

## SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(PROPILENO-1-OCTENO) COM NANOLÂMINAS DE GRAFITE ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Marcéo A. Milani<sup>1</sup>, Griselda B. Galland<sup>1\*</sup>, Raúl Quijada<sup>2</sup>, Darío González<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre 91570-970, Brasil  
(griselda.barrera@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile.

**Resumo**— Este trabalho apresenta a síntese de nanocompósitos de copolímeros poli(propileno-1-octeno) através da polimerização *in situ* utilizando catalisador metalocênico e nanolâminas de grafite. Inicialmente, estudou-se a síntese e caracterização dos copolímeros com quantidades variadas do comonômero 1-octeno utilizando o catalisador metalocênico *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Em seguida, partiu-se para as reações de polimerização *in situ* para obtenção dos nanocompósitos. As propriedades térmicas investigadas por DSC e TGA mostraram que nanolâminas de grafite (GNS) proporcionaram melhorias significativas à matriz, aumentando as temperaturas de cristalização e de degradação. O efeito de reforço que GNS é capaz de fornecer à matriz polimérica foi confirmado pelo aumento dos módulos de Young e de armazenamento.

**Palavras-chave:** polipropileno, poli(propileno-1-octeno), nanocompósitos, grafite, metalocenos.

### Introdução

Polipropileno quando reforçado com cargas apresenta melhora significativa na rigidez e força, devido a este fator seus compósitos são alguns dos mais utilizados em todo o mundo [1]. O principal processo para a síntese de nanocompósitos tem sido realizado através da mistura do polímero com as cargas em estado fundido, mas algumas vezes este processo pode levar à aglomeração das nanocargas. Uma nova alternativa que tem mostrado resultados promissores quanto à dispersão das nanopartículas é o processo de polimerização *in situ* [2]. O interesse em nanocompósitos de grafite ocorre devido às propriedades condutoras, mecânicas e térmicas do grafeno [3]. Isto permitiria o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades únicas. Recentemente, nosso grupo publicou artigos sobre a síntese de nanocompósitos de polipropileno com nanolâminas de grafite, sendo um artigo o primeiro a relatar a síntese deste tipo de nanocompósitos por meio de polimerização *in situ* [4] e o outro correspondente a uma vasta caracterização das propriedades destes polímeros [5]. Porém, pode-se observar nestes trabalhos que a rigidez que as nanolâminas de grafite fornecem à matriz polimérica torna os polímeros sintetizados bastante quebradiços. Desta forma, optou-se por sintetizar copolímeros, os quais sabe-se que são mais flexíveis e poderiam mesmo com a presença das nanocargas não serem tão quebradiços quanto os nanocompósitos de homopolímero. Assim, este trabalho apresenta a síntese de nanocompósitos polipropileno-1-octeno com nanolâminas de grafite (GNS) por polimerização *in situ*, correlacionando a quantidade de GNS com as propriedades encontradas para o polímero final.

### Parte Experimental

Inicialmente, realizou-se o tratamento da grafite expandida tendo como objetivo dispersar as nanolâminas de grafite. Em seguida, partiu-se para as reações de polimerização para obtenção dos nanocompósitos.

#### Obtenção das nanolâminas de grafite [4]

A grafite utilizada neste trabalho foi fornecida pela Companhia Nacional de Grafite na forma expandida (Micrograf HC11). Em um béquer, a grafite expandida foi imersa em uma solução de etanol 70 % e deixada em banho de ultra-som durante 8 horas. Ao término, o sólido foi filtrado e seco em estufa a 130 °C durante 48 horas para obtenção das nanolâminas de grafite (GNS).

#### Polimerização *in situ*

As polimerizações foram realizadas em um reator Büchi com capacidade de 1000 mL, conectado a um agitador mecânico e um sistema de aquecimento. O tolueno foi utilizado como solvente, metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador e o 1-octeno, em quantidades variadas, como comonômero. O catalisador utilizado foi o Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. As nanolâminas de grafite foram adicionadas ao reator como carga utilizando percentuais variáveis. Ao término da reação, depressurizou-se o reator e adicionou-se solução de etanol acidificado. Este procedimento levou à precipitação do polímero produzido, que foi então lavado com água e etanol e seco até massa constante.

