



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1104143-9 A2



* B R P I 1 1 0 4 1 4 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 22/07/2011
(43) Data da Publicação: 06/08/2013
(RPI 2222)

(51) Int.Cl.:
C08J 3/20
C08J 3/28
B82Y 30/00

(54) Título: NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE
DISPERSOS EM MATRIZES PLIMÉRICAS E
PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul -
UFRGS

(72) Inventor(es): Creusa Iara Ferreira

(57) Resumo: NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS
EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO
DESTES. O processo relatado na presente patente se refere à
preparação de nanocompósitos com uma melhor dispersão das
partículas na matriz polimérica e os produtos obtidos por este
processo. Este processo, juntamente com os componentes da mistura,
gera nanocompósitos com propriedades mecânicas e térmicas, como
módulo e HDT (heat deflection temperature), melhoradas.

NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES

CAMPO DA INVENÇÃO

O presente invento descreve o processo, bem como produtos advindos da dispersão de grafite em matrizes poliméricas. O processo relatado na presente patente se refere à preparação de nanocompósitos com uma melhor dispersão das partículas na matriz polimérica e os produtos obtidos por este processo. Este processo, juntamente com os componentes da mistura, gera nanocompósitos com propriedades mecânicas e térmicas, como módulo e HDT (heat deflection temperature), melhoradas.

10 ESTADO DA TÉCNICA

Os nanocompósitos são materiais com características especiais e que, por isso, apresentam melhor performance, se comparados aos seus respectivos compósitos obtidos por vias clássicas. Além dessas vantagens, esses materiais, muitas vezes, podem se apresentar como multifuncionais, o que os torna promissores para a engenharia de materiais avançados.

Neste sentido, nanocompósitos poliméricos apresentam, quando comparados aos polímeros puros, incremento em propriedades mecânicas, térmica e dimensional, *ie.* rigidez, HDT (*heat deflection temperature*), estabilidade térmica, etc. Outras características também alcançadas nos nanocompósitos, de acordo com a nanocarga adicionada, são as propriedades de barreira a gases e condutividade térmica e elétrica. Assim, estes materiais podem ser aplicados na indústria automobilística devido às boas propriedades mecânicas, baixa densidade e retardo à chama; em embalagens devido as propriedades de barreira, antiestáticas e condutoras e na área médica devido à biocompatibilidade.

Dentre as nanocargas utilizadas em nanocompósitos, o grafite apresenta um grande interesse por apresentar características de nanocargas lamelares (como propriedades de barreira a gases e estabilidade térmica) adicionalmente às características de condutividade térmica e elétrica. Assim, o grafite usado como

nanocarga apresenta grande potencialidade na produção de materiais nanocompósitos, com propriedades multifuncionais, abrangendo aplicações diversas.

O grafite é um material laminado, constituído de uma estrutura na qual átomos de carbono, com arranjo hexagonal, interagem através de ligações covalentes com outros carbonos no mesmo plano, e, somente forças de Van der Waals atuam entre as lamelas sucessivas. Como as forças de Van der Waals são relativamente fracas, uma vasta gama de átomos, moléculas e íons são passíveis de serem intercalados entre as folhas do grafite

As ligações entre os carbonos do grafite possuem uma hibridização sp^2 com ligações π deslocalizadas. Essas ligações deslocalizadas no plano conferem ao grafite seu caráter condutor.

As folhas/ lamelas do grafite têm espessura na escala de nanômetros, tendo uma alta razão de aspecto (200-1500) e alto módulo de elasticidade (1 TPa). Além disso, as nanofolhas de grafite podem ter uma enorme área superficial (acima de $263 \text{ m}^2/\text{g}$), considerando que ambos os lados das folhas são acessíveis.

Os nanocompósitos são obtidos através de três principais rotas: solução, polimerização *in situ* e intercalação no fundido. No método da intercalação no fundido a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Este método é o mais utilizado pela facilidade de preparo dos nanocompósitos.

A dispersão das nanofolhas é parte chave para o incremento de propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito a fim de que a sua alta área superficial seja totalmente acessível. Isto pode ser conseguido pela combinação de síntese (processos que auxiliem na separação das lamelas de grafite como a expansão) e processamento para produzir uma completa esfoliação e uma boa dispersão das partículas de grafite na matriz.

