

Nanocompósitos PVC/Nanotubos de Carbono: Avaliação da Resistividade Elétrica e Efeito do Solvente Utilizado na Obtenção dos Nanocompósitos nas Propriedades Térmicas

Rogério G. Araújo
Instituto Superior Tupy, SOCIESC

Alfredo T. N. Pires
Departamento de Química, UFSC

Resumo: O procedimento de obtenção de nanocompósitos dispersando as nanopartículas na matriz polimérica em solução com posterior eliminação do solvente tem sido bastante utilizado, considerando a maior eficiência de obtenção de homogeneidade do produto final. Entretanto, a presença de solvente residual nos nanocompósitos pode afetar as propriedades micro e macroscópicas do produto. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades térmicas de nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)/nanotubos de carbono de paredes múltiplas obtidos a partir da solução do polímero e dispersão dos nanotubos de carbono em tetraidrofurano (THF), bem como a resistividade elétrica dos nanocompósitos e a influência de solvente residual. A presença de tetraidrofurano residual reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) em até 26 °C, sendo independente da quantidade de nanotubos de carbono. A eliminação total do solvente é um fator importante para que não induza mudanças nas propriedades da matriz polimérica. O enxerto de grupos -COOH na estrutura dos nanotubos induz uma considerável redução da resistividade elétrica, em dez ordens de grandeza, a partir de 0,4 % (m/m) de nanotubos na composição dos nanocompósitos.

Palavras-chave: Nanocompósitos, nanotubos de carbono, PVC.

PVC/Carbon Nanotubes Nanocomposites: Evaluation of Electrical Resistivity and the Residual Solvent Effect Over the Thermal Properties of Nanocomposites

Abstract: The procedure for obtaining nanocomposite by dispersing the nanoparticles in matrix polymer in solution with subsequent elimination of the solvent has been widely used, considering better efficiency in obtaining homogeneity of the final product. However, the presence of residual solvent may affect the nanocomposites in micro-and macroscopic properties of the product. The aim of this study was to evaluate the thermal properties of nanocomposites of poly(vinyl chloride)/multi-walled carbon nanotube obtained from the polymer solution and dispersion of carbon nanotubes in tetrahydrofuran (THF), as well as the electrical resistivity of nanocomposites and the influence of residual solvent. The presence of residual tetrahydrofuran reduces the glass transition temperature (T_g) up to 26 °C, being independent of the amount of carbon nanotubes. The total elimination of the solvent is an important factor that does not induce changes in the properties of the polymeric matrix. The graft-COOH groups in the structure of the nanotubes leads to a considerable reduction of the electrical resistivity in ten orders of magnitude, from 0.4 %wt of nanotubes in the nanocomposite composition.

Keywords: Nanocomposites, carbon nanotubes, PVC.

Introdução

Nanocompósitos os quais consistem de pelo menos um dos componentes apresentarem dimensões menores do que 100 nm têm sido bastante estudados nos últimos anos, considerando as características de obtenção e as mudanças de propriedades micro e macroscópicas do produto final. Diferentes nanopartículas vem sendo utilizadas como fase dispersa, tais como argilas, nanotubos de carbono, grafenos, nanoesferas de sílica e negro de fumo, sendo que em composições da ordem de apenas 1 % (m/m) ou inferiores percentagens podem induzir mudanças nas propriedades físico-químicas do nanocompósito^[1-3].

Os procedimentos descritos na literatura para a obtenção de nanocompósitos com matriz polimérica, tem sido: i) solução da matriz polimérica e dispersão das nanopartículas em solvente e posterior evaporação do solvente^[4], ii) mistura dos componentes em estado fundido^[5-7], iii) polimerização da matriz polimérica na presença de nanopartículas^[8-11], iv) formação de nanopartículas com polimerização simultaneamente^[12-13] e v) mistura por compactação a quente^[14].

