

ESTUDO DE UM MÉTODO SIMPLES PARA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE DE POUCAS CAMADAS NO POLI(ESTIRENO-B-BUTADIENO-B-ESTIRENO)

Moura, L. N.^{*1}; Valera, T. S.¹

*Av. Professor Mello Moraes, 2463, CEP:05508-030, São Paulo/SP, Brasil –
lucasnzmoura@usp.br

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo – USP

RESUMO

Grafite de poucas camadas (GPC) foi obtida através de sonicação da grafite em solução em N-metil-2-pirrolidona (NMP), utilizando ultrassom de ponteira, na presença do poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS). Os nanocompósitos foram obtidos a partir da coagulação da solução. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) indicaram a presença de folhas individuais de grafeno e de grafite de poucas camadas dispersas na matriz polimérica. Curvas obtidas por FTIR indicaram uma possível interação entre o grafeno e os blocos de poliestireno, o que pode ter auxiliado no processo de esfoliação. A análise termogravimétrica (TGA) demonstrou que o processo tem rendimento compatível com outros processos de obtenção do grafeno.

Palavras chave: SBS, grafeno, grafite de poucas camadas, nanocompósito, elastômero termoplástico

INTRODUÇÃO

O número de pesquisas relacionadas ao grafeno vem crescendo, devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Uma folha isolada de grafeno, além de possuir os maiores valores de módulo de elasticidade (cerca de 1 TPa) e resistência à tração (cerca de 130 GPa) já medidos, também apresenta alta condutividade elétrica (cerca de 6.000 S/cm) e térmica (5000 W.m⁻¹.K⁻¹).^(1, 2)

O grafeno pode ser obtido basicamente por dois métodos: pela manipulação de átomos de carbono (modo *bottom-up*) ou por processos de

transformação da grafite (modo *top-down*). O modo *top-down*, por utilizar matérias-primas mais baratas e abundantes e conseguir produzir em larga escala, apresenta uma maior viabilidade para a produção de nanocompósitos de grafeno. Dentre as diferentes rotas de obtenção do grafeno a partir da grafite (modo *top-down*), a que vem se mostrando mais promissora é via óxido de grafeno.

Nessa rota, a grafite é oxidada a fim de aumentar o espaçamento entre as folhas de carbono e de melhorar a solubilidade com solventes polares, como a água. Desse modo, a esfoliação via ultrassom é facilitada e consegue-se obter boa eficiência na produção de óxido de grafeno (GO). Para alcançar as propriedades excepcionais do grafeno, o GO deve sofrer redução química ou térmica para eliminar os átomos de O e H da estrutura do grafeno.⁽¹⁾

Apesar dessa rota conseguir produzir grafeno com qualidade e eficiência adequadas para a produção de nanocompósitos, o processo depende de várias etapas e o controle de cada uma delas se torna complexo. Além disso, outro desafio é incorporar o grafeno particulado de modo homogêneo e disperso em uma matriz polimérica para produção de nanocompósito.

O presente trabalho tem como objetivo estudar uma metodologia para obtenção do grafeno. Trata-se da obtenção do grafeno a partir de esfoliação direta da grafite, sem a utilização de reação de oxidação e redução. A principal vantagem deste método é que ao final do processo já se obtém um compósito com alta concentração de grafeno homogeneamente disperso na matriz polimérica, que pode ser utilizado como um *masterbatch* para obtenção de um nanocompósito. Neste trabalho foi proposto o uso de novos materiais e uma nova metodologia, para otimizar as etapas cruciais do método usualmente empregado na literatura, que são a esfoliação e a extração do solvente. A metodologia proposta baseou-se em dois processos descritos na literatura: o processo de sonicação por ultrassom de ponteira (Arao em 2015⁽³⁾) e o processo de modificação do grafeno com copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS) (Xie em 2011⁽⁴⁾).

