



ESTUDO DA DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE PAREDES MÚLTIPLAS (MWCNT) EM POLIIMIDA PARA A PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Liliana B. Nohara^{1,2*}, Elilton R. Edwards^{2,3}, Érica F. Antunes³, Evandro L. Nohara⁴,
Edson C. Botelho², Mirabel C. Rezende¹

¹ Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial – AMR/IAE/CTA – São José dos Campos – SP – lilianabn@uol.com.br

² Departamento de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP – Guaratinguetá - SP

³ Laboratório Associado de Sensores e Materiais, LAS/INPE - São José dos Campos - SP.

⁴ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté – UNITAU – Taubaté - SP

O presente trabalho tem como objetivo comparar duas metodologias de preparação de nanocompósitos de MWCNT (nanotubos de carbono de paredes múltiplas) e poliimidas: 1) Pela mistura de MWCNT no precursor da poliimida, o PAA (poli(ácido âmico)) e 2) Pela adição de MWCNT ao meio reacional (*in situ*). Os nanocompósitos de MWCNT/PI na forma de filmes foram analisados por estereoscópio. Os resultados mostram que a segunda metodologia pode melhorar a dispersão dos MWCNT na matriz de poliimida.

Palavras-chave: MWCNT, poliimida, síntese, dispersão, nanocompósito

ON THE STUDY OF MWCNT DISPERSION IN POLYIMIDE FOR PREPARATION OF NANOCOMPOSITES

The present work aims to compare two methodologies idealized with the purpose for preparation of nanocomposites with MWCNT (multi walled carbon nanotubes) and polyimide: 1) By mixing the MWCNT with the polyimide precursor, the PAA – poly(amic acid) and 2) By adding the MWCNT to reactional medium (*in situ*). The MWCNT/PI nanocomposites in form of thin films were analyzed by stereoscopic microscope. The results shows that the second methodology can improve the dispersion of MWCNT in the polyimide matrix.

Keywords: MWCNT, polyimide, synthesis, dispersion, nanocomposite

Introdução

Desde sua descoberta, por Iijima em 1991, os NTC (nanotubos de carbono) têm recebido muita atenção por suas potenciais aplicações tais como: dispositivos eletrônicos, supercondutores, capacitores eletroquímicos, nanofios e materiais nanocompósitos. Comparado aos tradicionais agentes de reforço, tais como: fibras de vidro, flocos metálicos, microesferas ocas e fibras de carbono, os nanotubos de carbono são mais eficientes no melhoramento das propriedades do compósito, devido à sua razão de aspecto extremamente alta (razão de aspecto = comprimento/diâmetro; $c/d > 1000$). No entanto, o desenvolvimento de compósitos reforçados com nanotubos de carbono tem sido impedido pela dificuldade na dispersão dos NTC na matriz polimérica e pela fraca interação interfacial entre os componentes. A modificação química dos nanotubos é um dos mais importantes meios utilizados para superação desse problema. Geralmente, essa modificação química, é derivada da oxidação de nanotubos, que surge de tratamentos onde grupos funcionais tais como –COOH ou –OH são inseridos no nanotubo [1-3].

Muitos polímeros, tais como epóxi, policarbonato, polipropileno, poliamida e poliimida têm

sido utilizados na fabricação de nanocompósitos. As PI são polímeros de alto desempenho que possuem excelente estabilidade térmica, resistência a solventes, boa resistência mecânica, boa tenacidade, excelente estabilidade dimensional, baixo coeficiente de atrito, notável resistência à radiação ultravioleta, alta resistência dielétrica, baixa emissão de gases e resistências à fluência e ao desgaste. E por isso, as PI têm sido muito utilizadas como adesivos, filmes, recobrimentos, membranas, em placas de circuito impresso, em aplicações em ambientes agressivos e na substituição de metais e vidros, em aplicações com severos requisitos de desempenho nas indústrias elétrica, eletrônica, automotiva e aeroespacial [4-9]. Nesse sentido, a políimida vem surgindo como um polímero promissor, por facilitar a dispersão de nanotubos de carbono e por apresentar compatibilidade com esse reforço, fornecendo nanocompósitos de alta qualidade, com boas propriedades dielétricas, elétricas, térmicas, mecânicas e ópticas [3]. Nesse contexto, o presente trabalho visa comparar dois métodos de preparação de nanocompósito a partir de MWCNT (nanotubos de carbono de paredes múltiplas) e poliimidadas: 1) por mistura dos MWCNT ao precursor da poliimida, o PAA (poli(ácido âmico)) e 2) por adição de MWCNT no meio reacional do PAA (*in situ*). Os filmes de nanocompósito de MWCNT/PI foram analisados por estereoscopia tendo sido observado que o filme preparado com a introdução de NTC durante o processo de síntese obteve uma melhor dispersão dos nanotubos.

