



AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E REOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PP E PEAD COM EMULSÃO À BASE DE ÓLEO VEGETAL COM GRAFENO

Charles Antonio Ost^{1*}, Heitor Luiz Ornagui Jr.¹ e Ademir José Zattera¹

1 - Programa de Pós-graduação de Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC),
Universidade de Caxias do Sul. Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - CEP 95070-560 -
Caxias do Sul - RS

[*caost@ucs.br](mailto:caost@ucs.br)

RESUMO

A utilização de grafeno pela indústria em nanocompósitos de matriz polimérica diretamente na forma de plaquetas tem diversos desafios. Entre eles se destaca a dispersão adequada e a interação com a matriz polimérica utilizada. Por estes motivos, a indústria tem optado por utilizar produtos como um masterbatch, que já está ajustado para a aplicação desejada. O presente estudo avalia a utilização de uma mistura comercial na forma de emulsão à base de óleo vegetal cedido pela empresa Degrad, que contém grafeno pré disperso. Esta emulsão vem para ser utilizada de forma fácil, no lugar de um masterbatch que possua grafeno. O intuito da sua utilização é a melhoria de propriedades, e facilitar o processamento do material. Na avaliação aqui apresentada, foram utilizados como matriz, polipropileno homopolímero (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD), ambos com o equivalente à 1×10^{-5} % em peso de grafeno adicionados por meio da emulsão. Ensaio de reologia capilar mostram diminuição na viscosidade do material, 15,8% no PEAD e 25,9% no PP, em altas taxas de cisalhamento na faixa de 5000 1/s. Isso significa uma diminuição considerável na energia necessária no processo de injeção. No DMA, é possível apontar variação entre os materiais puros e suas variações com grafeno. O módulo de armazenamento do PP sobe com a utilização da emulsão. Em contrapartida, o mesmo diminui no PEAD contendo a nanocarga. Apesar de alterar propriedades no DMA, as misturas mantêm inalteradas propriedades mecânicas como tração, flexão e impacto. Fica desta forma caracterizado o potencial desta emulsão à base de óleo vegetal com grafeno pré-

disperso como alternativa para modificar as propriedades reológicas e mecânicas de PP e PEAD.

Palavras-chave: *Injeção, Grafeno, Polipropileno, Polietileno de alta densidade*

INTRODUÇÃO

O grafeno tem sido amplamente estudado em diversas áreas. Suas potenciais aplicações são muitas devido às suas propriedades únicas, associadas à grande área superficial de suas partículas nanométricas. A incorporação de grafeno em nanocompósitos com matriz polimérica é uma área promissora. Em um nanocompósito, propriedades como condução de calor, resistência mecânica e fluidez no estado fundido podem ser positivamente influenciadas pelo uso do grafeno como carga (1-5).

Em geral, o grafeno apresenta excelentes propriedades mecânicas, com módulo de elasticidade em torno de 1100 GPa, além de ótimas propriedades térmicas e elétricas. O grafeno em nanoplaquetas (NPG) é um nanocristal de grafite com multicamadas mantidas juntas por forças de van der Waals (2). As NPG têm boas propriedades, mesmo contendo várias camadas, mas possuem um custo de fabricação menor em comparação com o grafeno de uma única camada (1). O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos mais importantes, utilizado em áreas como a automotiva, tubulações e embalagens. No entanto, suas propriedades térmicas e mecânicas são limitadas, restringindo suas aplicações como material de engenharia (2,4). A adição de uma pequena quantidade de partículas de grafeno em matrizes poliméricas tende a melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do material (4).

