

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PMMA REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFITE*

Maria Anita de Paula Negreti¹
Fernanda Cabrera Flores Valim¹
Ticiane Sanches Valera²

Resumo

Neste trabalho, foram obtidos compósitos poliméricos de Óxido de Grafite (GO) incorporado em Poli(metacrilato de metila) (PMMA). A obtenção do Óxido de Grafite foi realizada pelo método de Hummers modificado. Em seguida foi ainda adicionada uma etapa secundária de tratamento térmico à 1000°C no GO obtido a fim de expandir as lamelas de grafite e remover os grupos funcionais aderidos durante o ataque ácido do grafite. As cargas obtidas foram caracterizadas com o auxílio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), constatando a expansão das folhas após o tratamento térmico. O estudo comparativo dos compósitos de matriz polimérica com 3 % de concentração de GO antes e após o tratamento térmico foi realizado com o objetivo de entender a contribuição nas propriedades reológicas do polímero com a adição da carga de GO. Os resultados reológicos apresentaram um aumento da viscosidade complexa tanto no ensaio de Varredura de Tempo, quanto no Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes (COPA).

Palavras-chave: Compósito; Óxido de grafite; PMMA; Reologia.

CHARACTERIZATION OF PMMA COMPOSITES REFORCED WITH GRAPHITE OXIDE

Abstract

In this study, composites of graphite oxide (GO) in poly(methyl methacrylate) (PMMA) were obtained. Obtaining of graphite oxide was performed by modified Hummers method. Was further added a secondary GOs obtained heat treatment step of 1000° C in order to expand the graphite flakes and remove functional groups attached during the acid attack of graphite. The reinforcement obtained by both methods were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), confirming the expansion of the leaves after the heat treatment. A comparative study of the polymer matrix composites with 3 % concentration of oxides graphite before and after the heat treatment was performed in order to understand the contribution on the polymer rheological properties with the addition of GO. The rheological results showed an increase in complex viscosity at both measurement of Time Sweep, as in Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS).

Keywords: Composite; Graphite oxide; PMMA; Rheology.

¹ Engenheira de Materiais, bacharel, mestranda, departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheira Química, Bacharel, Doutora, departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de compósitos cresce a cada dia. Novas aplicações requerem materiais cada vez mais sofisticados, com uma série de propriedades pouco usuais, muitas vezes contraditórias, exigindo destes conjugados não somente excelentes propriedades mecânicas, mas também propriedades ópticas, elétricas e/ou magnéticas únicas. [1] Nesse contexto, os compósitos poliméricos têm ganhado destaque devido as suas propriedades à temperatura ambiente, por serem baratos e facilmente processáveis. [2,3]

O grafeno, com apenas 10 anos desde a sua obtenção, já é considerado altamente estratégico em diversos setores. Sua condutividade elétrica é correspondente à do cobre. Já a condutividade térmica é superior a de todos os outros materiais conhecidos e também é o material mais resistente e duro existente, devido à força entre $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, que é a ligação mais forte conhecida na natureza. [4,5]

Quando utilizado como carga em compósitos poliméricos, o grafeno fornece uma maior estabilidade dimensional à peça e sua excelente estabilidade térmica incentiva o uso em materiais retardantes de chamas. [6] No setor de eletrônicos, podem ser utilizados na confecção de eletrodos transparentes condutores, em *touch screens*, LED's e células solares flexíveis. Filme para proteção anticorrosão também é uma possível aplicação. [4]

Frente a este promissor reforço, seu método de obtenção tem sido pesquisado extensivamente. Dentre as técnicas já desenvolvidas, a utilização do óxido de grafite (GO) tem sido a mais vantajosa por apresentar baixo custo e boa produtividade. [7]

A Figura 1 ilustra a preparação do grafeno a partir do óxido de grafite, que por sua vez, é obtido através da oxidação do grafite natural.

