XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS PMMA/NTCPM E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES SEMICONDUTORES PRODUZIDOS VIA *BLADE COATING*

POLLI L¹, BRESSANIN JM¹, NETTO RA¹, BARTOLI JR¹, ALAFERDOV AV²,
HAMANAKA MHMO³ e HAMANAKA VN⁴

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos

² Universidade Estadual de Campinas, Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias

³ Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer

⁴ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Depto. de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

E-mail para contato: leo.polli@hotmail.com

RESUMO – *Sintetizou-se o nanocompósito PMMA/NTCPM via polimerização in situ assistida por ultrassom visando a melhora na dispersão dos nanotubos na matriz polimérica. Foram produzidos filmes finos via casting e blade coating dos nanocompósitos. A incorporação dos nanotubos na matriz polimérica foi eficiente, evidenciado pelo caráter semicondutor dos filmes do nanocompósito sintetizado. As resistências de folha dos filmes finos semitransparentes obtidos por blade coating (67 a 93 kΩ/sq) são típicas de um material semicondutor, assim como para o filme produzido por casting (3,82 kΩ/sq).*

1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 por Iijima, desde então vêm despertando grande interesse nos estudos que envolvem nanotecnologia, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Os nanotubos são especialmente interessantes quando utilizados como nanocargas em nanocompósitos poliméricos, pois suas excelentes propriedades podem ser incorporadas à matriz polimérica mesmo em teores relativamente baixos devido à elevada superfície específica das nanopartículas (Grossiord *et al.*, 2006). O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero da classe dos termoplásticos de uso comum e com elevada transparência e rigidez mecânica, de custo relativamente baixo. No presente trabalho objetiva-se incorporar as propriedades elétricas condutoras dos nanotubos de carbono à matriz polimérica de PMMA, que é um polímero não-condutor, de forma a obter um nanocompósito que una as características do PMMA com a capacidade condutora dos nanotubos. Filmes transparentes e condutores apresentam grande potencial de aplicação como eletrodos de dispositivos optoeletrônicos.

O maior desafio para incorporação das propriedades dos nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) à matriz polimérica é atingir um grau de dispersão uniforme das nanocargas na matriz. Todavia, isso é dificultado pelas interações entre nanotubos devido às forças de van der Waals que tendem a manter os nanotubos aglomerados (Ma *et al.*, 2010). Com o objetivo de favorecer a dispersão dos nanotubos na matriz, diversos procedimentos

XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

vêm sendo adotados no processo de síntese, dentre eles a polimerização *in situ*. Consiste na mistura das nanocargas com o monômero para posterior polimerização (Ma *et al.*, 2010; Mittal *et al.*, 2015). O uso de ultrassom tem sido usado para dispersar os aglomerados de NTCPM, e é também importante na etapa de iniciação da reação de polimerização. As reações sonoquímicas podem ocorrer devido ao fenômeno de cavitação das ondas de ultrassom, liberando alta energia e favorecendo a formação de radicais livres na reação (Suslick e Price, 1999). Nanocompósitos a base de PMMA/NTCPM com ótimas propriedades semicondutoras foram sintetizados neste grupo (Bressanin, 2017). A obtenção de filmes poliméricos condutores e transparentes é um grande desafio atual em ciência e tecnologia. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de filmes finos de nanocompósitos semicondutores de PMMA/NTCPM produzidos por *casting* e *blade coating*.

2. METODOLOGIA

A síntese dos nanocompósitos foi realizada em escala laboratorial conforme procedimento adotado por Bressanin, 2017. Os NTCPM, fornecidos pelo Depto. de Física/UFGM, foram purificados em solução aquosa de HCl 5 mol/L sob agitação, atingiu-se 98% de pureza. O monômero de metil metacrilato, MMA (UNIGEL, 99,9%), foi purificado para remoção da hidroquinona em coluna 306312 Sigma-Aldrich. As etapas da polimerização *in situ* foram: adição de 30 mL de clorofórmio ao béquer reacional e 0,1 g de NTCPM (1% m/m), em seguida 10 g de MMA e, por fim, o iniciador 2,2' azobis-(2-isobutironitrila), AIBN (Vazo® 64, DuPont), na razão molar de 200 MMA:1 AIBN. Fez-se uso da fonte Q700 da QSONICA e sonda de ultrassom (diâ. 6,4 mm) com amplitude máxima de 170 μm , na síntese usou-se amplitude relativa de 26%. O tempo de sonicação ativa foi de 25 min, pulsos de 1 s, (50 min total); após o que as suspensões permaneceram em estufa a 60°C por 24 h.

