

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS PP/ GRAFITE:  
OBTENÇÃO E PROPRIEDADES**

Dissertação de Mestrado

**Creusa Iara Ferreira**

Porto Alegre, 29 de Abril de 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS PP/ GRAFITE: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES**

**Creusa Iara Ferreira**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) da UFRGS, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

O presente trabalho foi realizado no Instituto de Química da UFRGS no período de Março de 2007 e Abril de 2008, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler.

*Comissão Examinadora*

Adriane Gomes Simanke

Naira Maria Balzaretto

Oswaldo de Lázaro Casagrande Jr.

## DEDICATÓRIA

Àqueles que sempre estiveram ao meu  
lado: aos meus pais e ao Rodrigo.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me iluminar e me dar forças para alcançar meus objetivos;

A minha família, especialmente aos meus pais, por sempre estarem ao meu lado me auxiliando em todos os momentos;

Ao meu namorado Rodrigo, por todos os momentos bons e ruins, quando estive sempre comigo, me apoiando e acreditando em mim;

A todos os amigos que, estando ou não perto, torceram por mim; em especial ao pessoal do K-212 (aos que são e aos que sempre serão meus colegas);

A Prof<sup>a</sup>. Raquel Mauler por mais esta acolhida em seu grupo e mais esta pequena jornada que pude tê-la como orientadora, obrigada por todos os ensinamentos;

Ao pessoal da Braskem pela oportunidade neste projeto e pela bolsa, em especial ao Mauro Oviedo, por toda a ajuda no andamento da pesquisa como grande colaborador;

Ao CTI da Braskem e analistas pelas análises realizadas;

Ao Lacer pelas análises de granulometria.

A todos que de alguma forma fizeram parte de mais este degrau na minha vida,  
meu sincero obrigado.

# SUMÁRIO

Sumário.....	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Considerações Iniciais.....	1
1.2. Objetivos.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Nanocompósitos.....	4
2.1.1. Tipos de Nanocargas.....	6
2.1.2. Obtenção dos Nanocompósitos.....	6
2.1.3. Morfologia dos Nanocompósitos.....	8
2.1.4. Mecanismos de Reforço.....	10
2.1.5. Propriedades dos Nanocompósitos.....	12
2.2. Polipropileno.....	14
2.2.1. Aplicações.....	15
2.3. Grafite.....	17
2.3.1. Tipos de Grafite.....	18
2.3.2. Estado da Arte.....	22
3. Parte Experimental.....	25
3.1. Materiais.....	25
3.2. Obtenção dos Nanocompósitos.....	26
3.3. Técnicas de Caracterização.....	27
3.3.1. Tamanho de Partículas por Difração de Laser.....	27
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	28

3.3.4. Ensaio de Flexão.....	29
3.3.5. Impacto Izod.....	29
3.3.6. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	29
3.3.7. Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	30
3.3.8. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	30
3.3.9. Reometria Rotacional.....	31
3.3.10. Resistividade Elétrica.....	31
4. Resultados e Discussão.....	32
4.1. Avaliação de Diferentes Grafites.....	32
4.1.1. Caracterização dos Grafites.....	33
4.1.2. Morfologia dos Nanocompósitos.....	36
4.1.3. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos.....	37
4.1.4. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos.....	39
4.1.5. Considerações desta Etapa.....	41
4.2. Avaliação dos Métodos de Preparação.....	42
4.2.1. Morfologia dos Nanocompósitos.....	42
4.2.2. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos.....	45
4.2.3. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos.....	46
4.2.4. Considerações desta Etapa.....	47
4.3. Avaliação de Diferentes Aditivos.....	49
4.3.1. Considerações Sobre os Aditivos Utilizados.....	49
4.3.2. Morfologia dos Nanocompósitos.....	50
4.3.3. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos.....	51
4.3.4. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos.....	53
4.3.5. Considerações desta Etapa.....	54
4.4. Avaliação de Diferentes Teores de Grafite.....	55
4.4.1. Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos.....	55
4.1.4. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos.....	56
4.4.3. Propriedades Reológicas dos Nanocompósitos.....	59
4.4.4. Propriedades Elétricas dos Nanocompósitos.....	60
4.4.5. Considerações desta Etapa.....	62
5. Conclusões.....	64

5.1. Considerações Finais.....	64
5.2. Proposta para Trabalhos Futuros.....	65
6. Bibliografia.....	67

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Esquema da aplicação de nanotecnologia a polímeros.....	1
Figura 2.1.1. Módulo em relação a diferentes tipos de cargas e concentrações.....	5
Figura 2.1.2. Geometria das nanocargas.....	6
Figura 2.1.3. Ilustração esquemática de distribuição/ dispersão.....	8
Figura 2.1.4. Morfologia dos nanocompósitos.....	9
Figura 2.1.5. Esquema do mecanismo de dispersão das nanocargas.....	10
Figura 2.1.6. Mecanismo de reforço.....	11
Figura 2.1.7. Esquema de deformação de um nanocompósito e de um polímero.....	11
Figura 2.1.8. Esquema de permeabilidade a gases devido a difusão entre as partículas.....	12
Figura 2.2.1. Esquema de polimerização do polipropileno.....	14
Figura 2.2.2. Consumo de PP por processo de conversão.....	16
Figura 2.3.1. Minério de grafite natural.....	16
Figura 2.3.2. Representação da estrutura de lamelas do grafite.....	18
Figura 2.3.3. (a) Grafite intercalado. (b) Grafite expandido.....	19
Figura 2.3.4. Representação dos tipos de grafite.....	19
Figura 2.3.5. Esquema de produção de diferentes tipos de grafite.....	20
Figura 2.3.6. Esquema da estrutura química do grafite expandido.....	21
Figura 2.3.7. Comparação do módulo de flexão com diferentes cargas.....	22
Figura 2.3.8. Comparação da permeabilidade ao oxigênio entre diferentes cargas.....	23
Figura 4.1. Organograma de obtenção dos nanocompósitos deste trabalho.....	32
Figura 4.1.1. Imagens de MEV dos grafites intercalado e expandido.....	35
Figura 4.1.2. Imagens de MET dos nanocompósitos com grafite intercalado e expandido.....	36
Figura 4.1.3. Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes grafites em função do tempo e da temperatura.....	38
Figura 4.2.1. Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com PP granulado e micronizado.....	39
Figura 4.1.4. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos com diferentes grafites.....	40



Figura 4.2.1. Esquema de obtenção das amostras por diferentes métodos de preparação.....	42
Figura 4.2.2. Imagens de MET dos nanocompósitos preparados do grafite resultante do processo de sonificação.....	44
Figura 4.2.3. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos através de diferentes métodos de preparação.....	47
Figura 4.3.1. Estrutura química dos plastificante.....	49
Figura 4.3.2. Estrutura química do agente nucleante.....	50
Figura 4.3.3. Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com e sem plastificante.....	51
Figura 4.3.4. Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes aditivos em função do tempo e da temperatura.....	52
Figura 4.3.5. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos com diferentes aditivos.....	53
Figura 4.4.1. Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite em função (a) do tempo e (b) da temperatura.....	56
Figura 4.4.2. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.....	57
Figura 4.4.3. Variação do HDT dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.....	58
Figura 4.4.4. (a) Módulo armazenamento e (b) $\tan \delta$ dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.....	59
Figura 4.4.5. Viscosidade complexa em função da frequência.....	59
Figura 4.4.6. Esquema de rede tridimensional formada pelas nanocargas.....	60
Figura 4.4.7. Resistividade elétrica em função do teor de grafite.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1. Propriedades físicas dos grafites.....	33
Tabela 4.1.2. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes grafites.....	38
Tabela 4.1.3. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes grafites.....	39
Tabela 4.2.1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos através de diferentes métodos de preparação.....	45
Tabela 4.2.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos através de diferentes métodos de preparação.....	46
Tabela 4.3.1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com ou sem uso de aditivos.....	52
Tabela 4.3.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com ou sem uso de aditivos.....	53
Tabela 4.4.1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.....	55
Tabela 4.4.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.....	57
Tabela 4.4.3. Viscosidade a dadas frequências em função do teor de grafite.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\Delta G$  – Energia livre do sistema

$\Delta H$  – Entalpia do sistema

$\Delta S$  – Entropia do sistema

T - Temperatura

HDT – Temperatura de deflexão térmica

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

PP – Polipropileno

GI – Grafite intercalado

GE – Grafite expandido

PPG – Polipropileno glicol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

DMA – Análise dinâmico-mecânica

E' – Módulo de armazenamento

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão

X<sub>c</sub> – Percentual de cristalinidade

t<sub>½</sub> - tempo para alcançar 50% de cristalização

## **RESUMO**

Nanocompósitos de polipropileno e grafite foram obtidos neste trabalho através de intercalação no fundido em extrusora dupla rosca. Foram avaliadas as morfologias, propriedades térmicas e mecânicas do material resultante.

O trabalho foi subdividido em quatro partes onde inicialmente foram testados diferentes tipos de grafite (intercalados e expandidos). Em seguida diferentes formas de obtenção dos nanocompósitos, como pré-preparação dos grafites ou diferentes granulometrias do polímero, foram avaliadas. Também foram testados alguns aditivos a fim de verificar melhoria nas propriedades, seja pelo auxílio na dispersão da carga (plastificantes), seja pelo aumento da cristalinidade (nucleante). Por fim foram avaliados diferentes teores de grafite a fim de, a partir do melhor grafite, do melhor método e do melhor teor, alcançar o sistema com as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas ótimas.

Todos os nanocompósitos de grafite apresentaram ganho significativo em propriedades mecânicas com aumento em módulo de flexão, módulo de armazenamento, HDT e Tg. As propriedades térmicas também foram realçadas com o uso da nanocarga devido ao seu efeito nucleante causando um aumento na temperatura e na taxa de cristalização. A morfologia dos nanocompósitos mostrou uma má dispersão do grafite na matriz polimérica.

## **ABSTRACT**

Nanocomposites with polypropylene and graphite were obtained using melt intercalation in a twin screw extruder. Morphology, thermal and mechanical properties of the resultant material were evaluated.

The work was subdivided into four parts where initially different kinds of graphite (intercalated and expanded) were tested. Following, different forms to obtain nanocomposites were evaluated, as the polymer with different granulometries, pre-preparation of graphite using intensive mixing, sonification or masterbatch. Also, some additives, processing aid (plasticizers) or crystallinity nucleating were tested to evaluate their effect in the properties. At last, different quantity of graphite was used, and then, through the best graphite amount, preparation method and additives, to obtain optimum thermal, mechanical, and electrical properties.

All the graphite nanocomposites presented significative gain in mechanical properties with increment in flexural modulus, storage modulus, HDT, and Tg. The thermal properties were enhanced with the use of nanoparticles due its nucleating effect that causes an improvement in the crystallization temperature and in its rate. The morphology of the nanocomposites showed a bad dispersion of the graphite in the polymer matrix.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A busca por soluções através da avaliação e aprimoramento de materiais é um dos objetivos do estudo em ciência dos materiais. Neste contexto, o uso de nanotecnologia tem sido estudado com a finalidade de se encontrar materiais com propriedades superiores.

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. Estes materiais, por possuírem um de seus componentes em escala nanométrica, apresentam características diferenciadas com relação à performance em comparação aos materiais compósitos convencionais.

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 (como mostra a Figura 1.1.1), característica buscada pela indústria para polímeros tipo *commodity* como o polipropileno.<sup>1,2</sup>

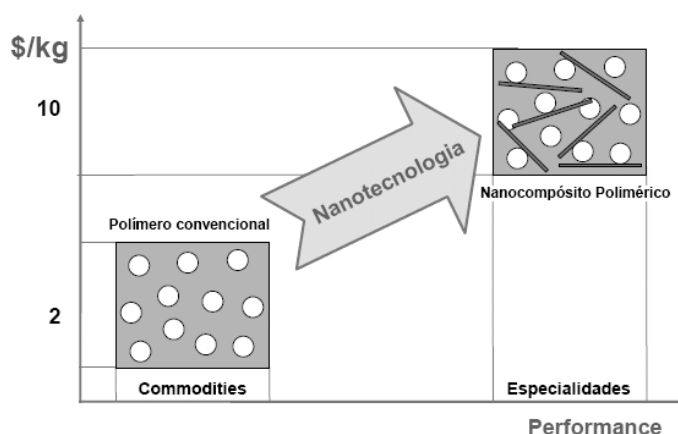


Figura 1.1.1. Esquema da aplicação de nanotecnologia a polímeros.<sup>5</sup>

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.<sup>3,4</sup>

## 1.2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é obter nanocompósitos com polipropileno e grafite buscando otimizar as propriedades térmicas e mecânicas destes materiais. Para alcançar esta finalidade, o trabalho foi dividido em algumas etapas com o intuito de encontrar o sistema com as melhores propriedades. Assim, o trabalho encontra-se subdividido da seguinte forma:

- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas e a morfologia dos nanocompósitos obtidos a partir de diferentes tipos de grafites intercalados e expandidos;
- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos preparados a partir de diferentes métodos de obtenção;
- Verificar a influência da adição de diferentes aditivos nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia dos nanocompósitos;
- Avaliar os nanocompósitos obtidos através de diferentes teores de grafite quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e elétricas.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. NANOCOMPÓSITOS**

A busca por novos materiais com propriedades diferenciadas é amplamente estudada no ramo da ciência dos materiais. Neste contexto, a nanotecnologia tem sido aplicada a fim de desenvolver materiais com características nunca antes encontradas. Nanocompósitos são materiais que, através da nanotecnologia, alcançam uma melhor performance quando comparados com suas matérias primas. Desta forma, estes novos materiais, que muitas vezes são multifuncionais, podem ser uma alternativa a outros materiais já existentes de custo elevado.

Materiais nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como sendo constituídos de um sistema formado pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que a de seus componentes individuais. Os nanocompósito diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase de reforço com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica.<sup>6,7</sup>

Os constituintes de um nanocompósito são denominados de matriz e nanoreforço (ou nanocarga). A principal função da matriz é dispersar o nanoreforço e, quando submetida a uma tensão mecânica, deformar a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. O nanoreforço deve suportar a carga aplicada ao material limitando a deformação do mesmo, e ao mesmo tempo aumentando resistência, dureza, rigidez e diminuindo a corrosão e a fadiga quando comparado o nanocompósito com a matriz.<sup>8</sup>

O polipropileno é um termoplástico amplamente estudado em nanocompósitos como matriz polimérica por apresentar um bom balanço de propriedades, fácil processabilidade e relativo baixo custo. Contudo, este polímero apresenta baixa estabilidade dimensional, alta permeabilidade a gases, e baixa condutividade térmica e

elétrica, propriedades que são buscadas com o uso de nanocargas associadas à matriz. A adição de nanocargas ainda oferece a vantagem de não piorar as propriedades de fratura do polímero, como ductilidade e resistência ao impacto, e de não alterar a facilidade de processamento do material.<sup>9-12</sup>

Nanocargas têm apresentado grande interesse acadêmico e industrial devido ao incremento drástico de propriedades térmicas e mecânicas quando comparado a cargas usadas em compósitos convencionais, como carbonato de cálcio, fibra de vidro, mica e talco. Este efeito está associado à grande área superficial atribuída as nanocargas devido à alta razão de aspecto (razão comprimento por diâmetro –  $L/d$ ). Isto implica em baixas quantidades de nanocarga no nanocompósito para alcançar boas propriedades, gerando materiais de menores densidades quando comparado aos compósitos convencionais.<sup>13</sup>

O efeito desta característica pode ser visualizado na Figura 2.1.1 que relaciona o módulo de flexão de compósitos ou nanocompósitos de polipropileno com diferentes cargas e diferentes concentrações. É possível ver que nanocargas como nanotubos de carbono e argilas necessitam de menores concentrações em comparação às cargas convencionais (vidro moído e talco) para alcançar alto módulo. O reforço das nanocargas também está associado ao seu tamanho – quanto menor for o nanoreforço menor serão suas imperfeições estruturais e assim menores suas falhas.<sup>10, 14-16</sup>

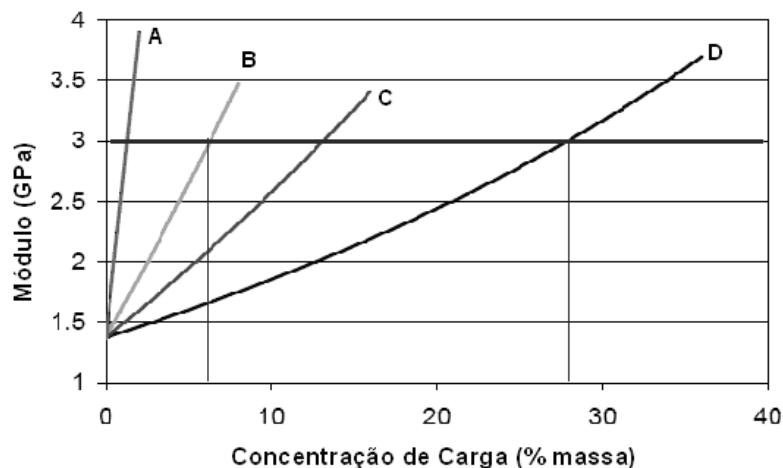


Figura 2.1.1. Módulo em relação a diferentes tipos de cargas e concentrações. A – nanotubos de carbono, B – argila, C – vidro moído, D – talco. Referência módulo PP: 1.37GPa.<sup>17</sup>

### 2.1.1. TIPOS DE NANOCARGAS

As nanocargas podem possuir diferentes tamanhos e formas. As formas devem ter uma, duas ou três dimensões na escala nanométrica (Figura 2.1.2).

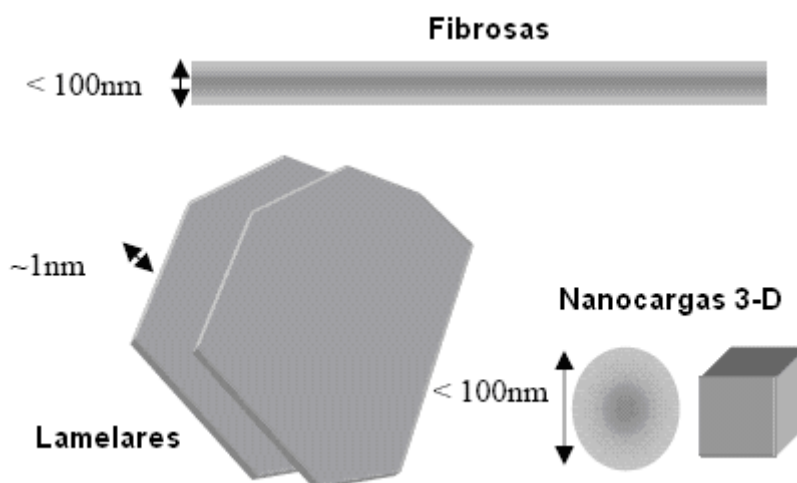


Figura 2.1.2. Geometria das nanocargas.<sup>8</sup>

As esferas – como a sílica e os clusters - possuem as três dimensões nanométricas com um diâmetro <100nm, sendo isodimensionais. As fibras - -como os nanotubos de carbono e as nanofibras de celulose - possuem duas dimensões em nanômetros (espessura e largura) e razão de aspecto de até  $10^6$ . As nanocargas em forma de lamelas ou folhas – como as argilas e o grafite – possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica com espessura na ordem de 1nm.<sup>8, 12</sup>

### 2.1.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são obtidos através de três principais rotas: solução, polimerização *in situ* e intercalação no fundido.<sup>11, 18-20</sup>

- Método da solução: o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for compatível, a fraca interação que une as nanofolhas umas às outras é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado.

- Método da polimerização *in situ*: a nanocarga pode ser dispersa (e inchada no caso de lamelas) em uma solução do monômero e posteriormente a formação do polímero ocorre entre as lamelas pela adição de um iniciador. Também a polimerização pode se dar através da inserção do catalisador entre as lamelas da nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização. A polimerização *in situ* produz em geral nanocompósitos esfoliados.
- Método da intercalação no fundido: a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Geralmente é obtido um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado se houver grande compatibilidade polímero/ nanocarga, e se as condições de processamento forem adequadas. Este método é o mais utilizado pelo não uso de solvente e facilidade de preparo.

