



SX

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE NANOPLAQUETAS DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES DE UM NANOCOMPÓSITO EM UMA MATRIZ DE POLIPROPILENO

Charles Antonio Ost¹, Lilian Vanessa Rossa Beltrami¹, Diego Piazza¹, e Ademir José Zattera¹

Endereço institucional do(s) autor(es). Incluir o e-mail e endereço completo do autor designado para receber as correspondências. Ex.:

*1 - Programa de Pós-graduação de Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC),
Universidade de Caxias do Sul. (inserir endereço completo)
autor_correspondente@servidor.com.br*

RESUMO

A utilização do grafeno como nanocarga em matrizes poliméricas vem sendo cada vez mais estudada por trazer características positivas, melhorando propriedades mecânicas, térmicas entre outras. O presente estudo avaliou a influência do teor de grafeno sobre propriedades reológicas e térmicas. Neste trabalho foi utilizado um PP copolímero CP442XP da Braskem sem carga e com teores de grafeno de 0,5%, 1% e 2% em massa. Foi realizada também uma mistura com 2% de grafite em flocos da Sigma-Aldrich código 332461 para comparar efeitos de dispersão. Os materiais foram processados utilizando uma duplarrosca, roscas de diâmetro 20 mm, com L/D=46, modelo COR 20-32-LAB com perfil de temperatura de extrusão de 100 °C, 160 °C, 170 °C, 174 °C, 180 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C e velocidade de rosca igual à 200 rpm. Os materiais extrusados foram posteriormente injetados na forma de corpos de prova de tração e flexão em uma injetora modelo LHS 150-80, utilizando zonas de temperatura de 170 °C, 180 °C e 190 °C e pressão de injeção de 94 MPa. Os materiais injetados passaram por análise de DSC para verificar o teor de cristalinidade. A análise de DSC foi realizada em um equipamento Shimadzu DSC 60 na faixa de temperatura entre 23 °C e 250 °C, fluxo de nitrogênio de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os resultados de DSC apontam que os percentuais de 0,5% e 1% de grafeno aumentam a cristalinidade do PP, passando de 30,47% do PP puro para 34,75% e 35,22% respectivamente, levando em consideração a entalpia do primeiro aquecimento. A literatura justifica este comportamento pelo fato das partículas de grafeno atuarem como pontos de início da cristalização, gerando núcleos de cristalização e desta forma aumentando a quantidade de núcleos desta forma favorecendo um aumento na cristalinidade final do polímero. Na amostra de PP contendo 2% de grafeno, observou-se uma queda na cristalinidade do polímero para 33,8%, que pode ser atribuída a formação de aglomerados de grafeno ou má dispersão. Neste estudo foi observado que uma pequena quantidade de grafeno tem efeito positivo nas características mecânicas, principalmente no módulo de elasticidade, com um aumento de aproximadamente 6,5% na amostra de PP com 1% de grafeno, em comparação ao PP puro. A resistência ao impacto diminuiu com o aumento do percentual de grafeno, podendo ser atribuído ao efeito de aumento da rigidez da matriz polimérica. A análise reológica capilar foi realizada em um equipamento CEAST SR20, com temperatura de extrusão de 190 °C e uma matriz de L/D 20/1 mm. A análise de reologia capilar indicou que a amostra de PP modificada com 1% de grafeno apresentou

menor viscosidade para taxas de cisalhamento na faixa de 10 a 100 1/s. Este resultado é importante pois a maior fluidez, com propriedades mecânicas similares ao PP puro, propicia uma utilização de menos energia nos processos de transformação do polímero em especial no processo de injeção.

Palavras-chave: *nanoplaquetas de grafeno, polipropileno, propriedades mecânicas e propriedades reológicas.*

INTRODUÇÃO

O grafeno tem sido foco de estudo nas mais variadas áreas. Sua utilização apresenta diversas potencialidades devido as suas propriedades específicas, ligadas à sua grande área superficial em uma partícula com dimensão nanométrica. A utilização de grafeno em nanocompósitos com matriz polimérica é uma das áreas com potencial de aplicação. Em um nanocompósitos, propriedades como condução de calor, resistência mecânica, fluidez no estado fundido, entre outras, podem ter um impacto positivo com a utilização do grafeno como carga ⁽¹⁻⁵⁾.