A quantidade e a geometria do grafeno podem afetar as características térmicas (1-3,5), mecânicas (2-6) e reológicas (4) do nanocompósito final. Outro componente a ser mencionado é a presença de óleo vegetal. É conhecido que por sua baixa massa molar, a adição de óleo mesmo em pequenas quantidades, é capaz de melhorar características de processamento do polímero como diminuir sua viscosidade no estado fundido (7). O presente trabalho visa avaliar a influência de um baixo teor de grafeno adicionado por intermédio de uma emulsão comercial de óleo vegetal, em matrizes de polipropileno e polietileno de alta densidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

O PP utilizado neste trabalho é um homopolímero, H301 (PP) produzido pela Braskem. O PEAD utilizado foi o BF4810 (PE) também da Braskem. Foi utilizada uma emulsão com grafeno pré-disperso produzido pela Degrad, com teor de 0,01% em massa. Os materiais puros foram misturados manualmente em um saco plástico, adicionando-se 1 grama de emulsão a cada um (PP-1g e PE-1g). Dessa forma, as misturas resultantes continham um teor de 1×10^{-5} % de grafeno em massa. Após essa etapa de mistura, os materiais seguiram para o processo de injeção.

Os materiais foram injetados para obtenção de corpos de prova para ensaios mecânicos. A injeção ocorreu em uma injetora LHS 150-80, com perfil de temperatura 170 °C, 180 °C e 190 °C à uma pressão de 94 MPa. Foram produzidos corpos de tração e impacto. Ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 com célula de carga de 200 kgf e velocidade máxima de 500 mm/min seguindo as normas ASTM D638 e D790 respectivamente. Ensaios de impacto do tipo Izod com entalhe foram realizados seguindo a norma ASTM D256 utilizando equipamento CEAST 9050.

As amostras passaram por ensaio de termogravimetria TGA até 800 °C com incremento de 10 °C/min utilizando o equipamento Netzsch STA 449F3. A reologia capilar foi realizada no equipamento Instron Ceast SR20 com diferentes taxas de cisalhamento, de 100 a 5000 s⁻¹. Foi utilizado um capilar com L/D de 20/1 mm e temperatura de extrusão de 190 °C. Ensaio de análise dinâmico mecânica (DMA) foi realizado no equipamento TA instruments Q800 utilizando modo dual cantilever, frequência de excitação de 1 Hz e incremento de 5 °C/min no range de 25 °C a 120 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração e impacto são apresentadas na Tabela 1. A incorporação de grafeno não teve influência sobre as respostas mecânicas dos materiais aqui apresentadas, em comparação com os materiais puros. A presença de grafeno geralmente afeta as propriedades mecânicas quando este possui algum tipo de funcionalização, e ocorre uma interação significativa entre matriz e reforço (1-3). Neste estudo não é utilizada nenhuma técnica de

funcionalização. Geralmente a presença de óleo vegetal acarreta em uma diminuição das propriedades mecânicas do polímero. Este efeito ocorre por conta do efeito plastificante do óleo (8). Porém em teores menores de óleo vegetal, as propriedades podem sofrer pouca variação (9).

Tabela 1: Tabela das propriedades mecânicas das amostras testadas.