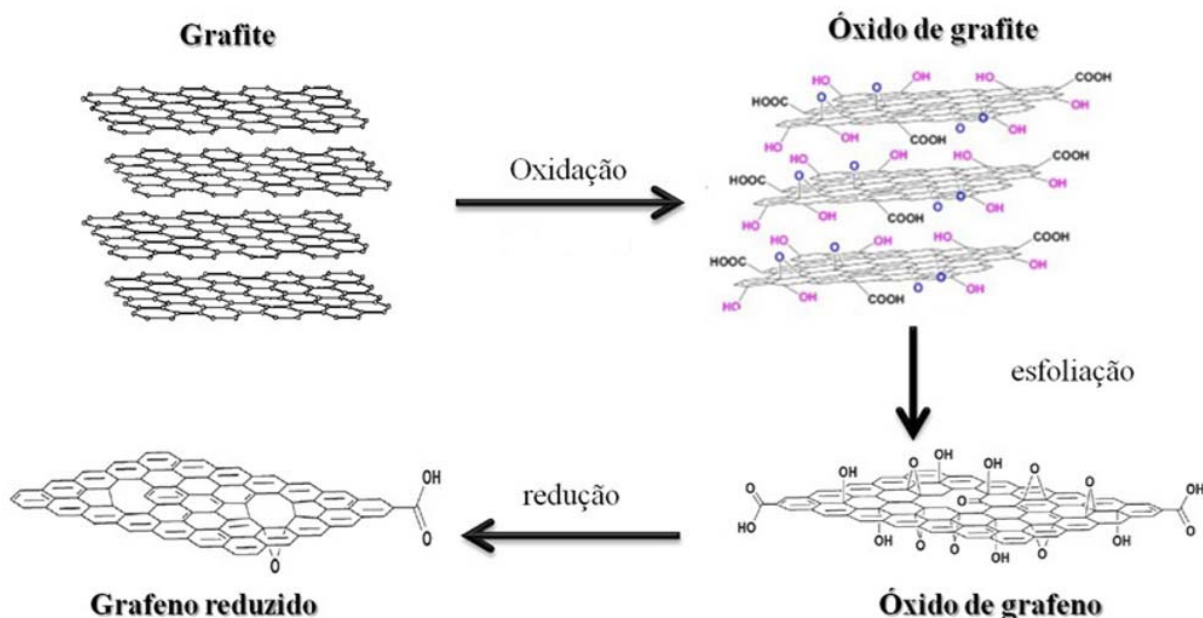


Figura 1. método de obtenção do grafeno [4]

Neste trabalho, o método de Hummers modificado foi utilizado para obtenção do GO a partir do grafite natural. Para a sua redução, tratamento térmico foi utilizado. A fim de avaliar a oxidação do grafite, a carga foi caracterizada por Difração de raios-X e a contribuição do GO na matriz de PMMA foram avaliadas por ensaios reológicos e microscopia eletrônica de varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados

O polímero utilizado como matriz neste estudo foi o Poli(metacrilato de Metila) – PMMA, adquirido da Empresa Metacril. A Tabela 1 apresenta um breve resumo das principais propriedades do PMMA utilizado:

Tabela 1. Principais propriedades do PMMA [8]

Polímero	Especificação	Índice de fluidez	Mw (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	Fabricante
Poli(metacrilato de Metila)	PMMA - DHAF	13,0 (230°C)	65.000	31.000	Metacril

O grafite, por sua vez, especificado como SP-1C, foi adquirido da Union Carbide. Por fim, para uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica durante o processamento do compósito, foi utilizado como solvente orgânico o Álcool Etilico.

2.2 Obtenção do Óxido de Grafite

Em um béquer de 400 mL, 10,0 g de grafite em pó e 5,0 g de nitrato de sódio foram adicionados em 230,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98 %), mantendo o sistema em banho de gelo e sob agitação mecânica. Após 15 min, foram adicionados lentamente 30,0 g de permanganato de potássio (99,0 %), mantendo a reação refrigerada por mais 30 min. Passado o referido tempo, a solução foi transferida para uma chapa aquecida, à temperatura de 35°C, na qual permaneceu por mais 3 h. Transcorrida as 3 h, 460 mL de água destilada foram adicionados à solução, que permaneceu sob agitação por mais 15 min. Em seguida, adicionou-se uma solução morna de 1,4 L de peróxido de hidrogênio (3 % m/m). A solução adquiriu coloração amarela e permaneceu por 30 min sob agitação contínua. A solução obtida foi filtrada em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no filtro foi lavado, utilizando 300 mL de HCl (10 % m/m). Foram, então, realizadas repetidas filtrações com água destilada, até que o pH da solução de lavagem atingisse aproximadamente 6. [9,10] O material retido foi novamente disperso em água destilada e seco com o auxílio de chapas aquecidas e estufa à 80°C, por cerca de dois dias. O material seco foi moído, por 5 min, em um moinho de alta energia SPEX 8000, localizado no Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais, Carbono e Compósitos para Altas Temperaturas, PMT-USP. Por fim, parte do material moído foi submetido ao processo de choque térmico, utilizando forno aquecido a temperatura de 1000°C, em atmosfera de N₂, por 5 min, para expandir as folhas de GO previamente obtidas.