Na obtenção de nanocompósitos, a chave para a obtenção das propriedades ótimas é a dispersão/ distribuição das nanocargas na matriz polimérica. A característica inicialmente desejada é a dispersão da nanocarga na matriz. Uma má distribuição da nanocarga na matriz pode atuar como concentrador de tensões, podendo até agir negativamente nas propriedades do material, como pode ser visto na Figura 2.1.3b. Se a dispersão não for apropriada, o contato entre a grande área superficial das nanocargas e a matriz é comprometido, e os agregados de nanocarga podem atuar como defeitos no material, como visto na Figura 2.1.3a. A distribuição está associada com a homogeneidade da amostra enquanto que a dispersão descreve a aglomeração, como pode ser visto na Figura 2.1.3.<sup>14, 21-23</sup>

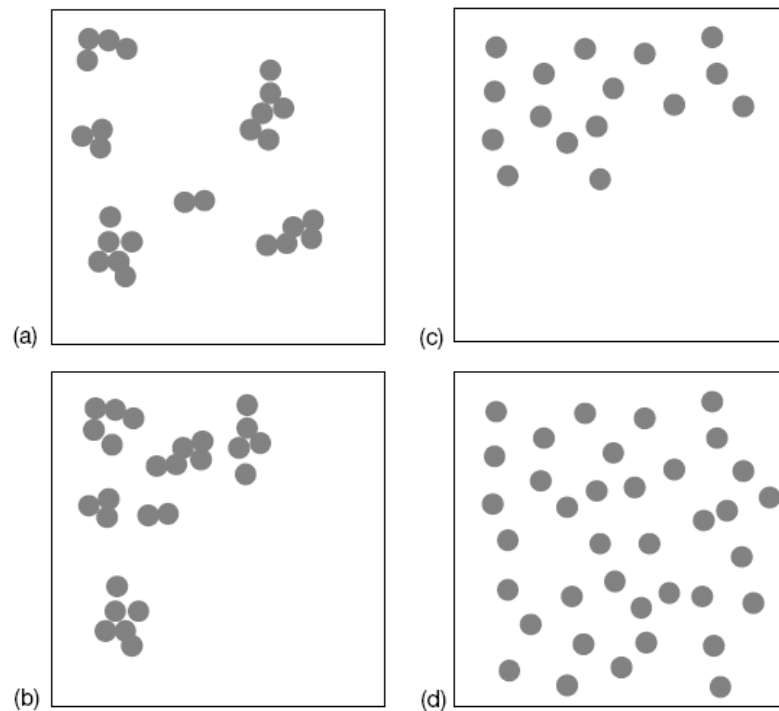


Figura 2.1.3. Ilustração esquemática de distribuição/ dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, (b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão.<sup>13</sup>

### 2.1.3. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

Em um nanocompósito, principalmente os que contêm nanocargas lamelares, três tipos principais de morfologia de dispersão podem existir (Figura 2.1.4):<sup>18, 19, 22-25</sup>

- **Microcompósito:** as partículas do nanoreforço encontram-se aglomeradas, com separação entre as fases. Isto ocorre quando há incompatibilidade entre matriz/ nanoreforço. As propriedades deste material serão semelhantes às de um compósito convencional.
- **Intercalada:** estrutura bem ordenada na qual as cadeias poliméricas entram no espaço entre as lamelas sem separá-las.
- **Esfoliada ou delaminada:** no caso de lamelas, encontram-se separadas o suficiente para que não haja interação entre elas e, portanto, desordenando a estrutura multi-camadas. Esta estrutura é a desejada para os nanocompósitos, pois apresenta o contato de todas as partículas da nanocarga de grande área superficial com o polímero

resultando no aproveitamento máximo das propriedades que o nanoreforço pode conferir ao material.

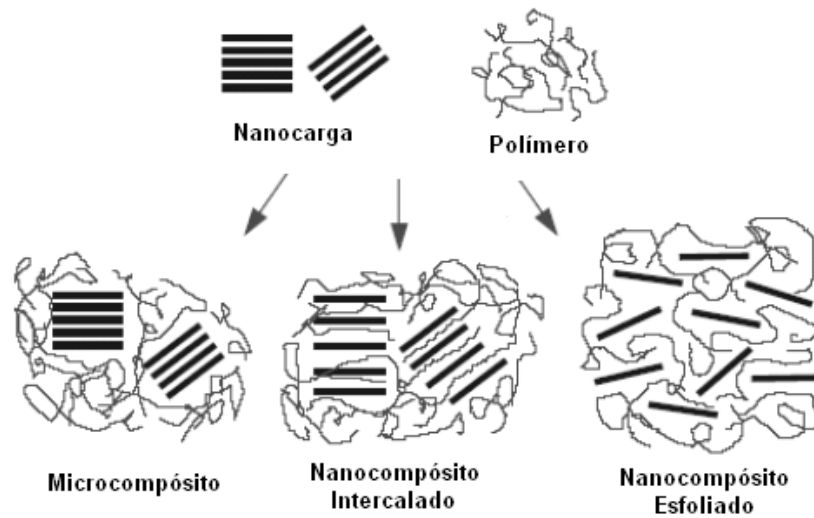


Figura 2.1.4. Morfologia dos nanocompósitos.<sup>5</sup>

Em um nanocompósito, as três morfologias citadas anteriormente podem ser encontradas em um mesmo sistema. A separação das lamelas, no caso de nanocargas lamelares, depende da força de interação favorável entre o polímero e o nanoreforço e posterior diminuição da energia do sistema.

O mecanismo de esfoliação pode ser descrito em dois estágios, conforme pode ser visto na Figura 2.1.5. Inicialmente o polímero entra nas galerias das lamelas através do transporte do polímero puro para dentro dos espaços interlamelares. Este mecanismo envolve a capacidade de difusão das cadeias para dentro das galerias, e está relacionado com a afinidade física ou química dos componentes. Posteriormente, os tactóides de lamelas são esfoliados através de cisalhamento e escorregamento das lamelas com o aumento do contato das folhas com o polímero.<sup>14</sup> No caso de não ocorrer a difusão do polímero nas lamelas da nanocarga (fraca interação entre ambos) ocorrerá somente a quebra dos agregados de tactóides em fragmentos menores mas ainda ordenados.

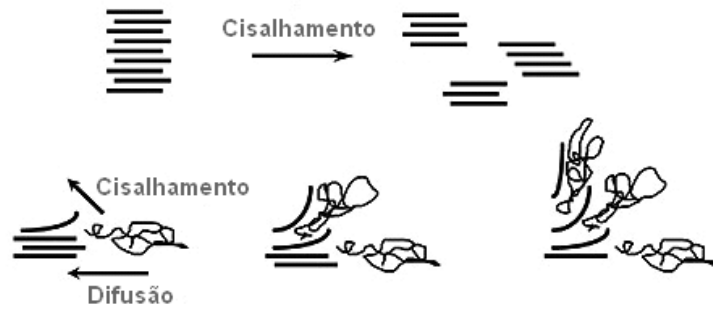


Figura 2.1.5. Esquema do mecanismo de dispersão das nanocargas.<sup>26</sup>

Este mecanismo de esfoliação descrito somente será alcançado se a interação polímero/ nanocarga for favorável. Para que o processo ocorra, o sistema deve possuir uma energia livre total negativa através da entropia e entalpia balanceadas ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ). O fator entrópico diminui com o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas de lamelas, levando a uma menor contribuição para o valor negativo de energia livre. Assim, para que a energia livre seja negativa o fator entálpico deve ser favorável (e, portanto negativo) através da interação entre a nanocarga e a matriz.<sup>14, 27- 29</sup>

#### 2.1.4. MECANISMOS DE REFORÇO

O mecanismo de reforço da nanocarga na matriz é difícil de ser explicado. Em compósitos tradicionais, a carga aplicada é transferida ao reforço e, se este possuir alto módulo de Young, aumentará o módulo do material. No caso das nanocargas, muitas vezes o reforço tem a mesma dimensão das cadeias poliméricas, o que leva a outros mecanismos envolvidos, como a interação química direta entre os componentes. O reforço em nanocompósitos está associado a dois mecanismos:<sup>13, 30</sup>

- Como pode ser visto na Figura 2.1.6a, a mistura de uma nanocarga de módulo de Young alto com uma matriz de módulo inferior resulta em um material com módulo de Young intermediário. Este efeito se dá através da transferência de tensões da matriz para a nanocarga derivando na maior resistência mecânica do material. A Figura 2.1.6b mostra o mecanismo de transferência de tensão para a nanocarga a nível micromecânico. A tensão aplicada ao longo da nanocarga é menos suportada nas terminações, sendo que esta é transferida via tensão de cisalhamento na interface matriz/nanoreforço. Este comportamento salienta a importância de uma boa interface entre os

componentes no controle do módulo do material, caracterizado por uma boa adesão entre as fases. No caso dos nanocompósitos, a alta área superficial da carga resulta em uma grande interface e, portanto aumenta o módulo através da maior tensão de cisalhamento suportada.

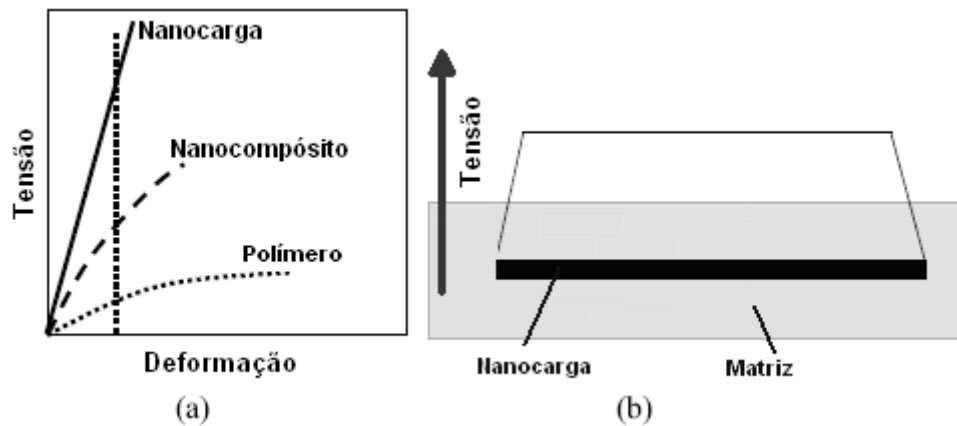


Figura 2.1.6. Mecanismo de reforço. (a) curva típica tensão x deformação de um polímero, de uma carga de alto módulo e do compósito resultante. (b) transferência de carga da matriz para o nanoreforço em seu comprimento em relação à tensão aplicada.<sup>13</sup>

- O segundo mecanismo presente no reforço de nanocompósitos é a restrição do movimento das cadeias poliméricas pela carga. Conforme esquematiza a Figura 2.1.7, a deformação resultante da aplicação de uma tensão no polímero puro é maior do que a deformação observada no nanocompósito polimérico. A restrição de movimentos do polímero devido à presença de nanocargas pode modificar a relaxação do polímero, a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade do material, resultando em um aumento do módulo em comparação ao polímero puro.

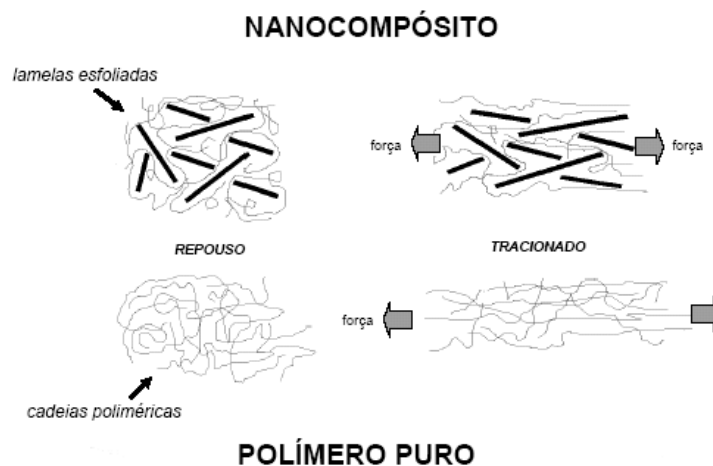


Figura 2.1.7. Esquema de deformação de um nanocompósito e de um polímero.<sup>5</sup>



Em materiais reforçados com nanocargas, um dos problemas encontrados é a diminuição da ductilidade do material devido à adição de uma nanocarga rígida. Isto ocorre devido ao efeito concentrador de tensões dos aglomerados de nanoreforço, facilitando o início de falha do material. Assim, a dispersão das nanocargas apresenta um papel importante, pois ao diminuir o efeito concentrador de tensões, a ductilidade pode não ser afetada. Além disso, as nanocargas possuem a vantagem de ter um comprimento menor que o crítico e, portanto não romperem, auxiliando na manutenção da propriedade de ductilidade do material.<sup>13, 16, 30</sup>

### 2.1.5. PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Além do excelente desempenho nas propriedades mecânicas nos nanocompósitos (como aumento na resistência à tração, módulo de flexão e na temperatura de deflexão térmica - HDT) outras propriedades também apresentam grande ganho com o uso de nanocargas. Algumas são citadas a seguir:<sup>13, 20</sup>

- Propriedades de barreira: os nanocompósitos apresentam propriedade de barreira devido à dificuldade que impõem à difusão dos gases. Isto ocorre, pois as nanocargas apresentam baixa permeabilidade a gases fazendo com que os gases tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas para que haja difusão (Figura 2.1.8). Esta propriedade de barreira será mais eficiente quanto melhor dispersa estiver a nanocarga na matriz, ou seja, em uma morfologia esfoliada.

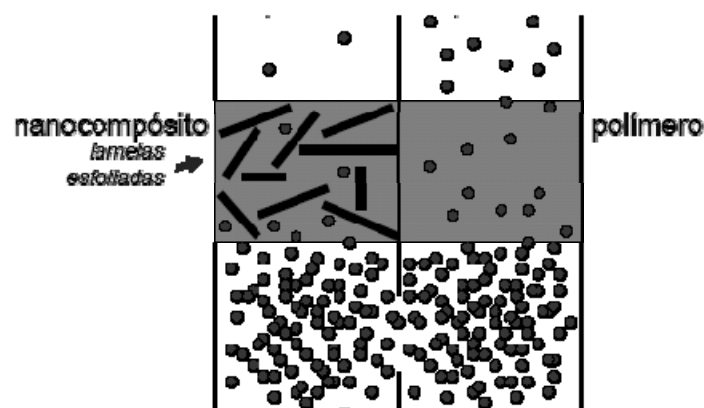


Figura 2.1.8. Esquema de permeabilidade a gases devido a difusão entre as partículas.<sup>5</sup>

- Coeficiente de expansão térmica linear (CETL): uma maior estabilidade dimensional é alcançada com o uso de nanocargas que apresentam baixo CETL. Isto ocorre, pois as nanocargas ao terem baixa expansão térmica restringem o movimento do polímero que se encontra em suas adjacências e, portanto resulta em uma menor expansão de todo o material. Este efeito, quando muito pronunciado, pode causar um efeito indesejado uma vez que a restrição da matriz pode causar tensões internas e, posteriormente, a falha prematura do material.
- Estabilidade térmica: a estabilidade térmica alcançada pelos nanocompósitos está associada ao efeito de barreira. A dificuldade de difusão do oxigênio no nanocompósito (agente de degradação) auxilia na maior estabilidade térmica destes materiais assim como a restrição da saída dos voláteis formados pela decomposição, resultando em um material que suporta por mais tempo a degradação.
- Condutividade elétrica: nanocargas condutoras podem conferir esta propriedade ao nanocompósito. A condutividade é alcançada quando uma rede tridimensional de nanocargas condutoras é formada dentro do material. Assim, devido ao menor tamanho de partícula das nanocargas, o espaço interpartícula é diminuído com relação aos compósitos convencionais e a condutividade é alcançada a menores teores de nanocarga.

Em diversas áreas de aplicação, os nanocompósitos competem com os compósitos tradicionais. Contudo, algumas propriedades complexas alcançadas pelos nanocompósitos fazem deles únicos. 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, anti-estáticas e condutoras e na área médica devido à biocompatibilidade.<sup>6, 15</sup>

## 2.2. POLIPROPILENO

Polipropileno (PP) é um termoplástico produzido pela polimerização do propeno (ou propileno) através de catalisadores a fim de produzir um material sólido semicristalino com boas propriedades térmicas, mecânicas e físicas (Figura 2.2.1). As principais características do polímero são baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, brilho, transparência, boa estabilidade térmica, bom balanço rigidez/ impacto e baixa transferência de odor e sabor.<sup>31</sup>

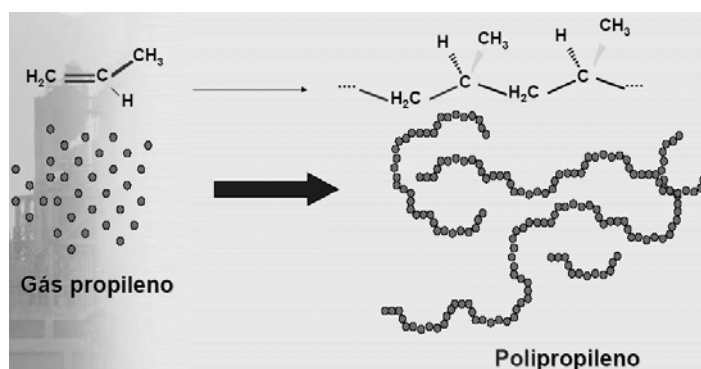


Figura 2.2.1. Esquema de polimerização do polipropileno.<sup>32</sup>

As principais propriedades do polipropileno são reflexos da cristalinidade do polímero. O PP semicristalino apresenta ambas as fases, amorfa e cristalina, sendo que a proporção de cada uma depende não somente das características estruturais e estereoquímicas do polímero, mas também das condições e técnicas na qual a resina será convertida no produto final.

O polipropileno apresenta um bom balanço de propriedades físicas, mecânicas e térmicas em aplicações à temperatura ambiente. É um material com uma rigidez intermediária, baixa densidade e altas temperaturas de fusão (aproximadamente 160°C) e de deflexão térmica.<sup>14, 23, 27, 33</sup>

As propriedades mecânicas de maior interesse em produtos de PP são a rigidez e a resistência à flexão ou tração. O módulo de flexão ou a rigidez aumentam tipicamente com a cristalinidade do material. As propriedades de viscosidade e elasticidade no estado fundido fazem do PP uma resina de fácil processamento e aplicável a uma ampla

faixa técnicas de conformação como extrusão de filmes e fios, termoformagem e extrusão.

### **2.2.1. APLICAÇÕES**

Devido à ampla gama de propriedades do polipropileno, suas aplicações podem ser diversificadas.<sup>10, 34</sup> As aplicações do PP podem ser as seguintes:<sup>19, 35-37</sup>

- Fibras e tecidos: as vantagens do polipropileno nesta aplicação são a baixa densidade, inércia química e resistência à tensão. Esta aplicação abrange carpetes, cordas, sacarias e lonas.
- Filmes: podem ser uni-orientado ou bi-orientado (BOPP). O processo de obtenção dos dois filmes é o mesmo (extrusão com posterior sopro em balão), contudo o filme uni-orientado possui apenas estiramento na direção da máquina, enquanto o BOPP também possui na direção transversal. Isto confere ao último excelente transparência e brilho, flexibilidade e maior resistência. A principal aplicação de ambos é no setor de embalagens, principalmente alimentícia devido à inércia química.
- Chapas/ termoformagem: a aplicação predominante das lâminas de PP é na termoformagem de embalagens rígidas. Uma dificuldade no processamento do polipropileno através da termoformação é a baixa resistência da resina no estado fundido.
- Injeção: Este processo é muito utilizado devido à eficiência, rapidez, aparência e uniformidade das peças produzidas. É aplicado para produzir embalagens rígidas, utilidades domésticas, cabos de ferramentas, cadeiras e garrafas.

No século XX o polipropileno passou por um grande crescimento no mundo todo. A taxa de crescimento de produção do PP nos anos 1960-70 era de aproximadamente 25% ao ano. No período dos anos 1980-2000, a taxa de consumo ficou entre aproximadamente 7 e 12% anuais. A Figura 2.2.2 demonstra o consumo de PP de acordo com o processo de manufatura do produto final, onde é possível ver que

para todas as aplicações houve aumento no consumo do polímero entre os anos de 2000 e 2005.<sup>20</sup>

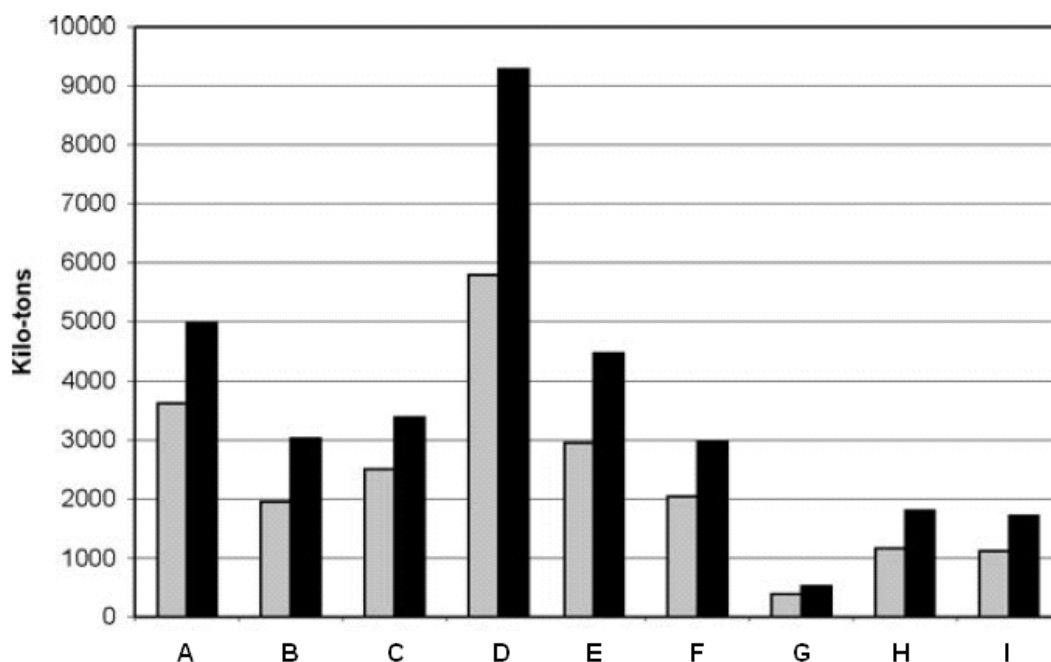


Figura 2.2.2. Consumo de PP por processo de conversão. A - rafia, B – fibras não-tecidos, C – outras fibras, D – injeção, E – filmes orientados, F – filmes não orientados, G - moldagem por sopro, H – lâminas, I – outros processos. Ano 2000 , Ano 2005 .<sup>20</sup>

Os produtos de PP são confeccionados através de diversos processos de conversão. Atualmente está ocorrendo a substituição de outras resinas por polipropileno em peças injetadas, fibras, filmes, em materiais rígidos transparentes (em substituição ao poliestireno) e em polímeros de engenharia com um custo bastante elevado, como em recobrimentos e painéis automotivos.

