

ESTUDO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS, ELÉTRICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS PVC/NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDOS PELO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO A QUENTE

M. S. DIRSCHNABEL¹ e R. G. ARAÚJO¹

¹ Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC
E-mail para contato: araujo@sociesc.org.br

RESUMO – Os nanocompósitos formados pela adição de nanotubos de carbono em matriz polimérica têm atraído à atenção da comunidade científica principalmente devido à capacidade destas nanopartículas modificarem de forma significativa as propriedades elétricas e mecânicas do polímero matriz, mesmo em pequenos teores de adição. O desafio na obtenção de nanocompósito polimérico de alto desempenho está na dispersão adequada dos nanotubos de carbono ao longo da matriz polimérica, o que requer o emprego de um método de obtenção apropriado. Nesse trabalho foram obtidos nanocompósitos com teores entre 0,4 e 4,5 %m de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, empregando o processo de compactação à quente com o objetivo de estudar o método de obtenção em comparação a outros métodos já utilizados pelo grupo de pesquisa. As propriedades térmicas mantiveram-se inalteradas em relação ao PVC sem carga, entretanto, a resistividade elétrica dos nanocompósitos apresentou redução de até 12 ordens de grandeza.

Palavras-Chave: Nanocompósitos; Nanotubos de carbono; PVC; Resistividade elétrica.

1. INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos poliméricos têm mostrado vantagens sobre os compósitos convencionais, uma vez que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas ocasiona uma alteração significativa nas propriedades finais do polímero matriz. Este fato se deve à elevada área superficial das partículas, que apresentam pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm, resultando em uma área de interface com a matriz muito maior em comparação com os compósitos convencionais (Antonucci *et al.*, 2003). Por outro lado, essa grande área superficial acarreta em uma forte tendência de formação de agregados ou aglomerados de nanopartículas, devido à ação de forças de atração do tipo Van der Waals, que prejudicam o desempenho do material. O grande desafio na preparação de nanocompósitos é desenvolver um processo que disperse adequadamente as nanopartículas de forma a alcançar o melhor desempenho do produto final (Araújo, 2013; Rodolfo Jr.; MEI, 2009).

Nanotubos de carbono (NTC) são nanopartículas que apresentam diâmetros que variam de 1 a 50 nm e comprimentos de vários microns. Destacam-se nessas nanopartículas a elevada resistência

mecânica, condutividade elétrica, dependendo de sua estrutura, e resistência térmica. Muitos estudos de nanocompósitos envolvendo nanotubos tem sido realizados em função destas propriedades (Gardea e Lagoudas, 2014; JIN et al., 2014; Shokrieh et al., 2014). Por sua vez, o poli(cloreto de vinila) [PVC] é um polímero de grande interesse industrial, destacando-se como o segundo termoplástico de maior consumo no mundo. A capacidade de incorporar aditivos torna o PVC um polímero de grande versatilidade em relação às propriedades finais, podendo ser utilizado na fabricação de produtos que variam de rígidos a extremamente flexíveis. O maior campo de aplicação do PVC é a construção civil através da produção de perfis rígidos, tubos e conexões, entretanto a melhoria das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas do PVC pode ampliar ainda mais o campo de aplicação deste polímero.

Segundo Araujo (2013), os métodos mais comuns utilizados para preparação de nanocompósitos poliméricos, que não envolvem polimerização, são: mistura com o polímero no estado fundido (*melt blend*), mistura com polímero em solução e mistura por compactação a quente (*hot compacting*). No método de mistura com polímero no estado fundido, que emprega máquinas convencionais com extrusoras e misturadores intensivos, a dispersão das nanopartículas é promovida mecanicamente através da tensão de cisalhamento aplicada no processo. As grandes vantagens deste método são a capacidade de produção em escala industrial e a ausência do uso de solvente, dispensando a etapa de eliminação do mesmo para a obtenção do nanocompósito. Em alguns polímeros, entretanto, a viscosidade aumenta muito rapidamente com o aumento do teor de nanopartículas o que dificulta a dispersão das partículas, limitando o uso do método.

