



HELTON PEREIRA NOGUEIRA

**COMPÓSITOS BASEADOS EM GRAFITE/GRAFITE RECONSTITUÍDO E
ELASTÔMERO SBS**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

HELTON PEREIRA NOGUEIRA

**COMPÓSITOS BASEADOS EM GRAFITE/GRAFITE RECONSTITUÍDO E
ELASTÔMERO SBS**

ORIENTADOR: PROFA. DRA. MARIA ISABEL FELISBERTI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA
NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
HELTON PEREIRA NOGUEIRA, E ORIENTADA PELO PROFA.DRA. MARIA ISABEL FELISBERTI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

III

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

N689c Nogueira, Helton Pereira (1986-).
Compósitos baseados em grafite/grafite reconstituído
e elastômero SBS / Helton Pereira Nogueira. –
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Grafeno. 2. Grafite. 3. SBS. 4. Compósitos.
I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Composites based on graphite/reconstituted graphite and elastomer SBS

Palavras-chave em inglês:

Graphite
Graphene
SBS
Composites

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Maria Isabel Felisberti [Orientadora]
Ana Flávia Nogueira
José Mauricio Rosolen

Data de defesa: 05/09/2012

Programa de pós-graduação: Química

A minha irmã Gisele e ao meu afilhado João Vitor, pelos momentos de descontração
nos finais de semana...
Aos meus melhores amigos Marcelo Kioshi Hirata e Rosalva dos Santos Marques por
todo o apoio durante esta importante etapa da minha vida...
Aos meus pais, Pedro e Vilma, a eles todos os créditos...

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, pela dedicação nas correções e orientações neste período de aprendizado e principalmente pela amizade e compreensão nos momentos difíceis enfrentados ao longo destes anos;

A Rafael Bérghamo Trinca por toda a amizade, conselhos e correções efetuadas em meus relatórios;

A Sergio Augusto Venturinelli Jannuzzi por toda a amizade, e importante auxílio prestado na síntese do grafite;

A Márcia Maria Favaro Ferrarezi pelo apoio dado a mim desde a iniciação científica e por ser um modelo de ser humano o qual eu gostaria de ser digno de seguir;

A Márcia Taipina pelo preparo das amostras para microscopia eletrônica de transmissão;

A Prof.^a Maria do Carmo Gonçalves, pelas imagens de microscopia e pela convivência;

Ao Laboratório Nacional de Energia Solar (LNES) e ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI) pelo apoio técnico;

A Nacional de Grafite Ltda. pelo fornecimento do grafite utilizado neste projeto;

Aos meus colegas de laboratório, Evandro, Ana Paula, Larissa, Cíntia, Patrícia, Thiago Rufino, Tiago Conceição, Ricardo, Heitor, Rodrigo, Lívia Mesquita, Lívia Contar, Laura, Luiz Guilherme e Gabriela que tornaram um período de longa dedicação em algo divertido;

Aos funcionários do instituto de química que sempre me auxiliaram ao longo destes anos no instituto, em especial ao senhor Nestor, ao Cristiano, a Fabiana da análise térmica, ao Daniel da microscopia e a Michele do laboratório de ensino.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1.1 MESTRADO EM QUÍMICA

- Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, 08/2010 a 09/2012
- Do Grafite ao Grafite: Estudo de compósitos baseados em cargas de Carbono, CNPq (processo 135018/2010-2), Departamento de Físico-Química

1.2 BACHARELADO EM QUÍMICA

- Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, 03/2005 a 08/2010

1.2.1 Iniciação Científica

- Estudo da cinética de cristalização de nanocompósitos ternários PP/OMMT/EPDM, CNPq (processo 114454/2009-4) 08/2009 a 07/2010.
Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

1.3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1.3.1 Nogueira, H.P., Felisberti, M.I.; World Polymer Congress – MACRO 2012. Composites based on carbon fillers and SBS elastomer. 2012

1.3.2 Nogueira, H.P., Alexandrino, E.M., Felisberti, M.I., European Polymer congresso. Crystallization kinetics of polypropylene nanocomposites . 2011

1.3.3 Nogueira, H.P., Felisberti, M.I.; 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno. 2010.

1.3.4 Nogueira, H.P., Felisberti, M.I.; XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica. Cinética de cristalização de nanocompósitos de polipropileno

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

Fernando Pessoa

RESUMO

As cargas de carbono, tais como grafite, nanotubos de carbono, fulerenos e mais recentemente o grafite tem atraído a atenção de inúmeros pesquisadores, que buscam formas de aproveitar suas excepcionais propriedades elétricas no desenvolvimento de compósitos com potenciais aplicações nas áreas de sensores eletroquímicos, células solares, barreira eletromagnética entre outras.

Neste trabalho teve-se como objetivo o desenvolvimento de compósitos baseados em poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) – SBS e as cargas de carbono, grafite e grafite. Para tanto, o grafite foi obtido pela oxidação do grafite empregando-se a metodologia de Hummers, seguida de redução por hidrazina.

Os compósitos de grafite e “grafite” foram preparados por mistura mecânica e por *casting* de soluções em diferentes solventes na faixa de composição de 0,5 a 10 % em massa de carga. O processamento mecânico resultou em compósitos que apresentaram comportamento mecânico dependente do tipo e quantidade de carga. Porém, esses compósitos apresentaram-se como isolantes elétricos devido a não formação de uma rede de percolação.

A matriz de SBS nos compósitos obtidos por *casting* apresentou morfologia dependente do solvente empregado, o que se deve aos parâmetros de solubilidade dos solventes e dos blocos de poliestireno e polibutadieno do SBS, e a dispersão da carga pela matriz foi mais uniforme do que no caso de compósitos preparados por mistura mecânica, promovendo uma melhora nas propriedades mecânicas e conferindo propriedades de condução elétrica.

Palavras chaves: Grafite;Grafite;Compósitos;SBS

ABSTRACT

Carbon fillers such as graphite, carbon nanotubes, fullerenes and currently graphene have attracted the attention of many researchers, due to their exceptional and useful electrical properties for the development of composites with potential applications in electrochemical sensors, solar cells, electromagnetic barrier, and so on.

The objective of the herewith work is the development of composites made up of poly(styrene-co-butadiene-co-styrene) – SBS and carbon fillers (graphite or graphene).

The graphene was obtained by oxidation of the graphite by the Hummers' method, followed by hydrazine's reduction.

The graphite and graphene - based composites were prepared by melt compounding and by solvent casting using different organic solvents in a composition range of 0,5 to 10% in weight of filler. The results showed that the melt compounding produced composites with mechanical properties dependent on the type and amount of filler. Also, these composites behave as electrical insulators due to the absence of percolation thresholds.

The morphology of SBS matrix in the composites obtained by solvent casting is determined by the organic solvent, more specifically by the interaction parameter of solvent and of the polybutadiene and polystyrene blocks of the SBS. The filler dispersion throughout the matrix in the composites obtained by solvent-casting was more uniform than the dispersion level in the composites obtained by melt compounding. Therefore, the first materials showed higher mechanical performance and electrical conducting.

Key-words: Graphite;Graphene;Composites;SBS

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE FIGURAS	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 POLÍMEROS – UM BREVE HISTÓRICO.....	1
1.2 ELASTÔMEROS	2
1.2.1 O SBS – Poli(Estireno-co-butadieno-co-estireno)	4
1.3 NANOCOMPÓSITOS.....	8
1.4 GRAFENO.....	9
1.5 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/CARGAS DE CARBONO	12
1.6 OBJETIVO.....	14
2 MATERIAL E MÉTODO	15
2.1 MATERIAIS	15
2.2 OBTENÇÃO DE GRAFITE RECONSTITUÍDO	15
2.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS DE SBS E GRAFITE	16
2.4 NOMENCLATURA DOS MATERIAIS	17
2.5 CARACTERIZAÇÃO	17
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1 GRAFITE RECONSTITUÍDO	20
3.1.1 Difractometria de Raios X	20
3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho	21
3.1.3 Termogravimetria	22
3.1.4 Espectroscopia Raman	26
3.2 COMPÓSITOS	27
3.2.1 Morfologia.....	27
3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	27
3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	30
3.2.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	34
3.2.3 Propriedades mecânicas – Ensaio de tração	42
3.2.4 Termogravimetria	47
3.2.5 Propriedades elétricas.....	48

4 CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

BR – Borracha de butadieno	PDMS – Polidimetilsiloxano
CNT – Nanotubos de carbono	PEO – Polióxido de etileno
CVD – Deposição de vapor químico	PET – Poli(tereftalato de etileno)
DIN – Deutsches Institut für Normung	PMMA – Poli(metacrilato de metila)
DMA – Dynamical Mechanical Analysis	PP – Polipropileno
DMTA – Dynamical Mechanical Thermal Analysis	PS – Poliestireno
DNA – Deoxyribonucleic acid	PVA – Poli(álcool vinílico)
EPDM – Poli(etileno-co-propileno-co-dieno)	PVC – Poli(cloreto de vinila)
EPE – Poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno-co-óxido de etileno)	PVDF – Polifluoreto de (vinildeno)
FT-IR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	RNA – Ribonucleic acid
HDPE – Polietileno de alta densidade	SAN – Poli(estireno-co-acrilonitrila)
Hep – mistura equimolar de n-heptano e diclorometano	SBR – Poli(estireno-co-butadieno)
ISO – International Organization for Standardization	SBS- Poli(estireno-co-butadieno-co-estireno)
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry	SEM – Scanning Electron Microscopy
MEK – Metiletilcetona (2-Butanona)	TEM – Transmission Electron Microscopy
MMT – Montmorillonita	TGA – Termogravimetric Analysis
MWCNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla	THF – Tetrahidrofurano
NBR – Borracha nitrílica	Tol – Tolueno
NMP – n-metilpirrolidona	TPE – Elastômero Termoplástico
PA6 – Poliamida-6	TPU – Poliuretana termoplástica
PANI – Polianilina	UHMWPE – Polietileno de ultra alta massa molecular
PB – Polibutadieno	WAXS – Difração de Raios X de alto ângulo
PC – Policarbonato	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Borrachas sintéticas e suas aplicações	3
Tabela 2: Morfologia dos filmes de sbs obtidos por casting a partir de diferentes solventes	7
Tabela 3: Propriedades do grafite, nanotubos de carbono, nanopartículas de aço e polímeros.....	10
Tabela 4: Limite de percolação para o sistema polímero/grafite, adaptado de Raquel Verdejo	14
Tabela 5: Atribuição das bandas do espectro FT-IR para o óxido de grafite.....	22
Tabela 6: Parâmetro de solubilidade de hildebrand das espécies envolvidas.....	12
Tabela 7: Temperatura de transição vítrea dos blocos de SBS e seus compósitos obtidos por processamento mecânico	14
Tabela 8: Temperatura de transição vítrea obtidos dos materiais obtidos por <i>casting</i>	41
Tabela 9: Módulo de armazenamento a 25 °C para os materiais obtidos por <i>casting</i>	42
Tabela 10: Valores de Módulo de Young e tensão na ruptura para as amostras obtidas por <i>casting</i>	46
Tabela 11: Massa residual a 600 °C para o ensaio termogravimétrico em atmosfera inerte	48
Tabela 12: Condutividade elétrica dos compósitos	49
Tabela 13: Condutividade dos compósitos reconstituídos.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química de algumas borrachas	4
Figura 2: Estrutura dos diferentes copolímeros	5
Figura 3: Estrutura química do SBS	5
Figura 4: Poliestireno “vivo”	6
Figura 5: Morfologia de copolímeros di-blocos em função de sua composição	7
Figura 6: Arranjo tipo colmeia do grafeno.....	9
Figura 7: Ilustração do processo de obtenção do grafite.....	141
Figura 8: Difratoograma de raios x das cargas de carbono.....	21
Figura 9: Espectro FT-IR para as cargas de carbono	21
Figura 10: Curvas termogravimétricas obtidas para as cargas de carbono em atmosfera oxidante	23
Figura 11: Estrutura do óxido de grafite	24
Figura 12: Curvas termogravimétricas obtidas para as cargas de carbono em atmosfera inerte.....	25
Figura 13: Espectro Raman para as cargas de carbono	26
Figura 14: Micrografias obtidas por SEM para os compósitos	28
Figura 15: Micrografias obtidas por SEM para as cargas.....	29
Figura 16: Micrografia obtidas por SEM para amostras criofraturadas dos compósitos obtidos por <i>casting</i>	30
Figura 17: Micrografia obtida por TEM para a amostra SBS_γ_10.....	31
Figura 18: Micrografia obtida por TEM para as amostras obtidas por <i>casting</i>	33
Figura 19: Curvas de Ensaio dinâmico-Mecânico para os compósitos obtidos por mistura mecânica	35
Figura 20: Curvas de Ensaio dinâmico-Mecânico para os filmes de SBS obtidos por <i>casting</i>	38
Figura 21: Curvas de Ensaio dinâmico-Mecânico para os compósitos obtidos por <i>casting</i>	39
Figura 22: Curvas de Ensaio de tração para os compósitos obtidos por mistura mecânica e por <i>casting</i>	43
Figura 23: Tensão em função do teor de grafite a diferentes deformações	45
Figura 24: Curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos	47
Figura 25: Resistência em função da tensão aplicada ao SBS	48

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS – UM BREVE HISTÓRICO

De acordo com a IUPAC, polímeros são moléculas de massa molar elevada na qual a estrutura é compreendida essencialmente de unidades repetitivas.^[1]

Os polímeros sempre existiram na natureza: espécies como DNA, RNA, proteínas e polissacarídeos exercem funções fundamentais a manutenção da vida. O homem sempre explorou essas fontes naturais de polímeros, as quais supriam as necessidades básicas como vestimentas, proteção e ferramentas.

As origens da indústria de polímeros como vista atualmente data do início do século 19, quando importantes descobertas foram realizadas referentes a modificação de determinados polímeros naturais. Dentre esses acontecimentos destacam-se^[2]:

- Thomas Hancock (1820) – Descobriu que submeter a borracha natural a altas taxas de cisalhamento tornava-a mais fluida, facilitando a incorporação de aditivos e o processo de moldagem;
- Charles Goodyear (1844) – Observou que as propriedades elásticas da borracha natural poderiam ser melhoradas ao aquecer a mesma na presença de enxofre, sendo a patente do processo de vulcanização depositada em 1851 por Nelson Goodyear, irmão de Charles Goodyear;
- Christian Schönbein (1846) – Preparou o nitrato de celulose, o qual encontrou rápida aceitação do mercado devido a sua aplicação na área de explosivos.

No início do século 20 originou-se a produção de polímeros sintéticos, tal feito teve seu início em 1912 quando Leo Baekeland sintetizou a partir da reação entre o fenol e o formaldeído a resina fenólica. É conhecida como baquelite, em homenagem ao seu inventor. Após esse acontecimento ocorreram diversos relatos de polímeros sintéticos, tais como as resinas poliésteres e as poliamidas desenvolvidas por Wallace H. Carothers em 1929, e o politetrafluoretileno (Teflon) desenvolvido por Roy Plunkett em 1938.^[3]

Com o advento da segunda guerra mundial, a indústria química como um todo apresentou um avanço tecnológico significativo. Neste período, a Alemanha,

pressionada pelas barreiras comerciais impostas pelos países exportadores de borracha natural desenvolveu a borracha sintética de estireno e butadieno, SBR. [3]

1.2 ELASTÔMEROS

Segundo a Norma ISO 1382:2008, os elastômeros são definidos como materiais macromoleculares que após serem deformados pela ação de uma tensão aplicada, recuperam rapidamente sua forma e dimensões originais quando a mesma é retirada. [4]

Tal comportamento só é possível devido a três requisitos moleculares:

- i. Alta massa molar;
- ii. Reticulação;
- iii. Flexibilidade.

A alta massa molar é diretamente responsável pelo alto grau de liberdade conformacional existente nas cadeias poliméricas, tornando possível grandes deformações quando aplicado uma tensão.

A reticulação permite a reversibilidade após a deformação, sendo a estrutura de rede obtida por processos de vulcanização ou por agregados físicos como cristais ou domínios vítreos em copolímeros bloco multifásicos, evitando-se o escoamento irreversível das cadeias poliméricas e permitindo o comportamento elástico.

A flexibilidade influencia diretamente a liberdade conformacional do polímero no espaço. Polímeros altamente cristalinos como o polietileno de alta densidade ou que possuem cadeias extremamente rígidas como o policarbonato não possuem comportamento elastomérico. [5]

Dados de 1989 apontavam que um terço de toda borracha consumida no mundo é a borracha natural, produzida principalmente por pequenos produtores localizados na Malásia e na Indonésia. Os dois terços restantes eram supridos pela produção de borracha sintética, produzida pelas indústrias ao redor do mundo. [6]

Mais recentemente, dados da “International Rubber Study Group”, 2009, mostram que a utilização de borracha natural frente à borracha sintética corresponde a 44,6% do mercado internacional. [7] O aumento no consumo de borracha natural é devido ao maior custo de produção da borracha sintética, pois a mesma possui o seu

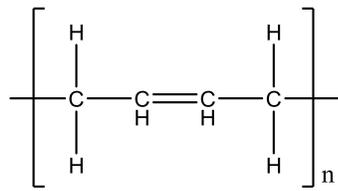
valor atrelado ao custo do petróleo. No Brasil, a tendência é a mesma, aumento do consumo de borracha natural frente a borracha sintética ^[8].

Os elastômeros ou borrachas constituem uma classe de matérias assim como os metais, as fibras, o concreto, a madeira, o plástico e os vidros, sem a qual a tecnologia moderna seria impensável^[6]. O vasto potencial de aplicação destes materiais permitiu o desenvolvimento de diversos sistemas, conforme sumarizado na tabela 1:

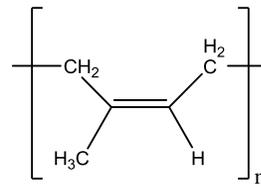
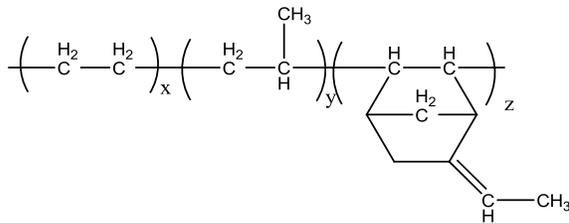
Tabela 1: Borrachas sintéticas e suas aplicações

Sigla	Aplicações
BR	Utilização em pneus, selantes, cintos, indústria automobilística, luvas, calçados e na confecção de copolímeros com estireno. ^[9]
EPDM	Devido a sua especial resistência ao envelhecimento ^[10] é aplicado preferencialmente em peças externas de automóveis, como, molduras de vedação de janelas e portas de veículos.
NBR	Devido a sua excelente resistência aos derivados de petróleo, é especialmente recomendado para fabricação de peças e componentes das indústrias automobilísticas, gráficas, de petróleo e petroquímica que tenham contato com aqueles produtos ^[9] . A NBR tem sido usada também como aditivo de PVC, para melhorar as propriedades de artefatos que necessitam de resistência a óleo, ozônio, intempéries e abrasão. ^[11]
TPE	A borracha termoplástica (TPE) reúne características do plástico e da borracha. Os elastômeros termoplásticos à base de copolímeros estirênicos produzem materiais flexíveis, agradáveis ao toque, de grande resistência. São elásticos, como a borracha, e podem ser processados por injeção ou por extrusão, como os termoplásticos. ^[12] São aplicados em manoplas de motocicletas em ocasiões onde a sensação de maciez e toque agradável são necessárias.

