

## NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 E NEGRO DE FUMO PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR TÊXTIL DE UMIDADE

Paula M. G. L. Ferreira<sup>1</sup>, Midilane S. Medina<sup>1</sup>, José M. Marconcini<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>, Everaldo C. Venancio<sup>1</sup> e Gerson L. Mantovani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André, SP.

<sup>2</sup> Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

(e-mail: gerson.mantovani@ufabc.edu.br)

**Classificação:** Desenvolvimento de sensores e biossensores nanoestruturados.

### Resumo

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos poliméricos condutores de eletricidade de poliamida 6 com negro de fumo condutor, por solução. Interações entre as partículas de negro de fumo e a matriz de poliamida 6 foram estudadas por espectroscopia Raman, foi observado deslocamentos para baixas frequências (*red-shift*) e para altas frequências (*blue-shift*) atribuídos às vibrações do grupo amida. Nas morfologias dos nanocompósitos, estudadas por MEV, observou-se uma distribuição das estruturas nas dimensões das partículas do negro de fumo com o aumento do negro de fumo na composição. O limite de percolação elétrica nos nanocompósitos obtidos, estudado pelo método de quatro pontas, foi de 12% vol. de negro de fumo na composição dos nanocompósitos.

**Palavras-chave:** Tecidos inteligentes; Nanocompósitos; Poliamida 6; Negro de fumo.

### NANOCOMPOSITES OF POLYAMIDE 6 WITH CARBON BLACK FOR APPLICATION AS HUMIDITY TEXTILE SENSOR

#### Abstract

In this work, conductive polymer nanocomposites of polyamide 6 with conductive carbon black were obtained by casting method. Interactions between carbon black particles and polyamide 6 matrix were studied by Raman spectroscopy, shifts to lower frequencies (*red-shift*) and high frequencies (*blue-shift*), attributed to the vibrations of the amide group, were observed. In the morphologies of the nanocomposites, studied by SEM, a distribution of the structures in the dimensions of the carbon black particles was observed with increasing carbon black in the composition. The electrical percolation limit in the obtained nanocomposites, studied by the four-point method, was 12% vol. of carbon black in the composition of nanocomposites.

**Keywords:** Smart textiles; Nanocomposites; Polyamide 6; Carbon black.

## 1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos condutores de eletricidade (NCPCEs) podem ser definidos como a combinação de uma matriz polimérica com uma fase dispersa composta por nanocargas condutoras (LENG et al., 2010). Este tipo de material é especialmente adequado para a obtenção de sensores devido à variação volumétrica da matriz polimérica. Quando um solvente se difunde na matriz polimérica do NCPCE, a expansão resultante induz um aumento na distância entre as nanocargas condutoras e conseqüentemente aumenta a resistividade elétrica do nanocompósito. Este aumento é proporcional à quantidade de solvente e mudanças de temperatura ou de tensão (VILLMOW, T. et al., 2011). A eletrofiação é uma técnica utilizada para a fabricação de micro/nanofibras. As fibras obtidas por este processo possuem elevada área superficial em relação ao volume (BHARDWAJ, N; KUNDU, S.C., 2010). Esta característica confere a estes materiais tempo de resposta rápido e a capacidade de atuar como sensores cíclicos, fazendo com que os NCPCEs eletrofiados sejam materiais promissores para detecção de vazamento (VILLMOW, T. et al., 2011). A poliamida 6 (PA6) tem a habilidade de inchamento da matriz pela absorção de umidade (MONSON et al., 2008). As propriedades elétricas da PA6 podem ser melhoradas pela incorporação de nanocargas de materiais carbonáceos. Dentre os materiais carbonáceos, o negro de fumo condutor (NFC) é um material de baixo custo que vem sendo

bastante utilizado para obtenção de materiais para sensores de gás (CHEN, J.; TSUBOKAWA, N., 2000; CHEN, S. et al., 2004; LI et al., 2003). Neste trabalho foram obtidos NCPCEs de PA6/NFC com várias concentrações de NFC, por solução, com o objetivo principal de se determinar o limite de percolação dos nanocompósitos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

O negro de fumo condutor VXC72R foi fornecido pela Cabot com tamanho de partícula de 30 nm, com área superficial específica de  $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e número de absorção de 175 mL/100g. A poliamida-6, RADILON S27 100 NT foi adquirida da Radici, possui índice de viscosidade 1,384 dL/g (ASTM D789-07), índice de fluidez de 28,70 g/10 min ( $235 \text{ }^\circ\text{C}/2,16 \text{ Kg}$ ) (ASTM D1238-73); grupos terminais amina de 58,09 meq/Kg e grupos terminais carboxilas de 54,82 meq/Kg determinados por titulação potenciométrica.