O grafite pode se apresentar em três formas: natural, intercalado e expandido. O grafite natural é o mineral sem nenhuma modificação química ou física, é a forma extraída da mina. O grafite intercalado (também denominado expansível) é o grafite natural que possui algum intercalante entre as lamelas. O grafite esfoliado apresenta as suas folhas separadas randomicamente, sem a presença de intercalantes. O grafite expandido é o mais utilizado na obtenção de nanocompósitos devido ao maior

espaçamento interlamelar. O grafite expandido é preparado através do rápido choque térmico do grafite intercalado a altas temperaturas. Este choque leva a uma rápida volatilização dos intercalantes causando uma expansão *c-axis* de até 300 vezes. As propriedades do grafite expandido são as mesmas encontradas no grafite natural, contudo apresenta maior facilidade de dispersão no nanocompósito e certa polaridade devido ao processo de oxidação durante a intercalação.

No estado da técnica foram encontrados alguns documentos de patentes descrevendo o uso de grafite na preparação de nanocompósitos.

Os documentos US 2009022649 **Method for producing ultra-thin nano-scaled graphene platelets** ZHAMU ARUNA e US 2008258359 **Low-temperature method of producing nano-scaled graphene platelets and their nanocomposites** ZHAMU ARUNA descrevem métodos de obtenção de grafite expandido termicamente. Os processos baseiam-se na intercalação de ácidos entre as lamelas de grafite e posterior expansão térmica. O documento US 2009022649 **Expanded graphite and products produced therefrom** DRZAL LAWRENCE T. descreve a obtenção de grafite expandido termicamente através de um choque térmico a temperaturas superiores a 1000°C, enquanto que o documento US 2008258359 **Low-temperature method of producing nano-scaled graphene platelets and their nanocomposites** ZHAMU ARUNA descreve a obtenção de grafite expandido termicamente a temperaturas mais baixas, por volta de 65°C. A patente US 20097550529 **Continuous process for producing exfoliated nano-graphite platelets** Lawrence T. Drzal descreve o uso de microondas ou radiofrequência para a expansão do grafite partindo do grafite intercalado. O documento US 2008206124 **Method of producing nano-scaled graphene and inorganic platelets and their nanocomposites** descreve um método para esfoliação de lamelas de grafite e óxido de grafite através da intercalação de halogênio vapor e posterior aquecimento para separação das lamelas pela retirada do halogênio. As patentes US2009028777 **Environmentally benign chemical oxidation method of producing graphite intercalation compound, exfoliated graphite, and nano-scaled graphene platelets** ZHAMU ARUNA e US 2009026086 **Electrochemical method of producing nano-scaled graphene platelets** ZHAMU ARUNA descrevem a produção de grafite expandido através do grafite intercalado

eletroquimicamente produzido com intercalantes ambientalmente benignos, como ácidos carboxílicos e peróxido de hidrogênio. O PCT WO 2009049375 **Process for the preparation of graphene** refere-se ao processo de redução do óxido de grafite em presença de base para posterior uso. Alguns documentos descrevem os nanocompósitos de grafite como o WO 200845778 **Functional graphene-rubber nanocomposites** que descreve uma composição de um polímero elastomérico com grafeno funcionalizado (óxido) com boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas; o documento US 2007158618 **Highly conductive nano-scaled graphene plate nanocomposites and products** SONG LULU descreve um nanocompósito com propriedades condutoras com teor inferior a 15% de grafite e o documento US 2005282952 **Graphite-polyester composites made from macrocyclic polyester oligomers** descreve a produção de um nanocompósito de poliéster com grafite esfoliado através da mistura prévia dos oligômeros com grafite e posterior polimerização.

As diversas patentes citadas descrevem processos de dispersão de lamelas de grafite a partir do grafite expandido e alguns produtos e compósitos. Contudo, devido à interação interlamelar do grafite a reagregação destas folhas, antes da preparação dos nanocompósitos, ocorre facilmente. Neste sentido, não foram encontradas nenhuma tecnologia que descreva a preparação de nanocompósitos durante o processo de separação de lamelas através da intercalação do polímero ou de outros agentes antes da reagregação do grafite.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O presente invento descreve o processo, bem como produtos advindos da dispersão de grafite em matrizes poliméricas. O processo relatado na presente patente se refere à preparação de nanocompósitos com uma melhor dispersão das partículas na matriz polimérica e os produtos obtidos por este processo. Este processo, juntamente com os componentes da mistura, gera nanocompósitos com propriedades mecânicas e térmicas, como módulo e HDT (heat deflection temperature), melhoradas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O método para obtenção de nanocompósitos deste invento possui as seguintes etapas:

- (a) Dispersão do grafite com auxílio de ultra-som em um solvente compatível com o polímero a ser utilizado na confecção do nanocompósito, agitação mecânica pelo tempo necessário, gerando uma mistura doravante denominada M1;
- (b) Mistura de um polímero à M1 com aquecimento, dissolução completa do polímero. Esta mistura doravante denominada M2, será agitada mecanicamente até evaporação do solvente que será condensado para posterior reuso.

