

Modelo de Percolação e
Condutividade Elétrica
de Compósitos de
Poliuretana-Negro de Fumo

**Modelo de Percolação e
Condutividade Elétrica de Compósitos de
Poliuretana-Negro de Fumo**

Letícia Gonçalves Nunes Coelho

Orientador: Prof. José Francisco de Sampaio

Co-orientadora: Dra. Clascídia Furtado

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Janeiro de 2004

*Aos meus pais
e irmãos.*

CAPÍTULO 1

Introdução

Atualmente, pode-se dizer que uma das teorias mais interdisciplinares da física é a que trata da teoria de percolação. Esta se aplica aos mais variados problemas e sistemas, seja em biologia, sociologia, geologia, ecologia, física. Embora a teoria de percolação tenha tantas aplicações sua idéia básica é de fácil entendimento através de exemplos simples. Se imaginarmos uma rede de sítios onde cada sítio tenha a probabilidade p de ser ocupado e $1-p$ de estar vazio, sendo esta probabilidade independente dos vizinhos do sítio em questão, a rede será preenchida aleatoriamente. Se prepararmos várias redes utilizando probabilidades diferentes, há um valor de p , que chamamos de probabilidade crítica (p_c), a partir do qual um caminho ininterrupto de sítios ocupados surgirá de uma extremidade a outra da rede. Exemplificando com uma rede bidimensional, imaginemos o chão de uma cozinha onde colocássemos um coelhinho, prato principal do jantar. Ele pode saltar um azulejo por vez, na diagonal não vale, sendo que os azulejos azuis contém veneno e estão distribuídos aleatoriamente entre os verdes. Para uma concentração p de azulejos verdes tal que $p > p_c$ ele será capaz de cruzar a cozinha da esquerda para a direita ou de cima para baixo saltando de azulejo verde em azulejo verde. Dizemos então que o sistema percolou (no sentido que surgiu escapatória para o coelhinho) e usamos a teoria de percolação para estudá-lo.

A teoria de percolação é uma boa ferramenta para estudar fenômenos regidos por leis de potência de algum parâmetro de ordem p , como fenômenos críticos ou transições de fase. Estes fenômenos são geralmente regidos por leis de potência cujos expoentes chamamos de *expoentes críticos*. Um exemplo seria a transição metal-isolante de uma mistura com concentrações p de um condutor e $1-p$ de um isolante. A condutividade elétrica para este sistema seguiria uma lei de potência das concentrações:

$$\Sigma = \Sigma_0 (p - p_c)^t \tag{1.1}$$

Esta equação é comum nos estudos de sistemas que passam por transições de fase de segunda ordem, sendo que os parâmetros p e p_c variam dependendo da propriedade a ser analisada.

Para sistemas discretos, os expoentes críticos não dependem dos constituintes do sistema mas apenas de sua dimensão e do número de configuração (z) da rede (número de vizinhos de um sítio)¹. Consideremos por exemplo, a rede quadrada, onde $z = 4$. Sabe-se que neste caso, $p_c = 0,592746$ para percolação por sítios e para a rede cúbica simples (3D) onde $z = 6$ tem-se $p_c = 0,3116$. Se usamos a rede quadrada como modelo para estudar a situação do coelho, a concentração crítica p_c será a mesma se utilizarmos este modelo para estudar a propagação de um incêndio numa floresta onde há árvores plantadas com probabilidade p em locais bem definidos (rede quadrada).

Uma das condições para essa generalidade de p_c se deve ao fato dos sistemas em questão (escapatória do coelho ou carbonização da floresta) serem aleatórios, isto é, cada sítio é ocupado com uma probabilidade p independente de seus vizinhos estarem ocupados ou vazios. Dizemos então que os sítios não estão correlacionados. Além disso eles são também isotrópicos, isto é, observando uma região ou outra da rede a uma grande distância elas serão similares. As regiões não serão exatamente as mesmas, mas na média terão sítios ocupados e vazios na mesma proporção. A esta “grande distância” que é necessária para a isotropia associamos uma grandeza chamada comprimento de correlação. O comprimento de correlação é uma medida da escala a partir da qual o sistema será autossimilar, isotrópico. Para distâncias maiores que o comprimento de correlação, o sistema está totalmente descorrelacionado, ou seja, se analisarmos regiões distintas de uma amostra elas serão essencialmente as mesmas no seu comportamento, contanto que essas regiões sejam maiores que o comprimento de correlação.

Portanto, se o sistema for isotrópico e apresentar apenas correlações de curto alcance ou nenhuma, os expoentes críticos associados deveriam ser independentes da microestrutura em questão, isto é, não importa o tipo de átomos ou componentes da mistura, mas apenas as proporções dos mesmos. Este princípio mostrou-se válido para uma série de sistemas reais, contanto que fossem discretos.

Mas o que chamamos de sistemas discretos? Dizemos que um sistema é discreto quando as partículas (ou objetos) que estão associados à propriedade estudada são intercalados por um meio que não interfere ou não participa do fenômeno. Cristais são um bom exemplo, entre os átomos há o vazio. Outro exemplo seria uma mistura de bolinhas de prata e bolinhas de gude, onde se quisesse estudar a condutividade elétrica em função da concentração p das bolinhas de prata. Entre os componentes da mistura há ar, mas se fizéssemos vácuo no sistema a relação da condutividade com p continuaria a mesma. Nesse sentido, o sistema é discreto. Para sistemas discretos, os expoentes críticos são universais, como já foi mencionado, dependendo apenas da dimensionalidade do sistema e não da sua composição.

Um sistema contínuo seria aquele onde microscopicamente todo o espaço está ocupado pelos componentes. Se retirarmos algum, o sistema muda completamente. A matriz que sustenta o sistema é parte integrante do mesmo e tem grande influência no resultado final do estudo de percolação. O primeiro trabalho a aplicar teoria de percolação à condutividade em meios contínuos é de Last e Thouless², onde eles aplicaram idéias de probabilidade para explicar os dados por eles obtidos no experimento descrito a seguir. Eles perfuraram aleatoriamente uma folha de carbono, portanto condutora de eletricidade, e para cada concentração de furos eles mediam a resistividade da folha. Acima de uma densidade crítica de furos, a folha tornava-se isolante, sendo que a resistividade da amostra variava em até duas ordens de grandeza de $p = 0$ até $p = p_c$. A teoria de percolação também é utilizada para explicar a mobilidade eletrônica em semicondutores, bem como para analisar a condução por *hopping*³ nesses mesmos sistemas.

Faria sentido pensar que sistemas contínuos isotrópicos e com correlações de curto alcance seguissem também uma regra de universalidade dos expoentes críticos da mesma forma que os sistemas discretos, mesmo que os expoentes tenham valores diferentes. Então, independente da mistura que compõe um sistema, suas propriedades percolativas teriam os mesmos expoentes críticos que outro composto de materiais diferentes. Entretanto, há vários artigos⁴ que reportam valores diferentes para os expoentes críticos em sistemas contínuos, principalmente associados a condutividade

elétrica. Na verdade, Kogut e Straley⁵ já previram uma situação para sistemas contínuos onde os expoentes não seriam universais. Dependendo da função distribuição de probabilidades para as condutividades no sistema, os expoentes têm que ser corrigidos. Halperin *et al.*⁶ argumentou que somente sistemas em que a matriz é o componente condutor essa correção seria observada. Ele deu a esse tipo de sistema o nome de “queijo suíço” (*swiss cheese*). Sistemas onde o condutor não é a matriz mas sim o componente correspondente aos buracos na mesma, apelidado de “queijo suíço invertido” (*inverted swiss cheese*), não apresentaria correções no expoente crítico, comportando-se como um sistema discreto. Desde então, vários sistemas reais têm sido estudados para testar as previsões destes modelos. Dentre eles, os sistemas de polímeros e carbono são responsáveis por grande número de artigos sobre o assunto.

