

NANOESTRUTURAS CONDUTORAS HÍBRIDAS DE PA6/MWCNT: UMA NOVA ESTRATÉGIA PARA A DISPERSÃO DE MWCNT EM EPÓXI

João P. F. Santos^{1*}, Aline B. Silva¹, Uttandaraman Sundararaj², Rosario E. S. Bretas¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar – SP (joaopaulofsbrasil@hotmail.com)

²Departamento de Engenharia Química e de Petróleo- Universidade de Calgary - Canadá

Resumo– Neste trabalho foi proposta uma nova estratégia para a dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em epóxi. MWCNT foram inicialmente incorporados em nanofibras de poliamida 6 (PA6) através da técnica de eletrofiação para formar mantas de nanocompósitos. As mantas produzidas foram tratadas em uma dispersão aquosa de MWCNT com um surfactante não iônico. O resultado foi a formação de nanoestruturas híbridas condutoras. As análises morfológicas sugeriram que forças de entrelaçamento e de atração eletrostática foram estabelecidas entre os MWCNT e as nanofibras das mantas. Tais forças mantiveram os MWCNT bem dispersos, evitaram a sua reaglomeração após a adição da resina epóxi e garantiram a percolação elétrica do sistema. A resina epoxídica, de baixa viscosidade, preencheu os vazios destas estruturas formando estruturas de nanocompósitos com resistividades elétricas de até $10^3 \Omega \text{cm}$, o que as torna aplicáveis em dispositivos para condução e para dissipação.

Palavras-chave: *Nanocompósitos poliméricos, epóxi, eletrofiação, MWCNT, nanomateriais híbridos.*

Introdução

Nanocompósitos poliméricos condutores elétricos podem ser obtidos quando nanocargas condutoras são utilizadas. Os MWCNT têm se mostrado bons candidatos para este fim, pois além de serem bons condutores elétricos e térmicos, apresentam elevadas razões de aspecto (L/D) e extraordinárias propriedades mecânicas [1].

Após a adição, mistura e dispersão de certa quantidade de MWCNT em uma matriz polimérica, o nanocompósito passa a conduzir eletricidade. Nesta concentração crítica, conhecida como limite de percolação elétrica, a resistividade do material diminui várias ordens de grandeza indicando que caminhos de condução foram estabelecidos ao longo da matriz polimérica como resultado do contato entre os MWCNT [2].

Resinas termofixas epoxídicas têm sido largamente empregadas como matrizes de nanocompósitos com MWCNT, sobretudo em aplicações eletrônicas e aeroespaciais, devido a baixa viscosidade antes da cura e as boas propriedades mecânicas, a resistência térmica e a solventes, típicas destas resinas termofixas após a cura. O resultado são materiais de elevado desempenho mecânico capazes de conduzir eletricidade. O uso destes nanocompósitos condutores é amplo. Podem ser empregados em sistemas de descarga elétrica, radares, sistemas para dissipação eletrostática, escudos contra interferência eletromagnética, entre outros [3].

A elevada área superficial exibida por nanocargas, como os MWCNT, tornam mais acentuadas as interações com as matrizes poliméricas podendo resultar em uma melhoria geral de propriedades. Entretanto, existem ainda inúmeras limitações para a produção desta nova classe de materiais. A mesma área superficial elevada que age no sentido de aumentar as interações com as matrizes também é responsável por uma forte tendência de aglomeração provocada pelas interações de Van der Waals entre as superfícies. O resultado é o de que as propriedades reais de nanocompósitos são, na maioria das vezes, bastante inferiores às potenciais e as concentrações de nanocargas para que o limite de percolação seja atingido são, na maioria das vezes, bastante superiores em relação aquelas preditas por modelos teóricos [2, 4]. Outra limitação à aplicação destes materiais é a de que após a cura o epóxi exibe uma inerente fragilidade, a qual pode ser piorada ainda mais devido à presença de aglomerados de nanocargas [5].

Muitas técnicas para a dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas tem sido estudadas: o uso de surfactantes, a eletrofiação, a mistura sob altas taxas de cisalhamento, sonificação de alta energia, polimerização “in situ” de monômeros na presença de nanocargas, entre outras [2]. Dentro deste contexto, Kang et. al. [6] apresentaram um método simples para a dispersão de MWCNT em mantas de nanofibras. Estes autores utilizaram a técnica de eletrofiação para fabricar nanofibras com uma estrutura entrelaçada, de alta porosidade e elevada razão entre área e volume. Eles observaram que MWCNT aderiram bem nas superfícies das nanofibras quando estas foram tratadas em uma solução dos MWCNT com o surfactante Triton X-100. As mantas híbridas produzidas puderam ser aplicadas na detecção de analíticos químicos. Silva et. al. [7] inovaram e adicionaram os MWCNT nas duas etapas: na eletrofiação e no tratamento. O resultado foi uma quantidade muito maior de MWCNT aderidos na superfície das nanofibras. Estas estruturas condutoras exibem uma elevada fração de vazios, o que possibilitaria a introdução da resina epóxi, de baixa viscosidade, para formar estruturas com os MWCNT bem dispersos, uma idéia inexplorada e promissora.

