

INFLUÊNCIA DO TIPO DE GRAFITE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NANOCOMPÓSITO DE NANOLÂMINAS DE GRAFENO COM POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR (NG/PEUAPM)

M. E. de A. Lima¹, S. V. Coutinho¹, F. de C. Fim^{1*}

*Cidade Universitária s/n, João Pessoa/PB, 58051-900 – Brasil
fabianafim@ct.ufpb.br

¹Universidade Federal da Paraíba-Centro de Tecnologia-Departamento de Engenharia de Materiais, João Pessoa-PB, Brasil

RESUMO

Este trabalho estuda as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Nanolâminas de Grafeno e Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (NG/PEUAPM). As nanolâminas foram obtidas por dois métodos: o primeiro, a partir da grafite Micrograf HC11 após 8h em banho de ultrassom em solução alcoólica 70%; o segundo, a partir da Graflake 9950 preparada por oxidação com H₂SO₄/HNO₃ (4:1), seguido de expansão térmica a 1050°C por 30s e banho de ultrassom por 20h. Ambas, foram secas em estufa por 24 horas a 110°C e posteriormente adicionadas ao polímero em percentuais de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p). Os pós dos nanocompósitos foram misturados em um moinho de bolas por 1 hora e moldados por compressão a quente. No DRX e nas imagens de MEV pôde-se verificar que as NG do Graflake tiveram maior delaminação que as NG da Micrograf. Já as propriedades mecânicas foram afetadas em percentuais distintos para cada tipo de grafite.

Palavras Chave: PEUAPM; Grafeno; propriedades mecânicas.

INTRODUÇÃO

A grafite é uma modificação do carbono que pode ser encontrada tanto na forma de flocos quanto na forma de pó na natureza, consiste em milhares de camadas planares empilhadas⁽¹⁾. A grafite tem sido utilizado como carga inorgânica para produzir compósitos poliméricos para várias aplicações, devido às propriedades eletroquímicas, químicas, físicas e mecânicas deste material⁽²⁾.

A estrutura diferente da grafite vem despertando grande interesse dos pesquisadores para diversas aplicações, já que esse material apresenta propriedades únicas, como excelente condutividade elétrica e térmica, e resistência a altas temperaturas, além da sua relação custo-benefício que torna a grafite uma nanopartícula atraente para muitas finalidades⁽³⁾.

As nanocargas têm representado uma alternativa radical para serem usadas como carga em polímeros. A diferença entre as propriedades geradas por cargas maiores e nanocargas é explicada porque esta última tem pelo menos uma dimensão na gama dos nanômetros, o que a faz gerar propriedades maiores⁽⁴⁾.

PIGGOTT e HUSSAIN concluíram que os nanomateriais utilizados como carga são reforços mais eficazes do que os seus homólogos convencionais (cargas que não estão em dimensão nanométrica), porque um volume menor de nanopartículas pode resultar num aumento maior nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas da matriz polimérica^(5,6).

Até o momento, amostras de grafeno têm sido feitas usando métodos de microesfoliação química, microesfoliação mecânica e deposição química a vapor. Cada um desses métodos tem vantagens e desvantagens em termos de facilidade de uso, qualidade e escalonamento⁽⁷⁾.

Com relação à matriz polimérica utilizada neste trabalho – O Polietileno de Ultra Alta Massa Molar, o PEUAPM – DOAK⁽⁸⁾ et al constataram que o aumento no peso molecular produz melhorias nas propriedades físicas do polímero. A longa cadeia molecular, a alta densidade e ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, como resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. Além de muito resistente a um grande número de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes).

Compósitos modernos à base de carbono representam um avanço potencial em biomateriais cujo polímero é PEUAPM. Os nanotubos de carbono e grafeno são materiais carbonáceos que têm atraído grande atenção ao longo da última década, tanto para o propósito de descobrir a sua ciência fundamental como para explorar os seus potenciais em aplicações diversas nos nanocompósitos⁽⁹⁾.