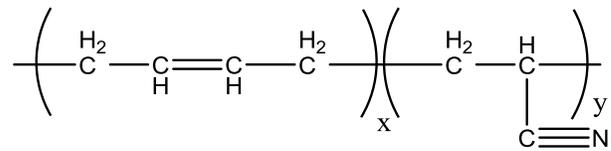
A Figura 1 mostra a estrutura de alguns dos materiais elastoméricos:



(a) Polibutadieno (BR)

(b) Borracha natural – Cis 1,4
Poliisopreno

(c) EPDM



(d) Borracha Nitrílica (NBR)

Figura 1: Estrutura química de algumas borrachas.^[6]

1.2.1 O SBS – Poli(Estireno-co-butadieno-co-estireno)

O advento dos copolímeros em bloco permitiu a construção de novos materiais com morfologias complexas e de grande importância tecnológica, destacando-se comercialmente o plástico EPE, o SBR, entre outros.

Os copolímeros são polímeros derivados de duas ou mais unidades repetitivas.^[13] Suas estruturas podem variar conforme a distribuição da unidade repetitiva na cadeia, podendo ser classificados como copolímeros^[3]:

- Aleatórios – Neste não há uma regularidade na distribuição dos meros na cadeia polimérica.
- Alternados – Os diferentes meros encontram-se distribuídos de maneira alternada;
- Enxertados – Cadeias com unidades repetitivas B são “inseridas” ou ligadas a uma cadeia principal com unidades repetitivas A;
- Bloco – Há a formação de grandes sequências (blocos) de um dado mero se alternando com outras grandes sequências de outro mero.

A figura 2 ilustra a estrutura dos possíveis copolímeros, onde A e B representam unidades repetitivas:

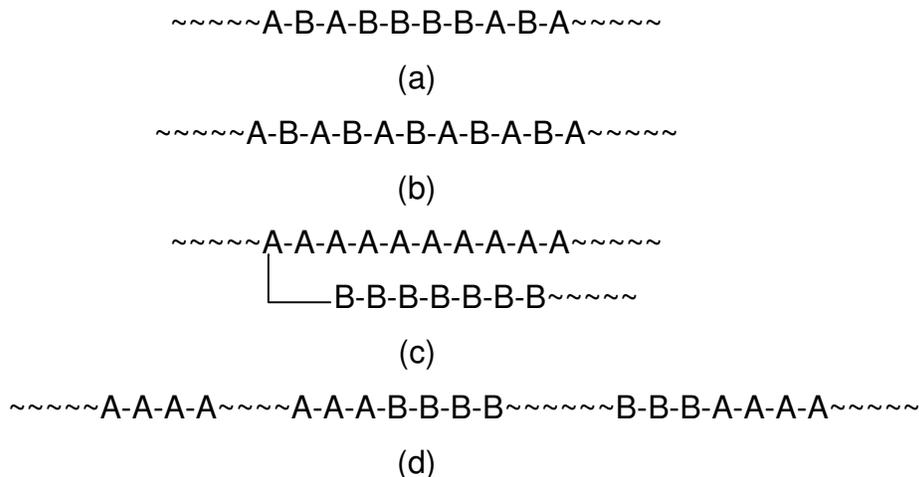


Figura 2: Estrutura dos diferentes copolímeros: (a) Aleatório, (b) Alternado, (c) de Enxertia e (d) em Bloco.^[3]

Introduzido no mercado em 1965 pela Shell (atualmente produzido pela *Kraton's Torrance Facility*), o copolímero tri-bloco poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS) tem atraído atenção da comunidade acadêmica devido suas propriedades.

A estrutura bifásica do SBS é consequência da imiscibilidade entre os blocos de poliestireno (PS) e polibutadieno (PB).^[14]

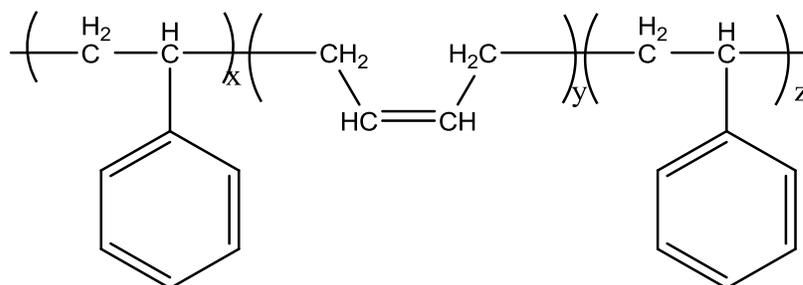


Figura 3: Estrutura química do SBS.

O SBS é industrialmente produzido pelo processo de polimerização aniônica controlada, ou seja, por *living polymerization*.

Este conceito foi introduzido por Szwarc e colaboradores em 1956, segundo os quais a polimerização aniônica de espécies derivadas de estireno e dienos possui caráter “vivo”, ou seja, a reação de polimerização não é terminada por transferência de cadeia, permitindo a construção de polímeros em bloco devido a presença de *living polymers*, as quais são cadeias poliméricas com pontas reativas^[15] (Figura 4).

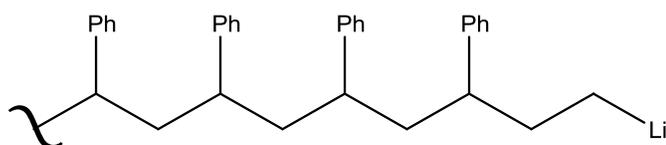


Figura 4: Poliestireno “vivo”.

A “*living polymerization*”, torna possível a construção de copolímeros em bloco das mais diversas configurações, desde cadeias lineares até copolímeros estrela. O SBS é um exemplo, tendo sua patente depositada em 1962^[16].

O SBS é um material heterogêneo composto por domínios vítreos provenientes dos segmentos de estireno e domínios borrachosos provenientes do butadieno. Assim, na faixa de temperatura entre a transição vítrea do polibutadieno e do poliestireno, esse material comporta-se como uma borracha reticulada. A temperaturas superiores a temperatura de transição vítrea do poliestireno o material torna-se termomoldável. Os blocos de poliestireno atuam como pontos ou nós físicos de reticulação.^[18]

A morfologia e sua relação com as propriedades mecânicas do SBS tem sido extensivamente estudadas. Dependendo da composição, os copolímeros SBS podem apresentar diferentes morfologias.^[14]

A dependência da morfologia com a composição do SBS pode ser discutida em termos da fração volumétrica (Φ) dos diferentes meros presentes na cadeia polimérica e do parâmetro reduzido χN , onde χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins, o qual reflete a energia envolvida na interação entre o par polímero-polímero e N é o grau de polimerização do polímero. Outro fator que também exerce o controle morfológico é a temperatura.^[19]

A Figura 5 ilustra de forma generalizada a influência da composição do copolímero na morfologia final de copolímeros dibloco.

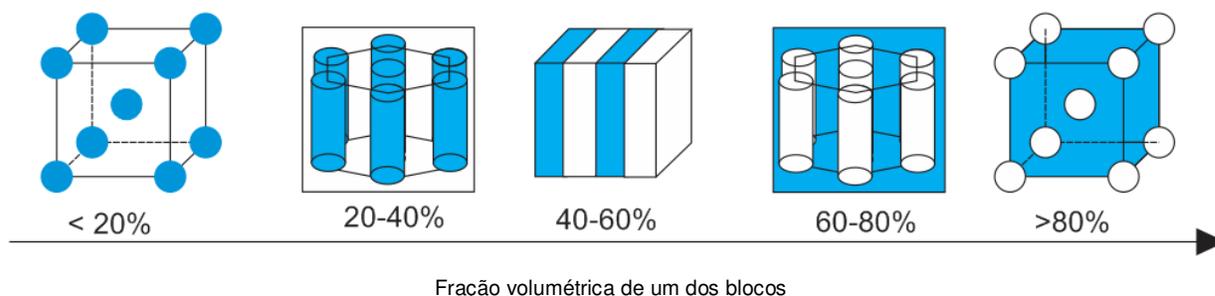


Figura 5: Morfologia de copolímeros di-blocos em função de sua composição.^[20]

A morfologia do SBS pode ainda ser controlada pela interação polímero-solvente em filmes obtidos por *casting*. Esse controle é importante e determinante para as propriedades mecânicas do material.

Sakurai^[66] e colaboradores estudaram a influência de solventes sobre a morfologia do SBS utilizando tolueno, butanona e uma mistura equimolar de heptano e diclorometano. Como resultado observaram a formação de três morfologias distintas para o SBS, conforme sumarizado na Tabela 2.

Tabela 2: Morfologia dos filmes de SBS obtidos por *casting* a partir de diferentes solventes.

Solvente	Morfologia
Tolueno	Lamelar
Butanona	Cilíndrica
Heptano/Diclorometano	Bi-contínua

Haiying Huang e colaboradores estudaram a morfologia do SBS (~30%_{massa} de PS) em função do parâmetro de solubilidade dos blocos PB e PS e dos solventes. Utilizaram solventes com parâmetros de solubilidade próximos da fase PB ou da fase PS. Observaram que a fase contínua da mistura heterogênea pode variar de PB para PS desde que o solvente escolhido tenha parâmetro de solubilidade próximo a deste polímero.^[22]

Huy An e colaboradores estudaram a influência da morfologia do SBS nas propriedades mecânicas do material. Os mesmos constataram que a diferença na composição do SBS (relação PS/PB) leva a diferentes morfologias e que por consequência apresentam diferentes comportamentos frente a ensaios de DMTA e ensaio de Tração. Por exemplo, o SBS com morfologia cilíndrica (cilindros de PB dispersos na matriz de PS), tem menor capacidade de deformação (~50%) enquanto que os materiais que apresentavam uma morfologia complexa tinham alta capacidade de deformação (~700%).

Entende-se por morfologia complexa aquela que não segue um padrão tal como representado na Figura 5 (cilíndrica, lamelar,...) e, portanto, não apresenta ordem a longas distâncias.

A morfologia também tem influencia sobre a largura da transição vítrea. Morfologias bem definidas como a de cilindros estão associadas a transições mais definidas, enquanto que para morfologias “mais desordenadas” a transição é quase imperceptível para a fase mais rígida, PS. Os autores ainda concluíram que as diferenças de comportamento mecânico são provenientes da maior superfície de contato entre a fase elastomérica, PB, e a fase rígida, PS, tornando o comportamento elastomérico mais pronunciado, aumentando a capacidade de deformação caso de uma morfologia complexa frente a morfologia cilíndrica. [20]

1.3 NANOCOMPÓSITOS

O campo da nanociência cresceu nos últimos vinte anos e a importância da nanotecnologia aumenta conforme a miniaturização torna-se importante em áreas como computação, sensores, biomedicina, entre outras aplicações.

Avanços nessa área dependem amplamente da habilidade de se sintetizar nanopartículas de vários materiais conforme a característica desejada para o produto final, como a atividade biocida de nanopartículas de prata^[23], catalíticas das nanopartículas de ouro^[24] ou, então, as propriedades condutoras de eletricidade dos alótropos de carbono (nanotubos^[25], fulerenos^[26] e grafeno^[21]).

Os nanocompósitos poliméricos mais estudados na literatura são os baseados em polímero e argila organofílica. O estudo deste sistema foi iniciado nos laboratórios

da Toyota^[27] sendo obtido o primeiro nanocompósito baseado no sistema PA6/MMT. Outros exemplos com relação a incorporação de montmorillonita em matrizes poliméricas consiste no sistemas baseados em polipropileno^[25], polietileno^[26], poliamida^[30], entre outras, os quais resultaram em nanocompósitos com propriedades mecânicas superiores ao de suas matrizes puras e na melhoria de outras propriedades como barreira para a permeação de gases, estabilidade térmica e inflamabilidade.

Porém, a condutividade elétrica e térmica dos minerais de argila é baixa^[21], sendo os compostos de carbono os candidatos a carga para casos em que se almeja compósitos com essas características.

1.4 GRAFENO

O grafeno é considerado uma nanocarga bidimensional de carbono com a espessura de um átomo, sendo que os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 e estão empacotados em um retículo cristalino semelhante a uma colmeia, Figura 6.

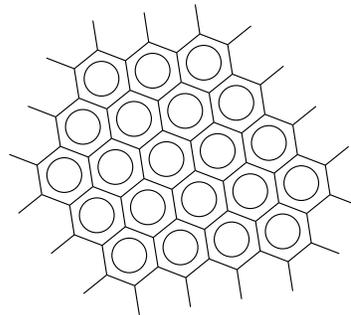


Figura 6: Arranjo tipo colmeia.

O grafeno é reconhecido como “o material mais fino no Universo”, com vasto potencial de aplicação, tendo propriedades marcantes, tais como, alta condutividade térmica, elevado desempenho mecânico e elevada condutividade elétrica. Essas propriedades intrínsecas geraram um enorme interesse para seu possível emprego em uma infinidade de dispositivos. A Tabela 3 apresenta suas propriedades assim como a de outros materiais.

Tabela 3: Propriedades do grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas de aço e polímeros.^[21]

Material	Resistência a Tração (GPa)	Condutividade térmica (W/mk)	Condutividade elétrica (S/m)
Grafeno	130±10	~5000	7200
CNT	60-150	3500	3000-4000
Nanopartículas de aço	1,769	5-6	1,35x10 ⁶
HDPE	0,018-0,02	0,46-0,52	Isolante
Borracha natural	0,02-0,03	0,13-0,142	Isolante
Kevlar	3,620	0,04	Isolante

CNT: Nanotubos de carbono / HDPE: Polietileno de alta densidade / Kevlar: Fibra sintética de poliamida aromática

O grafeno pode ser preparado por diferentes métodos, tais como, a deposição de vapor químico (CVD), crescimento epitaxial, exfoliação micromecânica do grafite, entre outros.

Um método que se destaca na obtenção de grafeno em maior escala é a modificação química do minério de grafite.

Esse método consiste em reagir o minério de grafite com agentes oxidantes fortes, formando óxido de grafeno, o qual possui um maior espaçamento interlamelar e que propicia a exfoliação completa do material. Nessa etapa de oxidação há a inserção de diversos grupos funcionais, como carbonilas, hidroxilas e grupos epóxidos, quase sempre acompanhada de mudança de hibridização de átomos de carbonos para sp^3 na estrutura interna do grafeno, o que torna o material intrinsecamente isolante.

Dois métodos de oxidação do grafite para a produção de grafeno encontram-se bem difundidos na literatura, sendo eles os métodos de Hummers^[31,65] e o de Brodie^[32]. Outros métodos também tem sido descritos, como o proposto por Surouv Chandra^[33], que baseia-se claramente no método de Hummers, diferindo apenas pelo agente oxidante, onde Chandra utiliza o dicromato de potássio no lugar do permanganato de potássio.

A recuperação da condutividade do grafeno deve necessariamente envolver a restauração da hibridização dos carbonos a sp^2 na estrutura interna do grafeno.

A etapa de redução é normalmente realizada por hidrazina ou induzida termicamente; esta última consiste no superaquecimento do óxido de grafeno a fim de se eliminar o oxigênio na forma de CO_2 , restaurando-se assim a rede de “carbonos sp^2 ”.

Um problema reportado na literatura é a instabilidade de dispersões de grafeno, pois as partículas do mesmo tendem a aglomerar, comportamento típico de suspensões coloidais.

Uma solução proposta é a redução do óxido de grafeno em meio alcalino, pois assim há a desprotonação dos grupos hidroxílicos presentes no óxido de grafeno tornando-o carregado negativamente. A repulsão eletrostática das lamelas de grafeno dificulta a aglomeração após a redução do óxido de grafeno, conforme ilustrado na figura 7.^[33]

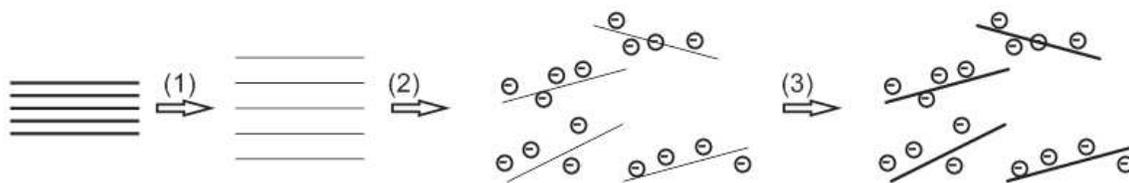


Figura 7: Ilustração do processo de obtenção do grafeno: (1) Oxição do grafite à oxido de grafeno, (2) Esfoliação do óxido de grafeno em água em pH alcalino obtendo-se óxido de grafeno em dispersões estabilizadas por repulsão eletrostática, (3) Conversão controlada do óxido de grafeno à grafeno por redução com hidrazina.^[34]

Outro estudo com o mesmo foco foi realizado por Sungkoo Lee e colaboradores, no qual foi obtido uma suspensão aquosa de grafeno, sendo essa suspensão realizada após a redução do óxido de grafeno na presença de poliamida ou PSS [(poli-4-ácido estireno sulfônico)]. Esses polímeros estabilizaram as lamelas impedindo a sua aglomeração.^[35]

1.5 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/CARGAS DE CARBONO

As cargas de carbono tais como, grafite, nanotubos de carbono, fulerenos e mais recentemente o grafeno, atraem a atenção por parte de inúmeros pesquisadores, que buscam formas de aproveitar suas excepcionais propriedades elétricas no desenvolvimento de compósitos com potenciais aplicações nas áreas de sensores eletroquímicos, células solares, barreira eletromagnética e etc.^[36,37,38,39]

Guo-Hua Chen, e colaboradores, questionaram a necessidade de se otimizar a razão de aspecto do grafite em compósitos condutores, visando diminuir o teor de carga (15-20% em massa) e, portanto, diminuir também a densidade.^[40]

Nos seus estudos foi preparado “grafite expandido” a partir da técnica de expansão térmica, a qual resultou em uma expansão volumétrica da ordem de 200 a 300 vezes do volume original.^[40]

A partir do uso do grafite expandido e da técnica de polimerização *in situ* do PMMA, Gua-Hua Chen e colaboradores obtiveram compósitos apresentando condutividade elétrica na faixa de 10^{-1} S cm⁻¹ contendo 2 % em massa de grafite expandido. Porém, a incorporação de PVC, por processamento mecânico, com a finalidade de se obter melhores propriedades mecânicas aumentou o limite de percolação da mistura para 5% em massa e reduziu a sua condutividade máxima para a ordem de 10^{-4} S cm⁻¹. Isto se deve à quebra das partículas com diminuição da razão de aspecto e a não formação de uma rede de percolação no processamento mecânico.^[40]

Zhang e colaboradores estudaram a condutividade elétrica dos nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e grafeno obtidos por mistura mecânica no estado fundido em uma extrusora. Nesse estudo o grafeno, obtido por redução térmica do óxido de grafeno, foi disperso na matriz, resultando em um material com elevada condutividade elétrica ($0,0211$ S cm⁻¹) para compósitos contendo 3,0 % em volume de grafeno.^[41]

Xiaoming Yang e colaboradores sintetizaram e caracterizaram nanocompósitos de poli(álcool vinílico), PVA, e grafeno. Nesse trabalho foi discutido a dispersão do grafeno em função de dois métodos distintos de preparação por *casting*. No primeiro, um filme PVA/grafeno foi obtido a partir da solubilização do óxido de grafeno e do PVA em água com subsequente redução do óxido com hidrazina e evaporação do solvente.