### 2.2 Métodos

*2.2.1 Obtenção do nanocompósito poliamida 6 com negro de fumo condutor (PA6/NFC):* os nanocompósitos foram obtidos por solução. Os *pellets* de PA6 foram secados em uma estufa a vácuo a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Em seguida, o polímero foi dissolvido em ácido fórmico e foi mantido sob agitação mecânica durante 1 hora. Após a completa dissolução da PA6 no ácido fórmico, foi adicionado o NFC nesta solução e mantida sob agitação por 1 hora. O nanocompósito obtido foi colocado em formas de silicone e mantido na capela com exaustão por 24 horas para a evaporação total do solvente.

*2.2.2 Espectroscopia Raman:* os experimentos de Raman foram realizados no espectrômetro micro-Raman T64000 da Horiba Jobin-Yvon. Utilizou-se a linha 532 nm de um laser de íon Laser Verdi G5 (Coherent Inc.) com a lente objetiva de 50 x e 10 mW de potência. Foram realizadas 5 medidas de cada espectro com o tempo de incidência do laser na amostra de 120 s.

*2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):* os experimentos de microscopia eletrônica foram realizados no Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 250. Os filmes dos nanocompósitos de PA6/NFC foram colocados em nitrogênio líquido por aproximadamente 5 min; após este tempo de resfriamento cada amostra foi fraturada com o auxílio de uma espátula; as superfícies foram recobertas com uma camada 10 nm de espessura de ouro.

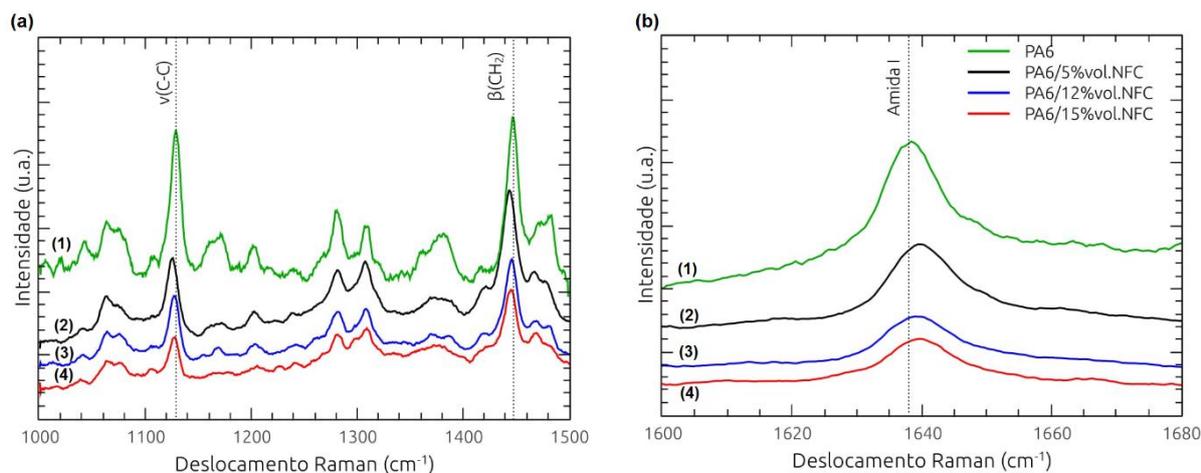
*2.2.4 Condutividade Elétrica - Método Padrão Sonda de Quatro Pontas:* a condutividade elétrica foi medida usando o método padrão de quatro pontas; a corrente aplicada e o monitoramento da tensão foram realizados utilizando um sourcemeter (Keithley, modelo 2400C).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível à estrutura secundária dos polímeros. Na Figura 1 são apresentados os espectros obtidos para a PA6 e os nanocompósitos PA6/NFC com 5, 12 e 15% vol. de NFC. Com a adição do NFC na PA6 observou-se deslocamentos de  $3 \text{ cm}^{-1}$  para baixas frequências (*red-shift*) nos modos em  $1128 \text{ e } 1447 \text{ cm}^{-1}$ , referentes as vibrações  $\nu(\text{C}-\text{C})$  e  $\beta(\text{CH}_2)$ , respectivamente (Figura 1-a). E um deslocamento de  $2 \text{ cm}^{-1}$  para altas frequências (*blue-shift*) no modo em  $1637 \text{ cm}^{-1}$  que é a assinatura do  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do grupo amida na PA6 (Figura 1-b) (BELLAN et al., 2008). Esse deslocamento indica a formação de ligações entre a PA6 e o NFC.