Caracterizações dos polímeros

Análises calorimétricas foram efetuadas em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments Q20, operando numa taxa de aquecimento de 10 °C/min e na faixa de temperatura de 0 a 160 °C. A temperatura de fusão,  $T_m$ , foi determinada no segundo aquecimento e o grau de cristalinidade foi calculada a partir dos dados de entalpia de fusão obtidos a partir da curva de DSC (209 J/g foi utilizado para um material 100% cristalino). As amostras foram analisadas na forma de filme. Análises termogravimétricas foram feitas no analisador térmico SDT(TGA-DSC) Q600 operando numa taxa de aquecimento de 20 °C/min e na faixa de temperatura de 25 a 1000°C. As amostras também foram analisadas na forma de filme. As massas moleculares foram obtidas com o cromatógrafo de permeação a gel Waters Alliance GPC 2000 equipado com três colunas (HT3, HT5 e HT6E). 1,2,4-triclorobenzeno foi utilizado como solvente, a uma taxa de fluxo de 1 mL/min e à temperatura de 135 °C. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno. A microestrutura dos polímeros foi investigada por espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian Inova 300, operando a 75 MHz e na temperatura de 130 °C. Soluções de amostras dos polímeros foram preparadas em *o*-diclorobenzeno e benzeno-*d*<sub>6</sub> (20% v/v) em tubos de 5 mm. Os espectros foram obtidos com um ângulo de pulso de 74°, em um tempo de aquisição de 1,5 segundos e um tempo entre pulsos de 4,0 segundos. A taticidade é determinada a partir das metilas que aparecem na região entre 19 e 22 ppm, indicando as configurações meso (m) e racêmico (r). Os nanocompósitos foram processados por moldagem para obtenção de filmes espessos (em torno de 350 µm) através da compressão numa prensa de Collin durante 5 minutos a 175 °C e uma pressão de 20 bar. As amostras foram cristalizadas rapidamente por um arrefecimento em água fria após a fusão. Para os ensaios de tensão-deformação, as placas moldadas foram cortadas em forma de halteres com comprimento de 15 mm e largura de 1,9 mm. Deixaram-se os corpos de prova repousar por 24 horas, e então, as medidas foram realizadas em um máquina universal de ensaios, modelo Instron Universal. As amostras foram testadas a uma velocidade de 10 mm/min na temperatura ambiente, sendo cada conjunto de medições repetido cinco vezes. Propriedades viscoelásticas foram medidas num analisador térmico mecânico-dinâmico Polymer Laboratories MK II trabalhando no modo de tração. Os módulos de armazenamento e perda,  $\tan \delta$  e deformabilidade para cada amostra foram determinados em 1, 3, 10 e 30 Hz, na faixa de temperaturas entre -140 e 150 °C e a uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em um microdurômetro Leitz Miniload 2 acoplado a um microscópio e uma calculadora. As medições foram efetuadas à temperatura ambiente, sob uma carga de 0,981 N e um tempo de aplicação da carga de 25 segundos. Para cada amostra foram realizados cinco ensaios.

**Resultados e Discussão**

As condições reacionais utilizadas neste trabalho foram baseadas em estudos anteriores do nosso grupo com respeito à síntese de polipropileno com o catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  [4]. A obtenção de GNS, assim como, a síntese de nanocompósitos de PP/GNS através da polimerização *in situ* também foram recentemente publicados.

Otimização dos parâmetros reacionais

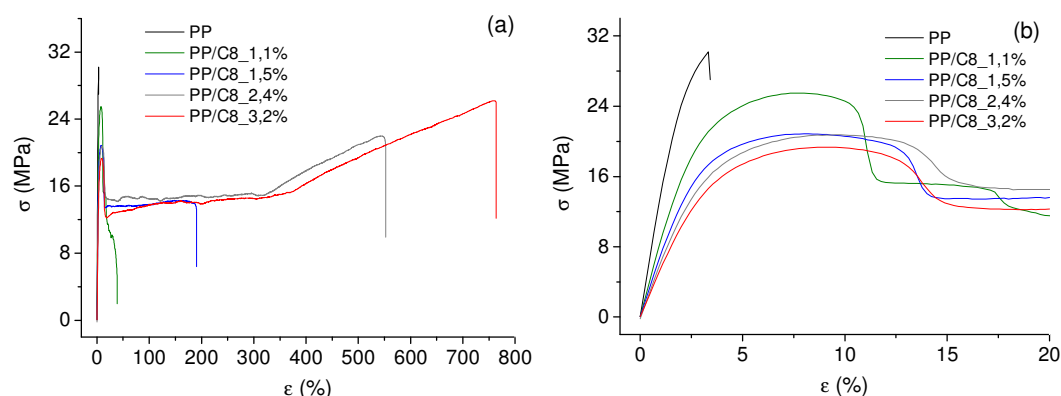
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as reações de homopolimerização e copolimerização de polipropileno com diferentes quantidades do monômero 1-octeno.