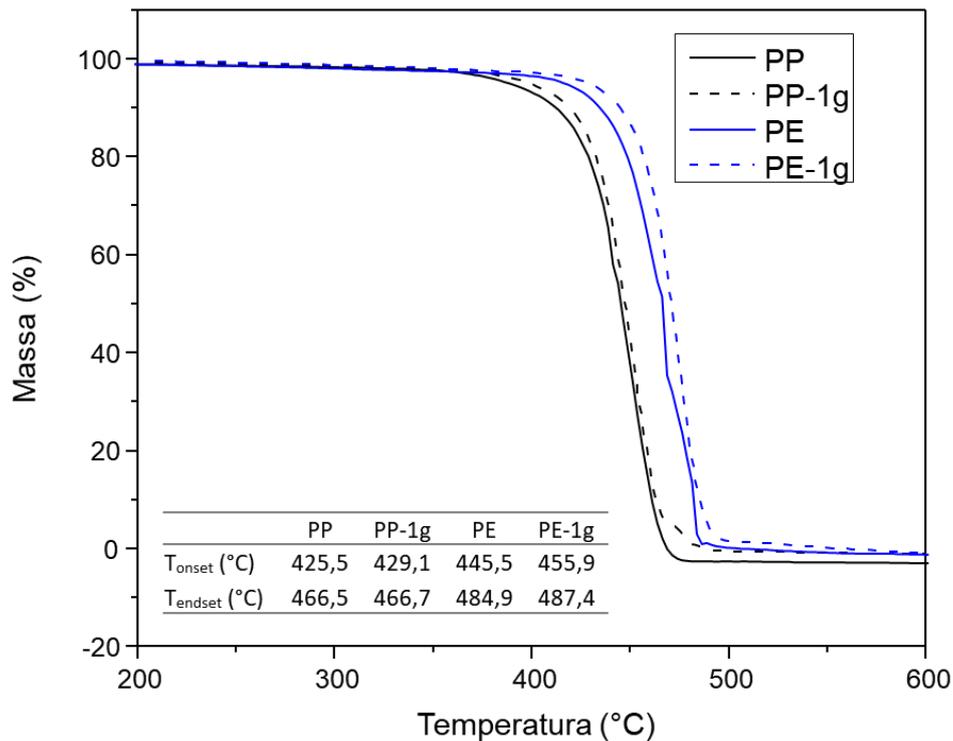
Amostra	Resistência à Tração (Mpa)	Alongamento na Ruptura(%)	Módulo de Elasticidade – Flexão (Mpa)	Energia Absorvida no Impacto (kJ/m ²)
PP	36,32 ± 0,51	118,7 ± 13,2	591,7 ± 55,20	2,23 ± 0,51
PE	27,02 ± 0,36	56,1 ± 3,6	425,5 ± 38,47	47,99 ± 15,26
PP-1g	36,39 ± 0,49	121,6 ± 20,1	596,1 ± 53,25	2,24 ± 0,44
PE-1g	27,85 ± 2,21	55,3 ± 14,3	413,5 ± 18,91	53,34 ± 9,45

O gráfico de comportamento TGA está apresentado na figura 1. Tanto na amostra de PP quanto de PEAD contendo a emulsão, houve um ligeiro aumento em T_{onset} , passando de 425,5 °C (PP) para 429,1 (PP-1g) e de 445,5 °C (PE) para 455,9 °C (PE-1g). Esse comportamento sinaliza um aumento da estabilidade térmica nas amostras com a presença da emulsão com nanoplaquetas de grafeno, sendo maior a variação nas amostras de PEAD. É conhecido que a presença de grafeno pode melhorar as propriedades térmicas do material. Efeito este atingido, por conta das nanoplaquetas apresentarem um efeito de barreiras dentro da matriz polimérica, dificultando a saída dos gases do processo de degradação (1-3, 5). Já a presença de óleo vegetal age como um elemento de interfase, geralmente diminuindo a sua estabilidade térmica. Desta forma, a presença de óleo acaba iniciando seu processo de degradação em uma temperatura mais baixa, onde o óleo inicia seu processo de evaporação (8-10), evento que não ocorreu nas misturas aqui apresentadas.

A reologia capilar corrigida por Rabinovich é apresentada na Figura 2. É possível notar que ao aumentar a taxa de cisalhamento, ocorre uma diferenciação entre as amostras com e sem a emulsão. Os percentuais apresentados na Figura 2 são a diminuição de viscosidade em relação ao material puro equivalente naquele ponto. A partir da taxa de 1000 s⁻¹ fica evidente que os materiais que contam com a presença da emulsão apresentam menor viscosidade em ambos os casos. Na taxa mais alta analisada, de 5000 s⁻¹, a amostra PE-1g apresenta uma viscosidade 15,8% menor que o material puro (PE). Já a amostra PP-1g apresenta uma viscosidade 25,8% menor que o material puro (PP) nesta mesma taxa. Nas amostras analisadas,