Este trabalho mostra a preparação de nanocompósitos de PEUAPM/NG, utilizando os percentuais de 0,5, 1,0 e 1,5% (m/m) de dois tipos distintos de obtenção de NG, por moldagem, com mistura prévia dos pós em um moinho de bolas em meio alcoólico aquoso e o posterior estudo das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das nanolâminas de grafeno (NG)

As etapas para a obtenção das nanolâminas de grafeno estão listadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Etapas de Preparação das Nanolâminas de Grafeno (NG) a partir do Graflake.

Graflake	Tratamento Característico
Grafite Natural	Sem tratamento - floco natural
Grafite Intercalada	Após tratamento com os ácidos
Grafite Expandida	Após expansão na mufla a 1050°C
Nanolâminas de Grafeno	Após banho de Ultrassom por 20 horas

Tabela 2: Etapas de Preparação das Nanolâminas de Grafeno (NG) a partir da Micrograph.

Micrograph	Tratamento Característico
Grafite Micrométrico	Tratamento da indústria
Nanolâminas de Grafeno	Após banho de Ultrassom por 8 horas

Preparação dos Nanocompósitos de PEUAPM/NG

As nanolâminas de grafeno (NG) foram misturadas ao Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAPM), na forma de pó, nos percentuais de 0,5, 1,0 e 1,5% (m/m), com o auxílio de um moinho de bolas com velocidade de 200 rpm por 60 min. Logo após, pôde-se moldar os corpos de prova dos nanocompósitos.

Os nanocompósitos foram obtidos através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica, na temperatura de 200°C, e foram utilizados os ciclos de prensagem, de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3: Ciclos de prensagem utilizados para os corpos de prova.

Amostra	T (°C)	1 min.	5 min.	10 min.
PEUAPM puro	200	3 Ton.	6 Ton.	9 Ton.
PEUAPM/0,5%NG	200	3 Ton.	6 Ton.	9 Ton.
PEUAPM/1%NG	200	3 Ton.	6 Ton.	9 Ton.
PEUAPM/1,5%NG	200	3 Ton.	6 Ton.	9 Ton.

Técnicas de Caracterização

As nanolâminas de Grafeno obtidas pelos dois métodos foram caracterizadas por Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX e MEV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtenção das Nanolâminas de Grafeno (NG) - Graflake

A Figura 1 mostra as imagens do floco de grafite natural que sofreu os tratamentos químicos e físicos, bem como durante todas essas etapas de tratamento até a obtenção das NG. É possível verificar a olho nu que há uma considerável mudança no aspecto físico da grafite em termos de granulometria. O floco de grafite natural se apresenta brilhante e com tamanhos de flocos definidos e superfície lisa (Fig. 1 a); após tratamento com ácidos sulfúrico e nítrico (Fig. 1 b) há uma considerável modificação em sua estrutura, pois se verifica uma diminuição do tamanho do floco com uma superfície mais rugosa. Após o processo de expansão para obter a grafite expandida (Fig. 1 c) se vê um aumento no volume de grafite e perda do aspecto brilhante. Isso ocorre devido à volatilização dos grupos funcionais inseridos durante o tratamento ácido em combinação com a elevada temperatura, há o expressivo aumento no floco de grafite. As NG são obtidas após o tratamento com banho de ultrassom (Fig. 1 d) onde de fato ocorre a maior separação das lâminas de grafeno que estão empilhadas através de forças de Van der Waals.