O objetivo deste trabalho é estudar a condutividade elétrica de uma mistura de polímero isolante e negro de fumo (“carbon-black”) e então analisá-la do ponto de vista da teoria de percolação. Polímeros são materiais usados em muitas aplicações atualmente, sendo difícil pensar num mundo que não faça uso de polímeros. Há alguns anos, descobriu-se que há polímeros intrinsecamente condutores, que conduzem eletricidade sem que seja necessário misturar outro material neles. Mas a maioria dos polímeros com aplicações elétricas são isolantes e têm materiais condutores misturados a eles, como partículas metálicas e principalmente carbono. As embalagens de equipamentos eletrônicos são um bom exemplo, sendo constituídas de um plástico misturado com grafite, ou seja, um compósito, usado para blindagem eletrostática. Este é apenas um dos vários usos para estes materiais. Como eles apresentam excelentes propriedades mecânicas e tantas aplicações, seria interessante entender melhor o processo de condução em compósitos condutores. Nesse sentido, muitos artigos têm sido publicados desde os anos 70 que tentam aplicar a teoria de percolação a misturas de matriz isolante onde se dispersa material condutor (carga condutora), representando um sistema tipo queijo suíço invertido, segundo Halperin *et al.*.

A idéia usual para explicar a condução em função da concentração de carga é a seguinte. As partículas estão homogeneamente dispersas na matriz, e a baixas concentrações não há contato físico entre as partículas, logo não há condução característica. A medida que se aumenta a concentração de carga, aglomerados começam

a surgir. Aumentando ainda mais a concentração os aglomerados começam a se fundir em aglomerados ainda maiores, até que se forme um caminho condutor que atravesse o sistema em todas as direções, este seria o “*cluster*” infinito e o sistema teria então percolado. Naturalmente, esta é uma visão simplificada do processo, que depois será refinada levando-se em conta outros efeitos que afetam a condutividade do sistema em questão.

Neste trabalho estudaremos a condutividade elétrica do compósito polimérico poliuretana-negro de fumo, para várias concentrações de negro de fumo, e analisaremos os resultados através de modelos e teorias vigentes de transporte elétrico em sistemas percolativos e compararemos nossos dados com o de outros autores. No Capítulo 2, estabeleceremos conceitos de percolação utilizados ao longo do trabalho, comparando sua aplicação a sistemas discretos e a sistemas contínuos, citando resultados da literatura para compósitos, além de estabelecer alguns aspectos da condutividade elétrica. O Capítulo 3 descreve os materiais utilizados, a síntese dos compósitos e preparação das amostras a serem analisadas. Em seguida, no Capítulo 4 são descritas as técnicas utilizadas para caracterizar o sistema, como espalhamento de raios X a baixos ângulos e as medidas de resistividade. Os resultados obtidos para nossos compósitos são expostos concomitantemente. As conclusões são sumarizadas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2 **Equation Section 2**

Percolação e Condutividade

Já vimos abreviadamente o que é teoria de percolação e alguns exemplos de suas aplicações. Neste capítulo, será descrito de modo mais completo como a teoria de percolação tem sido aplicada a sistemas onde ocorre a transição metal-isolante em função da concentração de seus componentes, sejam eles discretos ou contínuos, com relevância maior para compósitos poliméricos. Será também exposta uma revisão dos mecanismos de condução que possivelmente servirão para explicar os dados experimentais.

2.1 Teoria de percolação

Como já foi dito antes, a teoria de percolação aplica-se a uma enorme variedade de sistemas binários, associada a diversas propriedades desses sistemas, como magnetismo, permeabilidade a líquidos, elasticidade, condução elétrica. Para sistemas que apresentam comportamento percolativo, a condutividade depende de uma lei de potência da concentração p do componente condutor segundo um expoente crítico t :

$$\Sigma \propto (p - p_c)^t \quad (2.1)$$

Primeiramente, estudou-se os sistemas discretos, mais fáceis de modelar, exigindo menor tempo (e esforço) computacional. Para algumas redes, a concentração crítica p_c e o expoente crítico t foram determinados analiticamente, mas para outras isso foi feito através de simulações utilizando várias técnicas, como Monte Carlo e Grupo de Renormalização. Atualmente, há valores listados¹ de p_c e t para diversas redes, em várias dimensões com grande precisão, e com o avanço computacional dos últimos anos, a precisão deverá aumentar ainda mais.

Para redes onde ocorre a percolação, temos que definir se estamos interessados em percolação por sítios ou por ligações. Percolação por sítios é aquela onde cada sítio da rede é ocupado com probabilidade p e vazio com probabilidade $q = 1 - p$. Quando a probabilidade de ocupação fica maior que um certo limite p_c , dito concentração crítica, então o sistema percola e um aglomerado de sítios ocupados que varre toda a rede surge.

Para percolação por ligações, todos os sítios estão ocupados, mas ligados com probabilidade p e desconectados com probabilidade $q = 1 - p$. Para $p \geq p_c$, surge um caminho contínuo de sítios ligados de uma extremidade a outra da rede. O sistema percolou.

Um conceito importante para a teoria de percolação é o comprimento de correlação ξ . O comprimento de correlação de um sistema aleatório está associado à função correlação $g(r)$ para o sistema em questão. A função correlação $g(r)$ é a probabilidade de que um sítio a uma distância r de um sítio ocupado esteja ocupado também e pertença ao mesmo aglomerado. A partir desta função, é possível estimar o tamanho médio dos aglomerados que há no sistema. O comprimento de correlação para um sistema com função correlação $g(r)$ é definido por¹:

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)}$$

Se observarmos o sistema em questão, com $p \geq p_c$, em uma escala maior que ξ , ele nos parecerá autossimilar

Há sistemas totalmente aleatórios com os mais diversos comprimentos de correlação (de Angstroms a micra), sendo importante então garantir que a amostra estudada seja bem maior que o comprimento de correlação para que o tamanho da mesma não influencie nos resultados.

Em $p = p_c$, surge um aglomerado “infinito”, que varre toda a rede. Este aglomerado é autossimilar, e cada pedaço dele de tamanho igual a ou maior do que ξ tem as mesmas propriedades do aglomerado infinito. Portanto deve-se garantir que o sistema tenha dimensões superiores a ξ , para que suas propriedades físicas (condutividade elétrica, permeabilidade, elasticidade) não dependam do tamanho da amostra. Se esta tiver um tamanho menor que o comprimento de correlação, estas propriedades serão dependentes das dimensões da amostra¹.

Ao estudar a dependência da resistividade (ou condutividade) de sistemas discretos como função da concentração de sítios eletricamente conectados, ou seja, sítios entre os quais os elétrons podem mover-se, é usual modelar as ligações entre os sítios

como resistores. A rede de sítios conectados aleatoriamente passa a ser uma rede de resistores distribuídos de forma aleatória. Para saber então a resistência efetiva ou resultante de um aglomerado de resistores na rede temos que somar os resistores em paralelo e os em série, segundo as regras de Kirchhoff. Além disso, há também resistores por onde não passa corrente, pois eles são ramificações do circuito principal que não levam a lugar nenhum, formando um pedaço aberto do circuito (*dangling bonds*).

Dependendo do sistema que se queira modelar, os valores das resistências para os resistores não é o mesmo, sendo determinados por uma função distribuição de resistências microscópicas σ^{-1} , isto é, entre os sítios, e este fato tem que ser levado em consideração quando a resistência resultante é calculada.

Com tantas variáveis para ajustar, a rede randômica de resistores tem maleabilidade bastante para modelar com sucesso diversos tipos de sistemas. Seguindo as regras de Kirchhoff e fazendo a conta para cada sítio, temos a equação abaixo:

$$I_i = \sum_j (V_j - V_i) \sigma_{ij} \quad (2.2)$$

onde V_i é a tensão no sítio i , I_i a corrente externa que entra no sítio e σ_{ij} é a condutância local entre os sítios i e j . Para uma rede simples de resistores, $\sigma_{ij} = 1$ para sítios conectados e 0 caso contrário. A função distribuição para a condutividade é uma função binária igual a função distribuição de sítios ocupados (ou conectados, para percolação por ligações).