Arao *et al.* constataram que o processo de sonicação pode ser melhorado utilizando ultrassom de ponteira e conseguiram desenvolver modelo matemático que relaciona os parâmetros de processo com a qualidade e o rendimento obtidos.⁽³⁾

Já Xie *et al.* conseguiram produzir soluções com altas concentrações de grafeno modificado por SBS. No processo utilizado, tanto o SBS quanto a grafite foram dispersos no solvente N-metil pirrolidona (NMP). Devido à afinidade entre a fase estireno do SBS e o grafeno e à morfologia nanoestruturada do copolímero em bloco, o SBS facilitou o processo de esfoliação da grafite.⁽⁴⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados, para o desenvolvimento do presente trabalho foram: SBS D1155B (em bloco linear com 40% de estireno) da Kraton Polymers; N-metil pirrolidona (NMP) P.A. da Synth; grafite GRAFIMAX FP 120 da Nacional do Grafite; ácido acético glacial da Casa Americana e álcool etílico 99% da Synth.

A metodologia utilizada para a produção dos compósitos seguiu o procedimento esquematizado no fluxograma da Figura 1.

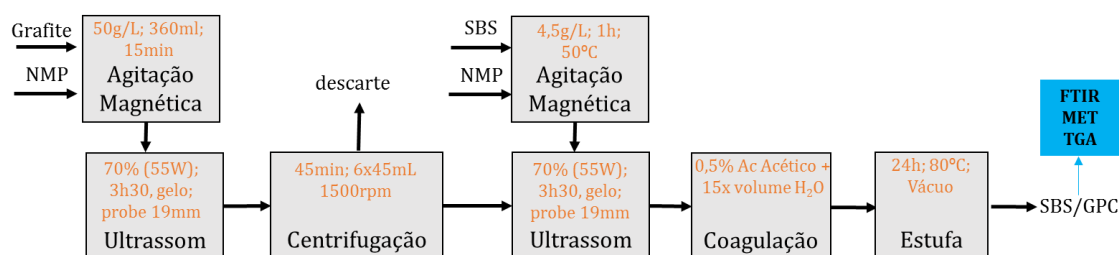


Figura 1 – Fluxograma do processo de preparação das amostras de SBS-GPC

Em cada batelada, adicionou-se lentamente 18g da grafite a 360mL de NMP sob agitação magnética por cerca de 15 minutos. Essa solução foi levada ao ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750), com ponteira contínua de 19 mm acoplado a um agitador magnético, e então sonicada por 3h30min em banho de gelo a uma potência média de 55W (amplitude de 70%). Após isso, a solução foi centrifugada por 45 minutos a 1.500rpm. O sobrenadante foi coletado para próxima etapa e o restante foi descartado. Para determinar a concentração de GPC na solução, o produto foi seco em frasco de PTFE a 180°C, colocado em estufa a vácuo a 180° por 24h e o sólido restante foi pesado. Em paralelo, foi dissolvido o SBS em NMP com uma concentração de 4,5g/L através de agitação magnética a 50°C por 1 hora. Então, a solução de SBS foi misturada com a de GPC (mantendo uma proporção em massa de

GPC/SBS 1:9) e foi sonicada por mais 1h nas mesmas condições anteriormente citadas. Cada volume de solução obtida de SBS-GPC foi pipetado em 15 volumes de solução aquosa de ácido acético (título volumétrico 0,5%). O material coagulado foi pressionado manualmente sobre papel filtro para remover excesso de líquido e posteriormente lavado com álcool etílico e água deionizada. Por fim, o material foi seco em estufa a vácuo a 80°C por 24h e então se obteve os compósitos SBS-GPC com altas concentrações de GPC (*masterbatch*). Também foi realizado o mesmo processo sem a adição de GPC para obter o SBS coagulado para posteriores análises.

As amostras obtidas do *masterbatch* foram analisadas com Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O TGA foi realizado com atmosfera inerte de Nitrogênio (fluxo de 100mL/min), da temperatura ambiente até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A FTIR foi realizada através da técnica ATR (refletância total atenuada) em amostra de filme obtido a partir de prensagem manual a 190°C. A MET foi observada a partir da amostra dissolvida em tolueno em concentração de 0,1g/L em tela de cobre de 100 mesh com película de poli(vinil formal) (Formvar). Essa mudança de solvente foi devido ao fato do poli(vinil formal) ser solúvel em NMP e insolúvel em tolueno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas curvas obtidas por FTIR, apresentadas na Figura 2, nota-se pouca diferença entre os espectros do SBS com e sem o GPC. Isso se deve ao fato do GPC apresentar poucas bandas de absorção de radiação infravermelho, indicando assim que houve pouca oxidação na estrutura (como normalmente ocorre no processo de óxido de grafeno). Além disso, pode-se observar um deslocamento de posição da banda de absorção em 757 cm⁻¹ no SBS, para 746 cm⁻¹ no SBS-GPC. Essa banda é característica da ligação C-H do anel benzênico dos blocos de poliestireno (PS) do SBS⁽⁵⁾ e esse deslocamento pode ter ocorrido devido à interação entre os blocos de PS e o GPC⁽⁴⁾.

