CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)/POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO SOB CISALHAMENTO ROTACIONAL

Johnny N. Martins[1]*, Michaela Kersch[2], Rodrigo G. Leonhardt[3] , Volker Altstädt[2], Ricardo V.B de Oliveira[1]

[1]*Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UFRGS– RS - Brasil (johnny.martins@ufrgs.br)*
[2]*Departamento de Engenharia de Polímeros–Universidade de Bayreuth - Bayreuth – Alemanha*
[3]*Instituto de Química – UFRGS-RS-Brasil*

Resumo–A incorporação de nanotubos de carbono em misturas de termoplástico/polímeros intrinsecamente condutores no estado fundido aumenta a condutividade elétrica deste sistema. Neste trabalho nanocompósitos de Poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF)/Polianilina(PAni) e nanotubos de carbono (NTC) foram preparados por processamento no estado fundido com diferentes concentrações de nanotubos..A morfologia e as propriedades eletro-reológicas foram avaliadas para este material. Observou-seuma diferente distribuição dos nanotubos de carbono na matriz de PVDF/PAni com o aumento da quantidade de nanocargas no sistema. As micrografias evidenciaram que a maior parte dos nanotubos de carbono estava localizada na fase PVDF.O cisalhamento rotacional agiu destruindo os caminhos condutores formados e, com isso causando a redução na condutividade elétrica do sistema em função do tempo.

Palavras-chave: *Nanotubos de Carbono, Poli(fluoreto de vinilideno), Polianilina, Nanocompósitos, Percolação*

Introdução

Misturas constituídas por um polímero intrinsecamente condutor (PIC) e um termoplástico são uma nova classe de materiais semicondutores e condutores. Estes sistemas combinam boas propriedades mecânicas e excelente processabilidade com a condutividade elétrica e podem ser usadas em muitas aplicações [1,2].Entre estas, misturas de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polianilina(PAni) têm sido muito investigadas na literatura nos últimos anos. O desenvolvimento de misturas poliméricas de PAni com uma matriz termoplástica surgiu devido a necessidade de suprir a dificuldade de processamento e o desenvolvimento de aplicações em larga escala[3].A incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em misturas poliméricas de fases separadas tem atraído intensa pesquisa nos últimos anos[4]. O interesse sobre este tema aparece tanto na academia quanto na indústria devido ao potencial de se obter um material condutor com ótimas propriedades mecânicas [5]. As propriedades elétricas de sistemas poliméricos são consideravelmente afetadas pela incorporação de cargas condutoras como nanotubos de carbono [6].Devido à alta razão de aspecto e condutividade elétrica os nanotubos podem criar caminhos condutores através da matriz polimérica [7]. Esse fenômeno é usualmente referido como percolação e aumenta a condutividade elétrica do material em muitas ordens de magnitude a baixas concentrações de nanotubos [8].

Com o intuito de se produzir nanocompósitos condutores de matriz polimérica em larga escala, visando aplicações industriais processamento no estado fundido é tipicamente usado. A estrutura final da rede percolada formada pelos nanotubos na matriz polimérica é significativamente influenciada pelas forças cisalhantes aplicadas durante o processamento [8].A incorporação de nanotubos de carbono em misturas de PVDF/PAni no estado fundido aumenta a condutividade elétrica deste sistema. Medidas simultâneas de reologia e condutividade elétrica podem ajudar a entender a formação da rede de nanotubos de carbono através da matriz de PVDF/PAni.

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de PVDF / PAni / NTC através de processamento no estado fundido. Experimentos reológicose elétricos simultâneos foram conduzidos para estudar a destruição e uma possível recuperação dos caminhos condutores nos nanocompósitos.Este tipo de experimento já foi conduzido na literatura [9]para nanocompósitos termoplásticos/nanotubos de carbono.

Parte Experimental

Materiais

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Solef 6008 densidade 1,78 g.cm^{-3}, Índice de Fluidez 8 g.10 min^{-1}, massa molecular 340.000 g.mol^{-1})[10] foi gentilmente doado pela empresa APTA Resinas na forma de grânulos e foi usado sem tratamento prévio. O monômero anilina (Ani) foi fornecido em *grade* analítico pela empresa Nuclear Brasil.

