



NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Caio C. L. Cagnoto, João P. M. Gerbi, Victor S. Torricillas, Yan Z. Carvalho
caio.cagnoto@usp.br, joao.gerbi@usp.br, victor.torricillas@usp.br, yan.carvalho@usp.br

RESUMO

1. Definição

Os materiais compósitos são basicamente a união de duas ou mais fases que possuem propriedades diferentes. Esses materiais são chamados de reforço e matriz. Essa combinação é feita no intuito de combinar as propriedades de ambos para adquirir um único material com propriedades que não seriam possíveis de se obter isoladamente. [1]

Os nanocompósitos são compostos formados por uma matriz polimérica reforçada com uma carga nanométrica. [2]

2. Histórico

As primeiras pesquisas envolvendo a intercalação entre argila e polímero datam de antes de 1980, porém, por não resultarem em uma melhoria significativa de propriedades, estes dados não devem ser levados em conta no histórico de nanocompósitos poliméricos.

Já próximo aos anos 90, a esfoliação de argila em nylon-6 feita pela Toyota demonstrou uma vasta gama de propriedades de engenharia no polímero com argila em escala nanométrica, e a partir de então, o desenvolvimento desses nanocompósitos foi ampliado para diversos outros tipos de polímeros, como polietileno, poliestireno, PVC, ABS, PET, EVA, e muitos outros comumente usados na engenharia. [3]

3. Propriedades e estrutura

A utilização de nanocompósitos polímero/argila, quando comparada à utilização do polímero virgem, demonstra uma melhora significativa das propriedades do material. Há uma melhora das propriedades mecânicas, como tração, módulo, resistência à fratura; das propriedades de barreira, como permeabilidade e resistência à solventes; das propriedades

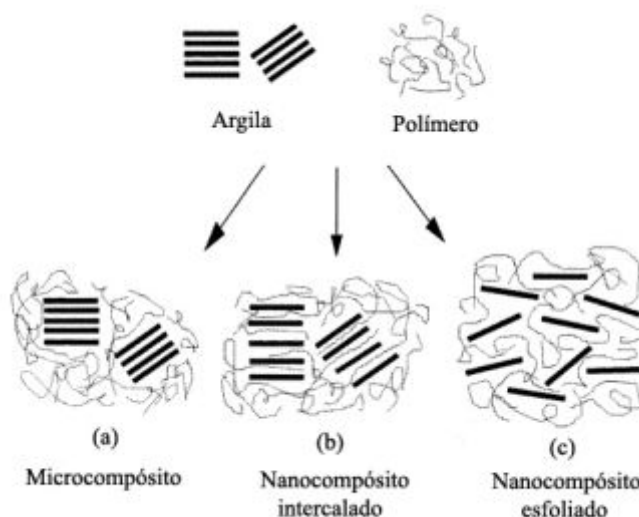
ópticas e da condutividade iônica. A quantidade de argila na matriz polimérica depende das propriedades finais que se quer obter para determinada aplicação. [4]

Níveis baixos de reforços, por exemplo, produzem componentes mais leves, bons para aplicação em transporte onde o peso é o principal fator para uma boa eficiência energética. Além disso, em aplicações onde pequenas perdas de propriedade mecânica são toleráveis, também é uma boa opção para utilização de pouco reforço, como ductilidade e resistência ao impacto. [4]

Propriedades conferidas à matriz com a utilização de nanocompósitos, como estabilidade térmica e retardância de chama, também são muito interessantes para determinadas aplicações onde há possibilidade de surgimento de fogo. A degradação dos polímeros durante a combustão forma uma camada de cinzas que conferem essas propriedades. [4]

Dependendo da natureza dos componentes empregados e do método de preparação, diferentes estruturas podem ser observadas, sendo elas: microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado (Figura 1). [1]

Figura 1 - Diferentes estruturas.



Fonte: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2012/98-preparacao-de-compositos-e-nacompositos-polimericos-in-situ/file> Acesso: 08/10/2019

Quando o polímero não é capaz de intercalar as lamelas de argila, um microcompósito é obtido (Figura 1a). Nesse tipo de estrutura, a argila fica com lamelas empilhadas como aglomerados. Esse tipo de dispersão não proporciona um bom contato entre a superfície da argila e o polímero, o que deixa o material com grandes regiões de polímero puro no compósito.

