



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

Mayara Schwarz Dirschnabel¹ e Rogério Gomes Araújo²

Resumo: Os nanocompósitos formados pela adição de nanotubos de carbono em matriz polimérica têm atraído a atenção da comunidade científica principalmente devido à capacidade dessas 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 % em de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, empregando o método de compactação a quente, com o objetivo de avaliar a influência do teor de nanotubos de carbono sobre a temperatura de transição vítrea, a estabilidade térmica e a resistividade elétrica dos nanocompósitos. Amostras de PVC e de nanocompósitos foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG), cuja resistividade elétrica volumétrica foi determinada pelo método de 4 pontas. 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. Esse 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 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

¹ Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC - dirschnabel.mayara@gmail.com

² Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC - araujo@sociesc.org.br

nanocompósitos envolvendo nanotubos têm sido realizados em função dessas 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, na 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 por meio da tensão de cisalhamento aplicada no processo. As grandes vantagens desse 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. Nesse 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 desse método. (ARAÚJO, 2013; ZHANG et al., 2009).

A técnica de compactação a quente é desenvolvida com o polímero em formato de pó, efetuando-se 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 a deformação de ruptura é consideravelmente reduzida com qualquer teor de adição de nanotubos devido à formação de aglomerados nesse processo de preparação de nanocompósitos.

O objetivo deste 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 à 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 à 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

Fonte: Dos autores, 2014

A partir do composto de PVC, objetivava-se preparar nanocompósitos PVC/NTC com 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0% em massa. Tais porcentagens foram selecionadas levando em consideração que materiais nanocompósitos são economicamente atrativos quando apresentam teores reduzidos de nanopartículas (inferior a 5%). Misturas de 10 g 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 favorecer 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. Após o resfriamento do molde ao ar até a temperatura ambiente, os nanocompósitos foram desmoldados e, a partir das placas obtidas, confeccionaram-se os corpos de prova dos ensaios de caracterização.

As condições de processo utilizadas neste trabalho tiveram como base o artigo publicado por Mamunya e colaboradores (2010), quando os autores empregaram no processo a temperatura de 145° C, durante um período de 5 minutos e pressão de 20 MPa, entretanto, seguindo tais condições de processo, foram obtidas amostras aparentemente inadequadas sem sinais de fusão do composto polimérico. Buscando a correção do problema, aumentaram-se a temperatura e tempo de compressão, porém as amostras passaram a apresentar sinais de degradação do polímero, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Amostra de PVC sem nanotubos de carbono após processo de compressão a quente.



Fonte: Dos autores, 2014

Acredita-se que esse fato ocorreu devido à quantidade insuficiente de estabilizante térmico empregado na formulação do composto de PVC. A partir desse problema, realizou-se a adição de 1 g no estabilizante térmico Naftosafe® ao composto e, em seguida, efetuaram-se testes com as variações das condições de processo, conforme apresentado na Tabela 2, com o objetivo de determinar as condições ideais de processo.

Tabela 2 – Variações das condições do processo

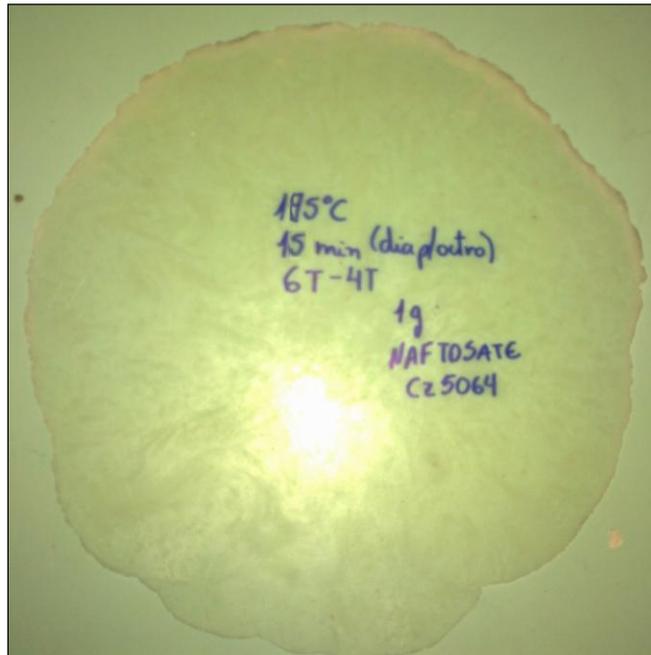
Amostras	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)
1	130	10	20
2	140	10	15
3	145	10	15
4	145	15	15
5	145	4	15
6	150	5	15
7	150	5	20
8	155	5	15
9	160	3	15
10	165	5	20
11	170	4	15
12	175	6	15
13	180	10	15
14	185	6	15