O monômero foi destilado sob vácuo e mantido refrigerado sob atmosfera de nitrogênio antes das reações de polimerização. O Persulfato de Amônio (APS) foi fornecido em *grade* analítico pela empresa Merk e usado como recebido. O ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) foi fornecido pela empresa Carlo Erba Reagentes do Brasil e usado como recebido. Os nanotubos de carbono (CNT) (95% pureza, 10-20 nm diâmetro, 5-15 µm comprimento) [11] foram gentilmente doados pela empresa Bayer Materials Science Brazil sendo estes do tipo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) sendo usados sem tratamento prévio. A acetona foi fornecida pela empresa Nuclear Brasil e usada sem purificação prévia.

Síntese da Polianilinae Preparação dos nanocompósitos PVDF/PAni/NTC

A PAni.ADBS foi preparada através de polimerização oxidativa em meio aquoso de acordo com o procedimento descrito por Gospodinova [12]. A anilina (100 mmol) foi misturada a 250 mL de uma solução aquosa de ADBS (100 mmol). Posteriormente 25 mL de uma solução aquosa de persulfato de amônio (100 mmol) foram adicionados a solução Ani.ADBS sob agitação. A polimerização foi conduzida a 0-5ºC durante 6 horas. Após a reação o polímero foi precipitado com acetona e um pó verde escuro foi obtido. O pó foi filtrado e lavado com acetona e água deionizada e seco em estufa a vácuo a 50ºC por 24 horas.Os nanocompósitos foram preparados no estado fundido em um reômetro de torque (Haakerheocord) ao qual foi acoplada uma câmara de mistura (Rheomix 600p) utilizando rotores do tipo *roller*. Os experimentos foram conduzidos a 190°C, uma velocidade de rotação dos rotores de 100 rpm durante 6 minutos. A massa de PAni foi fixada em 10%m e a de nanotubos de carbono foi de 0,5, 1, e 2% em massa. Os nanotubos foram adicionados ao sistema PVDF/PAni diretamente durante o processamento no estado fundido.

Caracterizações

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi conduzida para as misturas de PVDF/PAni e para os nanocompósitos PVDF/PAni/NTC. O MET foi feito em um microscópio ZEISS EM-922 OMEGA com uma voltagem de aceleração de 80 kV. As amostras foram preparadas através de corte criogênico a -150ºC usando uma faca de diamante.

As medidas reológicas e elétricas combinadas foram feitas no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade de Bayreuth na Alemanha usando um reômetro Advanced Rheometric Expansion System (ARES)-RDA III. Uma geometria de placas paralelas isolada eletricamente com diâmetro de placas de 30 mm foi usada. A distância entre as placas foi mantida em 2mm. Um eletrômetro Keithley Instruments modelo 6517A foi usado para medir as amostras com altos valores de resistência elétrica. As amostras com baixos valores de resistência elétrica foram medidas usando um multímetro digital Keithley 2100 na configuração de teste de quatro pontas. A condutividade elétrica foi calculada usando a seguinte equação.

$$\sigma = [(4.h)] / [\pi.R\,(d_a^2 - d_i^2)] \quad \text{Eq (1)}$$

Nesta equação h é a espessura da amostra, R é a resistência medida e d_a e d_i,são respectivamente, o diâmetro externo e interno das placas paralelas isoladas eletricamente. Os equipamentos de medida elétrica foram acoplados a estas placas do reômetro. Antes de iniciar cada medida foi considerado um tempo de equilíbrio de 5 minutos na câmara do reômetro na temperatura do ensaio.Experimentos usando cisalhamento rotacional foram conduzidos para estudar a destruição e uma possível recuperação dos caminhos condutores nos nanocompósitos. A condutividade foi primeiramente medida no estado fundido com ausência de cisalhamento durante 600 s. Após este período um cisalhamento rotacional constante de 0,05 s^{-1} foi aplicado por 500 s e a condutividade medida durante este período. Depois de cessado este cisalhamento a condutividade foi novamente medida com ausência de cisalhamento. Todos os três estágios foram medidos a uma temperatura constante de 190ºC. Este tipo de experimento já foi conduzido na literatura para nanocompósitos termoplásticos/nanotubos de carbono [9].