Parte Experimental

Materiais

Ácidos Sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) e fórmico (H_2CO_2), adquiridos da Synth Lab; MWCNT de L/D~96, adquiridos da Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd; MWCNT de L/D~156, adquiridos da Nanocyl Co. Ltd; Poliamida 6 Technyl 402C na forma de grãos, fornecida pela Solvay Plastics; Surfactante Triton X-100 adquirido da Sigma Aldrich; Resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e trietileno tetramina (TETA), adquiridos da Huntsman.

Métodos

- *Funcionalização dos MWCNT para inserção de grupos carboxílicos:* Uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 , na proporção (3:1 v/v) foi preparada, os MWCNT foram a ela adicionados e a solução resultante foi submetida à agitação por ultrassom por 5 horas [7]. Posteriormente, os MWCNT foram lavados com água, filtrados e secos em estufa.

- *Eletrofiação:* Foram preparadas soluções de PA6 com MWCNT (Nanotech funcionalizados) em ácido fórmico em três etapas: i) os grãos de PA6 foram dissolvidos em ácido fórmico a 80° C sob agitação magnética. ii) Os MWCNT foram adicionados a 50% (v/v) do solvente e a suspensão foi sonicada por 3 horas. iii) As duas soluções foram misturadas. Foram produzidas mantas com 4 concentrações de MWCNT na PA6: 0, 3, 5 e 10% (m/m). A concentração final de PA6 na solução foi de 0.19 g/ml. O sistema de eletrofiação utilizado foi descrito em detalhes em um trabalho anterior [9]. A figura 1 (A) ilustra esquematicamente o sistema utilizado. A distância entre a agulha e o coletor foi de 7 cm, a voltagem aplicada 30 kV, a velocidade de bombeamento da solução 0,01ml/min e a velocidade de rotação do coletor 2000 rpm.

- *Tratamento das mantas:* foi utilizada uma solução aquosa do surfactante Triton X-100 contendo MWCNT Nanocyl funcionalizados. A fração de surfactante na solução foi de 0,3% (v/v) e a concentração de MWCNT foi de 0,1g/l. As mantas foram mergulhadas na solução por um tempo de 2 horas e, posteriormente, submetidas à lavagem em água destilada, agitação em ultrassom por 5 minutos e secagem em estufa.

- *Estruturas de nanocompósitos:* A resina epoxídica foi impregnada de forma alternada com as mantas tratadas para formar as estruturas como esquematizado na figura abaixo. Portanto, a partir das 4 mantas tratadas, foram produzidos 4 tipos de estruturas, todas com uma fração de 15% (v/v) de cada manta em epóxi. A cura foi realizada a 60°C por 6 horas sob vácuo e pressão de 5kPa.

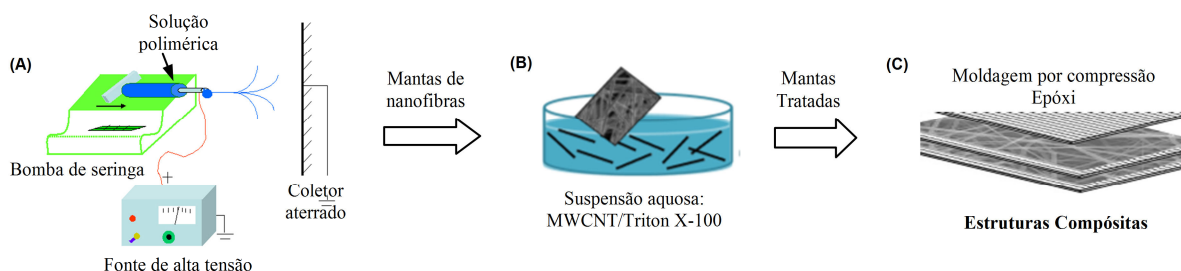


Fig.1-Ilustrações esquemáticas da eletrofiação (A), tratamento das mantas (B) e obtenção das estruturas compósitas (C).