Adicionalmente à mistura M1 na etapa (a) pode ser acrescentado um agente de fluxo com baixa viscosidade e compatível com o grafite, a fim de auxiliar a separação das lamelas. O agente de fluxo consiste de um óleo de baixa viscosidade na faixa de 20 a 600cP, preferencialmente de 100 a 200cP na temperatura de operação. Esses óleos compreendem óleos minerais, bem como oligômeros, do tipo polietileno-glicol, polipropileno-glicol e poliolefinas, tais como polietilenos, polipropilenos e poliiisobutilenos de baixo peso molecular. A quantidade de óleo passível de ser usada esta compreendida entre 0,2 e 12% em peso, preferencialmente entre 0,5 e 6% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

O solvente a ser utilizado na etapa (a) da presente invenção é um solvente volátil que possua afinidade com a matriz polimérica do nanocompósito a fim de dissolvê-lo na etapa (b) e certa afinidade com o grafite a fim de formar uma suspensão como descrito na etapa (a). Os solventes orgânicos voláteis compreendem preferencialmente solventes apolares aromáticos, tais como dimetilbenzeno, metilbenzeno, etilbenzeno, decalina, decahidro naftaleno, ou misturas destes, não limitantes nas quantidades compreendidas de 20 a 1000g de solvente/g de grafite.

Posteriormente à etapa (b), segue-se a retirada total do solvente da mistura M2 pelo uso de estufa evacuada e em temperatura compatível com a evaporação do solvente em questão.

O grafite utilizado neste invento é o grafite expandido preparado através do rápido choque térmico do grafite intercalado a altas temperaturas. Este choque leva a uma rápida volatilização dos intercalantes causando uma expansão *c-axis* de até 300 vezes.

A agitação mecânica utilizada nas etapas (a) e (b) é preferencialmente realizada em

condições vigorosas. Qualquer tipo de sistema de agitação pode ser utilizado, desde que promova a mistura com a intensidade necessária e que garanta a homogeneidade da dispersão.

Os polímeros capazes de serem empregados no preparo dos nanocompósitos obtidos
5 através deste invento são polímeros que possam ser dissolvidos à temperatura ambiente ou sob aquecimento, conforme a etapa (b), e que não sejam degradados e se mantenham dissolvidos na temperatura de evaporação do solvente escolhido. Dentre os polímeros indicados, encontram-se as poliolefinas, tais como polietileno e seus copolímeros, polipropileno e seus copolímeros, copolímeros polares como EVA, elastômeros como poli-
10 isobutileno, poli-isopreno, SBR, SBS, poliésteres como PET, poli(ácido láctico) e poli(hidróxi alcanatoatos), além de poliestireno, PVC, ABS e poliamidas. Os polímeros são utilizados numa concentração de 81 a 99,6% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

O presente invento pode ser mais bem compreendido pelos exemplos infracitados
15 não se limitando aos mesmos.

EXEMPLO 1 – exemplo A1

Para 6g de nanocompósito, grafite expandido (0,12g ou 2% do total) e o óleo polipropileno glicol (0,06g ou 1% do total) foram adicionados à 150mL de xileno em
20 um banho de ultra-som a 60°C com agitação mecânica de 300rpm por 4 horas. Essa mistura foi chamada de M1.

A mistura M1 foi retirada do ultra-som e foi adicionado polipropileno homopolímero (5,82g ou 97% do total). Esta mistura, chamada de M2, foi mantida sob agitação mecânica de 300rpm e aquecimento a 140°C sob refluxo. Nesta etapa foi
25 possível verificar a total dissolução do polímero.

Após secagem da mistura M2 até aproximadamente 50mL, esta mistura foi seca em estufa à vácuo a 80°C até peso constante.