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura que será utilizada, ao longo deste texto, para descrever as amostras de óxido de grafite obtidas.

Tabela 2. Nomenclatura utilizada para os diferentes óxidos de grafite obtidos

Nomenclatura	Descrição
GOH	Óxido de Grafite via Hummers modificado
GOEH	Óxido de Grafite Expandido via Hummers modificado com tratamento térmico

2.3 Métodos de Processamento

Os compósitos poliméricos foram preparados, em diferentes composições, num misturador interno acoplado a reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, localizado no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As cargas, antes de serem submetidas ao processamento, foram secas em uma estufa a vácuo por 24h à 90°C. Posteriormente, as mesmas foram dispersas em álcool etílico, utilizando um dispersor mecânico, com rotação de 21.000 RPM/min, durante 5 min, e em seguida, foram submetidas a um desruptor de célula, com potência de 500 W, por mais 10 min. As condições de processamento foram: temperatura de 200 °C, rotação de 100 RPM e tempo de 10 minutos, sendo a carga, diluída em solvente orgânico, adicionada ao polímero fundido, depois de decorridos dois minutos de processamento.

Após o processamento das amostras, as mesmas foram quebradas manualmente, com auxílio de nitrogênio líquido. Posteriormente, estas foram novamente secas em uma estufa a vácuo, por mais 24h, à 90°C, para que, enfim, fosse possível a prensagem. Discos de 25 mm de diâmetro e 1,0mm de espessura foram prensados em uma prensa hidráulica uniaxial a temperatura de 200°C, sob pressão de fechamento de aproximadamente 200 kgf/cm², por um intervalo de 10 minutos.

Ao final do processamento foram obtidos compósitos contendo 3 % em massa de carga, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição dos compósitos obtidos

Amostra	Tratamento térmico (1000°C)	Composição da carga (% em massa)
PMMA puro	-	3,0%
PMMA+GOH_3,0%	Não	3,0%
PMMA+GOEH_3,0%	Sim	3,0%

2.4 Caracterização do Óxido de Grafite por Difração de Raios-X (DRX)

As amostras, em forma de pó, foram analisadas em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance Da Vinci, localizado no Departamento de Geologia da Universidade de São Paulo. Utilizou-se o cobre como fonte geradora de raios-X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A varredura foi de 2θ (2 a 60 °) com tempo de varredura de 0,2 s, abertura do detector de 2,942 °, 40 kV e 40 μA . A distância interlamelar (d_{002}) das folhas do Grafite e do GO obtido foram calculadas utilizando a Lei de Bragg, conforme descrito na Equação (1):

$$(d_{002}) = n \lambda / 2.\text{sen}(\theta) \quad (1)$$

2.5 Ensaios Reológicos dos Compósitos

A caracterização reológica das amostras foi realizada utilizando o reômetro rotacional Anton Paar, modelo MCR 501, presente no Laboratório de Análise e Reologia de Materiais Poliméricos do PMT-USP, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância entre as placas de 0,900 mm, e temperatura de 190°C. Nestas condições, foram realizados ensaios de varredura de deformação,

ensaios de varredura de tempo e ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).

O ensaio de Varredura de Deformação foi realizado em duas corridas sequenciais de frequências (ω) constantes de 100 rad/s e 0,1 rad/s. Para as referidas frequências, variou-se a deformação de 0,1 à 10,0 %, a fim de identificar a região de viscosidade linear das amostras obtidas. No ensaio de Varredura de Tempo, uma vez determinada a deformação de 3,0 % para todas as amostras, e estabelecendo a frequência de 0,1 rad/s, foi realizada a análise no decorrer de 2 horas. Por fim, as amostras foram ensaiadas por Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes, com os parâmetros de 3 % de deformação, e frequência variando de 300 rad/s à 0,01 rad/s

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX) do Óxido de Grafite

A análise de Difração de Raios-X foi realizada para caracterizar a estrutura cristalina dos compostos formados a partir do Grafite, verificando se as estruturas do GO sofreram esfoliação das lamelas à medida que foram tratadas. A Tabela 4 apresenta os resultados quantitativos obtidos através das curvas de difração de Raios-X e da Lei de Bragg, antes e após o Tratamento Térmico.