O método de mistura com polímero em solução supera alguns problemas encontrados no método de mistura no estado fundido. Neste método as nanopartículas são dispersas em uma solução do polímero com auxílio de agitação mecânica e principalmente ultrassom (Zhang *et al.*, 2009). A grande vantagem do método é a maior facilidade de dispersão das nanopartículas devido à baixa viscosidade da solução, além de não aplicar tensões de cisalhamento que podem promover a degradação do polímero e a quebra das nanopartículas. O uso de grandes quantidades de solvente e a necessidade de eliminação posterior do mesmo são as grandes desvantagens deste método. (Araújo, 2013; Zhang *et al.*, 2009).

A técnica de compactação a quente é desenvolvida com o polímero em formato de pó, onde é efetuada a pré-mistura mecanicamente com os nanotubos de carbono e em seguida a mistura é processada pelo método de compressão a quente. Algumas vantagens na obtenção de nanocompósitos por esse processo, além da utilização de técnicas tradicionais de processamento e ausência de solventes, é que segundo Mamunya e colaboradores (2010), obtém-se uma rede tridimensional de nanotubos na estrutura do compósito que facilita a condutividade elétrica, tornando possível alcançar um limiar de percolação, em relação à condutividade elétrica, inferior ao alcançado em nanocompósitos obtidos por outros processos.

Segundo Araújo (2010, p. 85), os nanocompósitos formados pela união do poli (cloreto de vinila) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (PVC/NTCPM) obtidos pelo processo de mistura em solução, com teores entre 0,2 e 1,0%, apresentam resistência à tração máxima e o módulo de elasticidade inalterados em relação ao PVC puro, enquanto que a deformação de ruptura é

consideravelmente reduzida com qualquer teor de adição de nanotubos devido à formação de aglomerados neste processo de preparação de nanocompósitos.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência do teor de nanotubos de carbono em nanocompósitos PVC/NTC, obtidos pelo processo de compactação a quente, sobre a condutividade elétrica, resistência a tração e temperaturas de transição vítrea e degradação do polímero matriz.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla, com diâmetro externo entre 20 e 30 nm e comprimento entre 10 e 30 μm , funcionalizados com grupos carboxila, fornecidos por Cheap Tubes INC., Vermont (EUA). O teor de grupos carboxila nos nanotubos foi de 1,2 % em massa, segundo o fabricante.

O PVC utilizado como matriz do nanocompósito foi o NORVIC® SP1000 (fornecido pela BRASKEM S.A.) que é produzido por polimerização em suspensão com fator K de 65 e distribuição granulométrica entre 63 e 250 μm . Na preparação do composto de PVC foram utilizados aditivos: plastificante do tipo DOP (INBRACIZER – 10 – Dioctil Ftalato) fornecido pela empresa Inbra, os estabilizantes térmicos a base de cálcio e zinco (Naftomix® e Naftosafe®) e o auxiliar de fluxo estearato de zinco, todos fornecidos pela empresa Chemson LTDA.

2.2. Preparação dos nanocompósitos

O composto de PVC rígido (*dry blend*) utilizado como matriz polimérica dos nanocompósitos foi preparado em um misturador intensivo. A composição do composto é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do Composto de PVC

Componente	% massa
PVC (SP 1000)	75
Plastificante (DOP)	9
Estearato de zinco (Auxiliar de fluxo)	2
Estabilizante térmico (Ca/Zn)	14

A partir do composto de PVC, preparou-se nanocompósitos PVC/NTC com teores de nanotubos de 0,45%, 0,91%, 1,81%, e 4,54% em massa. Misturas de 10g foram preparadas para cada formulação. Inicialmente os nanotubos de carbono foram adicionados a 10 mL de álcool etílico e submetidos a ultrassom por 15 min. para que seja favorecida a dispersão das nanopartículas. Logo em seguida o composto de PVC em forma de pó e a suspensão contendo nanotubos de carbono foram misturados mecanicamente em um almofariz de porcelana até a formação de uma mistura visualmente homogênea. A mistura permaneceu em repouso pelo período de 24 horas à temperatura ambiente para evaporação do solvente. Em seguida as misturas foram colocadas em um molde de alumínio e submetidas ao processo de compressão a quente em prensa hidráulica, para moldagem de placas

planas com 1 mm de espessura, por 15 min a uma temperatura de 185 °C e pressão de 6 bar. Após o resfriamento do molde ao ar até a temperatura ambiente, os nanocompósitos foram desmoldados e a partir das placas obtidas confeccionou-se os corpos de prova dos ensaios de caracterização.