EXEMPLO 2 – exemplo comparativo C1

Para 6g de nanocompósito, grafite expandido (0,12g ou 2% do total) foram adicionados à 150mL de xileno em um banho de ultra-som a 60°C com agitação mecânica de 300rpm por 4 horas. Essa mistura foi chamada de M1.

5 A mistura M1 foi retirada do ultra-som e foi adicionado polipropileno homopolímero (5,88g ou 98% do total). Esta mistura, chamada de M2, foi mantida sob agitação mecânica de 300rpm e aquecimento a 140°C sob refluxo. Nesta etapa foi possível verificar a total dissolução do polímero.

Após secagem da mistura M2 até aproximadamente 50mL, esta mistura foi seca em estufa à vácuo a 80°C até peso constante.

10 EXEMPLO 3 – exemplo comparativo C2

O segundo teste comparativo (C2) foi feito pela metodologia usual através de mistura no estado fundido pelo processo de extrusão em extrusora dupla rosca co-rotatória com anterior mistura física dos componentes nas mesmas proporções do exemplo C1 – 2% de grafite e 98% de polipropileno homopolímero. No método da
15 intercalação no fundido a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido.

As propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos preparados no Exemplo (A1), nos Exemplos Comparativos (C1 e C2) e do polímero puro (PP) foram avaliadas a partir dos corpos de prova injetados e de acordo com a seguinte metodologia:

- 20 1) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): Os ensaios foram realizados no equipamento da TA Instruments modelo Q800 em corpos de prova com geometria retangular conforme a norma ASTM D-638 tipo I. Os experimentos foram executados no modo *singlecantilever* de -30 a 130°C a 3°C/ min com um movimento oscilatório de 1Hz e deformação de 0,1%. Foram avaliados o
25 módulo de armazenamento (E') a 23°C e a temperatura de transição vítrea (Tg). A temperatura de deflexão térmica (*heat deflection temperature* – HDT) dos nanocompósitos foi medida no DMA no modo *three-point bending* com uma carga aplicada de 1,82MPa, segundo a norma ASTM D-648.

2) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): As análises foram efetuadas em um equipamento DSC Thermal Analyst 2100 da TA Instruments em um intervalo de 30 a 200°C a uma taxa de 10°C/min. Foram avaliadas a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e o percentual de cristalinidade (X_c) dos polímeros.

Os resultados dos testes referidos acima se encontram na Tabela 1. As curvas obtidas pela análise de DMA se encontram na Figura 1. Todos os Exemplos possuem 2% de grafite expandido em sua composição a fim de verificar somente o efeito do método de obtenção dos nanocompósitos.

10

Os componentes utilizados nos exemplos foram:

Polipropileno homopolímero com índice de fluidez de 3,5g/ 10min (2,16kg / 230°C) e densidade 0,905g/ cm³.

Grafite expandido da Nacional do Grafite.

15 Polipropileno glicol (PPG) com peso molecular de 1000g/mol, densidade de 1,005g/ cm³, viscosidade de 190cP e temperatura inicial de solidificação de -36°C.

Solventes p.a.

TABELA 1

Amostra	E' (MPa)	T _g (°C)	HDT (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
PP	1155	13	42	115	164	48
A1	1788	13	61	119	165	40
C1	1589	11	55	123	165	48
C2	1296	13	50	125	165	40

20 Pela análise dos dados da Tabela 1, é possível verificar que os nanocompósitos preparados de acordo com a presente invenção (A1 e C1) apresentaram propriedades mecânicas e térmicas superiores ao polímero puro, com um substancial incremento de 56% no módulo de armazenamento e de 19°C na temperatura de deflexão térmica (HDT) de A1 em comparação ao PP.

O nanocompósito obtido pelo processo descrito no presente invento, A1, obteve módulo de armazenamento 12% superior à amostra comparativa C1, demonstrando que o óleo obteve efeito quanto separação das lamelas do grafite devido ao seu caráter mais polar.

- 5 Comprova-se também, de acordo com a Tabela 1, que os nanocompósitos obtidos através do processo descrito no presente invento possuem propriedades superiores às encontradas no nanocompósito do Exemplo Comparativo (C2), obtido através da metodologia usual de mistura no estado fundido.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

- 10 Figura 1: curvas da análise de DMA dos nanocompósitos reivindicados neste invento e dos exemplos comparativos.

