

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM NANOCARGA DE NITRETO DE BORO¹

Vanessa de Araujo Aleixo – vanessa.aleixo@gmail.com

Dr. Hélio Ribeiro (Orientador) – helio.ribeiro1@mackenzie.br

RESUMO

Este estudo reporta a preparação de nanocompósitos a base de polipropileno (PP) e nitreto de boro hexagonal (h-BN) esfoliado como agente de reforço e a caracterização de suas propriedades termomecânicas por meio da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA). Os nanocompósitos foram produzidos com concentrações de 0,1% e 0,45% em massa de h-BN e preparados pelo processo de extrusão para fins comparativos com o polímero puro. Pela técnica utilizada, verificou-se um significativo aumento do módulo de armazenamento (E') para a amostra contendo 0,45% em massa ao longo de toda faixa de temperatura estudada, quando comparada com a amostra contendo 0,1% em massa e o com o polímero puro. Devido ao fato da presença de h-BN ter aumentado o valor do módulo de armazenamento para esta concentração, sugere-se que ocorreu uma possível compatibilidade entre a matriz polimérica e a nanocarga nas condições estudadas, que refletiu na melhoria destas propriedades. No entanto, não foi possível estimar qual é a melhor faixa de concentração para a propriedade termomecânica estudada.

Palavras-chave: Polipropileno. Nitreto de Boro Hexagonal. Compósito.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH BORON NITRIDE NANOFILLER

ABSTRACT

This study reports the nanocomposites preparation based on polypropylene (PP) and exfoliated hexagonal boron nitride (h-BN) as a reinforcing agent and its thermomechanical properties characterization through the technique of dynamic-mechanical analysis (DMA). The nanocomposites were produced with concentrations of 0.1wt% and 0.45wt% of h-BN and prepared by the extrusion

¹ Artigo do Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia de Materiais, EE, UPM, São Paulo, 2020.

process for comparative purposes with the pure polymer. By the technique used, there was a significant increase in the storage module (E'') for the sample containing 0.45wt% for the entire temperature range studied, when compared with the sample containing 0.1 wt% and the pure polymer. Due to the fact that the presence of h-BN increased the value of the storage module for this concentration, it can be suggested that there was a possible compatibility between the polymeric matrix and the nanofillers under the studied conditions, that reflected in the improvement of these properties. However, it was not possible to estimate which is the best concentration range for these studied thermomechanical property.

Keywords: Polypropylene. Hexagonal boron nitride. Composite.

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da década de 1960, surgiu um aumento da demanda por materiais mais resistentes e rígidos, porém mais leves para serem utilizados ou adicionados a outros materiais compósitos, para diferentes aplicações nos setores naval, automobilístico, de construção civil e aeronáutica, dentre outros. Isto naturalmente levou ao desenvolvimento do conceito de que combinando diferentes materiais é possível satisfazer a demanda específica destes diferentes setores industriais. Assim, utilizando materiais compósitos é possível obter propriedades que são melhores do que as propriedades dos materiais convencionais. Entretanto a melhoria das propriedades físicas e químicas dos compósitos vem ficando mais limitada, porque frequentemente algumas propriedades passaram a ser melhoradas em detrimento de outras. Por exemplo, em alguns casos a rigidez é trocada pela tenacidade ou a tenacidade é obtida pelo custo da transparência (PEIXOTO, 2012).

Os nanocompósitos podem ser definidos por materiais imiscíveis com propriedades distintas formados por duas ou mais fases, nos quais a fase de menor proporção deve ter dimensão nanométrica (1-100 nm), e apresentam propriedades físicas e químicas distintas dos materiais convencionais. No entanto, a vantagem dos nanocompósitos com relação aos compósitos é que cargas menores que 1% p/p já representam grande mudanças em suas propriedades, não sendo necessário utilizar grandes quantidades de materiais (PEIXOTO, 2012).

A aplicação de nanopartículas como cargas e ou agente de reforço em matrizes poliméricas é interessante devido as inúmeras características que podem ser obtidas mesmo com poucas partículas. As cargas com dimensões nanométricas possuem elevada área específica elevada e razão de aspecto. Desta maneira, pode-se dispersar em matrizes poliméricas, gerando nanocompósitos com propriedades físicas melhores, dependendo da homogeneidade do material. Dentre estas propriedades, destacam-se melhorias mecânicas como resistência à tração, maior alongamento e

resistência ao impacto, menor permeabilidade a líquidos e gases, retardamento de chama, maior estabilidade térmica e propriedades ópticas, magnéticas e elétricas superiores. (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

A escolha da matriz de polipropileno – PP é devida à ampla possibilidade de modificações de suas propriedades, além de ser um dos polímeros termoplásticos mais importantes da cadeia industrial contendo alto valor agregado. Suas excelentes propriedades como resistência elétrica, mecânica, resistência a altas temperaturas, resistência à fadiga por flexão, boa moldagem, coloração e por fim, baixa absorção de umidade em sua estrutura, denota o porquê é um material interessante para estudo.

Neste estudo, foi utilizado a matriz polimérica de polipropileno isotático (PPi) com a adição de nitreto de boro hexagonal (h-BN) para síntese de um nanocompósito para avaliar as modificações nas suas propriedades térmicas e mecânicas sob concentrações do substrato de 0,1% e 0,45% em massa e para comparação com o PP puro. Para garantir maior compatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, o h-BN passou pela etapa de esfoliação, filtração e secagem e posterior mistura do PP e h-BN na extrusora. Na etapa seguinte, os extrudados foram prensados para obtenção de corpos de prova para serem caracterizados através da análise mecânica dinâmica. Com o intuito de caracterizar o compósito obtido, a análise mecânica dinâmica foi utilizada para quantificar os resultados com a incorporação da nanocarga a matriz polimérica. De acordo com as propriedades do nitreto de boro hexagonal, espera-se que haja uma mudança nas propriedades mecânicas, mais especificamente um aumento na resistência mecânica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Polímeros são macromoléculas formados por elementos de C, H entre outros elementos não metálicos tais como S, N, Cl, e demais, em uma unidade de repetição denominada mero com ligações intermoleculares do tipo covalente. Devido a essa combinação de muitos monômeros, os polímeros têm uma massa molar muito alta, rearranjando-se em cadeias longas ou redes moleculares, que podem ou não dificultar a formação de uma estrutura cristalina que é caracterizada pelo empacotamento orientado das moléculas. Suas propriedades mecânicas são inferiores às dos metais e às dos cerâmicos, sendo utilizados em aplicações distintas, como as que requerem conformações complexas. Outra desvantagem dos polímeros é a sua baixa resistência a altas temperaturas, resultando em um amolecimento ou até mesmo a degradação do mesmo (CANEVAROLO, 2006; CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