Resultados e Discussão

A Fig. 1 ilustra a morfologia dos nanocompósitos analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).É possível observar a diferente distribuição dos nanotubos de carbono na matriz de PVDF/PAni com o aumento da quantidade de nanocargas no sistema. As micrografias evidenciam que a maior parte dos nanotubos de carbono encontra-se localizada na fase PVDF. No nanocompósito com 0,5 %m de nanotubos de carbono, estes se encontram bem dispersos na matriz de PVDF/PAni com pouca presença de aglomerados. Os nanotubos, nesta concentração, não apresentaram alinhamento preferencial dentro da matriz polimérica. As condições de processamento usadas foram suficientes para garantir uma boa dispersão dos nanotubos de carbono nesta concentração.

Com 1 %m de NTC, foi observado uma presença maior de aglomerados de nanotubos e estes se encontram mais próximos. Isto está relacionado com o início do fenômeno da percolação. Este fenômeno acontece devido às

interações de Van der Walls entre os nanotubos serem muito fortes. Este fato também foi observado para concentrações maiores que 1%m. No nanocompósito com 2 %m de NTC, fica evidente a presença de aglomerados maiores. Os nanotubos se encontram formando caminhos condutores ao longo da matriz polimérica. Isto induz a grandes mudanças nas propriedades físicas deste material, especialmente em termos de condutividade elétrica.