Tabela 4. Valores obtidos de 2θ e distância interlamelar para as amostras de grafite e GO, antes e após o tratamento térmico

Amostra	2θ (°)	$d_{(002)}$ (Å)
Grafite	26,5	3,36
GOH	10,4	8,51
GOEH	*	*

A Figura 2 apresenta as curvas de difração de Raios-X para a) Grafite, b) GO via Hummers modificado e c) GO via Hummers modificado expandido por choque térmico.

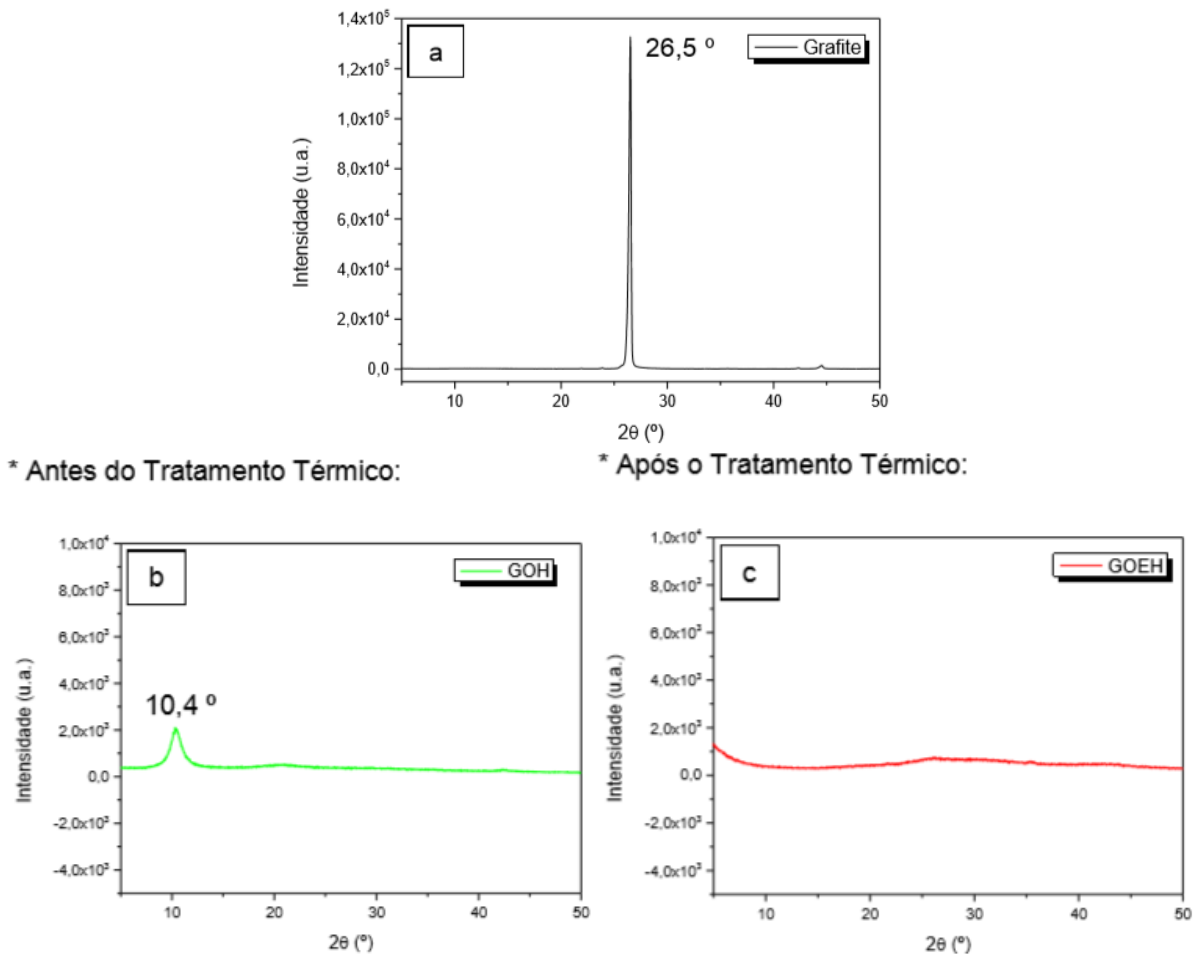


Figura 2. Curvas de difração de Raios-X para a) Grafite, b) GO e c) GO expandido

A Figura 2a apresenta a curva de difração do Grafite comercial. O pico encontrado ($2\theta = 26,5^\circ$) refere-se à reflexão do plano (002) do grafite, e foi empregado para estimar a distância interplanar entre as lamelas de grafite, correspondente a $d(002) = 3,36 \text{ \AA}$. O GO obtido pelo método de Hummers modificado, apresenta pico referente à reflexão do plano (002) em $2\theta = 10,4^\circ$, conforme consta na Figura 2b. Este resultado mostra que, de fato, o tratamento com ácido proporcionou aumento entre as lamelas de grafite, com valores muito próximos aos apresentados na literatura. [11] Analisando o GO após o tratamento térmico à 1000°C , conforme Figura 2c, verificou-se a ausência de picos referente ao plano (002) para ambas as rotas de obtenção. Esta ausência de picos sugere a eficácia na expansão das lamelas, ou ainda uma deformação na estrutura do Óxido de Grafite, descaracterizando qualquer ordenação cristalina no material.