Experimental

Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT)

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram fabricados usando cânfora ($C_{10}H_{16}O$) e ferroceno ($Fe(C_5H_5)_2$) como precursor catalítico, em um forno tubular em temperatura de $850^\circ C$ por 3h. Após a obtenção dos NTC, Fe e carbonáceos permanecem incorporados aos nanotubos. Por isso, uma purificação foi feita usando H_2O_2 para retirada dos carbonáceos e HCl para retirada do Fe. Massa de 1g de NTC foi colocada em um sistema de refluxo com 30ml de H_2O_2 por 2h na temperatura de $80^\circ C$. Em seguida os NTC foram filtrados, sob vácuo, com o uso de uma membrana de policarbonato de $0,1\mu m$ da Millipore. O filtrado foi colocado em uma placa de *petri* e levado à estufa a $100^\circ C$ por 12h. O NTC foi colocado num balão de fundo chato com 20 ml de HCl em banho de ultrassom por 1h e em descanso por mais 2h, para retirada do Fe. O ácido foi neutralizado com NaOH e novamente filtrado em membrana de $0,1\mu m$. O filtrado foi colocado numa placa de *petri* e levado à estufa a $100^\circ C$ por 12h. O pó obtido foi usado nos experimentos.

Tratamento superficial dos nanotubos

Posteriormente, os nanotubos foram tratados superficialmente em HNO_3 (65%) por 10 min, em $90^\circ C$, sob agitação magnética. Em seguida, os nanotubos foram lavados em água deionizada

recém fervida e filtrados em membrana de policarbonato de 0,1 μ m da Millipore. O material retido foi secado em estufa para secagem, por 10h em 100°C.

Preparação dos nanocompósitos

1) Mistura dos nanotubos sem tratamento superficial ao PAA sintetizado

A síntese da poliimida PMDA/ODA (dianidrido piromelítico/oxidianilina) (procedimento de síntese apresentado na Figura 1), em quantidade equimolar de diamina/dianidrido, foi realizada em DMAc (dimetil acetamida), em um balão de fundo redondo, com 3 bocas, por meio de agitação mecânica (3000 rpm) por 3h, sob atmosfera de nitrogênio, visando a obtenção de uma solução de 18% em conteúdo de sólidos.

O PAA obtido foi misturado a 0,1% (em relação ao peso total da solução de PAA) de nanotubos sem tratamento superficial, sob agitação mecânica (1h) e posteriormente, ultrasônica (banho ultrasônico) (1h).

