para ocasionar o deslizamento das cadeias poliméricas para as regiões interlamelares e resultar em uma morfologia esfoliada. No caso do nanocompósito com PPG, a dispersão do grafite na matriz não foi eficiente, obtendo um resultado inferior ao nanocompósito sem aditivo. Pode-se inferir que a interação entre o plastificante e a nanocarga não foi efetiva, possivelmente devido a pouca polaridade da nanocarga que resulta em uma fraca interação entre os componentes.

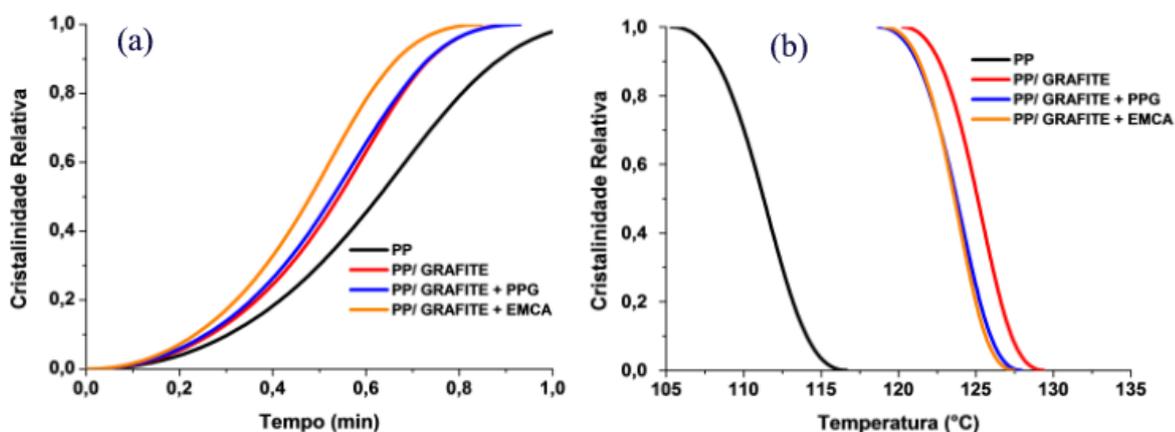
### ***Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos***

A temperatura de cristalização dos nanocompósitos apresentou aumento de até 10°C em relação ao polímero puro assim como a temperatura de início de cristalização ( $T_{\text{onset}}$  – Figura 4.1.3), confirmando o efeito nucleante do grafite.<sup>8</sup> As propriedades térmicas dos nanocompósitos, avaliadas através de DSC, podem ser visualizadas na Tabela 1. Nanocargas lamelares atuam como agentes nucleantes heterogêneos (sítios de ancoragem), aumentando a taxa (etapa de crescimento dos cristais) e a temperatura de cristalização (etapa de formação dos cristais).<sup>9</sup> As amostras com plastificante apresentaram comportamento semelhante ao nanocompósito sem aditivos, mostrando um aumento na temperatura e na taxa de cristalização (diminuição do  $t_{1/2}$ ) em comparação ao polímero puro. Desta maneira, assim como em compósitos convencionais com fibras naturais,<sup>10</sup> os plastificantes não tiveram atuação na cristalização dos nanocompósitos. O  $t_{1/2}$  é o tempo necessário para alcançar 50% da cristalização do material e está relacionado com a taxa de cristalização (baixos valores de  $t_{1/2}$  representam altas taxas de cristalização),<sup>11</sup> sendo que seu efeito nos nanocompósitos pode ser mais bem visualizado através da Figura 3. Também a  $T_{\text{onset}}$  (temperatura de início de cristalização) não apresentou variação quando comparado ao nanocompósito sem aditivos, mostrando que os aditivos não modificaram as propriedades térmicas dos nanocompósitos, contudo em comparação ao polímero puro houve um grande aumento, evidenciando o efeito nucleante da nanocarga.