Este método resultou em filmes com cargas uniformemente distribuídas. No segundo método, o óxido de grafeno foi reduzido em meio aquoso e o sólido obtido foi adicionado à solução de PVA. Os filmes de PVA e grafeno obtidos aplicando-se esta metodologia apresentaram aglomerados ao longo de todo o material. Como resultado final os nanocompósitos preparados pelo primeiro método apresentou melhores propriedades mecânicas, maior estabilidade térmica e um aumento na temperatura de transição vítrea, isso devido a melhor dispersão da carga. [42]

Yi-Tao Liu e colaboradores reportaram a obtenção de nanocompósitos de SBS/grafeno, atingindo o limite de percolação para a condutividade elétrica com 0,25% em volume de grafeno. Neste trabalho o grafite foi esfoliado por ação de ultrassom em N-Metilpirrolidona (NMP), e a dispersão resultante foi adicionada a uma solução de NMP contendo 2% em massa de SBS. Este compósito apresentou condutividade elétrica na ordem de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. [43]

Outros compósitos e nanocompósitos poliméricos estudados na literatura referem-se àqueles baseados em grafeno a partir da utilização de matrizes condutoras. X.S. Du e colaboradores obtiveram compósitos de polianilina e nanopartículas de grafite cuja condutividade elétrica atingia o valor de $33,3 \text{ S cm}^{-1}$ (3300 S m^{-1}), ou seja, um aumento em seis vezes na condutividade elétrica da PANI pura com a utilização de 1,5% em massa de grafite expandido.

Os autores atribuíram a alta condutividade elétrica atingida pelo sistema devido as interações do tipo π -stacking entre o grafite e o anel quinolínico da PANI. [44]

Pedroni e colaboradores propuseram um sistema baseado em SBS, como matriz, e cargas de carbono para a obtenção de compósitos condutores.

Foram relatadas diferenças nos limites de percolação para os compósitos contendo negro de fumo (CB) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). A maior condutividade elétrica e razão de aspecto do MWCNT frente ao CB resultou em uma diferença de 6 a 12 vezes no volume de CB necessário para se obter compósitos condutores com propriedades comparáveis a dos obtidos usando-se o MWCNT. [45]

Raquel Verdejo e colaboradores fizeram um levantamento bibliográfico verificando o limite de percolação para os compósitos baseados em grafeno, Tabela 4,

neste levantamento elas levaram em consideração a metodologia de obtenção dos compósitos e também a concentração volumétrica da carga.

Tabela 4 – Limite de percolação para o sistema polímero/grafeno, adaptado de Raquel Verdejo.^[46]

Processamento Mecânico		Polimerização <i>in situ</i>		Casting	
Polímero	Limite de Percolação (%vol)	Polímero	Limite de Percolação (%vol)	Polímero	Limite de Percolação (%vol)
PET	0,5	PDMS	1,6	PVDF	1,6
PC	0,6	PMMA	1,6	PEO	0,8
TPU	0,8	TPU	0,4	PVA	0,6
SAN	1,85	Epóxido	0,55	PS	0,1
PP	1,90			UHMWPE	<0,1
PA6	3,6				

A partir do levantamento realizado por Raquel Verdejo, verifica-se uma pequena tendência em se obter os melhores resultados quando se utiliza o método de processamento por solvente, ou então por polimerização *in situ*.

1.6 OBJETIVO

Desenvolvimento de compósitos poliméricos baseados em grafite ou grafeno quimicamente reduzido e no elastômero termoplástico SBS. Estes compósitos devem combinar propriedades elétricas e mecânicas conferidas pela carga e pela matriz, respectivamente.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 MATERIAIS

Grafite Micrograf 99507LJ com granulometria média (d_{50}) de 7,0 μm e baixo teor de umidade, fornecido pela Nacional de Grafite Ltda, ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio 30%, persulfato de potássio e pentóxido de difósforo Synth, hidrazina hidratada (80%) Merck, nitrato de sódio Aldrich e poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) Kraton® D1102B com teor de 29,5 % de poliestireno.

2.2 OBTENÇÃO DO GRAFITE RECONSTITUÍDO

2.2.1 Método de Hummers^[31,65]

A pré-oxidação do grafite foi realizada adicionando-se 10 g de grafite mineral Micrograf 99507LJ a 30 mL de solução de ácido sulfúrico concentrado a 80 °C contendo 5 g de persulfato de potássio e 5 g de pentóxido de difósforo pelo período de 6h. Em seguida a mistura de coloração preto-azulada foi resfriada a temperatura ambiente, sendo o sólido lavado por filtração até o filtrado atingir pH próximo a 7.

O grafite pré-oxidado, seco em estufa a vácuo à 60 °C, foi adicionado a um erlenmeyer contendo 460 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 g de nitrato de sódio (previamente seco) a 0 °C. Após homogeneização da mistura adicionou-se lentamente 30 g de permanganato de potássio sem permitir que a temperatura da mistura excedesse 20 °C. A mistura foi submetida a aquecimento e agitação a 40 °C pelo período de 2 horas. Após esse período adicionou-se 920 mL de água deionizada e a mistura foi mantida por 15 minutos sob agitação a 100 °C. Finalizou-se a reação efetuando-se a adição de 50 mL de peróxido de hidrogênio 30 %. O sólido foi lavado com ácido clorídrico 3 % até a completa remoção dos íons manganês. Após a remoção dos íons derivados de manganês efetuou-se a neutralização via diálise da suspensão em água deionizada pelo período de aproximadamente duas semanas, sendo a diálise

utilizada também para a neutralização do meio, remoção dos íons sulfato e outros íons residuais.

2.2.2 Redução do óxido de grafite

O óxido de grafite foi reduzido suspendendo-se o óxido de grafite em água (concentração aproximada de 2 g L^{-1}), alcalinizando-se o meio com hidróxido de amônio ($\text{pH} \sim 10$) e adicionando-se hidrazina hidratada (0,5% vol.), aguardou-se a reação pelo período de 24 horas. Com a redução o sólido marrom (óxido de grafite) tornou-se preto (grafite quimicamente reduzido). A suspensão foi submetida à destilação simples para remoção do excesso de água e amônia e, posteriormente, liofilizado.

2.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS DE SBS E GRAFITE

Para o preparo dos compósitos utilizou-se o elastômero termoplástico SBS, contendo 29,5 % em massa de poliestireno, massa molar média ponderada igual a 116 kDa e polidispersidade 1,2.

Os compósitos de SBS contendo 1%, 3%, 5% e 10% de grafite (grafite mineral Micrograf 99507 LJ) ou grafite quimicamente reduzido foram preparados em uma microextrusora dupla-rosca DSM-xplora 15 cm^3 com gradiente de temperatura entre as três zonas (1ª zona $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 2ª zona 190°C e 3ª zona 200°C) e rotação em 30 rpm.

O material extrudado foi injetado em uma injetora de bancada DSM-Xplorer micro 12 cc Injection Molding Machine à pressão de 6 bar com temperatura de molde de $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para os ensaios mecânicos de tração, corpos de prova foram estampados conforme a norma DIN53504 a partir de mantas, obtidas por moldagem por compressão do material moldado por injeção, sob pressão de 8,75 MPa e temperatura de 200°C por 5 minutos.

O método *casting* também foi empregado para se avaliar a influência do processamento nas propriedades do material.

O *casting* foi realizado suspendendo-se a carga em diferentes solventes orgânicos (THF, tolueno, butanona e solução equimolar de n-heptano e diclorometano) utilizando-se ultrassom pelo período de 30 minutos, com posterior adição de polímero e agitação pelo período de uma hora. A concentração inicial de polímero na solução foi de 10% em massa. Foram obtidos filmes com espessura variando entre 150 μm e 220 μm .

O “branco” foi obtido a partir da evaporação do solvente de soluções poliméricas contendo 10 % em massa de SBS.

2.4 NOMENCLATURA DOS MATERIAIS

SBS_an_i

Onde: a=g (grafite) e a= γ (grafite reconstituído)

n: porcentagem mássica de carga, i: solvente utilizado (amostras obtidas por *casting*)

2.5 CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Grafite, óxido de grafite e grafite quimicamente reduzido

Análises por Difractometria de Raios X de alto ângulo (WAXS) do grafite, óxido de grafite e grafite quimicamente reduzido na forma de pó foram conduzidas em um Difrátômetro de Raios X Shimadzu XRD7000 na faixa de 2θ de 5 a 50°, com voltagem/corrente 40 kV/30 mA.

A estabilidade térmica dos compósitos foi analisada em um analisador termogravimétrico TA Instruments 2950 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético ou argônio de 100 dm³ min⁻¹, faixa de temperatura de 40 °C até 1000 °C e massa de amostra variando de 3 a 5 mg.

A análise por espectroscopia Raman foi realizada no Espectrômetro Raman Confocal Modelo T64000 - Jobin Yvon – EUA com tempo de exposição de 30s e

acumulação de 10 espectros utilizando como fonte laser de 514nm na faixa de 1100 a 1800 cm^{-1} .

2.5.2 Compósitos

Os compósitos foram caracterizados por análise dinâmico-mecânica (DMA). As análises foram conduzidas no equipamento DMTA V Rheometric Scientific sendo que as amostras foram submetidas à deformação sinusoidal no modo tração a frequência de 1,0 Hz, amplitude de deformação de 0,01 % e taxa de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de -100 $^{\circ}\text{C}$ a 120 $^{\circ}\text{C}$.

A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) realizada no equipamento TA Instruments 2950 sob fluxo de argônio de 100 $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$ até 600 $^{\circ}\text{C}$. A faixa de massa da amostra utilizada foi de 10 a 15 mg.

A morfologia dos compósitos preparados por mistura mecânica foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6360 as superfícies de fratura de corpos de prova injetados crio-fraturados.

A morfologia dos compósitos preparados por *casting* foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo utilizados filmes obtidos por ultramicrotomia na direção perpendicular ao fluxo de evaporação do solvente. As seções ultrafinas de ~40 nm de espessura foram cortados criogênicamente com uma faca de diamante a -140 $^{\circ}\text{C}$ em um micrótomo Leica UC6 (Wetzlar, Germany). As seções foram coletadas em uma grade de cobre de 400 mesh e, em seguida, secas com papel de filtro e coradas em atmosfera de tetróxido de ósmio (OsO_4) pelo período de 4 horas. A morfologia dos nanocompósitos foi determinada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 (Thornwood, NY) operado com voltagem de aceleração de 80 keV.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados na Máquina de Ensaio Universais EMIC DL2000 com célula de carga de 500 N e taxa de carregamento de 500 mm min^{-1} , segundo a norma DIN 53504. Foram ensaiados pelo menos 7 corpos de prova de cada composição a 25 $^{\circ}\text{C}$ e 50% de umidade relativa. Devido a não ruptura

dos corpos de prova fez-se necessário a obtenção de corpos de espessura inferior ($\sim 200\mu\text{m}$) a recomendada pela norma (1,0 mm). Portanto, os resultados dos ensaios podem ser utilizados apenas para comparação interna.

As medidas de condutividade elétrica dos compósitos foram realizadas pelo método de Coleman^[47]. Para tanto utilizou-se um analisador de semicondutores Agilent B1500A. Amostras de 13 mm de diâmetro e espessura de 500 a 900 μm , obtidas por moldagem por compressão a 8,75 MPa e temperatura de 200°C por 5 minutos de corpos de prova moldados por injeção, foram fixadas em um sistema com quatro fios de ouro igualmente espaçados a uma distância de 3,0 mm. As amostras obtidas por *casting* com 13mm de diâmetro e espessura inferior a 200 μm foram avaliadas de forma análoga

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 GRAFITE RECONSTITUÍDO

3.1.1 Difractometria de Raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 8 correspondem ao grafite, ao produto de oxidação obtido via método de Hummers e ao grafite quimicamente reduzido. Para o grafite observa-se apenas um pico centralizado em 2θ igual a $26,2^\circ$, correspondente a um espaçamento interlamelar de 0,34 nm. Para o produto oxidado observa-se um pico em 2θ igual a 9° , correspondente a um espaçamento interlamelar médio de 0,98 nm. O aumento no espaço interlamelar de 0,64 nm indica o êxito na obtenção do óxido de grafite com a inserção de grupo hidroxílicos, carbonílicos e epóxidos em sua estrutura.^[32]

A posterior redução do óxido de grafite a grafite quimicamente reduzido resultou em deslocamento e alargamento do pico de difração para a região de 2θ igual a 25° . Portanto, a redução não restaurou a estrutura cristalina original do grafite, sendo esse um indício da formação de estruturas com poucas folhas de grafite “empilhadas” e com larga distribuição de espaçamento interlamelar. Devido a esse fato a carga resultante da redução do óxido de grafite trata-se de uma espécie de grafite reconstituído. O maior espaçamento interlamelar entre as folhas de grafeno no grafite reconstituído é importante e pode ser decisivo no preparo de compósitos, resultando em estruturas esfoliadas e com distribuição uniforme da carga pela matriz polimérica.

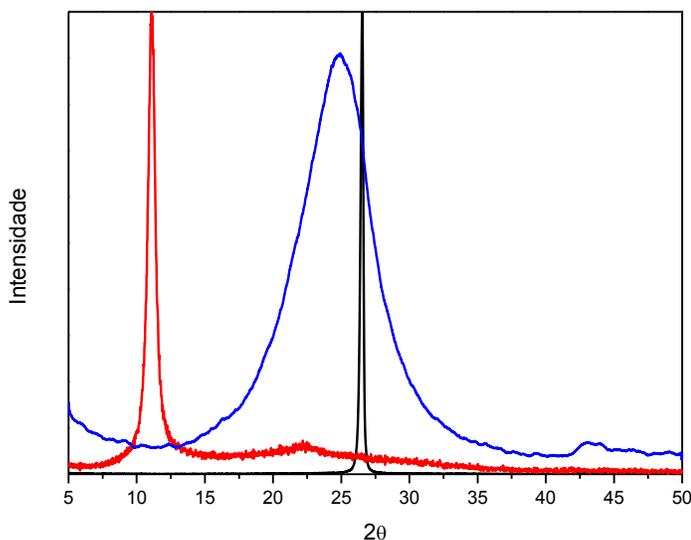


Figura 8: Difratoograma de Raios X das cargas de carbono (Grafite, Óxido de Grafite e Grafite reconstituído).

3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Conforme visualiza-se no espectro de infravermelho (FT-IR) apresentado na Figura 9, há evidências de modificações químicas do grafite decorrentes da oxidação de Hummers, sendo que as atribuições para as principais bandas do grafite e do óxido de grafite estão listadas na tabela 5:

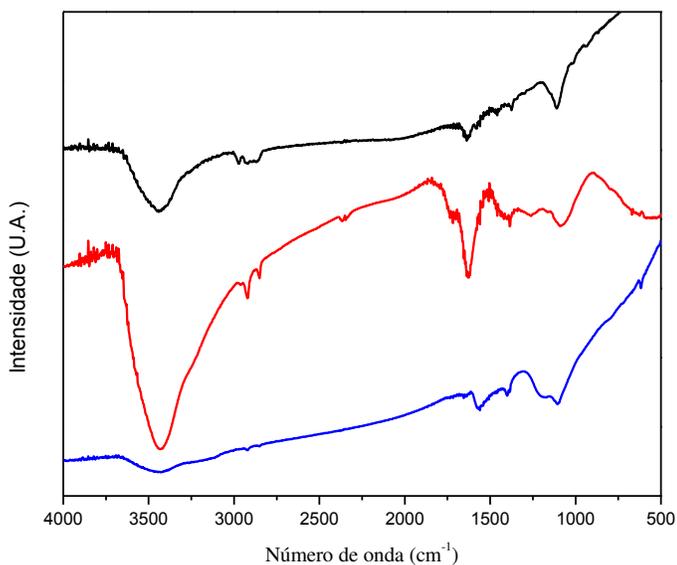


Figura 9: Espectro FT-IR para o grafite, óxido de grafite e para o grafite reconstituído.

Tabela 5 – Atribuição das bandas do espectro FT-IR para o óxido de grafite^[48]

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1077	Estiramento da ligação C-O
1263	Estiramento da ligação álcool (C-OH)
1388	Deformação do grupo hidroxila (O-H)
1625	Deformação do esqueleto grafitico
1724	Estiramento do grupo carbonila (C=O)
3400	Estiramento da Ligação O-H

O alargamento da banda de estiramento assimétrico da ligação O-H deve-se às ligações de hidrogênio decorrentes das hidroxilas do óxido de grafite e da água adsorvida pelo sólido, o qual apresenta caráter hidrofílico.

Após a redução por adição de hidrazina, pode-se visualizar que as bandas referentes aos grupos hidroxílicos permanecem no grafite reconstituído, em decorrência à regioselectividade da hidrazina pelos grupos epóxidos presentes na estrutura (Reação de Wolff-Kischner)^[49].

Os grupos carbonílicos também são reduzidos pela hidrazina devido aos mesmos serem mais eletrofílicos que as hidroxilas dos álcoois, as quais não são reduzidas pela ação da hidrazina.^[49]

3.1.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante para o grafite, grafite reconstituído e para o óxido de grafite são apresentadas na Figura 10. Os eventos térmicos próximos a 100 °C são referentes à evaporação da água ocluída nos sólidos.^[50]

Os eventos que ocorrem na faixa de 200 °C, tanto para o óxido de grafite quanto para o grafite reconstituído, referem-se a eliminação de voláteis resultantes da decomposição de grupos oxidados periféricos, Figura 11-a, ou seja, grupos hidroxílicos, carbonílicos e carboxílicos inseridos durante a reação de oxidação. Esta etapa é mais

pronunciada para o óxido de grafite devido à presença de grupos epóxidos na estrutura central da folha de grafite, Figura 11-b.