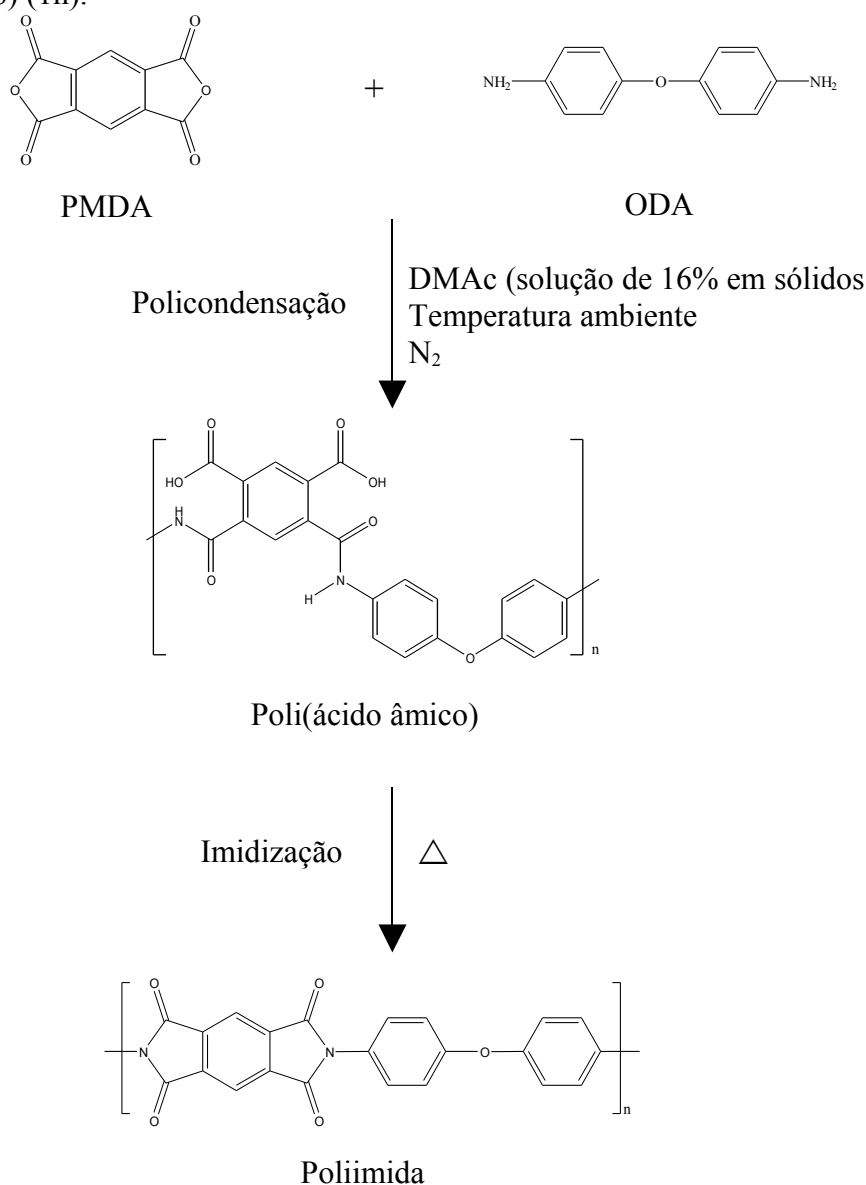


Figura 1 – Síntese da Poliimida.

2) *Mistura dos nanotubos tratados superficialmente ao PAA sintetizado – sem agitação ultrasônica*

O PAA sintetizado (conforme descrito no item 1) foi misturado a 0,1% (em peso) de nanotubos tratados, sob agitação mecânica (1h), sem agitação ultrasônica.

3) *Mistura dos nanotubos tratados superficialmente ao PAA sintetizado – com agitação ultrasônica*

O PAA sintetizado (conforme descrito no item 1) foi misturado a 0,1% (em peso) de nanotubos tratados superficialmente, sob agitação mecânica (1h) e ultrasônica (1h).

4) *Polimerização in situ*

A poliimida foi sintetizada pelo uso do dianidrido PMDA e da diamina ODA, em DMAc, para a obtenção de uma solução de 18% de sólidos. Primeiramente, a diamina foi solubilizada em DMAc, em um balão de fundo redondo e 3 bocas, sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica. Em seguida, os nanotubos (0,1% em relação ao peso total da solução) foram adicionados à diamina solubilizada e então, o balão contendo a solução foi conduzida a um banho ultrasônico onde permaneceu por 2h. Logo após, foi adicionado o dianidrido e o balão contendo os reagentes e os nanotubos foi levado à agitação mecânica (3000 rpm), onde permaneceu por 3h, sempre sob atmosfera inerte e a temperatura ambiente.

Processo de imidização dos nanocompósitos

Os quatro tipos de mistura de PAA e nanotubos foram colocados em placas de *petri* e levadas a uma estufa para a secagem do solvente, por 10h em 60°C. Após a eliminação do solvente, os filmes de nanocompósitos foram submetidos à imidização térmica (conversão de PAA em PI por meio de temperatura), sendo submetidos à 1h em 100°C e 1h em 200°C.

Análise por estereoscopia

A dispersão dos nanotubos na matriz de PI foi observada por meio de análise estereoscópica. Um estereoscópio da marca Aus Jena, foi utilizado.

Resultados e Discussão

Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT)

Tratamento superficial

Os nanotubos obtidos por pirólise, em forno a 850°C passaram por um processo de purificação, pelo uso de H₂O₂ e HCl, para a retirada de carbonáceos e Fe, respectivamente. Diversos

autores [10-14] mostraram que o uso de H_2O_2 associado ao HCl tem sido efetivo no processo de purificação dos nanotubos de carbono. O tratamento superficial de NTC por meio de $H_2SO_4+HNO_3$ (3:1) vem sendo largamente estudado [15-19] e confirma a inserção de grupos carboxílicos na superfície de NTC.