3.1 Ensaio de Varredura de Deformação

A fim de identificar a região de viscosidade linear do material puro e do compósito com concentração de 3,0 % em massa de GOH e GOEH, foram, primeiramente, realizados ensaios de Varredura de Deformação. Para a realização do ensaio, foram definidas duas condições de frequência angular de 100 rad/s e 0,1 rad/s. A Figura 3 apresenta o ensaio de Varredura de Deformação para as amostras de PMMA Puro e para os compósitos contendo 3,0 % em massa de GOH e GOEH.

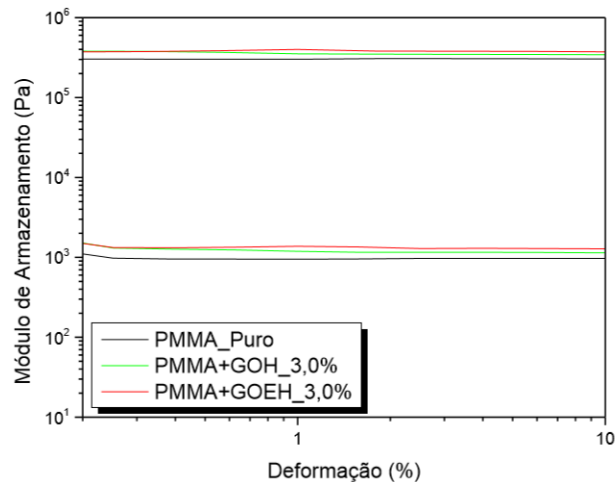


Figura 3. Ensaio de varredura de deformação para as amostras de PMMA Puro e para os compósitos contendo 3,0% em massa de GOH e GOEH

Na Figura 3 observa-se uma ampla região de viscosidade linear, tanto para os compósitos como para o polímero puro. Desta forma, foi determinado que os ensaios reológicos de Varredura de Tempo e de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes fossem realizados utilizando uma deformação padrão de 3,0%.

3.2 Ensaio de Varredura de Tempo

A Figura 4 apresenta os resultados reológicos de Varredura de Tempo para o PMMA puro e para os compósitos com adição de 3 % em massa de GOH e GOEH. Este ensaio teve como intuito verificar a estabilidade térmica dos compósitos em função do tempo, e comparar o comportamento reológico dos compósitos com o polímero puro.