A partir das sínteses foram obtidos filmes finos por duas técnicas diferentes: *casting* e *blade coating*. Na técnica de *casting*, a suspensão de PMMA/NTCPM/ CHCl_3 foi depositada em substrato de alumínio à temperatura ambiente, permanecendo em capela para evaporação do solvente por 24 h. Na técnica de *blade coating*, foi utilizado equipamento desenvolvido no CTI Renato Archer. A deposição dos filmes se deu por arraste da suspensão em substrato de vidro (25 x 25 mm^2), regulando-se a espessura da camada úmida com ajuste do espaçamento da lâmina (*blade*) por micrômetro. A caracterização elétrica dos filmes foi feita no Centro de Componentes Semicondutores na Unicamp. Mediu-se a resistência de folha (ρ_s) pelo método de van der Pauw para quatro pontas, utilizando-se o instrumento Agilent B2912A. As Equações 1 e 2 fornecem a resistência de folha (ρ_s) e a condutividade elétrica (σ), respectivamente. Em que $R1$ e $R2$ são as resistências medidas em direções ortogonais do corpo de prova, f o fator de correção devido à anisotropia e w a espessura do filme.

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R1+R2}{2} f\left(\frac{R1}{R2}\right) \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho_s w} \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de nanocompósitos de PMMA/NTCPM produzidos por *casting* (1% NTCPM e 26% amplitude do ultrassom) apresentaram propriedades elétricas típicas de materiais

XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

semicondutores (Tabela 1). Os filmes foram produzidos sobre substrato de folha de alumínio, facilmente destacáveis, e apresentavam uma superfície opaca no lado exposto ao ambiente e uma superfície brilhante em contato com o alumínio. As condutividades elétricas das duas superfícies do filme mostraram algumas diferenças, com valores maiores para o lado opaco. Isto pode ser devido, em parte, a um melhor contato das pontas dos eletrodos de medida na superfície opaca; e, em parte, aos grupos funcionais do PMMA que se rearranjam nas superfícies. A formação de distintas rugosidades na superfície dos filmes, não avaliadas aqui, se deve ao processo de evaporação do solvente que tem efeitos distintos nos dois lados do filme. O PMMA contém grupos hidrofóbicos (metileno, α -metil e ester-metil) e hidrofílicos (carbonila) em cada unidade. As macromoléculas tendem a minimizar a energia livre de superfície por rearranjo. No PMMA três tipos de movimentos podem ser considerados: segmental, macromolecular e o rotacional dos grupos laterais. Na formação dos filmes por evaporação, em que o solvente facilita a mobilidade, os grupos CH_3 e CH_2 hidrofóbicos seriam expostos ao ar e os grupos C=O para o interior do filme (Kaczmarek et al., 2006).

Tabela 1 – Caracterização elétrica dos filmes de PMMA/NTCPM obtidos via *casting*

Amostra	Superfície	ρ_s (k Ω /sq)	w (μm)	$\bar{\sigma}$ (S/m)
Casting	Brilhante	35,60	267	0,11
	Opaco	3,82		0,98

Tabela 2 – Caracterização elétrica dos filmes PMMA/NTCPM obtidos via *blade coating*

Amostra	Teor NTCPM (%)	Amplitude US (%)	ρ_s (k Ω /sq)
#15	1%	26%	135,8
#22	1%	26%	466,5
#73	2%	50%	93,4
#75	2%	50%	$6,5 \cdot 10^6$
#81	2,2%	38%	$6,3 \cdot 10^6$
#89	2,2%	38%	74,2
#85	2%	26%	$6,0 \cdot 10^6$
#88	2%	26%	66,8