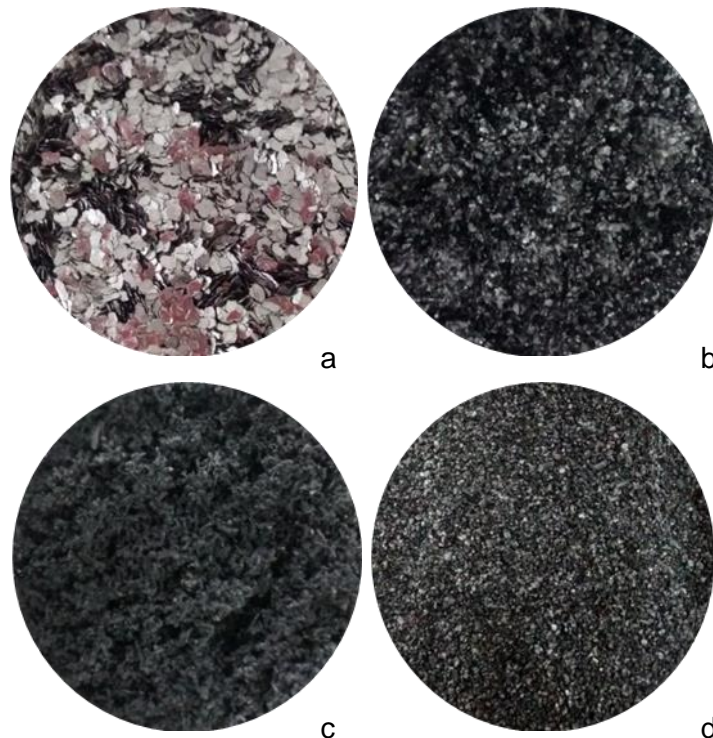
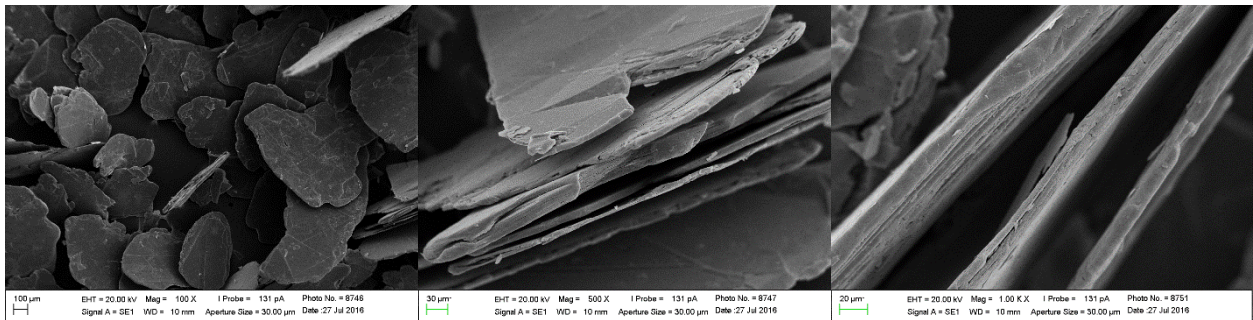


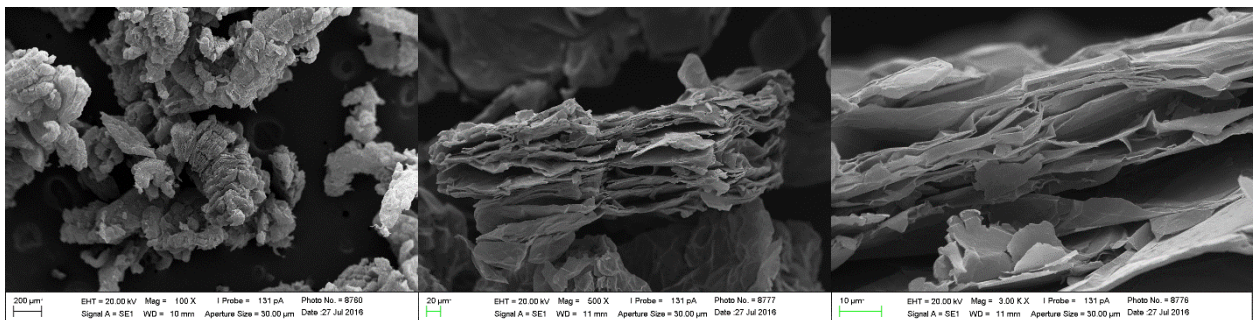
Figura 1. Etapas de preparação das NG: a) Floco de grafite natural - sem tratamento; b) Grafite intercalada - após tratamento com ácidos; c) Grafite expandida - após expansão na mufla a 1050°C; Nanolâminas de grafeno - após banho de ultrassom por 20 horas.