Na faixa de 500 a 600 °C tem-se a decomposição da porção central da folha de grafeno, a qual se assemelha a estrutura primitiva do grafite, Figura 8, porém, com falhas estruturais devido a conversão de carbonos sp^2 a sp^3 resultando em regiões de baixa estabilidade térmica pela perda do caráter aromático.^[50]

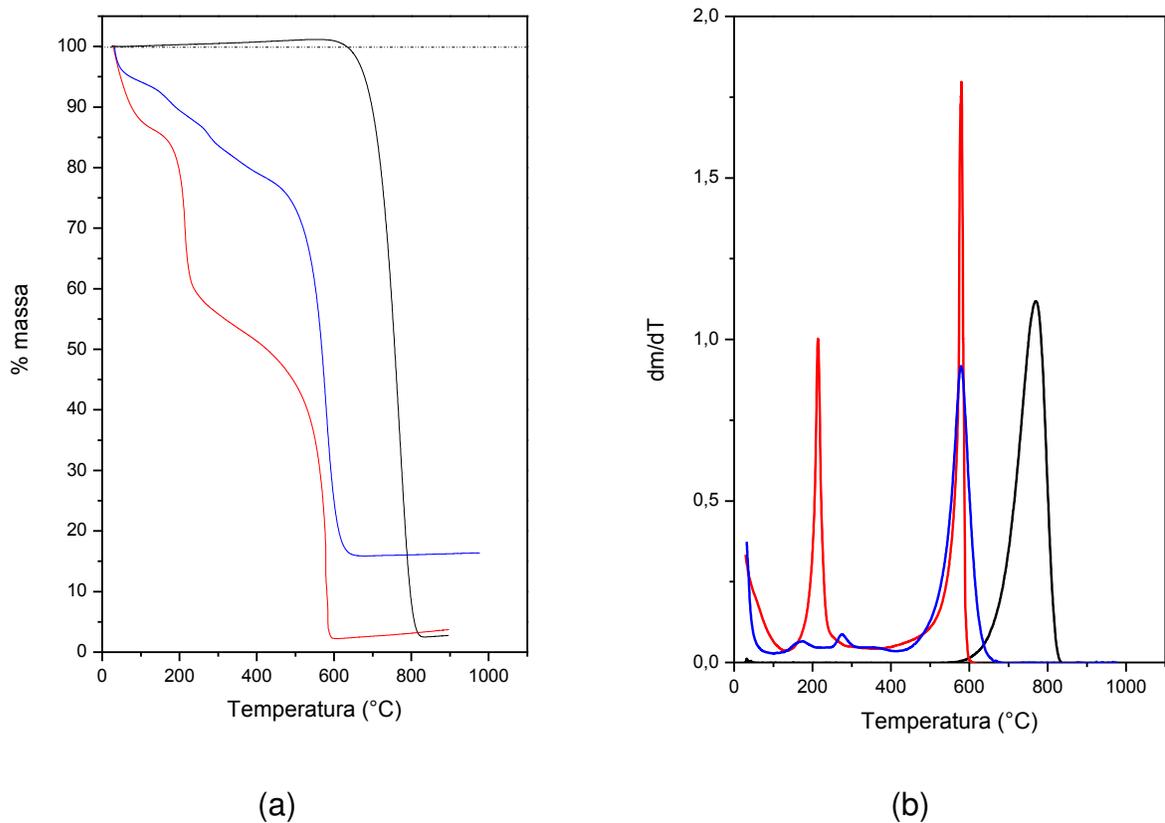


Figura 10: (a) Curvas termogravimétricas obtidas para o Grafite, **óxido de grafite** e **grafite reconstituído** de carbono em atmosfera oxidante, (b) Primeira derivada da massa em função da temperatura.

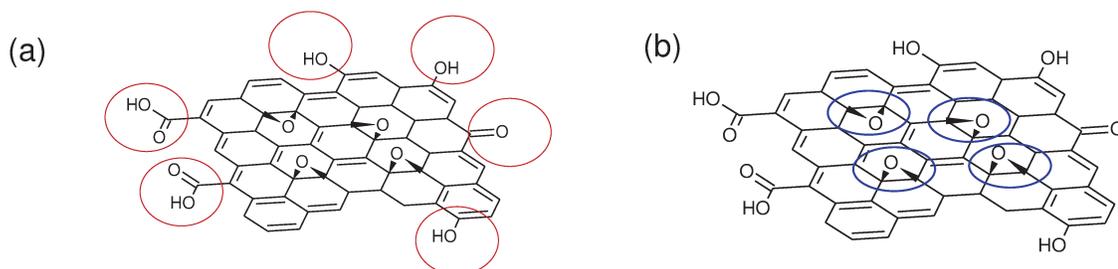


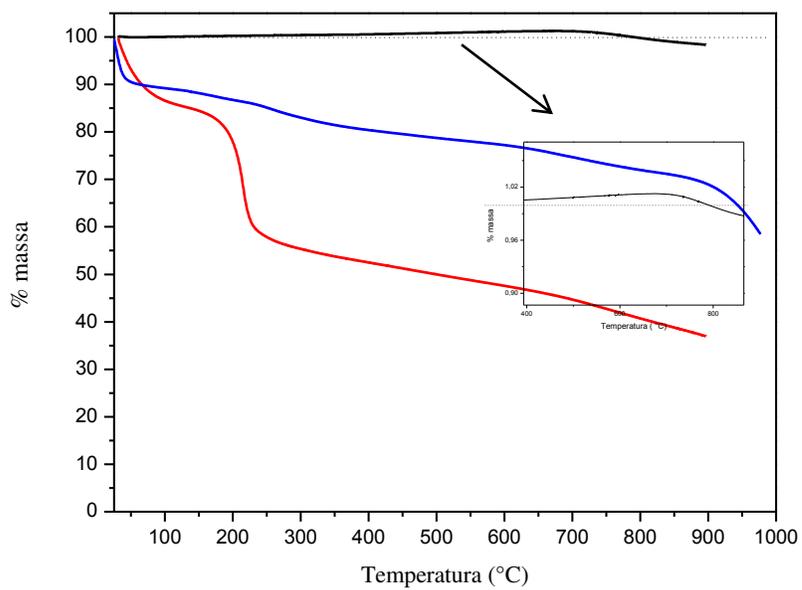
Figura 11: (a) Estrutura do óxido de grafeno com destaque aos grupos periféricos e (b) destaque aos grupos epóxidos centrais.

O grafite ganha massa com o aumento da temperatura devido a oxidação, com formação de grupos carbonila, hidroxilas, etc, ou adsorção de O_2 até cerca de $700\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura ocorre a decomposição do grafite em uma única etapa. A elevada estabilidade em atmosfera oxidante deve-se à perfeita estrutura do tipo colmeia das folhas de grafeno que compõem esse material.^[50]

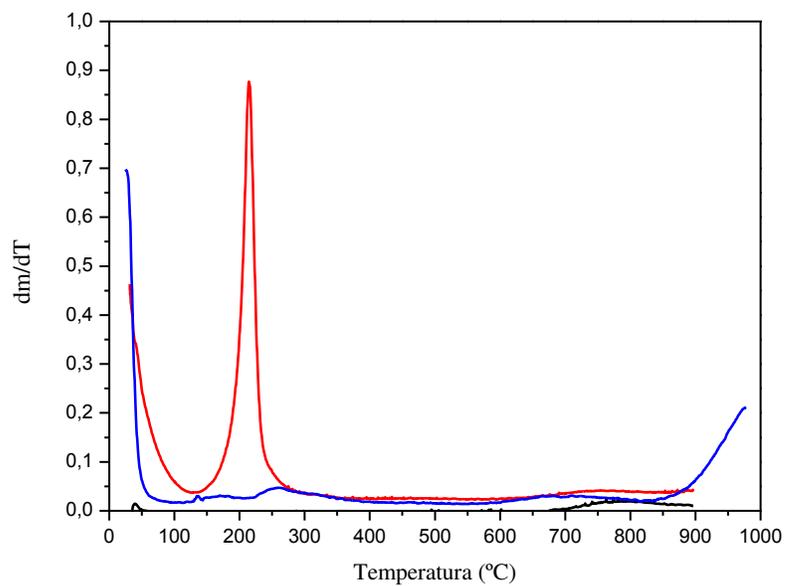
. Os eventos de degradação térmica em atmosfera inerte, Figura 12, para o grafite reconstituído e para o óxido ocorrem nas mesmas faixas de temperatura, porém em proporções distintas. Para ambos o principal evento observado é a eliminação de grupos oxidados.^[50] O alto grau de oxidação proporcionado pelo permanganato insere várias hidroxilas periféricas, sendo a redução por hidrazina eficiente apenas na redução dos grupos epóxidos e carbonílicos. Este é o motivo porque o comportamento do grafite reconstituído é intermediário ao do grafite e do óxido de grafite.

Após a redução térmica acarretada pelo aquecimento, o sólido volta a apresentar parte da estabilidade da estrutura do tipo colmeia característica do grafeno, ocorrendo lentamente a decomposição térmica.^[50]

Verifica-se também a alta estabilidade térmica do grafite, sendo que o mesmo não sofre decomposição na faixa de temperatura do experimento, ocorrendo apenas um ligeiro aumento de massa possivelmente resultante da incorporação de O_2 no gás de arraste (Argônio) na forma de espécies oxidadas, ou simples adsorção de gases.



(a)



(b)

Figura 12: (a) Curvas termogravimétricas obtidas para as cargas de carbono em atmosfera inerte, (b) Primeira derivada da massa em função da temperatura.

3.1.4 Espectroscopia Raman

Na Figura 13 encontram-se os espectros Raman para as cargas de carbono, nos quais se pode verificar a presença das bandas D (na faixa de 1300 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}) referentes a processos Raman de dupla ressonância e a banda G (na faixa de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}) referente a um modo de primeira ordem com simetria E_{2g} .^[51]

A banda G tem sua origem no estiramento dos pares de carbono sp^2 presentes nos anéis aromáticos da estrutura do grafite.^[51]

A origem das bandas D e D' em materiais carbonosos têm sido comumente atribuídas como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede causada pela presença de heteroátomos ou carbonos sp^3 . Essas distorções são comumente correlacionadas a “falhas estruturais”.^[51]

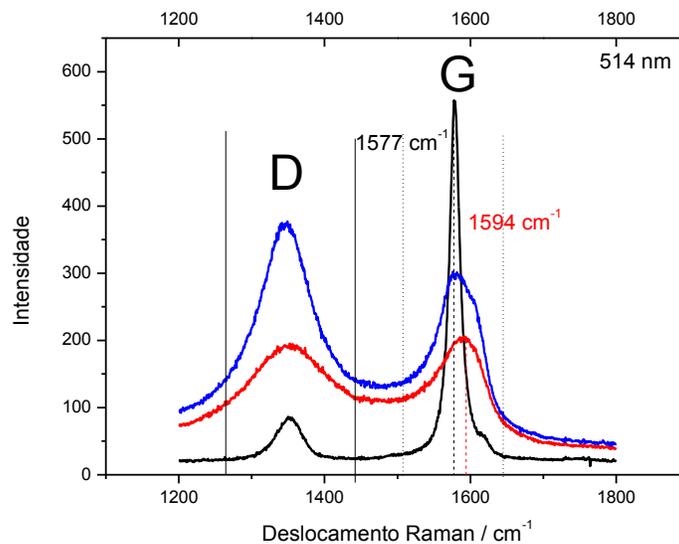


Figura 13: Espectro Raman para as cargas de carbono (Grafite, **óxido de grafite** e **grafite reconstituído**)

A maior intensidade da banda G em relação à banda D, razão I_D/I_G igual a 0,1, no grafite indica a presença de uma estrutura cristalina com teor relativamente baixo de desordem estrutural, porém, há falhas o suficiente para que seja possível visualizar a banda D' em aproximadamente 1620 cm^{-1} . Devido aos “defeitos de borda” a reação de oxidação de Hummers é facilitada quando utiliza-se esse material.

Após a reação de oxidação as intensidades relativas das bandas D e G no óxido de grafite (razão I_D/I_G igual a 1,0) reforça o fato do mesmo conter um alto teor de “falhas estruturais”, causadas pela alteração da estrutura planar sp^2 à estrutura tetraédrica sp^3 de alguns átomos de carbono.

A redução por hidrazina não restaura a estrutura cristalina primitiva do grafite e a elevada intensidade da banda D, razão I_D/I_G igual a 1,3, indica um alto grau de desordem estrutural no grafite reconstituído, provavelmente devido à presença dos grupos oxidados periféricos residuais.^[52]

Konstantin N. Kudi e colaboradores^[52] relataram o deslocamento da Banda G do grafeno após a oxidação e atribuíram esse evento a esfoliação causada pela oxidação, logo, o deslocamento observado na Figura 13 de 1577 cm^{-1} para 1594 cm^{-1} pode ser atribuído ao mesmo evento, assim como o deslocamento após a redução por hidrazina para 1577 cm^{-1} indica o empilhamento das folhas.

Zhong-Shuai e colaboradores discutiram a influência das características do grafite utilizado na obtenção do grafeno. Neste estudo foram utilizados grafites de diversas fontes com diferentes tamanhos de partículas e incluindo o grafite artificial.^[32]

O óxido de grafite foi obtido pelo método de Hummers seguido de tratamento de expansão térmica e redução com H_2 .

Os autores concluíram que a cristalinidade e a área lateral do grafite influencia fortemente o grau de exfoliação, sendo que lamelas unitárias de grafeno foram obtidas de grafite com baixa qualidade, ou seja, com alta quantidade de “falhas estruturais” periféricas.^[53]

3.2 COMPÓSITOS

3.2.1 Morfologia

3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Figura 14 apresenta as Micrografias obtidas por SEM de fraturas perpendiculares ao fluxo de injeção. As estruturas lamelares “brancas” são características do grafite, sendo que pode-se observar sua dispersão uniforme na matriz polimérica e para as amostras contendo maior teor de carga (3 e 5 % em massa) observou-se a orientação do grafite no sentido do fluxo de injeção. Também é possível a visualização de buracos na matriz referentes a placas de grafite removidas durante a fratura.

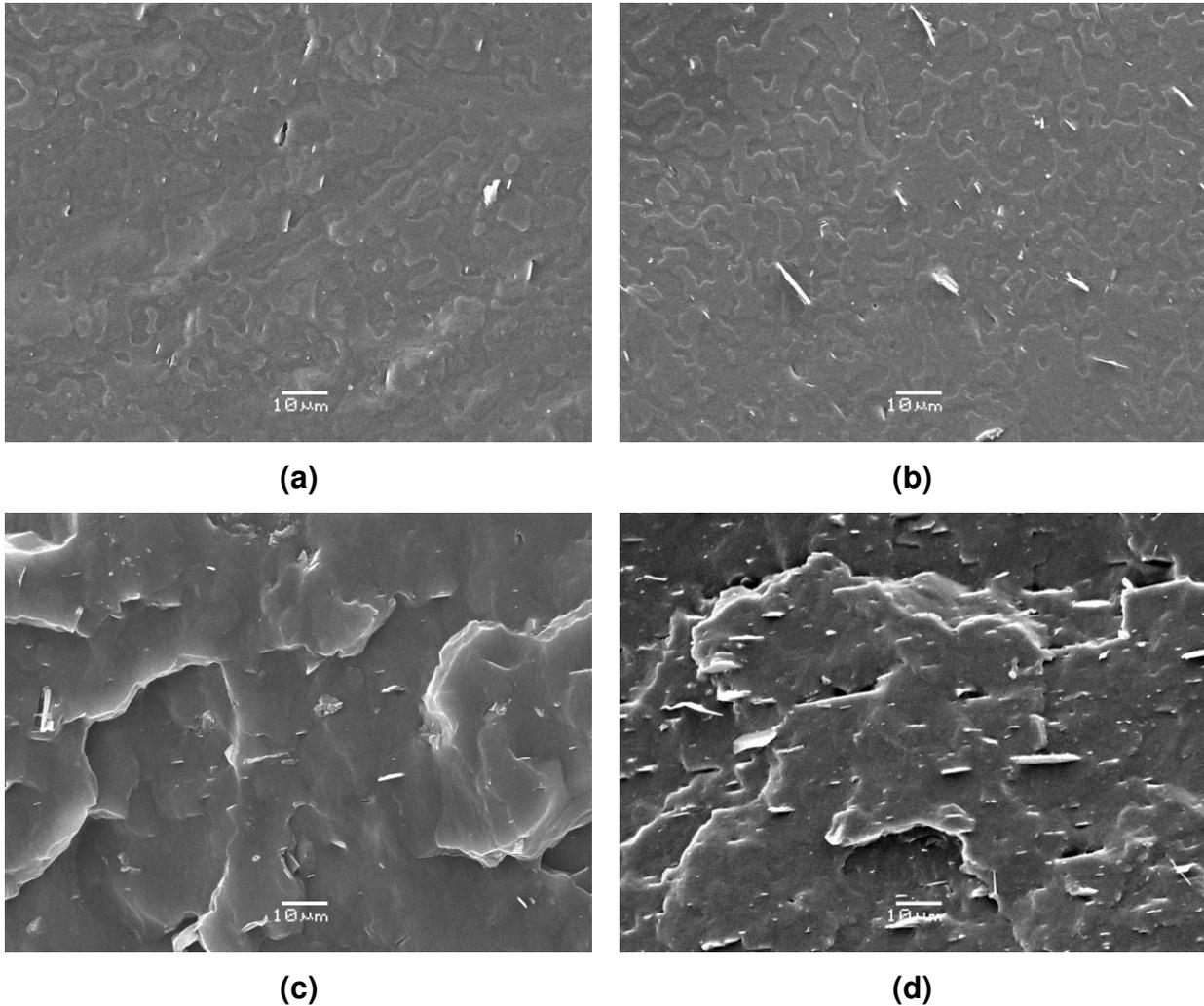


Figura 14: Micrografias de amostras criofraturadas obtidas por SEM de corpos de prova moldados por injeção: (a) SBS_g_0,5, (b) SBS_g_1, (c) SBS_g_3 e (d) SBS_g_5

A Figura 15 mostra como a estrutura da carga foi alterada através da modificação química da mesma. A estrutura original do grafite consiste de placas de grafeno empilhadas e estabilizadas por forças de Van der Waals (Figura 15a). Após a reação de oxidação observa-se a formação de folhas ultrafinas, nas quais as dobras

podem ser atribuídas a quebra da planaridade do grafeno pela inserção de carbonos sp^3 oriundos da oxidação do grafite, formando-se o óxido de grafite (Figura 15b).

Após a redução do óxido de grafite por hidrazina, obteve-se o grafite reconstituído, o qual devido a baixa estabilidade coloidal formou agregados com o aspecto de várias folhas “amassadas”, porém, manteve-se a estrutura ultrafina (folhas com aspecto transparente).