Em geral, a rede de resistores que modela um sistema real forma várias ligações, com ramificações que não levam a lugar nenhum ou caminhos fechados, formando caminhos em círculos. Esta representação da rede de resistores é conhecida pelo nome de *links-nodes-blobs model*⁷, que é uma figura mais representativa da realidade. Assim sendo, ao considerar o aglomerado infinito próximo de p_c , este será composto de passagens sem saída (*dangling bonds*), que não carregam corrente, de caminhos fechados (*blobs*) e do caminho principal percorrido pela corrente (*backbone*), que se compõe de conexões ligadas em série. Todos estes caminhos estão ligados por nós (*nodes*), compondo um circuito completo.

Em muitos sistemas reais, além dos *links-nodes-blobs*, cada conexão entre sítios tem uma certa resistência à passagem da corrente elétrica. Desta forma, a condutividade

σ_{ij} entre dois sítios vizinhos obedece uma distribuição contínua de valores $f(\sigma)$. Foi mostrado que se a distribuição de condutividades for estreita, ela não afeta o expoente t da condutividade, levando apenas a ruído na medida. Isto pode ocorrer tanto para sistemas discretos quanto para sistemas contínuos.

Sistemas contínuos também podem apresentar condutividade Σ que siga uma lei de potência da concentração p do condutor. No entanto, estes sistemas não são fáceis de modelar, dificultando simulações computacionais e tornando a existência de uma solução analítica virtualmente impossível. Nestes sistemas, em geral, a condutividade entre dois pontos quaisquer obedece uma distribuição de valores $f(\sigma)$ contínua, sendo $f(\sigma)d\sigma$ a fração de conexões com condutividade entre σ e $\sigma + d\sigma$. Tentaremos entender a derivação de $f(\sigma)$ analisando as conexões elétricas no sistema e também verificar a influência desta função no expoente crítico para a condutividade.

2.1.1 - Distribuição de condutâncias e t'

Em 1979, Kogut e Straley⁵ mostraram que a condutividade de sistemas com uma função distribuição de condutâncias $f(\sigma)$ divergente para $\sigma \rightarrow 0$ seguiria uma lei de potência de p com um expoente crítico t' diferente do universal t_{un} . Foi mostrado que se

$$f(\sigma) \propto \sigma^{-\alpha} \quad \text{para } \sigma \rightarrow 0 \text{ e } 0 < \alpha < 1, \quad (2.3)$$

ou seja, a distribuição é singular para σ pequeno, o expoente crítico tem que ser corrigido segundo a equação:

$$t' = t_{un} + \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2.4)$$

Para chegar a esta correção, eles usaram um princípio variacional, que segue abaixo.

Usando argumentos de lei de escala, é fácil mostrar que, para um sistema de tamanho $L \propto \xi$, a condutividade, para $p \approx p_c$, é dada pela seguinte equação:

$$\Sigma \propto \left\langle \sigma^{-1} \right\rangle_f^{-1} (p - p_c)^{t'}, \text{ onde} \quad (2.5)$$

$$\left\langle \sigma^{-1} \right\rangle_f = \int_0^{\infty} \sigma^{-1} f(\sigma) d\sigma \quad (2.6)$$

é o valor esperado da resistividade do sistema, dada a função distribuição $f(\sigma)$. Se esta distribuição de condutividades for bem comportada, ou seja, não divergir para $\sigma \rightarrow 0$, o prefator em (2.5) tem valor bem definido. No entanto, se $f(\sigma)$ divergir para resistências muito altas, o valor esperado dado pela integral em (2.6) não está definido.

Para calcular a condutividade Σ com a distribuição (2.3), vamos truncar a integral em um valor de $\sigma = x$, tal que $x > 0$ e que os caminhos condutores com $\sigma < x$ não contribuam notavelmente para a condução. Assim, a fração de caminhos condutores que resta após descartarmos as mais baixas condutividades é

$$p_x = p \int_x^{\infty} f(\sigma) d\sigma. \quad (2.7)$$

A condutividade da amostra calculada por esta nova concentração p_x de caminhos condutores será

$$\Sigma_x \propto \langle \sigma^{-1} \rangle_{f,x}^{-1} (p_x - p_c)^{t_{un}} \quad \text{onde}$$

$$\langle \sigma^{-1} \rangle_{f,x} = \int_x^{\infty} \sigma^{-1} f(\sigma) d\sigma \propto x^{-\alpha}. \quad (2.8)$$

Como x é um truncamento da integral, o valor para a condutividade usando esta série está certamente subestimando o valor real da condutividade da amostra. Sendo assim, queremos um valor de x que maximize Σ_x sem tornar $p_x < p_c$. $\Sigma_{x_{max}}$ ocorre para $x \propto (p_x - p_c)^{1/(1-\alpha)}$, que nos deixa com a seguinte equação:

$$\Sigma_x \propto (p_x - p_c)^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} (p_x - p_c)^{t_{un}}$$

Assumindo que os valores de σ deixados de fora da conta não poderão contribuir notavelmente para a condutividade, este cálculo variacional de Kogut e Straley nos deixa com a seguinte correção no expoente da condutividade elétrica:

$$t = t_{un} + \frac{\alpha}{1-\alpha}. \quad (2.9)$$

O valor de t_{un} é 2 e 1,3 respectivamente para 3 e 2 dimensões¹. Como α está entre 0 e 1, o expoente t para sistemas contínuos pode variar entre o expoente universal t_{un} e ∞ . Assim sendo, qualquer sistema que tenha uma distribuição de condutividades do

tipo $f(\sigma) \propto \sigma^{-\alpha}$ com $0 < \alpha < 1$ implicará a uma correção no expoente crítico, qualquer que seja a origem da distribuição divergente ou a geometria do sistema.

2.1.2 – Aplicações do modelo de Kogut e Straley – Queijo Suíço e Queijo Suíço Invertido

Vamos considerar agora o exemplo do “Queijo Suíço” (*Swiss cheese*), proposto por Feng *et al.*⁸. Neste modelo, são feitos buracos interpenetrantes em uma matriz condutora, e nos buracos não há condução. A fração volumétrica de buracos é q e $p = 1 - q$ é a fração volumétrica da matriz condutora. Para $q \rightarrow q_c$, a condução neste sistema vai a zero. Este modelo aplica-se a diversos fenômenos, como condutividade elétrica, elasticidade e permeabilidade a fluidos. O modelo do “Queijo Suíço Invertido” (*Inverted Swiss Cheese*) é descrito da mesma maneira, com a diferença que o material da matriz é isolante e a parte condutora é composta pelos buracos. Próximo da concentração crítica de buracos q_c , a condutividade elétrica é limitada principalmente por conexões finas entre os buracos condutores, que têm a mais alta resistividade. Associamos a estes contatos uma espessura δ , com uma distribuição $P(\delta)$. A condutância nesta conexão depende de uma potência de δ :

$$\sigma = \delta^{y+1}. \quad (2.10)$$

Chamando-se a distribuição de condutâncias de $f(\sigma)$ então $f(\sigma)d\sigma$ representa o número de conexões com valor da condutividade entre σ e $\sigma + d\sigma$. Este valor deve ser igual ao número de conexões com espessura entre δ e $\delta + d\delta$:

$$P(\delta)d\delta = f(\sigma)d\sigma. \quad (2.11)$$

As equações (2.10) e (2.11) nos permitem escrever a seguinte relação entre $f(\sigma)$ e $P(\delta)$:

$$f(\sigma) \propto P(\delta)\sigma^{-\alpha} \text{ com } \alpha = \frac{y}{y+1} \text{ ou } y = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \quad (2.12)$$

Feng *et al.*⁸ supõem que para $\delta \rightarrow 0$ a distribuição $P(\delta)$ é finita e então $f(\sigma)$ será uma lei de potência como descrita na equação (2.3) cujo expoente α se obtém do expoente y da geometria da ligação, segundo mostrado na equação (2.12). Substituindo o valor de α da equação (2.12) na (2.9) obtemos a seguinte relação para o expoente crítico:

$$t = t_{un} + y. \quad (2.13)$$

Conhecendo a relação entre o expoente da distribuição de condutâncias e o expoente que relaciona a geometria do sistema à condutividade elétrica, Feng *et al.*⁸ mostraram, usando o modelo de *nodes-links-blobs*, que o expoente crítico t tem um limite tanto inferior quanto superior. Além disso, eles deduziram a dependência de y com a dimensão d do sistema:

$$y = d - \frac{5}{2} \quad \text{para o modelo do Queijo Suíço}$$

$$y = \frac{d}{2} - 2 \quad \text{para o modelo do Queijo Suíço Invertido.}$$

Com estas relações e a relação entre y e α , é fácil ver que somente o Queijo Suíço em 3 dimensões gera um valor de α entre 0 e 1, gerando a singularidade em $f(\sigma) \propto \sigma^{-\alpha}$ para $\sigma \rightarrow 0$. Desta forma, Feng *et al.* mostraram que, dependendo da geometria do sistema pode definir se a distribuição é singular para $\sigma \rightarrow 0$, levando a $t = t_{un}$, ou não.