Imagens de MEV das Nanolâminas de Grafeno (NG) – Graflake

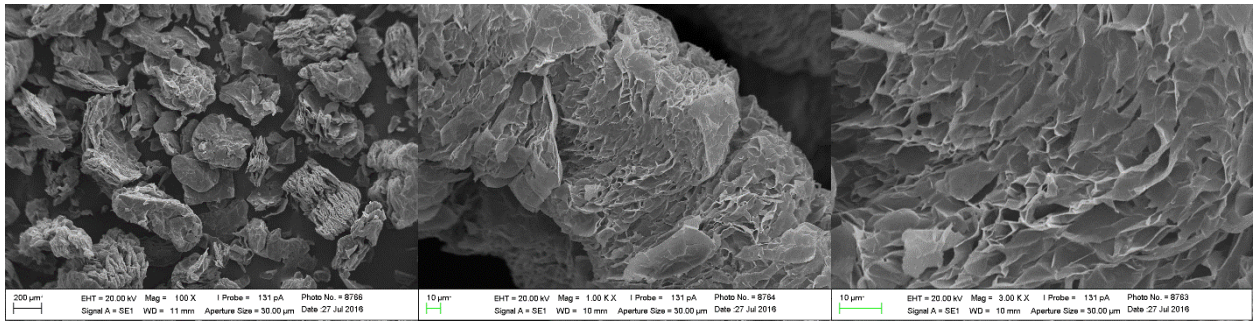
A Figura 2 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do floco antes e após os tratamentos químicos e físicos. Cada floco de grafite natural é uma camada que se apresenta como se fosse composto por apenas uma lâmina de grafeno (Fig. 2 a), é difícil distinguir o número de lâminas que estão empilhadas na figura. Quando esse floco é submetido a um tratamento ácido, obtém-se grafite intercalada. Na Fig. 2 b, percebe-se uma pequena separação entre as lâminas de grafeno. Esses grupos oxigenados introduzidos, quando submetidos a um forno em alta temperatura gaseificam e saem por entre as lâminas conferindo uma separação maior delas (Fig. 2 c). Após a exposição da grafite expandida em um banho de ultrassom são obtidas as nanolâminas de grafeno (Fig. 2 d).



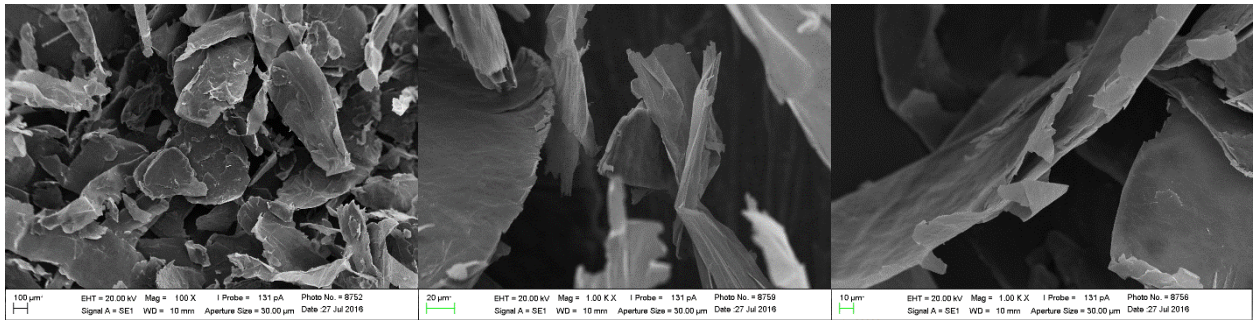
a)



b)



c)



d)

Figura 2. Imagens de MEV: a) Floco de grafite natural; b) Grafite intercalada; c) Grafite expandida e d) Nanolâminas de grafeno.

Difratometria de Raios-X das Nanolâminas de Grafeno (NG) - Graflake

A Figura 3 mostra a difratometria de raios-X (DRX) das estruturas gráficas da Graflake. Nos difratogramas observam-se dois picos nos planos (002) e (004) em 26° e 54°, respectivamente, característicos do grafite. O pico referente ao plano 002, de maior intensidade, representa o plano c-axial, perpendicular aos planos hexagonais do grafite⁽¹⁰⁾. A sequência de tratamentos aumentou a distância entre as lâminas de grafeno.