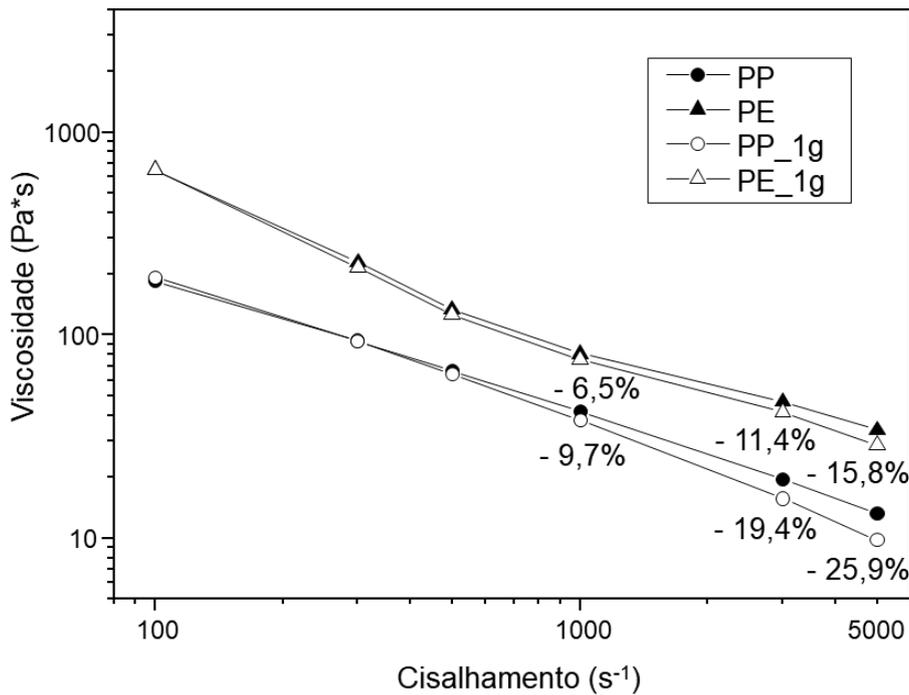
fica evidente que a presença da emulsão com grafeno diminuiu sua viscosidade, com tendência dessa diferença ser cada vez maior com o aumento da taxa de cisalhamento. A presença de óleo no material, tende a apresentar um efeito lubrificante em seu escoamento, principalmente no contato com as paredes no molde.

Figura 1: Gráfico de Termogravimetria das amostras (TGA).



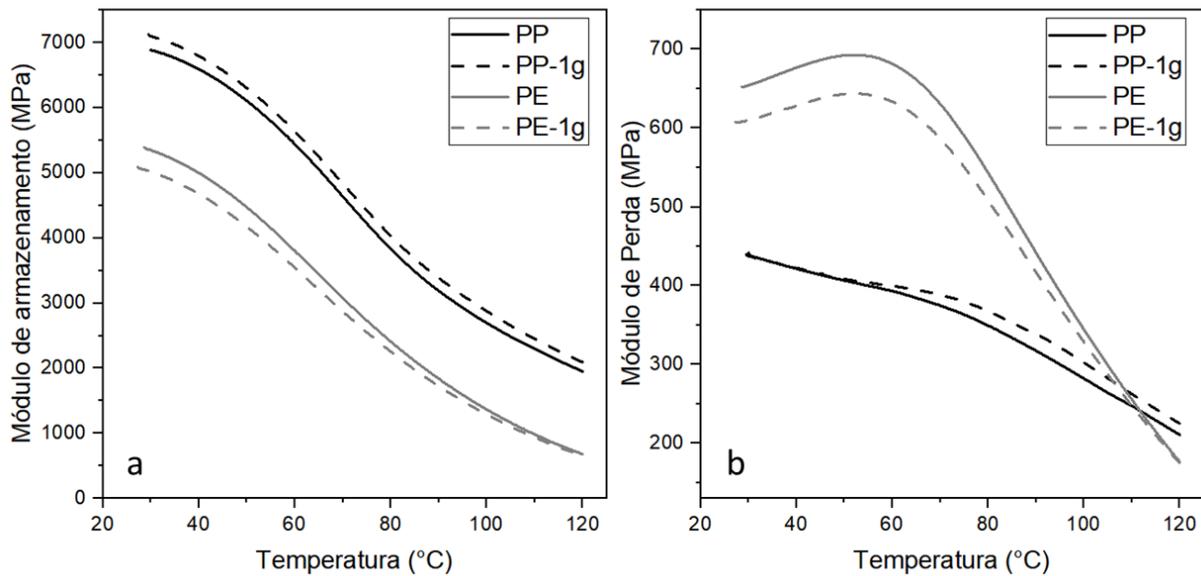
Este efeito ocorre por conta da possibilidade do óleo se alojar na face externa do material fundido, característica que depende também da geometria do molde (7). Na reologia capilar, as partículas de grafeno presentes na matriz tendem a se alinhar na direção do fluxo, facilitando o escoamento da massa fundida. Isso é proeminente em misturas com percentagens de carga mais baixas, onde as nanoplaquetas estão mais dispersas, gerando um efeito lubrificante (4, 11). No presente estudo, essas características do óleo e nanoplaquetas aparentemente se somaram, potencializando sua influência sobre a viscosidade.