2.3. Caracterização dos nanocompósitos

Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para verificar a variação na temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos PVC/NTC em relação ao PVC puro. Realizou-se as análises em um calorímetro TA Instruments modelo DSC-Q20. Para cada amostra foi feita uma primeira corrida entre 0 e 180 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (vazão 50 mL min⁻¹). Após esse processo manteve-se uma isoterma de 180 °C e em seguida realizou-se a segunda corrida nas mesmas condições citadas anteriormente, sendo registrada a segunda corrida para determinação da T_g .

Realizou-se análise termogravimétrica (TG) para caracterizar o comportamento da perda de massa resultante do aquecimento das amostras de PVC puro e dos nanocompósitos PVC/NTC, com o objetivo de verificar se a presença dos nanotubos de carbono aumenta a temperatura de degradação do polímero matriz. As análises foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50 aquecendo-se a amostra da temperatura ambiente até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão 60 mL min⁻¹). Analisaram-se apenas as amostras do PVC sem carga e a formulação com 0,91% de nanotubos.

A resistividade elétrica volumétrica do PVC puro foi determinada pelo método duas pontas, utilizando um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A com fonte de corrente contínua. Neste método a amostra foi colocada em um dispositivo porta-amostra (acessório 8009-Keithley) ligado ao eletrômetro sendo aplicada uma tensão entre 1 e 100 Volts (V) e determinada a corrente elétrica que percorreu a amostra. Para as amostras de nanocompósitos utilizou-se o método de quatro pontas, devido à menor resistividade elétrica destes materiais. Nesse método corrente foi aplicada entre os terminais externos, usando uma fonte de tensão da marca Keithley, modelo 6220, onde a ddp é medida entre os terminais internos com o auxílio de um eletrômetro da marca Keithley, modelo 6517A.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valores de temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC e dos nanocompósitos PVC/NTC estão apresentados na Tabela 2. A T_g do composto de PVC usado como matriz dos nanocompósitos foi determinada em 53,7 °C sendo bem inferior a T_g do polímero puro (PVC - Braskem SP1000) que segundo Araújo e Pires (2013) é de 85 °C. Esta diferença é atribuída à presença dos aditivos no composto, principalmente o dioctil ftalato (DOP) usado como plastificante, que conferem maior mobilidade das moléculas do polímero no material.

O nanocompósitos apresentaram T_g muito semelhante ao valor encontrado para o composto de PVC sem nanotubos, indicando que a T_g do nanocompósito PVC/NTC independe do teor de nanotubos de carbono presente. Tais resultados estão de acordo com Araújo e Pires (2013) que

estudaram nanocompósitos PVC/NTC com teores de nanotubos de até 1 %m, obtidos pelo processo de mistura com polímero em solução.

Tabela 2 - Resultados de temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos

Formulação	T_g (°C)
PVC	53,7
PVC / 0,45% NTC	50,9
PVC / 0,91% NTC	53,4
PVC / 1,81% NTC	54,7
PVC / 4,54% NTC	55,3

A análise termogravimétrica mostrada na Figura 1 mostrou que o padrão de decomposição do composto de PVC é idêntico ao do nanocompósito PVC/NTC com 0,91% de nanotubos de carbono, sugerindo que a presença de nanotubos não interferem na degradação do polímero nesta concentração. A degradação do PVC em atmosfera inerte (N_2) ocorre em dois estágios distintos claramente mostrados nas Figuras 1 e 2. O primeiro estágio que ocorre a 290 °C (temperatura de pico) é atribuído à reação de desidrocloração do PVC e a formação de uma estrutura linear poliênica. O segundo estágio ocorre a 469 °C e refere-se à ruptura das ligações duplas da estrutura poliênica, resultando em hidrocarbonetos voláteis e resíduo sólido carbonáceo (ARACIL *et al.*, 2005).