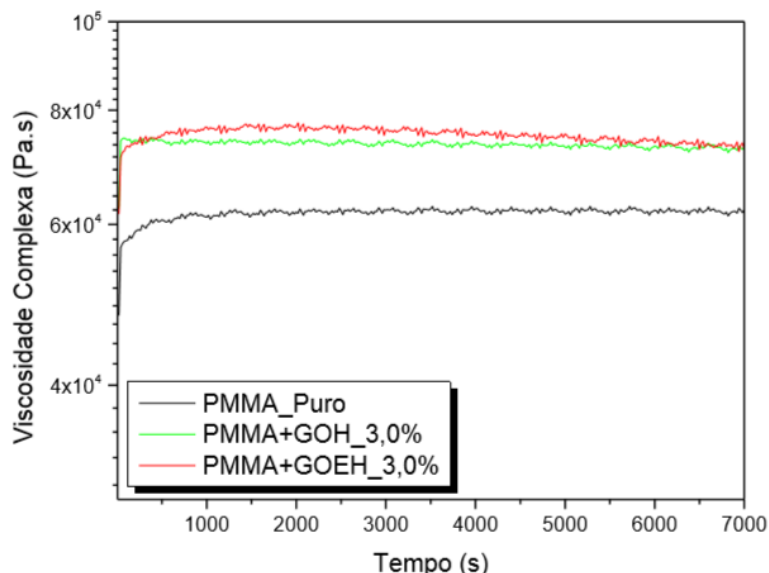


Figura 4. Ensaio de Varredura de Tempo para as amostras de PMMA puro e para os compósitos contendo 3,0 % de GOH e GOEH.

Os resultados de Viscosidade Complexa em função do tempo para o PMMA Puro indicam que este material é termicamente estável, ao longo de 2 h de ensaio. Portanto, este material não sofre degradação nas condições pré-definidas, e não

apresenta uma variação significativa em sua estrutura. O compósito com GO termicamente tratado (GOEH) apresenta variação nos valores de viscosidade complexa ao longo do tempo. Por outro lado, o compósito com GOH é tão estável quanto o PMMA. Esta queda nos valores de viscosidade complexa em função do aumento do tempo de ensaio, observada para o compósito com GOEH sugere uma pequena reorganização da estrutura tridimensional formada pelas folhas de GO dentro das cadeias poliméricas. Observou-se ainda que a viscosidade complexa dos compósitos, ao longo de todo tempo de ensaio, é maior do que a da fase matriz pura. A Tabela 5 apresenta o aumento percentual médio nos valores de viscosidade complexa do PMMA por adição de 3,0 % em massa de GO.

Tabela 5. Aumento percentual médio da viscosidade complexa dos compósitos, em relação ao PMMA puro

Amostra	Aumento da viscosidade complexa (%)
PMMA+GOH_3,0%	18,9
PMMA+GOEH_3,0%	21,7

Com o auxílio da Tabela 5, verifica-se que para ambos os GOs, há um aumento de cerca de 20,0 % nos valores de viscosidade complexa do polímero puro.

3.3 Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados de Ensaio de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes para o PMMA puro e para os compósitos com 3,0 % em massa de GOH e GOEH. Esta análise foi realizada com o objetivo de complementar as técnicas de caracterização já apresentadas. Na Figura 5 são apresentados gráficos de viscosidade complexa em função da frequência para os compósitos e para o PMMA puro.

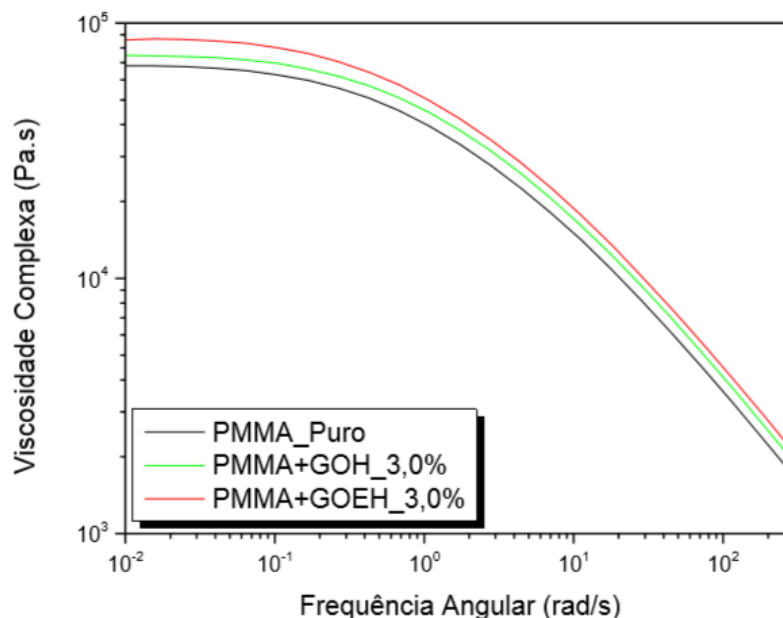


Figura 5. Ensaio de COPA, apresentando a viscosidade complexa em função da frequência, para as amostras de PMMA Puro e para os compósitos contendo 3,0 % em massa de GOH e GOEH