**Tabela 1.** Propriedades térmicas dos nanocompósitos com ou sem uso de aditivos.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)	$t_{1/2}$ (s)	$T_{onset}$ (°C)
PP	164	115	48	38	117
PP/ GRAFITE	165	125	50	33	129
PP/ GRAFITE + PPG	166	124	58	32	128
PP/ GRAFITE + EMCA	165	124	55	29	127

A temperatura de fusão ( $T_m$ ) está relacionada com a espessura dos cristalitos e perfeição cristalina, quanto mais perfeitos ou espessos os cristais, maior será a energia necessária para fundi-los e conseqüentemente maior será a temperatura de fusão do material.<sup>6</sup> Nos nanocompósitos obtidos não foi verificada a variação de  $T_m$ , assim o grafite não apresentou influência na estrutura dos cristalitos, somente auxiliando na sua formação (nucleante).



**Figura 3.** Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes aditivos em função (a) do tempo e (b) da temperatura.

### ***Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos***

O comportamento mecânico dos nanocompósitos com e sem o uso de aditivos foi avaliado através do módulo de flexão e da resistência ao impacto, conforme listado na Tabela 2. As propriedades avaliadas obtiveram incremento em todos os nanocompósitos obtidos.

**Tabela 2.** Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com ou sem uso de aditivos.

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)	Impacto Izod a 23°C (J/ m)
PP H503	1416 ± 17	34 ± 2
SEM ADITIVOS	1774 ± 18	38 ± 2
PPG	1825 ± 46	47 ± 8
EMCA	1659 ± 18	43 ± 5

O grafite atua no emaranhamento das cadeias poliméricas<sup>12</sup>, aumentando o módulo do nanocompósito em relação ao PP. A adição de EMCA resultou na diminuição do módulo, pois uma vez que ele age na matriz, atua como defeito entre as cadeias. Por outro lado o PPG atua na interface polímero/ nanocarga, auxiliando o efeito da nanocarga na matriz e, portanto no incremento do módulo. As amostras com plastificantes apresentaram maior resistência ao impacto, agindo como modificadores de impacto nos nanocompósitos devido ao desvio da falha causada no material durante a fratura.<sup>13</sup>

## Conclusões

Plastificantes foram usados com o objetivo de melhorar as propriedades dos nanocompósitos. As propriedades térmicas do nanocompósito sem aditivos foram semelhantes aos nanocompósitos aditivados. Todas as amostras obtiveram um incremento na temperatura e na taxa de cristalização, mostrando o efeito nucleante do grafite.

As propriedades mecânicas não apresentaram variação em relação ao nanocompósito sem aditivação. A amostra com PPG mostrou-se pouco diferente das demais, com pequeno incremento de módulo e resistência ao impacto.

O uso do aditivo PPG é uma alternativa interessante na obtenção dos nanocompósitos com grafite. Este plastificante auxiliou no incremento das propriedades mecânicas do material final. Além disso, por ser usado em quantidades pequenas, seu custo não é um fator determinante na obtenção do nanocompósito.

## 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. and Sci.* 2004, 44, 1212.
2. B. Debelak; K. Lafdi *Carbon* 2007, 45, 1727.
3. F. Hussain; M. Hojjati; M. Okamoto; R. Gorga *J. Comp. Mater.* 2006, 40, 17.
4. P. A. C. Santos *Mát. Téc.* 2005, 32.
5. Site [www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com).
6. K. S. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
7. M. Wissler *J. Pow. Sour.* 2006, 156, 142.
8. F. T. Cerezo; C. M. L. Preston; R. A. Shanks *Comp. Sci. Tech.* 2007, 67, 79.
9. J. Cai; Q. Yu; Y. Han; X. Zhang; L. Jiang *Europ. Pol. J.* 2007, 43, 2866.
10. K. Oksman; M. Skrifvars; J. F. Selin *Comp. Sci. Tech.* 2003, 63, 1317.
11. C. I. W. Calcagno, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
12. V. Pryamitsyn; V. Ganesan. *J. Rheol* 2006, 50, 655.
13. K. Kalaitzidou; H. Fukushima; L. T. Drzal *Comp. Part A* 2007, 38, 1675.