2.1.3 – O modelo de Balberg

A teoria de Feng *et al.*⁸ considera que a distribuição de distâncias entre partículas é finita para $\delta \rightarrow 0$. Balberg⁹ argumenta que esta restrição não condiz com a realidade, pois durante a formação dos sistemas percolativos não há motivo para acreditar que esta distribuição está limitada a distâncias pequenas. Sendo assim, ele sugere que correções deverão ser feitas para a distribuição de distâncias abaixo:

$$P(\delta) \propto \delta^{-\omega} \quad \text{com} \quad 0 < \omega < 1 \quad (2.14)$$

A relação entre a condutividade e a espessura de uma conexão é uma lei de potência, assim como no trabalho de Feng *et al.*, ou seja, $\sigma \propto \delta^{y+1}$. Desta forma, Balberg não faz qualquer presunção quanto a distribuição de condutividades puramente, mas é fácil ver que, para certos valores de ω e y , a distribuição é singular para $\sigma \rightarrow 0$. Substituindo $P(\delta)$ na equação (2.12) pela proposta da equação (2.14) obtemos o fator de correção encontrado por Balberg, para $y + \omega > 0$:

$$t = t_{un} + \frac{y + \omega}{1 - \omega} \quad (2.15)$$

É fácil ver que para $\omega = 0$ a correção se reduz àquela deduzida por Feng *et al.*⁸, levando-nos a notar que a proposta de Balberg é uma generalização da teoria primeiramente proposta por aqueles autores. Outro fato importante é que na teoria de Balberg não há limites superiores para t . Como a distribuição $P(\delta)$ é divergente para qualquer valor de ω entre 0 e 1, pela equação acima, t pode assumir valores desde t_{un} até ∞ . Balberg, em trabalhos anteriores¹⁰, encontrou $t=4$, valor que é maior que o expoente crítico para a rede de Bethe, de dimensão infinita. Além disso, há outros trabalhos com valores de t tão altos quanto 6. Pela teoria descrita acima, estes valores estão englobados por distribuições de distâncias como a da equação (2.14).

Em suma, estes trabalhos nos mostram que, se a geometria do sistema gerar uma distribuição do tipo $f(\sigma) \propto \sigma^{-\alpha}$ para $\sigma \rightarrow 0$ com $0 < \alpha < 1$, pode-se esperar uma correção no valor do expoente crítico para a condutividade, tão grande quanto se queira.

2.1.4 – Tunelamento e a função distribuição

Uma maneira sugerida para explicar a não universalidade observada em vários trabalhos experimentais com amostras de polímeros e negro de fumo é o transporte por tunelamento. Imagina-se que os agregados de negro de fumo estão recobertos por uma fina camada de polímero, de forma que o transporte elétrico só é possível por tunelamento através deste revestimento. Balberg¹⁰ propôs a função distribuição para a condutividade neste tipo de sistema da seguinte forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\delta/r_t} \quad (2.16)$$

onde r_t é a distância característica de tunelamento para a amostra, da ordem de alguns angstroms. Para este caso de condução por tunelamento, Balberg usa uma distribuição de distâncias que não diverge para distâncias pequenas, com um pico em torno da distância média δ_m entre as partículas. Usando um tratamento análogo ao de Feng *et al.*, a distribuição encontrada por Balberg é, para sistemas com condução por tunelamento, descrita por (2.16):

$$f(\sigma) \propto \ln(\sigma_0/\sigma) \sigma^{(r_t/\delta_m)-1} \quad (2.17)$$

que pode ser simplificada lembrando que, para σ pequeno, o termo logaritmo será dominado pela potência em σ , o que nos leva a

$$f(\sigma) \propto \sigma^{(r_t/\delta_m)^{-1}} = \sigma^{-\alpha} \quad (2.18)$$

A equação (2.18) é a mesma suposta por Kogut e Straley, que nós sabemos levar a uma correção do tipo:

$$t = t_{un} + \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad \alpha = 1 - \frac{r_t}{\delta_m}$$

sendo que o parâmetro α é definido pela distância característica de tunelamento e pela separação média entre as partículas. Se a distância média entre as partículas é da ordem da distância característica de tunelamento, $\alpha \ll 0$ e não há correção no expoente crítico. No entanto, se a distância média entre as partículas for muito maior que r_t , $\alpha \ll 1$ e $t \rightarrow \infty$. Novamente, a geometria das conexões é fundamental na análise de percolação.

2.2 Tipos de transporte elétrico

Como foi visto acima, o tipo de transporte elétrico que ocorre na amostra é muito importante para que se faça uma estimativa quanto o expoente crítico t . O transporte pode ocorrer sem mecanismos quânticos, como tunelamento ou *hopping*. Quando é este o caso, a razão para uma distribuição singular de σ deve ser encontrada em outro lugar. No entanto, como vimos na seção 2.1.4, transporte por tunelamento pode gerar uma distribuição deste tipo, implicando uma correção no expoente t . Sendo assim, determinar o tipo de condução que ocorre na amostra é importante para explicar o surgimento de uma distribuição de condutividades que irá gerar uma correção no expoente crítico.

2.2.1 – Condutividade por tunelamento:

Uma forma de condução elétrica é o tunelamento através de uma barreira de potencial de altura V_0 que é maior que a energia que o elétron possui. Este tipo de condução não está previsto por teorias clássicas e é também independente da temperatura.

Suponha um metal revestido com uma camada isolante muito fina. Se este é colocado em contato com outro metal e uma diferença de potencial for aplicada entre eles, surgirá uma corrente, apesar do isolante no caminho. Esta corrente é devida a elétrons que tunelam através da camada de isolante, de um metal para outro. Isto pode ocorrer dentro de um material, composto pela mistura de um condutor e um isolante entremeando as partes condutoras. Mesmo que em momento algum as partes condutoras

entrem em contato mecânico, haverá corrente elétrica devido a tunelamento quando a camada de isolante for fina o bastante para permitir que os elétrons consigam atravessá-la.

Este tipo de condução é independente da temperatura, dependendo apenas da estrutura da barreira (altura, largura). Balberg considerou o transporte via tunelamento ao tratar seus resultados experimentais (eq. (2.16)) e chegou a uma correção no expoente t , mas não fez nenhuma consideração com relação a temperatura. No entanto, dependendo do tipo de mistura citada acima, as características da barreira podem variar com a temperatura, levando a uma relação entre a condutividade por tunelamento e a temperatura da amostra.

Sheng *et al*¹¹. mostrou que, se a barreira depende da temperatura, tanto em altura quanto largura, a condutividade depende exponencialmente da temperatura. Devido a flutuações térmicas, o potencial (altura) da barreira V_0 flutua, levando a uma flutuação na probabilidade de tunelamento, que uma vez integrada leva a seguinte expressão para a condutividade:

$$\Sigma = \Sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (2.19)$$

Na equação acima, tanto T_0 quanto T_1 estão associados a largura e altura da barreira. Em um composto binário, Sheng *et al.* argumentam que estes valores devem variar com a concentração dos componentes, mas não estabelecem uma relação entre eles. Para um compósito de negro de fumo e PVC (poli-vinilcloro), valores encontrados pelos referidos autores variam entre 1,2 K e 5 K para T_0 e de 22 K até 135 K para T_1 .