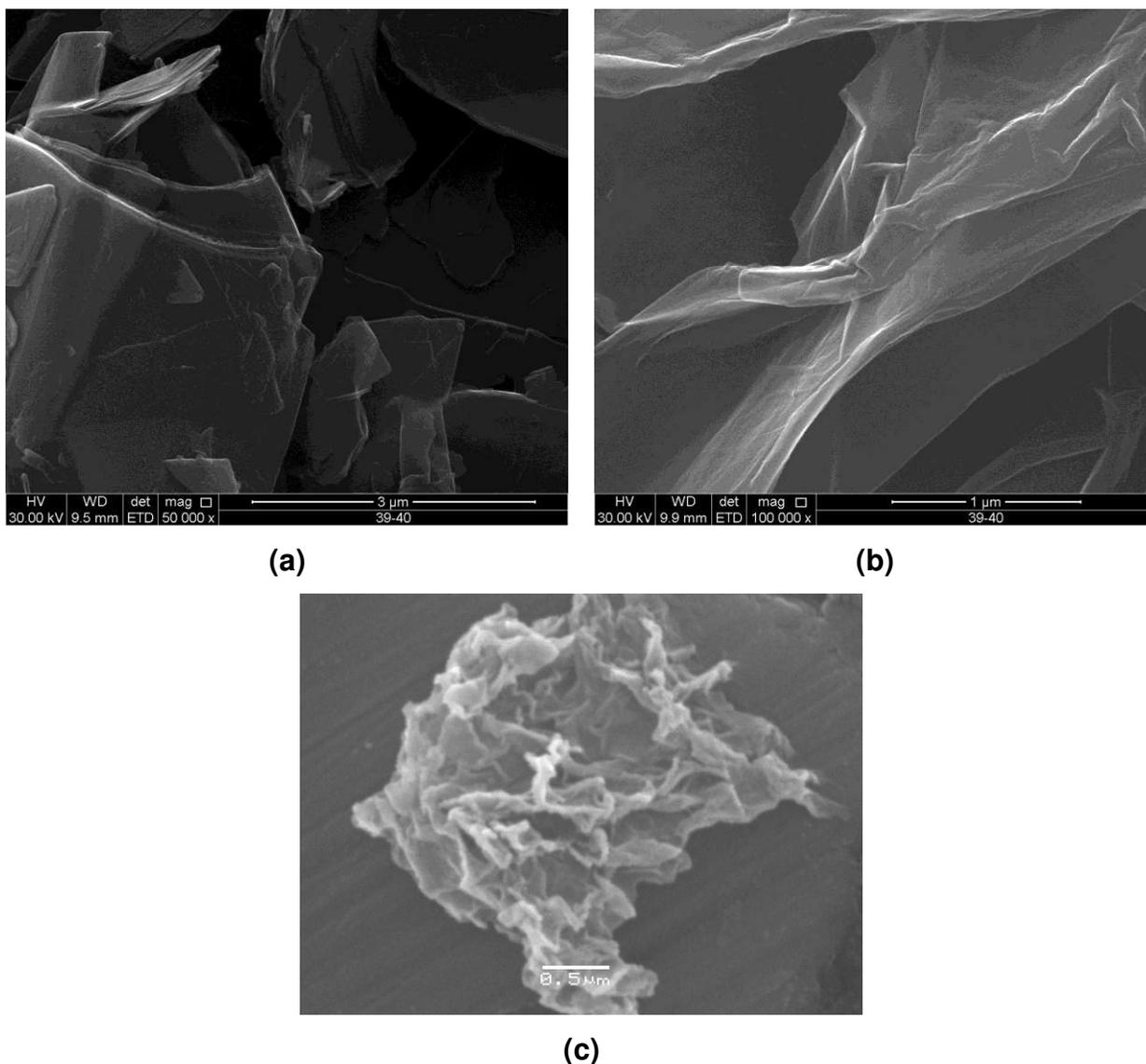


Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) para o (a) grafite e (b) óxido de grafite, e micrografia obtida por SEM com aceleração de 20kV para o grafite (c).

A Figura 16 mostra a micrografia da fratura criogênica de filmes no sentido perpendicular à saída do solvente dos compósitos baseados em grafite reconstituído obtidos por *casting*, no caso MEK e Tolueno. Observa-se nestes dois materiais a presença da carga não esfoliada na matriz polimérica, demonstrando que a etapa de sonificação não foi o suficiente para esfoliar totalmente a carga a qual estava presente em dimensões micrométricas de aproximadamente $0,1\mu\text{m}$ a $0,3\mu\text{m}$, o que equivale a cerca de 100 a 300 folhas de grafite empilhadas.

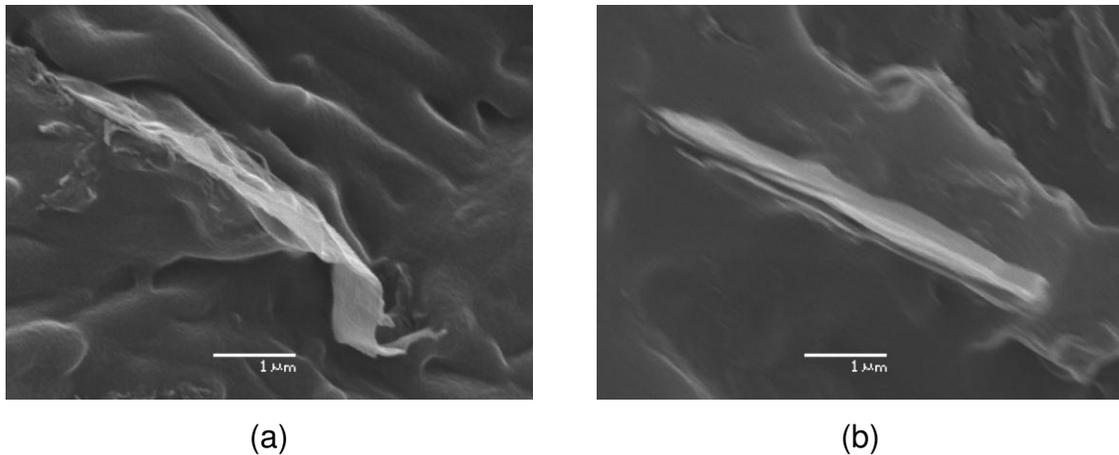


Figura 16: Micrografia obtidas por SEM para amostras crioquebradas dos compósitos obtidos por *casting* dos solventes (a) MEK e (b) Tolueno, contendo 5 % em massa de grafite

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Figura 17 mostra as Micrografias obtidas de cortes ultrafinos do compósito SBS_γ_10 no sentido perpendicular ao fluxo de injeção. As regiões mais escuras correspondem aos domínios de polibutadieno submetidos a oxidação e contraste com OsO_4 .

A fase SBS do compósito preparado por processamento mecânico adotou a morfologia cilíndrica (Figura 17a). Como a matriz consiste em aproximadamente 30% em massa de poliestireno e 70 % em massa de polibutadieno, e baseando-se no diagrama das possíveis morfologias para um sistema bicomponente (Figura 6), pode-se

concluir que trata-se da morfologia cilíndrica, visto que a morfologia de esferas só é atingida com teores baixos de poliestireno (~10% em massa). Observa-se também que os círculos presentes na Figura 17a possuem o mesmo raio, sendo esse fato possível apenas na morfologia de fase cilíndrica em uma matriz.

A interface carga/matriz é difusa (Figura 17b), indicando a adesão entre as fases.

Embora a morfologia lamelar seja característica do SBS obtido por processamento mecânico, conforme estudo de Yamaoka e colaboradores^[56], a fase SBS do compósito preparado apresenta morfologia cilíndrica, como já poderia ser esperado devido a diferença na composição dos copolímeros e condições de processamento.

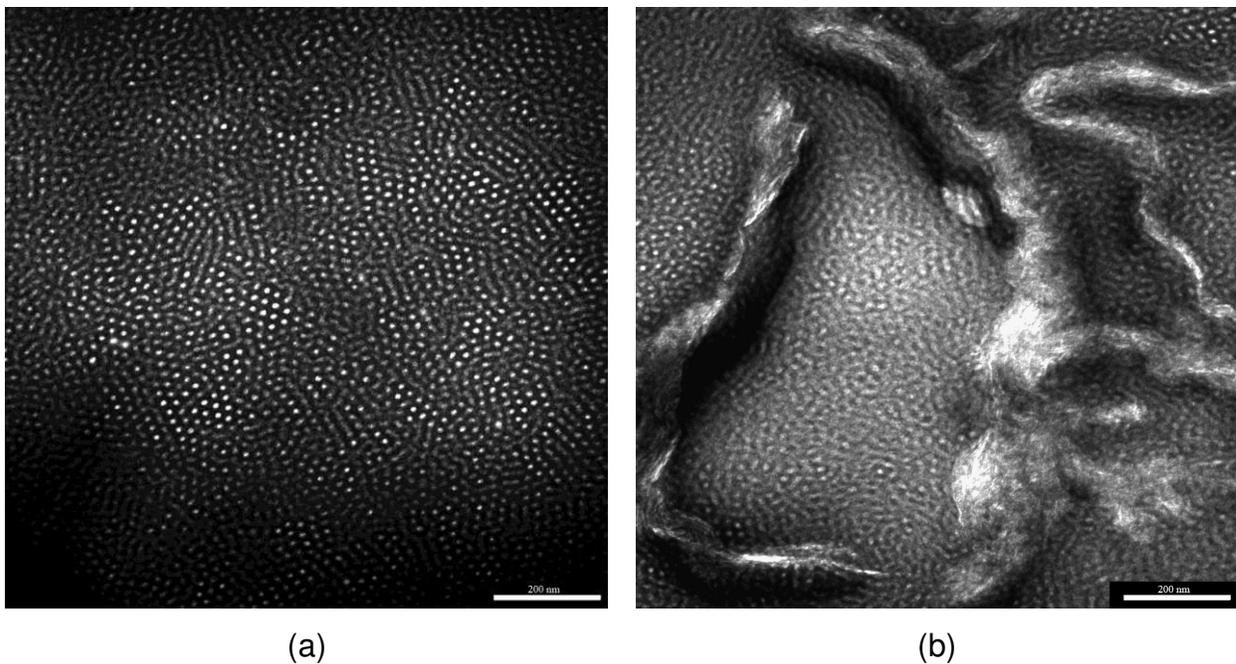


Figura 17: Micrografias obtida por TEM para a amostra SBS_γ_10 obtida por processamento mecânico com foco nas regiões (a) sem carga e (b) na presença de grafite.

A Figura 18 apresenta as micrografias dos compósitos preparados por *casting* utilizando diferentes solventes.

A morfologia do SBS é uma função da taxa de evaporação do solvente e do tipo de solvente utilizado na fabricação de filmes por *casting*, ou seja, a diferença na

volatilidade do solvente e no parâmetro de solubilidade do mesmo, influencia na morfologia adotada pela matriz.

A tabela 6 lista os parâmetros de solubilidade das espécies envolvidas.

Tabela 6: Parâmetro de solubilidade de Hildebrand das espécies envolvidas

Solvente ^[57]	δ Mpa ^{1/2}	Polímero	δ Mpa ^{1/2}
Tolueno	18,3	Poliestireno ^[9,58]	18,7-21.1
THF	18,5		
Butanona (MEK)	19,3		
n-Heptano	15,3		
Diclorometano	20,2	Polibutadieno ^[9]	16,6
C₇H₁₆/CH₂Cl₂ (1:1)	17,8		

A partir dos dados apresentados na tabela 6, e do estudo realizado por Bagrodia e colaboradores, pode-se concluir que a morfologia lamelar obtida a partir do *casting* com MEK vem do fato da melhor solubilidade dos segmentos de poliestireno neste solvente, o qual permite que o sistema seja convertido na morfologia lamelar devido ao maior tempo em que a fase de PS permanece solvatada na MEK.

A obtenção da morfologia para o SBS também foi relatada em um trabalho em conjunto de Sakurai e Hashimoto.

A solubilidade intermediária proporcionada pelo Tolueno e pelo THF frente ao bloco de poliestireno, proporcionou ao sistema uma morfologia onde os blocos de PS estão altamente interconectados.

Aparentemente a estabilidade da carga nos solventes utilizados permaneceu a mesma, ou seja, não houve esfoliação total da carga e nem estabilização da mesma quando utiliza-se diferentes solventes que possuem diferentes interações intermoleculares com o grafeno.

Para os compósitos analisados, o grafite reconstituído possui dimensões semelhantes tanto no uso do tolueno (Figura 18d), que apresentaria apenas interações do tipo Van der Waals com a carga, quanto no uso da MEK (Figura 18a), que apresentaria ligações de hidrogênio entre a carbonila e as hidroxilas periféricas nas folhas de grafeno quimicamente reduzido. As Micrografias foram obtidas na direção perpendicular a da saída do solvente.

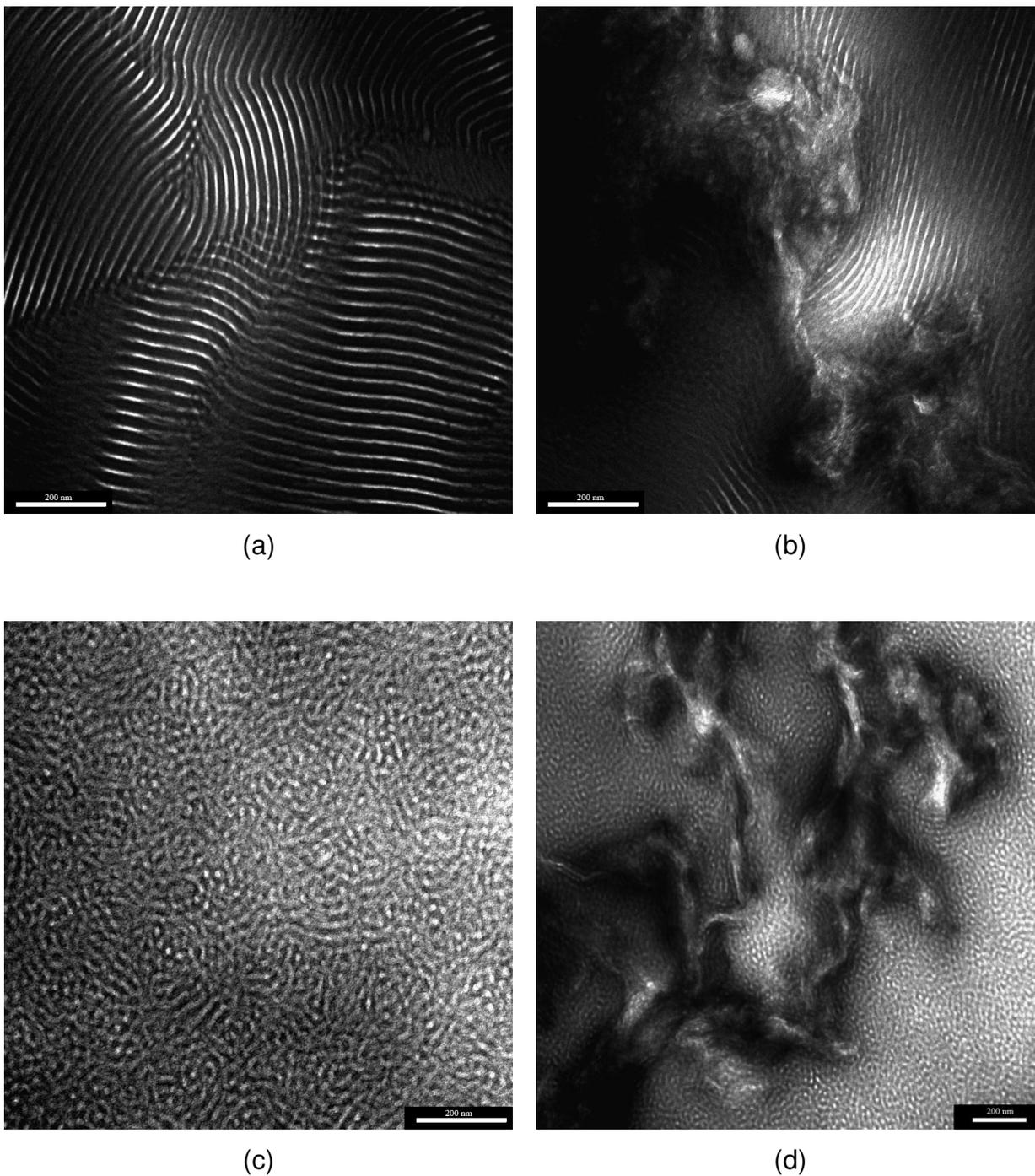


Figura 18: Micrografias obtida por TEM para as amostras obtidas por *casting* utilizando-se como solvente (a e b) MEK e (c e d) Tolueno, com foco nas regiões (a e c) sem carga e (b e d) na presença de grafite. Ambos contendo 5 % em massa de carga.

As imagens mostram que o grafite reconstituído encontra-se recoberto pela matriz de SBS e isso se deve as interações do tipo π -stacking entre os anéis aromáticos do grupo poliestireno e a rede π -conjugada do grafite. Há também a possibilidade de existirem interações do mesmo tipo entre as ligações duplas do polibutadieno e o grafite.

3.2.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A Figura 19 mostra os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para os compósitos de grafite e grafite reconstituído obtidos por extrusão. De um modo geral, verifica-se uma sutil alteração na faixa de temperatura de transição vítrea dos blocos PB e PS, conforme pode ser visualizado na Tabela 7.

Enquanto a adição de até 5% em massa de grafite reconstituído causa um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do bloco PB de até 14 °C, a T_g da fase PS aumenta em até 5 °C. A adição de grafite também leva ao aumento da T_g da fase PB, porém não afeta a fase PS.