A Figura 5 mostra a influência do tratamento térmico do óxido de Grafite na viscosidade complexa do polímero. Com a mesma concentração de carga, a

viscosidade do sistema foi maior para o compósito com GOEH, o que pode indicar que as partículas esfoliaram mais, obtendo um maior número de partículas e assim, uma maior área superficial. Conseqüentemente, estas partículas restringem mais a movimentação das cadeias do polímero, gerando um aumento maior na viscosidade, comparado ao compósito com GOH. Nesta Figura verifica-se também que para todos os materiais, o comportamento predominante é de um pseudoplástico. Estes materiais tendem a apresentar um comportamento de fluido newtoniano com a diminuição da frequência angular. Esta característica é possível de ser observada no gráfico com a linearização da curva da viscosidade complexa em baixas frequências. No entanto, baseando-se na teoria de esfoliação completa da carga na matriz polimérica [12], esperava-se um comportamento pseudosólido à baixas frequências. Este comportamento indicaria alta dispersão das folhas de GO na fase matriz, dificultando a movimentação das cadeias poliméricas, sendo caracterizado pela ausência de patamar na região de baixas frequências. No entanto, nenhum compósito analisado apresentou tal comportamento. A Figura 6 apresenta gráficos de módulo de armazenamento em função da frequência, para os compósitos e para o PMMA puro.

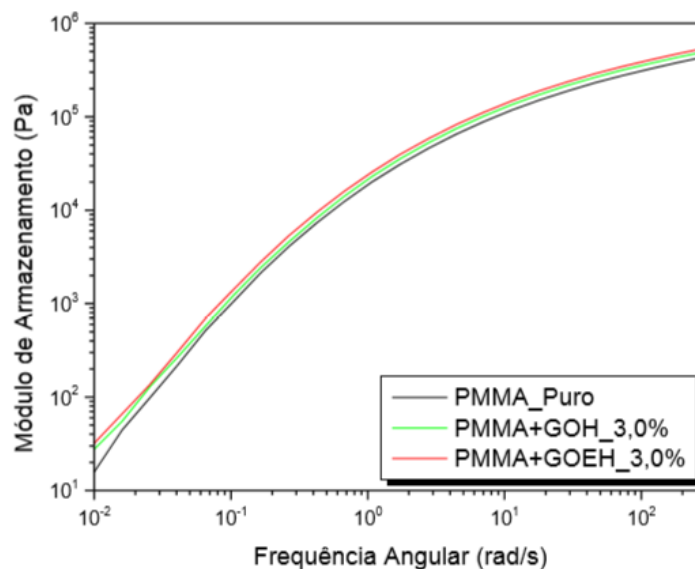


Figura 6. Ensaio de COPA, apresentando o Módulo de Armazenamento em função da frequência, para as amostras de PMMA Puro e para os compósitos contendo 3,0 % em massa de GO e GOEH

Na Figura 6 observa-se que o módulo de armazenamento das amostras dos compósitos e do PMMA Puro apresentam inclinação de ~ 2 , na região de baixa frequência angular. Este comportamento é típico de um homopolímero e indica, como já observado para a viscosidade, que os compósitos não apresentam alta dispersão da carga na fase matriz. [12] Isso pode ser corroborado analisando as micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos que apresentam as cargas aglomeradas, tanto do óxido de grafite sem tratamento térmico, como do óxido de grafite com tratamentos térmicos, expostas na Figura 7.