2.2.2 – Condutividade por *hopping*

Uma teoria muito usada para explicar resultados experimentais da relação entre condutividade e temperatura é a teoria de transporte elétrico por *hopping*. *Hopping* é uma forma de condução em que elétrons com função de onda localizadas saltam de um estado (localizado) para outro estado (também localizado) com a ajuda de fônons. É um tipo de tunelamento termicamente ativado. Muitos trabalhos experimentais usam a teoria de *hopping* para analisar os resultados obtidos, sendo que, por esse modelo, a condutividade

é uma função exponencial da temperatura elevada a alguma potência c , segundo a fórmula abaixo:

$$\Sigma = \Sigma_0 \exp\left[-(T_0/T)^c\right] \quad (2.20)$$

O expoente c está relacionado com o alcance do elétron, ao “saltar” de um ponto a outro da amostra. Por envolver fônons no transporte elétrico, e pelo fato do número de fônons em um material diminuir ao baixarmos a temperatura, amostras que conduzem por *hopping* têm resistividade mais alta em temperaturas baixas. Dependendo do alcance do salto e da densidade de estados para o material, o expoente da dependência da condutividade com a temperatura muda. Veremos a relação da condutividade com temperatura para vários tipos de transporte por *hopping*.

De acordo com a estrutura de bandas do material estudado, pode-se observar *hopping* de primeiros vizinhos, onde o elétron salta para o sítio mais próximo que tem um estado livre. A energia de ativação para este transporte é alta, pois esta decai com o aumento da distância do salto. *Hopping* de primeiros vizinhos é observado em semicondutores dopados em temperaturas mais altas, e a relação da condutividade com a temperatura é:

$$\Sigma = \Sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right), \quad (2.21)$$

sendo que ε_3 é a energia de ativação para o transporte naquele material e depende da distância média entre os primeiros vizinhos.

Mott¹² verificou que, com a diminuição da temperatura, a distância do salto pode aumentar para que a energia de ativação necessária diminua, favorecendo então *hopping* para locais mais distantes no material. Para uma distribuição de estados constante em torno da energia de Fermi ε_F , a relação entre condutividade e temperatura é dada (em três dimensões) por:

$$\Sigma = \Sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (2.22)$$

A temperatura T_0 está associada a densidade de estados no nível de Fermi e também ao raio de localização da função de onda do elétron. Este comportamento é observado em temperaturas mais baixas, quando o número de fônons é pequeno e eles

têm baixa energia. Sendo assim, o transporte que envolve menores energias de ativação é favorecido.

Se a interação coulombiana entre os elétrons é levada em consideração, surge um *gap* de energia na energia de Fermi, que passa a não ser mais constante como exige o modelo de Mott. Efros e Shklovskii mostraram que, neste caso, o expoente da temperatura muda e é $\frac{1}{2}$, levando à expressão:

$$\Sigma = \Sigma_0 \exp\left(-\frac{T_{0ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

sendo T_{0ES} inversamente dependente do raio de localização da função de onda.

Estas teorias para a condutividade em função da temperatura só são válidas para temperaturas baixas, sendo que, para temperaturas altas, há outros tipos de condutividade que ocorrem simultaneamente, mascarando o transporte por *hopping*. É importante ressaltar também que a os intervalos de “altas” e “baixas” temperaturas dependem das energias de ativação para cada material, portanto não há um valor absoluto de temperatura que se possa chamar alto ou baixo.

CAPÍTULO 3 Equation Section 3

Síntese do compósito

Compósitos poliméricos são misturas de polímeros com outros materiais não poliméricos, como carbono, metais e cerâmicas. O sistema estudado neste trabalho é um compósito de poliuretana com negro de fumo, um tipo de carbono, e para entendê-lo melhor vamos fazer uma pequena revisão sobre polímeros e sobre o negro de fumo.

3.1 O surgimento dos polímeros

Polímeros são materiais tão amplamente usados que atualmente seria impossível imaginar o mundo sem eles. Desde as sandálias Havaianas a componentes de computadores, eles estão presentes em nosso dia a dia a todo momento. Para cada propósito, escolhe-se o polímero de acordo com suas propriedades. Alguns são mais maleáveis, outros muito resistentes, muitos deles são usados na confecção de tecidos, tintas, condutores ou isolantes elétricos, isolantes térmicos. Variando-se a massa média das cadeias poliméricas, é possível alterar notavelmente algumas de suas propriedades, fazendo com que esses materiais apresentem uma gama incrível de possibilidades, sem mencionar as blendas (misturas entre polímeros) e os compósitos (misturas de polímeros e outros materiais). Com todas essas qualidades e vantagens, os materiais poliméricos são intensamente estudados em todo o mundo, sendo analisadas suas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, óticas, dentre outras.

Já em 1500, exploradores espanhóis relatam o uso de polímeros por crianças maias, que brincavam com bolas feitas da borracha natural de uma árvore local. Outros polímeros naturais já eram muito usados, como a celulose, óleos, resinas. Por volta de 1830, foi descoberta a vulcanização por Charles Goodyear, sendo que a borracha vulcanizada é um polímero muito mais resistente que a borracha natural da qual é feita. O plástico puramente sintético surgiu no início do século XX, sintetizado por Leo Bakeland. Desde então, a ascensão dos plásticos e polímeros em geral ocorre sem precedentes na

história. Já na década de 70 do século passado os polímeros superaram o aço como material mais usado, por unidade de volume, nos Estados Unidos. Hoje, consome-se mais plástico que aço, alumínio e cobre juntos¹³.

Ainda hoje, a síntese de polímeros é uma área de pesquisa tecnológica muito promissora. Pode-se estudar a mistura de dois ou mais polímeros diferentes (blenda) ou a mistura de um ou mais polímeros e outros materiais não poliméricos (compósito). Outra ampla fonte de estudo são os copolímeros, dois ou mais tipos diferentes de polímeros ligados quimicamente entre si. É fácil ver que a ciência dos polímeros não se esgotará tão cedo.

3.2 Definição de polímeros

Como o próprio nome já indica, polímeros são uma classe especial de macromoléculas onde ocorre a repetição de estruturas pequenas, os monômeros. A quantidade de polímeros que existem hoje é fabulosa, para estudá-los é preciso saber alguns detalhes sobre esses materiais.

A estrutura molecular do polímero é muito importante, pois influencia diretamente várias de suas propriedades, como solubilidade, dureza, maleabilidade, miscibilidade, dentre outras. Dependendo de como os monômeros se unem na cadeia polimérica, a forma molecular do polímero varia, podendo ser linear, ramificada ou reticulada. Como o próprio nome indica, polímeros lineares são formados quando os monômeros se ligam na forma de um barbante, formando uma linha contínua. Polímeros ramificados são formados quando monômeros se ligam a cadeia principal, mais longa, formando uma estrutura como os galhos de uma árvore. Ramificado tipo A tem ramificações longas que não se ramificam mais, já ramificado tipo B tem ramificações mais curtas em relação a cadeia. O ramificado tipo C apresenta ramificações nas ramificações, formando uma estrutura dendrítica. Por fim, os polímeros reticulados são aqueles onde as cadeias estão ligadas entre si, formando uma rede.

Levando-se em conta o comportamento mecânico dos polímeros, eles são classificados como fibras, plásticos ou elastômeros. Fibras são polímeros lineares com

cadeias orientadas longitudinalmente, apresentando portanto grande resistência mecânica na direção perpendicular às fibras, e muita elasticidade na direção paralela às mesmas. Plásticos são polímeros facilmente moldáveis por calor e ou pressão, pois se tornam fluidos com facilidade. Elastômeros ou borrachas são polímeros com a capacidade de voltar a sua forma primária depois de uma grande deformação. São em geral polímeros orgânicos lineares, de baixa cristalinidade (amorfo). Cada um desses tipos tem sua aplicação tecnológica. Inclusive, um mesmo polímero de mesmo nome pode tomar a forma de um elastômero ou de uma fibra.