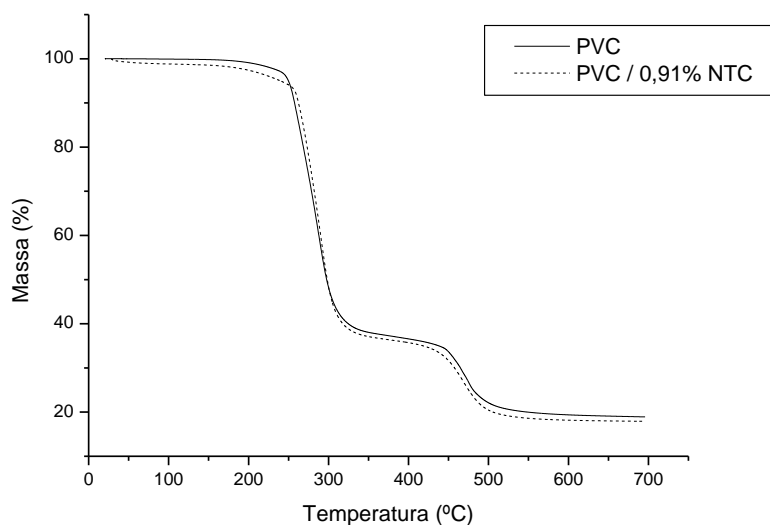


Figura 1 - Curvas de perda de massa (TG) do PVC e do nanocompósito PVC / 0,91% NTC

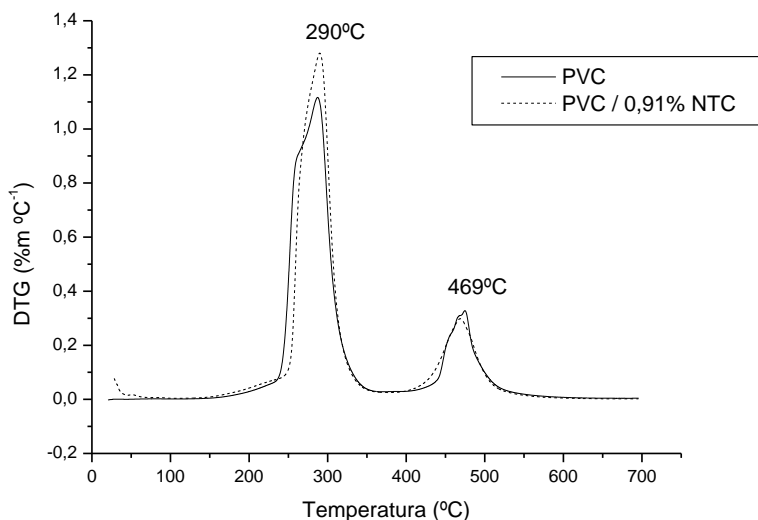


Figura 2 - Curvas da derivada de perda de massa (DTG) do PVC e do nanocompósito PVC/0,91% NTC

A resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/NTC é significativamente reduzida a medida em que se aumenta o teor de nanotubos de carbono, conforme apresentado na figura 3. Uma redução de 10 ordens de grandeza na resistividade do nanocompósito, em relação ao composto de PVC, já é alcançada com 0,45%*m* de nanotubos de carbono, concordando com os resultados encontrados por Araújo e Pires (2013) para o mesmo tipo de nanocompósito obtido pelo processo de mistura com polímero em solução. Observa-se ainda que a maior redução da resistividade, 12 ordens de grandeza, ocorreu no nanocompósito com 4,54 %*m* de nanotubos. Os resultados mostram que o limiar de percolação para essa propriedade se encontra abaixo de 0,45 %*m*, sendo necessário a preparação de formulações com teores inferiores a este para determinar o valor exato.

Segundo Mamunya e colaboradores (2010), o limiar de percolação para resistividade elétrica desse tipo de nanocompósito, preparado por compactação a quente, se encontra em 0,045 %*vol*, o equivalente a 0,07 %*m* de nanotubos de carbono. Entretanto, formulações com 0,1 e 0,2 %*m* de nanotubos de carbono apresentaram resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza do composto de PVC, sugerindo que os demais componentes do composto podem estar influenciando a propriedade.