2.1 POLIPROPILENO

O polipropileno é um dos polímeros mais conhecidos no mercado pela sua versatilidade de aplicações, compatibilidade com diversos processamentos e suas características interessantes como

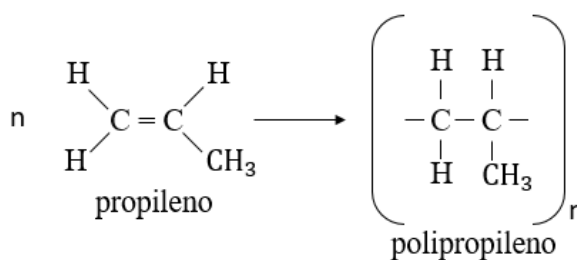
transparência, resistência química, resistência mecânica, flexibilidade dentre outras. O custo benefício foi um fator que contribuiu para seu destaque, além da sua rigidez, ponto de fusão e resistência ao calor ser melhor que de outros commodities (polímeros comerciais), conforme a tabela 1. Pode ser encontrado como filmes, fibras, espumas e folhas. Para a obtenção do polipropileno, é utilizado o propileno gasoso proveniente do refinamento de petróleo em uma polimerização controlada a partir da temperatura e pressão. Na figura 1, são apresentadas as estruturas do propileno e do polipropileno, indicando que são necessárias muitas moléculas de propileno para formar uma única molécula de polipropileno (MAIER; CALAFUT, 1998):

Tabela 1 – Comparativo das propriedades do Polietileno (PE) com o Polipropileno (PP).

	Densidade(g/cm ³)	Tm (°C)	Resistência Tração (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Índice refração
Polietileno PEBD	0,912-0,925	102-112	6,9-16	102-240	1,51-1,52
Polipropileno	0,905	168,1	23,9	101,6	1,49

Fonte: Coutinho, Mello e Maria (2003) e Oliveira (2017).

Figura 1 – Estrutura química do polipropileno



Fonte: Autoral.

Geralmente, as moléculas de polipropileno estão encadeadas em cabeça-cauda e também podem estar configuradas, dependendo do posicionamento do metil (CH₃) em: isotático (todos os grupos estão do mesmo lado), atático (sem ordem para a distribuição do metil) e sindiotático (metil distribuído de forma alternada). O mais comum em aplicações comerciais é o isotático, que será utilizado neste trabalho. Devido à configuração do PP isotático ter uma maior organização, este apresenta maior taxa de cristalinidade, resultando em boas propriedades mecânicas como rigidez, resistência à tração e transparência. Na estrutura isotática também é encontrada uma parcela atática que é amorfa ou contém baixíssima cristalinidade. As principais características do polipropileno isotático de modo geral são maior resistência à tensão, flexão, compressão e maior módulo do que os polietilenos devido à interação entre os grupos do metil no que resulta uma cadeia mais dura e rígida,

sendo influenciada diretamente pelo peso molecular: quanto mais elevado for o peso, maior será a dureza. (MAIER; CALAFUT, 1998).

As aplicações do polipropileno são diversas: grandes e pequenos componentes automotivos, filmes de embalagens e containers, aparelhos médicos e têxtil. Existe um bom balanço de propriedades que podem ser feitos sob medida para um enorme alcance de métodos de fabricação e aplicações, sendo útil para muitas indústrias também pelo seu baixo custo (MAIER; CALAFUT, 1998).

Uma das características que mais afeta os polímeros é a cristalinidade que pode ser definida como a compactação de cadeias moleculares produzindo um arranjo atômico ordenado nos polímeros estrutura que pode ser amorfa, sem nenhuma ordem, semicristalinos, com algumas fases cristalinas. A cristalinidade dependerá da taxa de resfriamento da fase líquido-viscosa para uma estrutura ordenada que deve ser controlada no tempo. Nas cadeias menos complexas a probabilidade de cristalização é maior e a existência de estruturas impedindo o empacotamento aumenta a probabilidades de uma resultante amorfa e, portanto, não cristalina. As propriedades físicas resultantes serão afetadas pelo grau de cristalinidade (CANEVAROLO, 2006; CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

Outro fator determinante para o processamento e aplicação do polímero está ligado a três temperaturas de referência: temperatura de transição vítrea (T_g) onde a cadeia ganha mobilidade para um estado borrachoso, temperatura de fusão (T_m) quando o estado passa de borrachoso para viscoso com o rompimento das ligações intermoleculares e temperatura de cristalização (T_c) que partindo de um estado fundido organizará as cadeias de forma espacial criando microestruturas cristalinas impactadas diretamente pelo tempo de resfriamento (CANEVAROLO, 2006; CALLISTER, RETHWISCH, 2016). Portanto para a síntese deste material, foi necessário conhecer todas as temperaturas de trabalho para garantir assim a integridade das propriedades do nanocompósito.

2.2 NITRETO DE BORO HEXAGONAL

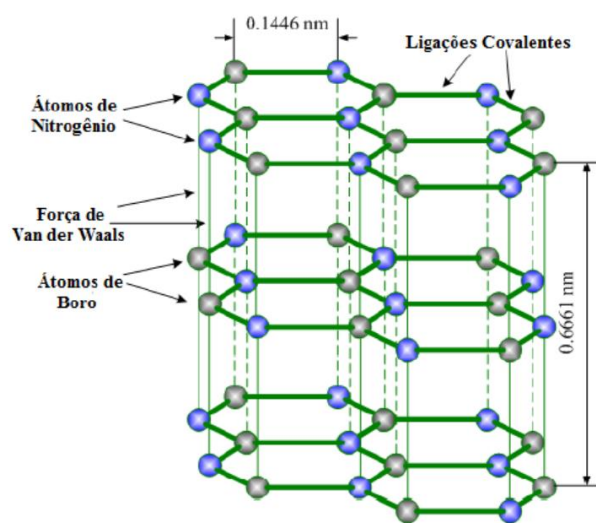
O nitreto de boro hexagonal tem se mostrado um excelente candidato para aplicações na área de engenharia de materiais devido as suas propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica e química. Estas duas últimas propriedades contribuem para que o nitreto de boro hexagonal tenha uma característica isolante, ampliando suas aplicações.

Este se apresenta em seis formas alotrópicas: o formato hexagonal (h-BN), romboédrica (rBN), cúbica (c-BN), amorfa (a-BN), cúbica wurtzita (w-BN) e pirolítica (p-BN) (BOCHKO, BOBROVNITCHII, 2001), (SINGH, SOLOZHENKO, WILL, 1995). Dentre os formatos apresentados, o que possui uma maior estabilidade termodinâmica é o de estrutura hexagonal

(KOSTOGLU; POLYCHRONOPOULOU; REBHOLZ, 2015) conhecido popularmente como “grafeno branco”, o qual é objeto de estudo do presente trabalho.