Análise por estereoscopia

Os nanocompósitos preparados a partir de NTC e PAA, foram convertidos, por meio de temperatura, em nanocompósitos de PI em forma de filmes. Os nanocompósitos obtidos foram analisados por estereoscopia. Pode ser observado, por meio da Figura 2-a que o nanocompósito formado por nanotubos sem tratamento superficial, misturados mecanicamente ao PAA, apresentou aglomerados de NTC e regiões com pouca dispersão, devido, provavelmente às forças intermoleculares de van der Waals, presentes nos NTC.

A Figura 2-b mostra o nanocompósito obtido a partir de NTC tratados superficialmente, preparado sem agitação ultrasônica, e apenas agitação mecânica para a mistura dos NTC à matriz polimérica. Sabe-se que a agitação ultrasônica é uma ferramenta bastante utilizada quando se deseja obter a dispersão de nanotubos na matriz. Sendo assim, quando essa não é utilizada, ocorre uma limitação na dispersão dos NTC mesmo que estes tenham sido tratados. A Figura 2-c apresenta NTC tratados superficialmente e que foram dispersos na matriz polimérica por meio de agitação mecânica e ultrasônica. Pode ser observado, por meio da análise por estereoscopia, que os nanotubos estão mais espalhados na matriz, em relação às duas primeiras amostras (de NTC sem tratamento e sem agitação ultrasônica). No entanto, a dispersão não é homogênea, podendo-se identificar regiões claras na imagem, que evidenciam a ausência dos NTC e outras escuras, que indicam aglomerados de NTC. Quando o nanocompósito de NTC foi obtido por polimerização *in situ* (Figura 2-d) pôde ser observado uma dispersão mais homogênea dos NTC na matriz. Este resultado sugere que a técnica de polimerização *in situ* combinada com tratamento dos NTC em HNO_3 (que fornece grupos carboxílicos à superfície dos NTC) favorece interação interfacial entre a matriz e os NTC. So et al [3] sugerem que grupos -O- das cadeias da PI podem formar ligações de hidrogênio com os grupos -COOH dos NTC tratados em HNO_3 . Esta ligação interfacial inibe separação de fases.