**Tabela 1.** Resultados das reações de síntese de copolímeros PP/1-C<sub>8</sub>.

Reação	1-C <sub>8</sub> (mol/L)	1-C <sub>8</sub> (mol%)	Atividade (KgPP/bar·h·mol <sub>Zr</sub> )	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	χ <sub>c</sub> (%)	MH (Mpa)
1	-	-	18200	70200	1,4	108	143	53	125,4 ± 12,0
2	0,064	1,1	22550	62600	1,5	93	134	39	89,8 ± 3,6
3	0,127	1,5	19950	62100	1,5	88	128	38	68,5 ± 4,5
4	0,159	2,4	18410	60100	1,4	83	124	32	56,8 ± 5,0
5	0,191	3,2	17640	57000	1,6	81	123	30	45,5 ± 2,9
6	0,255	4,3	15800	41190	1,6	68	109	16	n.d.

A atividade catalítica teve um ligeiro aumento quando adicionou-se menores quantidades de 1-C<sub>8</sub>, provavelmente devido ao efeito do comonômero, seja por ativação dos sítios dormentes ou por uma maior difusão do monômero, uma vez que os copolímeros apresentam maior solubilidade [5]. Uma alteração importante notada foi que os copolímeros apresentaram uma diminuição significativa de peso molecular, provavelmente devido à menor velocidade de propagação do 1-octeno com respeito ao propeno e também às reações de transferência para o comonômero.

As ramificações favorecem a formação de cristais menores e com mais imperfeições, os quais demoram mais para se formar, acarretando numa menor temperatura de cristalização. Porém, estes cristais menores acabam fundindo mais rapidamente, e uma diminuição na temperatura de fusão também ocorre. Estas mesmas ramificações também aumentam a fase amorfa da matriz, uma vez que a formação de cristais é dificultada, fornecendo ao polímero um menor grau de cristalinidade. Com relação às análises termogravimétricas, o que percebe-se é que quanto maior a quantidade de comonômero menores são as temperaturas iniciais e de máxima perda de massa. Esta diminuição nas temperaturas de degradação é esperada, uma vez que a regiões amorfas degradam mais rapidamente que as regiões cristalinas.



**Figura 1.** a) Curvas obtidas nos ensaios tensão-deformação do PP e dos copolímeros PP/C8. b) Ampliação na região do escoamento das curvas.

Na Fig. 1a, que apresenta os gráficos obtidos na análise tensão-deformação, percebe-se claramente que quanto maior a quantidade de comonômero inserida na matriz polimérica maior foi a tenacidade apresentada pelo material. Este fato é esperado quando compara-se polímeros com diferentes cristalinidades e quantidades de comonômeros. Por outro lado, uma diminuição na rigidez destes materiais é esperada, fato este confirmado com a diminuição do Módulo de Young ao passo que aumenta-se a quantidade de 1-octeno, como pode ser evidenciado na Fig. 1b. Em relação às curvas, a diferença mais significativa entre o homopolímero e os copolímeros é a mudança de ruptura frágil, encontrada no homopolímero, para uma ruptura dúctil, desta forma, enquanto que o PP apresenta somente zona elástica, os copolímeros apresentam zona plástica. A variação da microdureza (MH) com a concentração do comonômero é detalhada na Tabela 1. Este parâmetro é sensível ao conteúdo de cristalinidade e tamanho de cristais, assim, é uma boa medida da rigidez do sistema. Percebe-se que a microdureza diminui significativamente com o aumento do teor de 1-octeno, seguindo o mesmo comportamento observado para o módulo de elasticidade.

#### Síntese e caracterização dos nanocompósitos

Na Tabela 2, que apresenta os resultados obtidos para as reações de síntese de nanocompósitos de PP/C8 com nanolâminas de grafite, pode-se evidenciar que foram escolhidas três quantidades de comonômero. Estas quantidades foram baseadas no estudo prévio, o qual demonstrou qual a quantidade de 1-octeno adicionada é capaz de proporcionar flexibilidade e alongação satisfatórias para os polímeros. Como o objetivo do trabalho era tornar o polipropileno menos quebradiço, porém, no entanto sem diminuir muito suas propriedades anteriormente estudadas, optou-se por não utilizar quantidades exageradas de comonômeros. Através do resíduo nas curvas de TGA pode-se determinar o teor real que cada nanocompósito apresenta de GNS. Assim como observado nos trabalhos anteriores, a atividade catalítica da polimerização tende a diminuir com o aumento do teor de GNS, provavelmente devido à presença de grupos polares na superfície dos grafenos, os quais desativam o catalisador metalocênico.

