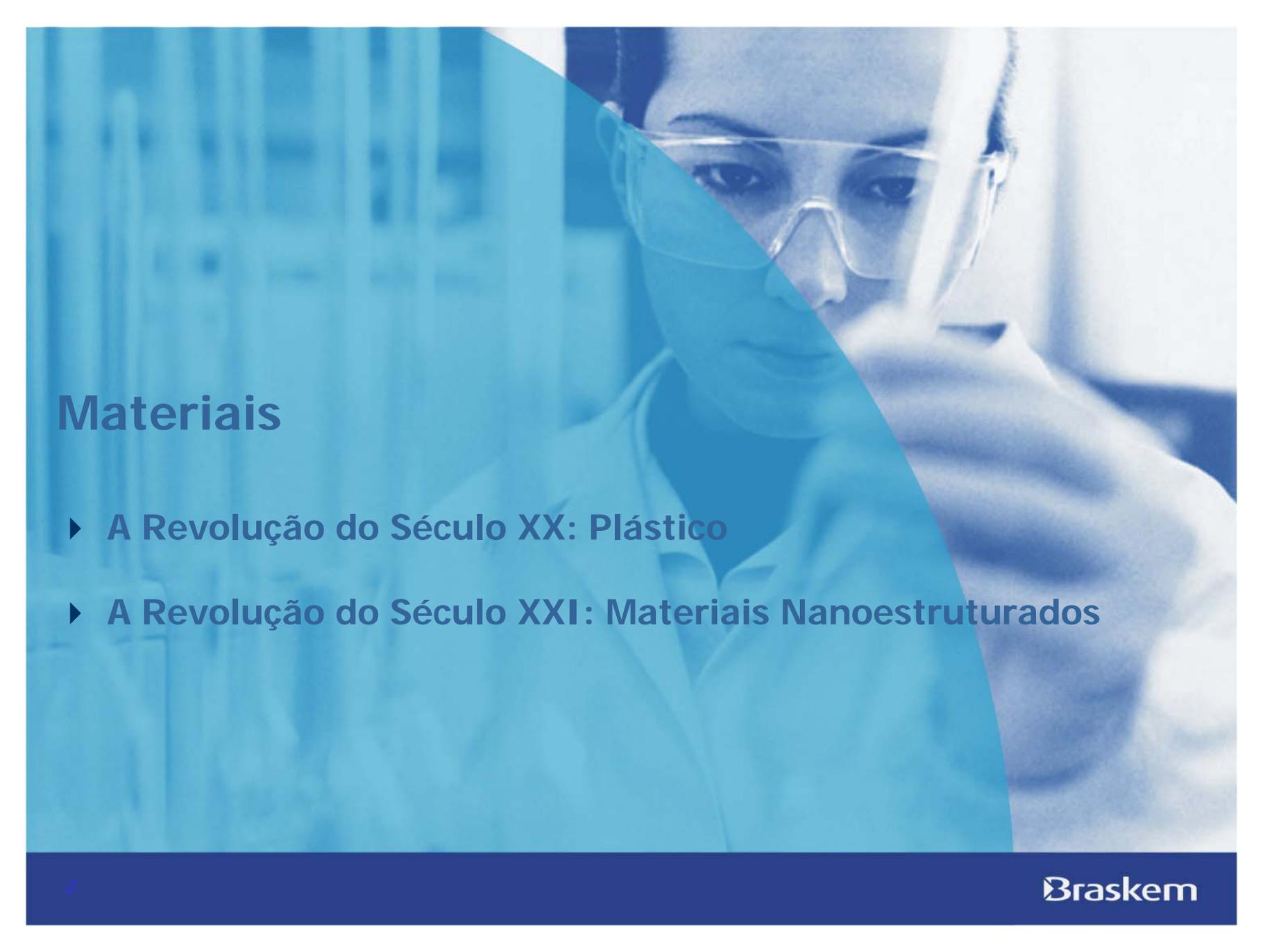


**Nanocompósitos Poliméricos**  
Novos Mercados para a Indústria do Plástico

Susana Liberman

**Braskem**  
Petroquímica Brasileira de Classe Mundial



# Materiais

- ▶ A Revolução do Século XX: Plástico
- ▶ A Revolução do Século XXI: Materiais Nanoestruturados



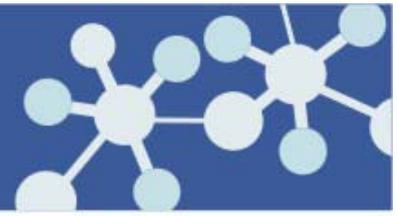
## Richard P. Feynman Prêmio Nobel de Física - 1965 (1918 – 1988)

1959 : em Palestra na Sociedade Americana de Física, intitulada *"Há muito espaço lá embaixo"*

### O sonho

... Não precisamos aceitar os materiais com que a natureza nos provê como os únicos possíveis no universo.

... e a partir deles construir novos materiais que não ocorrem naturalmente.



## **Nanotecnologia e Materiais Plásticos**



**Nanocompósitos**



**produzir resinas com novas características e propriedades  
macroscópicas**



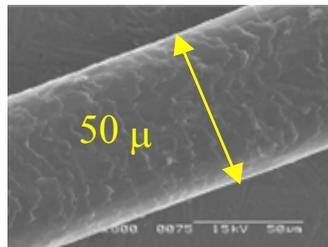
**aditivos especiais na escala nanométrica**

## O Macromundo



25 mm

*Fio de cabelo*



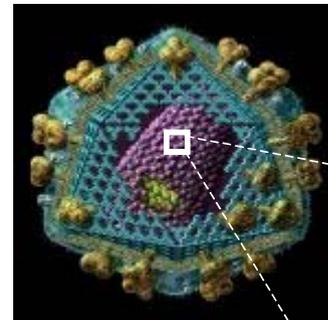
*Filme PVC*

20 – 30  $\mu\text{m}$



## O Nanomundo

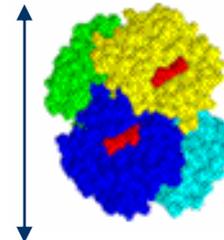
*Virus*



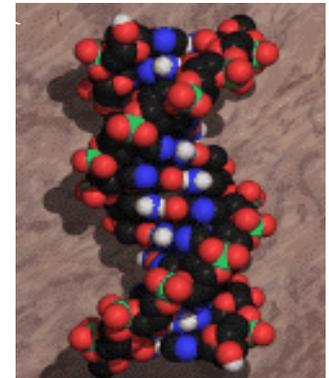
100 nm

*Hemoglobina*

5 nm



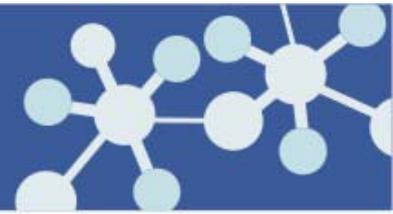
*DNA*



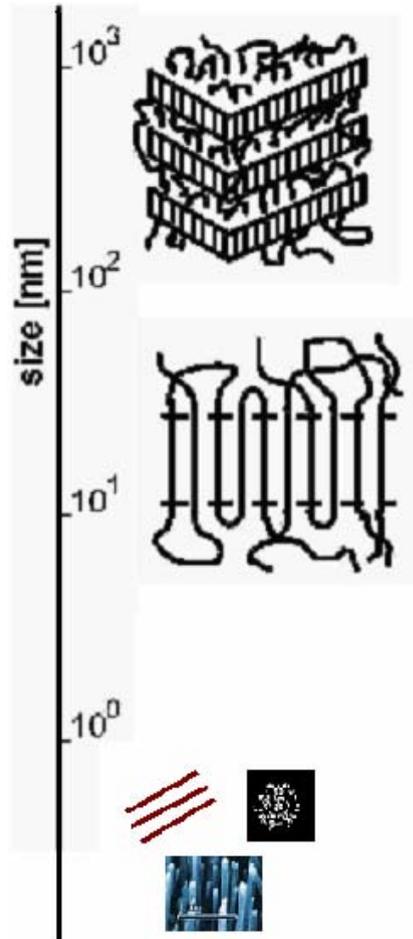
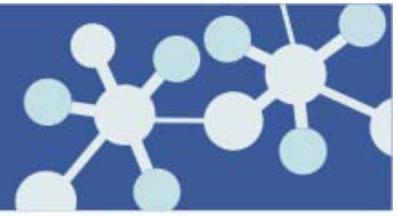
2 nm

A woman wearing safety glasses and a white lab coat is looking down at a document in a laboratory setting. The image is overlaid with a large blue semi-transparent shape on the left side.

## ► Nanocompósitos poliméricos



- ▶ **Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais poliméricos que contém quantidades relativamente pequenas de nanopartículas (tipicamente < 5%)**
- ▶ **As nanopartículas são geralmente compostos inorgânicos: argilas, nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica, carbonato de cálcio, alumina, óxido de zinco, etc., todas caracterizadas por possuir ao menos uma das suas dimensões na escala nanométrica.**

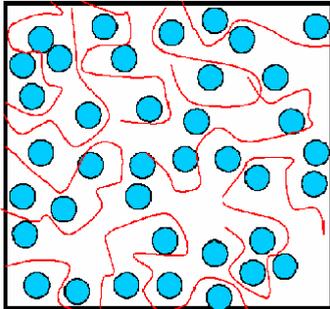
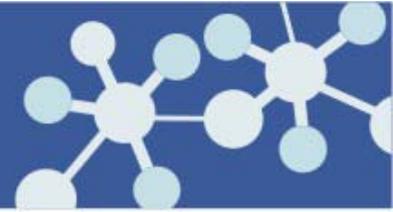


*Polímero cristalino*

*Cristal de polímero*

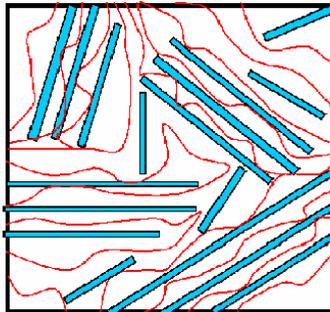
*Partículas nanométricas  
(argilas, nanopartículas, nanotubos)*

# Tipos de Nanocargas



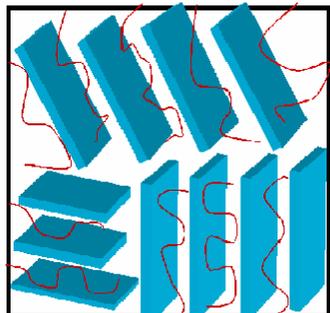
## ***Partículas esféricas***

Exemplos: Sílica, óxido de titânio, alumina, etc.