Figura 2: Gráfico de viscosidade na reologia capilar das diferentes amostras.



A análise de DMA apresenta a influência da presença da emulsão no comportamento dinâmico mecânico do material ao variar a temperatura. As Figuras 3a e 3b apresentam o módulo de armazenamento e módulo de perda respectivamente, onde temos comportamentos distintos com a presença da emulsão em cada material. A amostra PP-1g teve um aumento em ambos os módulos, em comparação com o material puro (PP). Isso significa que houve um aumento na rigidez do material, mas também houve um aumento na energia dissipada a partir de ~50 °C (módulo de perda). Já no caso das amostras de PE-1g houve uma diminuição em ambos os módulos em comparação com o material puro (PE). Neste caso, sinaliza uma menor rigidez do material e uma menor dissipação de energia, que pode ser explicada com uma menor interação entre a matriz e a carga. A presença do óleo tende a aumentar a mobilidade das cadeias, aumentando sua ductilidade (9). Por outro lado, a presença do grafeno tende a aumentar a rigidez, e desta forma o módulo de armazenamento, caso a interação carga/matriz seja suficientemente forte (11), caso da amostra PP-1g. Desta forma, no presente estudo, apenas na amostra de PP com adição da emulsão, houve um aumento de rigidez, mesmo que pequeno. Na amostra de PEAD modificada com a emulsão, seja pelo efeito da presença de óleo ou menor afinidade entre matriz e nanopartículas, o efeito foi contrário.

Figura 3: Gráfico de módulo de armazenamento (a) e módulo de perda (b) das amostras.