Por ser um polímero *commodity*, ou seja, de baixo custo agregado, diversos fabricantes de polipropileno estão investindo na conversão desta resina em produtos de especialidades. Desta forma, diversos materiais com propriedades diferenciadas através da incorporação de aditivos ao polímero como compatibilizantes, pigmentos, estabilizantes e nanocargas (como argila, nanotubos de carbono, grafite, nanofibras de celulose e nanopartículas de prata) são comercializados ou estão em pesquisa por grandes empresas.<sup>20, 23, 38, 39</sup> Neste sentido a nanotecnologia vem sendo estudada como solução a fim de agregar valor ao polímero ao mesmo tempo em que aumenta a performance do polipropileno através dos nanocompósitos.

## 2.3. GRAFITE

O grafite (Figura 2.3.1) 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 é possível de ser intercalada entre as folhas do grafite.<sup>40, 41</sup>



Figura 2.3.1. Minério de grafite natural.<sup>42</sup>

A ligação entre os carbonos do grafite possuem uma hibridização  $sp^2$  com ligações  $\pi$  deslocalizadas. Essas ligações deslocalizadas no plano conferem ao grafite seu caráter condutor.<sup>43</sup>

O grafite, arranjado no formato de lamelas, possui uma espessura de 2 a 8nm em cada folha. Estas lamelas encontram-se naturalmente dispostas em agregados, que juntas possuem uma espessura de 7 a 16Å. O espaçamento entre as lamelas encontradas no grafite é de aproximadamente 3,35Å. A estrutura do grafite pode ser esquematicamente visualizada na Figura 2.3.2.<sup>40, 44, 45</sup>

O grafite possui propriedades interessantes como boa condutividade elétrica, aceitável resistência à corrosão e alta condutividade térmica. Além disso, as nanofolhas de grafite combinam o baixo custo e a estrutura lamelar das argilas com as propriedades térmica e elétrica superiores dos nanotubos de carbono, podendo ser uma efetiva alternativa para ambos, resultando em excelentes propriedades multifuncionais.<sup>47-50</sup>

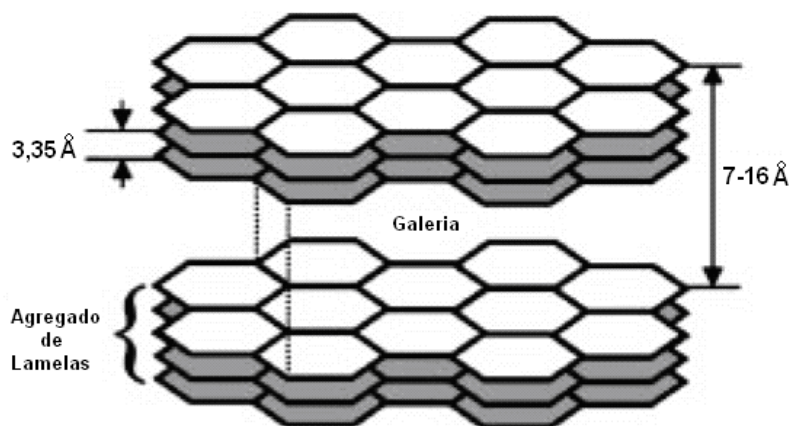


Figura 2.3.2. Representação da estrutura de lamelas do grafite.<sup>46</sup>

Comparado com outras cargas eletricamente condutoras (fibras de aço), o grafite tem como vantagem sua menor densidade ( $3 \text{ kg/m}^3$ ). Esta propriedade proporciona ao nanocompósito o benefício de uma substancial redução da densidade quando comparado a um compósito tradicional.<sup>49</sup>

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.<sup>49</sup>

A dispersão das nanofolhas é parte da 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.<sup>49, 51</sup>

### 2.3.1. TIPOS DE GRAFITE

O grafite pode apresentar-se em três formas: natural, intercalado e expandido. Grafite natural é o mineral sem nenhuma modificação química ou física, é a forma extraída da mina. 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 (Figura 2.3.3).<sup>52</sup>

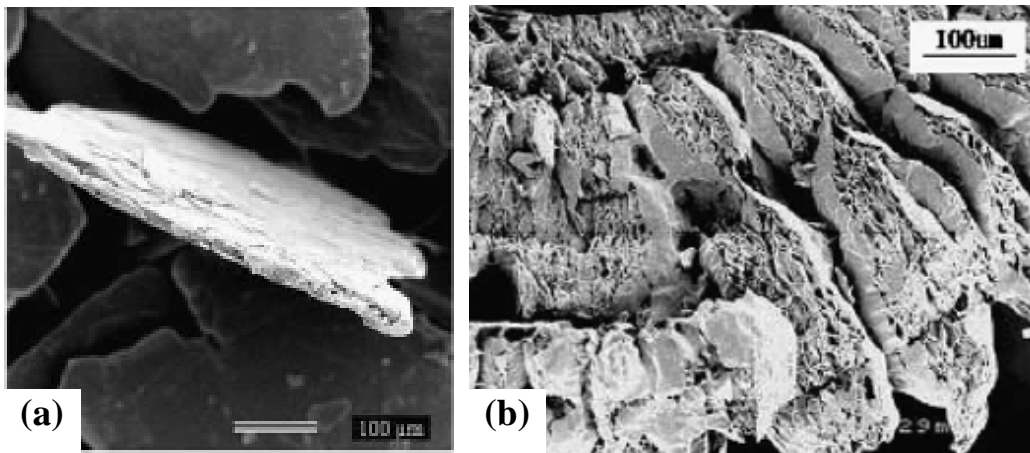


Figura 2.3.3. (a) Grafite intercalado.<sup>53</sup> (b) Grafite expandido.<sup>54</sup>

#### Grafite natural<sup>40</sup>

O maior produtor mundial de grafite natural é a China, com cerca de 40% da demanda. Este tipo de grafite pode ser dividido em macro-cristalino e micro-cristalino de acordo com o tamanho dos cristais (Figura 2.3.4).



Figura 2.3.4. Representação dos tipos de grafite.<sup>40</sup>

O grafite micro-cristalino ou amorfo possui menor pureza e cristalinidade, resultando em menor condutividade e lubrificação. Este grafite é produzido principalmente na China, na Coréia e no México.

O grafite macro-cristalino é subdividido em *flake* e de veio. O grafite de veio é composto por cristais grandes que possuem alta condutividade, lubrificação e pureza. A produção deste grafite ocorre somente em duas minas no Sri-Lanka com poucas reservas, fazendo com que sua aplicação seja em apenas em alguns sistemas



eletroquímicos. O grafite *flake* ou pó é constituído por cristais grandes extraídos com 5 a 40% de pureza. É produzido na China, no Canadá, no Brasil e na África.

A partir do grafite natural é possível obter o grafite intercalado pela inserção de intercalantes entre as lamelas. Este, por sua vez, pode ser transformado em grafite expandido através do choque térmico e expulsão dos intercalantes, conforme mostra a Figura 2.3.5.

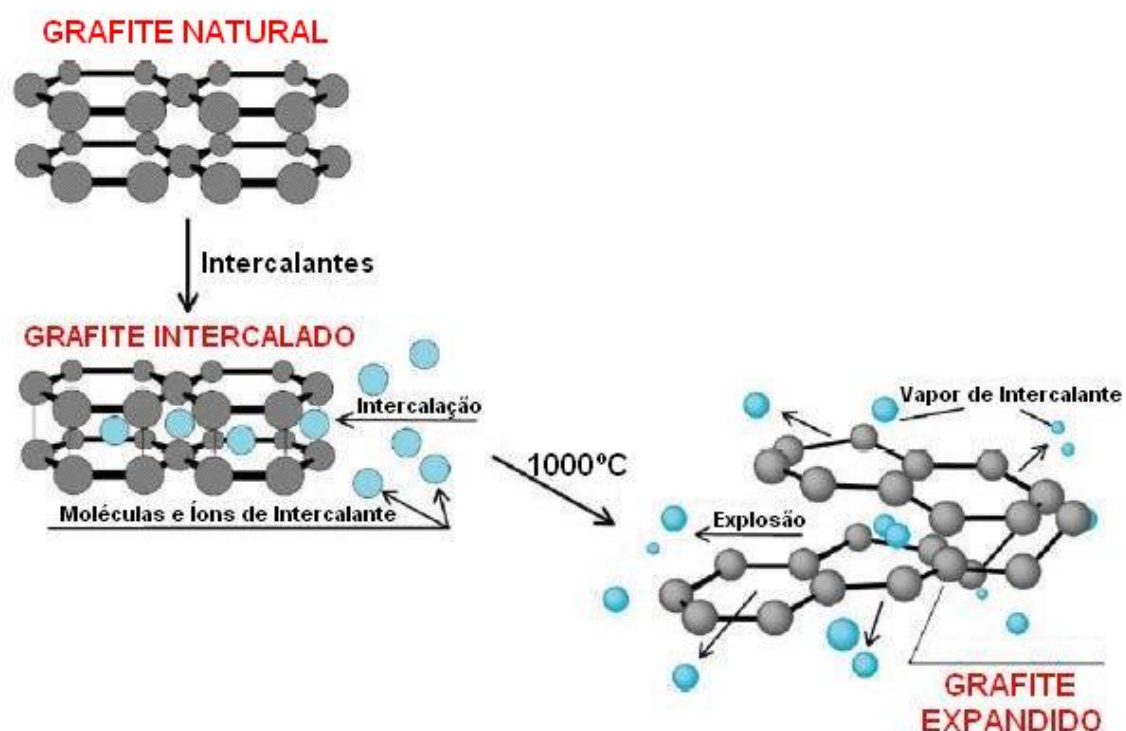


Figura 2.3.5. Esquema de produção de diferentes tipos de grafite.<sup>40</sup>

#### *Grafite intercalado*<sup>40</sup>

O grafite intercalado provém do grafite natural, tendo como diferencial a presença de intercalantes entre suas lamelas. Estes intercalantes, que aumentam o espaço interlamelar do grafite, podem ser moléculas ou íons. O grafite intercalado pode ser preparado através de algumas técnicas como transporte de fase vapor (metal intercalante é vaporizado para entrar dentre as lamelas), intercalação líquida (grafite submerso em solução líquida do intercalante), intercalação eletroquímica (usado principalmente para intercalar ácido sulfúrico e nítrico) e co-intercalação (um átomo menor é primeiro intercalado – como  $H_2$  – para posterior entrada de um átomo maior

como Na, Cs ou K). Este tipo de grafite pode ser utilizado em polímeros como agente retardante de chamas.<sup>40, 42, 48, 55-59</sup>

### Grafite expandido

O grafite expandido é o mais utilizado na obtenção de nanocompósitos devido ao maior espaçamento interlamelar. Este 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 são as mesmas encontradas no grafite natural, contudo apresenta maior facilidade de dispersão no nanocompósito.<sup>51, 52, 60-62</sup>

Por derivar do grafite intercalado, que passa por um processo de oxidação quando em contato com ácidos intercalantes, o grafite expandido apresenta em sua estrutura grupos funcionais, como pode ser visto na Figura 2.3.6. Estes grupos funcionais podem auxiliar na interação com polímero nos nanocompósitos, uma vez que o grafeno (que possui somente carbonos em sua estrutura) é inerte, ou seja, dificilmente seria esfoliado uma vez que a interação com a matriz seria desfavorável. O grafite expandido é empregado em lapiseiras (devido à sua propriedade lubrificante mais acentuada pelo maior distanciamento entre lamelas) e em baterias.<sup>42, 63</sup>

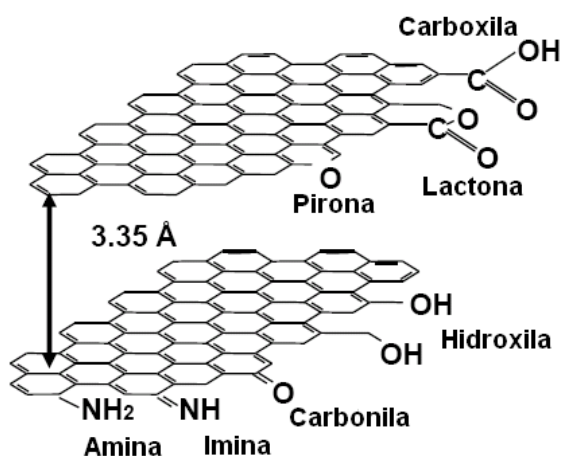


Figura 2.3.6. Esquema da estrutura química do grafite expandido.<sup>63</sup>

Os nanocompósitos de grafite são geralmente produzidos com o grafite na forma expandida pelo maior distanciamento interlamelar, o que auxilia na dispersão da

nanocarga na matriz.. A forma intercalada do grafite é utilizada somente em nanocompósitos que são obtidos *in situ*, durante a polimerização ou com matrizes quimicamente compatíveis com o grafite oxidado.<sup>64</sup>

### 2.3.2. ESTADO DA ARTE

Os nanocompósitos com grafite apresentam propriedades mecânicas interessantes com grandes ganhos em estudos realizados por diversos grupos. Especialmente quando comparada com outras cargas como argila, fibras de carbono, PAN (fibras de poliacrilonitrila) e negro de fumo, os com grafite mostraram-se superiores em relação ao módulo nos nanocompósitos de PP (Figura 2.3.7). O grafite, por ser um nanoreforço rígido, leva a um ganho de propriedades mecânicas no nanocompósito. Com o aumento da quantidade usada, o nanocompósito pode chegar a um ganho de até 900% em módulo de flexão e de 200% em resistência ao impacto quando comparado ao polímero puro.<sup>65, 66</sup>

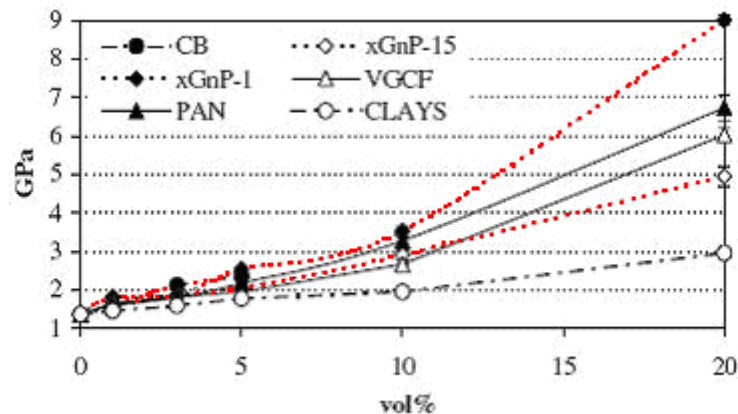


Figura 2.3.7. Comparação do módulo de flexão com diferentes cargas: CB = negro de fumo, GnP = grafite, VGCF = fibras de carbono, PAN = fibras de poliacrilonitrila e CLAYS = argilas.<sup>65</sup>

A expansão térmica dos nanocompósitos de grafite é propriedade que alcança ganhos quando comparado às resinas puras e, portanto ela é bastante estudada. A característica de maior estabilidade dimensional com a variação de temperatura está associada ao baixo coeficiente de expansão térmica do grafite, o que é importante em usos estruturais que requerem esta propriedade. Estudos sobre a expansão térmica de polipropileno reforçado com diferentes cargas/ nanocargas mostram que quando

comparado a outras cargas tradicionalmente usadas, como negro de fumo e PAN, o grafite apresenta desempenho superior, com um coeficiente de expansão térmica menor.<sup>12, 65</sup>

As propriedades de condutividade elétrica e térmica são vastamente estudadas devido ao grande potencial de aplicações dos nanocompósitos de grafite como condutores. O diferencial de condutividade do grafite em comparação a outras nanocargas resulta em diversos estudos na literatura. O grafite vem sendo aplicado em diferentes matrizes como polidissulfetos aromáticos, resinas epóxi, polipropileno, nylon 6 e polietileno a fim de avaliar as características condutoras resultantes do material. Estas propriedades são buscadas com o uso de baixos teores de nanocarga através da maximização da dispersão na matriz.<sup>43, 67-69</sup>

O grafite também leva a um incremento da propriedade de barreira nos nanocompósitos em relação ao polímero puro. Assim como em outras nanocargas, a baixa permeabilidade a gases e o caminho tortuoso que formam para a difusão dos gases dentro do polímero resultam em aumento da barreira. Contudo, quando comparado a outras cargas (Figura 2.3.8) como argila, conhecida como agente de barreira, o grafite proporcionou resultado superior de barreira nos nanocompósitos de PP.<sup>65, 70, 71</sup>

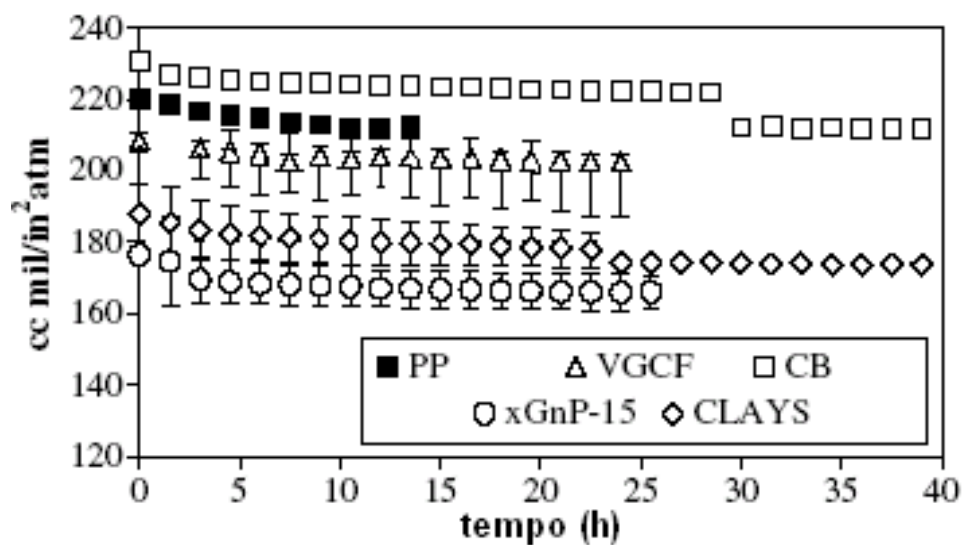


Figura 1.3.8. Comparação da permeabilidade ao oxigênio entre diferentes cargas: CB = negro de fumo, GnP = grafite, VGCF = fibras de carbono e CLAYS = argilas.<sup>65</sup>

A modificação da estrutura do grafite para uma maior compatibilidade com a matriz polimérica é outra via bastante promissora que teve seus estudos iniciados por alguns grupos de pesquisa.<sup>72</sup> O grafite modificado quimicamente proporciona uma melhor interação com a matriz e uma maior dispersão. Esta característica resulta em um aumento significativo no módulo e na resistência sob flexão e na diminuição do coeficiente de expansão térmica dos nanocompósitos. A modificação química do grafite, a fim de uma maior interação com a matriz, é uma alternativa bastante interessante na otimização das propriedades dos nanocompósitos. Matrizes, como o polipropileno, dificilmente terão alguma interação favorável com o grafite que é inerte, levando a uma dispersão pobre da nanocarga no polímero.<sup>43, 73</sup>

O polipropileno como matriz para nanocompósitos de grafite é pouco estudado pelos grupos de pesquisa devido à dificuldade de dispersão da nanocarga. Neste caso, alguns grupos de pesquisa testaram rotas de melhor dispersão como o emprego de ultrassom para maior esfoliação do grafite, o uso de agentes compatibilizantes como o polipropileno graftizado com anidrido maleico ou ainda o reprocessamento do nanocompósito em extrusora. O ganho em propriedades como módulo de flexão chega a 40% com 6% de grafite nos nanocompósitos de PP e a percolação é alcançada com 2% de grafite.<sup>43, 70, 74, 75</sup>

Devido às características multifuncionais dos nanocompósitos de grafite, as aplicações deste material podem se dar em materiais que requeiram boas propriedades mecânicas ou condutividade elétrica/ térmica. Assim, os nanocompósitos de grafite podem ser utilizados em *displays* eletroquímicos, sensores, baterias, capacitores, protetores eletromagnéticos, dispositivos anti-estáticos (embalagens, tanques de combustível e revestimentos), pinturas eletrostáticas equipamentos aeroespaciais e placas bipolares de membranas poliméricas eletrolíticas de células a combustível.<sup>45, 46, 63, 67, 76-78</sup>

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

Os materiais listados a seguir foram aplicados na confecção dos nanocompósitos deste trabalho.