## ***Fibras e nanotubos***

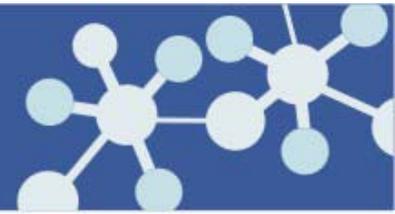
Exemplos: Nanotubos de carbono



## ***Argilas***

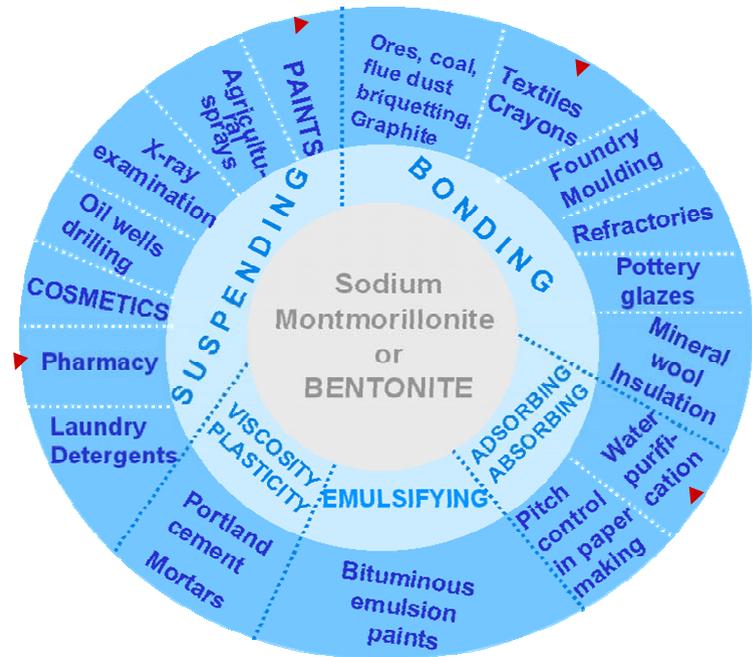
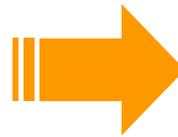
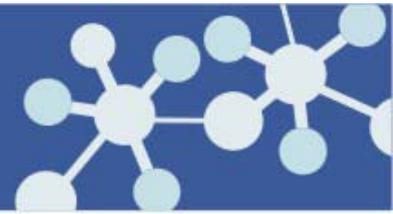
(estrutura em camadas)

# Tipos de Nanocargas



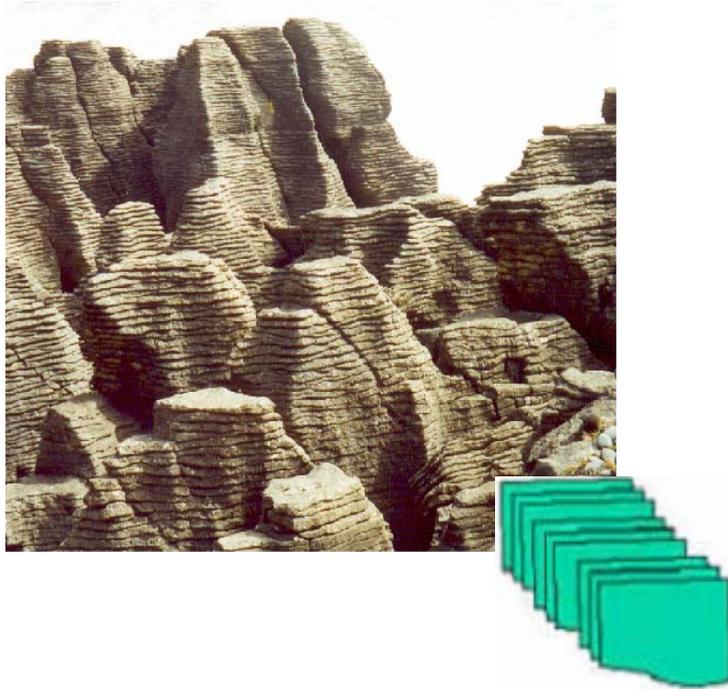
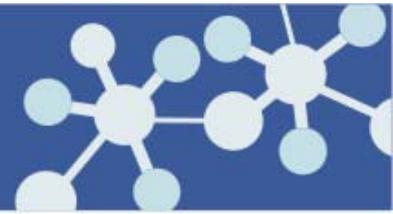
Tipo de nanocarga		Exemplos
<b>Argilas</b>		<ul style="list-style-type: none"><li>▶ Nanocor</li><li>▶ Southern Clay Products Co.</li><li>▶ Bentec</li><li>▶ Elementis</li></ul>
<b>Nanopartículas</b>		<ul style="list-style-type: none"><li>▶ Degussa</li><li>▶ Nanophase</li></ul>
<b>Nanotubos</b>		<ul style="list-style-type: none"><li>▶ Hyperion</li><li>▶ Zyvex</li></ul>

# Nanocompósitos a base de argilas

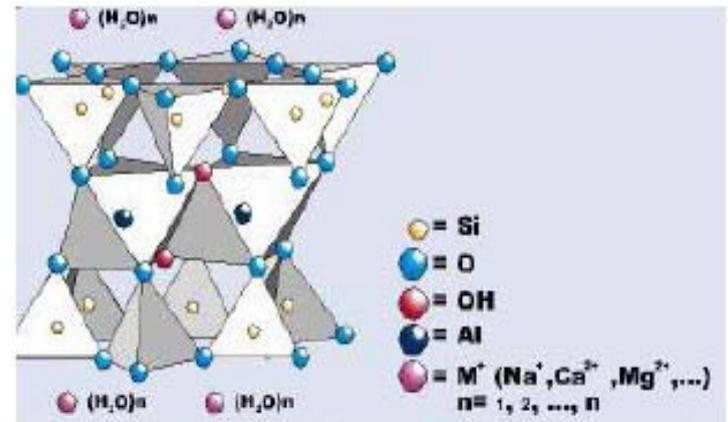


Bentonita: principal componente Montmorilonita sódica

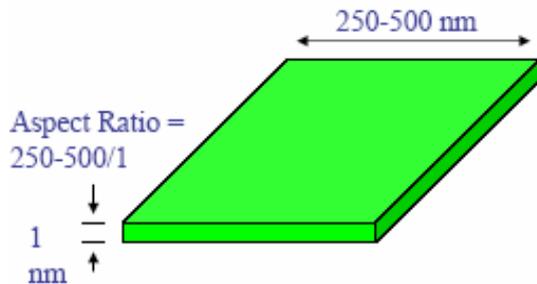
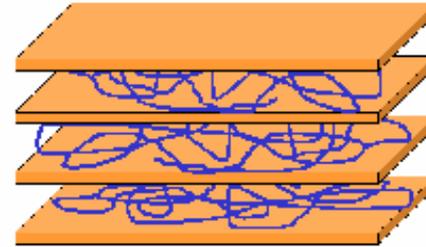
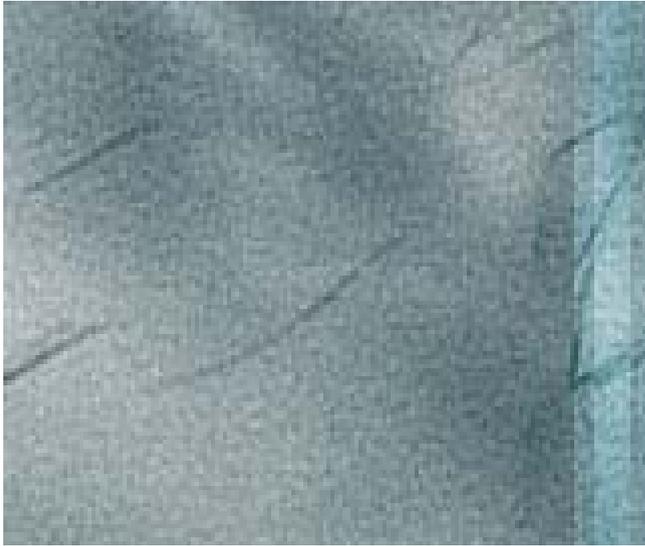
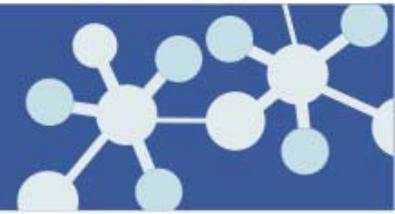
# Nanocompósitos a base de argilas



Montmorilonita



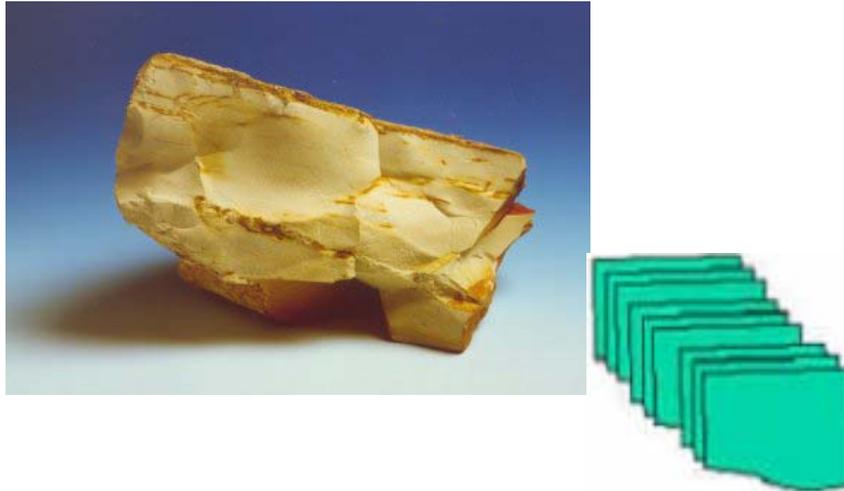
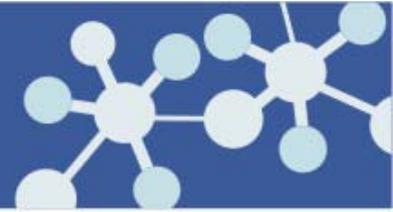
# Nanocompósitos a base de argilas



Elevada relação de aspecto

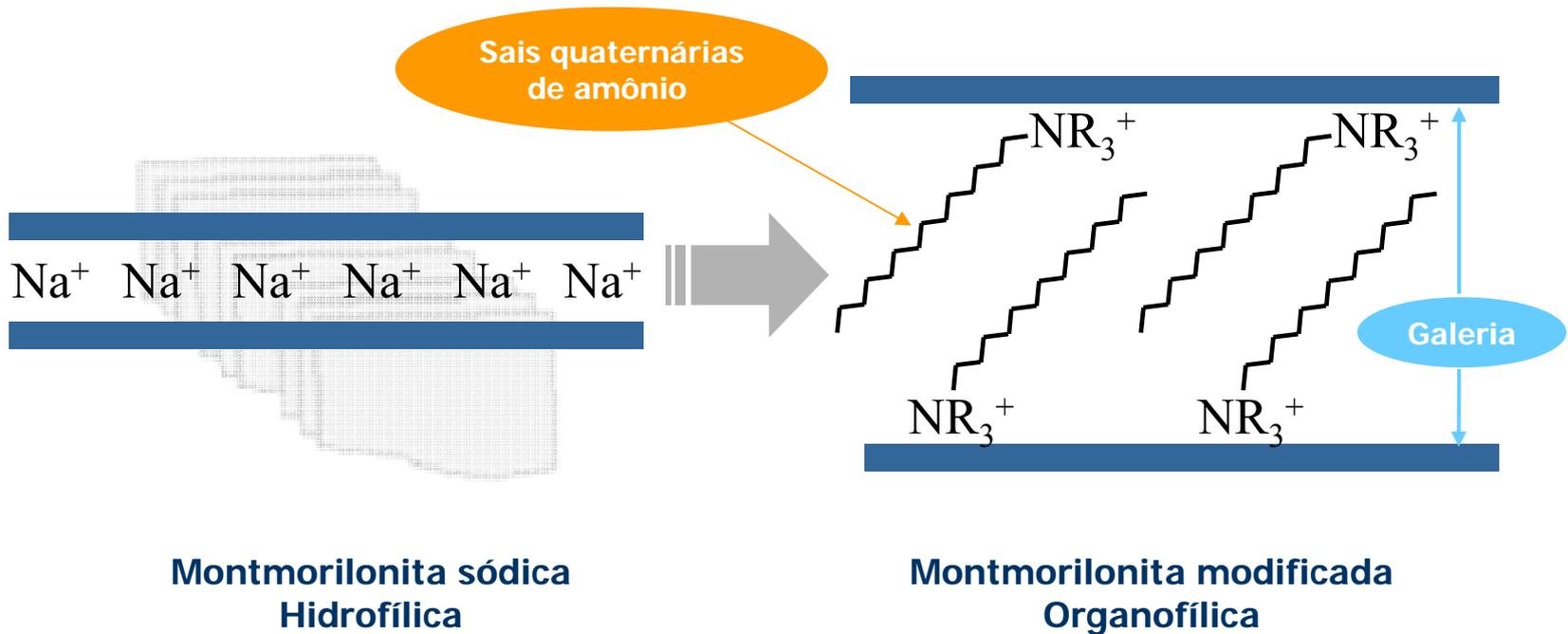
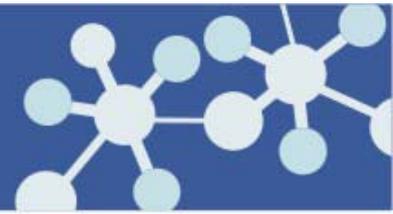
(comprimento / espessura  $\gg \gg \gg 1$ )