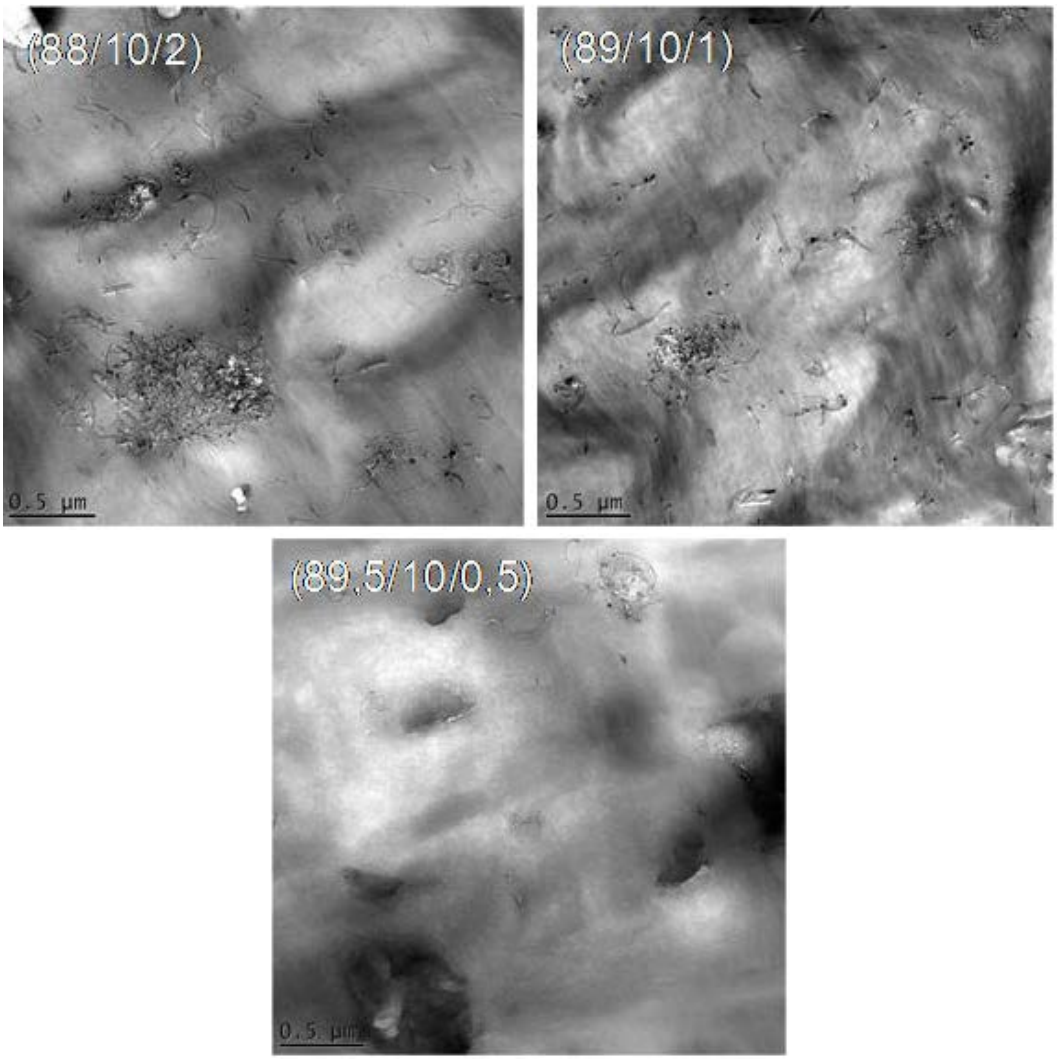

Fig1. Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos PVDF/PAni/NTC

O cisalhamento rotacional tem grande influência na destruição e reconstrução da rede percolada de nanotubos de carbono em polímeros no estado fundido. Por isso medidas foram conduzidas para estudar esta influência sobre os nanocompósitos de PVDF/PAni/NTC obtidos pelos três métodos descritos neste trabalho. A Fig. 2 ilustra a dependência da condutividade com o tempo para os nanocompósitos submetidos a cisalhamento rotacional constante.

O aumento na condutividade elétrica foi proporcional a concentração de nanotubos de carbono nos nanocompósitos. O material com 0,5m% apresentou uma leve queda na condutividade elétrica durante o primeiro período de medida sem exposição ao cisalhamento. O cisalhamento rotacional não teve grande influência na condutividade elétrica nesta composição. O nanocompósito com 1m% de nanotubos de carbono apresentou um comportamento totalmente diferente em relação aos anteriores. Houve um aumento da condutividade elétrica no primeiro período de medida sem exposição ao cisalhamento rotacional. Este aumento está relacionado à ativação térmica do processo de difusão dos nanotubos [9]. Os nanotubos se difundem pelo polímero fundido e são atraídos próximos uns dos outros devido às forças de Van der Waals existentes entre eles. Com isso são formados caminhos condutores de nanotubos de carbono fazendo com que haja o aumento abrupto da condutividade elétrica[9,13]. A partir do momento que o cisalhamento rotacional é imposto estes caminhos condutores formados, são destruídos e pôde-se observar um decréscimo abrupto na condutividade elétrica. Quando o cisalhamento foi cessado, houve uma recuperação dos caminhos condutores, devido ao efeito da difusão. O mesmo comportamento foi observado para os nanocompósitos 2m% de nanotubos. Isto pode ser explicado pelo fato de que, para este método de preparação a rede percolada se formou a partir de 1m% de nanotubos na mistura PVDF/PAni. Este comportamento de destruição e recuperação da rede

percolada de nanotubos de carbono através de cisalhamento rotacional já foi reportado na literatura para outros sistemas polímero/nanotubos [9,13].