- Polipropileno homopolímero em *pellets* (ou granulado) e micronizado com o nome comercial H503 fabricado pela Braskem S/A com índice de fluidez de 3,5g/10min (2,16kg / 230°C) e densidade 0,905g/ cm<sup>3</sup>.
- Grafites intercalados sob os nomes de Grafexp 95200-110, Grafexp 8780-150 e Grafexp 9560-180, comercializados pela Nacional do Grafite. Estes grafites foram intercalados eletroliticamente com ácido sulfúrico e nítrico pelo fabricante. Os números finais dos nomes das amostras (110, 150 e 180) representam o índice de expansão (mL/g) dos grafites, sendo que estes a partir daqui serão denominados de GI (grafite intercalado) + índice de expansão (ou seja, GI-110, GI-150 e GI-180). O índice de expansão dos grafites é medido pela expansão, em volume, que este pode sofrer após aquecimento.
- Grafites expandidos Micrograf HC-11, Grafmax HC-07 e Micrograf HC-11 da Nacional do Grafite. Estes grafites serão denominados respectivamente a partir daqui de GE-HC11, GE-HC7 e GE-GX.
- 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.
- 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.

- Struktol TR-60 comercializado pela Struktol Company of America com peso molecular abaixo de 2000, temperatura de fusão entre 95 e 105°C e densidade de 0,97 g/cm<sup>3</sup>.
- Millad (bis-(3, 4-dimetilbenzilideno sorbitol diacetal) comercializado pela Milliken Chemical.
- Álcool isopropílico comercializado pela Vetec Química Fina, como ponto de ebulição de 82°C.

### 3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os processamentos de todos os nanocompósitos obtidos neste trabalho foram feitos em extrusora dupla rosca co-rotatória Haake modelo Rheomex PTW 16/ 25 com L/ D de 25. O perfil de temperatura utilizado foi de 170 a 190°C, sendo o mesmo para todos os processamentos. A velocidade da rosca foi de 80rpm com uma taxa de alimentação de aproximadamente 10g/ min.

Em alguns casos foi realizada uma etapa anterior ao processamento do material a fim de se obter uma melhor dispersão e esfoliação da nanocarga e assim alcançar melhores propriedades.<sup>39</sup> Os métodos utilizados nestas pré-etapas encontram-se listados a seguir.

- Sonificação:<sup>47, 51, 74, 79</sup> o grafite expandido GE-HC11 foi deixado em uma solução de álcool isopropílico em ultra-som (Ultrasonic Clear da Thornton T 740) por 1, 11 ou 16 horas (denominados respectivamente de US-1, US-11 E US-16). Após este período o grafite foi misturado ao polímero, deixado secar na capela e posteriormente por 2 horas em estufa a vácuo (Napco modelo 5830) a 80°C até completa evaporação do solvente. A sonificação foi aplicada ao grafite a fim promover a separação das suas folhas e, assim, resultar em uma melhor dispersão da nanocarga no nanocompósito.
- Agitação mecânica (AGIT. MEC.): o grafite expandido GE-HC11, contido em uma solução de álcool isopropílico, foi agitado mecanicamente (liquidificador industrial

Metvisa) por cerca de 10 minutos e em seguida adicionado a 30% do total de PP micronizado da mistura e a agitação seguia por mais 10 minutos. A esta mistura foi adicionado o restante do PP micronizado e deixado secar em capela e estufa até completa evaporação do solvente.

- *Masterbatch* (MASTER): foi feito um *masterbatch* a 30% de grafite expandido com PP micronizado. Este *masterbatch* foi diluído utilizando-se o PP granulado. Este processo visou uma melhor dispersão do grafite pelo uso do PP micronizado, que por ser mais caro, era posteriormente misturado ao granulado para a obtenção do material final.

O grafite com ou sem pré-preparo foi misturado ao polipropileno granulado ou micronizado em uma batedeira industrial (KitchenAid Classic) por 10 minutos até completa homogeneização. Após o processamento das misturas, o material obtido foi granulado. Os corpos de prova na forma de gravata (segundo a norma ASTM D 638-03) foram obtidos através de injeção (injetora Battenfeld Plus 350) de acordo com a norma ASTM D 4101-55b

### **3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

As técnicas empregadas na caracterização dos materiais obtidos/ utilizados neste trabalho assim como os equipamentos e condições usadas nas análises encontram-se listadas a seguir.

#### **3.3.1. TAMANHO DE PARTÍCULAS POR DIFRAÇÃO DE LASER**

A avaliação de tamanho de partículas por difração de laser permite medir, através de uma técnica não-destrutiva, a distribuição do tamanho de partículas. Neste método as partículas são dispersas em um fluido em movimento, causando uma descontinuidade no fluxo, sendo detectadas por um feixe de laser incidente. O feixe que incide sobre as amostras interage com ela e a intensidade e ângulo da luz espalhada são capturados por um detector que converte esse sinal em uma distribuição do tamanho das partículas.<sup>80</sup>



O equipamento utilizado na análise de tamanho de partícula dos diferentes grafites utilizados foi o Cilas 1180 com uma faixa de medida de 0,04 – 2500  $\mu\text{m}$ . O fluido utilizado neste experimento foi água deionizada em um tempo de reciclo de 60s. O equipamento pertence ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS.

### **3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta magnificação (de 10 a 50000 x) da superfície da amostra analisada. Um feixe de elétrons é emitido sobre amostra, os elétrons secundários gerados são detectados e a imagem é gerada. Desta forma, em amostras não condutoras é necessário o recobrimento com um filme condutor de um metal pesado (em geral ouro) para que haja a geração destes elétrons.<sup>81, 82</sup>

Os grafites utilizados neste trabalho foram visualizados através de MEV para obter informações a respeito do seu comportamento interlamelar. O equipamento utilizado foi o JEOL JSM – 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras não necessitaram ser previamente preparadas devido ao seu caráter condutor, não necessitando de recobrimento. A tensão de aceleração utilizada foi de 5kV.

### **3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para obtenção de imagens com alta ampliação (de 1000 a 300000 x). No caso de nanocompósitos a morfologia – dispersão – das nanocargas pode ser avaliada através desta técnica.<sup>81, 82</sup>

As amostras examinadas foram cortadas em uma câmara criogênica acoplada a um ultramicrotomo (Leica Ultracut UCT) perpendicularmente ao fluxo de injeção do corpo de prova. Os cortes em lâmina de vidro com espessura de aproximadamente 80nm foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. A análise foi feita em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM – 1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80kV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

### **3.3.4. ENSAIO DE FLEXÃO**

O ensaio de flexão é uma análise mecânica vastamente utilizada a fim de medir a força necessária para uma determinada deformação do material, obtendo-se assim um indicativo da rigidez do material através do módulo de flexão.<sup>18</sup>

O teste de flexão foi realizado pelo método de três pontos com corpos de prova ambientados por 24 horas a 23°C. Os corpos de prova de tamanho 19 mm (largura) x 165mm (comprimento) x 3,2mm (espessura) foram previamente entalhados (3mm). O equipamento utilizado neste teste, pertencente ao CTI da Braskem Petroquímica, foi uma Máquina Universal de Ensaio Instron modelo 4466 e a análise foi realizada segundo a norma ASTM D 790 a uma velocidade de 13mm/ min.

### **3.3.5. IMPACTO IZOD**

O ensaio de impacto Izod mede a energia absorvida durante a fratura do material quando submetido ao impacto (choque mecânico rápido).

A análise de impacto Izod à 23°C foi realizada no equipamento CEAST modelo 6545 com corpos de prova previamente ambientados por 40 horas a 23°C. Os corpos de prova entalhados, de dimensões 3,2mm (espessura) x 10mm (largura), foram presos verticalmente pela parte inferior e sofreram um impacto de 4J de energia através de um martelo na forma de um pêndulo com velocidade de 3,46m/ s. O equipamento utilizado nesta análise está situado no CTI da Braskem Petroquímica.

### **3.3.6. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)**

A análise dinâmico – mecânica fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema. Através desta análise é possível relacionar propriedades macroscópicas (mecânicas, por exemplo), com as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Esta análise consiste em aplicar no material uma tensão ou

deformação de modo oscilatório de baixa amplitude com temperatura variada e medir a deformação ou a tensão resultante.<sup>83, 84</sup>

Os ensaios foram realizados no equipamento da TA Instruments modelo Q800 localizado no Instituto de Química da UFRGS em corpos de prova com geometria retangular de 35,85 x 12,4 x 3,3mm. Os experimentos foram executados no modo *dual-cantilever* de -30 a 130°C a 3°C/ min com uma frequência de 1Hz. O módulo de armazenamento ( $E'$ , correspondente à resposta elástica à deformação) foi avaliado a 23°C e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) através do máximo do pico de  $\tan \delta$  (razão módulo de perda/ módulo de armazenamento correspondente à ocorrência de transições de mobilidade molecular).<sup>10, 18</sup>

### **3.3.7. TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA**

A temperatura de deflexão térmica dos materiais representa o limite superior de estabilidade do material em serviço sem uma significativa deformação física. Esta propriedade está diretamente relacionada com a rigidez do material a uma temperatura mais alta.<sup>85</sup>

O HDT foi medido através da curva de módulo de armazenamento medido pelo DMA. A temperatura de deflexão térmica está relacionada com a temperatura na qual o  $\log E' = 8,9\text{MPa}$  ou  $E' = 794\text{MPa}$ . Esta metodologia foi desenvolvida por Scoobo.<sup>11, 86</sup>

### **3.3.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica amplamente usada para medir as transições endotérmicas e exotérmicas dos polímeros. Avalia através da variação de entalpia (energia) as variações físicas do material como temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) assim como o percentual cristalino ( $X_c$ ) relacionado a essa quantidade de energia.<sup>82, 84</sup>

A análise de DSC foi realizada em filmes finos dos nanocompósitos que sofreram o processo de prensagem. O equipamento utilizado nesta medida foi o DSC

Thermal Analyst 2100 da TA Instruments do Instituto de Química da UFRGS calibrado previamente com índio. A taxa de aquecimento utilizada na análise foi de 10°C/ min e a determinação da T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> e X<sub>c</sub> foram feitas a partir da segunda corrida a fim de descartar a história térmica sofrida pelo material. As incertezas das temperaturas de fusão e cristalização são 1°C enquanto que a incerteza do percentual de cristalinidade é de 10% do valor encontrado. O percentual de cristalinidade foi calculado através da comparação entre o calor de fusão do material (área sob o pico endotérmico) e do polímero 100% cristalino. Desta forma o percentual de cristalinidade pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_o}$$

onde  $\Delta H$  é o calor de fusão medido da amostra e  $\Delta H_o$  é o calor de fusão do polímero 100% cristalino, que no caso do PP é 190J/ g.<sup>87</sup>

### 3.3.9. REOMETRIA ROTACIONAL

O reômetro rotacional (ou DSR - *Dynamic Stress Rheometer*) caracteriza o comportamento viscoelástico do material. O ensaio de reometria rotacional mede no polímero fundido a resistência ao movimento entre duas placas, podendo ser medido em velocidade constante ou movimento oscilatório.<sup>88</sup>

O objetivo do ensaio de reometria é, a partir das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, reproduzir as condições de processamento e avaliar a influência de cargas na viscosidade. O equipamento utilizado nesta análise foi um Dynamic Stress Rheometer DSR da Rheometrics do CTI da Braskem.

### 3.3.10. RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A resistividade elétrica é a capacidade de um material de se opor a uma corrente elétrica aplicada. A resistividade é uma característica intrínseca do material que independe de geometria.

Para as medidas de resistividade elétrica foi utilizado o equipamento High Resistance Metter 4339B da Agilent pertencente ao CTI da Braskem Petroquímica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo do grafite aplicado a nanocompósitos foi realizado em quatro etapas, conforme exemplifica a Figura 4.1. Inicialmente os nanocompósitos de PP foram preparados com diferentes grafites (intercalados e expandidos) a fim de encontrar o mais apropriado através da avaliação das propriedades dos materiais obtidos. Posteriormente foi buscada a melhor rota de obtenção dos nanocompósitos, seja pelo uso de PP micronizado ou granulado, pelo uso de ultra-som, de agitação mecânica ou de *masterbatch*. O estudo de aditivos (plastificantes ou nucleante) também foi feito a fim de verificar o ganho de propriedades nos materiais. Após esta etapa, o teor de grafite foi estudado (de 2 a 10%) quanto às suas propriedades térmicas e mecânicas assim como também suas propriedades dimensionais e elétricas. O melhor sistema para a obtenção de nanocompósitos de PP/ grafite será avaliado através das propriedades térmicas e mecânicas de todos os sistemas estudados.

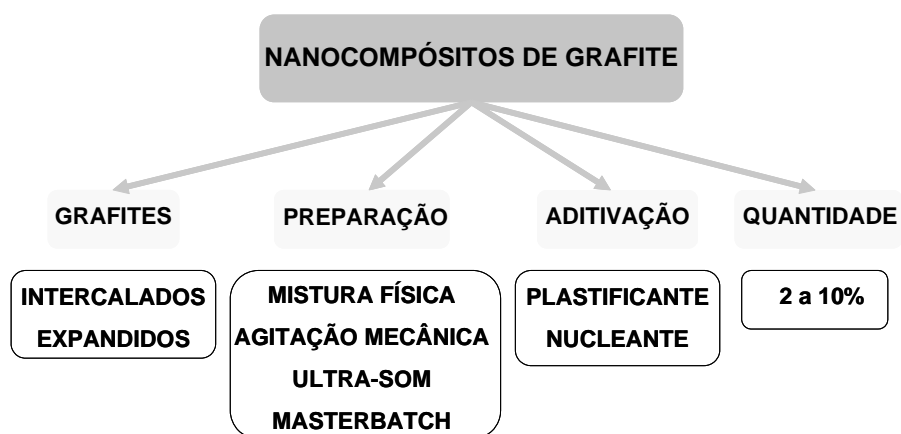


Figura 4.1. Organograma de obtenção dos nanocompósitos deste trabalho.

### 4.1 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES GRAFITES

A partir da avaliação das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos diferentes grafites foi possível encontrar o grafite adequado para uso em nanocompósitos. Os nanocompósitos foram preparados com 2% de grafite e sem aditivos e através da mistura física com PP granulado para que fosse avaliado somente o tipo de grafite utilizado.

#### 4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS GRAFITES

As principais características físicas dos grafites utilizados neste trabalho encontram-se listadas na Tabela 4.1.1. Foi avaliado o tamanho de partícula, o grau de pureza e a área superficial dos grafites a fim de estabelecer um relação entre elas e as propriedades finais dos nanocompósitos.

Há uma ampla diferença entre os tamanhos de partícula dos grafites intercalados e dos grafites expandidos, como também pode ser evidenciado pelas imagens da Figura 4.1.1. Os grafites intercalados possuem um tamanho de partícula médio maior que os grafites expandidos, onde os intercalados variam seu tamanho de 248 a 69 $\mu\text{m}$  enquanto que os expandidos possuem tamanho entre 7 e 10 $\mu\text{m}$ . Isto era esperado uma vez que os grafites expandidos são obtidos pela expansão térmica dos grafites intercalados que passam por um processo de moagem, diminuindo seu tamanho pela quebra das partículas.

Tabela 4.1.1. Propriedades físicas dos grafites.

Nome	Tamanho Médio ( $\mu\text{m}$ )	Pureza (%) <sup>a</sup>	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>
GI-110	119	95,0	-
GI-150	248	87,0	-
GI-180	69	95,0	-
GE-HC11	10	99,9	29,6
GE-HC7	6	94,3	30,9
GE-GX	10	99,9	30,1
GE-HC11-U11	10	99,9	-

(a) Dados fornecidos pelo fabricante.

A diferença principal entre os grafites expandidos utilizados está na procedência do grafite natural (mina) que eles provêm. Os grafites naturais que resultam nos grafites expandidos GE-HC7 e GE-GX provêm da mesma mina e são retirados na forma de pó e são encontrados com grande abundância. O grafite natural que resulta no GE-HC11 é retirado de uma mina na forma de *flake*, que possui menores reservas que a de pó. Desta forma, devido à sua abundância, os grafites expandidos derivados do grafite natural em

forma de pó têm um custo inferior ao derivado do grafite *flake*. Os grafites GE-HC11 e GE-GX11 possuem o mesmo grau de pureza e o mesmo tamanho de partícula, apresentando as mesmas características. O grafite GE-HC7 tem a mesma procedência do GE-GX11, contudo a diferença entre elas é o grau de pureza e o tamanho de partícula.

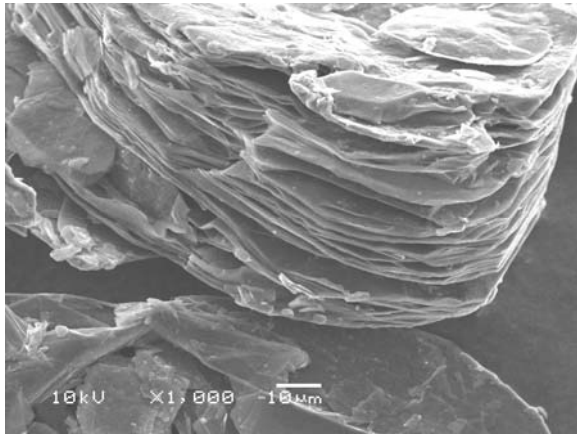
Dentre os grafites intercalados, o que possui o menor tamanho de partícula (GI-180) apresentou a maior expansão. Isto pode estar relacionado com o fato de que um menor tamanho torna o intercalante mais acessível à superfície dos agregados de lamelas, que em maior quantidade e com um tamanho menor terá uma maior facilidade de expansão. O mesmo não ocorreu com o grafite com menor grau de pureza (GI-150), que apesar de um maior tamanho de partícula, apresentou uma expansão intermediária. Este fato pode estar relacionado com a interação dos intercalantes com as impurezas presentes, o que resultaria em uma maior quantidade dos intercalantes entre as lamelas de grafite e conseqüentemente em uma maior expansão.

A área superficial, medida através da análise de BET (*Brunauer, Emmett and Teller Method*), está relacionada com a quantidade de gás adsorvido ( $m^2$ ) por grama de adsorvente, neste caso o grafite.<sup>81</sup> Desta forma, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial da amostra. Os dados de BET mostraram que os grafites expandidos testados possuem aproximadamente a mesma área superficial.

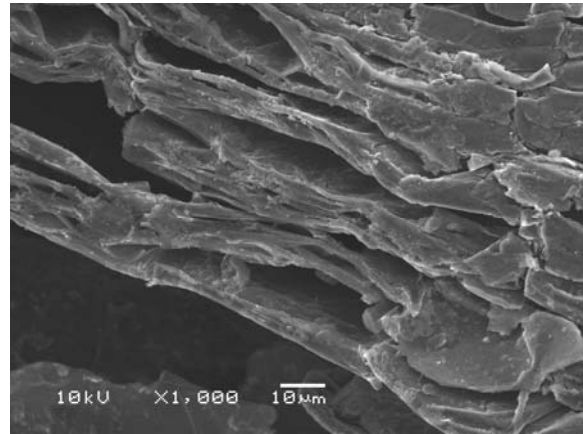
O grafite GE-HC11-U11 é proveniente do grafite GE-HC11 tendo sido tratado por um processo de ultra-som por 11 horas a fim de obter uma maior separação das lamelas para facilitar a esfoliação no nanocompósito. Este grafite sonificado não apresentou diminuição do tamanho de partícula em comparação ao GE-HC11 (que não foi pré-tratado), o que evidencia que o tratamento em ultra-som não se mostrou um método agressivo ao grafite uma vez que não houve quebra de partículas.