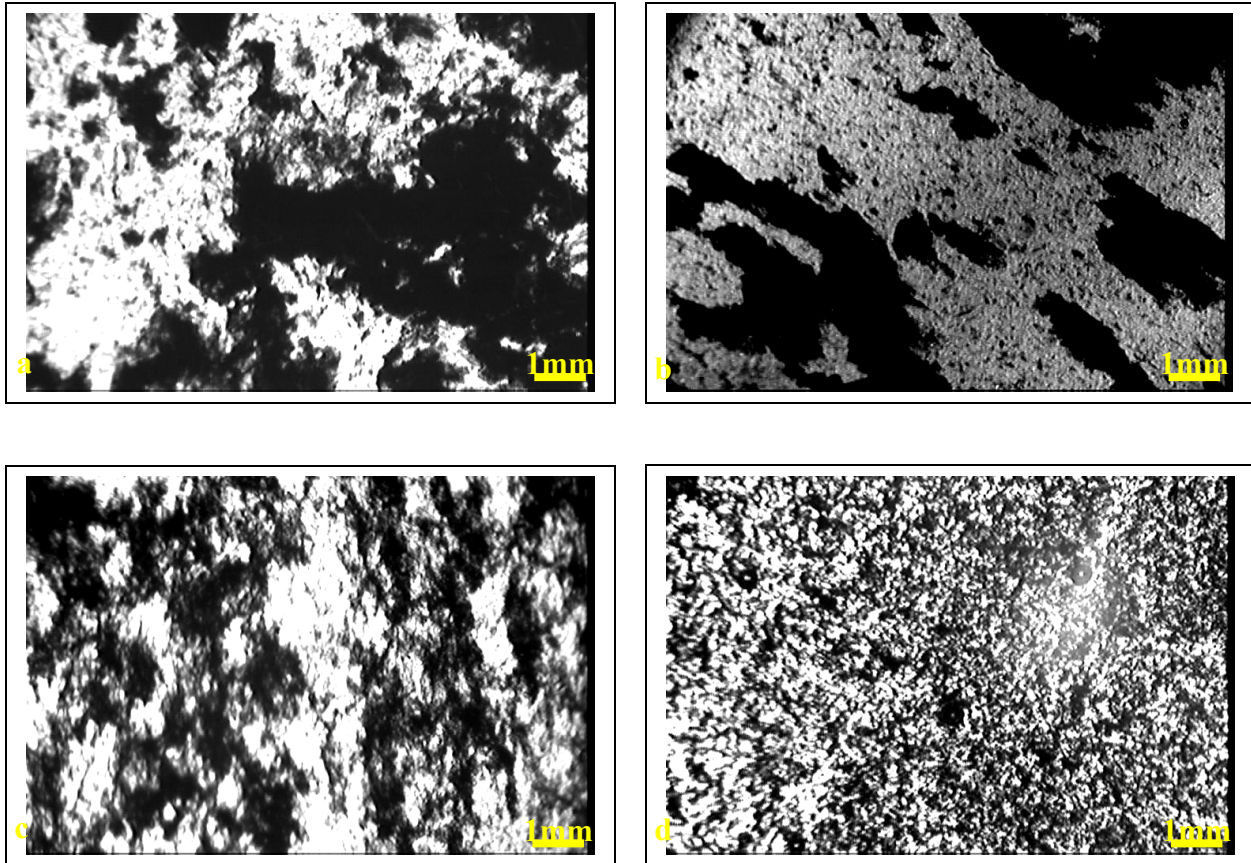


Figura 2 – Fotos obtidas por estereoscópio de nanocompósitos de NTC e PI. a) nanotubos sem tratamento; b) nanotubos tratados e sem agitação ultrasônica; c) nanotubos tratados e com agitação ultrasônica; d) polimerização *in situ*.

Conclusões

Nanocompósitos de NTC e PI em forma de filmes foram preparados. Nanotubos tratados por meio de HNO_3 foram incorporados ao PAA, que em seguida foram submetidos a um programa de temperatura para a conversão do PAA em PI. Foi observado que os nanotubos tratados, quando misturados ao PAA por meio de agitação ultrasônica, exerceram modificação na morfologia dos nanocompósitos, sendo observado uma maior dispersão dos NTC na matriz. Resultado melhor foi encontrado no nanocompósito preparado por polimerização *in situ*. Esse método de obtenção de nanocompósito inclui, além de uma melhor dispersão, interação entre os NTC tratados superficialmente e a PI, por meio de interações de ligações de hidrogênio, dos grupos $-\text{O}-$ da PI e grupos $-\text{COOH}$ dos NTC tratados. Os resultados mostraram que esse tipo de nanocompósito tem potencial para aplicações de alto desempenho, por contar, principalmente com uma matriz polimérica que, entre outras importantes propriedades, possui elevada temperatura de transição vítrea (em torno de 400°C).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. N° 150124/2007-4, 301583/2006-4, 306053/2006-3, 311396/2006-2), à FAPESP e à CAPES, pelo apoio financeiro dado a esse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. Yu; H. Hu; E. Bekyarova; M. E. Itkis; J. Gao; B. Zhao; R. C. Haddon. *Composites Science and Technology*, 2005, 66, 1190.
2. T. Liu; Y. Tong; W.-D. Zhang. *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 406.
3. H. H. So; J. W. Cho; N. G. Sahoo. *European Polymer Journal*, 2007, 43, 3750.
4. M. I. Bessonov; V. A. Zubkov. *Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
5. M. Ghosh; K. L. Mittal. *Polyimides. Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.
6. P. M. Hergenrother. *Sampe Journal*, 2000, 36, 30.
7. K. L. Mittal; A. Pizzi. *Adhesion promotion techniques. Technological applications*, Marcel Dekker, New York, 1999.
8. L. B. Nohara; A. M. Kawamoto; E. L. Nohara; M. C. Rezende. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2007, 17, 32.
9. C. E. Sroog. *Prog. Polym. Sci.*, 1991, 16, 561.
10. I. L. Mattos et AL. *Química Nova*, 2003, 26, 373.
11. P.-X. Hou; C. Liu; H.-M. Cheng. *Carbon*, 2008, 46, 2003.
12. P. Chungchamroenkit et al. *Separation and Purification Technology*, 2008, 60, 206.
13. T. Suzuki et al. *Diam. Relat. Mater.*, 2007, 16, 1116.
14. Y. H. Wang et al. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 1249.
15. A. G. Osório et al. *Applied Surface Science*, 2008, 255, 2485.
16. Y.-P. Sun et al. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 1096.
17. X.-H. Chen et al. *Carbon*, 2005, 43, 1778.
18. F. Pompeo; D. E. Resasco. *Nano Letters*, 2002, 2, 369.
19. W. Xia et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 254, 247.