De modo geral o grafeno possui ótimas propriedades mecânicas, com módulo de elasticidade da ordem de 1100 GPa por exemplo, e excelentes propriedades térmicas e elétricas. O grafeno em nanoplaquetas (NPG) é um nano cristal de grafite com multicamadas unidas pela influência de forças de van der Waals ⁽²⁾. As NPG possuem boas propriedades, mesmo possuindo uma série de camadas, porém tem um custo menor de fabricação em comparação com o grafeno de uma camada ⁽¹⁾. O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos de maior importância, utilizado em diversas áreas como automotiva, tubulações, embalagens, entre outras. Porém suas propriedades térmicas e mecânicas possuem limitações, restringindo as suas aplicações como material de engenharia ^(2,4). A incorporação de uma pequena quantidade de partículas de grafeno em matrizes poliméricas tende a incrementar as propriedades mecânicas e térmicas do material ⁽⁴⁾.

Os efeitos do percentual e da geometria do grafeno podem influenciar as características térmicas^(1-3,5), mecânicas⁽²⁻⁶⁾ e reológicas⁽⁴⁾ do nanocompósito final. As propriedades reológicas em específico assim como a cristalinidade influenciam processos como a injeção de componentes. O presente estudo visa avaliar as propriedades mecânicas e reológicas, verificando a influência do teor de grafeno e realizando uma comparação com uma mistura contendo grafite em flocos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O PP utilizado neste trabalho é um copolímero, CP442XP produzido pela Braskem. O grafeno utilizado é o Nanopowder 0541 DX, são nanoplaquetas de espessura de 6 a 8 nm, produzido pela SkySprings Nanomaterials. O PP copolímero (PP) foi então processado com cargas de grafeno de 0,5% (PP-05NP), 1% (PP-1NP) e 2% (PP-2NP) em massa. Para avaliar melhor a dispersão foi realizada também uma mistura de PP com 2% de grafite (PP-2GR) da Sigma-Aldrich código 332461. O processamento ocorreu em uma duplarrosca, onde as roscas possuem diâmetro de 20 mm e uma relação L/D=46. O modelo da extrusora duplarrosca é COR 20-32-LAB, e o perfil de temperatura utilizado no processo de extrusão foi de 100 °C, 160 °C, 170 °C, 174 °C, 180 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C com velocidade de rotação da rosca igual à 200

rpm. As misturas foram extrudadas e cortadas em pellets de diâmetro 3 mm e comprimento de 4 mm.

Métodos

As misturas foram injetadas para obtenção de corpos de prova para ensaios mecânicos. A injeção ocorreu em uma injetora LHS 150-80, com perfil de temperatura 170 °C, 180 °C e 190 °C à uma pressão de 94 MPa. Foram produzidos corpos de tração, flexão e impacto. Ensaios de tração e flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 com célula de carga de 200 kgf e velocidade máxima de 500 mm/min seguindo as normas ASTM D638 e D790 respectivamente. Ensaios de impacto do tipo Izod com entalhe foram realizados seguindo a norma ASTM D256 utilizando equipamento CEAST 9050.

Foi realizado DSC para verificar variações de cristalização. O equipamento utilizado foi o Shimadzu DSC 60, com utilização de nitrogênio com vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A faixa de temperatura analisada foi de 23 °C à 250 °C. A cristalinidade foi calculada conforme a equação (A), onde X_c é o percentual da fase cristalina, ΔH é a entalpia do evento e ΔH_o é a entalpia máxima em uma fase de PP totalmente cristalina. O valor de m_{pp} é a proporção de massa de PP para a massa total. O valor de ΔH_o utilizado foi de 209 J/g⁽³⁾.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_o \cdot m_{pp}} \cdot 100 \quad (A)$$

A fim de avaliar o comportamento reológico foi realizado teste de índice de fluidez conforme a norma ASTM D1238-04 à uma temperatura de 230 °C e carga de 2,160 kgf com tempo de corte de 10 segundos. O equipamento utilizado é um Kayeness D400 1HV.

A reologia capilar foi realizada no equipamento Instron Ceast SR20 com diferentes taxas de cisalhamento, de 10 a 10000 s⁻¹. Foi utilizado um capilar com L/D de 20/1 mm e temperatura de extrusão de 190 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios são apresentadas na Tabela 1. A incorporação de grafeno não alterou a resistência à tração, pois o grafeno não é caracterização por propriedades de reforço, em função da morfologia das partículas. O alongamento por outro lado sofre um incremento considerável em relação ao PP (197,7 %), com alongamento na faixa de 300%, demonstrando que o grafeno possui efeito lubrificante, quando bem disperso na matriz polimérica⁽⁵⁾. O PP modificado com grafite (PP-2GR), apresentou uma queda no alongamento (100,5 %) em relação ao PP não modificado. O grafite é um aglomerado de nanoplaquetas e desta forma a sua dispersão na matriz polimérica, não é tão eficiente e desta forma não gera o efeito plastificante.