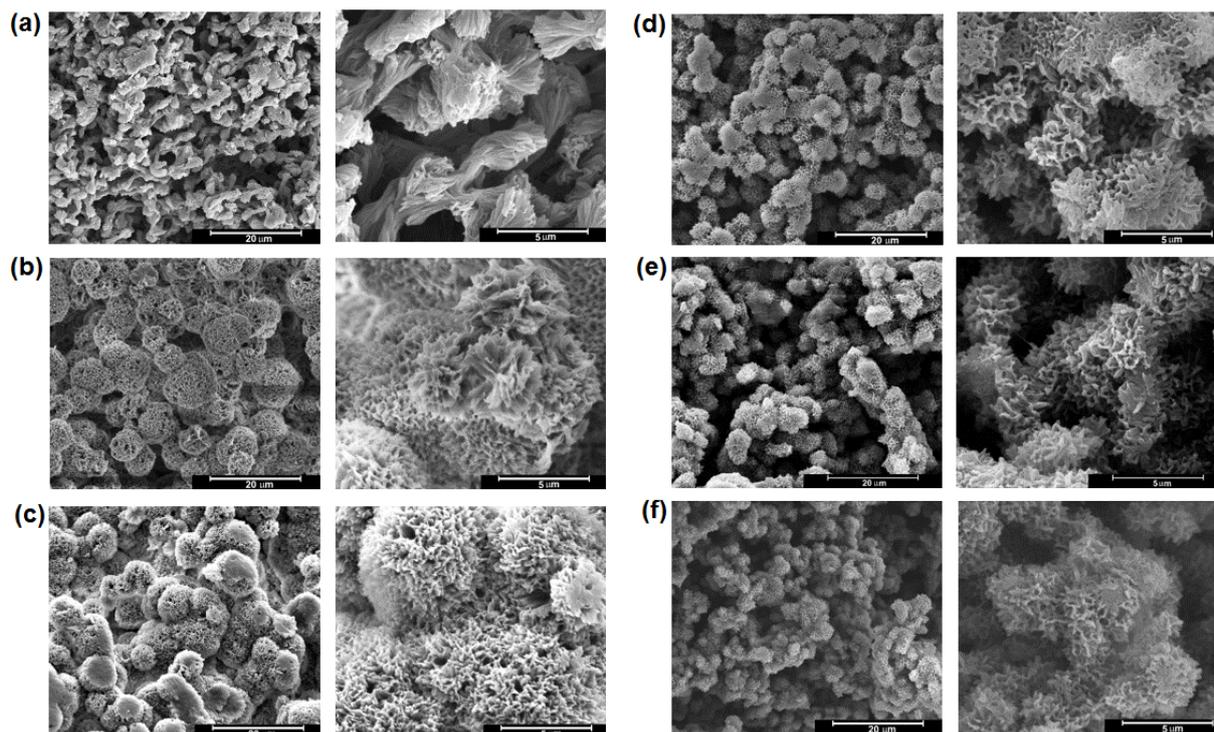
Na Figura 2 são mostradas as micrografias obtidas por MEV dos filmes; na Fig. 2(a) do filme de PA puro e, nas demais, Fig. 2 (b) à (f), a morfologia dos filmes dos nanocompósitos com o aumento do NFC na composição. Observa-se que à medida que o NFC é acrescentado ao nanocompósito, a morfologia dos filmes muda para estruturas com dimensões próximas das partículas de NFC, sendo que possivelmente a matriz polimérica fica envolta ao redor destas estruturas. Como já foi discutido nos resultados obtidos por Raman, parece haver uma boa interação entre a poliamida e a estrutura do NFC. Isso também pode ser verificado quando observamos o limite de percolação mostrado na

Figura 3, sendo que a morfologia está diretamente relacionada com a condutividade elétrica dos nanocompósitos.