- *Caracterização:* A morfologia dos MWCNT, das mantas (antes e após o tratamento) e das estruturas finais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) utilizando os microscópios MEV-FEG FEI Magellan 400L e CM120, da Philips operando em 120 kV, respectivamente. A resistividade elétrica das mantas e das estruturas foi caracterizada utilizando os equipamentos Loresta e Hiresta GP resistivity meter (Mitsubishi Chemical Co) conectados a uma saída de quatro pontas.

Resultados e Discussão

A figura 2 mostra micrografias obtidas por MET e as respectivas distribuições estatísticas de diâmetros dos MWCNT Nanotech (A) e Nanocyl (B). Elas confirmam que a razão de aspecto dos MWCNT Nanocyl é superior e que estes nanotubos formam uma rede densa, robusta e altamente entrelaçada.

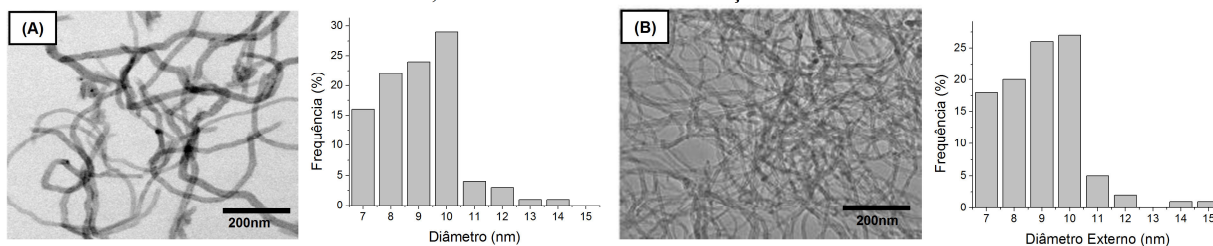


Fig. 2 – Micrografias obtidas por MET de MWCNT Nanotech (A) e Nanocyl (B) e respectivas distribuições estatísticas de diâmetros. Aumentos de 160.000x.

A figura 3 mostra micrografias de amostras obtidas a partir da eletrofação da PA6 com MWCNT. Na micrografia (A), obtida por MEV da amostra com 3%MWCNT, é possível ver que nanofibras foram formadas e que elas exibem uma elevada fração de vazios entre si. A micrografia (B) foi obtida por MET de uma amostra com 5%MWCNT. Analisando a micrografia pôde-se notar que os MWCNT foram adequadamente embutidos pelas nanofibras e alinhados na direção do comprimento das mesmas. As setas brancas indicam a localização de alguns MWCNT. Alguns deles têm suas pontas para fora das nanofibras, saindo destas. As medidas de diâmetros das fibras, feitas a partir das micrografias obtidas e do software Image Pro Plus (total de 100 contagens), indicaram que o diâmetro médio das fibras foi de 70 nm e pouco variou com o aumento da fração de MWCNT. A micrografia (C) foi obtida por MEV de uma amostra de PA6 com 10%MWCNT. Ao lado da micrografia é mostrada a sua distribuição de diâmetros. Com o aumento do teor de MWCNT pôde-se notar um maior número de aglomerados de nanocargas, como o mostrado nesta mesma micrografia.

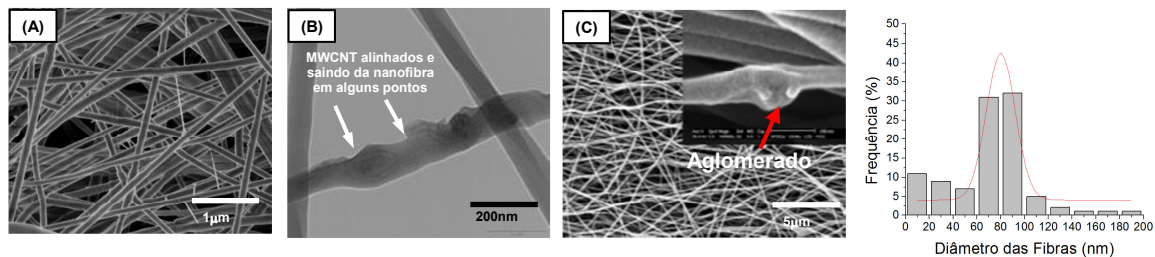


Fig. 3 - Micrografias obtidas por MEV (A e C) e MET (B) de amostras das mantas eletrofiadas e distribuição estatística de diâmetros para as mantas com 10% (m/m) de MWCNT. Aumentos de 50.000x (A), 88.000x (B) e 10.000x (C).