Nanopartículas de nitreto de boro hexagonal são nanoestruturas equiparáveis ao grafeno por possuir camadas formadas de boro e nitrogênio com fortes ligações covalentes entre os átomos no plano e por ligações fracas intermoleculares de Van der Waals entre os planos (KOPELIOVICH, 2019). Por ter interações fracas entre os planos, o comportamento de escorregamento entre os planos basais é comum sob ação de cisalhamento. Na Figura 2, é possível compreender melhor a estrutura cristalina deste material:

Figura 2 - Estrutura do h-BN



Fonte: Kopeliovich, D. (2019)

O h-BN é um material sintético e serve como matéria-prima para a obtenção das demais formas alotrópicas. O nitreto de boro é isoestrutural ao grafeno, portanto, muitas vezes algumas comparações são feitas entre estes materiais. Todavia, embora a estrutura cristalina seja parecida com o grafeno, o empilhamento dos átomos é feito um sobreposto ao outro, chamado de tipo AAA em contraposição ao grafite com empilhamento tipo ABA. Outra diferença importante entre os dois materiais se refere à condutibilidade: o h-BN é isolante, devido ao grande gap entre as bandas de valência e condução, (~ 5.9 eV) (CASSABOIS, VALVIN, GIL, 2016). O elevado band gap no caso do nitreto de boro dificulta a mobilidade dos elétrons entre essas bandas. Combinando a espessura fina da camada junto com a propriedade mencionada, o h-BN apresenta importantes aplicações como substrato.

Como há um grande comparativo entre o grafeno e o nitreto de boro, as propriedades se tornam essenciais para seleção dos materiais: excelente resistência mecânica (resistência à tensão 41MPa do h-BN contra 125GPa do grafeno) (WANG; MA; SUN, 2017), excelente resistência à corrosão, alta resistividade elétrica, elevada dureza, condutividade térmica (300 a 2000 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (MUNARO,

2017), altamente inerte, atóxico, ação lubrificante, isolante elétrico e estabilidade térmica, sendo esta última a principal vantagem em relação ao grafeno (MUNARO, 2017).

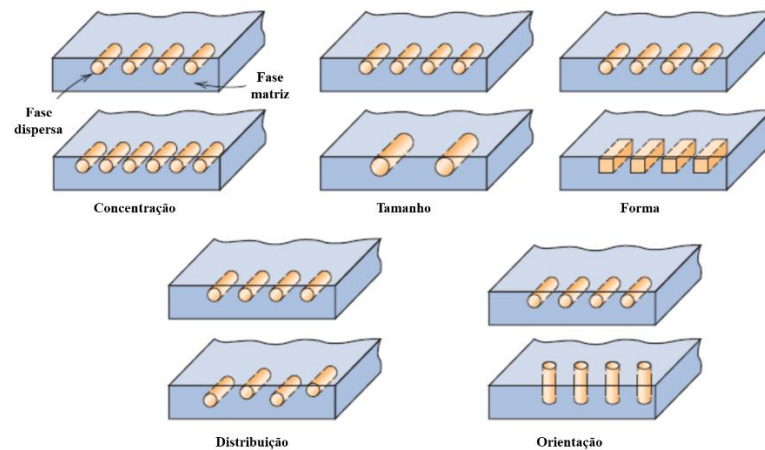
O nitreto de boro tem aplicações importantes na área de fotônica (CASTELLANOS-GOMEZ, 2016; DUFFERWIEL et al., 2015) e de células de combustíveis (HU et al., 2014). Ainda é um material extremamente atraente por ter propriedades versáteis como excelente estabilidade térmica e química entre as mencionadas anteriormente. A aplicação varia entre indústria de cosméticos até a automobilística como lubrificante, revestimento em ambientes corrosivos e em altas temperaturas.

Para a melhor obtenção das propriedades do h-BN, foi realizada a delaminação da estrutura hexagonal de modo que obtivesse lamelas bidimensionais com elevada área superficial em relação ao seu volume. Este método físico chamado esfoliação é feito através da adição da nanocarga em um solvente, submetendo a dispersão a ondas ultrassônicas, por meio de cavitação, nas quais liberam bolhas de gás que implodem e liberam um choque energético reduzindo as dimensões da estrutura e produzindo nanolamelas esfoliadas. (MUNARO, 2017). Para garantir a eficiência desta técnica, é necessário controlar o tempo e a potência do ultrassom para obter um melhor rendimento e evitar defeitos nos planos, assim como selecionar o solvente adequado para minimizar a tensão interfacial das nanolamelas e tendência de aglomeração, estabilizando o sistema (MUNARO, 2017; (COLEMAN *et al.*, 2011).

2.3 COMPÓSITOS

O compósito é uma das classificações dos materiais que são divididos em metálicos, cerâmicos, polímeros e materiais avançados. Estes podem ser definidos como um material multifásico com componentes distintos, contendo interações física ou química entre eles de modo a obter a melhor combinação de propriedades, tais como a rigidez, tenacidade e resistência à altas temperaturas. A maioria dos compósitos são constituídos por duas fases: a matriz, a qual é uma fase contínua, e a fase dispersa, que é envolvida pela matriz. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, de sua quantidade e da geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e a orientação das partículas), conforme a figura 3. A classificação dos compósitos é representada por: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais e nanocompósitos, dentre outras (CALLISTER, RETHWISCH, 2016; KARIAN, 2003).

Figura 3 – Representação da matriz e da fase dispersa e os fatores que influenciam nas propriedades dos compósitos.



Fonte: Callister (2016).

Os nanocompósitos são materiais constituídos por uma matriz e uma fase dispersa, assim como os compósitos convencionais, porém a fase dispersa está em escala nanométrica (10^{-9}m), no qual a maior dimensão deve ter até 100 nm. Com a diminuição das partículas, aumenta a razão entre a área e o volume, de modo que há uma maior intensidade das propriedades com o uso de uma pequena porção, resultando em um melhor custo benefício. As nanocargas, diferentemente das cargas convencionais, atuam no sentido de iniciar o processo de formação dos cristais, agindo como agentes nucleantes, de forma a reduzir o tamanho dos cristais e acelerar seu processo de formação, controlando assim as propriedades do polímero resultante. Os melhores resultados, de acordo com pesquisas e estudos, acontecem com a adição em massa que variam entre 1% a 10% com a moda ocorrendo na faixa de 5%.