Baixos teores  $\rightarrow$  Aumento acentuado de propriedades

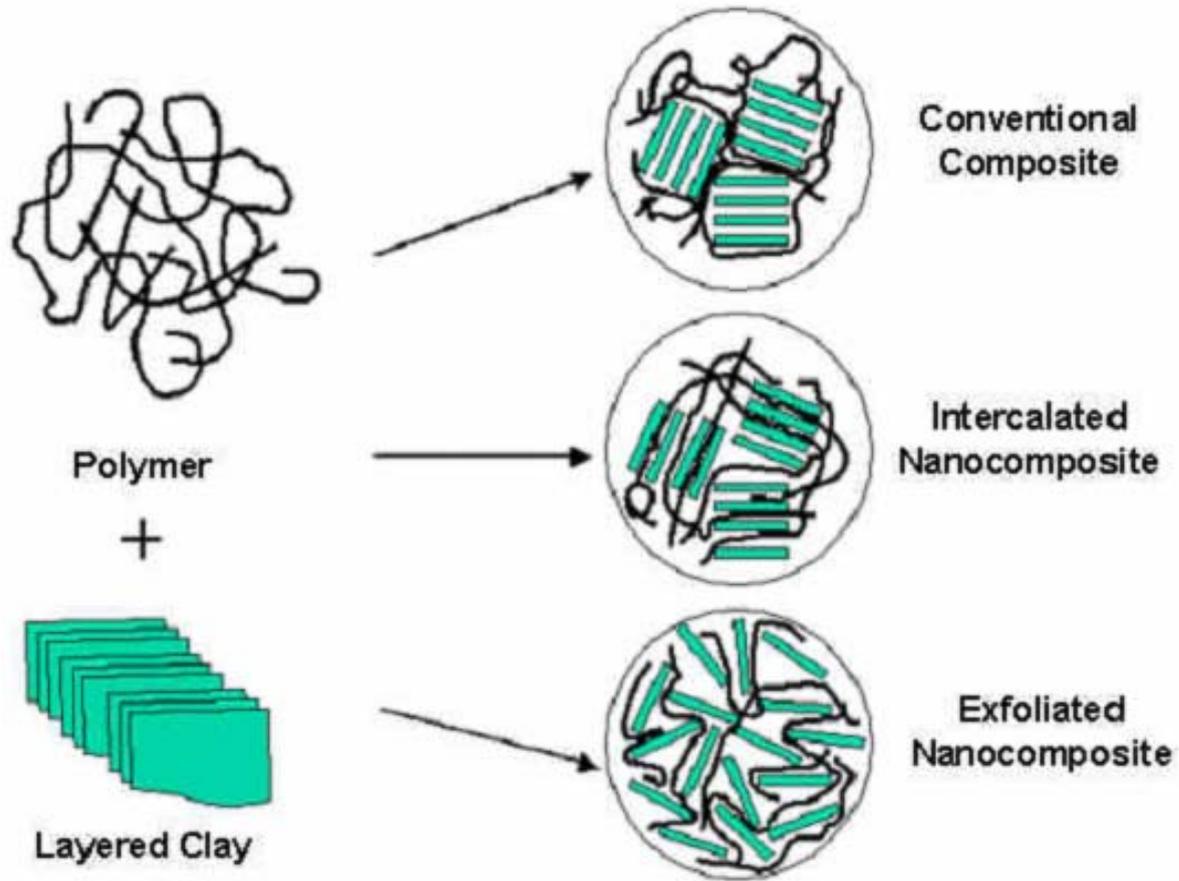


- ▶ **Purificação (resíduos de quartzo, feldspato, zircônio, etc.)**
- ▶ **Modificação química (não é compatível com polímeros apolares)**