A figura 4 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras das mantas de PA6 com 0, 3, 5 e 10% (m/m) de MWCNT após o tratamento para a adsorção dos MWCNT em suas superfícies. Os resultados sugerem que para as mantas de nanocompósitos (B, C e D) o tratamento foi mais eficiente do que aquele obtido para as mantas puras (A). A quantidade de MWCNT adsorvidos aumentou com a quantidade de MWCNT já presentes nas nanofibras, advindos da eletrofação. As hipóteses para explicar a maior aderência dos MWCNT às nanofibras podem ser credenciadas a um efeito mecânico e químico. Do ponto de vista mecânico, os MWCNT previamente presentes, adicionados na eletrofação, atuaram como pontos de ancoramento ao longo das nanofibras (micrografia 3B) facilitando a aderência e o entrelaçamento dos outros MWCNT (Nanocyl), presentes na solução aquosa, sobre a superfície das nanofibras. Do ponto de vista químico, como ambos tipos de nanotubos são funcionalizados, exibem elevadas áreas superficiais e elevadas razões de aspecto, têm-se que o grau de interação de uns com os outros é significativamente aumentado.

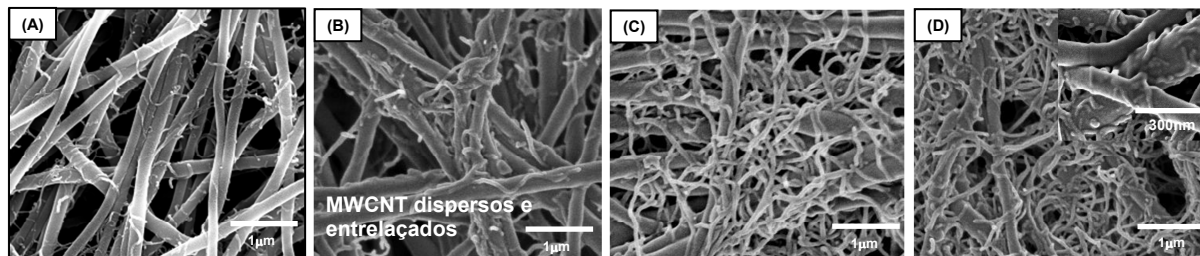


Fig. 4 - MEV de amostras de mantas eletrofiadas com 0% (m/m) MWCNT (A), 3% (B), 5% (C) e 10% (D) após tratamento para adsorção de MWCNT nas superfícies. Aumentos de 50.000x.

Os resultados das medidas de resistividade elétrica superficial mostrados na tabela 1 revelaram que as mantas não tratadas exibem um comportamento tipicamente isolante (resistividades da ordem de 10^{12} e 10^{13} Ωcm). As mantas tratadas, por outro lado, mostraram-se condutoras (resistividades da ordem de 10^6 Ωcm ou menores) [2, 3]. Com o aumento da fração de MWCNT nas nanofibras, as estruturas mostraram-se progressivamente menos resistivas e, portanto, mais condutoras, o que corrobora com as micrografias mostradas anteriormente. A característica marcante destas estruturas condutoras é a combinação de uma boa dispersão dos MWCNT com uma arquitetura composta de elevada fração de vazios.

Após a impregnação com epóxi e cura, estruturas sólidas de nanocompósitos com as mantas foram obtidas. As resistividades elétricas finais se mantiveram praticamente nas mesmas ordens de grandeza daquelas obtidas para as mantas tratadas, o que possibilitaria a aplicação destas estruturas em dispositivos condutores e para dissipação de cargas estáticas, dependendo dos valores de resistividade atingidos. A figura 5 mostra micrografias obtidas por MEV da seção de fratura da estrutura carregada com 10%MWCNT (m/m) (A e B). Elas confirmam que estruturas de nanocompósitos de epóxi com uma melhor dispersão dos MWCNT foram obtidas. Na figura (A) pôde ser observado que o epóxi preencheu bem os vazios das mantas. É possível notar algumas nanofibras saindo do plano da micrografia e, em outra

região, podem ser observados feixes de nanofibras em meio a matriz epoxídica. Em (B) os MWCNT, indicados por setas vermelhas, na superfície das nanofibras podem ser observados. As forças de entrelaçamento e de atração eletrostática que foram estabelecidas entre os MWCNT e as nanofibras das mantas mantiveram os MWCNT dispersos e evitaram sua reaglomeração após a adição da resina epóxi, garantindo a permanência da percolação elétrica. Na tabela abaixo também é mostrada a fração final de MWCNT nas estruturas com epóxi. A medida que esta fração de MWCNT aumentou a resistividade das estruturas mostrou-se progressivamente menor como mostrado no gráfico da figura 5.