As propriedades de um nanocompósito depende das propriedades da matriz, das nanopartículas, da forma, e do teor das mesmas, assim como das características interfaciais matriz-nanopartícula. A quantidade de nanopartículas a ser utilizada varia de acordo com a aplicação, por exemplo, 2,5% em massa de nanofolhas de grafeno em PP puro aumentou em 60% a resistência ao escoamento e em 100% o módulo de Young em relação ao PP puro (FERREIRA, 2013). Já em outro experimento com a utilização de matriz de PVC, foi identificado que para nanotubos de carbono funcionalizados com teores de 0,4% em massa, os nanocompósitos tiveram resistividade elétrica equivalente ao PVC puro (ARAÚJO, 2013). Um dos impasses na conformação de nanocompósitos é o processamento, devido a necessidade de boa dispersão, uniformidade e distribuição homogênea. Estes materiais são aplicados de diversas maneiras como revestimentos de barreira contra gases, armazenamento de energia, revestimentos de barreira contra chamas, restaurações dentárias, aprimoramento da resistência mecânica, dissipação eletrostática, células combustíveis, células

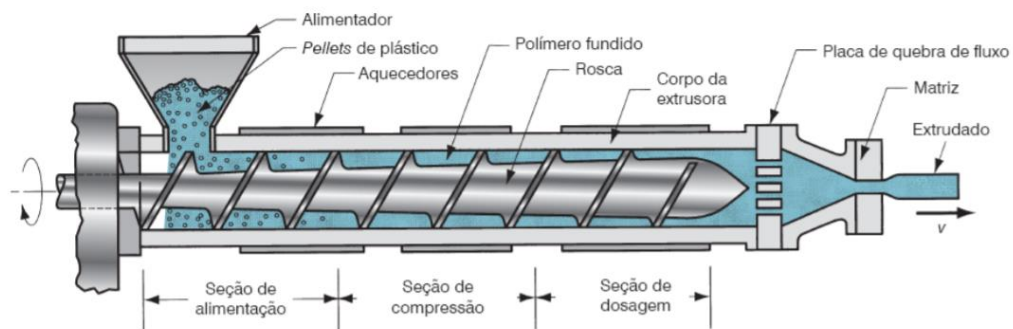
solares, na liberação controlada de fármacos, nos setores biomédico, eletrônico, optoeletrônico e automotivo (CALLISTER, 2016; KARIAN, 2003).

2.4 PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO

No processamento de polímeros é definido pela conformação do mesmo em seu estado fundido por meio do controle da temperatura e pressão. Este processo ocorre tanto para termoplásticos como para termorrígidos, todavia não há uma alteração na estrutura química do termoplástico. Além de conhecer o tipo de material a ser processado, é necessário saber a temperatura de amolecimento, no caso dos polímeros amorfos a T_g e em semicristalinos a T_m , e a estabilidade química para evitar a degradação e/ou diminuição da massa fundida durante sua conformação (MANRICH, 2005; CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

O processo de extrusão, utilizado neste trabalho, é feito de forma contínua através da compressão do polímero e do aumento da temperatura para fundir o material polimérico. A extrusora é composta pelo funil de alimentação, rosca e matriz, o cilindro que contém a rosca é dividido em três seções: zona de alimentação, zona de compressão e zona de dosagem. Inicia-se com a adição do polímero em *pellets* e cargas, se necessário, no funil de alimentação da extrusora onde este material será fundido através de temperatura e pressão no cilindro contendo uma rosca ou parafuso, que é responsável por movimentar o termoplástico ao longo do cilindro e comprimir o material entre as paredes da câmara e da rosca. Nesta etapa, a massa fundida será cisalhada com o intuito de adquirir uma boa qualidade de homogeneidade no material e garantir suas propriedades mecânicas previstas. Em seguida, o polímero irá ser forçado a passar pela matriz que é a encarregada por dar conformação ao material extrudado. Geralmente este processo gera seção transversal como fios, tubos e etc. Como pode ser visto na figura 4 abaixo:

Figura 4 – Detalhamento das partes do corpo e da rosca de uma extrusora



Fonte: Groover (2014).

2.5 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Análise mecânico dinâmica (DMA)

Dentre as diversas propriedades dos compósitos, a viscoelasticidade é uma característica muito comum em polímeros. Essa característica permite que o polímero armazene e dissipe energia simultaneamente, de forma a se comportar como um material rígido em temperaturas baixas e apresenta características de uma borracha em temperaturas intermediárias e de um líquido viscoso em temperaturas altas (com recuperação nula após retirada da tensão de deformação). As medidas das propriedades viscoelásticas dos polímeros podem ser usadas na obtenção de informações sobre a disposição, arranjos conformacionais, natureza, interação das suas macromoléculas.

A análise dessas propriedades foi realizada através da técnica de DMA, também conhecida como análise termodinâmica-mecânica (DMTA), que consiste em uma elevação gradual e controlada da temperatura com a aplicação de uma força oscilante no material. Com essa técnica, pudemos observar as regiões de transição de suas propriedades, como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea, T_g (LORANDI, 2016).

Sabemos que materiais puramente elásticos possuem um comportamento linear na relação de tensão versus deformação, e pelas características viscoelásticas dos polímeros, espera-se uma relação não linear, que de fato foi confirmada experimentalmente (LORANDI, 2016).

A técnica aplicada nos permitiu analisar a viscoelasticidade através de 2 parâmetros principais, o módulo de armazenamento e o módulo de elasticidade, calculados a partir da tensão necessária (σ_0) para gerar uma deformação (ε_0), além da tangente do delta, que relaciona os dois anteriores (LORANDI, 2016).

O módulo de armazenamento (E'), calculado a partir da equação 1, representa a capacidade do material de armazenar energia, ou seja, mede o quão elástico o material é, e, portanto, é uma medida reversível (LORANDI, 2016).

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta = E^* \cos\delta \quad (1)$$

Em que:

σ_0 = amplitude da tensão aplicada

ε_0 = amplitude da deformação resultante

δ = ângulo de defasagem entre essas amplitudes

E^* = módulo complexo

Este módulo de armazenamento E' , determinado por DMA difere do módulo de Young, uma vez que este último é gerado por um ensaio estático e destrutivo, no qual aplica-se tensão a uma taxa constante (LORANDI, 2016).

O módulo de perda (E''), também chamado de módulo viscoso, é calculado através da equação 2 e representa a dissipação de energia (por movimentação interna do material e fricção) na forma de calor, e é, portanto, uma deformação irreversível (LORANDI, 2016).