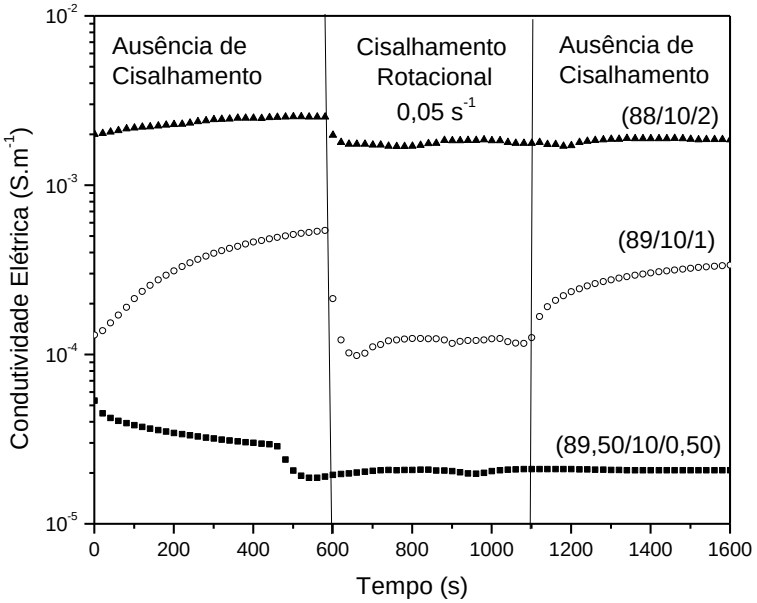

Fig2. Condutividade elétrica em função do tempo sob cisalhamento rotacional para os nanocompósitos PVDF/PAni/NTC

Conclusão

Neste trabalho nanocompósitos de Poli(fluoreto de vinilideno)/Polianilina e nanotubos de carbono foram preparados através de processamento no estado fundido. As propriedades morfológicas e as propriedades eletro-reológicas foram avaliadas. A morfologia final do sistema apresentou típica separação de fases com a presença de domínios condutores de polianilina e nanotubos de carbono através da matriz de PVDF. Os nanotubos de carbono estão localizados, quase que totalmente na fase PVDF.Com 1 %m de NTC, foi observado uma presença maior de aglomerados de nanotubos e estes se encontram mais próximos. Isto está relacionado com o início do fenômeno da percolação. Este fenômeno também foi constatado nos nanocompósitos com 2m% de nanotubos de carbono.O cisalhamento rotacional teve grande influência sobre os nanocompósitos. Houve um aumento na condutividade elétrica devido à difusão dos nanotubos através da matriz polimérica. O cisalhamento rotacional quebrou os novos caminhos condutores formados e após pôde-se observar uma recuperação parcial destes devido ao fenômeno da difusão dos nanotubos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro. A APTA resinas pela doação do PVDF usado no trabalho. A Bayer Materials Science Brazil pela doação dos nanotubos de carbono e a Bayer GmbHGermany por ceder a geometria especial para as medidas eletro-reológicas.

Referências

1. D. Muller; M. Garcia; G.V. Salmoria; A.T.N. Pires; R. Paniago; G.M.O. Barra *J. Appl. Polym. Sci*, 2011,*120*, 351.
2. G.M.O. Barra, R.R. Matins, K.A. Kafer, R. Paniago, C.T. Vasques, A.T.N. Pires *Polym Test*, 2008, *27* , 886
3. A. Pud; N. Ogurtsov; A. Korzhenko; G.Shapoval *Prog. Polym. Sci.* 2003,*28*, 1701.
4. R. H.Baughman; A. A.Zakhidov; W. A.de Heer*Science* 2002,*297*, 787.
5. O.Meincke;D.Kaempfer;H.Weickmann; C.Friedrich;M.Vathauer; H.Warth*Polymer* 2004,*45*, 739.
6. N. G. Sahoo; S. Rana; J. W. Cho; L. Li; S. H.Chan*Prog. Polym. Sci.* 2010,*35*, 837.
7. J. Sandler; P.Werner; M. S. P.Shaffer; V.Demchuk;V.Altstädt; A. H.Windle; *Comp. A* 2002,*33*, 1033.
8. J. N.Martins;T. S.Bassani;G. M. O. Barra;R. V. B.Oliveira*Polym. Int.* 2011,*60*, 430.
9. I. Alig; P. Pötschke; D. Lellinger; T. Skipa; S. Pegel; G. R. Kasaliwal; T.Villmow *Polymer* 2012, *53*, 4.
10. M. S Bayer,. www.bayermaterialscience.com.br (23/10/2012)
11. S. Solexis, Product Catalog. http://www.solvaysolexis.com (23/10/2012)
12. N. Gospodinova; P.Mokreva; T. Tsanov; L.Terlemezyan*Polymer* 1997, *38*, 743.
13. I. Alig; D. Lellinger; M.Engel; T. Skipa; P. Pötschke*Polymer* 2008, *49*, 1902.