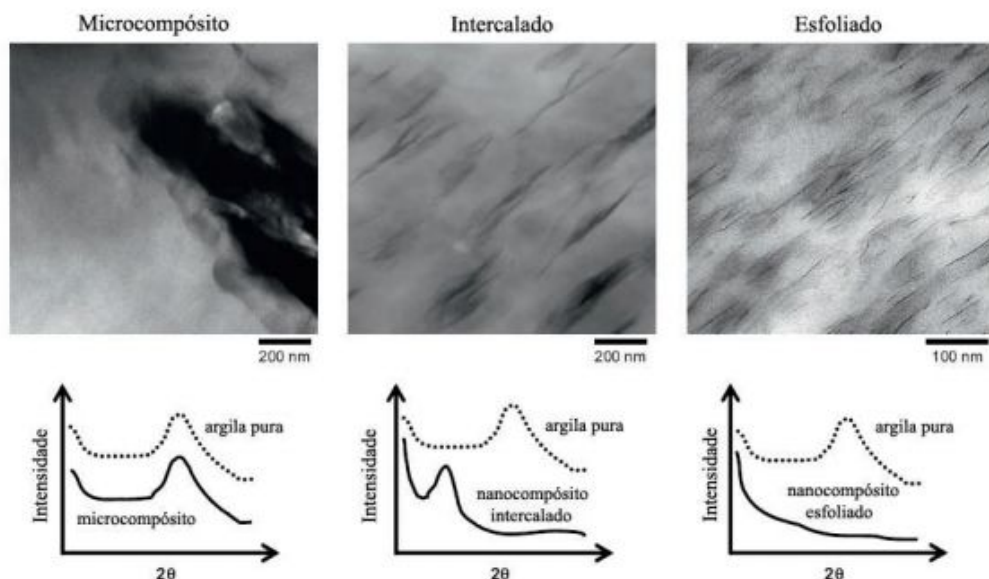
[1]

Se ocorrer um padrão repetitivo de empilhamento das cadeias poliméricas com as camadas de argila (Figura 1b), o produto final é chamado de nanocompósito intercalado. A dispersão ainda não é completa, o que deixa o material com regiões com muito e pouca concentração de reforço. Isso limita a transferência da tensão por todo o nanocompósito [1].

Quando as camadas da argila estão bem separadas e uniformemente dispersas na matriz, cria-se uma estrutura esfoliada (Figura 1c). Para a maioria das aplicações, esse tipo de estrutura é a mais desejada, pois distribui bem as solicitações entre as cargas de reforço dispersas na matriz.
[1]

Para diferenciação das estruturas após o processamento do material geralmente utiliza-se da técnica de difração de raio-X. Com base nos gráficos obtidos, tem-se uma ideia de qual tipo de estrutura formou-se na interação da matriz com a carga. Na Figura 2, está representada as micrografias das estruturas para os três tipos de estrutura, juntamente com difratogramas simplificados de DRX usuais para cada um.

Figura 2 - Micrografias e difratogramas de DRX para os principais tipos de estrutura dos nanocompósitos.

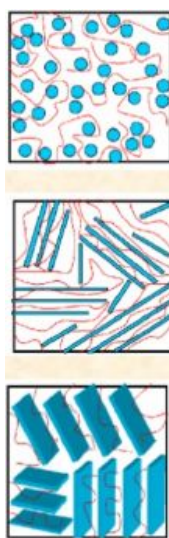


Fonte: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2012/98-preparacao-de-compositos-e-nacompositos-polimericos-in-situ/file> Acesso: 08/10/2019

4. Tipos de nanocompósitos.

As cargas em escala nanométrica utilizadas como reforço apresentam diversas formas e tamanhos. São classificados de acordo com sua geometria: particulados, lamelares e fibrosos (Figura 3). O negro de fumo, as nanopartículas de sílica e de BaSO₄, por exemplo, podem ser classificados como particulados. Nanofibras e nanotubos de carbono são exemplos de materiais fibrosos. Se a carga possui espessura nanométrica e uma estrutura em camadas, é classificada como lamelar, como os argilosilicatos. [1]

Figura 3 - Tipos de nanocompósitos.