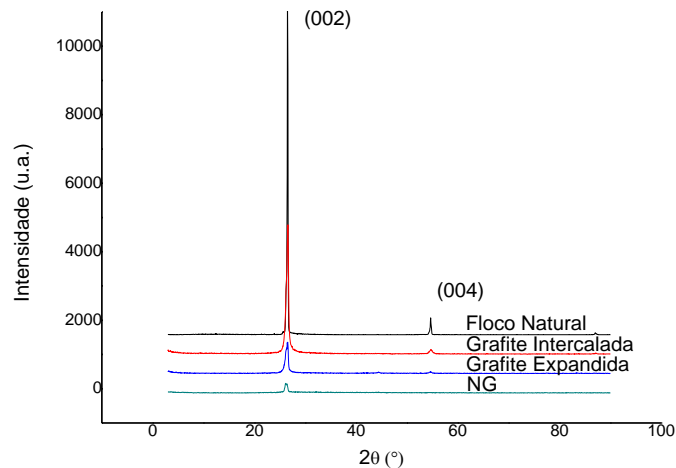


Figura 3. Difratomogramas de raios X do floco de grafite natural, da grafite intercalada, da grafite expandida e das NG.

Caracterização Mecânica dos Nanocompósitos da Graflake

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos da Graflake foram investigadas e são mostradas na Figura 4, como as curvas de tensão versus deformação do polímero puro e dos nanocompósitos. O PEUAPM puro se deforma mais com o mesmo valor de tensão do que os nanocompósitos. Apenas o nanocompósito com 0,5% (m/m) de NG teve uma deformação tão plástica como o PEUAPM puro. Os outros dois nanocompósitos, com 1,0% (m/m) de NG e com 1,5% (m/m) de NG, romperam de forma mais frágil que o nanocompósito com o menor percentual. Esse comportamento dos nanocompósitos de maiores percentuais pode ser atribuído a uma redução na mobilidade das moléculas de PEUAPM que não são capazes de dissipar a energia mecânica aplicada e rompem mais fragilmente que o nanocompósito de menor percentual⁽¹¹⁾.

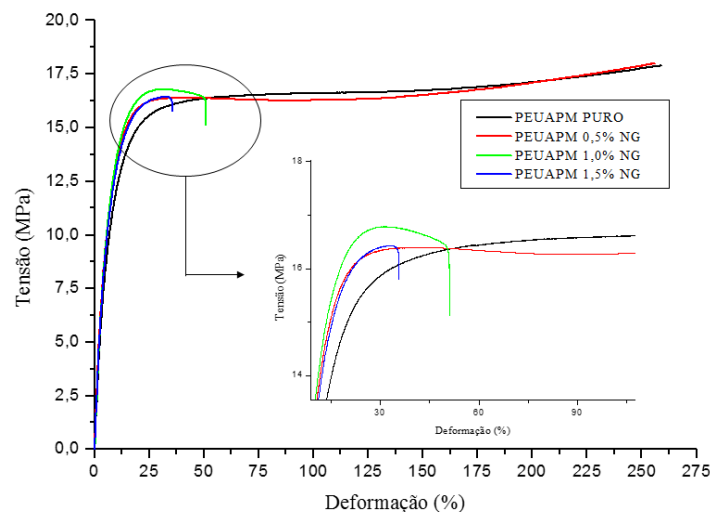


Figura 4. Curvas de tensão versus deformação do PEUAPM puro e dos nanocompósitos com 0,5, 1,0 e 1,5% (m/m) de NG.

Obtenção das Nanolâminas de Grafeno (NG) - Micrograf

A Figura 5 mostra as imagens do grafite micrométrico que sofreu o tratamento de banho de ultrassom por 8 horas até a obtenção das NG. É possível verificar a olho nu que não há uma considerável mudança no aspecto físico da grafite em termos de granulometria. O floco inicial (Fig. 5 a) e o pós-tratamento (Fig. 5 b)

mantém o mesmo aspecto visível a olho nu, ou seja, não conseguimos identificar nenhuma alteração oriunda da energia vibracional do ultrassom.