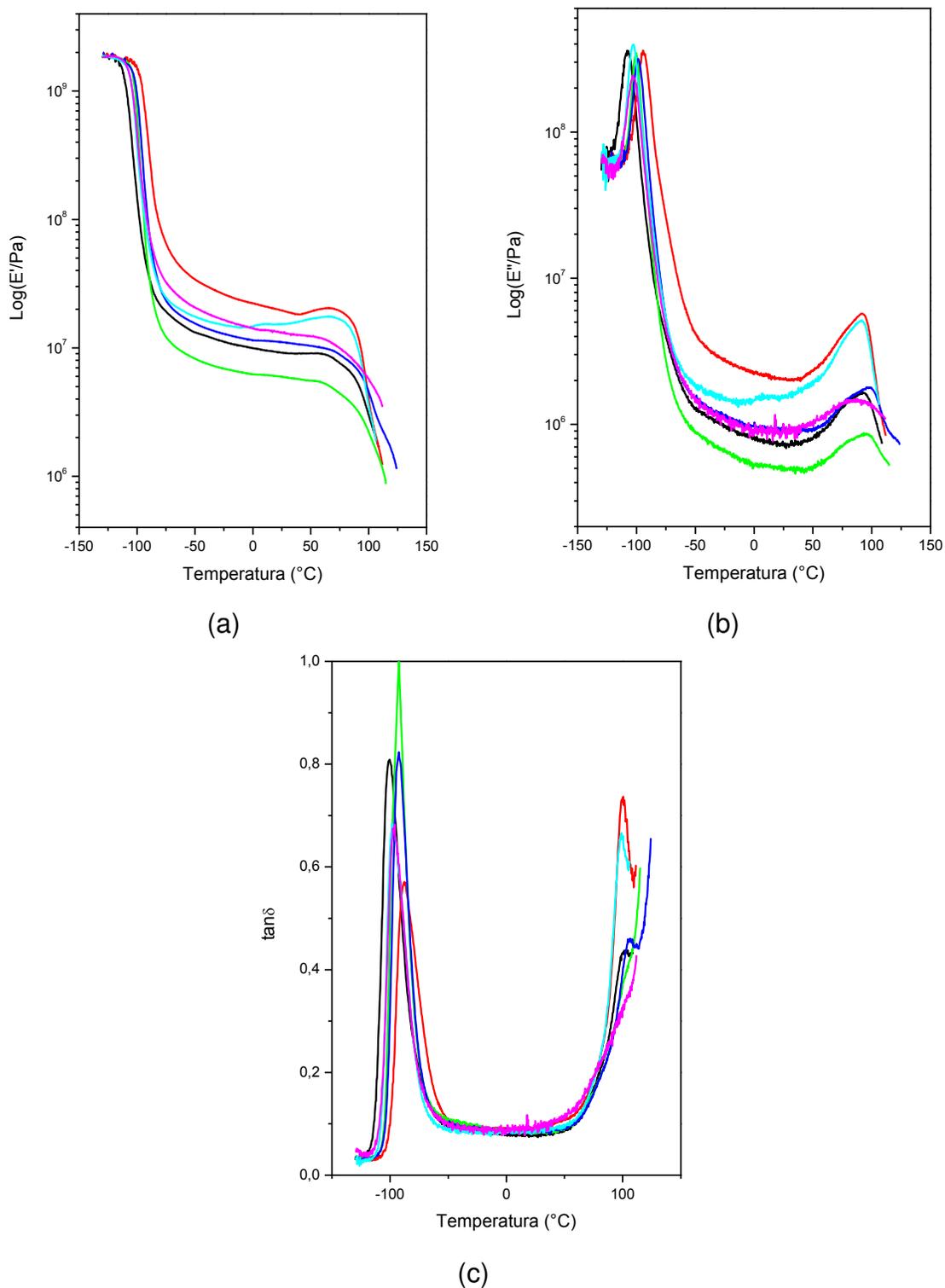


Figura 19: (a) Módulo de armazenamento, (b) Módulo de perda e (c) Fator de perda em função da temperatura para o SBS, SBS_g_1, SBS_g_3, SBS_g_5, SBS_γ_0,5 e SBS_γ_3.

Um reflexo da ação de reforço da carga sobre a matriz polimérica é o aumento do módulo E' na faixa de temperatura entre as transições vítreas dos blocos PB e PS. Nessa região o módulo aumenta na seguinte ordem:

$$\text{SBS}_{g_3} < \text{SBS} < \text{SBS}_{g_5} < \text{SBS}_{\gamma_3} < \text{SBS}_{\gamma_{0,5}} < \text{SBS}_{g_1}$$

Como pode ser observado, a adição de carga teve um efeito de reforço para todas as composições, com exceção do compósito SBS_{g_3} , o qual apresentou valores inferiores de módulo de armazenamento.

A adição de carga confere maior rigidez ao material, como já verificado na literatura^[42,54]. Wang e colaboradores estudaram o efeito da adição de grafite expandido a matriz de NBR, por processamento mecânico e por *látex*. O processamento mecânico gerou uma dispersão uniforme da carga na matriz, porém, houve a formação de grandes aglomerados. O processamento por *látex* gerou compósitos nos quais as nanocargas estão dispersas uniformemente na matriz e apresentam boa adesão.^[54]

Devido a melhor interface entre as nanopartículas e a matriz polimérica, e maior razão de aspecto das nanocargas, os nanocompósitos apresentaram de maneira mais pronunciada o efeito de reforço, verificando-se o aumento progressivo do módulo de armazenamento com o aumento no teor de carga.^[54]

Para os compósitos obtidos no presente estudo, as cargas encontram-se uniformemente dispersas na matriz polimérica, porém não há esfoliação do grafite, motivo pelo qual observa-se para os nanocompósitos (grafite reconstituído) maior efeito de reforço da carga do que para os compósitos (grafite).

Na tabela 5 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea, T_g , determinadas como as temperaturas correspondentes aos máximos dos picos das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$. A diferença entre os valores de T_g determinados destas duas maneiras, ΔT_g reflete a largura do espectro de relaxação. Para a fase PS, ΔT_g varia em torno de 6-8 °C. Para a fase PB, ΔT_g varia de 5 a 14 °C. Esta variação é típica de polímeros que apresentam distribuições relativamente estreitas de tempos de relaxação. Isso significa que os blocos PB e PS individualmente são constituídos por sequências estereoregulares de meros e os blocos apresentam massa molar definida (polidispersidade próxima de 1), o que é esperado para um copolímero tribloco obtido por polimerização aniônica. É importante ressaltar que embora ocorra um deslocamento

da Tg da fase PB, o espectro de relaxação, mais especificamente, os modos de relaxação provavelmente não são afetados.

Tabela 7: Temperatura de transição vítrea dos blocos do SBS e seus compósitos obtidos por processamento mecânico

Material	Tg Bloco PB (°C)		Tg Bloco PS (°C)	
	Max. E''	Max. tgδ	Max. E''	Max. tgδ
SBS	-108	-101	92	100
SBS_g_1	-94	-87	92	99
SBS_g_3	-100	-92	95	100
SBS_g_5	-98	-92	97	105
SBS_γ_0,5	-103	-98	92	98
SBS_γ_3	-103	-97	85	89

"PB" – Bloco polibutadieno; "PS" – Bloco poliestireno

Nas figuras 21 e 22 são apresentadas as propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) em função da temperatura para amostras de SBS e de seus compósitos preparadas por *casting* a partir de soluções em diferentes solventes.

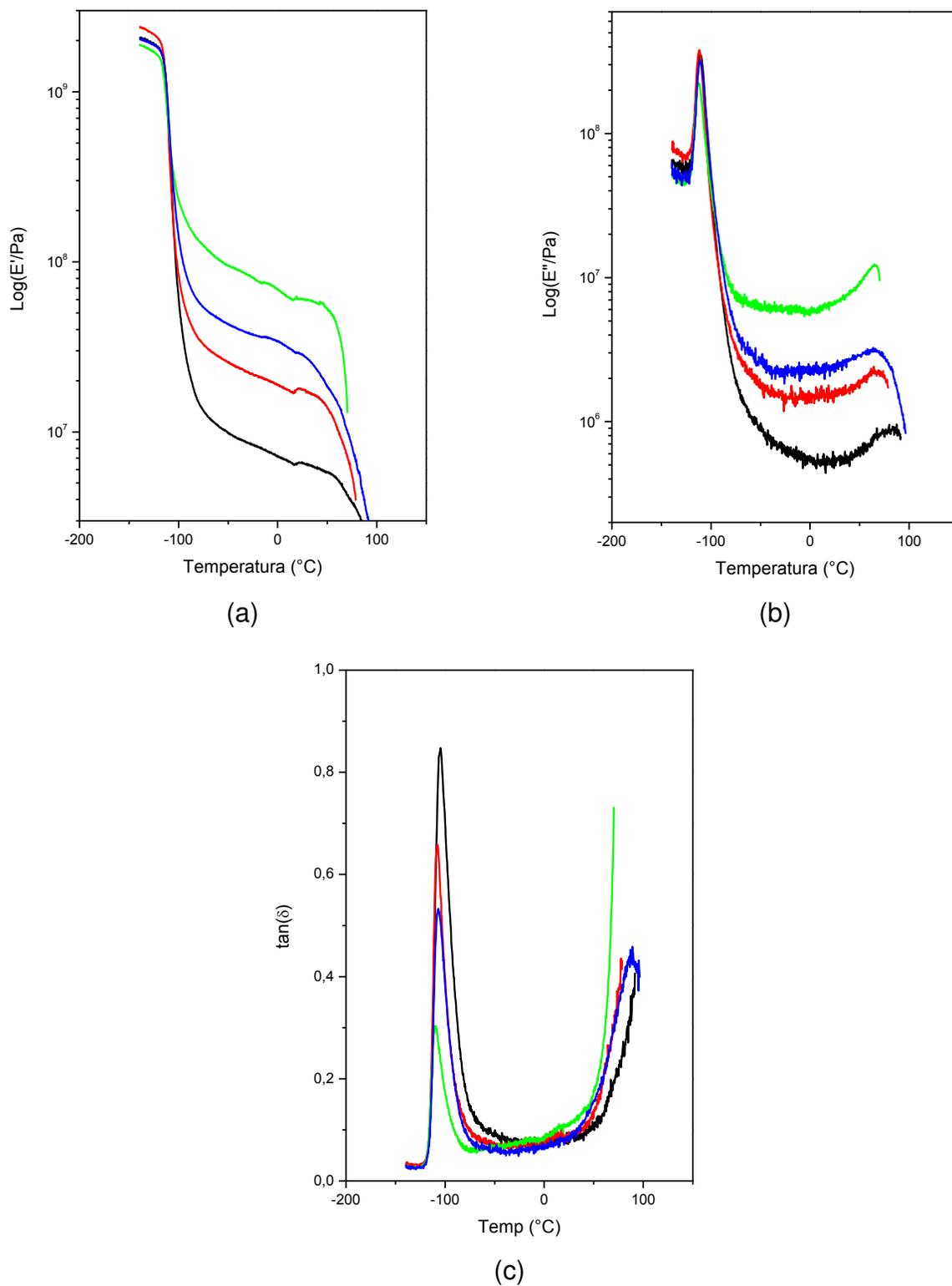


Figura 20: (a) Módulo de armazenamento E' , (b) Módulo de perda E'' e (c) Fator de perda $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes SBS_{Hep} , SBS_{Tol} , SBS_{MEK} , SBS_{THF} .

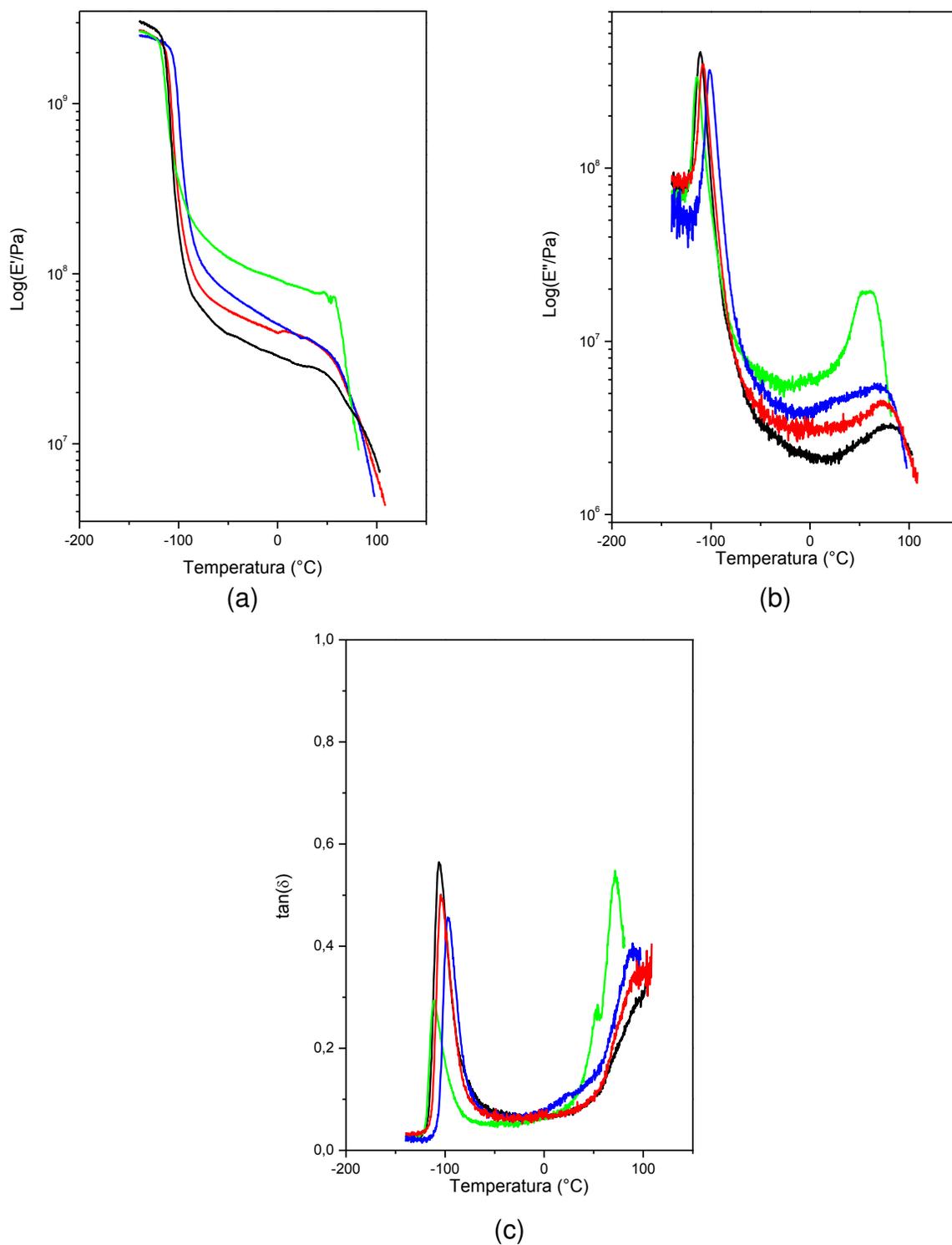


Figura 21: (a) Módulo de armazenamento E' , (b) Módulo de perda E'' e (c) Fator de perda $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes SBS_γ_5Hep, SBS_γ_Tol, SBS_γ_MEK, SBS_γ_THF.

Os diferentes comportamentos dinâmico-mecânicos observados na Figura 20 são consequência direta da influência de diferentes solventes orgânicos sobre a morfologia do SBS. Como reportado por Sakurai e colaboradores^[66], a utilização de diferentes solventes levam a formação de diferentes morfologias devido a fatores como o parâmetro de solubilidade do solvente e a taxa de evaporação do solvente.

Os valores de módulo na região elástica (entre as temperaturas de transição vítrea dos blocos PB e PS) seguem a ordem abaixo:

$$E': \text{SBS}_{\text{Hep}} < \text{SBS}_{\text{Tol}} < \text{SBS}_{\text{THF}} < \text{SBS}_{\text{MEK}}$$

A queda mais acentuada do módulo de armazenamento na região de transição vítrea da fase PB do SBS_{Hep} , comparativamente aos outros filmes, indica que o copolímero deve ter uma morfologia que resulte em predominância das propriedades da fase PB sobre a fase PS.

Os filmes obtidos por *casting* de soluções em butanona (MEK), por sua vez, apresentam os valores mais elevados de módulo de armazenamento na região elástica, o que implica em maior força elástica. Para borrachas reticuladas a força elástica ou resistência a deformação está relacionada a densidade de reticulação. Portanto, neste caso a morfologia do SBS deve ser tal que os blocos de PS são mais eficientes como nós de reticulação. De fato, a morfologia da fase SBS destes filmes mostrou-se ser lamelar (Figura19).

Bagrodia e Wilkes relataram que a proximidade entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do poliestireno levam a morfologias de fases interconectadas.^[55] Esta interconectividade justifica-se pelo maior tempo que a fase de PS permanece solvatada, a qual permitia a formação das morfologias cilíndricas e lamelares, sendo que essa última, devido a maior interface PS/PB e extensa conectividade dos blocos PS, apresentava maiores valores de módulo de Young como consequência da maior contribuição da fase mais rígida (PS).^[55]

Os filmes de SBS obtidos a partir de soluções de tolueno e THF apresentaram módulo de armazenamento entre a Tg dos blocos PB e PS intermediário aos demais filmes. De acordo com a análise de TEM, a fase de SBS no compósito obtido por *casting* de soluções em tolueno apresenta morfologia complexa e altamente

interconectada (Figura 18). Portanto, infere-se que a morfologia de filmes obtidos de soluções de THF apresentam morfologia similar.

Para os materiais obtidos por *casting* verifica-se uma leve alteração na temperatura de transição vítrea da fase PB. Quando se compara os valores de Tg dos compostos obtidos por *casting* (Tabela 8) com os materiais obtidos por processamento mecânico (Tabela 7), verificam-se diferenças acentuadas nos valores.

Com relação a Tg da fase PS, verifica-se uma grande diferença nos valores medidos para os materiais oriundos do processamento mecânico e dos filmes obtidos por *casting*.

Isso pode ser explicado pela diferença na morfologia dos materiais em função do processo de obtenção.

Tabela 8: Temperatura de transição vítrea obtidos dos materiais obtidos por *casting*

Material	Tg Bloco PB (°C)		Tg Bloco PS (°C)	
	Max. E''	Max. tg δ	Max. E''	Max. tg δ
SBS _{Heptano}	-111	-105	76	-
SBS _{MEK}	-113	-111	66	-
SBS _{Tolueno}	-112	-107	68	-
SBS _{THF}	-111	-107	66	88
SBS _{γ_5} _{Heptano}	-111	-106	79	97
SBS _{γ_5} _{MEK}	-114	-112	60	70
SBS _{γ_5} _{Tolueno}	-108	-104	74	95
SBS _{γ_5} _{THF}	-101	-97	67	88

A análise das curvas $\tan \delta \times T$ revela que o controle morfológico alterou a capacidade dos materiais em converter energia mecânica (variação dos valores de $\tan \delta$).

A maior rigidez do **SBS**_{MEK}, causada pela morfologia lamelar, proporciona ao material uma contribuição superior da componente elástica frente a componente viscosa. Para o **SBS**_{Hep}, sua morfologia complexa permite ao material converter quase que totalmente a energia mecânica em energia térmica devido a componente viscosa ser mais pronunciada nesta morfologia, a qual se equivale a uma borracha pouco reticulada.

Com relação aos compósitos, a incorporação de 5 % em massa de grafite reconstituído ao SBS provoca alterações nas propriedades mecânicas dos materiais. Para todos os compósitos obtidos houve o efeito de reforço proporcionado pelo grafite reconstituído. A Tabela 9 sumariza os valores aproximados de módulo de armazenamento a 25 °C para os compósitos analisados.

Tabela 9: Módulo de armazenamento a 25 °C para os materiais obtidos por *casting*

Material	E' (25 °C) x10 ⁷ Pa
SBS_{Heptano}	0,65
SBS_{MEK}	6,0
SBS_{Tolueno}	1,8
SBS_{THF}	2,8
SBS_γ_5_{Heptano}	2,9
SBS_γ_5_{MEK}	8,3
SBS_γ_5_{Tolueno}	4,3
SBS_γ_5_{THF}	4,2

Como pode ser observado, sempre há um leve aumento no valor do módulo de armazenamento com a adição da carga, representando um aumento na rigidez do material.