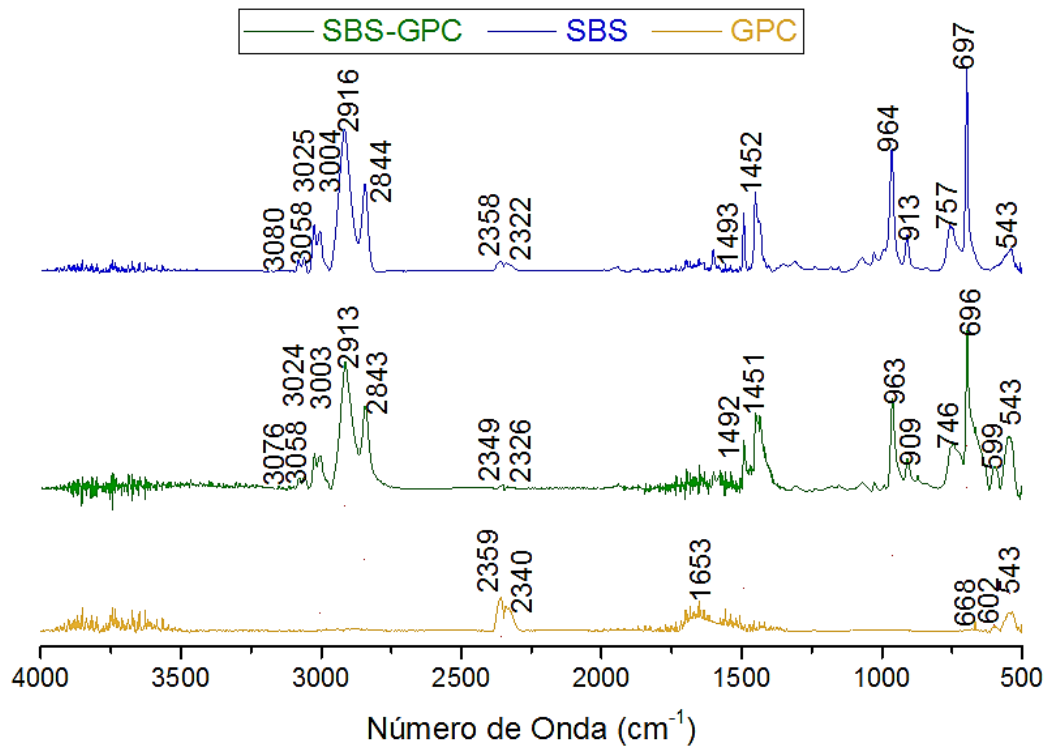


Figura 2 – Curvas obtidas por FTIR para amostras de SBS, GPC e SBS-GPC

A partir das imagens de MET, apresentadas na Figura 3, pôde-se identificar folhas isoladas de grafeno e algumas folhas com algumas camadas. Poucos aglomerados foram observados, como mostra na Figura 3a. Na Figura 3b, pode-se observar uma estrutura composta por diversas camadas de grafeno aparentemente dobradas. O tamanho médio das partículas varia da ordem de grandeza de alguns micrômetros até décimos de micrômetros.