# Nanocompósitos a base de argilas



# Nanocompósitos a base de argilas

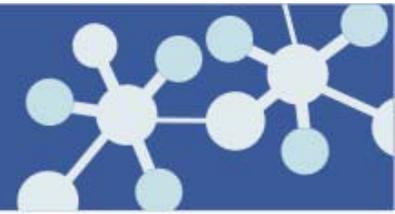




## Preparação de Nanocompósitos

- ▶ Via polimerização in-situ
- ▶ Via mistura no estado fundido

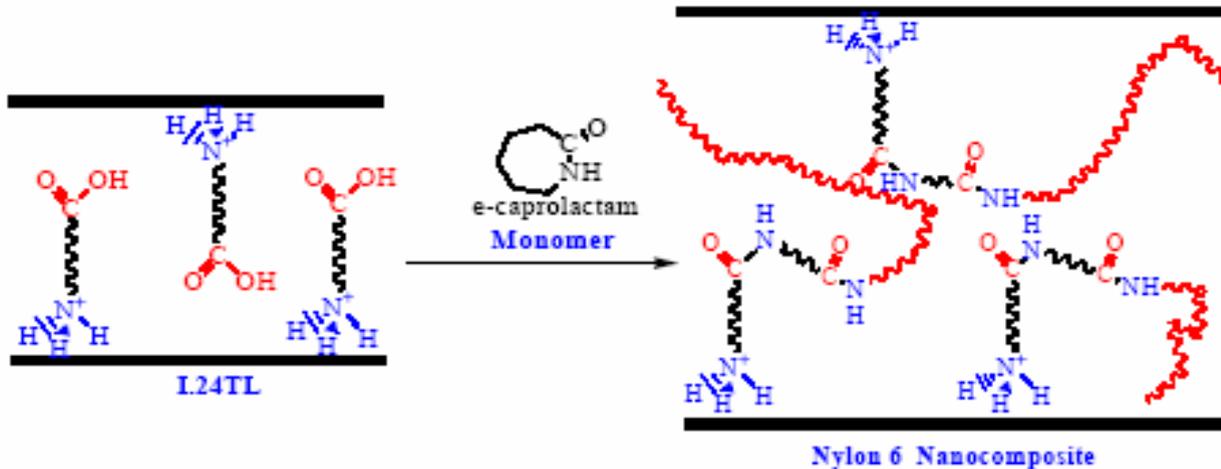
# Preparação de Nanocompósitos



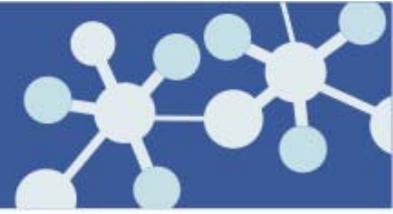
## Via polimerização *in-situ*

- ▶ Mistura da argila modificada com o monômero
- ▶ Polimerização

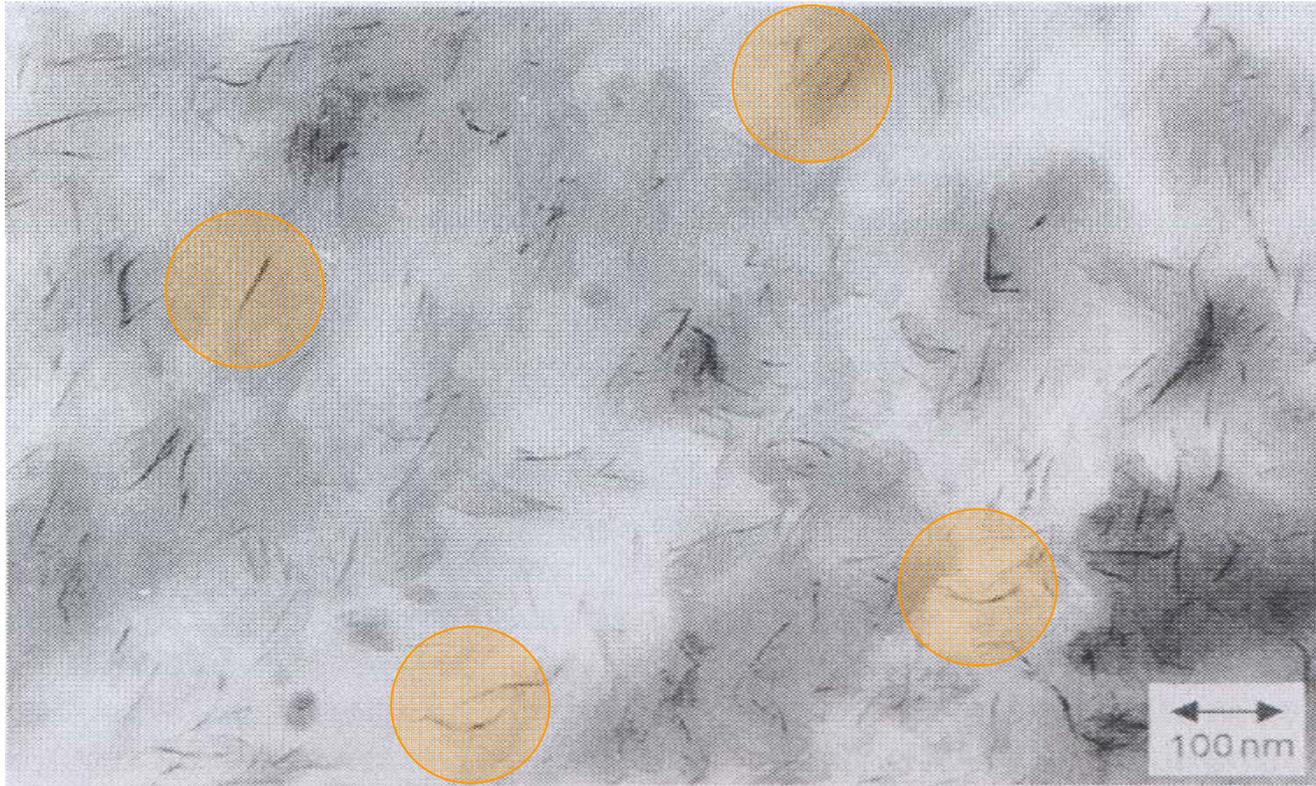
Nylon  
Poliéster  
Epoxi



# Preparação de Nanocompósitos

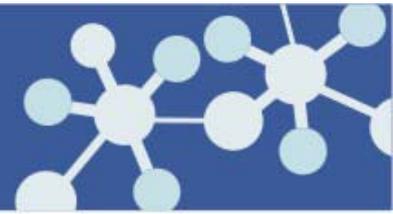


## Via polimerização *in-situ*



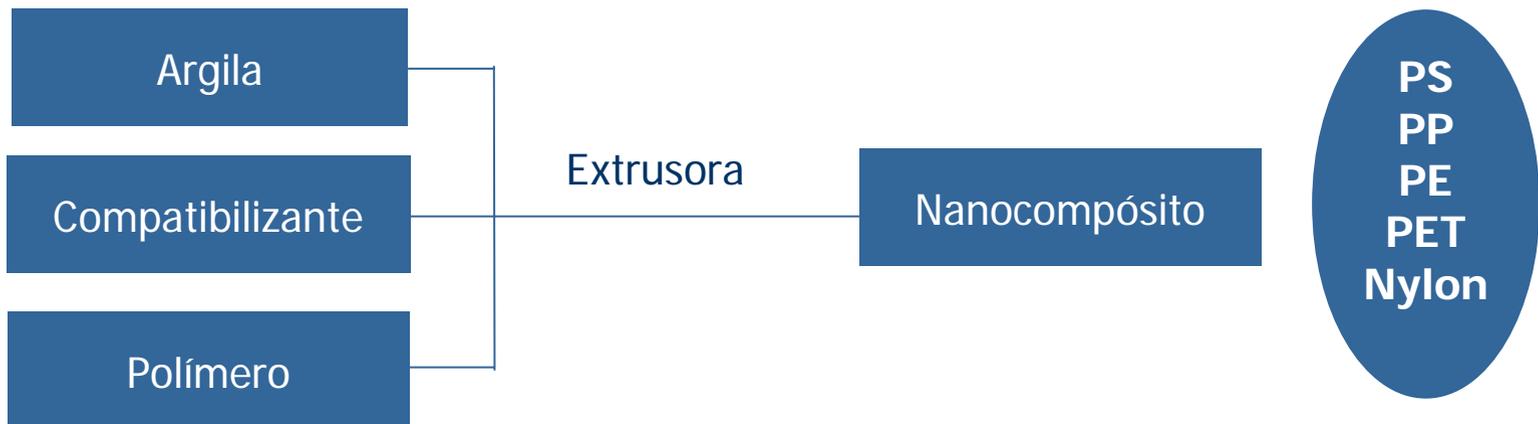
Alto grau de esfoliação

# Preparação de Nanocompósitos

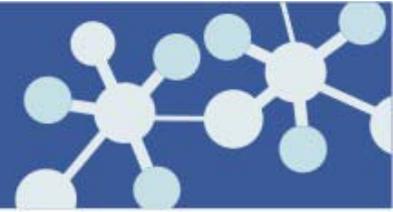


## Mistura no estado fundido

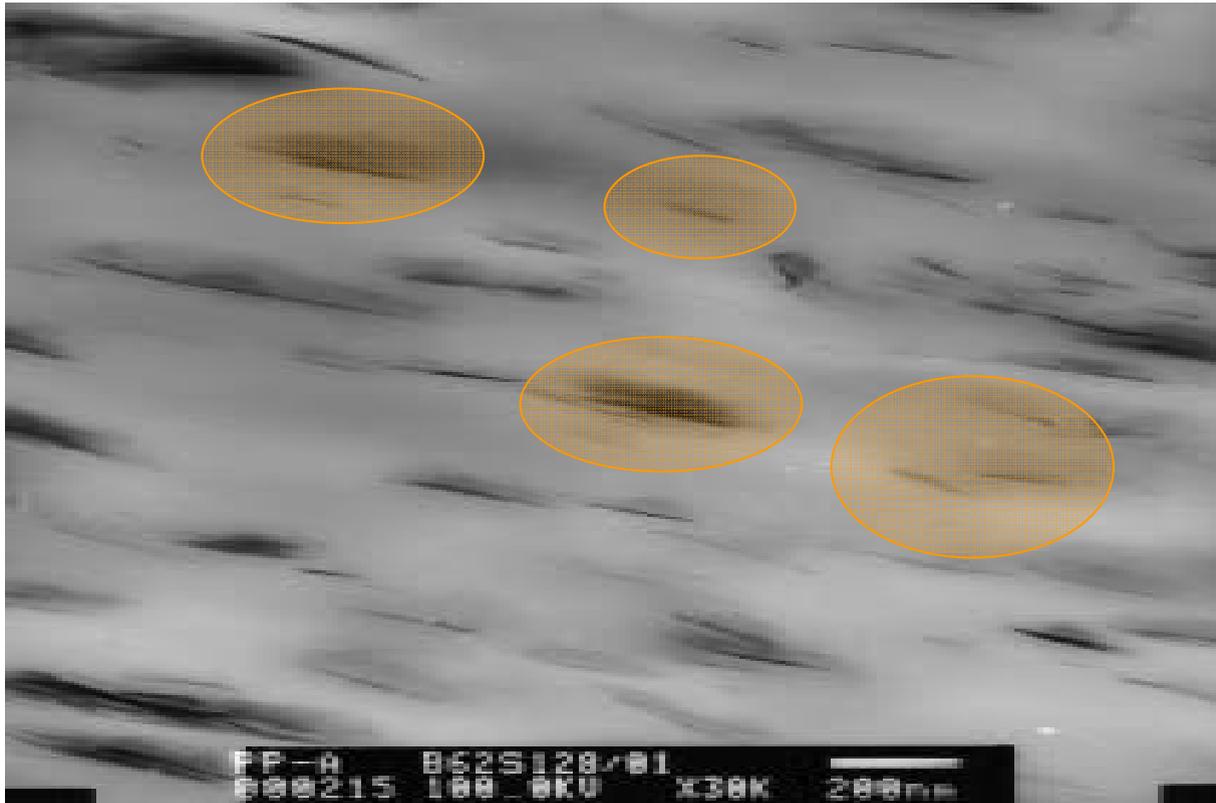
Mistura da argila modificada com o polímero ocorre no estado fundido, geralmente em processo de extrusão.



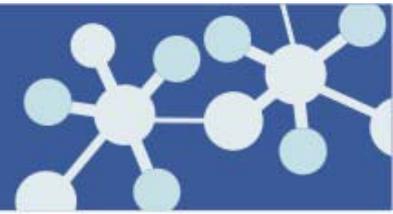
# Preparação de Nanocompósitos



## Mistura no estado fundido



# Nanocompósitos: Propriedades e Mercados



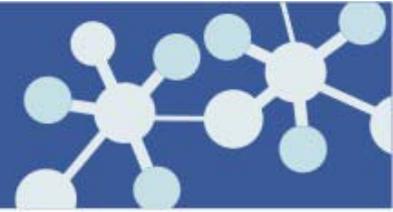
## Propriedades

**Alta rigidez**  
**Alto impacto**  
**Baixa densidade**  
**Resistência química**  
**Baixa permeação de gases**  
**Alta estabilidade térmica**  
**Propriedades superficiais**  
**Condutividade elétrica**  
**e térmica**  
**Impressão e Pintura**  
**Dureza**  
**Anti-chama**  
.....

## Mercados

**Automobilístico**  
**Têxtil**  
**Embalagens**  
**Construção Civil**  
**Eletro-eletrônicos**  
**Coatings**  
.....

# Nanocompósitos: Produtos

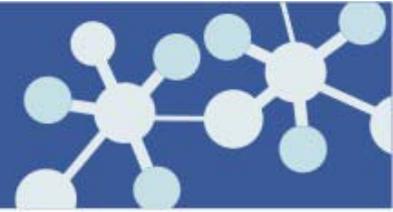


▶ Materiais mais leves com melhores propriedades mecânicas, com maior resistência térmica, maior estabilidade dimensional para indústria automobilística: peças do motor, mangueiras, tanque de combustível, materiais estruturais, tecidos, ...

Menor consumo de combustível, reciclagem

▶ Materiais anti-chama e com maior resistência térmica para indústrias de fios e cabos, construção civil

Materiais mais seguros e com maior vida útil



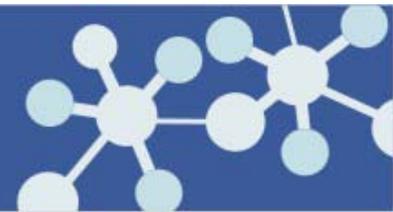
▶ Embalagens mais simples com melhores propriedades de barreira à gases, melhor resistência ao impacto, melhoria nas propriedades antiestáticas, melhor acabamento, leves.

Aumento de qualidade da embalagem e da vida útil e tempo de prateleira dos produtos.

A woman wearing safety glasses and a lab coat is looking at a document in a laboratory setting. The image is overlaid with a blue gradient on the left side.

# Nanocompósitos no Setor Automobilístico

# Nanocompósitos no Setor Automobilístico



2002 - Poliolefinas termoplásticas (TPO) no estribo de um modelo de van da GM

Parceria

GM

Basell

Southern Clay

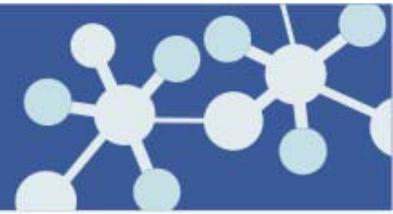
Blackhawk Automotive Plastics

SportRack Automotive



Fonte: GM - Nanocomposites 2004 e Plastic Technology – October2001

# Nanocompósitos no Setor Automobilístico



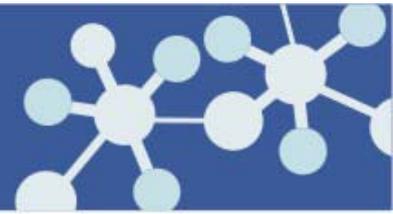
## Chevrolet Impala 2004

- ▶ “Body side moulding parts”
- ▶ Ganho: peso 7% menor, melhor acabamento superficial