A estrutura de maior equilíbrio para a matéria é o arranjo na forma de cristais. Com condições adequadas, a maioria dos átomos e moléculas se organizam de forma cristalina. No entanto, de acordo com a cinética do sistema, a cristalização pode não ser atingida. A dificuldade de se chegar ao estado cristalino é evidente para diversos polímeros, devendo-se principalmente à dificuldade das macromoléculas se adaptarem a sítios bem organizados no espaço, dado seu tamanho, que dificulta sua mobilidade¹⁴. Mesmo assim, ao abaixarmos a temperatura, o material se solidifica, mas em uma estrutura amorfa (vítrea). Se o resfriamento for rápido quando comparado aos tempos de relaxação da cadeia, o polímero não consegue se organizar de forma cristalina mas também não tem mobilidade para se deformar. Diz-se então que ele passou pela transição vítrea, uma transição de fase de 2ª ordem, onde muitas das propriedades poliméricas mudam drasticamente, como elasticidade, densidade, calor específico, dentre outras. A temperatura de transição vítrea, ou T_G , depende da taxa de resfriamento do polímero, pois a estrutura gasta um certo tempo para adaptar-se a mudança de temperatura. Taxas de resfriamento menores (poucos graus/minuto) permitem às cadeias se organizarem melhor, levando a temperaturas de congelamento mais baixas¹⁴. Dependendo de sua estrutura e da interação entre suas cadeias, um polímero pode ser muito duro em temperatura ambiente (por ter alta T_G) ou borrachudo (congela-se em baixas temperaturas). Se o polímero é maleável, volta a sua forma anterior depois de pequenas deformações, então suas cadeias tem capacidade de executar movimentos de grandes amplitudes naquela faixa de temperatura e ele está acima da transição vítrea.

Cada polímero tem sua T_G própria, sendo que esta pode estender-se por uma faixa de temperatura, na qual o movimento das cadeias diminui pouco a pouco até cessar.

Quanto maior a interação entre as cadeias poliméricas, mais alta será a T_G do polímero. O poli(vinil álcool)¹⁵ tem sua T_G bem acima da temperatura ambiente $\sim 85^\circ\text{C}$, já o poli(dimetil siloxano) tem sua T_G em torno de -127°C , sendo bastante flexível em temperatura ambiente.

O nome de polímeros é um aspecto delicado. Uma vez que polímeros têm tantas aplicações tecnológicas, em geral há o nome comercial e o nome ditado pelas normas convencionais de nomenclatura para produtos químicos.

Polímeros compostos pela repetição de um único tipo de monômero são ditos homopolímeros e são nomeados colocando-se a palavra poli na frente do nome do monômero (*e.g.* polipropileno, polietileno, poliuretano).

Entretanto, como já foi dito, um polímero pode consistir de dois ou mais tipos de monômeros, sendo classificados como copolímeros. Um esquema dos tipos de copolímeros está esquematizado na Tabela 1, sendo que os comonômeros [A] e [B] podem ser monômeros quaisquer ou mesmo polímeros.

Para nomear copolímeros, a regra geral é colocar o prefixo poli na frente dos nomes dos comonômeros, que vem entre parênteses separados por uma partícula que identifica o tipo de copolímero, como identificado na tabela abaixo¹⁶:

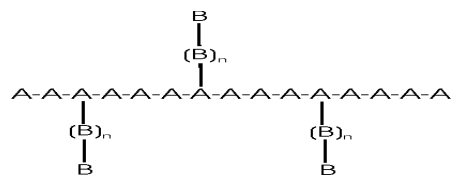
Denominação	Estrutura genérica	Exemplo
Copolímero estatístico (-co-)	-A-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B-A-B-A-A-	Poli(estireno-co-metacrilato de metila)
Copolímero alternado (-alt-)	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	Poli(etileno-alt-monóxido de carbono)
Copolímero em bloco (-b-)	-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-	Poli(metacrilato de metila-b-alfa-metilestireno)
Copolímero grafitizado (-g-)		Poli(metacrilato de metila-g-óxido de etileno)

Tabela 1

O polímero utilizado neste trabalho tem como um de seus reagentes um copolímero, poli(tetrametileno glicol)-co-poli(etileno glicol) (PTMG/PEG).

Devido à grande diversidade de maneiras que moléculas ou grupos moleculares se combinam para formar um polímero é importante definir suas massas molares médias. Define-se massa molar numérica média por

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i},$$

onde N_i é o número de moléculas com massa M_i . Observe que \overline{M}_n é uma medida da massa molar de polímeros que coincide com a definição de massa molecular média para moléculas pequenas. Uma outra definição que se faz também é a massa molar ponderal média, na qual em vez de se utilizar N_i como peso para M_i utiliza-se o peso $w_i = N_i M_i$ que é proporcional à fração de moléculas de massa M_i . Estes pesos favorecem as moléculas de tamanho maior e a massa molar ponderal média se calcula da seguinte forma:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

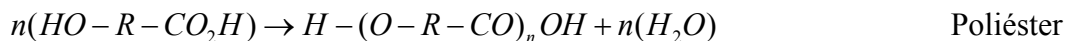
3.3 A síntese do polímero

Segundo a estrutura dos polímeros ou sua composição podemos ainda classificá-los como polímeros de adição ou condensação.

Polímeros de adição são aqueles formados transformando uma ligação dupla entre carbonos do monômero em ligações saturadas nos polímeros, de modo que não ocorra a eliminação de nenhuma molécula pequena. Isto é, os polímeros são iguais aos reagentes, trocando-se as ligações duplas dos últimos por ligações simples nos primeiros.

Polímeros de condensação são resultado da reação de monômeros poli ou bifuncionais com a eliminação de uma molécula pequena, por exemplo água. Monômeros bifuncionais são, como o próprio nome indica, aqueles que possuem os grupos funcionais que participarão da síntese em ambas as extremidades. Lembrando, grupos funcionais são os conjuntos de átomos que caracterizam a função química da molécula. Por exemplo, os

alcóois são caracterizados por possuírem o grupo funcional OH em qualquer lugar da cadeia carbônica, enquanto os éteres são caracterizados por possuir um grupo C–O–C. Cada molécula tem seu grupo funcional que caracteriza sua reatividade e afinidade. Assim sendo, a reação de policondensação ocorre como no exemplo abaixo:



No entanto, esta classificação mostrou-se ambígua em certos casos, como o da poliuretana, que são formadas a partir de uma reação de adição sem eliminação de nenhuma molécula, mas que são estruturalmente mais parecidas com polímeros de condensação. Para evitar confusão nesta classificação, estabeleceu-se que um polímero será dito de condensação se:

- sua síntese envolver a eliminação de moléculas pequenas, ou
- a cadeia polimérica contém grupos funcionais diferentes dos grupos funcionais dos reagentes.

3.4 A poliuretana

A poliuretana foi inventada por Friederich Bayer & Company em 1937 e suas maiores aplicações são espumas e fibras de tecidos (Lycra®)¹⁷. A poliuretana pode ser encontrada também na forma de elastômeros, que é a forma usada para este trabalho.

A poliuretana é um polímero linear sintetizado a partir de uma reação de policondensação entre um poliéter bifuncional e um isocianato também bifuncional. O grupo funcional recorrente na cadeia polimérica é a função uretana.



Figura 1

A figura 2 mostra um exemplo de poliuretana.

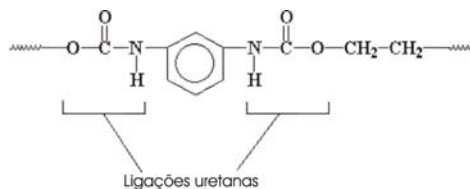


Figura 2

Neste exemplo, o isocianato utilizado contém um anel aromático, que tende a formar cristais e materiais mais rígidos. Para o nosso trabalho utilizamos um isocianato linear, para que o produto final fosse amorfo e para não afetar a condutividade elétrica, pois o anel benzênico contribui com um elétron livre. Além disso, a poliuretana com cadeia linear pode formar um elastômero com notáveis propriedades mecânicas dependendo dos reagentes utilizados.