Tabela 1 – Resistividade elétrica das mantas (antes e após tratamento) e estruturas obtidas, estimativa da fração volumétrica final de MWCNT em epóxi e potenciais aplicações elétricas das estruturas obtidas.

Estrutura	ρ (Ωcm) Mantas antes	ρ (Ωcm) Mantas após	ρ (Ωcm) Estruturas	%MWCNT estruturas (v/v)	Aplicações elétricas potenciais
Epóxi Puro	---	---	---	---	Material isolante
PA6/0NC	$4,8 \times 10^{13}$	$7,8 \times 10^6$	$8,0 \times 10^6$	0,4	Dissipação eletrostática
PA6/3NC	$9,6 \times 10^{12}$	$4,0 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$	1,2	Dispositivos condutores
PA6/5NC	$8,9 \times 10^{12}$	$1,7 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	1,5	Dispositivos condutores
PA6/10NC	$8,7 \times 10^{12}$	$8,0 \times 10^3$	$7,8 \times 10^3$	1,8	Dispositivos condutores

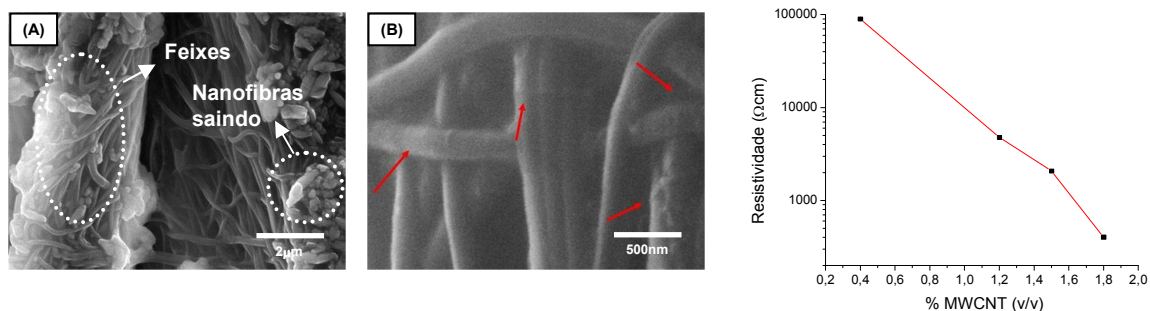


Fig. 5 - Micrografias obtidas por MEV da seção de fratura de estruturas de nanocompósitos (A e B). Resistividade em função da % MWCNT (v/v). Aumentos de de 25.000x (A) e de 64.000x (B).

Conclusão

A estratégia de obtenção de estruturas híbridas de PA6 com MWCNT mostrou-se como uma boa alternativa para a dispersão de MWCNT em epóxi. Na eletrofiliação os MWCNT foram adequadamente incorporados, embutidos e alinhados ao longo das matrizes nanofibrilares de PA6. Pontas de MWCNT na superfícies das nanofibras criaram sítios de ancoramento que possibilitaram a adesão de outros MWCNT no tratamento com o surfactante. As análises morfológicas sugeriram que forças de entrelaçamento e de atração eletrostática foram estabelecidas entre os MWCNT e as nanofibras das mantas. Tais forças mantiveram os MWCNT bem dispersos, evitaram a sua reaglomeração após a adição da resina epóxi e garantiram a percolação elétrica do sistema. A resina epoxídica, de baixa viscosidade, preencheu os vazios destas estruturas formando estruturas de nanocompósitos com resistividades elétricas da ordem de até $10^3 \Omega\text{cm}$, o que as torna aplicáveis em dispositivos para condução e para dissipação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, a CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Referências

1. M. S. Dresselhaus; R. Saito *Carbon*, 1995, 33, 883-891.
2. W. Bauhofer; J. Z. Kovacs *Comp. Sc. Tech.* 2009, 69, 1486-1498.
3. R. Ramasubramaniam; J. Chen; H. Liu *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 2928.
4. J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites*, New York: McGraw-Hill, 2006.
5. M. B. Bryning; M. F. Islam; J. M. Kikkawa; A. G. Yodh *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1186-1191.
6. M. KANG, H, J. JIN *Colloid Polym Sci*, 2007. 285, 1163-1167.
7. A. B. Silva, Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, 2013.
8. A. G. S. filho; S. B. Fagan *Quim. Nova*, 2007, 30, 1695-1703.
9. L.M.M. Costa; R.E.S. Bretas; R. Gregorio *Mat. Sc. App*, 2010, 1, 246-251.