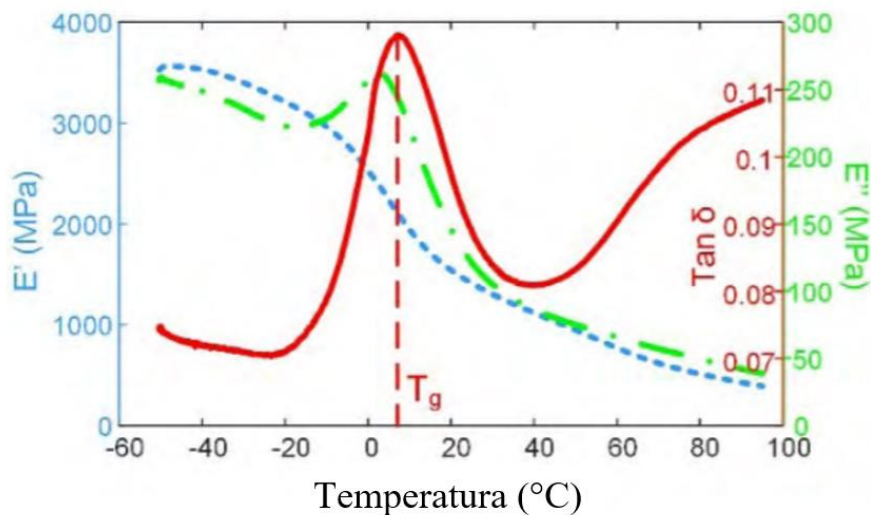
$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen}\delta = E' \text{sen}\delta \quad (2)$$

A tangente de delta é a relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, calculado através da equação 3, que representa a medida do quão eficiente é a perda de energia por fricção e rearranjos moleculares. Define-se que a resposta é elástica quando $\delta = 0$, viscosa quando $\delta = 90^\circ$ ou viscoelásticas quando $0 < \delta < 90^\circ$ (LORANDI, 2016).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3)$$

É possível identificar a temperatura de transição vítrea a partir do pico da curva da $\tan \delta$. Para exemplificar a análise do DMA, a figura 5 demonstra uma curva típica do polipropileno puro:

Figura 5 - Curva de DMA para PP Virgem.



Fonte: Gao, Li, Yuan, Huang e Du (2018).

O gráfico exibe três curvas: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$, ou conhecido também por fator de perda. Para temperaturas abaixo da T_g , o polipropileno está no estado vítreo e seu módulo de armazenamento é alto, assim como para o módulo de perda. A $\tan \delta$ é responsável por informar a perda mecânica do material ou o fator de amortecimento, correlacionado

com a elasticidade do polímero. O pico do fator da perda mostra a T_g , que caracteriza a transição do estado vítreo para o estado elástico (GAO; LI; YUAN; HUANG; DU, 2018).

Com o elevado interesse pela otimização das propriedades dos materiais poliméricos, a técnica de incorporação de cargas passou a ser bastante explorada para a síntese de compósitos e nanocompósitos. Contudo é importante conhecer o efeito que as cargas exercem sobre a estrutura e a qualidade do polímero final para garantir que o nanocompósito exerça a funcionalidade atribuída e selecione a melhor aplicação. Portanto espera-se que este trabalho contribua para o conhecimento da adição de nanomateriais e mais especificamente da adição de nitreto de boro hexagonal (h-BN) em matriz polimérica do polipropileno.

3 METODOLOGIA

A parte experimental foi conduzida nos laboratórios da Universidade Presbiteriana Mackenzie no prédio do Mackgraphe e no prédio 29 no laboratório de materiais do Campus Higienópolis em São Paulo. Foi utilizado para este experimento, nanopartículas de h-BN da marca Sigma Aldrich, polipropileno RP 270G da Braskem do tipo Copolímero Randômico com baixa fluidez e boas propriedades mecânicas, de acordo com suas especificações abaixo na Tabela 2:

Tabela 2 – Especificações Técnicas do Polipropileno RP 270G

Propriedades	Valores	Unidades
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	1.5	g/10 min
Densidade	0.902	g/cm ³
Módulo de Flexão Secante a 1%	900	MPa
Resistência à Tração no Escoamento	27	MPa
Alongamento no Escoamento	13	%
Dureza Rockwell (Escala R)	77	-
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	100	J/m
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	84	°C

Fonte: adaptado de Braskem (2017)

Utilizou-se também água deionizada e álcool isopropílico da marca Merck.

3.1 Esfoliação do Nitreto de Boro Hexagonal

Esfoliou-se as nanopartículas de nitreto de boro hexagonal, usando técnica de ultrassom de Ponteira da Marca Hielscher e Modelo UP400S com Potência total 400W e frequência de 24kHz. Para tanto, preparou-se uma solução hidroalcoólica contendo 20% (v/v) de álcool isopropílico (IPA)

em água deionizada (60ml IPA + 240ml de água). A esta solução, acrescentou-se 300mg de nitreto de boro hexagonal. Submeteu-se a mistura a delaminação por ultrassom, figura 6, sob as seguintes configurações: amplitude de 20% e potência nominal de 80W. Foi selecionado a opção ciclo 1 (intermitente) pelo período de 30 minutos e depois, pulsado por 30 minutos no ciclo de 0,8. Ao finalizar o procedimento, a dispersão foi inserida em recipiente e tampado para repousar pelo menos 12 horas.

A dispersão foi filtrada à vácuo em uma membrana GS de éster de celulose de $0,22\mu\text{M}$ de poro e 47mm de diâmetro.

Figura 6 – Método de Esfoliação das nanopartículas por Ultrassom de Ponteira.



3.2 Processamento do Nanocompósito

Para o processamento dos nanocompósitos, foram realizadas as pesagens de 3 massas, conforme descrito na Tabela 3:

Tabela 3 – Amostras antes do processamento.

Amostra	Massa
1ª Amostra	50,09g de PP puro
2ª Amostra	50,06g (PP + 0,0531g de h-BN – 0,1% em massa)
3ª Amostra	50,008g (PP + 0,2273g de h-BN – 0,45% em massa)

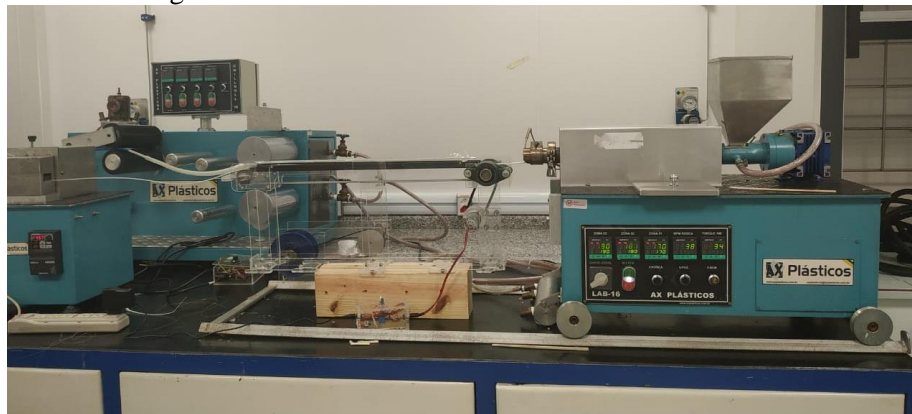
Inicialmente o PP em *pellets* foi congelado em nitrogênio líquido e triturado em um moinho de facas. Em seguida utilizando um misturador o material triturado foi misturado as nanopartículas de h-BN nas proporções em massa definidas.