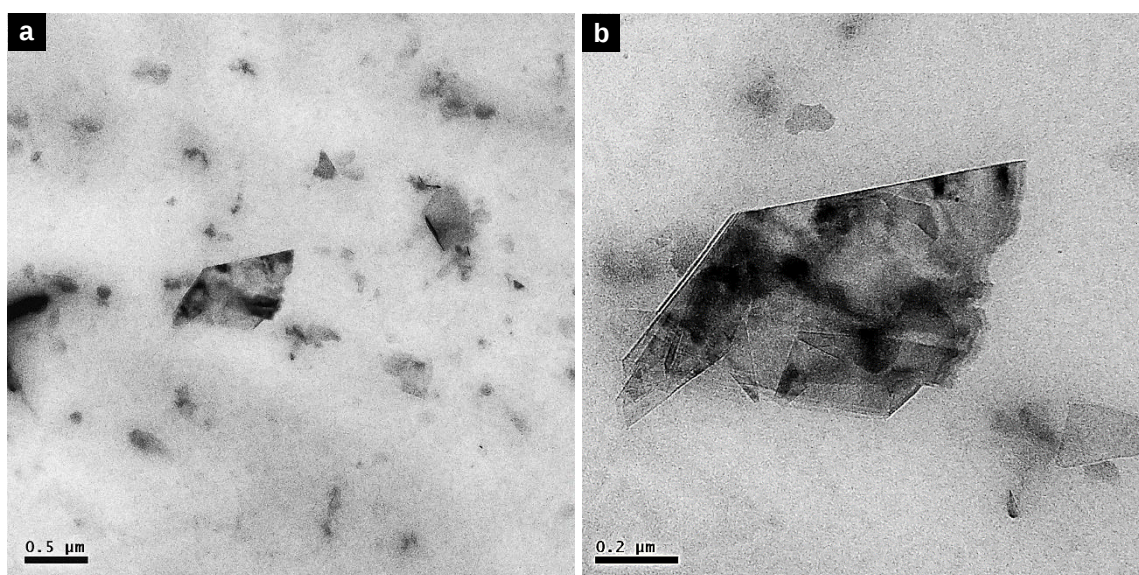


Figura 3 – Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão de SBS-GPC dissolvido em tolueno.

Na Figura 4, estão as curvas de TGA para as amostras de grafite, GPC, SBS em pellet, SBS coagulado e SBS-GPC. Analisando as curvas de TGA, pode-se observar que a grafite perdeu mais massa que o GPC. Isso ocorreu devido à umidade presente nas amostras da grafite *in natura*. Também se pode observar que não houve grande diferença entre as curvas do SBS puro e o coagulando, evidenciando, pois, uma boa extração de solvente (NMP) no processo. Ainda na Figura 4, pode-se observar que por volta dos 500°C a curva se estabiliza e que há uma queda mais brusca por volta dos 700°C, correspondente à temperatura que o GPC começa a degradar de forma mais acelerada.

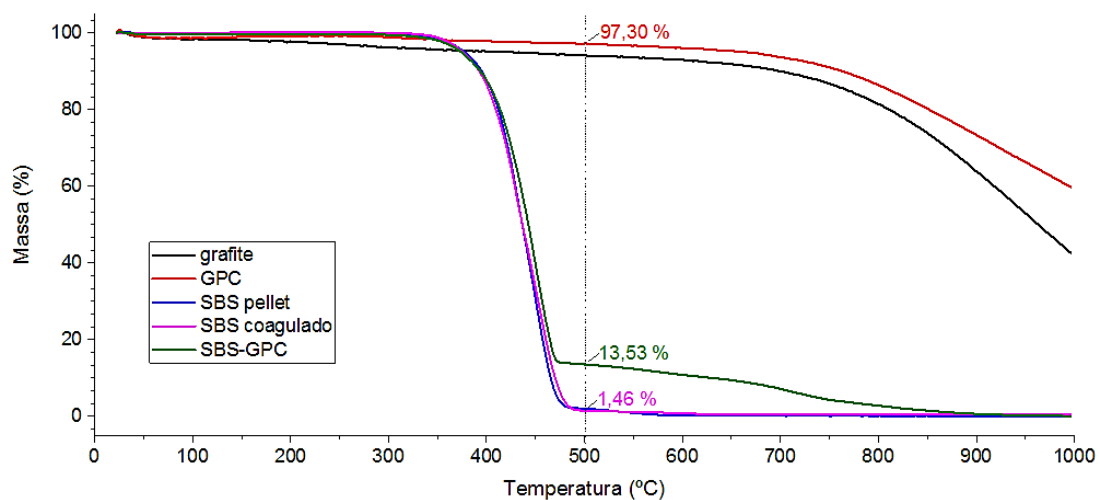


Figura 4 – Curvas TGA das amostras de Grafite, GPC, SBS puro (em pellet e coagulado a partir de NMP) e SBS com GPC com massa residual à 500°C indicadas.