Fonte: <https://pt.slideshare.net/Engenharia.de.Superficies/tecnicas-obtencao-nanocompositos> Acesso: 08/10/2019

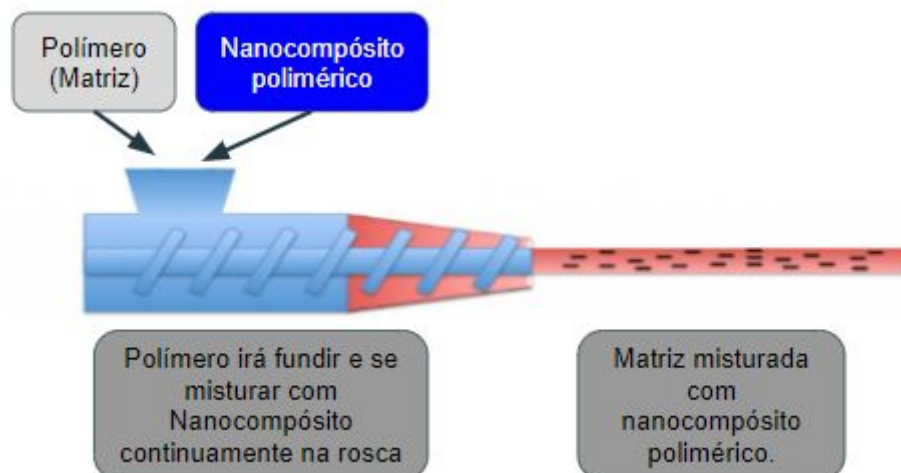
5. Processamento

Entre os métodos mais comuns de processamento estão: melt blending, polimerização In Situ, solution casting.

5.1. Melt blending

Esse método é o mais utilizado no mercado por se tratar do mais barato, simples e capaz de realizar a síntese de vários híbridos de polímeros com nanopartículas inorgânicas. Nele nanopartículas inorgânicas são dispersas na matriz do polímero por mistura durante o processo de fusão da matriz em uma extrusora.

Figura 4: Mistura de uma matriz polimérica com nanopartículas pelo processo de Melt Blending.



Fonte: Deepak J. [3].

No método melt blending alguns fatores influenciam as propriedades finais do material extrusado, como, por exemplo, tipo de extrusora, formato da rosca, velocidade da rosca. Abaixo segue um estudo utilizando diferentes extrusoras para uma mesma mistura de nanoargilas dispersas em uma matriz de poliamida, em seguida, com os corpos de provas foram ensaiados.[5]

Figura 5: Propriedades mecânicas de uma mistura de nanoargila com uma matriz de poliamida utilizando diferentes extrusoras ou configurações diferentes de rosca.

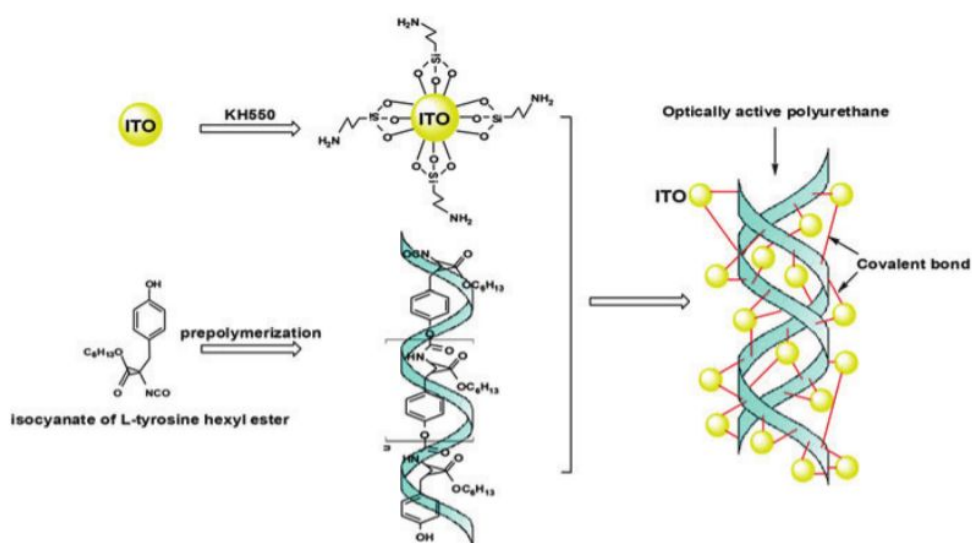
Extruder type	Tensile modulus (GPa)	Tensile yield strength (MPa)
Single screw	3.3	77
Twin screw co-rotating intermeshing	3.7	81
Twin screw counter-rotating intermeshing	3.6	75
Twin screw counter-rotating non-intermeshing	4.0	85

Fonte: Dennis et al [5].