O poliéter utilizado é um copolímero de PTMG – poli(tetrametileno glicol) e PEG – poli(etileno glicol), formando o poli(tetrametileno glicol-co-etileno glicol) ou PTMG/PEG (*poly(tetrahydro furan) linear chain with oxirane* – Aldrich). Sua estrutura está representada abaixo.

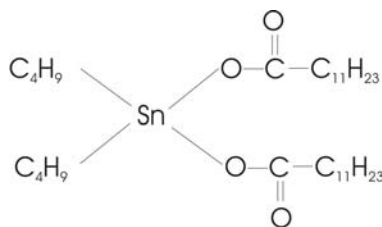


Para o PTMG/PEG utilizado, temos que 65% da cadeia do poliéter é formada pelo segmento PTMG e 35% formado pelo PEG. A massa molar numérica média \overline{M}_n do copolímero é de 880g/mol¹⁸.

O isocianato utilizado neste trabalho é o HMDI – hexametilenodiisocianato (*1,6 - diisocyanatohexane* – Aldrich), cuja estrutura é a seguinte:



Para catalisar a reação foi utilizado o dilaurato de dibutilestanho (*dibutyltin dilaurate* – Aldrich):



A razão molar de HMDI:PTMG/PEG é de 1:1, garantindo propriedades mecânicas de flexibilidade e resistência, mencionadas como vantagem deste polímero, o que nos deixa com a seguinte fórmula para a obtenção de uma massa igual a m_{PU} de poliuretana (PU):

$$m_{PU} = \left(\frac{PM_{HMDI}}{PM_P} + 1 \right) m_P, \quad (3.1)$$

onde PM_{HMDI} e PM_P são os pesos moleculares do HMDI e do poliéter, respectivamente, e m_P é a massa de poliéter. Assim sendo, para a massa desejada de PU, através desta fórmula encontra-se a massa de m_P , que é pesada no próprio frasco onde se realizará a reação ou então em um béquer e depois transferido para o frasco. O referido frasco da reação é um balão tritubulado, em geral de 250mL, e consiste em um balão de fundo redondo (para otimizar a agitação em pequenos volumes) com três tubos de vidro resistente e independentes, de mesmo diâmetro. Como a presença de oxigênio ou luz pode provocar degradação das macromoléculas formadas durante a reação, é feito vácuo no balão por 10 minutos com uma bomba mecânica, sendo que seus três tubos devem estar tampados com septas apropriadas para o diâmetro das aberturas, em seguida é injetado nitrogênio no balão e feito vácuo por mais um tempo, até que o ar tenha sido substituído pela atmosfera de N₂ injetada no balão. Este processo é repetido mais duas vezes, para garantir que a concentração de O₂ no balão seja bem baixa de modo a não afetar a reação. Uma vez que a atmosfera no balão é inerte, o poliéter pesado é diluído em diclorometano e injetado com uma seringa no frasco e colocado sob agitação com agitadores magnéticos. O béquer utilizado na pesagem é lavado pelo menos duas vezes mais com diclorometano para garantir que todo o PTMG/PEG pesado seja injetado no balão. O volume de HMDI a ser adicionado é calculado a partir da seguinte equação:

$$V_{HMDI} = \frac{m_{HMDI}}{\rho_{HMDI}} \quad m_{HMDI} = m_{PU} - m_P$$

$$V_{HMDI} = \frac{m_{PU} - m_P}{\rho_{HMDI}} \quad (3.2)$$

Este volume fica na faixa de microlitros para 1 g de PU, exigindo então uma seringa de precisão para pequenos volumes. Para esta estequiometria, supõe-se rendimento de 100% da reação. Estudos posteriores mostraram que o rendimento fica acima de 95%.

Por fim, é adicionado o catalisador numa relação de 0,10 mL para cada 10 g de poliéter:

$$V_{cat} = 0,01m_p \text{ mL/g} \quad (3.3)$$

Para 1g de PU, as quantidades de catalisador são ainda menores que as de isocianato, exigindo uma seringa ainda menor.

Uma vez que o catalisador é adicionado, o balão deve ser imediatamente tampado com papel alumínio, evitando assim que chegue luz até a solução. A quantidade de diclorometano a ser colocada no balão deve ser tal que permita uma agitação constante sem diluir muito os reagentes, mantendo a concentração dos mesmos por volta de 0,10 mol/L. O tempo de reação é de, no mínimo, 24 horas. Após este tempo, quase todos os reagentes já foram consumidos e o aumento no rendimento é mínimo¹⁸.

A poliuretana gerado por esta síntese tem massa molar numérica média $\overline{M}_n = 77000$ ¹⁸, indicando um notável crescimento da cadeia, que é linear e amorfa, formando, depois de evaporados os solventes, um elastômero com excelentes propriedades mecânicas, flexível e muito resistente a deformações. A T_G da poliuretana descrita pela síntese acima foi determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*). Seu valor está entre 185 K e 205 K (aprox. - 79°C). Este valor concorda com o encontrado por outros autores que seguiram a mesma síntese¹⁸.

3.5 O negro de fumo

Negro de fumo ou *carbon black* é um arranjo amorfo de pequenos planos de grafite. Esta forma de carbono tem sido amplamente usada como corante em tintas, carga condutora em compósitos poliméricos para isolamento eletrostático, como aditivo para aumentar a resistência mecânica de outros compostos poliméricos, bem como catalisador em baterias e células de energia, além de outros usos.

O negro de fumo é formado por pequenas partículas sem orientação preferencial para os pequenos planos grafíticos que as formam. Dependendo do tipo de negro de fumo, as partículas podem ser ocas ou sólidas, apresentam porosidade diversificada e variados tamanhos. Estas partículas por sua vez se agregam formando os chamados agregados primários, difíceis de se quebrar sem o uso de um surfactante e metodologia apropriados. A figura 3 é uma representação das partículas de negro de fumo e dos agregados por elas formados.

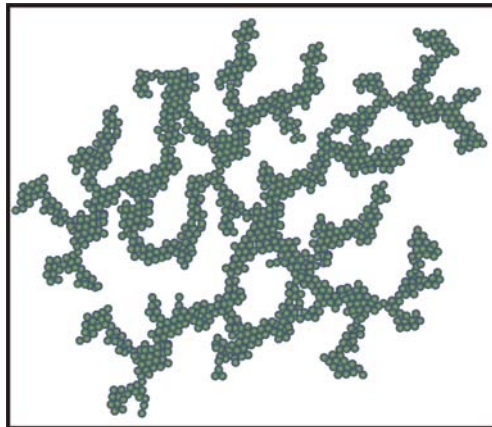


Figura 3 – Agregado de negro de fumo. Cada bolinha é uma partícula.

O negro de fumo é caracterizado através das seguintes propriedades: tamanho e área superficial da partícula, tamanho e estrutura do agregado e nível de agregação.

O tamanho da partícula de negro de fumo é influenciado pelos produtos usados em sua síntese, bem como pelo processo de síntese usado. Os valores de tamanho de partícula variam de poucos nanômetros a centenas, sendo que partículas menores são mais difíceis de dispersar e partículas maiores tendem a formar agregados de baixas estruturas, com algumas partículas apenas. Usualmente, o tamanho médio das partículas é

medido por microscopia eletrônica de transmissão, segundo o procedimento ASTM D3849²¹.

A área superficial da partícula é em geral medida por adsorção de N₂, pela técnica padrão de BET (Brunauer-Emmet-Teller), sendo possível também determinar o tipo de estrutura formada pelos poros através de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

O tamanho médio dos agregados pode ser medido através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão bem como por espalhamento dinâmico de luz, através da técnica de correlação de fótons. Entretanto, como esta segunda técnica é realizada com uma suspensão de negro de fumo em um líquido apropriado, nota-se uma agregação dinâmica dos agregados primários em agregados maiores, chegando os agregados a dobrar de tamanho no decorrer de algumas horas¹⁹. O tamanho medido por espalhamento dinâmico de luz se refere a um tamanho médio de agregado, sem considerar sua estrutura.