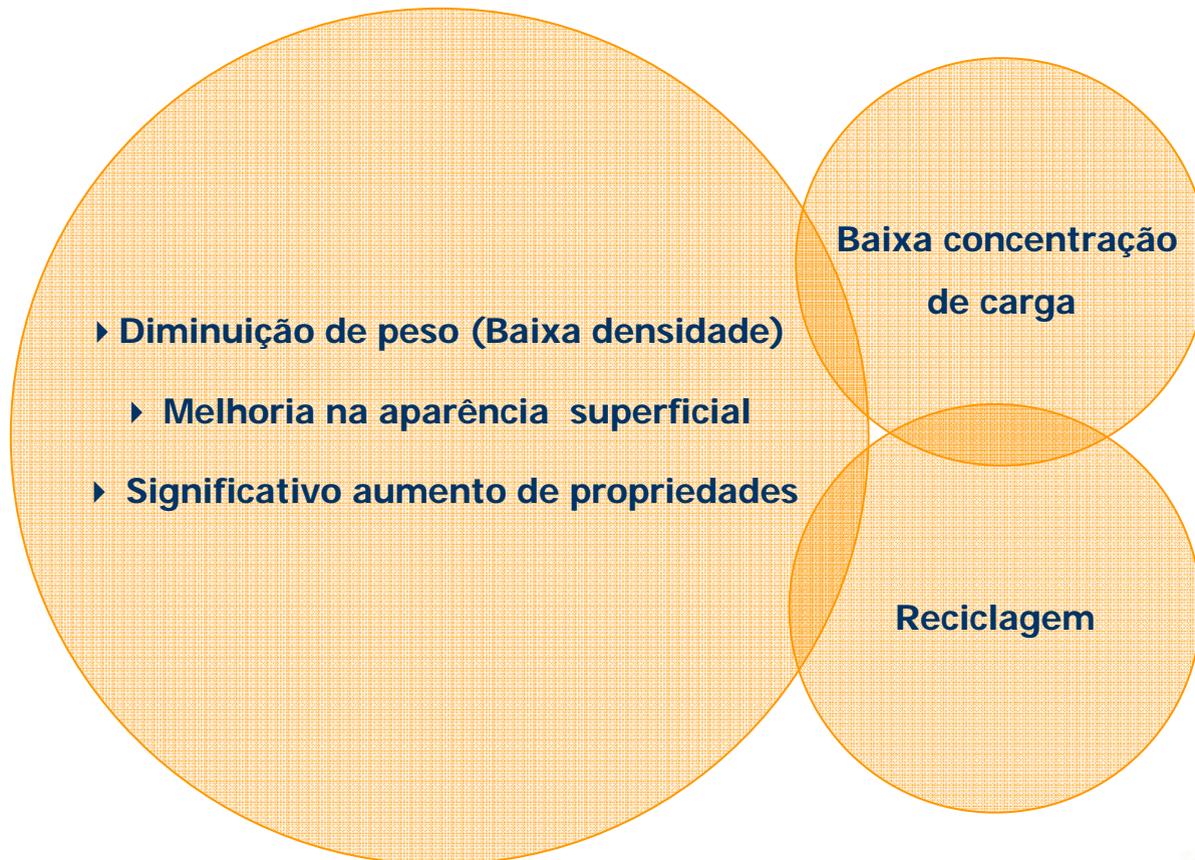


## Chevrolet Hummer H2 2005

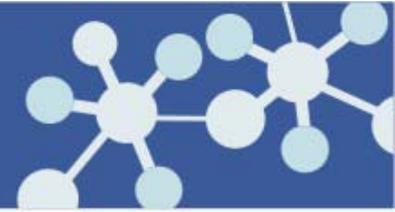
- ▶ Partes estruturais
- ▶ Ganhos: Peso menor, estabilidade dimensional com mudança de temperatura.



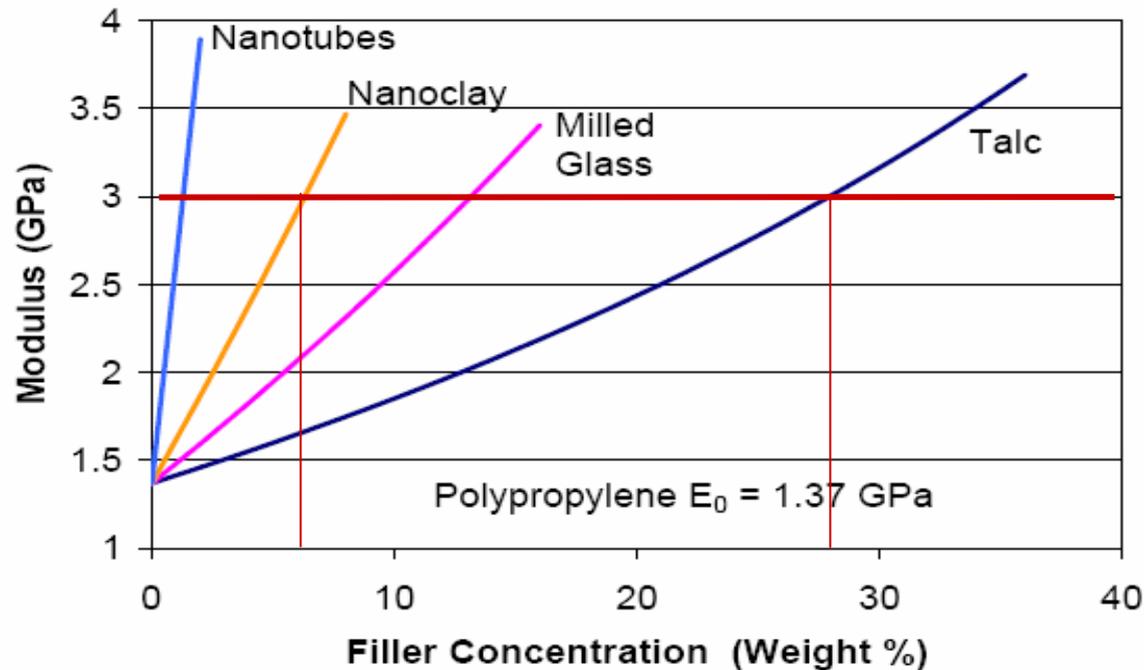
## Principal motivação da GM no uso de nanocompósitos:



# Nanocompósitos no Setor Automobilístico



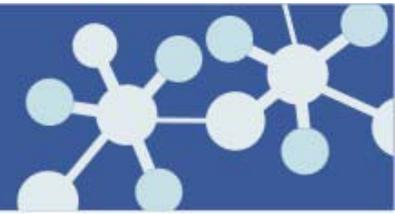
## *Modulus vs Filler Type and Concentration*



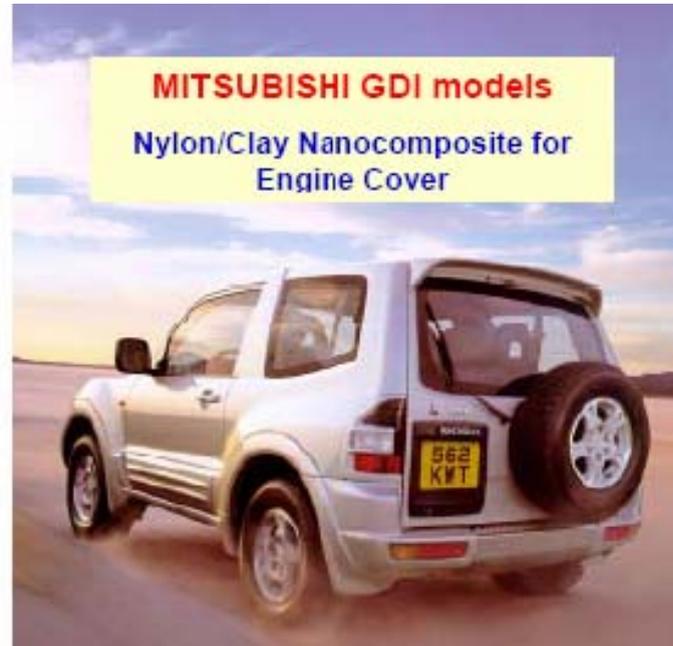
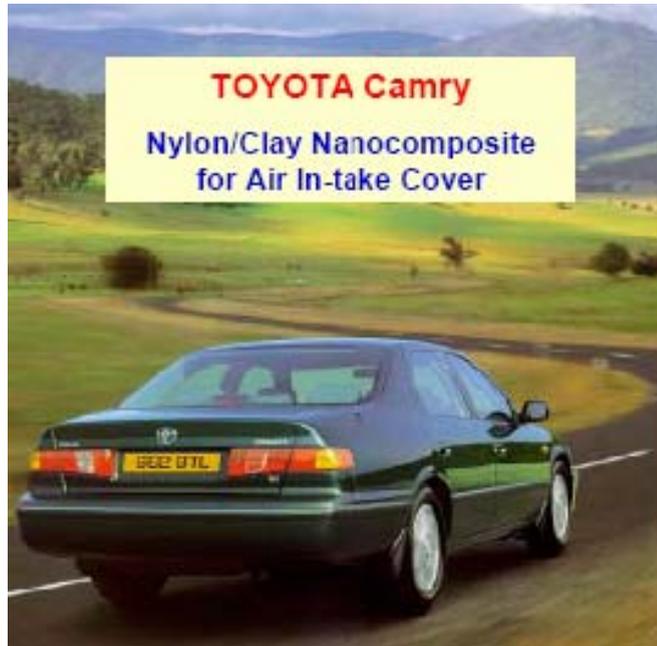
Key Point: "all things being equal," smaller (e.g., nano-scale) fillers are expected to achieve required stiffness at lower filler concentrations.

T.D. Fornes and D.R. Paul, *Polymer*, Vol. 44, (2003), 4993-5013

# Nanocompósitos no Setor Automobilístico

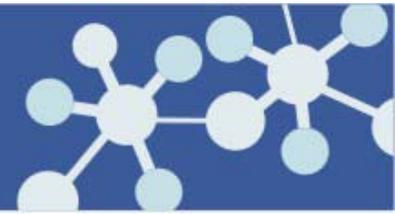


## Nanocompósitos de Nylon



20% de redução de peso

# Nanocompósitos no Setor Automobilístico



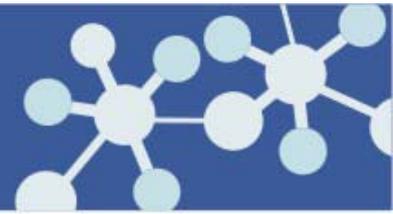
## Noble Polymers

### Forte™ (Nanocompósitos a base de polipropileno)



### Honda Acura TL 2004

- ▶ Banco
- ▶ Ganho: peso menor, maior janela de processamento, menor empenamento
- ▶ Custo Reduzido
- ▶ Reciclagem



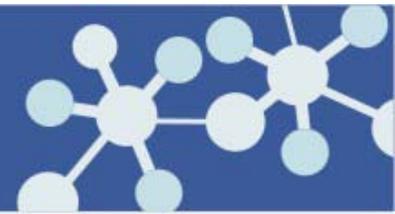
## Oportunidades:

- ▶ Partes estruturais e semiestruturais (painéis, pilares, parte interior de portas, etc.)
- ▶ Partes mecânicas, tubos de entrada de ar, sistema de ventilação, etc.
- ▶ Tanques de combustível, mangueiras de combustível.

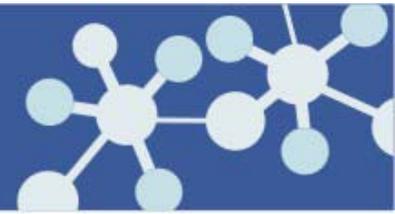
A woman wearing a white lab coat and clear safety glasses is looking down at a tablet device. The background is a laboratory setting with shelves of glassware. A large blue semi-transparent shape is overlaid on the left side of the image.