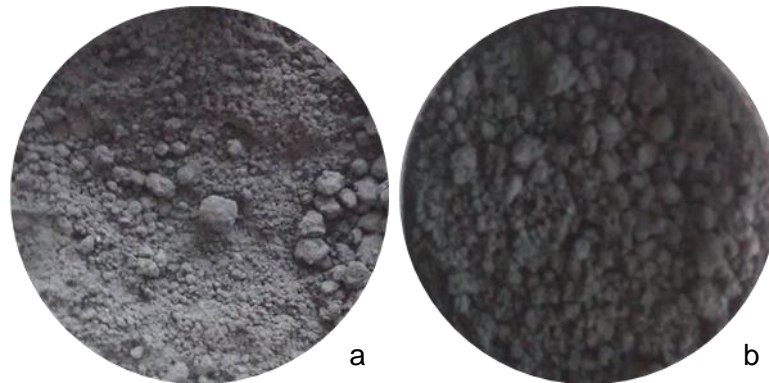
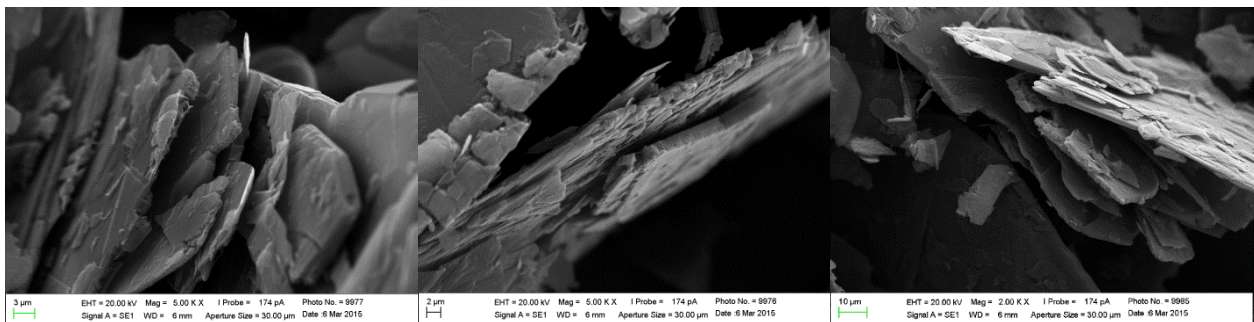


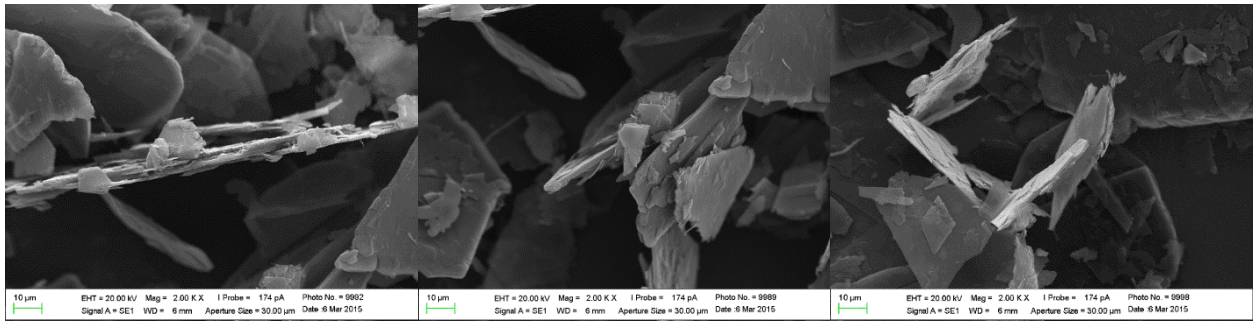
Figura 5. Etapas de preparação das NG: a) Grafite micrométrico - tratamento da indústria; b) Nanolâminas de grafeno - após banho de ultrassom por 8 horas.

Imagens de MEV das Nanolâminas de Grafeno (NG) – Micrograf

A Figura 6 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do grafite micrométrico e do grafite que sofreu o tratamento do banho de ultrassom por 8 horas. É possível verificar que não houve grande separação entre as lâminas de grafeno presentes em cada camada de grafite (Fig. 6 a). Em alguns pontos das figuras 6 b é que podemos perceber uma maior esfoliação dessas camadas, ou seja, houve uma maior separação dessas camadas de grafeno oriundas da energia vibracional do ultrassom. A quantidade de lâminas de grafeno com maior distância interlamelar não foi suficiente para a difração de raios-X detectar, em outras palavras, não foi representativa na amostra, uma vez que a distância interlamelar (d) no plano (002) não teve nenhuma alteração, pois o ângulo de difração não variou. Isso mostra que os resultados das análises estão se reproduzindo.



a)



b)

Figura 6. Etapas de preparação das NG: a) Grafite micrométrico - tratamento da indústria; b) Nanolâminas de grafeno - após banho de ultrassom por 8 horas.