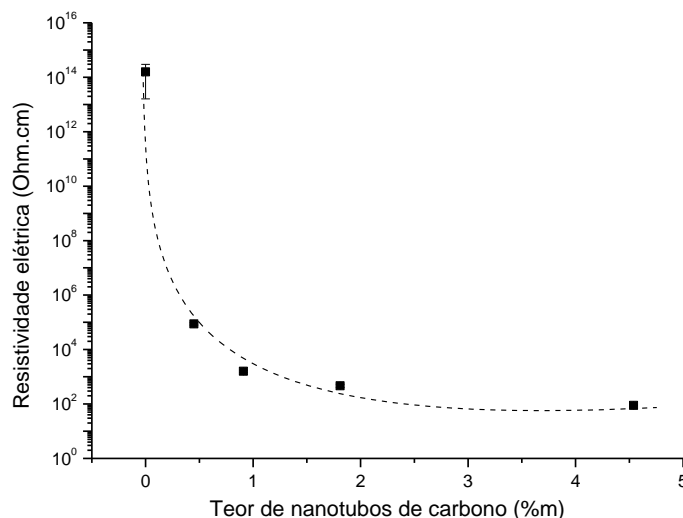


Figura 3 - Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos em relação ao teor de nanotubos de carbono

4. CONCLUSÃO

O método de compactação a quente para obtenção de nanocompósitos PVC/NTC se mostrou vantajoso em relação ao processo de mistura com o polímeros em solução face a sua simplicidade, produtividade e principalmente pela redução ou eliminação de solvente, o que representa um ganho em aspectos ambientais e econômicos.

As propriedades térmicas analisadas dos nanocompósitos PVC/NTC não são influenciadas pela presença de nanotubos no materiais, uma vez que a temperatura de transição vítrea mostrou-se independente do teor de nanotubos de carbono e o processo de degradação térmica do nanocompósito com 0,91 %m de nanotubos foi idêntico ao composto de PVC sem carga.

Por outro lado, a resistividade elétrica dos nanocompósitos PVC/NTC foi reduzida significativamente em até 12 ordens de grandeza em relação ao composto de PVC. O limiar de percolação do sistema se encontra abaixo de 0,45 %m, sendo que para essa formulação a redução da resistividade foi de 10 ordens de grandeza.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica (PIBITI) e ao departamento de Engenharia Química da UNISOCIESC pelo apoio ao trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- ANTONUCCI, V.; HSIAO, K.; ADVANI, S.G. *Advanced Polymeric Materials: Structures and Properties Relationships*. New York: CRC Press, 2003.
- ARACIL, I.; FONT, R.; CONESA, J. A. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. *J. Analyt. Appl. Pyrol.*, v. 74, p. 215-223, 2005.
- ARAUJO, R.G.; PIRES, A.T.N. Nanocompósitos PVC/Nanotubos de Carbono: Avaliação da Resistividade Elétrica e Efeito do Solvente nas Propriedades Térmicas. *Polímeros*. v. 23, p. 839-843, 2013.
- GARDEA, F. LAGOUDAS, D.C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. *Comp. Part B: Eng.*, v. 56, p. 611-620, 2014
- JIN, S.Y.; YOUNG, R.J., EICHHORN, S.J. Hybrid carbon fibre–carbon nanotube composite interfaces. *Comp. Sci. and Tech.*, v. 95, p. 114-120, 2014.
- MAMUNYA, Y.P. *et al.* Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes. *J. Non-cryst. sol.*, v. 356, p. 635-641, 2010.
- RODOLFO, A.; MEI, L. H. I. PVC/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites: Effects of Processing and Clay Incorporation Methodology. *Polímeros*, v. 19, n. 1, p. 1-9, 2009.
- SHOKRIEH, M.M.; SAEEDI, A., CHITSAZZADEH, M. Evaluating the effects of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical properties of chopped strand mat/polyester composites. *Materials & Design*, V. 56, p. 274-279, 2014.
- ZHANG, K. *et al.* Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites. *Molecules*, v. 14, n. 6, p. 2095-2110, 2009.