# Nanocompósitos no Setor de Embalagens

# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



## Motivação do setor

## Impacto da Nanotecnologia

Redução de custo

Diminuição de peso

Materiais com alta barreira de menor custo

Diminuir perdas no transporte e distribuição

Materiais mais resistentes

“Coatings anti-scratch”

Melhor aspecto visual

Decoração, toque

Propriedades anti-estáticas (menos poeira)

Melhor acabamento superficial

Novas propriedades funcionais

Melhor proteção UV

Reciclável ou degradável

Melhorar a qualidade

Maior tempo de armazenamento dos produtos sem necessidade de aumento de aditivos

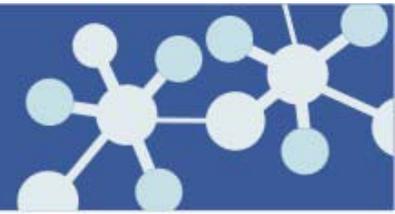
# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



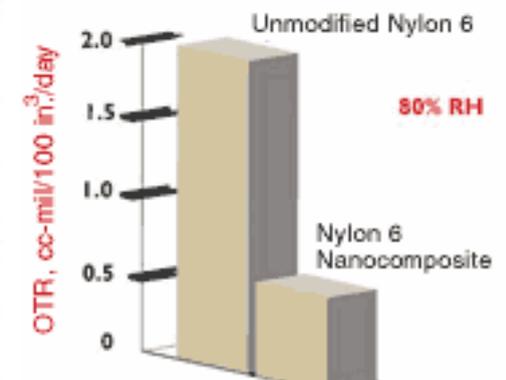
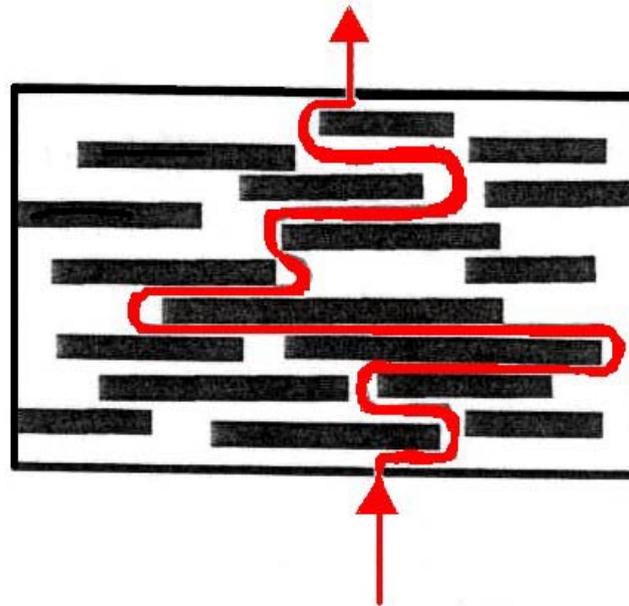
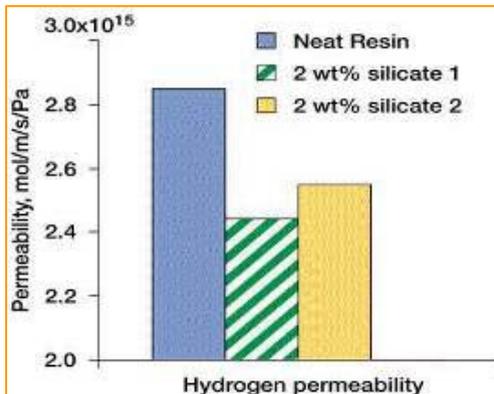
## Oportunidades:

- ▶ Aumentar barreira a gases (umidade e oxigênio)
- ▶ Melhorar estabilidade e resistência térmica
- ▶ Melhorar propriedades mecânicas, aliado a estabilidade dimensional e menores espessuras
- ▶ Aparência superficial
- ▶ Embalagens multifuncionais (embalagens inteligentes com sensores de oxigênio e/ ou dióxido de carbono para indicar o estado do produto)

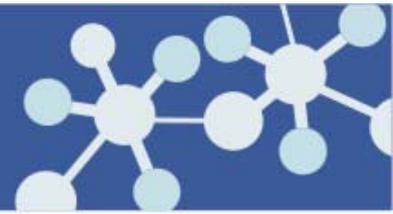
# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



## Propriedades de Barreira dos materiais nanocompósitos



# Nanocompósitos no Setor de Embalagens

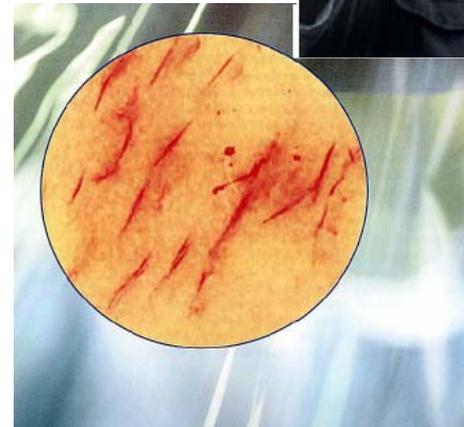


## Nanocompósitos de Poliamida 6

Bayer - Durethan®

**Uso em diversos tipos de embalagens multicamadas:**

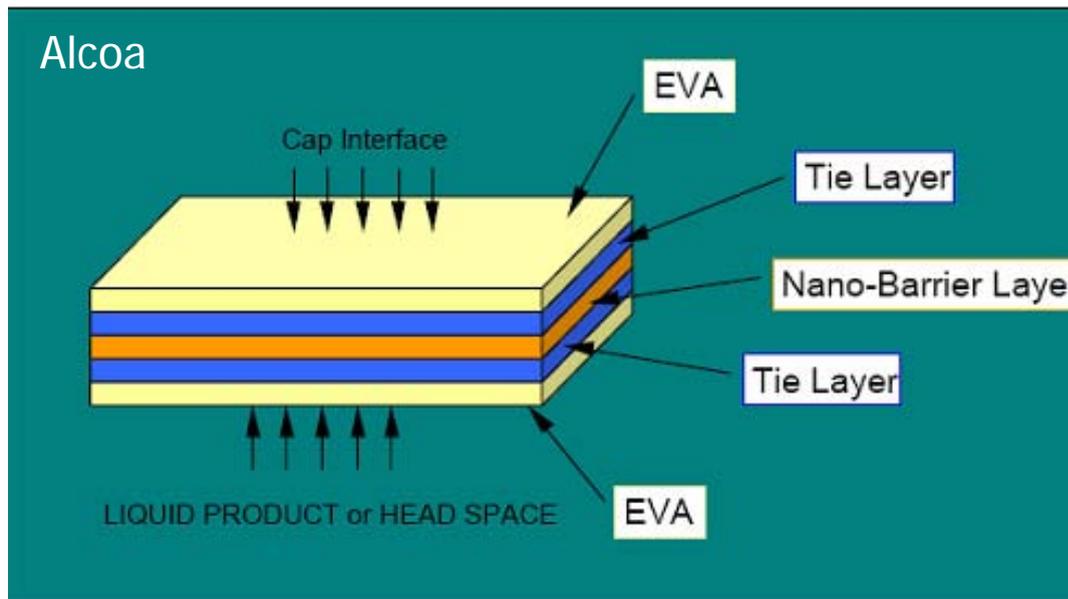
- ▶ Alimentos
- ▶ Medicamentos
- ▶ Materiais sensíveis a oxidação





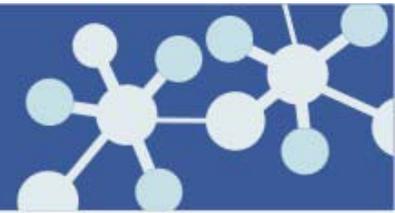
## Nanocompósitos de Poliamida 6

Liner para tampas de bebidas carbonatadas



Barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono

# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



## Nanocompósitos de Poliamida 6

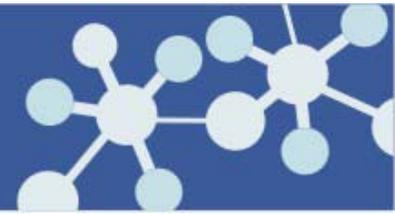
Filmes multicamadas para Stand-up Pouch



Propriedades / Benefícios

- ▶ Aumento de rigidez
- ▶ Melhoria na impressão.
- ▶ Maior estabilidade dimensional.

# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



## Nanocompósitos de Poliamida 6

Filmes multicamadas para Pet Food



Propriedades / Benefícios

- ▶ Barreira ao oxigênio, gorduras e odor
- ▶ Proteção das vitaminas
- ▶ Maior tempo de prateleira.

# Nanocompósitos no Setor de Embalagens



## Nanocompósitos de Poliamida 6

### Honeywell - Aegis®



**Aegis® OX**



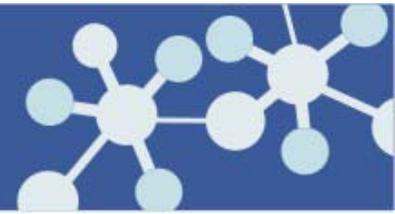
**Aegis® HFX**



**Aegis® CSDE**

### Propriedades / Benefícios

- ▶ Barreira a  $O_2$  e  $CO_2$
- ▶ Barreira à odor, aroma
- ▶ Transparência
- ▶ Reciclagem



## Nanocompósitos de Poliamida 6

IMPERM<sup>®</sup> : Mitsubishi Gas Chemical - Nanocor

Garrafas multicamadas com PET/PA nanocompósito /PET (processo de co-injeção e sopro)



Propriedades / Benefícios

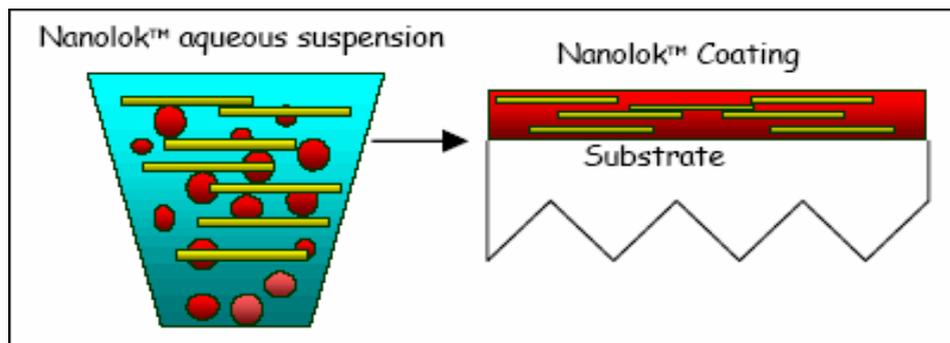
- ▶ Barreira a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>
- ▶ Boa adesão entre as camadas (sem adesivos)
- ▶ Transparência
- ▶ Boa "retortability"
- ▶ Reciclagem

A woman wearing safety glasses and a lab coat is looking at a document in a laboratory setting. The image is overlaid with a blue gradient on the left side.

# Nanocompósitos para Coating

# Nanocompósitos: Aplicações para “Coating”

## InMat® : Suspensões aquosas de borracha com nanocompósitos



**Air D-Fense™** : a base de borracha butílica (para materiais flexíveis a baixas temperaturas, resiste à cura em altas temperaturas)

**Nanolok™** : à base de neopreno (ou cloropreno), borracha nitrílica ou resina poliéster

Coatings com boas propriedades de barreira

# Nanocompósitos: Aplicações para “Coating”

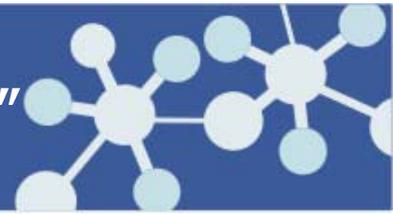
## InMat Air D-Fense™

Bola de tênis Wilson, oficial da Copa Davis



A propriedade de barreira do “coating” sobre a borracha interna aumenta duas vezes a durabilidade da bola porque permite maior tempo de retenção do ar.