**Tabela 2.** Resultados das reações de polimerização *in situ* na síntese dos nanocompósitos PP/1-C<sub>8</sub> com GNS.

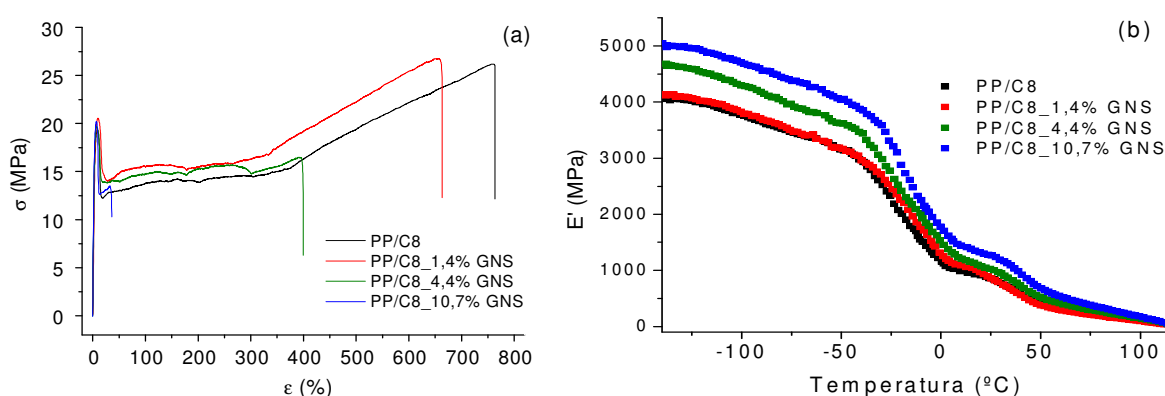
Reação	1-C <sub>8</sub> (mol%)	GNS <sup>a</sup> (%)	Ativ <sup>b</sup>	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	χ <sub>c</sub> (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx.</sub> (°C)	Módulo de Young (MPa)	Elongação (%)	MH <sup>c</sup> (Mpa)
3	1,5	-	19950	88	128	38	438	462	737 ± 33	191 ± 23	68,6 ± 4,5
7	1,5	1,6	16250	91	126	35	433	465	813 ± 18	160 ± 21	69,8 ± 8,2
8	1,5	4,4	12570	93	127	36	443	468	823 ± 18	28 ± 5	70,8 ± 4,9
9	1,5	10,7	8460	95	127	33	452	476	n.d.	n.d.	n.d.
10	1,5	11,9	8160	95	127	31	454	477	1015 ± 70	4 ± 1	75,0 ± 4,8
4	2,4	-	18410	83	124	30	431	458	658 ± 82	552 ± 33	56,8 ± 5,0
11	2,4	1,0	14070	86	125	32	435	462	691 ± 22	461 ± 41	57,2 ± 4,3
12	2,4	4,7	12120	88	123	31	440	466	704 ± 32	95 ± 10	58,9 ± 4,4
13	2,4	11,2	6910	88	123	31	445	472	837 ± 49	8 ± 2	60,4 ± 3,8
5	3,2	-	17640	81	123	32	426	454	532 ± 41	762 ± 52	45,5 ± 2,9
14	3,2	1,4	13310	83	123	28	432	461	563 ± 37	662 ± 71	46,7 ± 0,45
15	3,2	4,4	8240	87	123	30	441	469	732 ± 33	399 ± 33	51,6 ± 1,1
16	3,2	8,9	7920	87	122	30	448	475	n.d.	n.d.	n.d.
17	3,2	10,7	7370	92	122	31	442	468	907 ± 35	35 ± 8	53,3 ± 2,6

Condições reacionais: P= 3 bar, [Zr]= 4 μmol, Al/Zr= 1500, t= 30 min. V<sub>tot</sub>= 500 mL. <sup>a</sup> Percentual de GNS obtido pelo resíduo do TGA. <sup>b</sup> (KgPP/barh<sup>2</sup> molZr). <sup>c</sup> Ensaio de microdureza.