Difratometria de Raios-X das Nanolâminas de Grafeno (NG) – Micrograf

Já a Figura 7, mostra o resultado da difratometria de raios-X (DRX) das estruturas gráficas da Micrograf. Nos difratogramas observa-se a presença do pico referente ao plano cristalino (002) em 26,5°, aproximadamente, característicos do grafite¹⁰. É possível também observar que a NG apresenta um pico com quase metade de intensidade que a MIC, isto indica um menor empilhamento das lâminas, mas o tempo do tratamento em banho de ultrassom por 8 horas não foi eficiente para que ocorresse a separação das lâminas de grafeno.

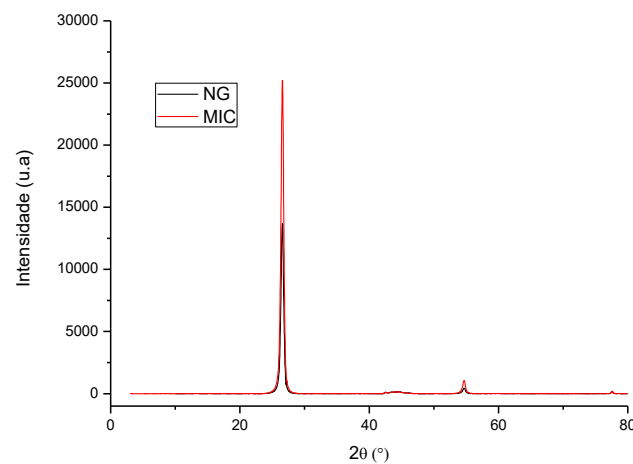


Figura 7. DRX: MIC ($2\theta = 26,57^\circ$); NG ($2\theta = 26,56^\circ$).

Caracterização Mecânica dos Nanocompósitos da Micrograf

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos com a grafite oriunda da Micrograf foram investigadas e são mostradas na Figura 8. De acordo com o gráfico

tensão versus deformação, todos os nanocompósitos apresentaram resistência à tração com valores abaixo do PEUAPM puro. As propriedades mecânicas tiveram a tendência de diminuir, mediante o aumento da quantidade de grafite na matriz polimérica, com exceção da amostra PEUAPM/1,0%NG, que apresentou valor maior que PEUAPM/1,5%NG.

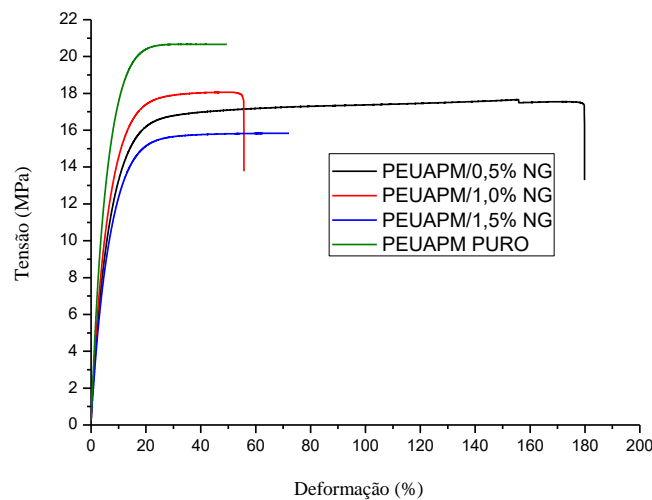


Figura 8. Curvas de Tensão x Deformação do polímero puro e dos nanocompósitos com 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de NG.

Provavelmente as amostras com 0,5 e 1,5% de NG não tiveram uma boa dispersão e distribuição na matriz polimérica, pois a amostra com 1,0% de NG apresentou o maior valor dentre os nanocompósitos, tendo, portanto, melhor adesão com a matriz.