# Nanocompósitos: Aplicações para “Coating”



## InMat®: Oportunidades



### Pneus

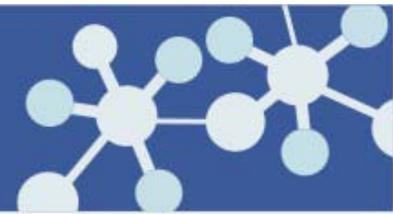
- ▶ Redução de peso com melhor desempenho → menor custo
- ▶ Menor aquecimento → menos falhas
- ▶ Substituição de borrachas halogenadas → Reciclagem



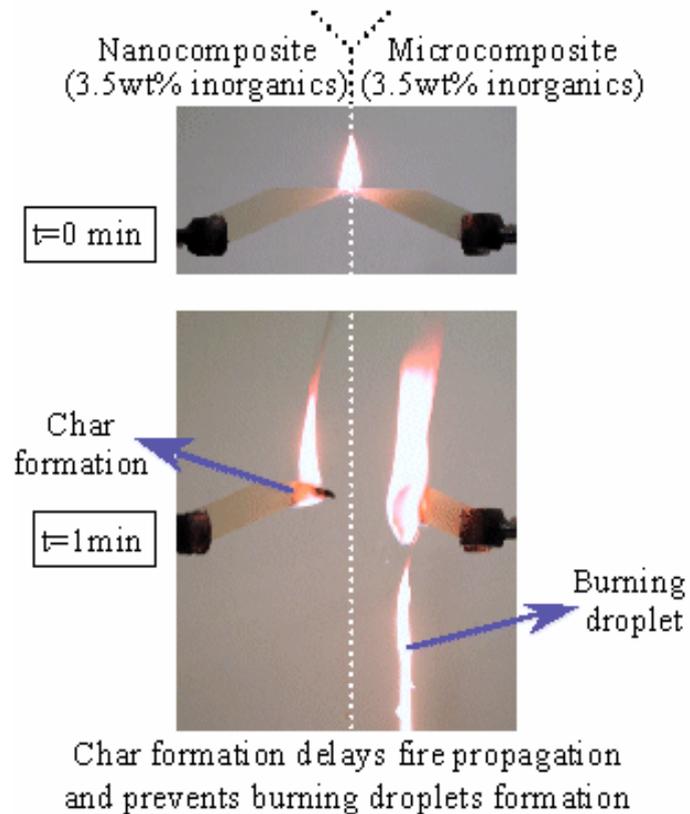
### Luvas de segurança, militares

- ▶ Mais finas e confortáveis
- ▶ Melhor proteção química
- ▶ Menor inflamabilidade

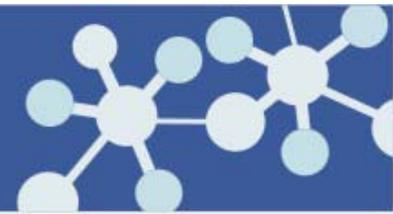
# Nanocompósitos: Retardante de chama



## Nanocompósitos: propriedades anti-chama



# Nanocompósitos: Retardante de chama



## Kabelwerk Eupen AG – Cabos de EVA nanocompósito

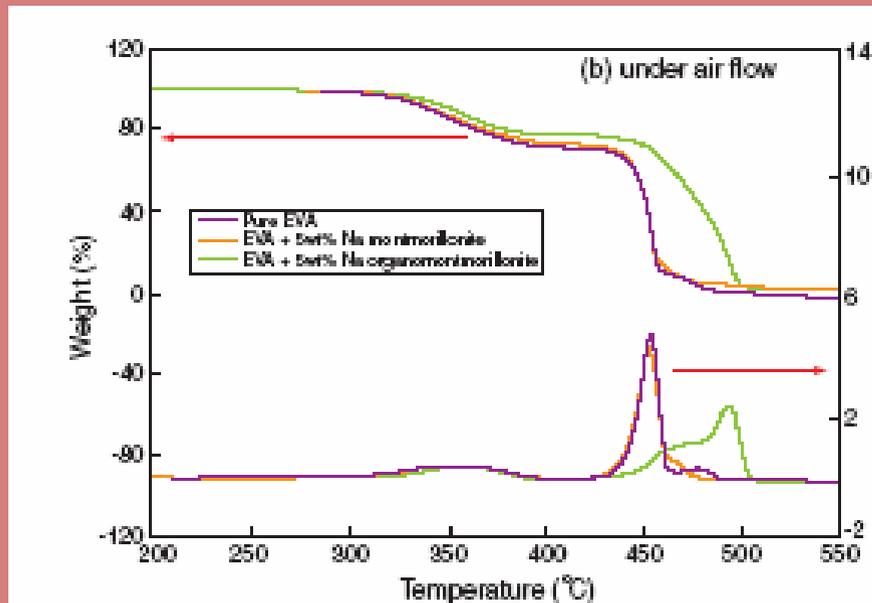


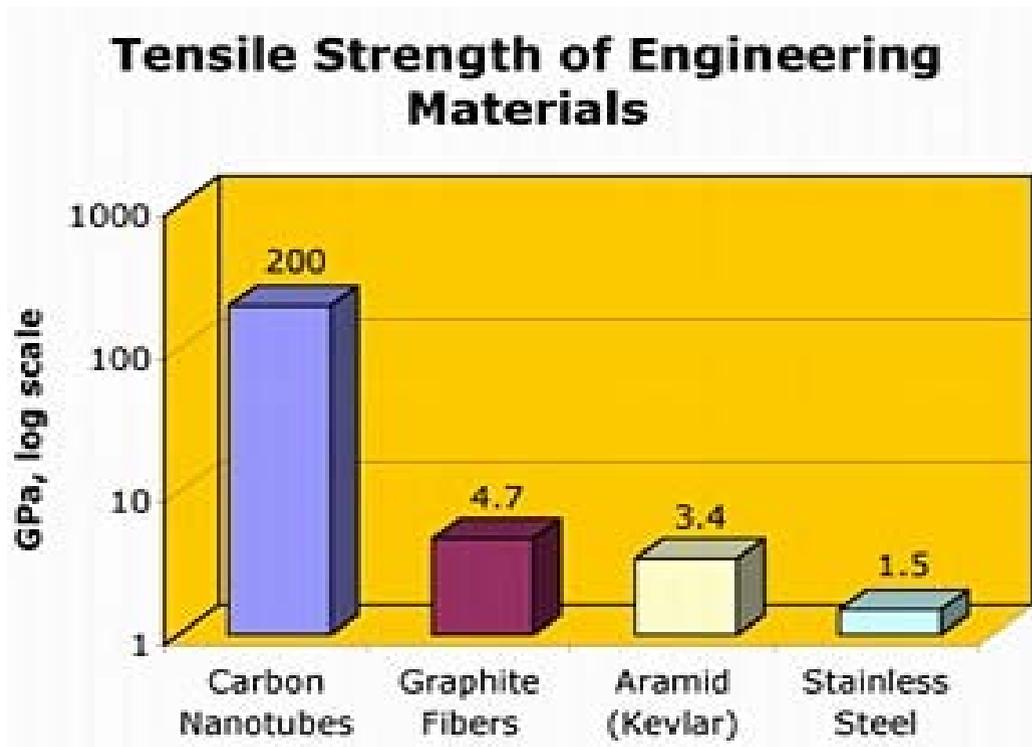
Figure 6b: TGA of EVA, EVA-microcomposite (filler: Na-montmorillonite) and EVA-nanocomposite (filler: organo-modified montmorillonite) under air.

A photograph of a female scientist in a white lab coat and safety glasses, looking intently at a piece of equipment in a laboratory. The image is partially obscured by a large, semi-transparent blue triangle on the left side. The background shows laboratory racks filled with glassware.

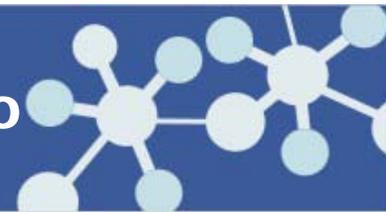
# Nanocompósitos com Nanotubos de carbono

# Nanocompósitos com nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono: Descobertos em 1991

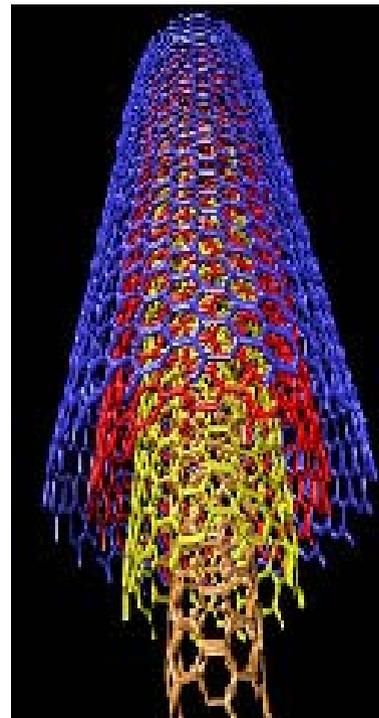
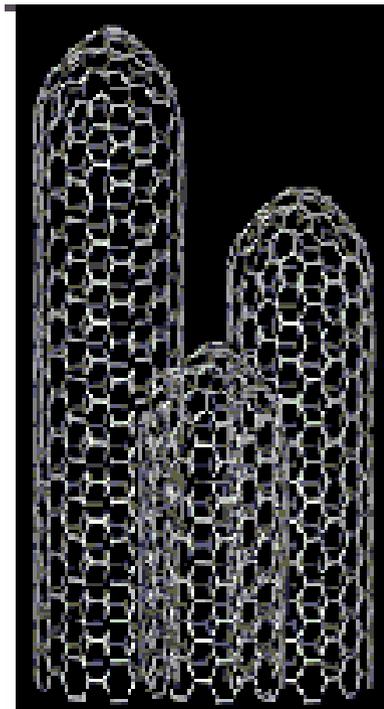


# Nanocompósitos com nanotubos de carbono

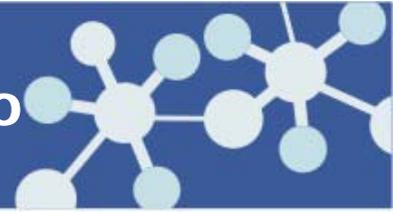


Nanotubos de carbono parede simples (SWNT)

Nanotubos de carbono parede múltipla (MWNT)



# Nanocompósitos com nanotubos de carbono



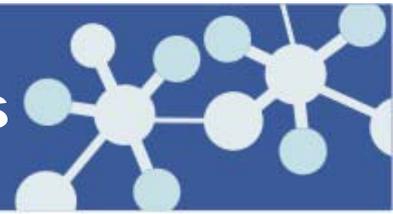
Empresa	Produto / Aplicação
Hyperion Plastics (USA)	MWNT e nanocompósitos. Indústria automobilística e de computadores.
Showa Denko (Japan)	MWNT. Planta piloto em desenvolvimento
Mitsui (Japan)	MWNT. Planta piloto em desenvolvimento
Applied Science	MWNT
Arkema /Zyvex	Nanostrength®: copolímeros em bloco com nanotubos de carbono

Outras empresas e instituições de pesquisa produzem nanotubos

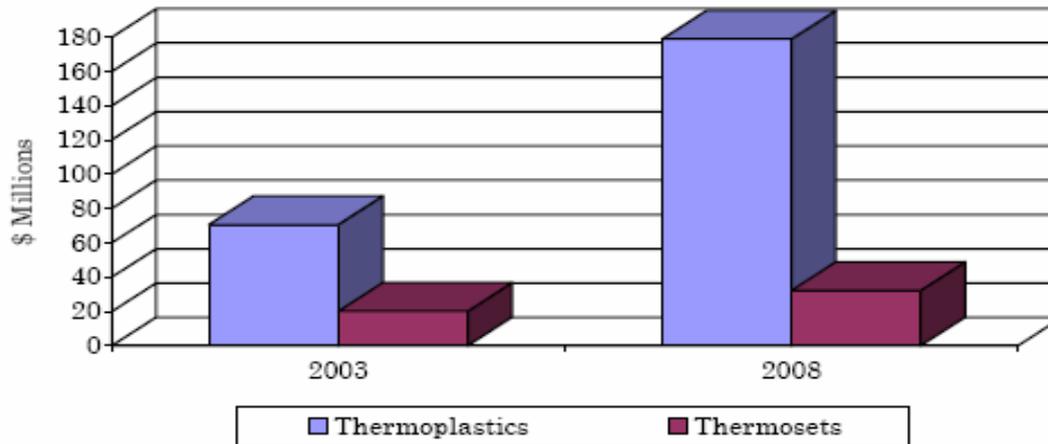
A woman wearing safety glasses and a white lab coat is looking at a tablet device. The background is a laboratory setting with shelves of equipment. A large blue semi-transparent shape is overlaid on the left side of the image.