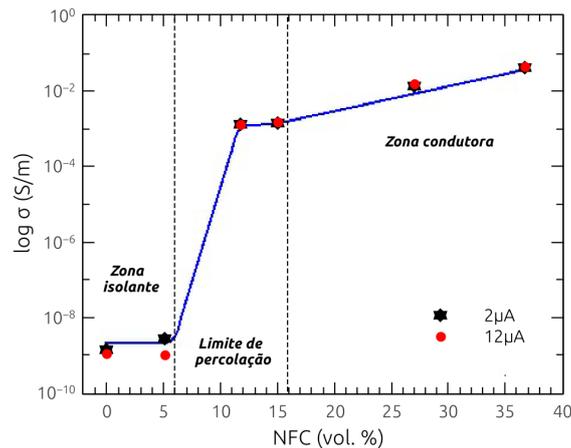
**Figura 1.** Espectros Raman para (1) PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NFC (2) com 5, (3) 12 e (4) 15 % vol. de NFC na região de (a) 1000 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  e (b) 1600 à 1680  $\text{cm}^{-1}$

Nas Figuras 2 (a)-(f) são apresentadas as micrografias obtidas da (a) PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NFC com (b) 5, (c) 12, (d) 15, (e) 27 e (f) 37 % vol. de NFC.



**Figura 2.** Micrografias obtidas por MEV da (a) PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NFC com (b) 5, (c) 12, (d) 15, (e) 27 e (f) 37 % vol. NFC.

A condutividade do nanocompósito PA6/NFC depende da quantidade, do grau de dispersão do NFC e da morfologia. Na Figura 3 são mostrados os resultados obtidos para a condutividade elétrica em função da quantidade de negro de fumo (% vol. de NFC). Observa-se que quando a concentração em % vol. de NFC passa de 5 para 12 há um aumento da condutividade de cerca de 6 ordens de grandeza. Isto implica em uma mudança súbita do estado de dispersão das partículas condutoras que, a partir desta concentração, são capazes de formar redes que facilitam a condução elétrica dentro da matriz polimérica (BRIGANDI et al, 2014).



**Figura 3.** Condutividade elétrica da PA6 e dos nanocompósitos PA6/NFC em função da % vol. de NFC.

#### 4 CONCLUSÃO

Observou-se que o limite de percolação do nanocompósito PA6/NFC foi de 12 % vol de NFC este valor está bem abaixo do reportado na literatura de 30% vol. de NFC obtido por polimerização *in situ* da PA6 com o NFC presente no meio reacional. A morfologia e condutividade estão fortemente correlacionadas, foi observado que a morfologia dos nanocompósitos é constituída basicamente por estruturas esféricas e à medida que o material torna-se mais condutor é observado que há diminuição das dimensões destas estruturas. Portanto o método de obtenção por solução diminui a concentração crítica para a formação de redes condutoras dentro da matriz tornando-se mais interessante para o processo de eletrofiação.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao suporte dado a este trabalho, à Rede AgroNano, à CAPES, ao CNPq, à FAPESP e à Central Multiusuário da UFABC. Este trabalho se insere no projeto de cooperação técnico-científico celebrado entre a Universidade Federal do ABC e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, processo número 23006.001234/2014-23.

#### REFERÊNCIAS

- BELLAN, L. M.; H. G. CRAIGHEAD, H. G. Molecular orientation in individual electrospun nanofibers measured via polarized Raman spectroscopy, *Polymer*, v. 49, n. 13, p. 3125–3129, 2008.
- BHARDWAJ, N; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 325-347, 2010
- BRIGANDI, P. J., COGEN, J. M. and PEARSON, R. A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites, *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 1, p. 1–16, 2014.
- CHEN, J.; TSUBOKAWA, N. Novel gas sensor from polymer-grafted carbon black: Vapor response of electric resistance of conducting composites prepared from poly (ethylene-block-ethylene oxide)-grafted carbon black. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, n. 11, p. 2437-2447, 2000.
- CHEN, S. G. et al. Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites. *Carbon*, v. 42, n. 3, p. 645-651, 2004.
- LENG J.; LAU, A. K. Multifunctional polymer nanocomposites. CRC press, 2010.
- LI, J. R. et al. Carbon black/polystyrene composites as candidates for gas sensing materials. *Carbon*, v. 41, n. 12, p. 2353-2360, 2003.
- LIU, Y. et al. Polyamide 6/modified carbon black nanocomposites prepared via in situ polymerization, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 54, n. 4, p. 469–480, 2015.
- MONSON, L.; BRAUNWARTH, M.; EXTRAND, C. W. Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, n. 1, p. 355-363, 2008.
- VILLMOW, T. et al. Liquid sensing: smart polymer/CNT composites. *Materials Today*, v. 14, n. 7, p. 340-345, 2011.