No procedimento i), ou seja, de evaporação do solvente de dispersão de nanopartículas em solução polimérica, mesmo considerando a energia necessária

para reaproveitamento do solvente, evita a degradação do polímero devido as condições de cisalhamento ou temperatura de outros procedimentos para obtenção dos nanocompósitos, tem sido bastante utilizado. Musumeci et al.^[15] prepararam, utilizando este procedimento, nanocompósitos de poli(3-hexiltiofeno) com nanotubos de parede dupla (MWNT) em percentagens de 0,01 e 30 % (m/m), com dispersão dos nanotubos e aumento da condutividade elétrica a partir de 0,1 % (m/m) de nanotubos. Broza et al.^[16] estudaram nanocompósitos de PVC com nanotubos de paredes simples e de paredes duplas, com teores de nanotubos entre 0,1 e 20 % (m/m), obtendo por este método uma distribuição homogênea dos nanopartículas na matriz polimérica e alcançando a condutividade elétrica de 2 Scm^{-1} em compósitos com 20 % de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Entretanto, a permanência residual de solvente no produto final, dependendo do sistema, pode ser facilitada pelas interações entre grupos específicos da cadeia macromolecular do polímero e solvente, podendo influenciar nas propriedades micro ou macroscópicas do produto final. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades térmicas e de condutividade dos nanocompósitos de PVC/nanotubos de carbono de parede dupla sem e com funcionalização, bem como a influência do solvente residual na matriz polimérica.

Experimental

Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla, com diâmetro externo entre 20 e 40 nm e comprimento entre 10 e 30 μm , não funcionalizados e funcionalizados com grupos carboxila, fornecidos por Cheap Tubes INC., Vermont (EUA), denotados por NT e NT-COOH, respectivamente. O teor de grupos carboxila nos nanotubos NT-COOH é de 1,4 % em massa, segundo o fabricante. O PVC NORVIC® SP1000, foi gentilmente fornecido pela BRASKEM S.A., produzido por polimerização em suspensão com fator K de 65 e distribuição granulométrica entre 63 e 250 μm .

Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono com teores entre 0,1 e 1,0 % (m/m) de nanotubos de carbono foram preparados pelo processo de mistura com o polímero em solução, seguido de evaporação do solvente. O procedimento foi baseado em trabalhos descritos na literatura^[17-19], com adaptações.

Para facilitar a dispersão dos nanotubos de carbono, estes foram adicionados em tetraidrofurano (THF) e mantidos sob ultrassom durante 15 min. Em seguida a suspensão foi adicionada à solução PVC/THF (6 % m/v). A mistura final foi mantida sob agitação mecânica por 15 min e ultrassom por 15 min, alternadamente, completando três ciclos. Ao final do processo de dispersão dos nanotubos a mistura foi transferida para um molde para evaporação do solvente, a temperatura ambiente. Em seguida, os filmes obtidos com espessura na ordem de 100 μm foram condicionados em estufa a vácuo. Visando a eliminação total do solvente os corpos

de prova foram mantidos a 65 °C e 90 °C durante 24 h e 48 h, respectivamente. Para obtenção dos filmes de PVC puro foi utilizado procedimento análogo.

Caracterização dos Nanocompósitos

Análise Termogravimétrica (TG)

Análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a perda de massa resultante do aquecimento de amostras de PVC no estado de fornecimento e de filmes de PVC e de nanocompósitos obtidos pelo processo de solução/evaporação do solvente. As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo TGA-Q50, entre a temperatura ambiente e 700 °C, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio (vazão 60 mL min^{-1}).

Espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de avaliar possíveis processos termodegradativos no polímero, devido ao aquecimento durante a etapa de eliminação do solvente, espectros de infravermelho foram obtidos a partir das amostras de PVC e nanocompósitos, em um espectrômetro da Thermo Nicolet modelo IR-100, com transformada de Fourier. Foi analisada a região entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Calorimetria diferencial exploratória foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC e dos nanocompósitos. As análises foram realizadas em calorímetro TA Instruments modelo DSC-Q20. Para cada amostra foi realizada uma primeira corrida entre 0 e 180 °C, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio (vazão 50 mL min^{-1}). Em seguida manteve-se uma isoterma de 180 °C, durante 10 min para eliminação do solvente presente na amostra. Posteriormente, foi realizada a segunda corrida nas mesmas condições iniciais. As amostras foram condicionadas em panelinhas de alumínio abertas (sistema aberto) e em panelinhas fechadas (sistema fechado).

Determinação da resistividade elétrica

A resistividade elétrica volumétrica de filmes de PVC e dos nanocompósitos foi determinada pelo método duas pontas utilizando eletrômetro da Keithley, 6517A com fonte de corrente contínua, sendo a amostra colocada em um dispositivo de teste (acessório 8009-Keithley). O dispositivo com isolamento contra interferências eletromagnéticas, foi ligado ao eletrômetro que aplica uma tensão entre 1 e 400 V e determina a corrente elétrica que percorre a amostra.

