

# NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Reitor

MARCELO KNOBEL

Coordenadora Geral da Universidade

TERESA DIB ZAMBON ATVARIS



Conselho Editorial

Presidente

MÁRCIA ABREU

ANA CAROLINA DE MOURA DELFIM MACIEL – EUCLIDES DE MESQUITA NETO

MÁRCIO BARRETO – MARCOS STEFANI

MARIA INÊS PETRUCCI ROSA – OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JR.

RODRIGO LANNA FRANCO DA SILVEIRA – VERA NISAKA SOLFERINI

FILIFE VARGAS FERREIRA  
MARCOS MARIANO  
IVANEI FERREIRA PINHEIRO  
LILIANE MARIA FERRARESO LONA  
LUCIA HELENA INNOCENTINI MEI

NANOCOMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS:  
Síntese, caracterização  
e propriedades

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNICAMP  
DIRETORIA DE TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO  
Bibliotecária: : Maria Lúcia Nery Dutra de Castro – CRB-8ª / 1724

---

N157 Nanocompósitos poliméricos: síntese, caracterização e propriedades / Filipe Vargas Ferreira [et al.] – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2020.

1. Nanotecnologia. 2. Nanocompósitos poliméricos. 3. Propriedades mecânicas. I. Ferreira, Filipe Vargas. II. Título.

CDD - 620.5

- 620.118

ISBN 978-85-268-1518-6

- 620.11292

---

Copyright © by Filipe Vargas Ferreira [et al.]

Copyright © 2020 by Editora da Unicamp

As opiniões, hipóteses, conclusões e recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da Editora da Unicamp.

Direitos reservados e protegidos pela lei 9.610 de 19.2.1998.  
É proibida a reprodução total ou parcial sem autorização,  
por escrito, dos detentores dos direitos.

Printed in Brazil.  
Foi feito o depósito legal.

Direitos reservados à

Editora da Unicamp  
Rua Sérgio Buarque de Holanda, 421 – 3ª andar  
Campus Unicamp  
CEP 13083-859 – Campinas – SP – Brasil  
Tel.: (19) 3521-7718 / 7728  
www.editoraunicamp.com.br – vendas@editora.unicamp.br

*Este livro é dedicado aos leitores que valorizam  
a ciência e a pesquisa a serviço do bem-estar humano.*

*Todo homem, por natureza, quer saber.*  
Aristóteles

# SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO .....	11
INTRODUÇÃO .....	13
Referências.....	15
1. NANOMATERIAIS USADOS COMO REFORÇOS MECÂNICOS.....	17
1.1 – Principais reforços usados em matrizes poliméricas.....	17
1.1.1 Nanotubos de carbono (CNTs) .....	17
1.1.2 Grafeno.....	20
1.1.3 Nanocristais de celulose (CNCs).....	22
1.2 – Técnicas de caracterização dos nanorreforços ....	26
1.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	26
1.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	29
1.2.3 Espectroscopia Raman .....	31
1.2.4 Difração de raios X (XRD) .....	32
1.2.5 Análise termogravimétrica (TGA) .....	33
1.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)..	35
1.2.7 Microscopia de força atômica (AFM) .....	37

1.2.8 Microscopia de força atômica com infravermelho (AFM-IR).....	38
Referências.....	40
<b>2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS: PRINCÍPIOS E CARACTERÍSTICAS .....</b>	<b>57</b>
2.1 – Síntese de nanocompósitos poliméricos.....	58
2.1.1 Método de fundição por solvente ( <i>casting</i> ) ....	59
2.1.2 Polimerização <i>in situ</i> .....	60
2.1.3 Mistura por fusão.....	61
2.2 – Função dos componentes de um material compósito .....	61
2.3 – Potencial do reforço mecânico em diferentes sistemas .....	65
2.3.1 Características da matriz.....	65
2.3.2 Características morfológicas das cargas utilizadas.....	66
2.4 – Composição do material nanocompósito.....	69
2.5 – Influência da organização das cargas e natureza polar-apolar .....	71
2.6 – Agregação de partículas.....	75
2.7 – Transferência de estresse .....	76
2.8 – Propagação de trincas e fissuras .....	78
Referências.....	80
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....</b>	<b>85</b>
3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	86
3.2 – Ensaio de tração.....	88
3.2.1 Equipamentos utilizados.....	88
3.2.2 Métodos utilizados.....	90
3.2.3 Curvas de tensão-deformação.....	91