REIVINDICAÇÕES

1. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** caracterizado pelo processo ocorrer segundo as etapas:

5 a) Dispersão do grafite com auxílio de ultra-som em um solvente compatível com polímero a ser utilizado na confecção do nanocompósito, agitação mecânica pelo tempo necessário;

b) Mistura do polímero à dispersão obtida na etapa (a) com aquecimento até evaporação do solvente e fusão completa do polímero, agitação contínua até evaporação do solvente;

c) Retirada total do solvente sob vácuo em uma estufa.

2. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** conforme a reivindicação 1, caracterizado por, opcionalmente, poder se utilizar na composição do polímero durante a etapa A um agente de fluxo com baixa viscosidade e compatível com o grafite a fim de auxiliar a separação das lamelas.

3. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo agente de fluxo compreender um óleo de baixa viscosidade na faixa de 20 a 600cP, preferencialmente de 100 a 200cP na temperatura de operação, compreendidos de óleos minerais, bem como oligômeros, do tipo polietileno-glicol, polipropileno-glicol e poliolefinas, tais como polietilenos, polipropilenos e poliisobutilenos de baixo peso molecular.

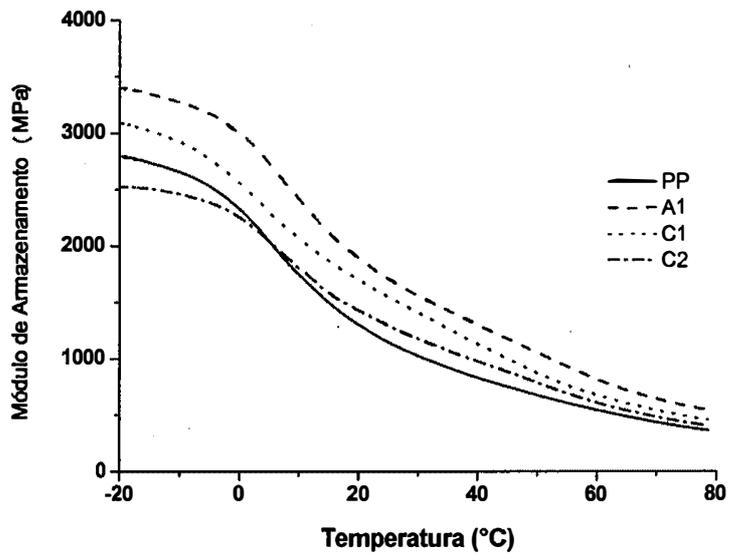
4. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela quantidade de óleo estar compreendida entre 0,2 e 12% em peso, preferencialmente entre 0,5 e 6% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

5. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender o uso de grafite expandido.
- 5 6. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender uma faixa de teor de grafite de 0,2 a 10% em peso, preferencialmente 0,5 a 7% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.
- 10 7. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar solvente orgânico volátil ou uma mistura de solventes orgânicos voláteis, preferencialmente solventes apolares aromáticos, tais como dimetilbenzeno, metilbenzeno, etilbenzeno, decalina, decahidro naftaleno.
- 15 8. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com as reivindicações 1 e 7, caracterizado pela concentração de solvente orgânico estar compreendida na faixa de 20 a 300g de solvente/g de grafite.
- 20 9. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar polímeros tais quais, poliolefinas, como polietileno e seus copolímeros, polipropileno e seus copolímeros, copolímeros polares como EVA, elastômeros como poli-isobutileno, poli-isopreno, SBR, SBS, poliésteres como PET, poli(ácido láctico) e poli(hidróxi alcanatois), além de poliestireno, PVC, ABS e poliamidas.
- 25

- 5
10. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES** de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por compreender a concentração de polímero na faixa de 81 a 99,6% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.
11. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS** caracterizado por apresentar a morfologia segundo a análise de microscopia eletrônica de transmissão conforme Figura 1.
- 10
12. **NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS** de acordo com as reivindicações 1-11, caracterizado por ser obtido pelo referido processo.

FIGURAS

FIGURA 1



RESUMO

NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DISPERSOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS E PROCESSO DE OBTENÇÃO DESTES

- 5 O processo relatado na presente patente se refere à preparação de nanocompósitos com uma melhor dispersão das partículas na matriz polimérica e os produtos obtidos por este processo. Este processo, juntamente com os componentes da mistura, gera nanocompósitos com propriedades mecânicas e térmicas, como módulo e HDT (heat deflection temperature), melhoradas.