Resultados e Discussão

Otimização da etapa de eliminação do solvente

Análise termogravimétrica foi realizada para caracterizar o comportamento da perda de massa resultante do aquecimento de amostras de PVC no estado

de fornecimento e de filmes, obtidos pelo processo de solução/evaporação do solvente. A Figura 1 apresenta a comparação das curvas de TG de filmes de PVC submetidos a diferentes tratamentos para evaporação do solvente em comparação ao PVC não processado. A perda de massa, observada nas curvas de TG, a partir de 100 °C para filmes de PVC é atribuída ao THF residual, uma vez que inexistente perda de massa nesta faixa de temperatura para amostras de PVC no estado de fornecimento, sem a prévia dissolução em THF. Por outro lado, esta temperatura é superior à temperatura de ebulição do THF, devido provavelmente à existência de interação do solvente com as cadeias poliméricas da matriz. As curvas de TG, obtidas em atmosfera de nitrogênio mostram que a degradação do PVC só inicia acima de 200 °C nas condições de análise.

Os filmes de PVC preparados pelo processo de solução/evaporação de solvente apresentam traços residuais de THF que interferem nas propriedades do material, tais como T_g e resistência mecânica. Os filmes apresentam 8 % de THF após a desmoldagem (48 h de evaporação à temperatura ambiente), determinado a partir das curvas de TG (Figura 1). Este valor é reduzido para 6 e 4 % após tratamento em estufa a vácuo, a 65 °C por 24 e 48 h, respectivamente. A eliminação completa do solvente ocorre quando as amostras são mantidas sob vácuo a 90 °C por 48 h. A curva de TG do filme de PVC submetido a este tratamento (Figura 2) não apresentou perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, constatando que o processo foi adequado para eliminação total do solvente residual.

A degradação térmica do PVC ocorre em duas etapas distintas que estão bem definidas na curva de DTG apresentada na Figura 2. A primeira etapa da degradação inicia a 250 °C e é atribuída a reação de desidrocloração do PVC e formação de estrutura linear poliênica. A segunda etapa ocorre acima de 450 °C sendo atribuída à ruptura das duplas ligações da estrutura poliênica, formando hidrocarbonetos voláteis além de resíduo sólido de carvão^[20,21].

Na Figura 3 estão mostrados os espectros na região do infravermelho para filmes de PVC após desmoldagem

e após tratamento por 48 h a 90 °C. A comparação é interessante e oportuna, visto que as amostras tanto de PVC como de nanocompósitos não contém nenhum tipo de estabilizante térmico. Bandas características do PVC são observadas em 1250, 695 e 630 cm^{-1} , sendo estas duas últimas referentes à deformação axial da ligação C-Cl. A degradação térmica do PVC ocasiona a formação de unidades com redução de massa molar e ligações C=C, normalmente observadas nos espectros vibracionais por bandas de absorção na região entre 1580 e 1650 cm^{-1} . Nos espectros da Figura 4 não é observada a presença de bandas nesta região, sugerindo que não houve degradação térmica do PVC nessas condições. A presença do solvente THF incorporado ao filme de PVC após a desmoldagem é caracterizada pela banda da deformação axial simétrica das ligações C-O-C do THF, observada em 1060 cm^{-1} , e pela banda de absorção dos grupos CH_2 do THF, observada em 2970 cm^{-1} , coincidente com bandas de absorção dos grupos CH_2 da cadeia polimérica. O tratamento térmico elimina o THF na matriz polimérica, o que provoca a diminuição na intensidade relativa à banda de absorção dos grupos CH_2 , bem como pelo desaparecimento da banda de absorção em 1060 cm^{-1} . Os resultados mostram

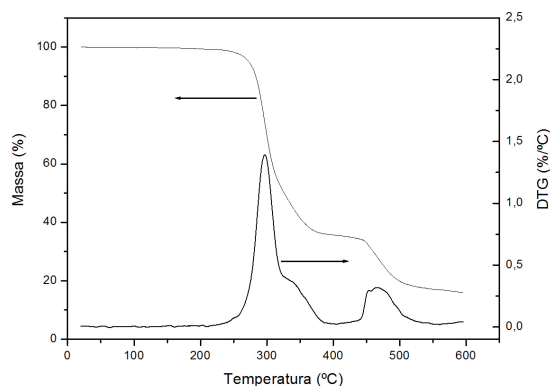


Figura 2. Curvas de TG e DTG (derivada primeira de perda de massa) de filmes de PVC após secagem em estufa a vácuo a 90 °C por 48 h.