3.2.4	Módulo de Young .....	94
3.2.5	Tipos de fraturas em polímeros.....	96
3.3	– Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....	99
3.3.1	Equipamentos utilizados .....	101
3.3.2	Fundamentos.....	102
3.3.3	Varredura de temperatura.....	112
3.3.4	Varredura de frequência .....	113
3.3.5	Fluência ( <i>creep</i> ) .....	114
3.3.6	Tensão-deformação .....	114
3.4	– Reologia.....	115
3.4.1	Equações fundamentais da reologia.....	115
3.4.2	Equipamentos utilizados em ensaios reológicos.....	117
3.5	– Diferentes comportamentos poliméricos.....	120
3.5.1	Efeitos tixotrópicos e dilatantes.....	122
3.5.2	Linearidade viscoelástica .....	127
3.5.3	Cisalhamento oscilatório de baixa amplitude .....	128
3.5.4	Respostas reológicas características em diferentes frequências .....	132
3.6	– Ensaios oscilatórios em duas dimensões.....	135
	Referências.....	137
	CONCLUSÕES .....	141
	ANEXO .....	143
	SOBRE OS AUTORES .....	145



## APRESENTAÇÃO

O objetivo deste livro é apresentar conceitos sobre a síntese, a estrutura e a caracterização dos nanocompósitos poliméricos reforçados principalmente com nanotubo de carbono, grafeno e nanocristais de celulose. Discutimos as técnicas mais frequentes na caracterização das nanocargas usadas como reforço, bem como o efeito desses nanorreforços nas propriedades reológicas e mecânicas dos nanocompósitos. Assim, *Nanocompósitos poliméricos: Síntese, caracterização e propriedades* difere das demais obras sobre nanocompósitos poliméricos porque, além de apresentar características únicas, como detalhes operacionais e de preparo de amostra de cada técnica de caracterização abordada, trata-se de um livro didático. Ele foi elaborado para ser lido e utilizado por professores e estudantes de graduação e de pós-graduação durante seus cursos em diferentes áreas, desde ciências fundamentais, como química e física, até ciências aplicadas, como

engenharia mecânica, engenharia química e engenharia de materiais. A estrutura do livro e a divisão dos tópicos são similares às encontradas em artigos científicos e teses de doutorado. Nós explicamos os conceitos envolvidos e os principais resultados obtidos em cada técnica apresentada, referenciando todo fato experimental ou conceito teórico. Esta obra é, portanto, mais que uma revisão da literatura. Ela propõe uma compreensão adicional sobre síntese e caracterização de nanocompósitos. Esperamos que este trabalho possa facilitar a introdução do assunto “nanocompósitos poliméricos” em cursos que envolvem a ciência dos materiais, auxiliando estudantes e pesquisadores em suas pesquisas nesse campo.

Os autores agradecem à Fapesp (2016/09588-9), à Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## INTRODUÇÃO

O campo da ciência e da tecnologia de polímeros está em contínuo aperfeiçoamento técnico e teórico.<sup>1</sup> Muitos materiais poliméricos que antes eram estudados somente em escala microscópica, nos dias atuais, estão sendo explorados em dimensões cada vez menores.<sup>2</sup> Nesse contexto estão situados os nanocompósitos poliméricos, que começaram a ser investigados na década de 1950 pelo laboratório de pesquisa da Toyota e tiveram suas perspectivas de utilização ampliadas com os avanços da nanotecnologia.<sup>3-4</sup>

Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos compostos por uma nanocarga (reforço) dispersa na matriz polimérica.<sup>5</sup> Esses materiais têm despertado o interesse de pesquisadores e da indústria por apresentarem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas superiores às dos polímeros puros.<sup>6-8</sup> Vários tipos de nanocargas reforçadoras estão sendo usados atualmente em nanocompósitos

poliméricos. Aqui o foco está concentrado em nanotubos de carbono (CNTs),<sup>9</sup> grafeno<sup>10</sup> e nanocristais de celulose (CNCs).<sup>11</sup> Diferentes abordagens para preparação e caracterização dessas nanocargas, bem como para a síntese dos nanocompósitos poliméricos, foram reportadas na literatura nos últimos anos,<sup>12-14</sup> e vários autores mostraram aplicações potenciais para esses materiais.<sup>15-17</sup> No entanto, apesar do amplo interesse despertado em diferentes usuários potenciais dos nanocompósitos poliméricos, nota-se que ainda existem numerosas dificuldades no entendimento da correlação entre a adição de nanocarga e o desempenho final dos produtos obtidos. Nesse contexto, ampliar a compreensão com base nos resultados experimentais encontrados na literatura e nos conhecimentos teóricos sobre o efeito das nanopartículas nas propriedades globais dos nanocompósitos é essencial sobretudo para os iniciantes nos setores da nanotecnologia e da ciência dos materiais.