A Figura 4.1.1 apresenta as imagens de MEV dos grafites intercalados (GI-110, GI-150 e GI-180) e de um grafite expandido (GE-HC11). Através das imagens é possível observar a estrutura característica do grafite, composta por agregados de lamelas espaçados periodicamente. Os grafites intercalados apresentam estrutura ordenada de agregados de folhas, como pode ser visto através das imagens. O grafite

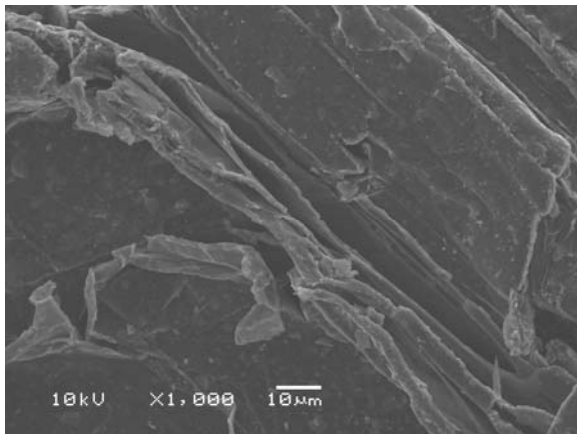
expandido apresentou uma estrutura mais desordenada em comparação aos grafites intercalados, onde também pode ser evidenciado seu tamanho de partícula menor (correspondente com o que foi visto anteriormente).



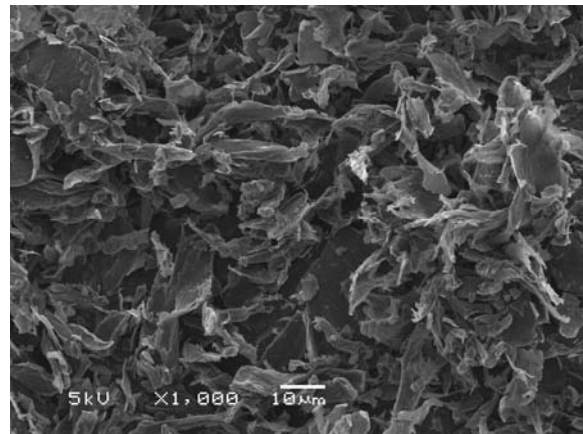
GI-110



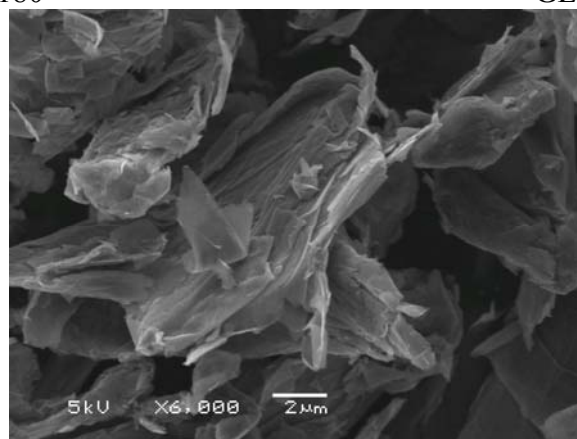
GI-150



GI-180



GE-HC11



GE-HC11

Figura 4.1.1. Imagens de MEV dos grafites intercalado e expandido.



#### 4.1.2. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

A Figura 4.1.2 mostra a morfologia dos nanocompósitos obtidos com o grafite intercalado GI-180 e com o grafite expandido GE-HC11. É possível observar a diferença de distribuição do grafite nas duas amostras.

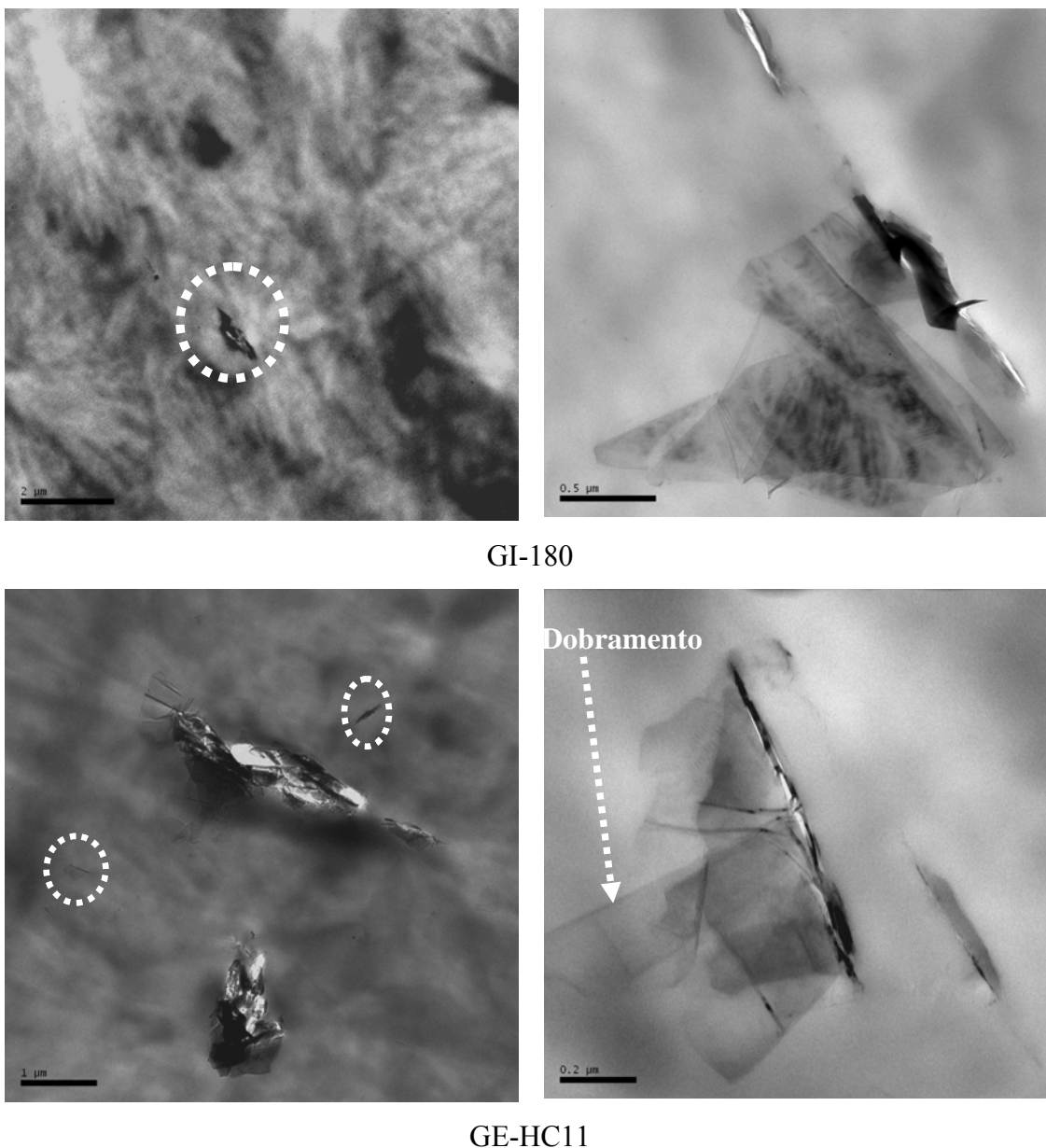


Figura 4.1.2. Imagens de MET dos nanocompósitos com grafite intercalado e expandido.

O grafite intercalado mostrou uma má distribuição, onde é possível ver somente um aglomerado em toda a região da amostra, diferentemente do que ocorreu na amostra com o grafite expandido. Como as amostras com grafite expandido e intercalado

possuem o mesmo teor de nanocarga, possivelmente com o grafite intercalado há grandes aglomerados em algumas regiões da amostra. Esta morfologia pode ser vista em uma maior ampliação onde poucas folhas de grafite intercalado apresentaram início de separação do agregado, sendo que o restante permaneceu aglomerado.

O nanocompósito com grafite expandido apresentou melhor distribuição que o intercalado, mas ainda com uma dispersão pobre. As folhas de grafite apresentam um início de separação dos agregados, mas ainda não se encontram isoladas, conferindo assim uma morfologia intercalada. A flexibilidade das folhas de grafite pode ser evidenciado na amostra com grafite expandido (que apresenta folhas mais separadas) através do dobramento de algumas folhas no nanocompósito. Este fator pode se refletir no material através de uma maior ductilidade.

Os nanocompósitos obtidos através de ambos os tipos de grafite (intercalado e expandido) mostraram uma dispersão débil com morfologia intercalada. Este efeito pode ter ocorrido devido à fraca interação da nanocarga e o polímero, uma vez que o grafite possui em sua estrutura grupos polares provenientes da oxidação (intercalação do grafite). Desta maneira, o grafite interage preferencialmente entre si, e como consequência a sua dispersão na matriz apolar não é favorecida.

#### **4.1.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS**

As propriedades térmicas dos nanocompósitos com os diferentes grafites podem ser avaliadas a partir da Tabela 4.1.2. 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>89- 92</sup>

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. Nas amostras com os grafites expandidos, o ganho em  $T_c$  foi maior. Isto pode estar relacionado com o maior contato superficial da nanocarga com a matriz dispersa (conforme as imagens de TEM), levando a um efeito nucleante mais efetivo.<sup>60</sup>

Tabela 4.1.2. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes grafites.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)	$t_{1/2}$ (s)	$T_{onset}$ (°C)
PP H503	164	115	48	38	117
GI-110	164	121	50	26	124
GI-150	164	120	53	30	124
GI-180	164	121	49	28	124
GE-HC11	165	125	50	33	129
GE-07	165	123	53	28	126
GE-GX	165	124	49	28	128

O efeito nucleante do grafite nos nanocompósitos pôde ser confirmado pela diminuição de até 45% no valor de  $t_{1/2}$  (Figura 4.1.3). 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>93-95</sup>

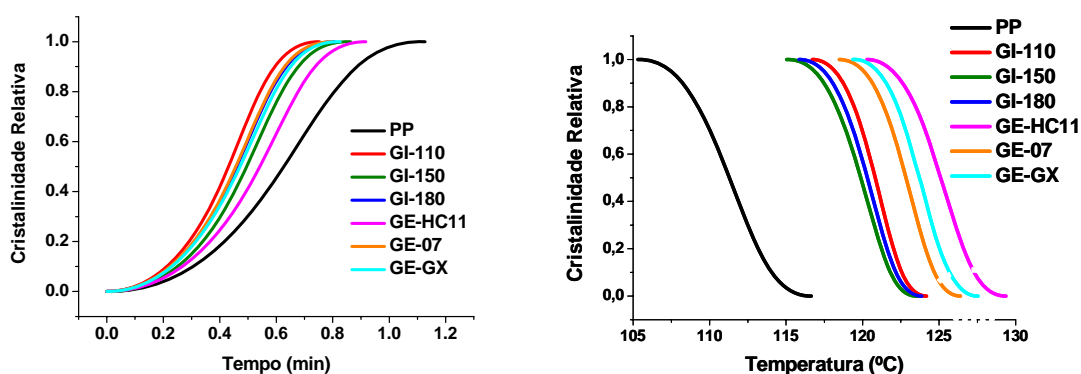


Figura 4.1.3. Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes grafites em função do tempo e da temperatura.

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>96</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).

#### 4.1.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

A Tabela 4.1.3. mostra as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes grafites. Como esperado, o uso de nanocargas mais rígidas aumentou o módulo dos materiais (Figura 4.1.4). Contudo, este mesmo aumento não ocorreu nas amostras com grafites intercalados devido à distribuição ineficiente no material e ao tamanho de partícula substancialmente maior (quanto menor o tamanho da partícula, maior área superficial das partículas, maior o contato matriz/ nanocarga e conseqüentemente maior o potencial de reforço). Todas as amostras com grafite intercalado obtiveram valores de módulo semelhante (aumento de até 10% em relação ao PP), mostrando que, ainda que as amostras possuam tamanho de partículas diferentes, o fator predominante para esta propriedade mecânica é a sua distribuição.

Tabela 4.1.3. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes grafites.

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)	Impacto Izod a 23°C (J/ m)	Módulo de Armazenamento a 23°C (MPa)	HDT (°C)	Tg (°C)
PP H503	1416 ± 17	34 ± 2	1788	61	13
GI-110	1541 ± 36	46 ± 6	-	-	-
GI-150	1542 ± 34	45 ± 5	-	-	-
GI-180	1570 ± 29	48 ± 4	2303	73	16
GE-HC11	1774 ± 18	38 ± 2	2370	77	16
GE-07	1640 ± 10	41 ± 6	-	-	-
GE-GX	1803 ± 11	44 ± 5	-	-	-

A amostra com o grafite expandido GE-07 não apresentou o mesmo aumento em módulo de flexão que os demais grafites expandidos devido ao seu menor tamanho de partícula, o que leva a uma menor transferência de carga matriz/ nanoreforço. Além disso, o menor grau de pureza desta nanocarga interfere negativamente na interação com a matriz. O melhor desempenho foi o do nanocompósito com o grafite GE-GX, mostrando um incremento no valor do módulo de 27% em relação ao polímero puro.

Devidos às forças de Van der Waals fracas e sua flexibilidade ele atua como lubrificante para o polímero mantendo a ductilidade e resistência à fratura do material.<sup>75</sup>

Além disso, o uso de nanocargas atua no aumento da deformação plástica da matriz na região da interface, no desvio da falha devido ao impedimento espacial da nanocarga, na criação de vazios e na formação de fendas nas interfaces. Esses mecanismos auxiliam na absorção de energia e na resistência à fratura dos nanocompósitos.<sup>65</sup>

O grafite por ser uma nanocarga rígida, atua como concentrador de tensões quando não bem disperso, diminuindo a resistência ao impacto. Os mecanismos de absorção de energia contrabalanceiam este efeito e fizeram com que não houvesse grandes variações na resistência ao impacto, apenas um leve aumento (Figura 4.1.4). O grafite GI-180 conferiu ao nanocompósito o maior ganho em resistência ao impacto comparado aos demais grafites utilizados (41%). Este efeito pode estar associado à presença de uma maior quantidade de intercalante (conforme sugerido no item 4.1.1) resultando em um espaçamento interlamelar maior e facilitando a entrada de cadeias poliméricas (intercalação), o que resultaria em um amortecimento maior do material e na maior facilidade de deslizamento das lamelas de grafite.

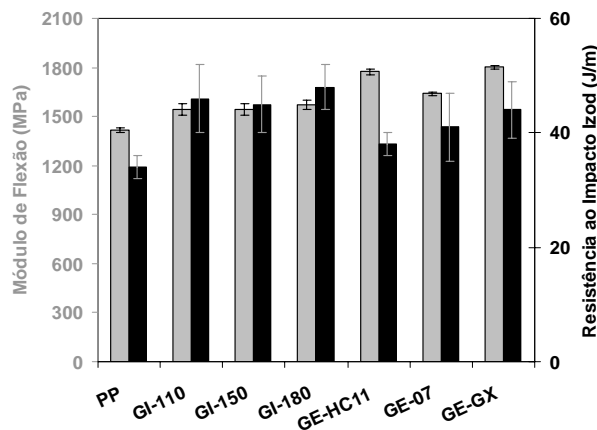


Figura 4.1.4. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos com diferentes grafites.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o módulo de armazenamento ( $E'$ ) estão relacionados com a mobilidade dos segmentos poliméricos. A restrição da mobilidade das cadeias leva ao aumento da  $T_g$  e do  $E'$ . Esta diminuição da mobilidade pode ser ocasionada pela intercalação ou esfoliação de nanocargas na matriz polimérica.<sup>10</sup>

A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos teve um pequeno aumento tanto para o grafite intercalado quanto para o expandido, assim como o módulo de armazenamento, indicando uma diminuição da mobilidade dos segmentos

poliméricos devido ao uso de nanocarga. O HDT, que está relacionado com a rigidez do material, apresentou aumento significativo, conforme era esperado devido ao ganho em módulo.

#### **4.1.5. CONSIDERAÇÕES DESTA ETAPA**

Diferentes grafites foram testados a fim de avaliar o mais eficiente na obtenção de nanocompósitos. Para isto foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e a morfologia dos nanocompósitos. Os grafites intercalados obtiveram desempenho bastante inferior com relação ao módulo de flexão em comparação com os grafites expandidos devido à maior dificuldade de dispersão na matriz.

Todos os grafites conferiram aos nanocompósitos propriedades térmicas semelhantes com incremento um pouco maior na temperatura de cristalização com o uso dos grafites expandidos. As propriedades mecânicas também foram realçadas com o uso das nanocargas, com um aumento dos módulos de flexão e armazenamento, do HDT e um aumento menor na resistência ao impacto e na Tg. Assim, como nas propriedades térmicas, os grafites expandidos apresentaram uma melhor performance.

O uso de grafite expandido é visivelmente a melhor alternativa para a obtenção dos nanocompósitos, uma vez que a chave para alcançar as melhores propriedades do material está ligada à morfologia. O grafite GE-GX possivelmente é a melhor escolha como nanocarga, pois além de resultar em propriedades mecânicas pouco melhores que os demais grafites, possui uma abundância natural maior que o GE-HC11 e, portanto um custo menor.

## 4.2 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A busca por diferentes métodos de preparação dos nanocompósitos visou encontrar o material com as melhores propriedades térmicas, mecânicas e com a morfologia mais adequada. As amostras avaliadas foram preparadas de diferentes formas, contudo para fim comparativo todas contiveram 2% de grafite expandido GEHC-11 e não foram usados aditivos. As amostras produzidas (Figura 4.2.1) foram obtidas pelo uso de ultra-som no grafite, pelo uso de masterbatch, pela agitação mecânica ou mistura física do grafite/ PP. Nas amostras também foi variada a granulometria do PP usado, sendo utilizado na forma granulada ou micronizada. Todas estas amostras passaram pelo processo de extrusão para posterior avaliação de suas propriedades.

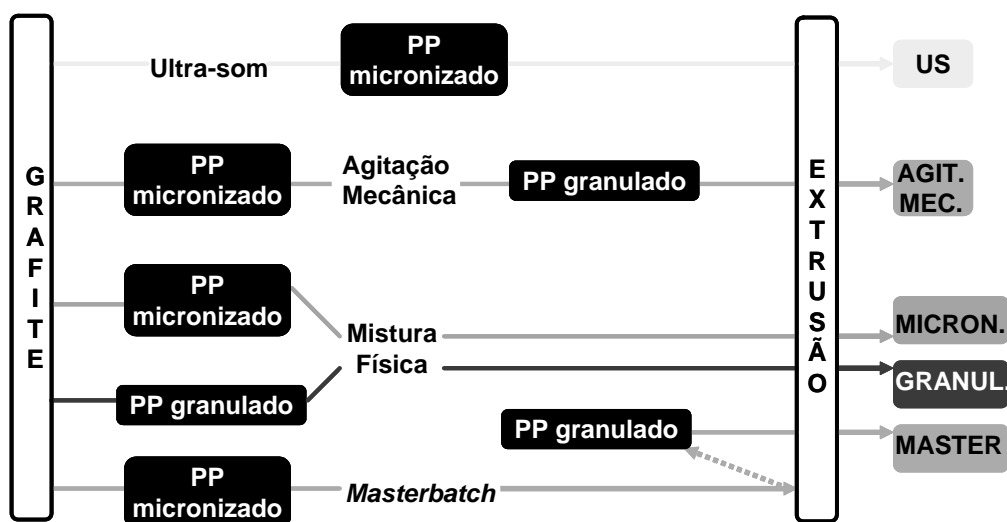
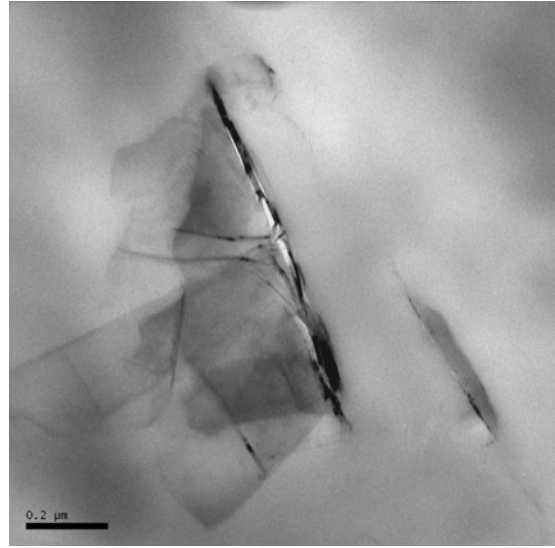
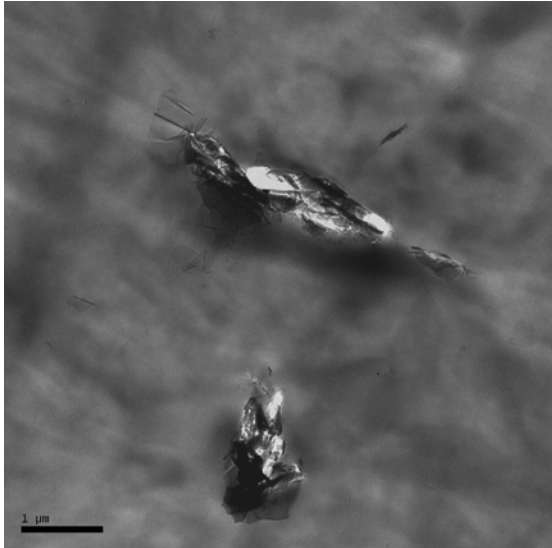


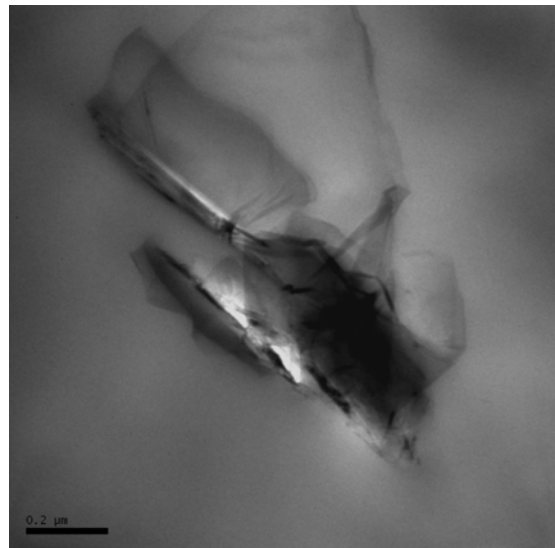
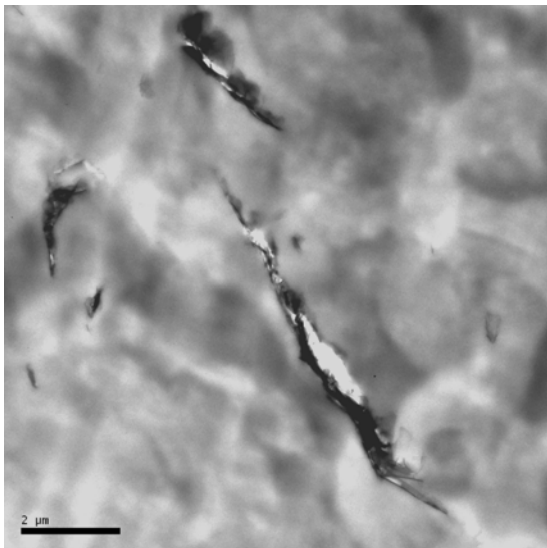
Figura 4.2.1. Esquema de obtenção das amostras por diferentes métodos de preparação.