O polímero puro e os nanocompósitos com diferentes concentrações de h-BN foram submetidos ao processo de extrusão, isto é, mistura por fusão dentro da câmara da extrusora. Assim que a mistura extrudada saiu do equipamento em formato de filamento, o material foi esfriado por um jato de ar frio e novamente peletizado. O equipamento usado pode ser visto na figura 7. Os parâmetros de processamento da extrusora foram conforme a tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Parâmetros de processamento.

Parâmetro	Valor
Torque	34 Nm
Velocidade Rosca	38 Rpm
Zona 01	170°C
Zona 02	181°C
Zona 03	189°C

Figura 7 – Sistema de Extrusora combinado com resfriamento.



3.3 Produção das Amostras para Ensaio

Para obtenção dos corpos de prova a serem caracterizados pela técnica de DMA, foram produzidas 2 amostras para cada concentração de h-BN, numa temperatura de ~185°C durante ~40 minutos na prensa hidráulica com aquecimento da marca Solab e modelo SL 12/20, conforme pode ser visto na figura 8.

Figura 8 – Equipamento para prensagem.



3.4 Técnicas de Caracterização

A técnica de DMA foi utilizada para caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas tanto do polímero puro quanto dos compósitos produzido. O ensaio foi realizado no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo DMA8000. As condições de análise dos corpos de prova foram: módulo de flexão de dois pontos com variação de aproximadamente -100°C a 160°C com rampa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, controle de tensão de 0,02 e frequência de 1Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processamento do compósito, foi observado que as amostras apresentavam fluidez diferentes em função da adição do h-BN, sendo que aquela com 0,45% em massa exibiu maior facilidade de escoamento. Após os compósitos serem extrudados, houve uma distinção da transparência dos materiais (Figura 9), no qual o compósito com maior concentração de h-BN (0,45%) apresentava visualmente maior opacidade em relação às demais amostras. A figura 10 mostra os corpos de prova produzidos para o ensaio de DMA.

Figura 9 – Amostras Extrudadas (a) Amostra do PP puro, (b) Amostra do PP + 0,1% em massa de h-BN e (c) Amostra do PP + 0,45% em massa de h-BN

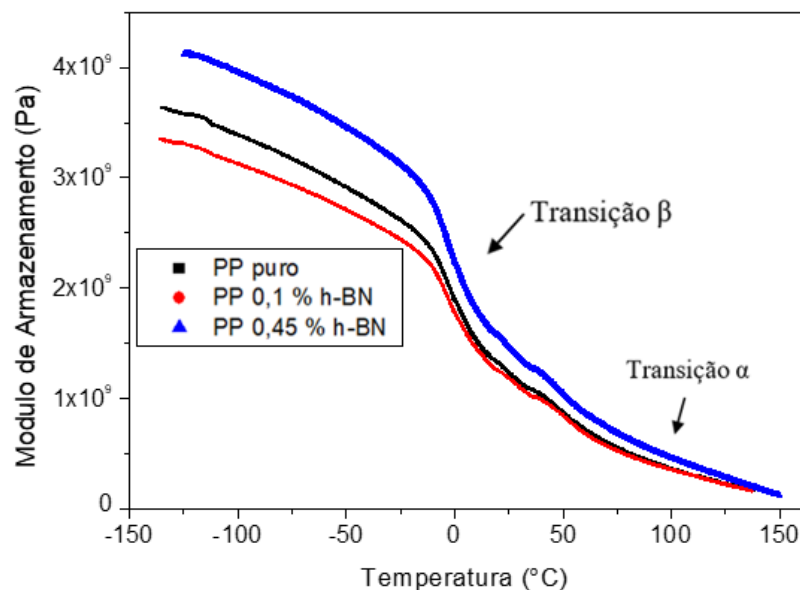


Figura 10 – Corpos de prova produzidos pela prensa



Os nanocompósitos foram estudados através da técnica de DMA em função da temperatura, com finalidade da medição das propriedades mecânicas e térmicas. A Figura 11 ilustra o comportamento das propriedades dinâmicas da amostra de PP puro. O módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (de $-134,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $138,5^{\circ}\text{C}$).

Figura 11 – Comparativo do Módulo de armazenamento (E') a 1 Hz das três amostras



A transição β , identificada na figura 9, corresponde ao ganho de mobilidade das cadeias à medida que a temperatura aumenta, uma vez que o volume livre também aumenta, a energia armazenada será maior de maneira que o material apresente tenacidade a partir deste ponto (MENARD, 2015). A fase encontrada entre a transição vítrea e a temperatura de fusão é chamado de Transição α , onde há uma constância da variação do módulo da tenacidade em função da temperatura devido à existência de ligações cruzadas e as movimentações das cadeias laterais.

De forma geral, observa-se que o módulo de armazenamento (E') diminui significativamente até próximo da temperatura que corresponde à transição β (transição vítrea, T_g), em torno de -2 °C. Acima desta temperatura, no qual o polímero apresenta aspecto borrachoso, a diminuição deste parâmetro é ainda mais significativa. Observa-se ainda uma transição entre cerca de 50 e 138 °C, provavelmente relacionada ao movimento de segmentos amorfos intracristalinos (α -relaxamento) (Yamaguchi; Miyata; Nitta, 1996). Logo, o polímero tem comportamento semicristalino típico.