Neste livro, os autores exploram dois tópicos principais no campo dos nanocompósitos poliméricos: (i) síntese e caracterização das nanocargas mais usadas; (ii) preparação e caracterização dos nanocompósitos.

## Referências

- [1] PAUL, D. R. & ROBESON, L. M. "Polymer nanotechnology: Nanocomposites". *Polymer* (Guildf), vol. 49, 2008, pp. 3.187-3.204.
- [2] GUSEV, A. A. & LUSTI, H. R. "Rational design of nanocomposites for barrier applications". *Adv. Mater.*, vol. 13, 2001, pp. 1.641-1.643.
- [3] KOJIMA, Y. *et al.* "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid". *J. Mater. Res.*, vol. 8, 1993, pp. 1.185-1.189.
- [4] KUMAR, S. *et al.* "Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications". *Prog. Polym. Sci.*, vol. 80, 2018, pp. 1-38.
- [5] SINHA, R. S. & OKAMOTO, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, 2003, pp. 1.539-1.641.
- [6] SINHA, R. S. *et al.* "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology". *Polymer* (Guildf), vol. 44, 2003, pp. 857-866.
- [7] RAFIEE, M. A. *et al.* "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content". *ACS Nano*, vol. 3, 2009, pp. 3.884-3.890.
- [8] BOTAN, R. *et al.* "Correlation between water absorption and mechanical properties of polyamide 6 filled with layered double hydroxides (LDH)". *Mater. Res. Express*, vol. 5, 2018, 065004.
- [9] SAHOO, N. G. *et al.* "Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes". *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, 2010, pp. 837-867.
- [10] RAMANATHAN, T. *et al.* "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites". *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, 2008, pp. 327-331.
- [11] FERREIRA, F. V. *et al.* "Functionalization of graphene and applications". *Functionalizing graphene and carbon nanotubes*. Cham, Springer, 2016.

- [12] THOSTENSON, E. T.; REN, Z. & CHOU, T.-W. "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review". *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, 2001, pp. 1.899-1.912.
- [13] MONIRUZZAMAN, M. & WINEY, K. I. "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes". *Macromolecules*, vol. 39, 2006, pp. 5.194-5.205.
- [14] ZHU, Y. *et al.* "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications". *Adv. Mater.*, vol. 22, 2010, pp. 3.906-3.924.
- [15] HAN, Z. & FINA, A. "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review". *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, 2011, pp. 914-944.
- [16] HABIBI, Y.; LUCIA, L. A. & ROJAS, O. J. "Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications". *Chem. Rev.*, vol. 110, 2010, pp. 3.479-3.500.
- [17] HUANG, X. *et al.* "Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications". *Small*, vol. 7, 2011, pp. 1.876-1.902.



## NANOMATERIAIS USADOS COMO REFORÇOS MECÂNICOS

### *1.1 – Principais reforços usados em matrizes poliméricas*

#### 1.1.1 Nanotubos de carbono (CNTs)

Os CNTs são materiais à base de carbono, cuja estrutura é basicamente formada por pentágonos e hexágonos ligados entre si.<sup>1</sup> Eles foram descobertos por Iijima em 1991,<sup>2</sup> e desde então têm recebido grande atenção dos pesquisadores por suas propriedades únicas, como sua elevada condutividade térmica ( $> 200\text{W/mK}$ )<sup>3</sup> e elétrica ( $1,8\text{--}2,0\text{ S/m}$ ),<sup>4</sup> sua boa resistência à tração ( $60\text{--}150\text{ GPa}$ ),<sup>5</sup> seu módulo de elasticidade de  $270\text{--}950\text{ GPa}$ <sup>6</sup> e seu módulo de Young entre  $12\text{ e }50\text{ GPa}$ ,<sup>7</sup> que potencializam suas aplicações em vários campos. Possuem diâmetro em escala nanométrica e, graças às suas ligações covalentes  $sp^2$ , são considerados os materiais mais rígidos e potencialmente mais fortes

já conhecidos.<sup>8</sup> Podem apresentar uma parede única (*single-walled*; SWCNTs), ou dezenas delas (*multi-walled*; MWCNTs), que se arranjam em vários cilindros concêntricos unidos entre si, por forças intermoleculares do tipo Van der Waals. Ressalte-se que o espaçamento entre suas camadas é da mesma ordem da encontrada no grafite.<sup>9-12</sup>