O efeito de reforço mecânico proporcionado pela adição do grafite reconstituído foi mais pronunciado para o compósito **SBS_γ_5_{Heptano}**, no qual houve um aumento de 400 % no valor de E'.

Para os outros compósitos, a morfologia mais ordenada faz com que o efeito de reforço mecânico, atribuído a adição da carga rígida, seja menos pronunciado que os fatores morfológicos, logo, não há alteração significativa nos valores de módulo de armazenamento.

3.2.3 Propriedades mecânicas – Ensaio de tração

A Figura 22 apresenta as curvas médias de tensão em função da deformação para os compósitos obtidos por processamento mecânico.

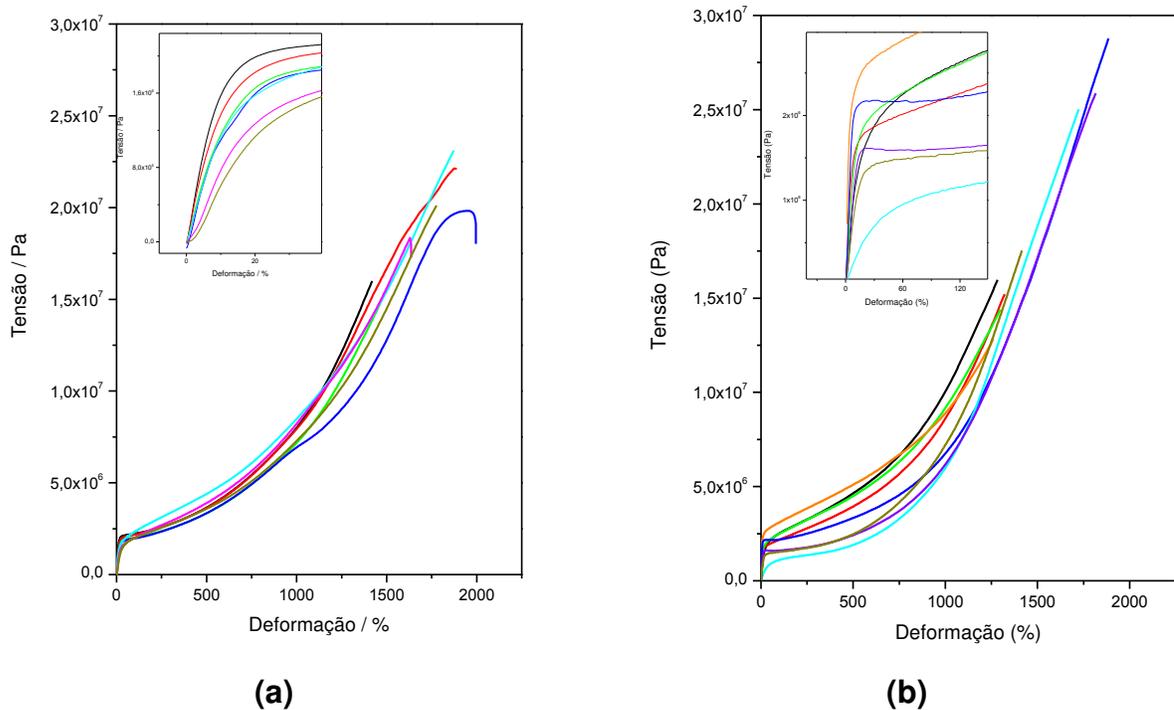


Figura 22: Curvas de tensão-deformação para os compósitos obtidos por (a) Extrusão (SBS, SBS_{g_0,5}, SBS_{g_1}, SBS_{g_3}, SBS_{g_5}, SBS_{γ_0,5} e SBS_{γ_3}) e (b) *casting* (SBS_{γ_5heptano}, SBS_{γ_5THF}, SBS_{γ_5Tolueno}, SBS_{γ_5MEK}, SBS_{MEK}, SBS_{heptano}, SBS_{THF} e SBS_{Tolueno}) .

Para os compósitos obtidos por mistura mecânica não foi possível determinar a tensão na ruptura pois os corpos de prova não romperam durante o ensaio devido aos mesmos serem muito espessos. Outro fator a ser considerado foi o fato das “garras” não segurarem as amostras após o escoamento plástico das mesmas.

As curvas tensão x deformação para o SBS e para os compósitos apresentaram comportamento típico de um elastômero reticulado: um aumento abrupto da tensão para deformações de baixa magnitude (30 %), seguida de uma região em que a tensão pouco varia com a deformação (até aproximadamente 400 % de deformação para os materiais processados por extrusão), e por fim um aumento gradativo da tensão, que se torna mais acentuado acima de 1000 % de deformação. Este aumento da tensão resulta da limitação de deformação dos blocos de PB imposto pelos blocos PS ou “nós

físicos”. Quanto maior a deformação imposta ao material, maior é o efeito dos blocos PS nas relaxações da fase PB.

Curiosamente, nos ensaios de tração as cargas grafite e grafite reconstituído atuam, em alguns casos, no sentido de diminuir o módulo de Young. Em outras palavras, diminui o trabalho mecânico para a deformação de cadeias (mudanças conformacionais).

As Micrografias apresentadas na seção 3.4 mostram que as partículas de grafite tem comprimento da ordem de 10 μm e espessura da ordem de 300 nm. Portanto, as partículas tem dimensões que superam consideravelmente as dimensões de segmentos de cadeias envolvidos em mudanças conformacionais, que resultam na deformação macroscópica do material.

Analisando-se a região de deformação em 40 % (Figura 23-a) para os compósitos preparados por mistura mecânica, observa-se de fato que a presença de grafite ou de grafite reconstituído afeta a tensão necessária para se deformar o SBS, contribuindo para a redução desta. Isso pode ser explicado pela capacidade lubrificante do grafite durante a deformação do compósito induzida pelo ensaio mecânico, o qual pode ser esfoliado devido ao cisalhamento imposto pela deformação da matriz polimérica. A tensão de cisalhamento necessária para se esfoliar o grafite encontra-se na faixa de 0,48 MPa, de acordo com a literatura^[67]. Tanto o módulo, como a tensão na ruptura do SBS e seus compósitos de grafite, são da ordem de 10MPa. Isto significa que os compósitos, durante o estiramento nos eventos mecânicos, experimentam tensão de cisalhamento suficiente para promover a esfoliação do grafite.

Em 400 % (Figura 23a), novamente, há redução da tensão necessária para se deformar o material, exceto quando se tem 5% em massa de grafite. O aumento na tensão necessária para se deformar o SBS_g_5 em 400 % pode ser devido ao efeito de reforço conferido pela adição da carga rígida. A saturação do sistema com a adição de 5 % em massa de grafite compensa o efeito lubrificante da carga fazendo a mesma atuar como agente de reforço.

Para deformações maiores, 1000 e 1400 % (Figura 23-b), inicialmente a tensão tende a cair para teores de carga abaixo de 5% em massa de grafite, havendo

recuperação quando a carga é alterada para o grafite reconstituído, novamente, esse comportamento pode ser devido a efeitos morfológicos ou lubrificantes da carga.

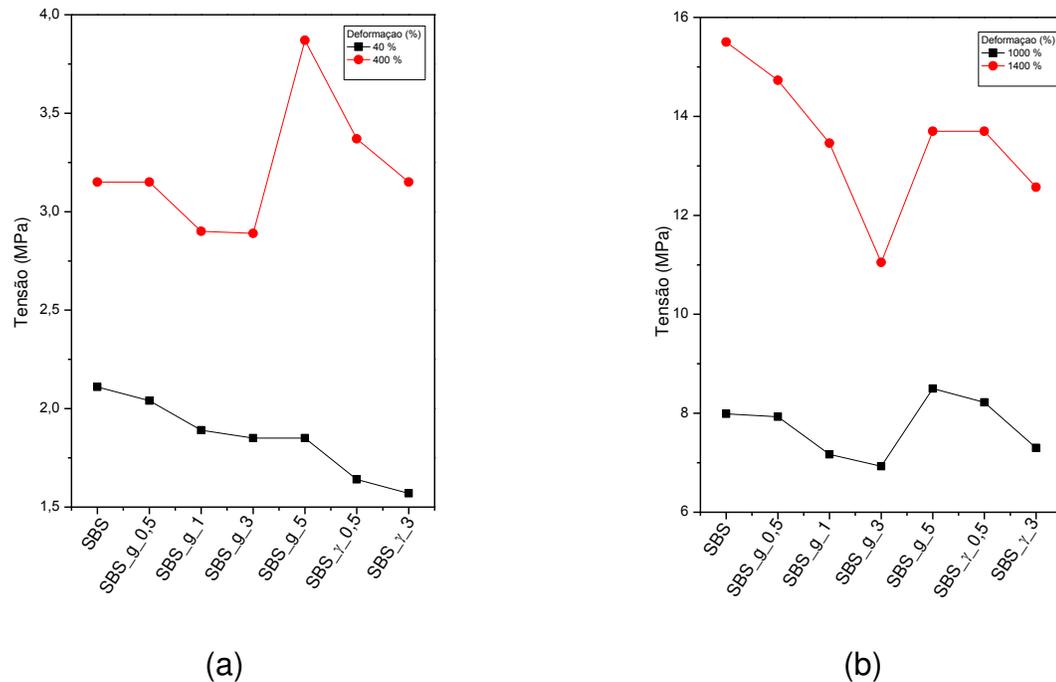


Figura 23: Tensão em função do teor de carga para as amostras obtidas por processamento mecânico a (a) baixas deformações e (b) elevadas deformações

Na tabela 10 encontram-se algumas propriedades mecânicas do SBS e seus compósitos obtidos por extrusão e moldagem por injeção e SBS por *casting*.

Nota-se que há uma diferença significativa de propriedades em função da história de preparo das amostras, que como já discutido, determina a morfologia do SBS.^[41]

De forma geral, os compósitos obtidos pelo método *casting* apresentaram menor capacidade de deformação que o de suas respectivas matrizes poliméricas puras, isso pode ser devido ao efeito de reforço atribuído pela carga, a qual aumenta a rigidez do material. Este comportamento pôde ser verificado nos ensaios dinâmico-mecânicos.

A introdução de 5 % em massa de carga de grafite reconstituído acarretou em aumento do módulo com exceção do SBS_γ_5_{heptano}, que apresentou comportamento similar ao SBS_γ_3 (mistura mecânica).

Tabela 10: Valores de Módulo de Young e tensão na ruptura para os compósitos obtidos por *casting* e valores de Módulo de Young para os compósitos obtidos por processamento mecânico

Amostra <i>Casting</i>	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Amostra Extrusão/ Injeção	Módulo de Young (MPa)
SBS _{Butanona}	44 ± 4	29	SBS	15 ± 2
SBS _{Heptano}	29 ± 2	25	SBS_g_0,5	10 ± 2
SBS _{THF}	20 ± 2	26	SBS_g_1	9 ± 5
SBS _{Tolueno}	11 ± 0,3	18	SBS_g_3	11 ± 1
SBS_γ_5 _{Butanona}	45 ± 14	13	SBS_g_5	9 ± 2
SBS_γ_5 _{heptano}	14 ± 2	16	SBS_γ_0,5	8 ± 4
SBS_γ_5 _{THF}	25 ± 6	15	SBS_γ_3	5 ± 1
SBS_γ_5 _{Tolueno}	22 ± 1	14		

Em linhas gerais, houve um aumento no módulo de Young quando foi adicionado o grafite reconstituído à matriz de SBS. Este aumento justifica-se pela dispersão da carga rígida de grafite reconstituído no SBS e a efeitos interfaciais, como adesão, sobre a eficiência da transferência de energia mecânica entre as fases.

Como o grafite reconstituído apresenta grupos oxidados polares, a energia de interação entre as lamelas de grafeno pode ser maior que no caso do grafite, o que, em princípio, teria um impacto negativo na esfoliação. Além disso, as lamelas ou folhas de grafeno que constituem o grafite são planares, enquanto o grafeno quimicamente reduzido que constitui o grafite reconstituído não são totalmente planares devido a presença de carbonos sp³ e espécies oxidadas. Isto também desfavorece o deslizamento das lamelas. Com isto, o efeito de lubrificação não se verifica para os compósitos de grafite reconstituído.

3.2.4 Termogravimetria

A partir das curvas termogravimétricas em atmosfera inerte apresentadas na Figura 24-a, pôde-se verificar que a carga não afeta a estabilidade térmica da matriz polimérica. A diferença observada para a massa residual em atmosfera inerte deve-se a carga que não se decompõem em tais condições.

No caso dos ensaios realizados em atmosfera oxidante, Figura 24-b, a cinética de degradação da matriz não é alterada e todos os fenômenos que ocorrem na faixa de 450°C são devido a decomposição oxidativa da carga.

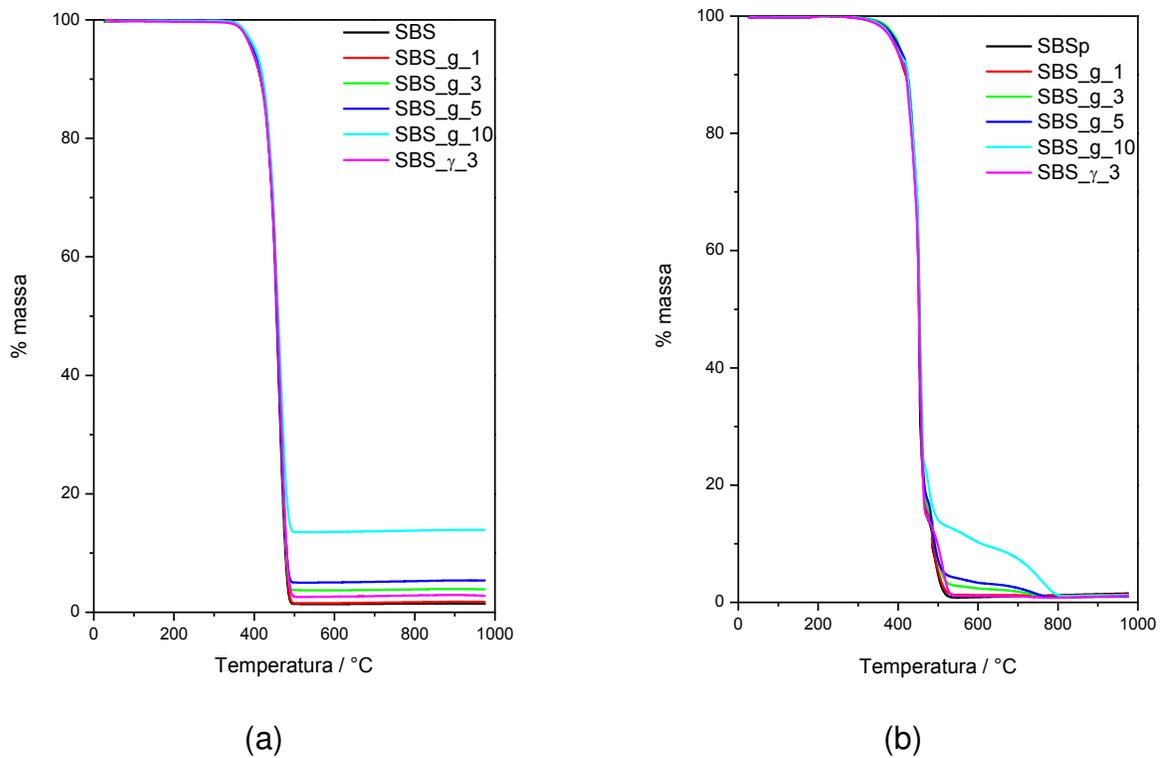


Figura 24: Curvas termogravimétricas: (a) atmosfera inerte, (b) oxidante.

A alta estabilidade térmica do grafite, comparativamente a matriz SBS torna possível estimar o percentual de carga adicionado a matriz a partir da massa residual em 600°C, temperatura na qual a total decomposição do SBS. A Tabela 11 sumariza os resultados, os quais demonstram que a quantidade de carga adicionada a matriz determinada experimentalmente é muito próximo ao valor nominal.

Tabela 11: Massa residual a 600 °C para o ensaio termogravimétrico em atmosfera inerte

Amostra	% massa residual
SBS	1
SBS_g_1	2
SBS_g_3	4
SBS_g_5	5
SBS_g_10	14

3.2.5 Propriedades elétricas

Foram obtidas em uma faixa de potencial de 0,5 V a 10 V no ensaio de quatro-pontas/Coleman curvas de corrente em função da diferença de potencial aplicada, sendo a derivada desta curva a resistência do material. A Figura 25 mostra um gráfico típico obtido nestes experimentos, de resistência em função da diferença de potencial. Este gráfico permite determinar as condições ótimas de potencial para o ensaio, que corresponde a condição em que a resistência é constante. Neste caso, adotou-se o potencial de 5 V.

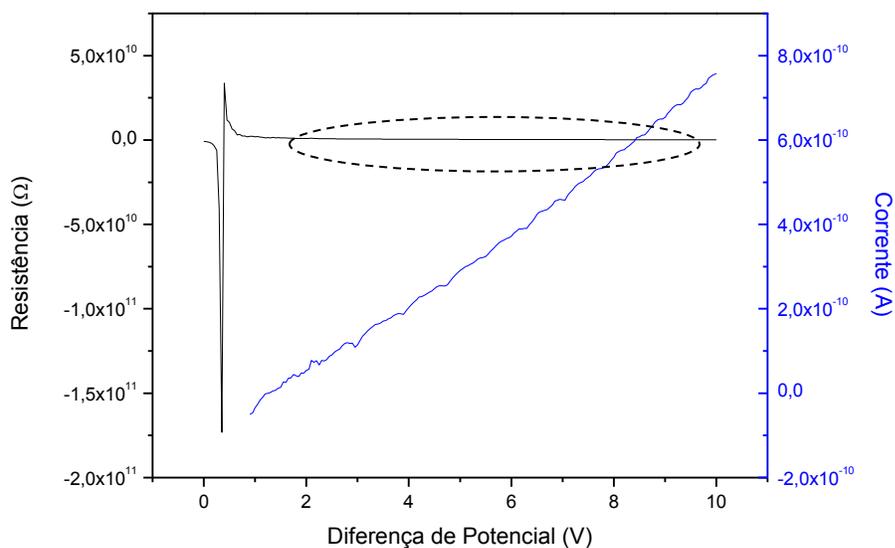


Figura 25: Resistência em função da diferença de potencial aplicada ao SBS

A Tabela 12 sumariza os resultados obtidos de condutividade calculados para a diferença de potencial aplicada de 5 V para os diferentes compósitos, aplicando-se a equação 1.^[59]

$$\sigma = \frac{G \ln 2}{\pi w F \left(\frac{w}{s}\right)} \text{Equação 1}$$

Onde: σ é a condutividade, G é a condutância, w é a espessura da amostra e $F(w/s)$ é o fator de correção, que para as amostras obtidas possui valor aproximadamente igual a 1.