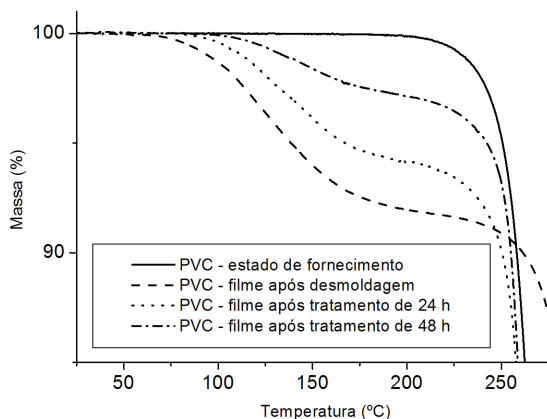


Figura 1. Curvas de perda de massa (TG) de PVC no estado de fornecimento e de filmes submetidos a diferentes tempos de tratamento em estufa a vácuo a 65 °C.

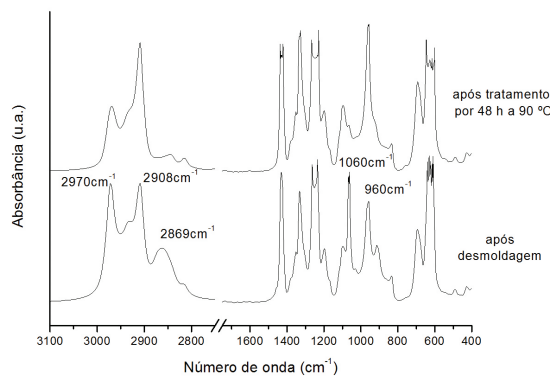


Figura 3. Espectros de infravermelho de filmes de PVC, após desmoldagem e após tratamento em estufa a vácuo por 48 h a 65 °C.

que o tratamento térmico de eliminação do solvente não provocou degradação do polímero.

A Figura 4 apresenta curvas de DSC de PVC no estado de fornecimento e de filmes sem tratamento de eliminação de solvente. As amostras foram mantidas a 180 °C durante 10 min entre a 1ª e a 2ª corrida, visando à eliminação total do solvente. A temperatura de transição vítrea (T_g) do filme de PVC, determinada na análise utilizando sistema fechado (panelinha de alumínio fechada), foi de 59 °C na primeira corrida e de 74 °C na segunda corrida. Esta diferença é atribuída à presença de solvente residual na amostra que atua como plastificante, reduzindo a T_g do polímero. Entretanto, a temperatura de 74 °C é inferior a 85 °C correspondente a T_g obtida na análise do polímero no estado de fornecimento, o qual não teve contato com o solvente. O experimento de DSC utilizando panelinha de alumínio sem a tampa de vedação (sistema aberto) favoreceu, devido ao fluxo de gás inerte de arraste, a eliminação total do solvente do filme de PVC, obtendo-se o mesmo valor de T_g do PVC puro. O procedimento de condicionar as amostras em panelinhas abertas e submeter a uma isoterma de 180 °C entre as duas corridas foi adequado para a eliminação completa do solvente e foi seguido nas análises dos nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono.

A Figura 5 mostra curvas de DSC referentes à segunda corrida dos nanocompósitos com 0,2 %, 0,6 % e 1,0 % de nanotubos de carbono. Em todas as análises o valor de T_g foi determinado em torno de 85 °C, semelhante ao valor de T_g do PVC puro, sugerindo que a temperatura de transição vítrea independe da percentagem e do tipo de nanotubos presentes nos nanocompósitos, nos limites estudados.

A resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/NT e PVC/NT-COOH em função do teor de nanotubos de carbono é apresentada na Figura 6. Os nanocompósitos com teores até 0,4 % (m/m) de nanotubos funcionalizados e não funcionalizados apresentaram resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza da obtida para o PVC puro. No entanto, os nanocompósitos com teores superiores a 0,4 % (m/m) de nanotubos funcionalizados (NT-COOH) apresentaram uma redução significativa, de dez ordens de grandeza, da resistividade elétrica. Comportamento semelhante foi observado por Chang et al.^[17] para o sistema poliestireno/