Os CNTs podem ser produzidos por três técnicas dominantes: deposição química a vapor,<sup>13-15</sup> ablação por *laser*<sup>16-18</sup> e descarga em arco elétrico.<sup>19-21</sup> Detalhes sobre a síntese dos CNTs,<sup>22</sup> bem como vantagens e desvantagens de cada método,<sup>4</sup> já foram reportados em outros lugares. Em poucas palavras, apresentamos:

(a) Processo de deposição química de vapor (CVD ou *Chemical Vapor Deposition*): este é um método promissor para produzir CNTs em escala industrial devido à sua relação preço/unidade. Além disso, os nanotubos obtidos dessa maneira são diretamente depositados sobre a geometria do substrato desejado.

(b) Método de ablação a *laser*: aqui, um *laser* pulsado vaporiza uma amostra de grafite em altas temperaturas, sob uma atmosfera de gás inerte na câmara em que o processo ocorre, e pode-se utilizar uma superfície refrigerada a água para coletar os nanotubos.

(c) Descarga de arco elétrico: é conduzida usando duas hastes de grafite, que funcionam

como eletrodos, posicionadas dentro de uma câmara sob gás inerte (He ou Ar), a baixa pressão (50 a 700 mbar). Uma das hastes (ânodo) é levada próximo ao cátodo, para que se forme um arco, em que uma distância entre ambos é fixada durante todo o processo, que geralmente dura cerca de um minuto. Liberada a pressão, os nanotubos formados e os subprodutos do processo já podem ser recolhidos.

Os CNTs têm sido explorados em diferentes áreas, como materiais para aplicações biomédicas,<sup>23</sup> dispositivos elétricos,<sup>24</sup> eletrônicos<sup>25</sup> e reforço para nanocompósitos poliméricos.<sup>26</sup> No caso do uso dos CNTs como nanocarga, vários autores registraram melhorias nas propriedades térmicas,<sup>22</sup> elétricas,<sup>27</sup> mecânicas<sup>28</sup> e reológicas<sup>29</sup> dos polímeros. Dentre os muitos trabalhos encontrados na literatura científica, destacamos alguns.

Ferreira *et al.*<sup>30</sup> adicionaram 0,8% de CNT na matriz de polietileno (PE) e observaram um aumento de 43% na dureza Vickers do nanocompósito, quando comparado ao polímero puro. Os autores relacionaram a melhora na propriedade mecânica às mudanças nas propriedades termofísicas e viscoelásticas do nanocompósito, em virtude da adição dos nanotubos. Menezes *et al.*<sup>31</sup> prepararam nanocompósitos à base de CNT (0,8% de CNT) usando PE como matriz e observaram que a adição

dessas nanocargas enrijeceu o polímero, aumentando seu módulo de Young e sua resistência à tração. Resultados semelhantes foram observados por Maksimkin *et al.*,<sup>32</sup> mostrando que a adição de 1% de CNT aumentou em 40% o limite de escoamento e em quatro vezes a resistência mecânica do PE.

McNally *et al.*<sup>33</sup> prepararam compósitos com frações de CNT que variaram de 0,1% a 10% de nanotubo e observaram melhoras nas propriedades elétricas quando o teor dessa nanocarga foi igual ou maior que 7,5%. Outros autores<sup>34</sup> observaram que a constante dielétrica dos nanocompósitos com 3,6% de CNT é maior (duas ordens de magnitude) que a do polímero puro. Nesse trabalho, a dependência da frequência nas propriedades elétricas do nanocompósito foi discutida usando a teoria da percolação. Para mais detalhes sobre essa teoria, o leitor é convidado a ler os trabalhos de Shante & Kirkpatrick,<sup>35</sup> Wilkinson & Willemsen<sup>36</sup> e Essam,<sup>37</sup> que discutem os conceitos da teoria e as características gerais associadas à região crítica sobre o início da percolação.

### 1.1.2 Grafeno

Grafeno é um nanomaterial composto de átomos de carbono que se ligam entre si num arranjo