### 4.2.1. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

A morfologia das amostras preparadas através de diferentes métodos pode ser visualizada através das microscopias eletrônicas de transmissão (Figura 4.2.2). As amostras que terão as morfologias avaliadas serão as preparadas com o PP granulado, PP micronizado e com pré-tratamento por 1 hora em ultra-som.

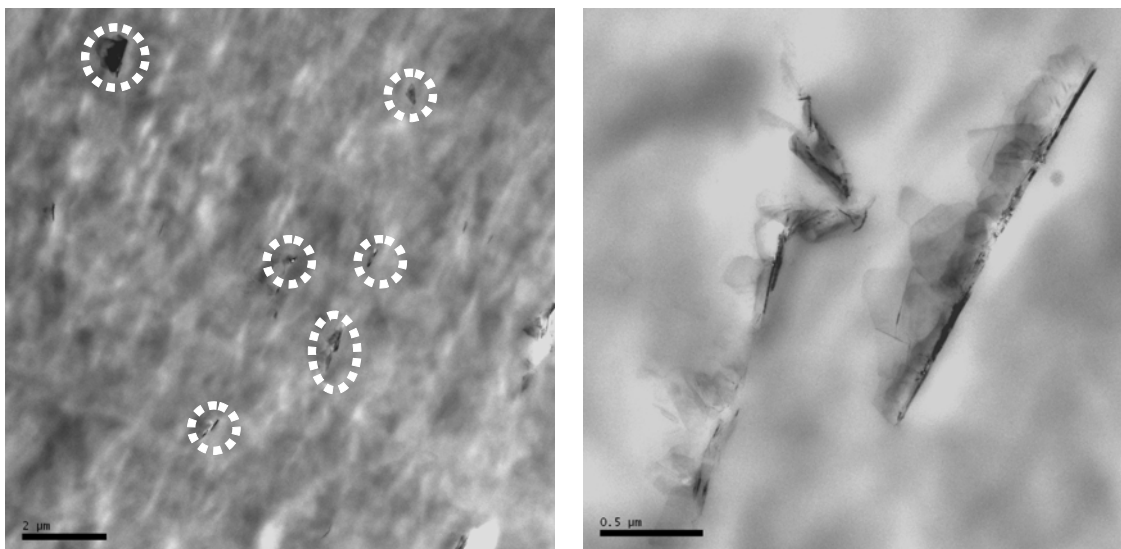


GRANULADO



MICRONIZADO





US-1

Figura 4.2.2. Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com PP granulado e micronizado e da amostra resultante do processo de sonificação.

Todas as amostras mostraram uma boa distribuição do grafite, contudo ainda apresentaram aglomerados (má dispersão). As amostras com o PP micronizado (MICRONIZADO e US-1) mostraram maior uniformidade que a amostra preparada com o PP granulado. É possível visualizar que a amostra que passou pelo processo de ultra-som apresentou tamanho de agregados muito menores (mas sem diminuição do tamanho de partícula, conforme visto no item 4.1.1), o que ressalta a eficácia do processo de sonificação na separação dos agregados. Esta amostra também revela folhas que possivelmente deslizaram uma sobre as outras na direção do fluxo, mostrando a importância do cisalhamento no processamento das amostras e a característica lubrificante do grafite.

As três amostras apresentaram estrutura intercalada, como pode ser mais bem visualizado nas imagens com maior ampliação. A amostra com o PP micronizado contém folhas maiores de grafite que estão saindo dos aglomerados, mostrando que a maior homogeneização da amostra pelo uso de uma matriz com menor granulometria auxiliou na separação das folhas de grafite.

#### 4.2.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

Os dados de cristalização encontram-se listados na Tabela 2.1.1. Foram avaliados  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $X_c$  e  $t_{1/2}$  dos nanocompósitos preparados a partir dos diferentes métodos de preparação.

Tabela 4.2.1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos através de diferentes métodos de preparação.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)	$t_{1/2}$ (s)
PP H503	164	115	48	38
GRANULADO	165	125	50	33
MICRONIZADO	165	125	53	29
US1	165	124	48	31
US11	165	124	50	30
US16	165	125	52	33
AGIT. MEC.	165	124	55	30
MASTER	167	126	52	34

As amostras avaliadas tiveram o mesmo comportamento de cristalização, com aumento da  $T_c$  de até 11°C em relação ao polímero puro e diminuição no  $t_{1/2}$ , comprovando o efeito nucleante que o grafite exerce na cristalização do PP. A taxa de cristalização da amostra com PP micronizado foi maior em comparação às demais amostras (diminuição em cerca de 30% do  $t_{1/2}$  em relação ao polímero puro), o que está associado a uma melhor dispersão da nanocarga na matriz como visto pela análise de microscopia eletrônica de transmissão, favorecendo a nucleação.

Houve pouca variação no grau de cristalinidade e na  $T_m$ . Independente do método de preparação o grafite age da mesma forma perante a matriz polimérica, nucleando heterogeneamente o polímero e assim ocasionando mudanças na temperatura e na taxa de cristalização sem modificar a estrutura dos cristalitos.

### 4.2.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser visualizadas na Tabela 4.2.2. Todas as amostras obtidas através dos diferentes métodos de preparo apresentaram ganho em módulo de flexão. O uso de PP micronizado ocasionou um maior aumento nesta propriedade possivelmente devido à maior uniformidade e na dispersão da nanocarga e, conseqüentemente, conferindo um maior reforço no polímero através da nanocarga. Os demais métodos que utilizaram o PP micronizado em sua composição (AGIT. MEC. e MASTER) obtiveram bons resultados (Figura 4.2.3).

Tabela 4.2.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos através de diferentes métodos de preparação.

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)	Impacto Izod a 23°C (J/ m)	Módulo de Armazenamento a 23°C (MPa)	HDT (°C)	Tg (°C)
PP H503	1416 ± 17	34 ± 2	1788	61	13
GRANULADO	1774 ± 18	38 ± 2	2370	77	16
MICRONIZADO	1908 ± 35	38 ± 2	2414	74	15
US1	1792 ± 25	43 ± 4	-	-	-
US11	1861 ± 32	34 ± 2	-	-	-
US16	1731 ± 32	30 ± 3	-	-	-
AGIT. MEC.	1893 ± 27	35 ± 4	-	-	-
MASTER	1850 ± 53	33 ± 2	2283	71	16

Dentre as amostras que passaram pelo processo de sonificação, a amostra US11 apresentou maior módulo de flexão que as amostras US1 e US16. Isto pode ter ocorrido, pois na amostra US1, a exposição ao ultra-som durante uma hora pode não ter sido o suficiente para causar uma separação efetiva das folhas para ocasionar o aumento de módulo. Por sua vez um tempo muito longo de exposição ao ultra-som (US16 – 16 horas) pode ter causado a reagregação das partículas (uma vez que a quebra não foi verificada como visto anteriormente tendo em vista a manutenção do tamanho de partícula) e, portanto uma diminuição da razão de aspecto e do módulo.

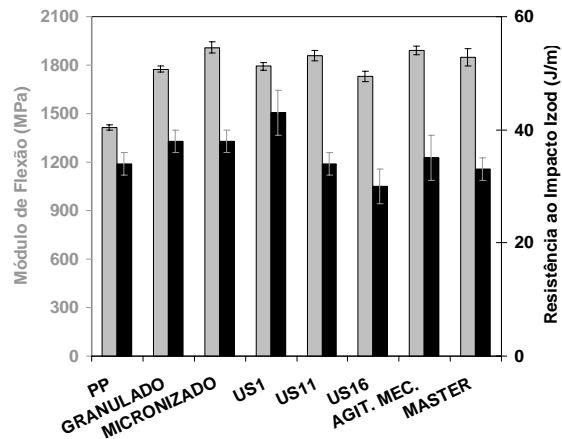


Figura 4.2.3. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos através de diferentes métodos de preparação.

O comportamento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos obtidos através dos diferentes métodos foi semelhante ao do módulo de flexão em relação ao aumento comparado ao polímero puro. Houve também o incremento na temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos devido ao aumento da restrição do movimento das cadeias poliméricas pelo uso da nanocarga e no HDT indicando uma maior rigidez do nanocompósito a alta temperatura. O impacto Izod não mostrou mudanças significativas em seu valor, resultando em um pequeno aumento, fenômeno descrito anteriormente como típico do sistema obtido PP/ grafite.

#### 4.2.4. CONSIDERAÇÕES DESTA ETAPA

Diferentes métodos de preparação dos nanocompósitos foram desenvolvidos a fim de encontrar melhores propriedades térmicas, mecânicas e morfologia do material. Através do uso do PP micronizado alcançou-se os melhores resultados devido a uma melhor dispersão da nanocarga na matriz.

Todas as amostras tiveram comportamento térmico semelhante (aumento de  $T_c$  e diminuição de  $t_{1/2}$ ) ressaltando a característica nucleante do grafite. Os nanocompósitos obtiveram incremento no módulo de flexão em relação ao polímero puro devido à rigidez da nanocarga. As amostras com PP micronizado em sua composição alcançaram as melhores propriedades mecânicas devido ao maior contato matriz/ grafite encontrado na melhor dispersão da nanocarga.

A melhor rota para obtenção dos nanocompósitos é através do uso de PP micronizado como pôde ser visto através das melhores propriedades alcançadas. Dentre as amostras que utilizam este polímero mais finamente dividido, a amostra que passou por agitação mecânica ou ultra-som são menos viáveis devido ao uso de solvente no processo e pela demora de obtenção (uma vez que foi necessária a passagem por uma etapa de secagem). Desta forma o processo do *masterbatch* é a alternativa mais indicada no que diz respeito ao método de obtenção dos nanocompósitos, pois além de obter propriedades semelhantes ao nanocompósito que contém somente PP micronizado, que obteve os resultados ótimos, este processo utiliza menos polímero micronizado, que possui um custo mais elevado devido ao processo de granulação mais fina.

### 4.3. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ADITIVOS

O uso de aditivos como plastificante e nucleante foram testados a fim de verificar seu efeito nas propriedades dos nanocompósitos obtidos. Para que a comparação entre os aditivos fosse eficiente todas as amostras estudadas contiveram 2% do grafite expandido HC-11 e foram preparadas da mesma maneira através da mistura física dos componentes. Os aditivos em todas as amostras tiveram o teor de 1% (exceto o nucleante Millad que foi usado na dosagem de 500ppm).

#### 4.3.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ADITIVOS UTILIZADOS

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 4.3.1a, óleo parafínico de caráter mais apolar) e PPG (Figura 4.3.1b, 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 nanoreforço, melhorando a dispersão e a capacidade de interação com o outro componente do nanocompósito.<sup>97</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 polar devido aos grupos funcionais presentes.

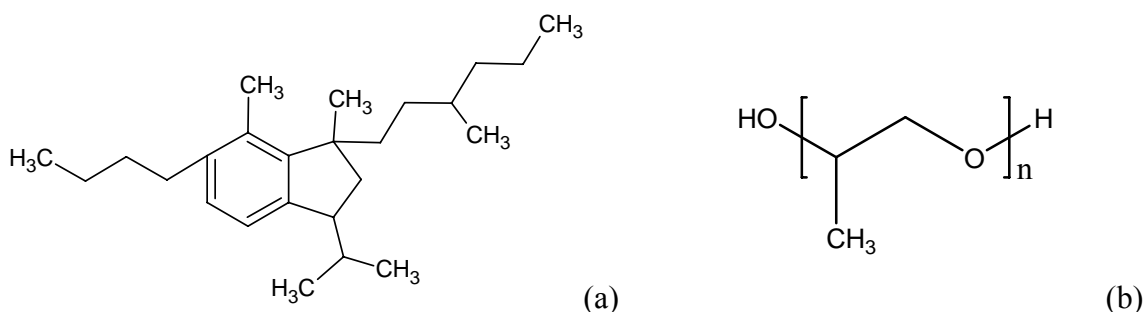


Figura 4.3.1. Estrutura química dos plastificante (a) EMCA e (b) PPG.<sup>96</sup>

O Struktol TR-60 é uma mistura de resinas alifáticas de baixo peso molecular que atua como ligante entre nanocarga/ matriz devido à sua característica natural de aderência. Assim, age de forma a homogeneizar o material além de melhorar as características de fluência durante o processamento devido ao baixo peso molecular.<sup>98</sup>

O Millad é um agente nucleante (Figura 4.3.2) que funde próximo da temperatura de processamento formando uma rede física com o polímero. Este fenômeno ocorre devido à estrutura planar rígida do nucleante que serve como sítio para a adsorção de algumas cadeias poliméricas que resultam em núcleos estáveis. Desta forma o nucleante age diminuindo o  $t_{1/2}$  da cristalização. O uso de agentes nucleantes também pode aumentar a cristalinidade do polímero e conseqüentemente o seu módulo de Young.<sup>99, 100</sup>

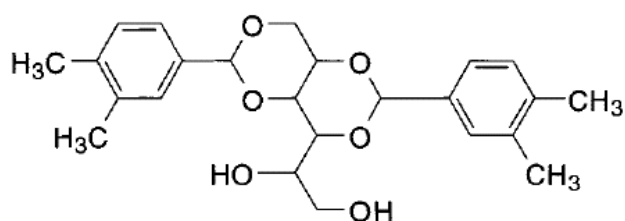


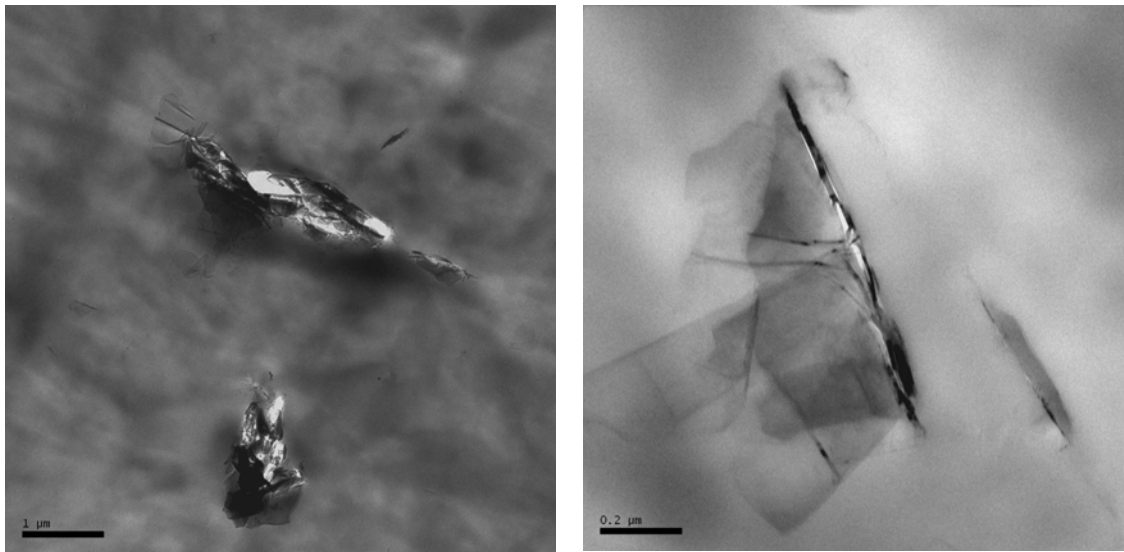
Figura 4.3.2. Estrutura química do agente nucleante Millad.<sup>99</sup>

#### 4.3.2. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

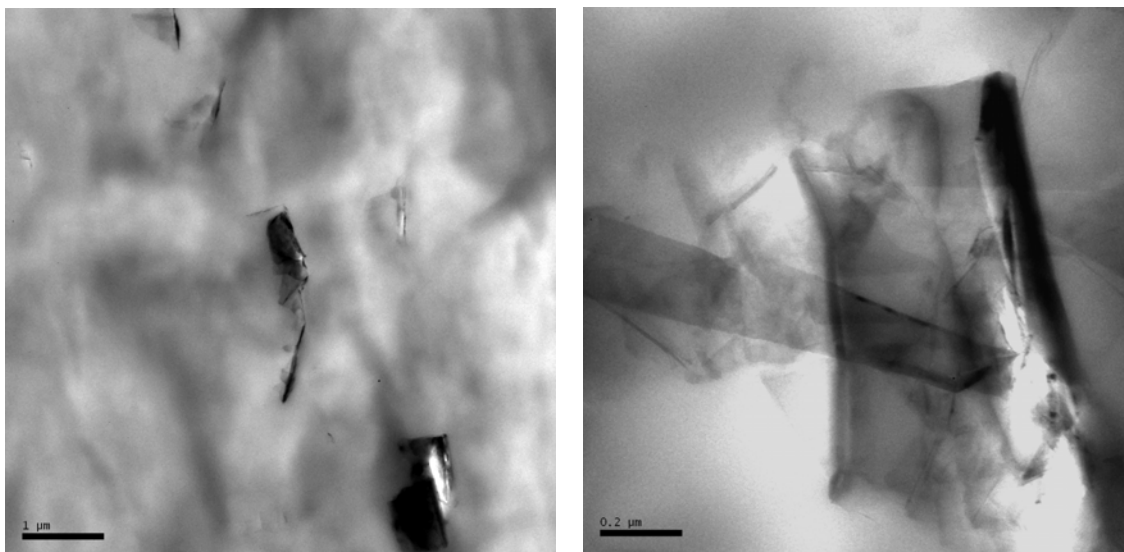
A Figura 4.3.3 mostra a morfologia dos nanocompósitos sem o uso de aditivos e com o uso de plastificante (EMCA). É possível observar, através das imagens, que o plastificante atuou eficazmente na dispersão da nanocarga através do seu efeito na matriz.

As amostras apresentam-se uniformes indicando a boa mistura nanocarga/ matriz mesmo sem o uso de aditivo. Ambas as amostras possuem morfologia intercalada com aglomerados. 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.



SEM ADITIVOS



COM EMCA

Figura 4.3.3. Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com e sem plastificante.

### 4.3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

As propriedades térmicas dos nanocompósitos podem ser visualizadas na Tabela 4.3.1. As amostras aditivadas apresentaram comportamento semelhante ao nanocompósito sem aditivos, mostrando um aumento na temperatura e na taxa de cristalização em comparação ao polímero puro, conforme pode ser visualizado na



Figura 4.3.4. 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.