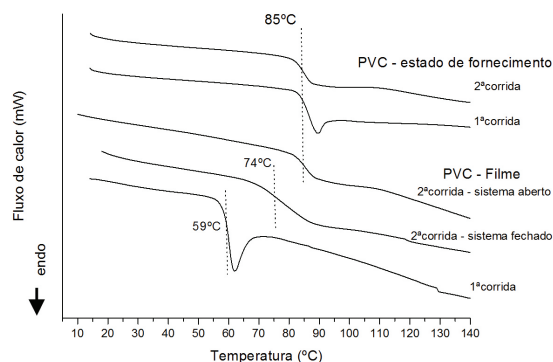


Figura 4. Curvas de DSC do PVC no estado de fornecimento e na forma de filme.

nanotubos de carbono de parede simples, com limiar de percolação entre 0,3 e 0,5 % (m/m) de nanotubos, salientando que segundo os autores os nanotubos utilizados apresentavam 35 % (m/m) de resíduos metálicos, conforme informação do fornecedor. Por outro lado, a percentagem de níquel e ferro nos nanotubos utilizados no presente trabalho, determinado por absorção atômica, foi de 0,7 a 1,1 % (m/m). A baixa percentagem de metais residuais nos nanotubos de carbono não funcionalizados mostrou que na faixa estudada, ou seja, até 1 % (m/m) de nanotubos, o valor da resistividade elétrica permanece inalterado. O menor limiar de percolação apresentado pelos nanocompósitos PVC/NT-COOH em relação aos nanocompósitos com nanotubos não funcionalizados, com reduzido grau de contaminantes metálicos, está associado à funcionalização provavelmente devido à uniformidade de dispersão dos nanotubos na matriz polimérica. Comportamento análogo foi observado por Ayesh et al.^[22] para o sistema policarbonato/nanotubos de carbono de parede simples funcionalizados em que o limiar de percolação foi determinado em 0,5 % (m/m) com redução da resistividade elétrica em seis ordens de grandeza. Segundo os autores, a redução do limiar de percolação, em relação a valores esperados entre 1,5 e 2,5 % (m/m), é atribuída a melhor dispersão dos

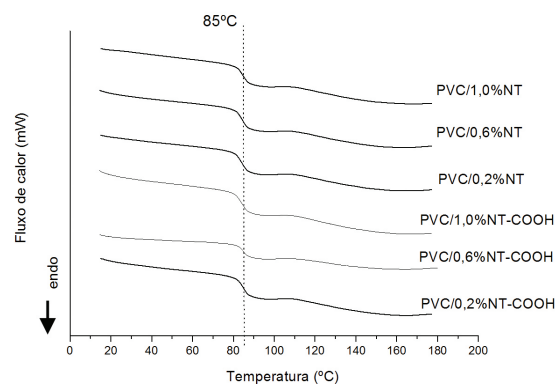


Figura 5. Curvas de DSC dos nanocompósitos PVC/NT (2ª corrida com o sistema aberto).

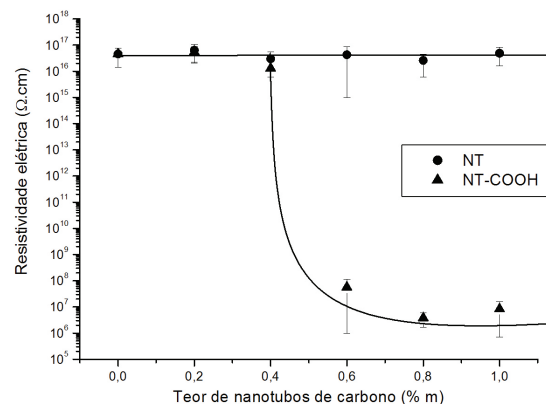


Figura 6. Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/NT-COOH e PVC/NT em função do teor de nanotubos de carbono.

nanotubos devido à funcionalização. Nanotubos de carbono funcionalizados também foram estudados por Lima et al.^[2] em sistemas TPU/nanotubos de carbono de paredes múltiplas, mostrando um aumento da condutividade elétrica em sete ordens de grandeza, em relação ao polímero puro, devido à dispersão uniforme dos nanotubos proporcionado pela funcionalização.