Ao analisar os resultados obtidos através da técnica de DSC, percebe-se claramente uma tendência em relação ao aumento da temperatura de cristalização, mostrando que a GNS pode atuar como agente nucleante. Por outro lado,

evidencia-se que a incorporação de GNS na matriz polimérica não alterou significativamente os valores de temperatura de fusão e do grau de cristalinidade. Outro resultado importante encontrado nas análises térmicas, observado através das curvas de TGA, foi a melhora na estabilidade térmica dos copolímeros. O aumento da quantidade de GNS nos nanocompósitos levou à um aumento tanto da temperaturas de degradação inicial ( $T_{\text{onset}}$ ) quando da temperatura de perda máxima de massa ( $T_{\text{máx}}$ ).

A mudança considerável nos valores do módulo de Young indicando que as nanolâminas de grafite estão sendo incorporadas na matriz polimérica, pode ser evidenciada na Tabela 2. Um aumento significativo é observado para os nanocompósitos quando comparados ao copolímero puro, representando um aumento na rigidez da matriz polimérica. Além disso, foi notado uma significativa diminuição no valores de deformação na ruptura (ver Fig. 2a) exibido pelos nanocompósitos quando comparados com copolímero puro. A análise mecânico-dinâmica permitiu estudar o comportamento viscoelástico dos copolímeros. A Fig. 2b mostra a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para os diferentes nanocompósitos sintetizados com a quantidade de 3,2 mol% de 1-octeno. Um aumento do módulo de armazenamento é notavelmente observado para os nanocompósitos em relação ao polímero puro. Este comportamento é evidenciado pelo fato da rigidez ser aumentada, sendo este ganho atribuído a um efeito de reforço do grafeno, o qual é um dos materiais mais rígidos na natureza. Percebe-se nas curvas do módulo de armazenamento que os copolímeros apresentam menores valores que o polipropileno em todas as temperaturas. O reforço fornecido pelas GNS à matriz polimérica também pode ser evidenciada pelo aumento do valor de microdureza. A Tabela 2 mostra a tendência sempre crescente destas medidas ao passo que se aumenta-se a quantidade de GNS adicionado ao sistema.



**Figura 2.** Curvas obtidas para o PP/C8-3,2% e seus nanocompósitos: a) ensaios tensão-deformação e b) do módulo de armazenamento.

## Conclusão

Copolímeros de poli(propileno-1-octeno) com diferentes quantidades de comonômero foram sintetizados. Análises térmicas mostraram a diminuição de  $T_c$ ,  $T_m$ ,  $\chi_c$  e  $T_{\text{onset}}$  conforme aumentou-se a quantidade de comonômero na matriz polimérica. Ensaio de tensão-deformação mostraram que os copolímeros apresentam menor Módulo de Young, porém uma maior deformação. Nanocompósitos de poli(propileno-1-octeno) com diferentes teores de nanolâminas de grafite foram obtidos. Observou-se um aumento significativo na temperatura de cristalização dos nanocompósitos, indicando que GNS pode atuar como agente de nucleação. Além disso, os nanocompósitos ainda apresentaram uma melhoria na estabilidade térmica apresentando um aumento na temperatura de degradação. Os nanocompósitos apresentaram um aumento contínuo no módulo de Young, um aumento de resistência à tração e uma redução no alongamento na ruptura. Propriedades dinâmico-mecânicas corroboram o efeito de reforço que a GNS confere à matriz polimérica, principalmente aumentando o módulo de armazenamento.

## Agradecimentos

Os autores agradecem CYTED, CAPES, FAPERGS-PRONEX e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecemos também ao CNPq-PV pela concessão da bolsa ao Professor Raúl Quijada, à Nacional de Grafite Ltda./Brasil pelo fornecimento da grafite, ao Department of the Navy Grant N62909-11-1-7069 emitido por Office of Naval Research Global e ao Proyecto Fondecyt (1130446) de Chile.

## Referências

- [1] H.G. Karian, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [2] G. Zheng; J. Wu; W. Wang; C. Pan; *Carbon* 2004, 42, 2839.
- [3] V. Singh; D. Joung; L. Zhai; S. Das; S.I. Khondaker; S. Seal. *Progress in Materials Science* 2011, 56, 1178.
- [4] M.A. Milani; R. Quijada; N.R.S. Basso; A.P. Graebin; G.B. Galland. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2012, 50, 3598.
- [5] M.A. Milani; D. González; R. Quijada; N.R.S. Basso; M.L. Cerrada; D.S. Azambuja; G.B. Galland. *Composites Science and Technology*, aceito em abril de 2013.
- [6] V.N. Dougnac; R. Quijada; H. Palza; G.B. Galland. *European Polymer Journal* 2009, 45, 102.