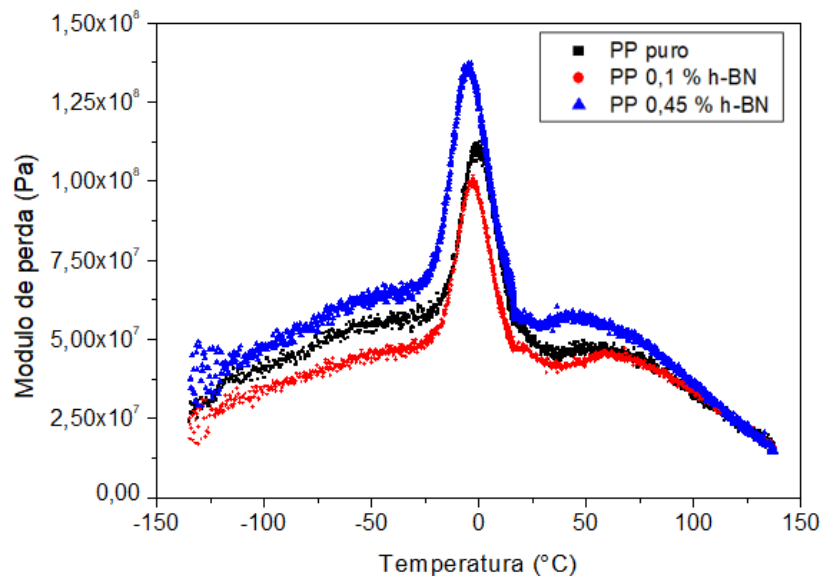
O efeito do h-BN no módulo de armazenamento é relativamente complexo visto que na concentração de 0,1% em massa, o valor do módulo é inferior ao do PP puro e para o polímero com 0,45% em massa, este valor é superior ao do polímero de referência. Por exemplo, a -100 °C, para a amostra de 0,1 % de h-BN (3 MPa) é cerca de 8% menor do que o polipropileno puro (3 MPa). Já para a concentração 0,45 % de h-BN, este valor é de 4×10^9 Pa, em torno de 17 % maior. No entanto, este efeito pode estar relacionado a concentração e o nível de dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

Este comportamento é um indício de uma perturbação da estrutura polimérica, pela adição da nanocarga de h-BN, graças às diferentes interações físicas possíveis, como polímero/nanocarga, diferentes das interações entre as cadeias poliméricas, no polímero puro. Como resultado, as propriedades mecânicas da matriz polimérica são alteradas pela presença da nanocarga.

A resposta (E') do compósito não é proporcional à concentração de h-BN, visto que na amostra de 0,1%, o comportamento é diferente da amostra 0,45%, concluindo que existem efeitos complexos do h-BN na matriz polimérica.

Outro parâmetro estudado neste trabalho pela técnica DMA foi o módulo de perda (E''). O comportamento das amostras de PP puro e dos compósitos é representado na Figura 12.

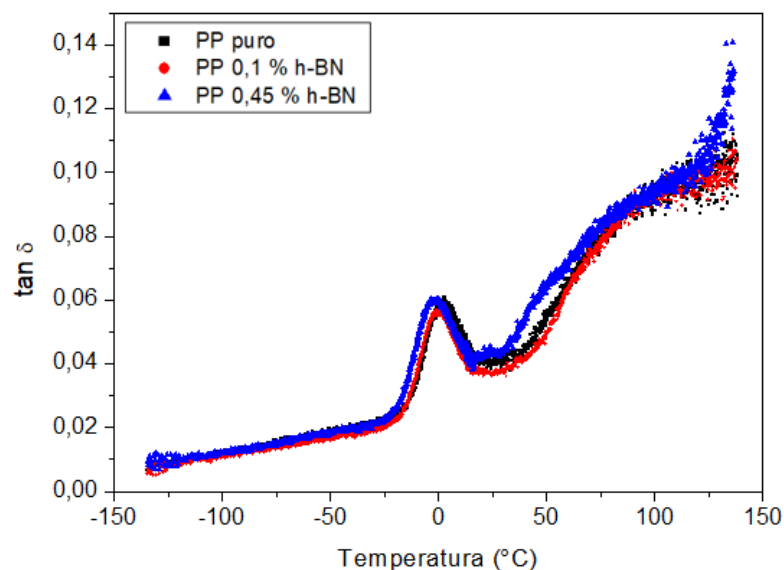
Figura 12 – Comparativo do Módulo de Perda (E'') a 1 Hz das três amostras



Assim como no caso do módulo de armazenamento, o módulo de perda dos compósitos em comparação ao polímero puro também exibe valores dispares: PP puro – $1,1 \cdot 10^8$ Pa e T_g ($-0,3^{\circ}\text{C}$), PP + 0,1% h-BN – $1,01 \cdot 10^8$ Pa e T_g ($-2,6^{\circ}\text{C}$), PP + 0,45% h-BN – $1,37 \cdot 10^8$ Pa e T_g (-5°C). Interessante notar que há uma tendência relacionada a concentração de h-BN e o decaimento da T_g : quanto maior quantidade de h-BN na matriz polimérica, menor será a T_g , ou seja, isto demonstra que a nanocarga diminuiu a interação intermolecular do material, fornecendo mobilidade a cadeia.

Quanto a $\tan \delta$, apresentada na figura 13, as diferenças são menos pronunciadas do que os valores de E' ; entretanto, incrementos neste parâmetro no PP com 0,45 % h-BN em relação ao PP puro indicam maior elasticidade, na fase amorfa do material.

Figura 13 – Comparativo de $\tan \delta$ a 1 Hz das três amostras



As transições térmicas dos polímeros podem ser relacionadas tanto a alterações no volume livre ou tempos de relaxação. As variações no volume livre podem ser interpretadas por monitoramento das mudanças estruturais do polímero, através da absorção ou perda de calor, modificação da rigidez, fluxo ou no tempo de relaxação (MENARD, 2015).

O volume livre de um polímero pode ser compreendido como o espaço interno da estrutura, no qual os átomos das cadeias poliméricas estão livres para movimentações como se alongar, curvar e rotacionar. Este volume livre está diretamente relacionado a propriedades do material tais como viscoelasticidade, permeabilidade a gases e solventes e propriedades mecânicas.

No gráfico de $\tan \delta$, é possível identificar alterações visíveis entre o polímero puro e os compósitos, notavelmente na temperatura de 50°C. Neste caso, o valor de $\tan \delta$ do PP puro é 0,055, PP+0,1% 0,050, ou seja, 10% menor e na concentração de 0,45%, 0,065, há uma variação de 18% maior que o polímero puro, sinalizando um maior comportamento viscoso do material com concentração de 0,45% de h-BN em relação as outras amostras (LORANDI, 2016; MENDIETA-TABOADA, 2008; SOUZA, 2012).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Compósitos são candidatos a substituírem materiais em aplicações tais como estruturas aeroespaciais e aeronáuticas por requerem propriedades específicas, como a resistência a grandes variações de temperatura, mecânica e/ou umidade num curto período de tempo.