Fonte: Dos autores, 2014

Após a realização dos testes preliminares variando a temperatura, pressão e tempo, conforme a Tabela 2, percebeu-se que, sob condições adequadas de processamento, o composto fundia-se

completamente, obtendo-se amostras sem sinais de degradação, conforme apresentado na Figura 2. As condições de processamento consideradas adequadas, e que foram então utilizadas na preparação de todas as formulações de nanocompósitos foram: temperatura de 185° C, pressão de 6 bar e tempo de compressão de 15 min.

Figura 2 – Amostra de PVC sem nanotubos de carbono obtida nas condições ideais de processamento



Fonte: Dos autores, 2014

Sendo assim, em virtude do acréscimo da quantidade de estabilizante térmico no composto de PVC (base), recalculou-se o teor de nanotubos de carbono nas formulações dos nanocompósitos PVC/NTC resultando em 0,45%, 0,91%, 1,81%, e 4,54% em massa.

2.3 Caracterização dos nanocompósitos

A 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. Realizaram-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 a estabilidade térmica 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 para verificar se teores inferiores a 1,0% de nanotubos aumentam a estabilidade térmica do polímero matriz.

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. Nesse 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

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC e dos nanocompósitos PVC/NTC estão apresentados na Tabela 3. A T_g do composto de PVC usado como matriz dos nanocompósitos foi determinada em $53,7^\circ\text{C}$ sendo inferior a T_g do polímero puro (PVC - Braskem SP1000) determinado em 85°C por Araújo e Pires (2013). Essa diferença pode ser 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.

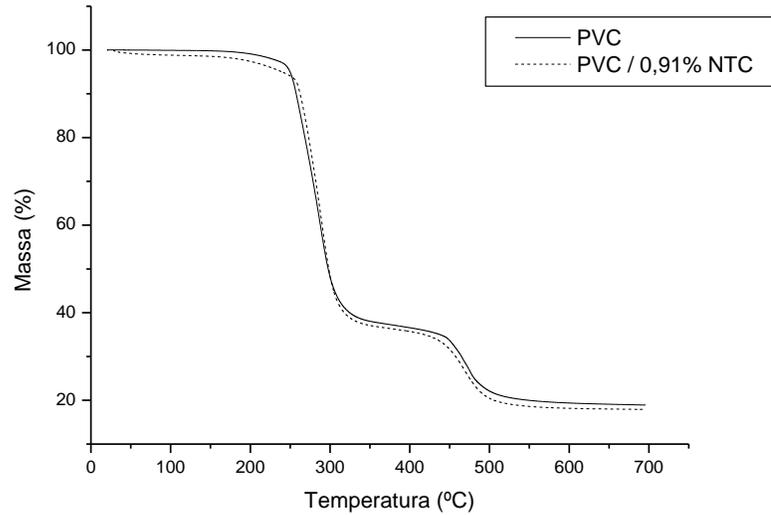
Tabela 3 - Resultados de temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos

Formulação	T_g ($^\circ\text{C}$)
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

Fonte: Dos autores, 2014

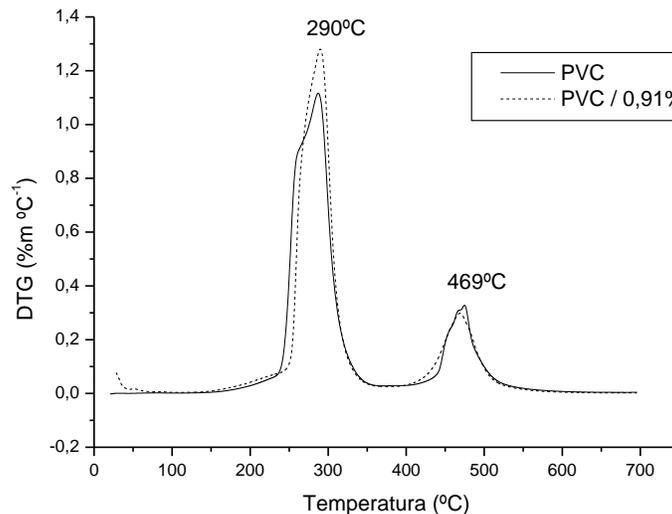
A análise termogravimétrica mostrada na Figura 3 mostrou que o padrão de decomposição do composto de PVC é idêntico ao do nanocompósito PVC/NTC com 0,91% de nanotubos de carbono, sugerindo que a presença dos nanotubos de carbono não interfere na degradação do polímero nessa concentração. A degradação do PVC em atmosfera inerte (N_2) ocorre em dois estágios distintos claramente mostrados nas Figuras 3 e 4. O primeiro estágio que ocorre a 290°C (temperatura de pico) é atribuído à reação de desidrocloração do PVC e à 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 3 - Curvas de perda de massa (TG) do PVC e do nanocompósito PVC / 0,91% NTC