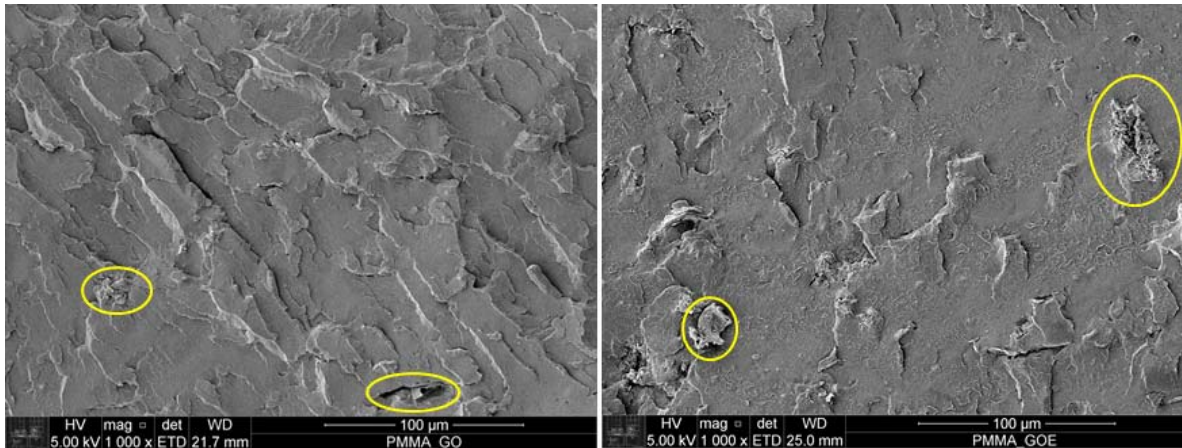


Figura 7. Microscopias eletrônicas de varredura dos compósitos de PMMA com GOH e GOEH

4 CONCLUSÃO

Através das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foi possível concluir que a obtenção de Óxido de Grafite, através de Hummers modificado foi satisfatória. Os óxidos de grafite obtidos apresentam propriedades semelhantes às descritas na literatura. O tratamento térmico, para ambas as rotas de obtenção, também apresentou-se eficaz, uma vez que todas as técnicas evidenciaram uma expansão das folhas de GO, bem como uma redução dos grupos oxidados incorporados às folhas de grafite durante o ataque ácido.

As análises reológicas mostraram que a adição de GO no PMMA contribuiu para o aumento nos valores de sua viscosidade complexa. Este aumento foi de cerca de 20,0 %, em relação a viscosidade complexa do PMMA Puro. No entanto, há uma queda nos valores de viscosidade ao longo do tempo para o GO expandido, o que sugere uma reorganização da estrutura tridimensional formada pelas folhas de GO. Através do ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes foi possível notar que não há uma dispersão finas das folhas de GO na matriz de PMMA. Para ambos os gráficos de Viscosidade complexa e Módulo de Armazenamento, verifica-se um comportamento de homopolímero nas curvas de GOH/PMMA e GOEH/PMMA.

Desta forma, se faz necessário um estudo sobre técnicas de incorporação da carga no polímero, e ainda a viabilização de um tratamento superficial do GO, a fim de criar uma maior adesão na interface carga/matriz.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao órgão de fomento CNPq pelo apoio financeiro, ao técnico José Veríssimo pelo auxílio com as análises morfológicas, realizadas através do MEV, e ao Laboratório Micro localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- 1 Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos. Rupen Adamian. 1ª edição. Editora: COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
- 2 Callister, William. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007. 705 p.

- 3 Composite Materials: Science and Engineering. Krishan K. Chawla. 3ª edição. Editora: Springer, New York, 2012.
- 4 Zarbin AJG, Oliveira MM. Nanoestruturas de Carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? Química Nova. 2013; 36(10): 1533-1539.
- 5 Fim FC, Radaelli G, Azambuja DS, Galland GB. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/ Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ. Polímeros. 2014; 24(3): 373-380.
- 6 Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/Polymer Nanocomposites. Macromolecules. 2010; 43: 6515-6530.
- 7 FIM, N. R. DE S. BASSO, T. MARASCHIN, G. B. GALLAND, Obtenção De Grafeno A Partir do Óxido de Grafite: Estudo Comparativo de Rotas de Preparação e Redução Térmica, 20º Cbecimat, Joinville – SC, 2012.
- 8 Yee, M., Estudo do Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/OS Compatibilizado ou não, 2008, 153p, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de SP, USP – São Paulo, SP.
- 9 Chen, T. et al. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. Journal of Physics: Conference Series, v. 188, p. 012051, doi:10.1088/17426596/188/1/012051, 2009.
- 10 Domingos, D. E Ficagna, W. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural Epoxy resin nanocomposites with reinforcements produced from natural graphite. p. 1260–1272, 2013.
- 11 Pramoda, K. P. et al. Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 48, n. 19, p. 4262– 4267, doi:10.1002/pola.24212, 2010.
- 12 Ryn, G. et al. Large scale graphene oxide. v. 6, n. 1, p. 35–39, [S.d.].