Tabela 4.3.1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com ou sem uso de aditivos.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)	$t_{1/2}$ (s)	$T_{\text{onset}}$ (°C)
PP H503	164	115	48	38	117
SEM ADITIVOS	165	125	50	33	129
MILLAD	165	124	50	34	128
TR60	164	124	51	32	128
PPG	166	124	58	32	128
EMCA	165	124	55	29	127

O uso de agente nucleante nos nanocompósitos não obteve o efeito esperado de aumento do valor de taxa de nucleação, mantendo-se iguais ao das demais amostras. O agente nucleante utilizado não resultou no aumento da nucleação. O efeito do agente nucleante teve seu efeito possivelmente mascarado pelo efeito da nanocarga, que também tem papel nucleante nos nanocompósitos.

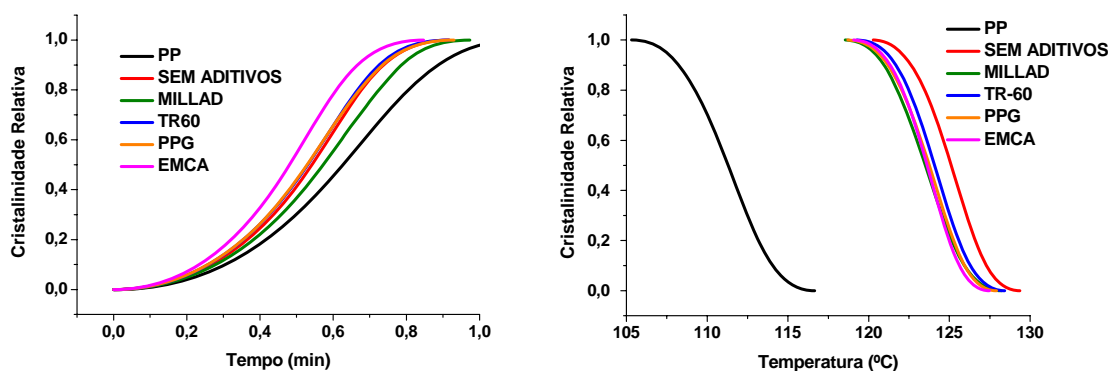


Figura 4.3.4. Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes aditivos em função do tempo e da temperatura.

O percentual de cristalinidade não resultou em mudanças significativas quando comparado ao polímero puro, exceto na amostra com PPG que apresentou um pequeno aumento. Isto pode estar relacionado a um maior contato da matriz com a nanocarga devido ao efeito do plastificante, o que resultaria em mais sítios de nucleação e em um

aumento da cristalinidade do material. Por sua vez, como relatado na literatura<sup>101</sup>, o PPG atua como nucleante em matrizes poliméricas, sendo que o efeito de aumento na cristalinidade pode estar associado ao plastificante e não à nanocarga.

#### 4.3.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

O comportamento mecânico dos nanocompósitos com e sem o uso de aditivos encontra-se listado na Tabela 4.3.2. A resistência ao impacto e o módulo das amostras obtiveram incremento pelo uso do grafite como nanocarga, como pode ser visualizado na Figura 4.3.5. Em comparação ao nanocompósito sem aditivos, não houve melhora significativa nas propriedades devido ao uso de aditivos.

Tabela 4.3.2. 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
MILLAD	1797 ± 34	43 ± 7
TR60	1736 ± 66	33 ± 3
PPG	1825 ± 46	47 ± 8
EMCA	1659 ± 18	43 ± 5

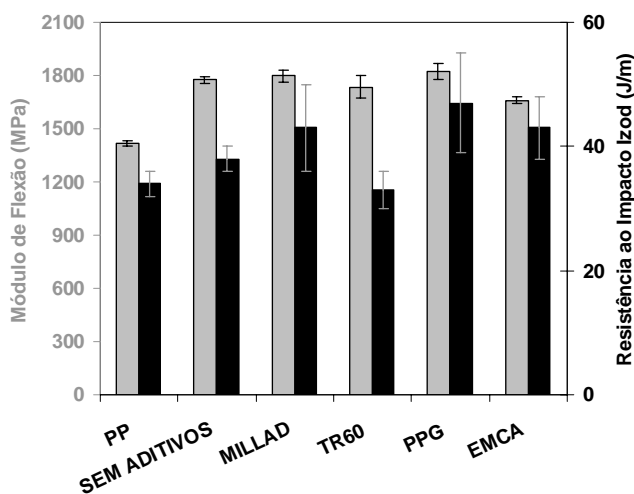


Figura 4.3.5. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos com diferentes aditivos.

A amostra com PPG apresentou maior resistência ao impacto, possivelmente devido a uma melhor dispersão da nanocarga na matriz. Isto pode causar uma ampliação do efeito de vazios e uma maior dificuldade de propagação de trincas (caminho mais tortuoso) o que leva a uma maior dissipação de energia. Desta maneira o plastificante PPG teve um papel de modificador de impacto no nanocompósito.

#### **4.3.5 CONSIDERAÇÕES DESTA ETAPA**

Aditivos como os plastificantes e o agente nucleante 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, reforçando o efeito nucleante do grafite. O PPG ocasionou leve aumento na cristalinidade e na temperatura de fusão, podendo estar relacionado a uma melhor dispersão causada por este aditivo ou pelo efeito do plastificante na matriz.

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 (pela maior cristalinidade) e resistência ao impacto, que também pode estar associado a uma melhor dispersão.

O uso do aditivo PPG é uma alternativa interessante na obtenção dos nanocompósitos com grafite. A interação plastificante/ grafite auxilia na dispersão da nanocarga e incrementou as propriedades térmicas e mecânicas do material final. Além disso, por ser usado em quantidades pequenas, seu custo não é um fator determinante na obtenção do nanocompósito.

#### 4.4. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TEORES DE GRAFITE

O teor de grafite aplicado nos nanocompósitos foi avaliado a fim de determinar a melhor quantidade de acordo com as propriedades almejadas. Para isto foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e elétricas dos nanocompósitos com 2, 4, 6, 8 e 10% de grafite. Nesta etapa, o grafite utilizado foi o GE-HC11 e o método de preparação foi o *masterbatch* para todas as amostras para que somente o teor fosse avaliado.

##### 4.4.1. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

As propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos com diferentes percentuais de grafite podem ser avaliadas através da Tabela 4.4.1. A temperatura de cristalização dos nanocompósitos, independente do teor de grafite, aumentou em relação ao polímero puro. Este comportamento está associado ao efeito nucleante do grafite. Além disso, a temperatura de cristalização obteve um pequeno aumento com o incremento de grafite, fato associado ao aumento de sítios de nucleação com o maior teor de nanocarga presente no sistema.

Tabela 4.4.1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

Teor de Grafite (%)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)	t <sub>1/2</sub> (s)	T <sub>onset</sub> (°C)
0	164	115	48	38	117
2	167	126	52	34	130
4	166	127	50	32	131
6	167	128	49	37	133
8	167	129	50	38	134
10	167	128	56	36	133

Para a argila, outra nanocarga vastamente estudada, em resultados encontrados por nosso grupo de pesquisa, as temperaturas de fusão, cristalização e a cristalinidade não foram afetadas com o uso de 4% de nanocarga, enquanto que com o uso do grafite houve um incremento no valor da T<sub>c</sub>, utilizando 4% de grafite, de aproximadamente

10%. Este fato ressalta o caráter nucleante do grafite utilizado neste trabalho perante outra nanocarga de interesse acadêmico.

A taxa de cristalização, avaliada através do  $t_{1/2}$  (Figura 4.4.1a), não apresentou variação considerável nos nanocompósitos com diferentes teores de grafite em comparação ao polímero puro. A taxa de cristalização tem um leve aumento com uma quantidade pequena de grafite, resultando nucleação do polímero pela nanocarga. Contudo, com o aumento do teor de nanocarga, a taxa de cristalização tem valores semelhantes às do polímero puro. Isto pode estar relacionada com uma dificuldade do crescimento de cristais bloqueados pela grande quantidade de nanocarga, dificultando o acesso das cadeias aos núcleos.

A temperatura de início de cristalização –  $T_{onset}$  - (Figura 4.4.1b) aumentou com a presença do grafite na matriz, que está relacionado com a nucleação facilitada pelo grafite. Este efeito demonstra que quantidades maiores de grafite favorecem a nucleação do polímero (aumento da  $T_{onset}$ ), mas dificultam o crescimento dos cristais (diminuição da taxa de cristalização) pela restrição do movimento das cadeias poliméricas.

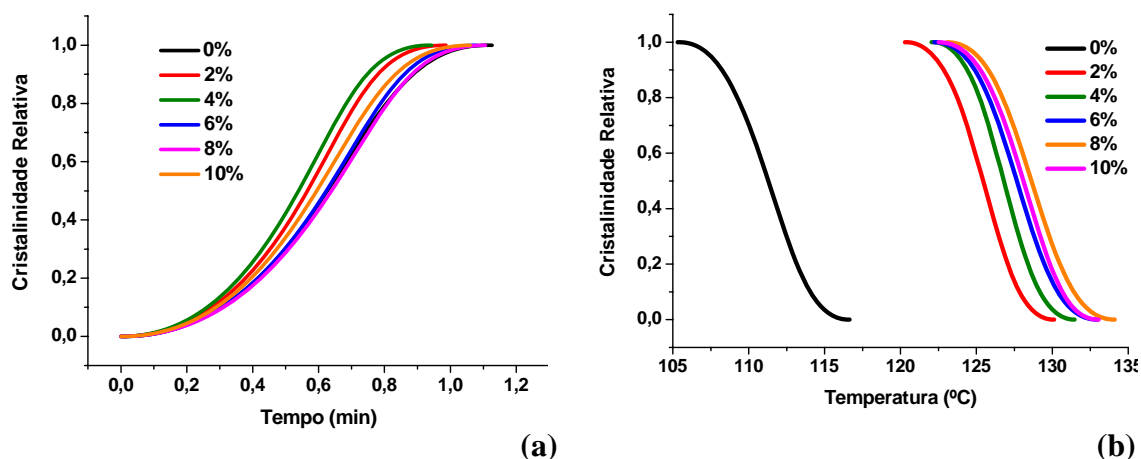


Figura 4.4.1. Grau de cristalinidade relativa dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite em função (a) do tempo e (b) da temperatura.

#### 4.4.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos contendo diferentes teores de nanocarga encontram-se listadas na Tabela 4.4.2. Todas as amostras comparadas ao polímero puro (0% de nanoreforço) obtiveram um ganho significativo de módulo de

flexão, sendo que este aumento foi de até 76%. De acordo com a literatura, o ganho em módulo de flexão encontrado para o sistema PP/ grafite para o teor de 2% de nanocarga é de aproximadamente 20%, enquanto o incremento encontrado neste trabalho foi de 30%. Isto indica que o sistema desenvolvido neste trabalho superou os resultados encontrados por outros grupos de pesquisa.<sup>74</sup> Com relação à argila, estudos do nosso grupo de pesquisa mostram que com o uso de 6% desta nanocarga o incremento no módulo de flexão encontra-se em torno de 37%. Enquanto isto, para o mesmo teor, o grafite tem um ganho de 54% nesta mesma propriedade, ressaltando a eficiência desta nanocarga em comparação à outra amplamente estudada.

Tabela 4.4.2. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite.

Teor de Grafite (%)	Módulo de Flexão (MPa)	Impacto Izod a 23°C (J/ m)	Módulo de Armazenamento a 23°C (MPa)	HDT (°C)	Tg (°C)
0	1416 ± 17	34 ± 2	1788	61	13
2	1850 ± 53	33 ± 2	2283	71	16
4	2038 ± 30	32 ± 1	2508	77	16
6	2181 ± 50	32 ± 3	2760	84	16
8	2406 ± 34	30 ± 4	2992	91	16
10	2488 ± 54	29 ± 3	3193	98	15

O comportamento do módulo de flexão com o incremento do teor de nanocarga apresentou um aumento linear (Figura 4.4.2). Este efeito está relacionado com a rigidez da nanocarga que, ao ser adicionada linearmente, causa um incremento linear no módulo de flexão.

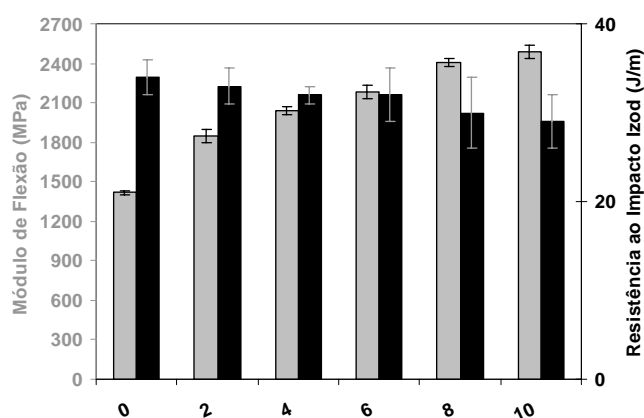


Figura 4.4.2. Módulo de flexão e resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.

A resistência ao impacto Izod não apresentou mudanças significativas com a presença do grafite, contudo houve uma leve tendência de diminuição do valor com o aumento da quantidade de nanocarga. Isto era esperado, pois a adição de uma nanocarga rígida resulta em diminuição da resistência ao impacto (menor absorção de energia). O HDT, contudo, mostrou-se fortemente influenciado pelo percentual de grafite utilizado, aumentando com o incremento do percentual em um comportamento linear (Figura 4.4.3), assim como o módulo de flexão, ambos relacionados com o ganho de rigidez do material (para altas ou baixas temperaturas).

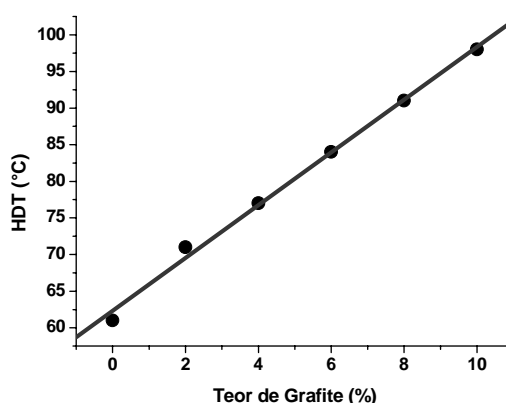


Figura 4.4.3. Variação do HDT dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.

O módulo de armazenamento (Figura 4.4.4a) demonstra o mesmo comportamento que o módulo de flexão, com um efeito mais pronunciado a baixas temperaturas. Isto era esperado uma vez que quanto maior a quantidade de nanocarga no nanocompósito, maior será a restrição de movimentos das cadeias poliméricas e por conseqüência um maior módulo de armazenamento será obtido. Contudo, este incremento na restrição de movimentos do polímero com o teor de grafite não alterou a  $T_g$  dos nanocompósitos, que se mostrou influenciado apenas pela presença do grafite no material, não pelo seu teor. A constância da  $T_g$  nos nanocompósitos com diferentes teores de grafite pode ser visualizada na Figura 4.4.4b através da curva de  $\tan \delta$ , onde o pico da transição  $\beta$  (segundo pico da esquerda para a direita) está relacionado com a transição vítrea do material e o ponto de inflexão deste pico equivale à  $T_g$  do mesmo.

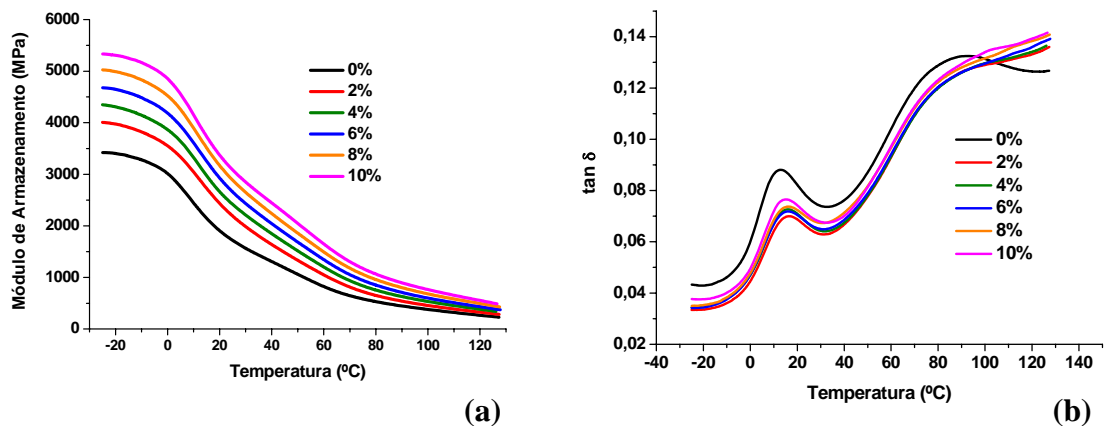


Figura 4.4.4. (a) Módulo armazenamento e (b)  $\tan \delta$  dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de grafite.

### 4.4.3. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

A viscosidade complexa dos nanocompósitos com diferentes teores de grafite pode ser avaliada a partir da Figura 4.4.5. A viscosidade complexa pode fornecer informações sobre as propriedades viscoelásticas da matriz polimérica.

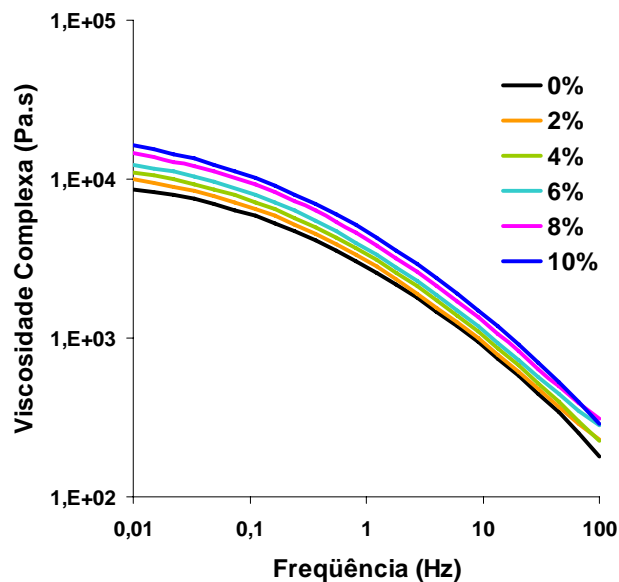


Figura 4.4.5. Viscosidade complexa em função da frequência.

A viscosidade para materiais reforçados reflete, a baixas frequências, informações a respeito da interação entre as partículas, enquanto que a altas frequências revela informações do movimento de pequenas cadeias e raramente é afetada pela



presença de nanocargas.<sup>14, 25, 70</sup> Este efeito pode ser observado pela diminuição da viscosidade a mais alta frequência, onde não há interferência da nanocarga.

O teor de nanocarga no material também interfere na viscosidade, aumentando com seu incremento, como pode ser visto na Tabela 4.4.3.<sup>29, 102</sup> A viscosidade a baixas frequências (altos tempos) aumenta progressivamente com o aumento do percentual de grafite no material. Este efeito pode estar relacionado com a formação de uma rede entre os grafites com o aumento do teor o que levaria a um aumento da viscosidade.<sup>70</sup>

Tabela 4.4.3. Viscosidade a dadas frequências em função do teor de grafite.

Teor de Grafite (%)	Viscosidade a 0,01 Hz (Pa.s)	Viscosidade a 1 Hz (Pa.s)	Viscosidade a 100 Hz (Pa.s)
0	$8,67.10^3$	$2,59.10^3$	$1,79.10^2$
2	$9,96.10^3$	$2,80.10^3$	$2,30.10^2$
4	$1,10.10^4$	$3,09.10^6$	$2,26.10^2$
6	$1,24.10^4$	$3,36.10^3$	$2,83.10^2$
8	$1,45.10^4$	$3,85.10^3$	$3,12.10^2$
10	$1,64.10^4$	$4,30.10^3$	$2,86.10^2$

#### 4.4.4. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

O teor de nanocarga eletricamente condutora no material é de extrema importância na resistividade elétrica. A concentração crítica (mínima) de nanocarga no material para que este comece a conduzir eletricamente é denominada de limite de percolação (*percolation threshold*). O limite de percolação é encontrado quando as nanocargas formam uma rede tridimensional dentro da matriz pelo contato entre as partículas vizinhas iniciando assim a condução (Figura 4.4.6).<sup>99, 103, 104</sup>

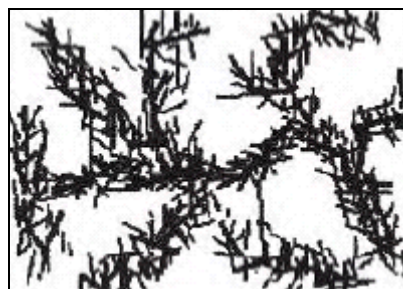


Figura 4.4.6. Esquema de rede tridimensional formada pelas nanocargas.<sup>63</sup>

A Figura 4.4.7 representa a curva de resistividade elétrica em função do teor de grafite nos nanocompósitos. De acordo com o comportamento da curva, com o percentual de 10% de grafite houve uma drástica diminuição da resistividade do material, indicando que houve início da formação da percolação. O limite de percolação encontrado na literatura para nanocompósitos com grafite é na ordem de  $10^8$  ohm.cm, levando o material de um comportamento isolante para um semiconductor. A menor resistividade alcançada neste caso foi da ordem de  $10^9$  ohm.cm com 10% de grafite, o que indica que a percolação não foi alcançada, mas contudo, este valor está próximo do esperado.<sup>75</sup>

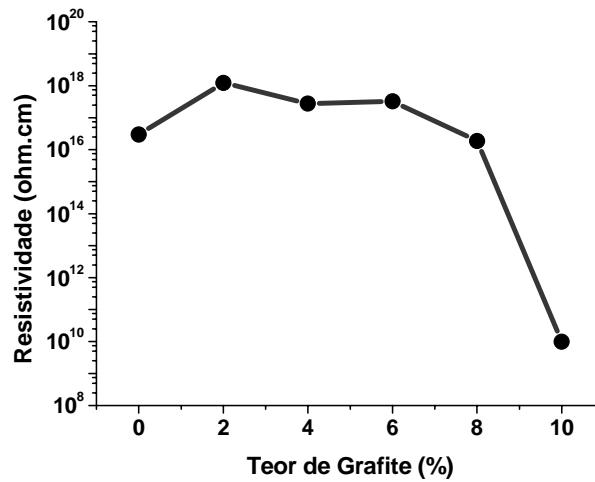


Figura 4.4.7. Resistividade elétrica em função do teor de grafite.