Tabela 12: Condutividade elétrica dos materiais obtidos

Material	Condutividade S cm⁻¹	Material	Condutividade S cm⁻¹
SBS	Inferior a 10 ⁻⁹	Grafite reconstituído	8,0
Processamento Mecânico		Casting	
SBS_g_1	1,5 x10 ⁻⁸	SBS_γ_5Tolueno	(3,3±0,4)x10 ⁻³
SBS_g_3	1,4 x10 ⁻⁹	SBS_γ_5Butanona	(1,3±0,1)x10 ⁻²
SBS_g_5	7,9 x10 ⁻⁹	SBS_γ_5Heptano/CH ₂ Cl ₂	(1,0±0,3)x10 ⁻²
SBS_g_10	4,8 x10 ⁻⁹	SBS_γ_5THF	(2,6±0,7)x10 ⁻³
SBS_γ_0.5	8,4 x10 ⁻⁹	SBS_γ_10THF	(1,10±0,01) x10 ⁻¹
SBS_γ_1	2,0 x10 ⁻⁸		
SBS_γ_10	1,2 x10 ⁻⁵		

Com base nos resultados apresentados (Tabela 3), pode-se verificar que a condutividade elétrica do grafite reconstituído está subestimada. O valor inferior obtido pode estar relacionado ao preparo de amostra, moldagem por compressão, que não permite a perfeita sobreposição das partículas impedindo uma medida mais apurada.

Para os compósitos baseados em grafite e SBS, não se pode concluir se há alteração na condutividade elétrica do material devido ao fato do equipamento utilizado nas medidas não apresentar sensibilidade o suficiente para se determinar a condutividade elétrica inferior a $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$.

Provavelmente, a baixa razão de aspecto do grafite faz com que os compósitos obtidos com esta carga possuam valores de limite de percolação mais elevados, não sendo os mesmos atingidos no presente estudo.

Utilizando-se o valor de condutividade típico para borrachas encontrados na literatura^[62] ($10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$), tem-se que para o compósito contendo 5% em massa de grafite reconstituído preparado por *casting*, há um aumento de mais de 14 ordens de grandeza na condutividade elétrica do compósito em relação a matriz polimérica pura.

A flutuação nos valores de condutividade elétrica para os compósitos obtidos por *casting*, contendo 5% em massa de grafite reconstituído, pode ser influência da variação na viscosidade da solução polimérica que deu origem a estes filmes, a qual interfere na formação da rede de percolação.

Para o compósito contendo 10 % em massa de grafite reconstituído o aumento foi de 15 ordens de grandeza.

Foi analisado também, a partir dos dados oriundos da tabela 12, a influência da preparação do compósito na condutividade elétrica. Enquanto o compósito SBS_γ_10, preparado por processamento mecânico, apresenta condutividade elétrica de $1,2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, o SBS_γ_10_{THF} apresenta condutividade 4 ordens de grandeza superior ($1,10 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$). De acordo com Gua-Hua Chen e colaboradores, o processamento mecânico leva a ruptura das lamelas com redução da razão de aspecto do grafeno, dificultando a formação da rede de percolação.^[40]

Estes mesmos autores obtiveram resultados semelhantes ao do SBS_γ_10_{THF} em compósitos de PMMA/grafeno preparados por polimerização *in situ*. A condutividade elétrica dos compósitos atingiu valores de até $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$, porém, após processarem mecanicamente o compósito com PVC, com a finalidade de se obter melhorias nas propriedades mecânicas, o compósito ternário apresentou o valor de condutividade elétrica de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

Como o grafite expandido e o grafeno quimicamente reduzido apresentam alto grau de oxidação, os mesmos são suscetíveis à quebra das ligações covalentes, reduzindo-se a razão de aspecto da carga e aumentando-se o limite de percolação para materiais obtidos por mistura mecânica.^[40]

Para se confirmar o efeito do dano causado pelo processamento mecânico, foram obtidos filmes pelo método *casting* dos compósitos obtidos por processamento mecânico.

Corpos de prova injetados contendo 10% em massa de grafite reconstituído foram dissolvidos em solventes orgânicos e transferidos para placas de PTFE, após a evaporação do solvente, discos obtidos a partir dos filmes finos tiveram a sua condutividade elétrica medida tanto na face em contato com o PTFE quanto na face exposta à atmosfera.

Como já era esperado, a condutividade desses filmes “reconstituídos” não se aproximava da condutividade dos materiais obtidos exclusivamente por *casting*, conforme pode ser observado na Tabela 13.

Verificou-se também uma possível precipitação da carga, já que a face do filme em contato com a atmosfera possui condutividade elétrica muito inferior a da apresentada pela face do filme que estava em contato com o fundo da placa de PTFE. Esse fato justifica-se pela diferença na taxa de evaporação dos solventes, a qual é função da temperatura de ebulição dos mesmos. Como o tolueno é o solvente com o maior ponto de ebulição, sua taxa de evaporação é menor e permite que a carga precipite.

Tabela 13: Condutividade dos compósitos reconstituídos

Material	Condutividade (PTFE) S cm⁻¹	Condutividade (Atmosfera) S cm⁻¹
SBS_γ_10_{THF}	$(3,02 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	$(1 \pm 2) \times 10^{-3}$
SBS_γ_10_{Tolueno}	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(4 \pm 0,4) \times 10^{-8}$
SBS_γ_10_{Butanona}	$(4,5 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(2,2 \pm 3,2) \times 10^{-4}$
SBS_γ_10_{Heptano/CH₂Cl₂}	$(7 \pm 4) \times 10^{-3}$	$(2 \pm 2) \times 10^{-5}$

Os filmes reconstituídos contendo 10% em massa de grafite reconstituído tiveram a sua faixa de condutividade semelhante ao dos compósitos contendo 5% em massa de grafite reconstituído obtidos por *casting*, logo, pode-se inferir que o processo de extrusão e moldagem por injeção levou a danos na estrutura da carga.

Valores semelhantes de condutividade elétrica foram reportados na literatura, por exemplo, Lianga J^[60] e colaboradores obtiveram compósitos de Grafeno/Resina epóxida a partir da mistura em solução água/acetona. A condutividade para o compósito contendo aproximadamente 2 % em massa de grafeno foi da ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Zhang e colaboradores obtiveram êxito na obtenção de monofolhas de grafeno utilizando o método de Staudenmaier para oxidação seguida de redução térmica. O procedimento adotado otimiza a esfoliação porém reduz a razão de aspecto da carga, como consequência, os compósitos de PS/grafeno contendo 3% em volume de grafite (aproximadamente 6% em massa) apresentaram condutividade elétrica da ordem de $10^{-1} \text{ S. cm}^{-1}$.^[41]

Hu H.^[61] e colaboradores prepararam compósitos baseados em grafeno disperso em poliestireno por polimerização *in situ*, e obtiveram o valor de condutividade na ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ com a utilização de 2,0 % em massa de carga.

Os resultados de condutividade elétrica dos compósitos SBS/grafite reconstituído desenvolvidos neste trabalho mostram que a faixa de condutividade característica de materiais semicondutores foi atingida com 5% em massa, ou 2,5% em volume de carga. Este desempenho é superior aos reportados na literatura e discutido ao longo do texto.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos duas séries de compósitos baseados em SBS/grafite e SBS/grafite reconstituído. As cargas tiveram um impacto diferenciado sobre as propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos. Enquanto o grafite reconstituído atua como carga de reforço, a grafite promoveu a diminuição do módulo. Por outro lado, a condutividade elétrica dos compósitos de grafite reconstituído foram no mínimo 4 ordens de grandeza superior à série de compósitos de grafite. Estes resultados possibilitaram concluir que a maior razão de aspecto da carga leva tanto a maior rigidez da matriz, como a menores limites de percolação para condutividade elétrica.

REFERÊNCIAS

- [1] – <http://old.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/molecules.html#1.1> acessado em 11/06/2012 às 23:00
- [2] – Young, R.J., Lovell, P.A.; Introduction to Polymers; 2nd edition, pp 1
- [3] – Canevarolo, S.V.Jr.; Ciência dos Polímeros; 2ª edição, pp 17
- [4] – International Organization for Standardization. ISO 1382: Rubber Vocabulary, 5 th edition, 2008
- [5] – Mark, J.E.; Rubber Elasticity; J. Chem. Educ., 58, 898, 1981
- [6] – Hoffmann, W.; Rubber Technology Handbook; Oxford University Press, New York, 1989
- [7] – International Rubber Study Group, Rubber Statistical Bulletin, 2009
- [8] – Morais, I.A.C., Bertoldi, A., dos Anjos, A.T.M.; “Estimativa de um modelo não linear para as exportações brasileiras de borracha no período 1992-2006”; Rev. Econ. Sociol. Rural, 48 679-704, 2010
- [9] – Mark, J.E.; “Polymer data Handbook”, Oxford University Press, 1999 pp. 323
- [10] – Morton, M. - Rubber Technology, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [11] – Passador, F. R., Pessan, L, A. E Rodolfo Jr., A.; “Blendas PVC/NBR por processamento reativo I: desenvolvimento do processo de vulcanização Dinâmica in situ. “ ; Polímeros, 17, 80-84, 2007
- [12] – Holden, G. Thermoplastic Elastomers. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology. 2010
- [13] - Odian, G.; *Principles of Polymerization.*; Wiley-Interscience, 2004, p. 464.

-
- [14] - Pakula, T., Saijo, K., Kawai, H., Hashimoto, T., Deformation behavior of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with cylindrical morphology, *Macromolecules*, 18, 1294, 1985
- [15] – M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich; “Polymerization Initiated By Electron Transfer To Monomer. A New Method Of Formation Of Block Polymers”; *J. Am. Chem. Soc.*, 78 2656–2657 1956
- [16] – Holden, G., Milkovich, R.; Shell, US 3 265 765, 1962
- [17] – Brandt, H.D., Nentwig, W., Rooney, N., Laflair, R.T., Wolf, U.U., Duffy, J., Puskas, J.E., Kaszas, G., Drewitt, M., Glander, S., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, “Rubber, 5. Solution Rubbers”, Willey, Vol. 31, pp 652 2011
- [18] – Bianchi, U., Pedemonte, E., Turturro, A.; “Morphology of styrene-butadiene-styrene block copolymers”, *Polymer*, 11, 268–276 1970
- [19] – Ittner, C.A., Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 1998
- [20] – Huy, T.A., Hay, L.H., Adhikari, R., Weidisch, R., Michler, G.H., Knoll, K., Influence of interfacial structure on morphology and deformation behavior of SBS block copolymers; *Polymer*, 44, 1237-1245, 2003
- [21] – Kuilaa, T., Bhadrab, S., Yaoa, D., Kimc, N.H., Bosed, S., Leea, J.H.; Recent advances in graphene based polymer composites; *Progress in Polymer Science*, 35 , 1350–1375, 2010
- [22] – Huang, H., Hu, Z., Chen, Y., Zhang, F., Gong, Y., He, T., “Effects of casting solvents on the formation of inverted phase in block copolymer thin films”, *Macromolecules* 37 6523-6530 2004

-
- [23] – Rai, M., Yadav, A., Gade, A. ; Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials; *Biotechnology Advances*, 27, 76–83, 2009
- [24] – Dey, K.K., Panda, B.R., Paul, A., Basu, S., Chattopadhyay, A.; Catalytic gold nanoparticle driven pH specific chemical locomotion; *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 335–341, 2010
- [25] – Ando, T.; Carbon nanotubes and exotic transport properties; *Physica E*, 22, 656 – 661, 2004
- [26] – Dyakonov, V.; The polymer–fullerene interpenetrating network: one route to a solar cell approach; *Physica E*, 14, 53 – 60, 2002
- [27] – Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.; Polymer based molecular composites; *Materials Research Society*, 171, 45-50, 1990
- [28] – Shao, W., Wang, Q., Ma, H.; Study of polypropylene/montmorillonite nanocomposites prepared by solid-state shear compounding (S3C) using pan-mill equipment: the morphology of montmorillonite and thermal properties of the nanocomposites; *Polymer International*, 54, 336–341, 2005
- [29] – Xu, J.T., Zhao, Y., Wang, Q., Fan, Z.; Isothermal crystallization of intercalated and exfoliated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization, *Polymer*, 46, 11978–11985, 2005
- [30] - Gonella B., L.; “Nanocompósitos De Poliamida 6 Com Montmorillonitas E Xisto”, Tese de doutorado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2007
- [31] – Hummers, W. Jr., Offeman, R.E.; Preparation of Graphite Oxide; *Journal of American Chemical Society*, 80, 1339, 1958

-
- [32] – Cassagneau, T., Guérin, F., Fendler, J. H.; Preparation and Characterization of Ultrathin Films Layer-by-Layer Self-Assembled from Graphite Oxide Nanoplatelets and Polymers; *Langmuir*, 16, 7318-7324, 2000
- [33] – Chandra, S., Sahu, S., Pramanik, P.; A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation; *Materials Science and Engineering B*, 167, 133–136, 2010
- [34] – Li, D., Ller, M.B.M., Gilje, S., Kaner, R.B., Wallace, G.G.; Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets; *Nature Nanotechnology*, 3, 101, 2008
- [35] – Sungkoo, L., Sangmyung, L., Eunhee, L., Kyeong K., L.; Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 483-486, 2010
- [36] – Yang, X., Loos, J., Veenstra, S.C., Verhees, W.J.H., Wienk, M.M., Kroon, J.M., Michels, M.A.J., Janssen, R.A.J., “Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells”, *Nano Lett.*, 5 579–583 2005
- [37] – Li, N., Huang, Y., Du, F., He, X., Lin, X., Gao, H., Ma, Y., Li, F., Chen, Y., Eklund, P.C., “Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites”, *Nano Lett.* 6 1141–1145 2006
- [38] – Chen, G., Wu, C., Weng, W., Wu, D., Yan, W., “Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite”, *Polymer* 44 1781–1784 2003
- [39] – Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., “Graphene-Based Ultracapacitors” *Nano Lett.* 8 3498–3502 2008
- [40] – Guo-hua Chen, Da-Jun Wu, Wen-Gui Weng, Wen-Li Yan; “Dispersion of Graphite Nanosheets in a Polymer Matrix and the Conducting Property of the Nanocomposites”, *Polymer Engineering And Science* 41 2148-2154 2001

-
- [41] – Zhang, H., Zheng, W., Yan, Q., Yong, Y., Wang, J., Zhao, H.; Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding; *Polymer*, 51, 1191-1196, 2010
- [42] – Yang, X., Li, L., Shang, S., Tao, X.; Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites ; *Polymer*, 51, 3431-3435, 2010
- [43] Yi-Tao Liu, Xu-Ming Xie, Xiong-Ying Ye; High-concentration organic solutions of poly(styrene-co-butadiene-co-styrene)-modified graphene sheets exfoliated from graphite; *Carbon*, 49, 3529-3537, 2011
- [44] – Du, X.S., Xiao, M., Meng, Y.Z.; “Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites”; *European Polymer Journal* 40 1489–1493 2004
- [45] – Pedroni, L.G., Soto-Oviedo, M.A., Rosolen, J.M., Felisberti, M.I., Nogueira, A.F.; Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block™ copolymers; *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3241–3248, 2009
- [46] – Verdejo, R., Bernal, M.M., Romasanta, L.J., Lopez-Manchado, M.A.; “Graphene filled polymer nanocomposites;” *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3301-3310, 2011
- [47] – Coleman, L.B.; Technique for conductivity measurements on single crystals of organic materials; *Review of Scientific Instruments*, 46, 1125, 1975
- [48] – Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, T., Ruoff, R.S.; Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets ; *Carbon*, 44, 3342–3347, 2006
- [49] – Stankovich, S., Dikina, D.A., Piner, R.D., Kohlhaasa, K.A., Kleinhammesc, A., Yuanyuan, J., Wuc, Y. SonBinh T. Nguyenb, S.T., Ruoff, R.S.; Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide; *Carbon*, 45, 1558–1565, 2007

-
- [50] – Wilson, N.R., Pandey, P.A., Beanland, R., Young, R.J., Kinloch, I.A., Gong, L., Liu, Z., Suenaga, K., Rourke, J.P., York, S.J., Sloan, J.; Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy; ACS Nano, 3, 2547–2556, 2009
- [51] – Lobo, A.O., Martin, A. A., Antunes, E. F., Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J.; “Caracterização De Materiais Carbonosos Por Espectroscopia Raman”; INPE ePrint: sid.inpe.br/yolanda/2004/12.08.13.44 v1 2004-12-09
- [52] - Kudi, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I. A., Car, R.; Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets; Nano Letters, 8, 36-41, 2008
- [53] –Wu, Z.S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H.; Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers; Carbon, 47, 493 – 499, 2009
- [54] – Wang, L., Zhang, L., Tian, M.; “Effect of expanded graphite (EG) dispersion on the mechanical and tribological properties of nitrile rubber/EG composites”; Wear 276-277 85-93 2012
- [55] – Bagrodia, S., Wilkes, G.L., “Effects of solvent casting copolymer materials as related to mechanical properties”, Biomedical Materials Research, 10 101-111 1976
- [56] – I. Yamaoka, M. Kimura; Effects of morphology on mechanical properties of a SBS triblock copolymer; Polymer, 34, 4399–4409, 1993
- [57] – Barton, “*Handbook of Solubility Parameters*”, CRC Press, 1983
- [58] – Vandenburg, H. et al.; "A simple solvent selection method accelerated solvent extraction of additives from polymers", The Analyst 124 1707–1710 1999
- [59] – Smits, F. M.; Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe; The Bell System Technical Journal, 37, 711-718, 1958

-
- [60] Lianga, J., Wanga, Y., Huanga, Y., Maa, Y., Liua, Z., Caib, J.; Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites; *Carbon*, 47, 922, 2009
- [61] Hu H, Wang X, Wanga J, Wana L, Liu F, Zheng H; Preparation and Properties of grapheme nanosheets –polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization; *Chemical Physics Letter*, 484, 247-253, 2010
- [62] – Erway, Raymond A. (1998). *Principles of Physics* (2nd ed ed.). Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub. p. 602.
- [63] – Cassu, S.N., Felisberti, M.I.; Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas; *Quim. Nova*, Vol. 28, 255-263, 2005
- [64] – Hsieh, H.L., Quirk, R.P.; “Anionic Polymerization: Principles and Praticals applications”, Marcel Dekker, Inc: New York, 1996 pp 310
- [65] – Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J., Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy; Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations; *Chemistry of Materials*, 11, 771, 1999
- [66] – Sakurai, S., Aida, S., Okamoto, S., Ono, T., Imaizumi, K., Nomura, S.; Effects of microdomain structures on the molecular orientation of poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) triblock copolymer, *Macromolecules*, 26, 3351-3356, 1993
- [67] - Liu,Z., Zhang, S., Yang,J., Liu, J.Z., Yang, Y., Zheng, Q., “Interlayer shear strength of single crystalline graphite”; Cornell University Library; arXiv:1207.1863v2 [cond-mat.mtrl-sci].