5.2. Polimerização in Situ

Esse método utiliza da dispersão da nanopartícula diretamente na solução monomérica antes do processo de polimerização. A inserção da nanopartícula ocorre enquanto o monômero ainda está líquido, em seguida, a polimerização começa por calor, radiação, difusão de iniciadores. Abaixo um exemplo de nanocompósito polimérico semiconductor, a partir de óxido de índio-estranho em matriz de poliuretano.

Figura 6: Preparação da ativação de polimerização após inserido nanocompósitos.



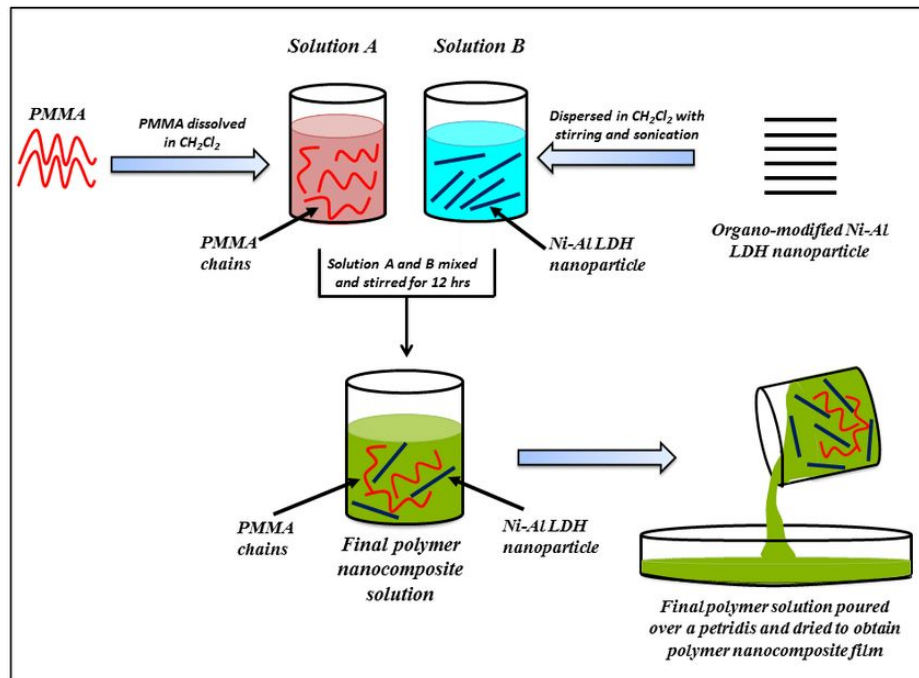
Fonte: Elsevier.

5.3. Solution Casting

O método de Fundição de Solução utiliza um solvente líquido para dispersar as “nano-folhas” (nanoestruturas bidimensionais) de síntese de nanocompósitos poliméricos. Em sequência, uma solução de polímero é preparada dissolvendo o polímero em solvente adequado sob agitação mecânica. O “nano enchimento” é misturado na solução para produzir uma solução de polímero/solvente dispersa com “nano enchimento”. Para obter o produto final do nanocompósito, o solvente é removido por evaporação ou usando o processo de coagulação do solvente.

Durante a secagem pode ser necessária a remoção do solvente à vácuo a fim de garantir que irá remover todo o conteúdo de solvente. Variações deste processo existem, mas de toda maneira envolvem inevitavelmente as etapas de formação de uma solução com nano-folhas dispersas e polímeros dissolvidos.

. Figura 7: Exemplificação do processo de Solution Casting de PMMA/Nanopartícula Ni-Al LDH organo-modificada;



Fonte: An Overview of Polymer/Clay Nanocomposites [6].

6. Aplicações

Comparado com os compósitos convencionais, os nanocompósitos poliméricos usando argila apresentam propriedades mecânicas e térmicas mais atrativas, bem como menor permeabilidade, maior retardância de chama e melhor resistência química. Porém, apresenta menor resistência à fratura, menor estabilidade térmica e produção de fumaça.

O uso mais vantajoso é dado a adição de baixa carga, que contribuem para componentes leves. São importantes também em aplicações onde pequenas perdas nas propriedades da matriz, como ductilidade e resistência ao impacto, são toleradas. [4]

As aplicações comerciais até o momento são principalmente na indústria automotiva. A Toyota em colaboração com a Ube, em 1991, produziu uma cobertura de correia dentada fde nanocompósitos de argila em nylon-6. Foram também utilizados nanocompósitos de nylon-6 para tampas de motor nos motores GDI da Mitsubishi. A Chevrolet, por sua vez, aplicou nanocompósitos de argila e poliolefina em assistente de degrau para vans e em portas do Chevrolet Impala.