Fonte: Dos autores, 2014

Figura 4 - Curvas da derivada de perda de massa (DTG) do PVC e do nanocompósito PVC/0,91%NTC



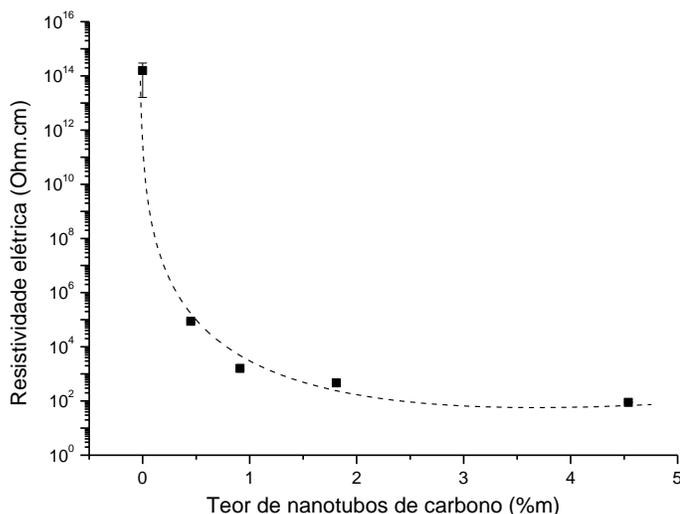
Fonte: Dos autores, 2014

A resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos PVC/NTC é significativamente reduzida, à medida que se aumenta o teor de nanotubos de carbono, conforme apresentado na Figura 5. Uma redução de 10 ordens de grandeza na resistividade do nanocompósito, em relação ao composto de PVC, 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 5 - Resistividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos em relação ao teor de NTC



Fonte: Dos autores, 2014

4 CONCLUSÃO

O método de compactação a quente para obtenção de nanocompósitos PVC/NTC se mostrou vantajoso em relação ao processo de mistura com os 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 nos 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, cuja redução da resistividade para essa formulação foi de 10 ordens de grandeza.

Este trabalho mostrou que é possível produzir nanocompósitos PVC/NTC condutores elétricos, utilizando um processo ambientalmente adequado e com potencial para aplicação em escala industrial. Os nanocompósitos com teores de nanotubos de carbono acima de 0,45 %m, devido à resistividade elétrica apresentada, possuem um grande potencial para aplicações elétrica, tais como barreira contra interferência eletromagnética em aparelhos eletrônicos em substituição a componentes metálicos.

Agradecimentos

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

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.

ARAÚJO, R. G.. **Compósitos PVC / Nanotubos de carbono**: Preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Florianópolis: UFSC, 2010. 103 p. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

_____; 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 Jr, 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.

Abstract: *Nanocomposites formed by adding carbon nanotubes in polymer matrix have attracted the attention of the scientific community mainly due to the ability of these nanoparticles to modify significantly the electrical and mechanical properties of the polymer matrix, even at low levels of addition. The challenge in obtaining a high performance polymer nanocomposite is appropriate dispersion of the nanotubes throughout the polymer matrix, which requires the use of an appropriate preparation method. In this work nanocomposites with levels between 0.4 and 4.5%w of multi walled carbon nanotubes were obtained by employing the hot compacting method with the aim of evaluating the influence of carbon nanotubes percentages over nanocomposites glass transition temperature, thermal stability and electrical resistivity. Samples of PVC and nanocomposites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) while the volumetric electrical resistivity were determinate by 4 points method. The thermal properties remained unchanged compared to PVC without charge, however, the electrical resistivity of the nanocomposites decreased*

by up to 12 orders of magnitude.

Keywords: *Nanocomposites; Carbon nanotubes; PVC; Electric resistivit.*