As porcentagens mássicas residuais à 500°C para SBS coagulado, GPC e SBS-GPC estão indicadas na Figura 4. Assim considerando a perda do GPC e desconsiderando a massa residual de SBS temos uma massa concentração de 12,40% de GPC no compósito. Essa concentração foi maior do que a medida por secagem de solvente (equivalente a 10%), pois nesse processo parte das partículas são levadas com o vapor de NMP.

Para resumo do método de obtenção de GPC em uma matriz polimérica e o cálculo do rendimento, foi criada uma tabela, ilustrada na Figura 5, que mostra as quantidades de entrada e saída do processo. Como se pode observar, o processo conseguiu converter 2,28% da grafite em GPC (perda de 97,72%). Além disso, pode-se observar que a perda devido à coagulação foi baixa (7,85%).

	Quantidade	Descrição
ENTRADAS	2,571 L	Volume de NMP gasto
	18,7282 g	Massa de SBS gasta
	108,0 g	Massa de grafite gasta
SAÍDAS	21,5149 g	Massa de SBS-GPC dissolvido em NMP antes da coagulação
	19,8252 g	Massa de SBS-GPC após coagulação e secagem
	2,4583 g	Massa de GPC (12,40% de 19,8252.)

Figura 5 – Tabela esquemática das quantidades de entrada e saída do processo.

CONCLUSÕES

O método apresentado no presente trabalho se demonstrou promissor na obtenção de GPC. Com poucas matérias primas e poucas etapas o método se demonstrou simples e rápido. As imagens de MET demonstraram que a esfoliação produziu partículas finas e dispersas.

Esse resultado só foi possível pela escolha do processo e seus parâmetros. O uso de ultrassom de ponteira foi um diferencial e a presença de SBS, além de ter ajudado na esfoliação (conforme apontou resultado do FTIR), fez com que as partículas de GPC já fossem incorporadas na matriz polimérica de maneira dispersa homogênea.

Algumas melhorias no processo devem ser feitas para aumentar a eficiência. O alto gasto com solvente é crítico, mas esse problema poderia ser contornado com uma reutilização de parte dele.

Como sugestão para próximos trabalhos, pode-se utilizar o SBS-GPC como *masterbatch* incorporando-o em matrizes poliméricas (de SBS ou outros polímeros com boa compatibilidade com o SBS como o PS ou ABS) e avaliar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de barreira a gás dos compósitos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e seus colaboradores pelo

auxílio nesse trabalho. Também agradeço a Nacional do Grafite e Kraton Polymers por terem disponibilizados materiais para a realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 24 ago. 2010.
2. MINGCHAO WANG, CHENG YANA, AND L. M. Graphene Nanocomposites. In: HU, N. (Ed.). . **Composites and their Properties**. [s.l.] InTech, 2012. p. 17–36.
3. ARAO, Y.; KUBOUCHI, M. High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication. **Carbon**, v. 95, p. 802–808, dez. 2015.
4. LIU, Y.-T.; XIE, X.-M.; YE, X.-Y. High-concentration organic solutions of poly(styrene-co-butadiene-co-styrene)-modified graphene sheets exfoliated from graphite. **Carbon**, v. 49, n. 11, p. 3529–3537, set. 2011.
5. LIANGT, C. Y.; KRIMM, S. Infrared Spectra of High Polymers . VI . Polystyrene. **Journal of Polymer Science**, v. XXVII, n. 1958, p. 241–254, 1958.

STUDY OF A SIMPLE METHOD TO PRODUCE FEW-LAYER GRAPHITE NANOCOMPOSITES WITH POLY(STYRENE-B-BUTADIENE-B-STYRENE)

ABSTRACT

Few-layers graphene (FLG) was obtained through sonication of graphite in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) in probe sonicator in the presence of poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS). The nanocomposites were obtained from the solution coagulation. Transmission Electronic Microscopy (TEM) has shown individuals graphene layers and FLG well dispersed in the polymer matrix. The Infrared Spectra (FTIR) suggested a good interaction between graphene and the SBS's polystyrene blocks, which may have improved the exfoliation process. The thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated a good efficiency in the process.

Keywords: SBS, graphene, few-layers graphene, nanocomposites, thermoplastic elastomer.