CONCLUSÕES

A presença da emulsão de óleo vegetal com nanoplaquetas não alterou as propriedades mecânicas analisadas, apesar do óleo vegetal ter o potencial para degradar estas propriedades. As amostras com a emulsão apresentaram ligeira melhoria na estabilidade térmica observada por meio de TGA, evidenciando uma provável influência das nanoplaquetas. Foi constatada uma queda na viscosidade em ambos os materiais nas amostras com emulsão, caracterizando efeito lubrificante, tanto pela presença do óleo quanto das nanoplaquetas de grafeno. Por fim, o DMA mostra que a nanocarga teve uma interação maior na amostra de PP (PP-1g) demonstrada pelo ligeiro incremento no módulo de armazenamento e no módulo de perda. Já na amostra PE-1g ocorreu o contrário, caracterizando uma compatibilidade menor entre matriz e a emulsão adicionada. Os ganhos em propriedades reológicas sem alterar propriedades mecânicas e ainda com um possível ganho em estabilidade térmica justificam seu uso. Ainda mais se tratando de uma quantidade relativa baixa, ficando também economicamente viável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. TARANI, E.; PAPAGEORGIUOU, G. Z.; BIKIARIS, D. N.; CHRISAFIS, K. Kinetics of Crystallization and Thermal Degradation of an Isotactic Polypropylene Matrix Reinforced with Graphene/Glass-Fiber Filler. *Molecules*, v. 24, 2019.
2. SUTAR, H.; MISHRA, B.; SENAPATI, P.; MURMU, R.; SAHU, D. Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Nanoplatelet-Reinforced Polypropylene Nanocomposites: Effects of Nanofiller Thickness. *J. Compos. Sci.*, v. 5, n. 24, 2021.
3. ABUOUDAH, C. K.; ABUIBAID, A. Z.; GREISH, Y. E.; EHMANN, H. M. A.; IQBAL, B. M. Thermally reduced graphene/polypropylene nanocomposites: Effects of processing method on thermal, mechanical, and morphological properties. *J. Polym. Res.* v. 29, n. 247, 2022.
4. MANTIA, F. P.; TITONE, V.; MILAZZO, A.; CERUALO, M.; BOTTA, L. Morphology, Rheological and Mechanical Properties of Isotropic and Anisotropic PP/rPET/GnP Nanocomposite Samples. *Nanomaterials*, v. 11, n. 3058, 2021.
5. EZENKWA, O. E.; HASSAN, A.; SAMSUDIM, S. A. Comparison of mechanical properties and thermal stability of graphene-based materials and halloysite nanotubes reinforced maleated polymer compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polym. Compos.*, v. 43, p. 1852-1863, 2022.
6. LIU, J.; LIANG, H. Enhancement of crystallization and mechanical properties in isotactic polypropylene via adding liquid-phase exfoliated graphene. *Thermochim. Acta*, v. 699, n. 178916, 2021.
7. ZHANG, W.; DEODHAR, S.; YAO, D. Processing Properties of Polypropylene With a Minor Addition of Silicone Oil. *Polymer Engineering and Science*, p. 1340-1349, 2010.
8. STRASAKOVA, M.; PUMMEROVA, M.; FILATOVA, K.; SEDLARIK, V. Immobilization of Caraway Essential Oil in a Polypropylene Matrix for Antimicrobial Modification of a Polymeric Surface. *Polymers*, v. 13, n. 906, 2021.

9. BHASNEY, S. M.; PATWA, R.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candidate for food packaging. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017.
10. MARTÍN-ALFONSO, J. E.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Effect of amorphous/recycled polypropylene ratio on thermomechanical properties of blends for lubricant applications. *Polymer Testing*, v. 32, p. 516-524, 2013.
11. WANG, Z.; YANG, Q.; ZHENG, X.; ZHANG, S.; HE, P.; HAN, R.; CHEN, G. Fused deposition modeling of isotactic polypropylene/graphene nanoplatelets composites: achieving enhanced thermal conductivity through filler orientation. *Polymers*, v. 16, n. 772, 2024.

EVALUATION OF MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PP AND HDPE NANOCOMPOSITES WITH OIL-BASED EMULSION CONTAINING GRAPHENE

ABSTRACT

The use of graphene by the industry in polymer matrix nanocomposites directly in the form of platelets presents several challenges. Among these, adequate dispersion and interaction with the polymer matrix stand out. For these reasons, the industry has opted to use products such as a masterbatch, which is already adjusted for the desired application. This study evaluates the use of a commercial mixture in the form of an oil-based emulsion provided by Degrad, which contains pre-dispersed graphene. This emulsion is designed to be used easily, in place of a graphene-containing masterbatch. Its use aims to improve properties and facilitate material processing. In the evaluation presented here, homopolymer polypropylene (PP) and high-density polyethylene (HDPE) were used as the matrix, both with the equivalent of 1×10^{-5} % by weight of graphene added through the emulsion. Capillary rheology tests show a decrease in the material's viscosity, 15.8% in HDPE and 25.9% in PP, at high shear rates in the range of 5000 1/s. This signifies a considerable reduction in the energy required for the injection molding process. In DMA, variations between the pure materials and their graphene variations are noticeable. The storage modulus of PP increases with the use

of the emulsion. Conversely, it decreases in HDPE containing the nanofiller. Despite altering properties in DMA, the mixtures maintain unchanged mechanical properties such as tensile strength, flexion, and impact. This characterizes the potential of this oil-based emulsion with pre-dispersed graphene as an alternative to modify the rheological and mechanical properties of PP and HDPE.

Keywords: *Injection Molding, Graphene, Polypropylene, High-Density Polyethylene.*