

## Estudo de solventes orgânicos na esfoliação de nanofitas de grafeno/grafite para utilização em polimerização in situ de nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA)/nanofitas de grafite-grafeno

Fernanda S. Cicutti\*, Julio R. Bartoli

### Resumo

Este trabalho propôs o estudo da esfoliação de nanofitas de grafite/grafeno em dois solventes orgânicos: dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), para posterior utilização na síntese de nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA)/nanofitas de grafite-grafeno via polimerização in situ. Realizou-se as esfoliações com sonda de ultrassom imersa no meio. Analisou-se a dispersão das nanopartículas em cada uma das soluções e também os parâmetros de solubilidade dos solventes com a matriz polimérica de PMMA.

### Palavras-chave:

esfoliação, nanofitas, PMMA

### Introdução

O grafeno pode ser produzido na forma de multicamadas ou nanofitas, através do processo de esfoliação líquida do grafite com solventes orgânicos. Esta rota produz nanofitas de alta qualidade, além de ser simples, de baixo custo e com possibilidade de ser produzido industrialmente<sup>1</sup>. O uso desse material em nanocompósitos poliméricos tem sido estudado para aumento da condutividade elétrica. No entanto, para que suas propriedades sejam efetivamente transferidas à matriz é necessário que as nanopartículas estejam intimamente dispersas no polímero. Assim, propõe-se a polimerização in situ em solução contendo as nanofitas esfoliadas para se obter a dispersão desejada<sup>2</sup>. Este trabalho tem como objetivo o estudo da esfoliação de grafite em dois solventes orgânicos: dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), a partir da utilização de sonda de ultrassom imersa no meio, para se obter uma solução para síntese de nanocompósitos de polimetacrilato de metila (PMMA)/nanofitas de grafite-grafeno via polimerização in situ.

### Resultados e Discussão

O grafite fornecido pelo Centro de Componentes Semicondutores (CCS – Unicamp), proveniente da Nacional do Grafite encontrava-se aglomerado em formato de pequenas pedras. Para esfoliação, utilizou-se sonicação direta com a sonda imersa no meio por 25 min ativos, com amplitude de 60%. A concentração de trabalho foi definida em 0,5 mg/ml<sup>2,3</sup>. Na Fig. 1 são apresentadas as micrografias de análises por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, (condições

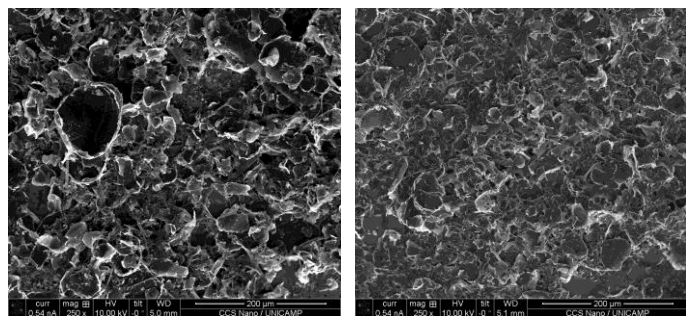


Figura 1. Imagens MEV do grafite esfoliado preparado em soluções de DMF (esquerda) e NMP com sonicação.

indicadas nas imagens) de amostras das nanofitas após a evaporação dos solventes. Observa-se que a dispersão ocorreu de forma mais homogênea no solvente NMP. A partir da análise visual das soluções, observou-se que havia rápida precipitação do grafite no solvente DMF, ao contrário da solução de NMP, na qual as partículas ficam sustentadas. A precipitação do grafite dificulta a boa dispersão na matriz polimérica durante a polimerização in situ. Houve também a preocupação de encontrar-se um solvente que tivesse afinidade com a matriz de PMMA. Os parâmetros de solubilidade<sup>4</sup> de Hansen para o PMMA ( $\delta_D=18,6$ ;  $\delta_P=10,5$ ;  $\delta_H=7,5$ ) e para ambos os solventes: NMP ( $\delta_D=18,0$ ;  $\delta_P=12,3$ ;  $\delta_H=7,2$ ) e DMF ( $\delta_D=17,4$ ;  $\delta_P=13,7$ ;  $\delta_H=11,3$ ) mostram a maior proximidade dos parâmetros do NMP aos do PMMA. Mesmo assim, testes de solubilidade do PMMA comercial (Plexiglas® V052) nos solventes em estudo mostraram a dificuldade de solubilização do polímero quando comparado com clorofórmio, solvente já conhecido em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa.

### Conclusões

O NMP mostrou-se mais indicado para a esfoliação das nanofitas por ter apresentado maior sustentação e homogeneidade na dispersão em relação ao DMF. Apesar de apresentar parâmetros de solubilidade mais próximos aos do PMMA, o polímero não apresentou alta solubilidade neste solvente. Em trabalhos futuros deve ser realizado um estudo com mistura de solventes (clorofórmio/NMP) em diferentes proporções a fim de se aumentar a solubilidade do polímero.

### Agradecimentos

Ao SAE pelo suporte financeiro, ao grupo CCS Unicamp, em especial ao Dr. Stanislav Moshkalev e Mara A. Canesqui, por fornecer as amostras e imagens, e a Jéssica M. Bressanin e Marina Cosate pelo suporte.

<sup>1</sup> Alaferdov, A.V.; Gholamipour-Shirazi, A.; Canesqui, M.A.; Danilov, Yu.A.; Moshkalev, S.A. Size-controlled synthesis of graphite nanoflakes and multi-layer graphene by liquid phase exfoliation of natural graphite, *Carbon*, **2014**, 69, 525-535.

<sup>2</sup> Wang, J.; Shi, Z.; Ge, Y.; Wang, Y.; Fan, J.; Yin, J. Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 136, 43-50.

<sup>3</sup> He, P.; Zhou, C.; Tian S.; Sun, J.; Yang, S.; Ding, G; Xie, X.; Jiang, M., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 4651-4654.

<sup>4</sup> Hansen, C. M. Hansen solubility parameters: user's handbook. *CRC press*, **2007**.