Tabela 1: Tabela das propriedades mecânicas das misturas testadas.

Amostra	Resistência à Tração (Mpa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade - Tração (Mpa)	Energia Absorvida no Impacto (J)
PP	20,75 ± 0,16	197,7 ± 99,1	503,47 ± 11,97	1,99 ± 0,11
PP-05NP	19,74 ± 0,41	301,2 ± 56,2	509,98 ± 11,83	1,75 ± 0,12
PP-1NP	20,03 ± 0,59	299,9 ± 106,6	535,96 ± 17,12	1,49 ± 0,09
PP-2NP	20,53 ± 0,95	331,6 ± 174,8	513,47 ± 10,83	0,73 ± 0,08

PP-2GR	20,79 ± 0,44	100,5 ± 43,3	532,42 ± 13,69	1,57 ± 0,16
--------	--------------	--------------	----------------	-------------

A adição de nanoplaquetas de grafeno e de grafite gerou um aumento do módulo de elasticidade de tração dos compósitos, indicando que houve um aumento na rigidez dos compósitos⁽²⁾. O decréscimo na energia absorvida no impacto pode ser relacionado a pouca mobilidade das partículas e baixa adesão entre matriz e carga⁽⁵⁾.

A determinação da cristalinidade se deu por meio dos valores de entalpia obtidos via DSC. Na Tabela 2 são apresentados os dados de cristalinidade e entalpia. Nesta tabela foi utilizado a entalpia de fusão do primeiro aquecimento, por representar o estado do polímero após o processo de injeção e podemos associar estes resultados com as propriedades mecânicas analisadas neste trabalho. A cristalinidade aumenta com a presença do grafeno e grafite, por conta das partículas atuar como núcleos de iniciação da cristalização⁽³⁾. O grafeno nas concentrações de 0,5 e 1,0 % houve um aumento nos valores de cristalinidade. Por outro lado o grafeno e o grafite nas concentrações de 2,0 % gerou um decréscimo nos valores de cristalização.

Tabela 2: Valores de cristalinidade do primeiro aquecimento e sua entalpia.

Amostra	PP	PP-05NP	PP-1NP	PP-2NP	PP-2GR
ΔH_f (J/g)	63,69	72,26	72,88	69,23	67,95
Xc%	30,47	34,75	35,22	33,80	33,18

As propriedades reológicas foram avaliadas via índice de fluidez (MFI) e reologia capilar. O comportamento de cada mistura é apresentado do gráfico da Figura 1. O PP modificado com 0,5 e 1,0 % grafeno obteve um índice de fluidez superior ao PP não aditivado. A adição de 2% de grafeno e 2% de grafite gerou uma queda no índice de fluidez. A análise da reologia capilar tem o intuito de investigar o comportamento reológico em uma situação mais próxima de um processo de injeção industrial. Na Figura 2 é apresentado a viscosidade do PP não modificado, PP modificado com grafeno e grafite em diferentes taxas de cisalhamento. Na faixa de taxa de cisalhamento de 10 a 50 s⁻¹ é possível notar que houve uma diminuição da viscosidade nos percentuais de 0,5 % e 1 %. Estes resultados reológicos apontam que pequenos teores de grafeno contribuem para um melhor escoamento do material no estado fundido. Desta forma processos como a injeção necessitam menos energia para movimentar o material e preencher as cavidades de uma peça. As partículas de grafeno contribuem com um efeito lubrificante na mistura. Na reologia capilar ainda, as partículas tendem a se orientar na direção do fluxo facilitando o escoamento da massa fundida. Isso ocorre nas misturas com percentual de carga menor, onde a dispersão da partículas é maior gerando o efeito lubrificante⁽⁴⁾. Por outro os compósitos com teor de 2% de nanoplaquetas de grafeno obtiveram comportamento similar ao grafite, que é um aglomerado composto por nanoplaquetas de grafeno.