Além dos filmes de PMMA/NTCPM produzidos por *casting* a caracterização elétrica foi realizada com filmes produzidos pela técnica de *blade coating* (Tabela 2), com diferentes espessuras. As amostras por *blade coating* #15 e #22, esta última de menor espessura, são de nanocompósitos com 1% de NTCPM e 26% de Amplitude, mesmas condições das amostras por *casting* (Tabela 1). Ao reduzir-se a espessura dos filmes, observa-se um aumento de cerca uma ordem de grandeza na resistência de folha, amostra #22 semitransparente, em relação às amostras #15 e por *casting*, ambas negras. Foram, também, preparados filmes por *blade coating*, amostras #73, #75, #81, #85, #88 e #89 (Tabela 2), com os nanocompósitos de PMMA/NTCPM sintetizados em outro trabalho do grupo (Bressanin, 2017), em que o teor de nanotubos e a amplitude da sonda variaram. Estes nanocompósitos haviam apresentado boas propriedades elétricas quando preparados por *casting*: 3,5 e 0,6 k Ω /sq ou 2,5 e 10,4 S/m; w = 111 e 166 μm , com 1% e 2,2% NTCPM e 26% e 38% Amplitude, respectivamente. Ressalta-se que para uma mesma condição de síntese foi produzido mais de um filme, pois o equipamento utilizado no *blade coating* permite a regulação da espessura.

Na Figura 1 são mostradas as imagens das amostras #73, típica dos filmes considerados semitransparentes, e #85 dos filmes transparentes, isto é, de maior e menor espessura, respectivamente. Observa-se (Tabela 2) que os filmes semitransparentes (#73, #89 e #88)

XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

apresentaram resistência de folha cerca de seis ordens inferiores aos filmes semitransparentes (#75, #81, #85), produzidos nas mesmas condições de síntese. Filmes finos poliméricos condutores resultam em elevadas resistividades de superfície. Ainda assim, são valores comuns de materiais semicondutores para distintas aplicações, como filmes antiestáticos semitransparentes ou semicondutores para eletrodomésticos (*Ma et al, 2010*).

Figura 1 – Foto das amostras #85 e #73 produzidas por *blade coating*.

4. CONCLUSÕES

A condutividade elétrica do filme de nanocompósito de PMMA/NTCPM obtido via *casting* $\sigma \sim 1$ S/m é típica de material condutor, indicando que a polimerização *in situ* associada ao ultrassom foi eficiente em dispersar os NTCPM na matriz polimérica. A técnica de *blade coating* para preparação de filmes finos tem potencial para obter filmes semicondutores poliméricos semitransparentes com resistência de folha de cerca 60 k Ω /sq. O compromisso entre transparência e resistência de folha é muito importante para obter filmes finos poliméricos como eletrodos transparentes para aplicações em *displays*.

Agradecimentos: M.Sc. Marina FC de Andrade (FEQ/Unicamp), CCS/Unicamp, CTI Renato Archer, Depto. de Física da UFMG, Fapesp, Capes e CNPq.

5. REFERÊNCIAS

BRESSANIN, JM Síntese via polimerização *in situ* e caracterização de nanocompósitos condutores elétricos de PMMA em função do teor de nanotubos de carbono e da energia ultrassônica. FEQ, Unicamp. 2017. Dissertação.

GROSSIORD, N; LOOS, J; REVEG, O; KONING, CE Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. *Chem.Mater.* 18, 5, 1089-99, 2006

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 56, 1991.

KACZMAREK H, CHABERSKA, H; The influence of UV-irradiation and support type on surface properties of poly(methyl methacrylate) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 252, 8185-92, 2006.

MA, P-C; SIDDIQUI, NA; MAROM G; KIM, J-K Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Compos. Part A*, 41, 1345-67, 2010.

MITTAL, G; DHAND, V; RHEE, YK; PARK, S-J; LEE, WR; A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites; *J.Ind.Eng.Chem.* 21, 11–25, 2015

SUSLICK, KS; PRICE, GJ Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Review of Mat. Sci.* v. 29, p. 295–326, 1999.