Obteve-se, mediante adição de nitreto de boro hexagonal, um compósito com maior resistência mecânica (módulo de armazenamento) do que o polipropileno puro, em toda a faixa de temperatura estudada, conforme foi verificado pela técnica de DMA. Neste contexto, o compósito que apresentou melhores propriedades dinâmico-mecânicas foi aquele com 0,45 % em massa de h-BN.

O compósito analisado pela técnica DMA sugere que há boa dispersão da nanocarga no polímero devido a melhora desta propriedade que através do processamento utilizando uma extrusora de dupla rosca pode minimizar o processo de aglutinação destas nanocargas. Porém não foi possível identificar uma tendência no comportamento termo-mecânico devido à pouca quantidade de amostras, sendo necessário ampliar este estudo para uma faixa maior de concentrações e comprovar os resultados obtidos que podem ter sido influenciados pela pequena quantidade de amostras, assim como utilizar outras ferramentas e técnicas analíticas.

Neste caso, há a necessidade de estudos futuros, por meio de caracterizações morfológica do compósito e demais ensaios para confirmação das hipóteses mencionadas no capítulo de discussão de resultados. Adicionalmente, concentrações maiores de h-BN maiores que 0,1% em massa deverão ser

testadas, visando encontrar o limite de adição de nanocargas no compósito para o estudo desta propriedade. Desta maneira, poderia-se determinar uma faixa de concentração ideal de h-BN de modo que haja uma otimização das propriedades térmicas e mecânicas nas condições de operação estudadas.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Rogério G. and PIRES, Alfredo T. N.. **Nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono: avaliação da resistividade elétrica e efeito do solvente utilizado na obtenção dos nanocompósitos nas propriedades térmicas.** *Polímeros* [online]. 2013, vol.23, n.6, pp.839-843. ISSN 0104-1428. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.072>.

BOCHKO, A. V.; BOBROVNITCHII, G. **Superhard composites based on cubic boron.** In: Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT). Auburn, Alabama, USA, v. 1, 2001. p. 590-594.

BRASKEM. Polipropileno RP 270G. **Folha de Dados**, Revisão 7 (Dezembro/17). Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/ModuloProduto/DownloadFolhaDados?idFolha=t0vMAwd5rJ4=&idIdioma=YrItVniimrc=&idTipo=YrItVniimrc=&idProduto=CU2gNLYLI4A=&pasta=T46EDfq+gkM=>>. Acesso em: 4 out. 2019.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.** 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2016. 912 p.

CANEVAROLO, Sebastião. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 281 p.

CASSABOIS, G.; VALVIN, P.; GIL, B.. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. **Nature Photonics**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.262-266, 25 jan. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>.

CASTELLANOS-GOMEZ, Andres. Why all the fuss about 2D semiconductors? **Nature Photonics**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.202-204, 31 mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2016.53>.

COLEMAN, J. N. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, [S.L.], v. 331, n. 6017, p. 568-571, 3 fev. 2011. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1194975>.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; MARIA, Luiz C. de Santa. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 01-13, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282003000100005>.

DUFFERWIEL, S. et al. Exciton–polaritons in van der Waals heterostructures embedded in tunable microcavities. **Nature Communications**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-7, 8 out. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9579>.

ESTEVES, Ana Catarina C.; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5,

p.798-806, out. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500020>.

FERREIRA, Creusa Iara et al. **Morphological, viscoelastic and mechanical characterization of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites**. *Polímeros* [online]. 2013, vol.23, n.4, pp.456-461. Epub July 26, 2013. ISSN 0104-1428. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.066>

GAO, Yu; LI, Jing; YUAN, Yanqiu; HUANG, Shihao; DU, Boxue. **Trap Distribution and Dielectric Breakdown of Isotactic Polypropylene/Propylene Based Elastomer With Improved Flexibility for DC Cable Insulation**. *Ieee Access*, [S.L.], v. 6, p. 58645-58661, 2018. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/access.2018.2874826>

GROOVER, Mikell P. . **Introdução aos processos de fabricação**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

HU, S. et al. **Proton transport through one-atom-thick crystals**. *Nature*, [S.L.], v. 516, n. 7530, p. 227-230, 26 nov. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature14015>.

KARIAN, Harutun G. **HANDBOOK OF POLYPROPYLENE AND POLYPROPYLENE COMPOSITES**. 2ª edição. ed. rev. e aum. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 576 p.

KOPELIOVICH, Dr. Dmitri. **Boron nitride as solid lubricant**. Disponível em: <https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant>. Acesso em: 27 set. 2019.

KOSTOGLOU, Nikolaos; POLYCHRONOPOULOU, Kyriaki; REBHOLZ, Claus. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum*, [S.L.], v. 112, p. 42-45, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.11.009>.

LORANDI, Natalia Pagnoncelli et al. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.48-60, 2 abr. 2016. Universidade Caixias do Sul. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>>. Acesso em: 20 out. 2019.

MAIER, Clive; CALAFUT, Teresa. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998. 452 p.

MENARD, Kevin P.; MENARD, Noah R.. Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. **Encyclopedia Of Polymer Science And Technology**, [s.l.], p.1-33, 15 set. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/0471440264.pst102.pub2>.

MENDIETA-TABOADA, Oscar. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA: APLICAÇÕES EM FILMES COMESTÍVEIS. **Quim. Nova**. Pirassununga, p. 384-393. 26 fev. 2008.

MUNARO, Mayara Regina et al. **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA PARA OBTENÇÃO DE NANOLAMELAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL**. *Quím. Nova* [online]. 2017, vol.40, n.9, pp.1018-1024. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170122>.

OLIVEIRA, Gean Henrique Marcatto de. **COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRA E NANOFIBRILAS CELULÓSICAS PREPARADOS COM AUXÍLIO DA PULVERIZAÇÃO**

POR CISALHAMENTO NO ESTADO SÓLIDO – S3P. 2017. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

PEIXOTO, Luciana de Souza. **Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos in situ.** 2012. 234 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SINGH, B. P.; SOLOZHENKO, V. L.; WILL, G. (1995) **On the low-pressure synthesis of cubic boron nitride.** *Diamond and Related Materials.* 13, p. 1193-1195.

SOUZA, Juliana Primo Basílio de. **ANÁLISE TÉRMICA DE POLÍMERO DGEBA (DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A) E SUA RELAÇÃO NA RESISTÊNCIA DE JUNTAS COLADAS.** 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

YAMAGUCHI, M.; MIYATA, H.; NITTA, K. H. **Compatibility of binary blends of polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, n. 1, p. 87–97, 1996.

WANG, Jingang; MA, Fengcai; SUN, Mengtao. **Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications.** *Rsc Advances*, [S.L.], v. 7, n. 27, p. 16801-16822, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra00260b>.