Conclusões

Solvente residual permanece nos nanocompósitos PVC/nanotubos de carbono obtidos a partir de solução da matriz polimérica e nanotubos de carbono dispersos, reduzindo o valor de T_g do nanocompósito de 85 °C para 59 °C. A eliminação completa do solvente residual do nanocompósito ocorre após manter em estufa a vácuo, na temperatura de 90 °C durante 48 h. A temperatura de transição vítrea de amostras sem solvente residual mantém-se constante, independentemente da presença de nanotubos de carbono, dentro da faixa de composição dos componentes estudados. Nanocompósitos com teores superiores a 0,4 % (m/m) de NT-COOH apresentaram uma redução de dez ordens de grandeza da resistividade elétrica, enquanto que os nanocompósitos PVC/NT apresentaram resistividade similar ao PVC puro, sugerindo que o limiar de percolação para estes nanocompósitos é superior a 1,0 % (m/m) de nanotubos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFSC e a SOCIESC.

Referências Bibliográficas

- Rodrigues, E. J. R.; Nascimento, S. A. M.; Tavares, M. I. B. & Merat, P. P. - *Polimeros*, **22**, (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000058>
- Lima, A. M. F.; Castro, V. G.; Borges, R. S. & Silva, G. G. - *Polimeros*, **22**, p.117 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000017>
- Anadão, P.; Wiebeck, H. & Valenzuela-Díaz, F. R. - *Polimeros*, **21**, p.443 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000069>
- Zhang, K.; Park, B. J.; Fang, F. F. & Choi, H. J. - *Molecules*, **14**, p.2095 (2009). <http://www.mdpi.com/1420-3049/14/6/2095>
- Zhang, G.; Shen, L.; Phang, I. Y. & Liu, T. - *Macromolecules*, **37**, p.256 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/ma035594f>
- Zou, Y.; Feng, Y.; Wang, L. & Liu, X. - *Carbon*, **42**, p.271 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2003.10.028>
- Pegel, S.; Potschke, P.; Petzold, G.; Alig, I.; Dudkin, S. M. & Lellinger, D. - *Polymer*, **49**, p.974 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.12.024>
- Ou, Y. C.; Yang, F. & Yu, Z. Z. - *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **36**, p.789 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980415\)36:5<789::AID-POLB6>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980415)36:5<789::AID-POLB6>3.0.CO;2-G)
- Ash, B. J.; Schadler, L. S. & Siegel, R. W. - *Mater. Lett.*, **55**, p.83 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00626-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00626-7)
- Broza, G.; Kwiatkowska, M.; Roslaniec, Z. & Schulte, K. - *Polymer*, **46**, p.5860 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.073>
- Yuen, S. M.; Ma, C. C. M.; Chiang, C. L.; Teng, C. C. & Yu, Y. H. - *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **46**, p.803 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.22425>
- Hsiue, G. H.; Kuo, W. J.; Huang, Y. P. & Jeng, R. J. - *Polymer*, **41**, p.2813 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00478-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00478-4)
- Wang, S. X.; Wang, M. T.; Lei, Y. & Zhang, L. D. - *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, p.2009 (1999). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006646219253>
- Mamunya, Y. P.; Levchenko, V. V.; Rybak, A.; Boiteux, G.; Lebedev, E. V.; Ulancki, J. & Seytre, G. - *J Non-Cryst Solids*, **356**, p.635 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2009.09.038>
- Musumeci, A. W.; Silva, G. G.; Liu, J.-W.; Martens, W. N. & Waclawik, E. R. - *Polymer*, **48**, p.1667 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.027>
- Broza, G.; Piszczec, K.; Schulte, K. & Sterzynski, T. - *Comp. Sci. Technol.*, **67**, p.890 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.01.033>
- Chang, T.-E.; Kisluk, A.; Rhodes, S. M.; Brittain, W. J. & Sokolov, A. P. - *Polymer*, **47**, p.7740 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.013>
- Paiva, M. C.; Zhou, B.; Fernando, K. A. S.; Lin, Y.; Kennedy, J. M. & Sun, Y.-P. - *Carbon*, **42**, p.2849 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.031>
- Wang, S.-F.; Shen, L.; Zhang, W.-D. & Tong, Y.-J. - *Biomacromolecules*, **6**, p.3067 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/bm050378v>
- Xiang, X. Q.; Chen, S. J.; Zhang, J. & Chai, R. D. - *J. Vinyl Addit Technol.*, **16**, p.23 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20222>
- Aracil, I.; Font, R. & Conesa, J. A. - *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **74**, p.215 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2004.08.005>
- Ayesh, A. S.; Ibrahim, S. S. & Abu-Abdeen, M. - *J. Reinf. Plast. Comp.*, **31**, p.1113 (2006). <http://dx.doi.org/10.1177/0731684412453777>

Enviado: 30/10/12
Revisado: 20/02/13
Aceito: 18/03/13