# Crescimento do Mercado de Nanocompósitos

# Prospecção do Mercado de Nanocompósitos

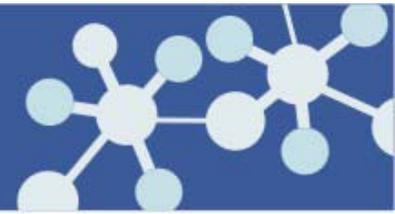


**WORLDWIDE VOLUME AND VALUE FOR POLYMER NANOCOMPOSITES BY TYPE, 2003 AND 2008 (\$ MILLIONS)**



	2003	2003	2008	2008	AAGR% *
Type	(Mil ton)	(million\$)	(Mil ton)	(million\$)	2003-2008
Thermoplastics	25	70.72	122	178.9	20.4
Thermosets	24	20.10	36	32.2	9.9
Total	29	90.82	158	211.1	18.4

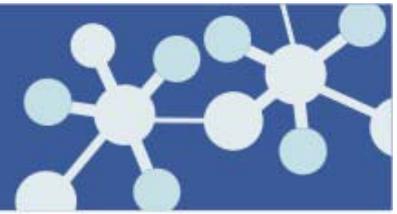
# Desenvolvimentos em Nanocompósitos



Empresa	Tipo de resina base
Bayer	Poliamida
Basell	Poliolefinas termoplásticas (TPO)
Honeywell	Poliamida, PET
Ube	Poliamida 6 e poliamida 11
GE	PBT, poliamida
DuPont	TPO
Dow	Polipropileno, TPO
BASF	Poliamida

A woman in a white lab coat and safety glasses is looking intently at a test tube she is holding. The background is a laboratory setting with shelves of equipment. A large blue semi-transparent shape is overlaid on the left side of the image.

# Os próximos passos



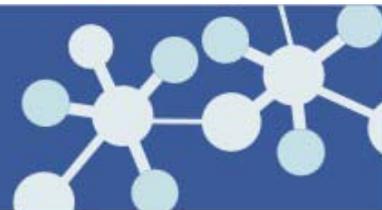
# Nanotecnologia: Área emergente

Da ciência → tecnologia

Com que velocidade ocorrerá  
esta transformação?



**“ O sábio sabe tudo o que diz,  
mas não diz tudo que sabe”**

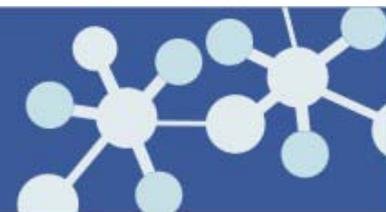


Capacitação tecnológica

Desenvolvimento de competências

**Quebrar paradigmas**

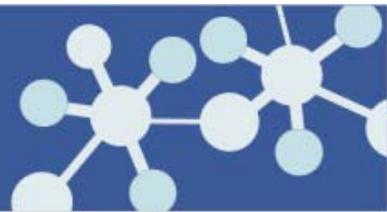
Criatividade para Inovar



## *Projeto: Nanocompósitos de Poliolefinas*



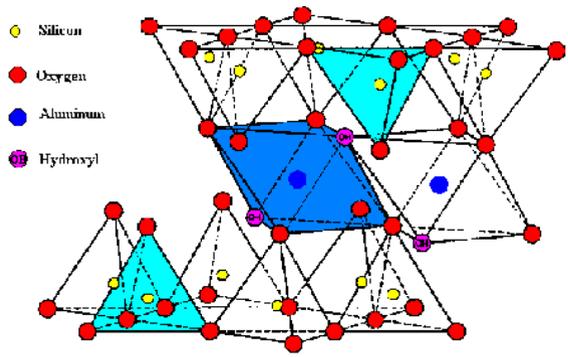
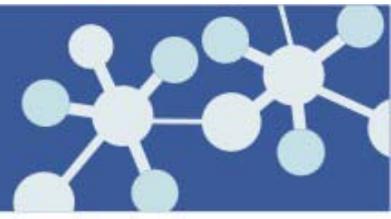
# Nanotecnologia em raquetes de tênis



## Partículas nanométricas de sílica nas fibras de carbono

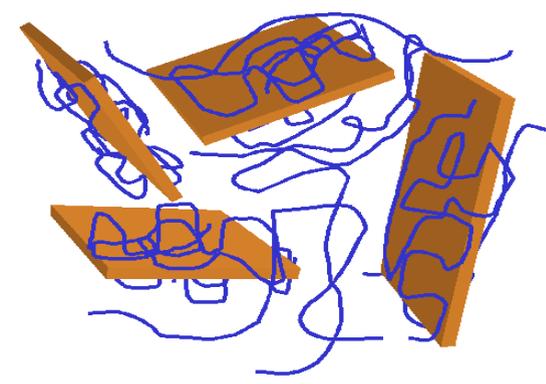


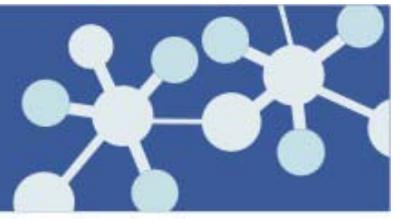
*2x the strength, 2x more stable, and up to 22% more power. Stronger and even more resilient, nCoded rackets play better longer.*

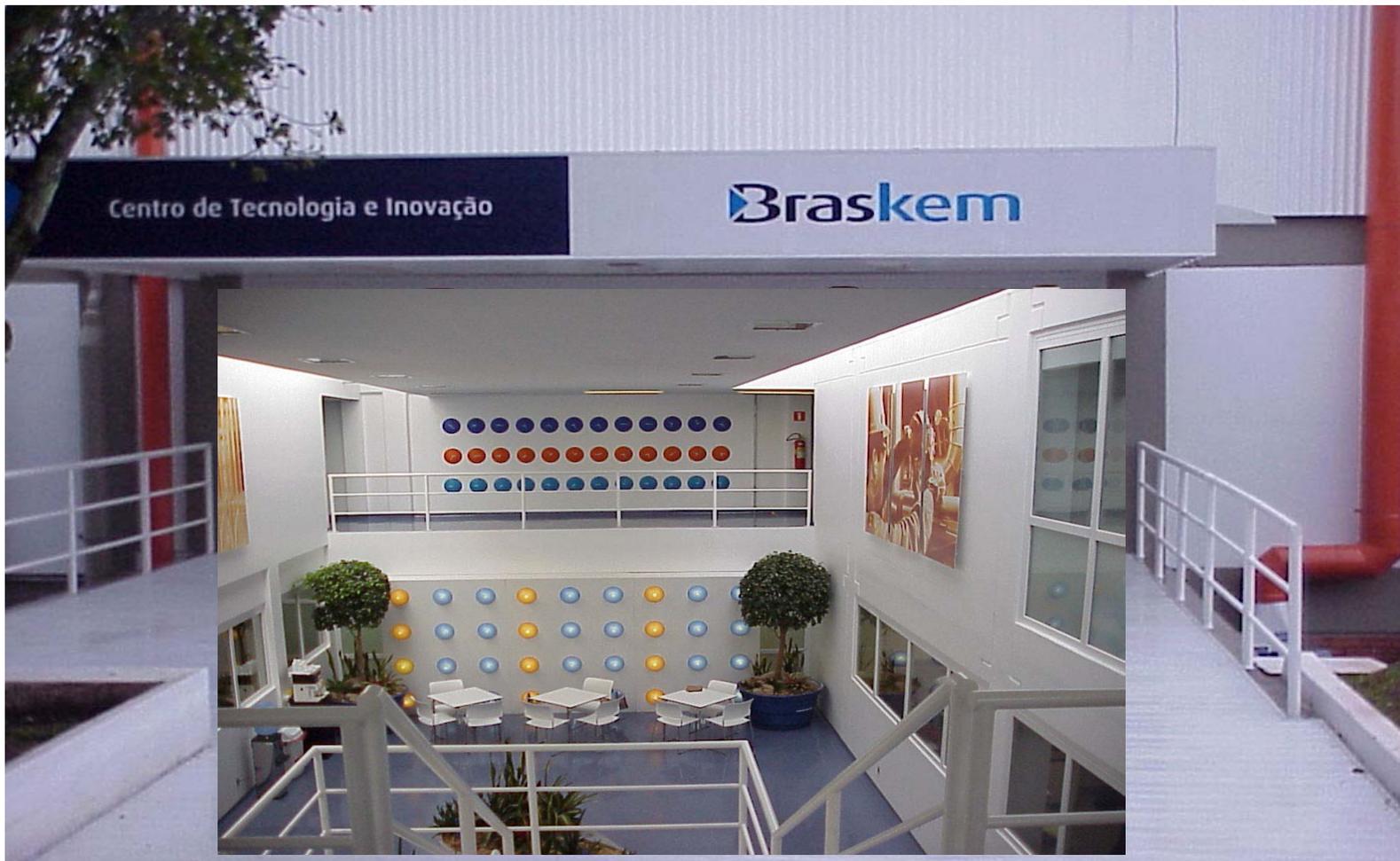


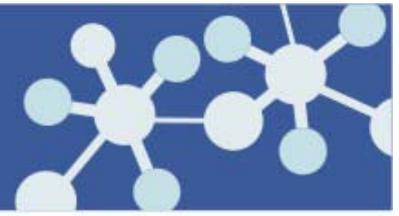
# nanocomposites

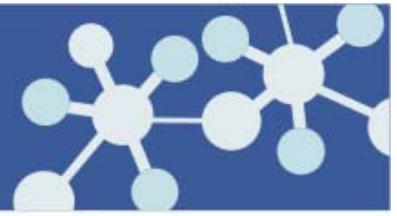
Small Particles, Huge Effects





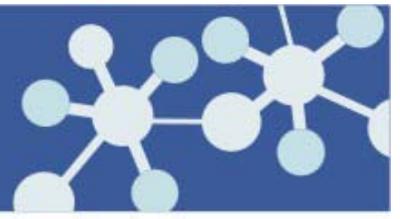


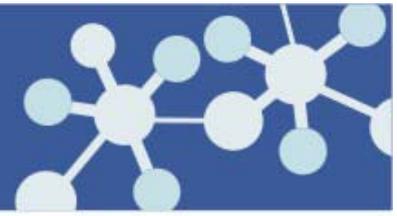












***Muito Obrigada pela atenção!***