Mais recentemente, além de aplicações automotivas, esses materiais tem sido utilizados como revestimento, visando melhor aplicações em embalagens de bebidas. [7]

7. Mercado e inovação

O mercado de nanocompósitos poliméricos vem crescendo e terá tamanho aproximado de 31 bilhões de dólares em 2025, segundo a Global Market Insights. Um dos principais motivos é o crescente uso na indústria automobilística, por conta de suas principais características: desempenhar as mesmas propriedades que metais, com um peso menor, deixando os carros mais leves.

Outro motivo que explica este provável crescimento de mercado é fato de países como Estados Unidos, Japão, Alemanha e Coreia do Sul estão investindo em pesquisas e novos produtos, a fim de promover o uso em diversos tipos de indústrias.

O principal tipo de polímero utilizado para a fabricação de nanocompósitos poliméricos é o polietileno (cerca de um terço do mercado), sendo as principais indústrias a automobilística, aeroespacial, de embalagens e eletrônica.

A Europa será responsável por cerca de 30% do mercado, devido ao crescimento da pesquisa em países como Alemanha, França e Inglaterra. As principais empresas de nanocompósitos poliméricos são Nanocyl SA, Arkema, Unitika, 3M, Nylon Corporation of America, Minerals Technologies, Ad-Nano Technologies entre outras.[8]

Inovação: Cientistas da Unesp e Unifran desenvolveram um material capaz de carregar algum fármaco liberá-lo de forma controlada no organismo. O novo material é composto por argila e um hidrogel polimérico preparado a partir de nanopartículas. A argila (montmorilonita) se apresenta de lamelas nanométricas dispersas no hidrogel, que por sua vez é composto por um material híbrido orgânico-inorgânico chamado siloxano-poliéter ou ureasil.

Este novo material possui inúmeros vazios que possibilitam a absorção de grandes volumes de líquido sem que o material se dissolva. Posteriormente o líquido é liberado aos poucos (devido a argila, que funciona como barreira física à passagem de moléculas).[9][10]

8. Conclusão

A combinação de leveza e resistência em um mesmo material, juntamente com combinação de propriedades interessantes para determinada aplicação, gerou uma grande busca pelo desenvolvimento dos nanocompósitos por trazer inúmeros benefícios à indústria em geral, criando novos materiais capazes de serem aplicados em diversas áreas com ótimas propriedades. É um material avançado que ainda é novo por começar a ser trabalhado na década de 90 e, por conta disso, ainda está sendo estudado e em constante expansão. É um material com grande potencial para o futuro e é uma grande inovação na indústria.



Referências consultadas:

- [1] <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2012/98-preparacao-de-compositos-e-nacocompositos-polimericos-in-situ/file>
- [2] <http://agencia.fapesp.br/nanocompositos-de-pvc-com-argila/10455/>
- [3] Deepak J, Ashutosh Pattnaik, Adarsha H M. Tech Scholar. Polymer Matrix Composites with Improved Thermal Conductivity: A Review. Journal of Material Science and Manufacturing Technology
- [4] http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000400003
- [5] Dennis, H.R., Hunter, D., Chang, D., Kim, S. and Paul, D.R. (2001). Effect of Melt Processing Condition on the Extent of Exfoliation in Organoclay-based Nanocomposites, Polymer.
- [6] W.R. Azzam, Behavior of modified clay microstructure using polymer nanocomposites technique, Alexandria Eng. J. (2013), disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2013.11.010>>
- [7] F. Gao Clay/polymer composites: the story. Materials Today, v 7, n 11, p.50-55. 2004
- [8] Global Market Insights, disponível em <https://www.gminsights.com/pressrelease/polymer-nanocomposites-market>. Acesso em 05/10/2019.
- [9] Celso R. N. Jesus, Eduardo F. Molina, Sandra H. Pulcinelli, and Celso V. Santilli. Highly Controlled Diffusion Drug Release from Ureasil–Poly(ethylene oxide)–Na+–Montmorillonite Hybrid Hydrogel Nanocomposites. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018.
- [10] <https://www.sbpmat.org.br/pt/tag/acs-applied-materials-interfaces/>. Acesso em: 05/10/2019.