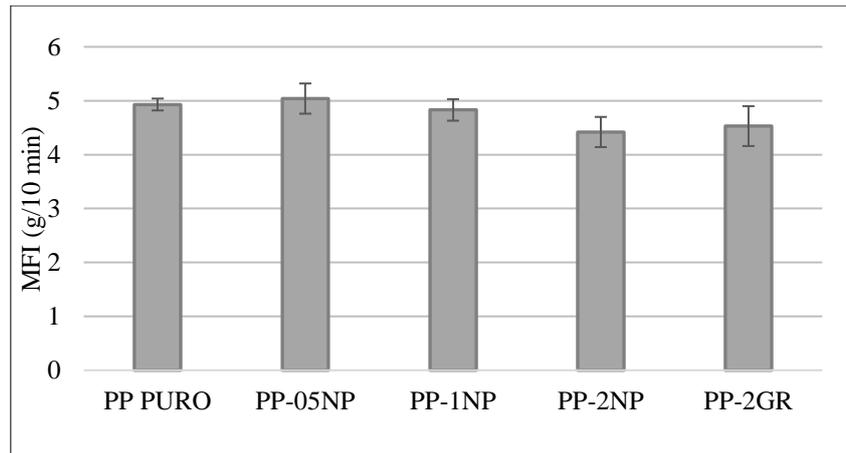


Figura 1: Gráfico do Índice de Fluidez (MFI) das diferentes misturas.

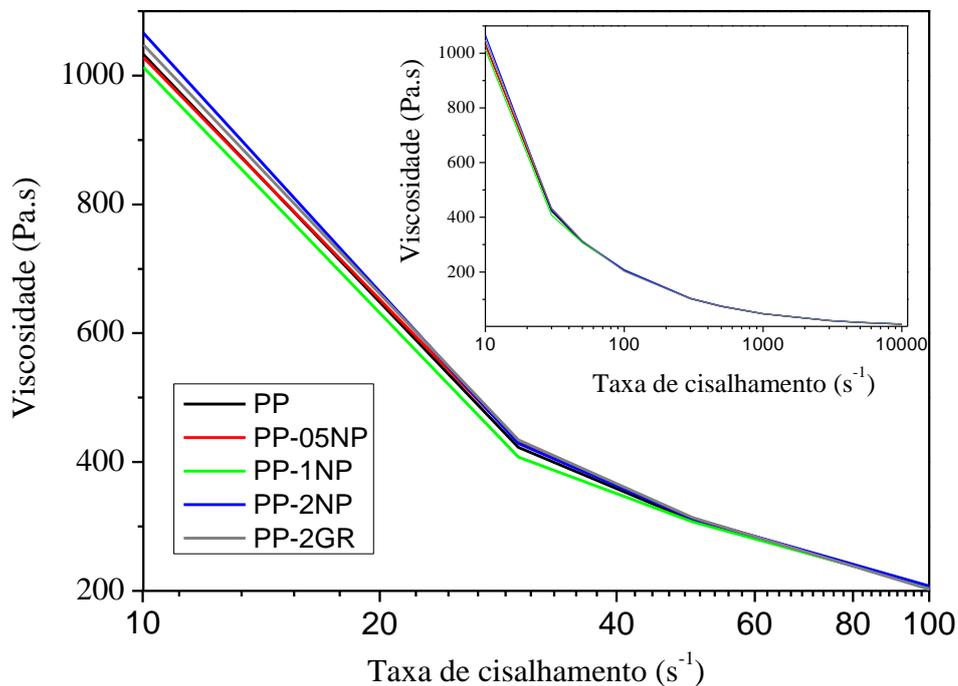


Figura 1: Gráfico do Índice de Fluidez (MFI) das diferentes misturas.

CONCLUSÕES

A adição de nanoplaquetas de grafeno à matriz de PP gerou um aumento no módulo de elasticidade e alongamento dos na ruptura. A adição de nanoplaquetas de grafeno gerou aumento da cristalinidade dos compósitos. Este efeito pode ser atribuído às partículas de grafeno que atuam como pontos de nucleação. Pequenas quantidades de grafeno atuam de forma positiva, aumentando a fluidez e diminuindo a viscosidade da mistura no estado fundido. Os compósitos com 0,5% e 1,0% de nanoplaquetas de grafeno apresentaram um decréscimo na viscosidade do polímero fundido. Estes resultados reológicos apontam que pequenos teores de nanoplaquetas de grafeno contribuem para um melhor escoamento do material no estado fundido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