CONCLUSÕES

O tempo ao qual a Grafite fica submetida ao banho de ultrassom é crucial para que ocorra delaminação significativa do grafeno. O Graflake por ter sido tratado com método de esfoliação mais eficiente atingiu o objetivo da separação das camadas de forma mais eficaz que o Micrograf. Nas imagens de MEV foi possível perceber isso, vê-se que ocorre maior espaçamento das camadas formadoras do grafeno nas imagens da Graflake – o que pode também ser verificado nas análises de difratometria. No ensaio de tração, os nanocompósitos oriundos da Micrograf apresentaram valores menores de tensão quando comparados ao valor do PEUAPM puro. Já os nanocompósitos da Graflake, todos apresentaram valores maiores de

tensão quando comparados ao polímero puro. Isso comprova a maior eficiência no método de esfoliação das camadas da Grafite natural aplicado na Graflake.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFPB e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a Nacional de Grafite Ltda. pela doação de grafite Micrograf HC11 e Graflake 9950.

REFERÊNCIAS

- 1** GOPAKUMAR, T.G. e PAGÉ D.J.Y.S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. *Polym. Eng. Sci.*, 44, p. 1162 (2004).
- 2** GHENO, G.; JONNATHAN, M.G.; BASSO, N.R.S. Métodos de Esfoliação da Grafite para Síntese de Nanocompósitos. In: III Mostra de Pesquisa da Pós Graduação – PUCRS, 2008, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. p.1.
- 3** FASIHI M; GARMABI H; GHAFFARIAN S. R. e OHSHIMA M. Preparation of Highly Dispersed Expanded Graphite/Polypropylene Nanocomposites via Low Temperature Processing, *J. Polym. Eng. Sci.*, 130, 3, p. 1834-1839 (2013).
- 4** JIANG, X.; DRZAL, L. T. Properties of Injection Molded High Density Polyethylene Nanocomposites Filled with Exfoliated Graphene Nanoplatelets, Some Critical Issues for Injection Molding, Michigan, p. 251-252, Mar. 2012.
- 5** PIGGOTT, M. R. Load Bearing Fibre Composites. Ontario – University of Toronto, Mar. 2001.
- 6** HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M. e GORGA, R. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *J. Compos. Matter.*, 40, 17, p. 1511-1575, (2006).
- 7** SOLDANO C.; MAHMOOD A.; DUJARDIN E. Production, Properties and Potential of Graphene. *Carbon* 48, p. 2127-2150 (2010).
- 8** DOAK, K. W. – “Ethylene Polymers”. In: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G. e MENGES, G. - “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John-Wiley & Sons, New York , 6, (1986).
- 9** DRESSELHAUS, M.S.; TERRONES, M. Carbon-based Nanomaterials From a Historical Perspective. *Proce. IEEE* 101, p. 1522–1535 (2013).
- 10** FIM, F.C.; GUTERRES, J.M.; BASSO, N.R.S. e GALLAND, G.B. Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 48, p. 692, (2010).
- 11** SHE, Y.; CHEN, G.; WU, D. Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite. *Polym. Int.*, 56, 5, p. 679-685, (2007).

INFLUENCE OF THE GRAPHITE TYPE IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPHENE NANOSHEETS AND ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLETHYLENE (GN/UHMWPE) NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

This paper studies the mechanical properties of graphene nanosheets and ultra high molecular weight polyethylene (GN/UHMWPE) nanocomposites. The graphene nanosheets were obtained by two methods: the first, from Graphite Micrograf HC11 after 8 hours in a ultrasound bath in 70% alcoholic solution; the second, from Graflake 9950 prepared by oxidizing with H_2SO_4/HNO_3 (4:1), followed by thermal expansion at 1050°C for 30 seconds and ultrasound bath for 20 hours. Both were oven dried for 24 hours at 110°C and subsequently added to the polymer in percentages of 0.5, 1.0 and 1.5% (w/w). The powders of the nanocomposites were mixed in a ball mill for 1 hour and molded by hot compression. XRD and SEM images was possible to verify that the Graflake's GN had higher delamination that the Micrograph's GN. The mechanical properties were affected in different percentages for each graphite type.

Keywords: UHMWPE; graphene; mechanical properties.