O percentual máximo estudado de 10% de grafite possivelmente não foi o suficiente para alcançar a percolação, sendo necessária uma maior quantidade de nanocarga. Contudo a dispersão também é um fator determinante. As amostras deste estudo não apresentaram boa dispersão o que leva a uma rede de partículas deficitária para a condução elétrica. Em alguns casos na literatura, o limite de percolação para os nanocompósitos com grafite é encontrado com o percentual de 2% de nanocarga. Um material que apresente uma morfologia esfoliada necessitará de uma menor quantidade de grafite para que a condutividade seja alcançada.<sup>45</sup>

#### 4.4.5. CONSIDERAÇÕES DESTA ETAPA

Diferentes teores de grafite foram avaliados a fim de verificar sua influência nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos. Todas as quantidades de grafite mostraram que agem como nucleantes de cristalização do polímero, aumentando  $T_c$ . A taxa de cristalização não apresentou variações significativas com o aumento do teor de nanocarga, demonstrando que o grafite auxilia na nucleação dos cristalitos, mas retarda seu crescimento devido ao impedimento que ocasiona no acesso das cadeias poliméricas aos cristalitos.

O módulo de flexão dos nanocompósitos é fortemente influenciado pelo teor de grafite, apresentando um aumento quase linear dessa propriedade com a quantidade de nanocarga, assim como o HDT. O aumento do teor do nanoreforço rígido causou um aumento nessas propriedades (relacionadas com a rigidez) e conseqüentemente uma tendência de diminuição da resistência ao impacto (relacionado com a ductilidade). O módulo de armazenamento obteve um aumento com o teor de nanocarga, contudo a  $T_g$  não sofreu mudanças pela quantidade de grafite, somente por sua presença, mantendo-se constante nos nanocompósitos.

A quantidade de grafite reflete em um aumento da viscosidade das amostras devido à restrição de movimentos causada pela nanocarga. A resistividade elétrica dos nanocompósitos chegou próximo do limite de percolação em 10%, sugerindo que a quantidade de grafite utilizada ainda não foi suficiente para formação da rede tridimensional condutora.

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. Possivelmente, nesse caso, o melhor teor de nanocarga a ser utilizado no sistema testado seja um pouco maior que 10% de grafite para atingir o limite de percolação, e possivelmente aumentar propriedades mecânicas como módulo de flexão e HDT do material obtido. Contudo este sistema deve ser estudado uma vez que este incremento em nanocarga

possivelmente reduzirá a resistência ao impacto do material além de aumentar o custo do mesmo.

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os nanocompósitos estudados apresentaram uma morfologia intercalada com aglomerados, tanto para as amostras com grafites intercalados quanto para as amostras com grafites expandidos. Os grafites expandidos apresentaram folhas mais soltas nos nanocompósitos (indício do início da esfoliação), e esse efeito foi auxiliado com a adição de plastificante e o uso do PP micronizado.

O grafite atuou como nucleante nos nanocompósitos, aumentando a temperatura e a taxa de cristalização. Contudo, o grafite auxiliou somente na formação dos embriões de cristalização e no seu crescimento. A estrutura dos mesmos não foi modificada, tendo em vista que não houve mudança na temperatura de fusão e na cristalinidade do material em comparação com o polímero puro.

Os módulos de flexão e de armazenamento de todos os nanocompósitos foram incrementados, especialmente nas amostras com grafite expandido, devido a sua melhor dispersão. A temperatura de deflexão térmica apresentou aumento nos nanocompósitos em função da sua maior rigidez em relação ao polímero puro. Este fato pôde ser percebido através do aumento linear do HDT e do módulo de flexão em consequência do incremento do teor de grafite nos nanocompósitos. A temperatura de transição vítrea aumentou pouco nos nanocompósitos devido à restrição de movimento, resultante da adição de nanocarga. As amostras com melhor dispersão obtiveram maiores ganhos nas propriedades mecânicas citadas devido à maior interação nanocarga/ matriz.

Os nanocompósitos apresentaram aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de grafite. O limite de percolação dos nanocompósitos não foi alcançado, mas houve uma grande diminuição da resistividade elétrica na amostra com 10% de grafite.

De forma geral, baseado nos resultados obtidos, pode-se avaliar o sistema que resultaria no material com os melhores valores de propriedades mecânicas, térmicas e

elétricas (Figura 5.1.1). Neste sentido, o grafite GE-GX, com boas propriedades mecânicas e térmicas, pode ser definido como o mais indicado. Ele ainda possui a vantagem de ser o grafite expandido de alta pureza e mais barato. Em relação ao método de obtenção do nanocompósito, o processo mais eficiente e barato seria o de *masterbatch* por não ser necessário o uso de solvente e utilizar pouco PP micronizado, de custo elevado. O uso de PP micronizado no processo pode ser justificado através da sua capacidade de promover a melhor dispersão de grafite no nanocompósito. O uso do plastificante PPG seria conveniente, uma vez que proporcionou uma melhor dispersão da nanocarga na matriz além de atuar como um modificador de impacto do material. Por fim, com a finalidade de encontrar valores significativos de condutividade elétrica no material, aliados a elevados incrementos de propriedades mecânicas, o nanocompósito deveria, de acordo com as análises destas propriedades nos materiais desenvolvidos, apresentar teor de grafite maior que 10%. O seguimento desta rota de produção conferiria ao nanocompósito propriedades funcionais de grande interesse, com a possibilidade de aplicações em diversas áreas industriais.

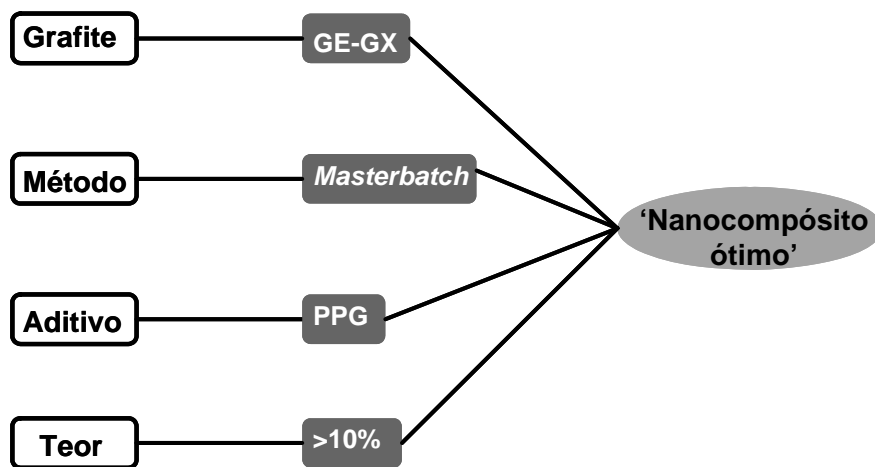


Figura 5.1.1 Sistema ótimo para a obtenção dos nanocompósitos.

## 5.2. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões puderam ser consideradas como continuidade e complementação do presente trabalho, a citar:

- Buscar formas de incrementar a dispersão do grafite na matriz polimérica a partir de novos métodos de esfoliação do grafite, como pelo uso de CO<sub>2</sub> supercrítico;

- Testar maiores quantidades de grafite a fim de alcançar o limite de percolação e verificar a continuidade do incremento linear do módulo e do HDT com o aumento de nanocarga;
- Modificar quimicamente o grafite a fim de alcançar uma melhor interação nanocarga/ matriz e uma melhor dispersão;
- Seguir a rota de obtenção do nanocompósito considerada ideal em uma das conclusões oriundas deste trabalho no que diz respeito à otimização das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e à viabilidade financeira do processo.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] That M. T. T., Sarazin F. P., Cole K.C., Bureau M. N., Denault J. *Polymer Engeneering and Science* 44 (2004) 1212- 1219.
- [2] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. *Journal of Composites Materials* 40 (2006) 17.
- [3] Esteves A. C. C., Timmons A. B., Trindade T. *Química Nova* 27 (2004) 798-806.
- [4] Sinha R., Okamoto M. *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1539- 1641.
- [5] Site [www.orbys.com.br](http://www.orbys.com.br) acessado em março de 2008.
- [6] Fedullo N., Sorlier E., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J. M., Devaux J. *Progress in Organic Coating* 58 (2007) 87-95.
- [7] Callister W.D. *Materials Science and Engeneering, An Introduction.*: John Wiley and Sons: USA; 1985.
- [8] Sperling L. H. *Introduction to Physical Polymer Science.* John Wiley and Sons: New Jersey, 1932.
- [9] Ning N. Y., Yin Q. J., Luo F., Zhang Q., R., Fu Q. *Polymer* 48 (2007) 7374-7384.
- [10] Zhang Y. Q., Lee J. H., Rhee J. M. Rhee K. Y. *Composites Science and Technology* 64 (2004) 1383- 1389.
- [11] Gonzáles I., Eguiazábal J. I., Nazábal J. *Polymer* 46 (2005) 2798- 2985.
- [12] Debelak B., Lafdi K. *Carbon* 45 (2007) 1727- 1734.
- [13] Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. *Nanocomposites Science and Technology.* Wiley VCH: Weinheim, 2003.
- [14] Wang Y., Chen F. B., Li Y. C., Wu K. C. *Composites: Part B* 35 (2004) 111-124.
- [15] Fischer H. *Materials Science and Engeneering C* 23 (2003) 763- 772.
- [16] Mirabella F. M. J. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Marcel Dekker, 2004.
- [17] Fornes T. D., Paul D. R. *Polymer* 44 (2003) 4993-5013.
- [18] Alexandre M. Dubois P. *Materials Science and Engeneering* 28 (2000)1-63.



- [19] Pandey J. K., Reddy K. R., Kumar A. P., Singh R. P. *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 234- 250.
- [20] Karian H. G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Marcel Dekker: New York, 2003.
- [21] Li J., Wong P. S., Kim J. K. *Materials Science and Engineering A* 483 (2008) 660-663.
- [22] Du X. S., Xiao M., Meng Y. Z. *European Polymer Journal* 40 (2004) 1489-1493.
- [23] Weng W., Chen G., Wu D. *Polymer* 44 (2003) 8119- 8132.
- [24] Krzesinska M., Celzard A., Grzyb B., Marêché J. F. *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 173- 181.
- [25] Lu J., Chen X., Lu W., Chen G. *European Polymer Journal* 42 (2006) 1015- 1021.
- [26] Fornes T. D. *Polymer* 42 (2001) 9929- 9940.
- [27] Wang Z. M., Hoshinoo K., Yamagishi M., Yoshizawa N., Kanoh H., Hirotsu T. *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 254- 262.
- [28] Song L. N., Xiao M., Li X. H., Meng Y. Z. *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 122- 128.
- [29] Cvelbar U., Pejovnik S., Mozetiè M., Zalar A. *Applied Surface Science* 210 (2003) 255- 261.
- [30] Micheler G. H., Calleja F. J. B. *Mechanical Properties of Polymers Based Nanostructure and Morphology*. Taylor & Francis: New York, 2005.
- [31] Moore E. P. *Polypropylene Handbook*. Hanser Publishers: New York, 1996.
- [32] Marcondes M. *Novos Horizontes para o polipropileno*. Nanotec Business 2007.
- [33] Vladimirov V., Betchev C., Vassiliou A., Papageorgiou G., Bikiaris D. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2935- 2944.
- [34] Zhang Y. Q., Lee J. H., Jang H. J., Nah C. W. *Composites: Part B* 35 (2004) 133- 138.
- [35] *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press: New York, 1999.
- [36] Cheremisinoff N. P. *Advanced Polymer Processing Operations*. Noyes Publications : New Jersey, 1998.
- [37] Mazumdar S. K. *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*. CRC Press: Florida, 2002.

- [38] Modesti M., Lorenzetti A., Bon D., Besco S. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 672- 680.
- [39] Ding C., Jia D., He H., Guo B., Hong H. *Polymer Testing* 24 (2005) 94-100.
- [40] Wissler M. *Journal of Power Sources* 156 (2006) 142- 150.
- [41] Xiao M., Sun L., Liu J., Li Y., Gonk K. *Polymer* 43 (2002) 2245- 2248.
- [42] Site *www.grafite.com* acessado em dezembro de 2007.
- [43] Causin V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A. *European Polymer Journal* 42 (2006) 3153- 3161.
- [44] Cho J., Luo J. J., Daniel I. M. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2399- 2407.
- [45] Li J., Sham L., Kim J. K., Marom G. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 296- 305.
- [46] Mai Y.W., Yu Z. Z. *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing: Cambridge, 2006.
- [47] Chen G. Weng W. Wu D. Wu C. *European Polymer Journal* 39 (2003) 2329- 2335.
- [48] Cunningham N., Lefèvre M., Dodelet J. P., Thomas Y., Pelletier S. *Carbon* 43 (2005) 3056- 3066.
- [49] Wang H., Zhang H., Zhao W., Zhang W., Chen G. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 238- 243.
- [50] Yang J., Tian M., Jia Q. X., Shi J. H., Zhang L. Q., Lim S. H., Yu Z. Z., Mai Y. W. *Acta Materialia* 55 (2007) 6372- 6382.
- [51] Yasmin A., Luo J. J., Daniel I. M. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1182-1189.
- [52] Mu Q., Feng S. *Thermochimica Acta* 462 (2007) 70- 75.
- [53] Vieira F., Cisneros I., Sansiviero M. T. C., Miranda A. M., Rosa N. G., Lima U. B., Mohallem N. D. S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1208-1212.
- [54] Zheng G., Wu J., Wang W. Pan C. *Carbon* 42 (2004) 2839-2847.
- [55] Cai D., Song M. *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3678- 3680.
- [56] Kim H., Hahn T., Viculis L. M., Gilje S., Kaner R. B. *Carbon* 45 (2007) 1578- 1582.

- [57] Hung M. T., Choi O., Ju Y. S., Hahn H. T. *Applied Physics Letters* 89 (2006) 23117.
- [58] Viculis L. M., Mack J. J., Mayer O. M., Hahn T., Kane R. B. *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 974- 978.
- [59] Uhl F. M., Wilkie C. A. *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 111-122.
- [60] Cerezo F. T., Preston C. M. L., Shanks R. A. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 79- 91.
- [61] Lee S., Cho D., Drzal L. T. *Journal of Material Science* 40 (2005) 231-234.
- [62] Sun G., Li X., Yan H., Qiu J., Zhang Y. *Carbon* 46 (2008) 476- 481.
- [63] Site [www.xgsciences.com](http://www.xgsciences.com) acessado em abril de 2008.
- [64] Chun-yu G., Cheng-yang W. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1747- 1750.
- [65] Kalaitzidou K., Fukushima H. Drzal L. T. *Composites: Part A* 38 (2007) 1675- 1682.
- [66] Krupa I., Chodák I. *European Polymer Journal* 37 (2001) 2159- 2168.
- [67] Song L. N., Xiao M., Meng Y. Z. *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2156- 2162.
- [68] Weng W., Chen G., Wu D. *Polymer* 46 (2005) 6250- 6257.
- [69] Fukushima H., Drzal L. T., Rook B.P., Rich M. J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 85 (2006) 235- 238.
- [70] Kalaitzidou K., Fukushima H. Drzal L. T. *Carbon* 45 (2007) 1446- 1452.
- [71] Busick D. N., Spontak R. J., Balik M. *Polymer* 40 (1999) 6023- 6029.
- [72] Fukushima H., Drzal L. T. *17th Annual American Society for Composites Technical Conference* (2002) West Lafayette, in CD-ROM.
- [73] Uhl F. M. Wilkie C. A. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 215-226.
- [74] Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L. T. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2045- 2051.
- [75] Qu S., Wong S. C. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 231-237.
- [76] Tchmutin I. A., Ponomarenko A. T., Krinichnaya E. P., Kozub G.I., Efimov O. N. *Carbon* 41 (2003) 391- 1395.

- [77] Jovic N., Dudic D., Montone A., Antisari V., Mitric M., Djokovic V. *Scripta Materialia* 58 (2008) 846- 849.
- [78] Radhakrishnan S., Ramanujam B. T. S., Adhikari A., Sivaram S. *Journal of Power Sources* 163 (2007) 702- 707.
- [79] Chen G., Weng W., Wu D., Wu C., Lu J., Wang P., Chen X. *Carbon* 42 (2004) 753- 759.
- [80] Papini C. J., Neto R. M. L. *17º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais* (2006), in CD-ROM.
- [81] Brundle C. R., Evans C.A., Wilson S. *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Reed Publishing: USA, 1992.
- [82] *Handbook of Analytical Methods for Materials*. Materials Evaluation and Engineering: Plymouth, 2001.
- [83] Cheremisinoff N. *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*. Noyes Publication: New Jersey, 1996.
- [84] Lucas E. F., Soares B. G., Monteiro E. E. C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. e-papers: Rio de Janeiro, 2001.
- [85] Wong, A.C. Y. *Composites: Part B* 34 (2003) 199- 208.
- [86] Scoobo J. J. in Paul D.R., Bucknall C. B. *Polymer Blends*. Wiley: New York, 2000.
- [87] Amash A., Zugenmaier P. *Journal of Applied Polymer Science* 63 (1997) 1143-1148.
- [88] Pinheiro, J. H. M. *Incorporação de Borracha de Pneu em Misturas Asfálticas de Diferentes Granulometrias*. Dissertação de Mestrado, UFC, 2004.
- [89] Cai J., Yu Q., Han Y., Zhang X., Jiang L. *European Polymer Journal* 43 (2007) 2866- 2881.
- [90] Othman N., Ismail H., Mariatti M. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1761- 1774.
- [91] Wang K., Xiao Y., Na B., Tan H., Zhang Q., Fu Q. *Polymer* 46 (2005) 9022- 9032.
- [92] Wheng W., Chen G., Wu D. *Polymer* 44 (2003) 8119- 8132.
- [93] Li C., Tian G., Zhang Y., Zhang Y. *Polymer Testing* 21 (2002) 919–926.
- [94] Jain S., Goossens H., van Duin M., Lemstra P. *Polymer* 46 (2005) 8805–8818.

- [95] Calcagno C. I. W. *Estudo da Morfologia, do Comportamento de Cristalização e das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PET e PP/ PET com Montmorilonita*. Tese de Doutorado, UFRGS, 2007.
- [96] Santos K. S., *Avaliação das Propriedades Finais dos Nanocompósitos de Polipropileno com Diferentes Argilas Organofílicas*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2007.
- [97] Santos P. A. C. *Borracha Atual: de Processo- Matéria Técnica* 32- 36.
- [98] Site [www.struktol.com.br](http://www.struktol.com.br), ficha técnica acessada em fevereiro de 2008.
- [99] Pritchard G. *Plastics Additives*. Chapman & Hall: London, 1998.
- [100] Nagasawa S., Fujimori A., Masuko T., Iguchi M. *Polymer* 46 (2005) 5241-5250.
- [101] Piorowska E., Kulinski Z., Galeski A., Masirek R. *Polymer* 47 (2006) 7178- 7188.
- [102] Wang K., Liang S., Deng J., Yang H., Zhang Q., Fu Q., Dong X., Wang D., Han C. C. *Polymer* 47 (2006) 7131- 7144.
- [103] Tjong S. C., Liang G. D., Bao S. P. *Scripta Materialia* 57 (2007) 461- 464.
- [104] Li J., Kim J.K. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2114- 2120.