REFERÊNCIAS

1. TARANI, E.; PAPAGEORGIUOU, G. Z.; BIKIARIS, D. N.; CHRISSAFIS, K. Kinetics of Crystallization and Thermal Degradation of an Isotactic Polypropylene Matrix Reinforced with Graphene/Glass-Fiber Filler. *Molecules*, v. 24, 2019.
2. SUTAR, H.; MISHRA, B.; SENAPATI, P.; MURMU, R.; SAHU, D. Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Nanoplatelet-Reinforced Polypropylene Nanocomposites: Effects of Nanofiller Thickness. *J. Compos. Sci.*, v. 5, n. 24, 2021.
3. ABUOUDAH, C. K.; ABUIBAID, A. Z.; GREISH, Y. E.; EHMANN, H. M. A.; IQBAL, B. M. Thermally reduced graphene/polypropylene nanocomposites: Effects of processing method on thermal, mechanical, and morphological properties. *J. Polym. Res.* v. 29, n. 247, 2022.
4. MANTIA, F. P.; TITONE, V.; MILAZZO, A.; CERUALO, M.; BOTTA, L. Morphology, Rheological and Mechanical Properties of Isotropic and Anisotropic PP/rPET/GnP Nanocomposite Samples. *Nanomaterials*, v. 11, n. 3058, 2021.
5. EZENKWA, O. E.; HASSAN, A.; SAMSUDIM, S. A. Comparison of mechanical properties and thermal stability of graphene-based materials and halloysite nanotubes reinforced maleated polymer compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polym. Compos.*, v. 43, p. 1852-1863, 2022.
6. LIU, J.; LIANG, H. Enhancement of crystallization and mechanical properties in isotactic polypropylene via adding liquid-phase exfoliated graphene. *Thermochim. Acta*, v. 699, n. 178916, 2021.

STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT GRAPHENE CONTENTS ON THE PROPERTIES OF A NANOCOMPOSITE IN A POLYPROPYLENE MATRIX

ABSTRACT

The use of graphene as a nanofiller in a polymer matrix is being increasingly studied due to its positive characteristics, improving mechanical and thermal properties, among others. The present study evaluated the influence of the graphene content on rheological and thermal properties. In this work, a CP442XP PP copolymer from Braskem without filler and with graphene contents of 0.5%, 1% and 2% by mass was used. A mixture with 2% flake graphite from Sigma-Aldrich code 332461 was also prepared to compare dispersion effects. The materials were processed using a twin screw, screws with a diameter of 20 mm, with $L/D = 46$, model COR 20-32-LAB with an extrusion temperature profile of 100 °C, 160 °C, 170 °C, 174 °C, 180 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C and screw speed equal to 200 rpm. The extruded materials were subsequently injected into tensile and flexural specimen bar forms using an LHS 150-80 injection molder, using temperature zones of 170 °C, 180 °C and 190 °C and injection pressure of 94 MPa. The injected materials went to DSC analysis to verify the crystallinity. The DSC analysis was performed on a Shimadzu DSC 60 equipment in the temperature range between 23°C and 250°C, nitrogen flow of 50 ml/min and heating rate of 10 °C/min. The DSC results indicate that the percentages of 0.5% and 1% of graphene increase the crystallinity of PP, from 30.47% of pure PP to 34,75% and 35,22% respectively, taking into account the enthalpy of the first heating. The literature justifies this behavior by the fact that graphene particles act as starting points of crystallization, generating crystallization nuclei and thus increasing the amount of nuclei, thus favoring an increase in the final crystallinity of the polymer. In the PP sample containing 2% of graphene, a drop in polymer crystallinity to 33.8%

was observed, which can be attributed to the formation of graphene agglomerates or poor dispersion. In this study, it was observed that a small amount of graphene has a positive effect on the mechanical characteristics, mainly on the elasticity, with an increase of approximately 6.5% in the PP sample with 1% graphene, compared to pure PP. The impact strength decreases with the increase in graphene percentage, which can be attributed to the effect of increasing in stiffness of the polymer matrix. The capillary rheological analysis was performed in a CEAST SR20 equipment, with an extrusion temperature of 190 °C and a matrix of L/D 20/1 mm. The capillary rheology analysis indicated that the PP sample modified with 1% graphene had lower viscosity for shear rates in the range of 10 to 100 1/s. This result is important because the greater fluidity, and mechanical properties similar to pure PP, allows less energy to be used in the polymer transformation processes, especially in the injection process.

Keywords: graphene nanoplatelets, polypropylene, mechanical properties and rheological properties