A estrutura dos agregados pode ser determinada por microscopia eletrônica de transmissão e pelas técnicas de espalhamento de luz a baixos ângulos (SALS) e absorção de DBP (dibutil ftalato). A medida por absorção de DBP exprime a estrutura do agregado como mililitros de óleo absorvido por 100 gramas de negro de fumo e não fornece informação quanto ao raio médio dos agregados. Quanto maior a estrutura do negro de fumo, maior o volume de óleo absorvido e mais fácil é dispersá-lo, permitindo assim compósitos com alta concentração de carbono. A condutividade elétrica associada a negros de fumo de alta estrutura é maior que naqueles de estrutura mais baixa.

A estrutura do agregado pode ser imaginada como sendo a forma que as partículas se unem para formá-lo, isto é, agregados com poucas partículas são de baixa estrutura, assim como os agregados lineares. Agregados de alta estrutura em geral são maiores, sendo formados por muitas partículas e em geral apresentam um comportamento fractal.

Todas essas propriedades dos negros de fumo interferem direta ou indiretamente no seu comportamento como aditivo em compósitos poliméricos, seja facilitando ou dificultando a dispersão da carga na matriz polimérica ou apresentando maior ou menor condutividade para uma mesma concentração e matriz, seja pelas alterações causadas nas

propriedades mecânicas da matriz. Assim sendo, para cada propósito é possível encontrar um grau de negro de fumo mais adequado às propriedades desejadas para o material. Há várias formas de sintetizar o negro de fumo, mas em geral este tipo de carbono é obtido pela queima total ou parcial de hidrocarbonetos em atmosfera controlada, a uma temperatura de 1000°C, em média. A fonte de carbono pode ser gasosa (gás natural) ou líquida (óleos e resíduos de petróleo), sendo que cada tipo de hidrocarboneto resultará em um negro de fumo diferente, podendo variar sua estrutura, tamanho médio de partícula, área superficial. Estes parâmetros podem também ser variados para o mesmo hidrocarboneto variando certas condições de síntese, como o tipo de atmosfera, adição de sais (altera a estrutura mantendo o tamanho médio de partícula), a temperatura de queima, a taxa de alimentação dos reagentes, dentre outros.

Dentre os processos de síntese de negro de fumo, a decomposição térmica e a queima de óleo apresentam alto rendimento²⁰.

A técnica de decomposição térmica consiste em aquecer hidrocarbonetos gasosos até sua decomposição na ausência de chamas. Este processo tem rendimento alto de até 50%.

O processo de queima de óleo consiste em aquecer óleos aromáticos residuais de refinarias de petróleo e em seguida vaporizá-los em uma câmara a alta temperatura (1400°C), promovendo então sua queima. Também apresenta alto rendimento, 35 a 65%.

Neste trabalho, o negro de fumo utilizado é o Vulcan®XC72R, um grau de negro de fumo de alta estrutura (192mL /100g) e pequenas partículas primárias (30nm de diâmetro)²¹. Este negro de fumo consta como de fácil dispersão e alta condutividade, sendo um pó bem fofo e leve. A amostra utilizada foi gentilmente cedida pela Cabot Corp, Brasil.

Medidas de difração de raios X nos permitem obter uma estimativa do tamanho dos cristalitos de grafite dentro da partícula primária de negro de fumo. Delas podemos obter as dimensões La e Lc que são definidas respectivamente como sendo o tamanho do plano gráfitico e a altura do cristalito, numa direção perpendicular ao plano. Pela largura da linha de difração de raios X obtidas para nossas amostras*, as dimensões obtidas foram

$L_a \approx 33\text{\AA}$ e $L_c \approx 16\text{\AA}$, flagrantemente menores que o raio médio da partícula, fornecido pelo fabricante.

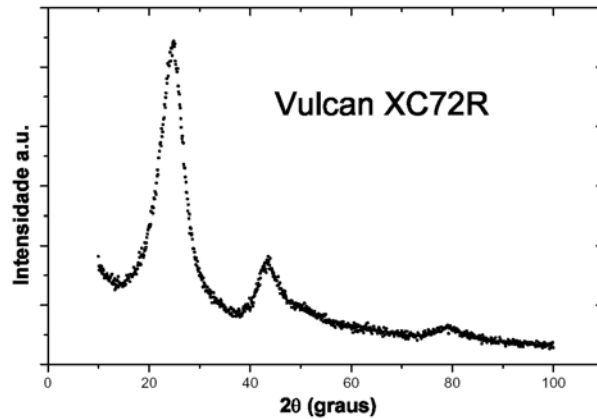


Figura 4 – Medida de difração de raios-X para o negro de fumo

3.6 A síntese do compósito

Como já foi dito, um compósito é uma mistura de um polímero com um material não polimérico. Portanto, uma vez que já temos o polímero e o negro de fumo, resta-nos ainda misturá-los.

Para preparar o compósito em uma dada concentração C em massa (%wt) de negro de fumo (CB), calcula-se a massa do mesmo a partir da massa resultante de poliuretana, utilizando a seguinte equação, onde se supõe um rendimento de 100% na reação da poliuretana:

$$m_{CB} = \frac{C}{1-C} m_{PU} \quad (3.4)$$

Primeiramente, o negro de fumo é triturado por alguns instantes em um graal de ágata previamente limpo e então pesado e disperso em um solvente.

Como foi dito, a poliuretana é sintetizado em solução de diclorometano, que não é um bom dispersante para o VulcanXC72R, pois este rapidamente se deposita no fundo do recipiente que contem a suspensão. Para contornar este problema, o carbono era disperso em tetrahidrofurano, que também é solvente da poliuretana. Assim, a massa desejada de negro de fumo era dispersa em tetrahidrofurano, aproximadamente 20 mL (para até

300 mg de negro de fumo), colocada no ultra-som por 30 minutos, em média. Finalmente, o poliuretano em solução de diclorometano era adicionado à suspensão de negro de fumo e colocado imediatamente para agitar no agitador magnético. O balão onde ocorreu a síntese do polímero era enxaguado rapidamente com solução de diclorometano e tetrahidrofurano na razão de 1:1, para garantir o aproveitamento de toda a massa de polímero gerada na síntese.

O compósito em solução era então agitado vigorosamente durante horas, sem aquecer a solução, até ficar bem viscoso. Quando o aspecto da amostra era o de uma tinta grossa, ela era dispensada em placas de Petri, usualmente de 50 mm de diâmetro e reservada até que ficasse com a consistência de um filme plástico, bem firme. Por fim, para retirar o resíduo de solvente, a placa de Petri era colocada em um dessecador e mantida lá, para garantir que não houvesse deposição de humidade na amostra.

Cuidados durante a secagem dos compósitos envolvem dois aspectos principais. A placa de Petri utilizada para a secagem deve ter o fundo bastante liso e plano, para que a amostra fique com espessura homogênea. Outro detalhe se refere a secagem do solvente durante a agitação magnética. Se houver aquecimento da solução, os solventes evaporam muito rapidamente, causando resfriamento das paredes do béquer e da solução (quando o aquecimento é desligado) e conseqüentemente propiciando a formação de gotículas de água nas paredes internas do béquer que eventualmente caem na solução do compósito, fazendo com que a poliuretana expanda formando não um elastômero, mas uma espuma. Por este motivo a exaustão da capela não pode ficar ligada por mais que alguns instantes durante a secagem, pois a ventilação faz baixar a pressão dentro da capela aumentando a taxa de evaporação dos solventes, que têm alta pressão de vapor. Como os solventes são tóxicos, a melhor maneira de realizar este processo sem prejudicar a saúde é secar as amostras lentamente, sem aquecimento na capela fechada de um ambiente bem ventilado e, antes de abrir a capela para realizar qualquer observação ou mudança, ligar a exaustão por alguns instantes, para que os vapores sejam levados para fora do ambiente de trabalho.

Uma vez que a amostra foi mantida no dessecador por alguns dias ela está pronta para ser utilizada para medidas. É usual colocar amostras poliméricas resultante da

secagem de solventes em estufas a vácuo, para garantir que todo o solvente foi retirado da amostra. No entanto, para estes compósitos este procedimento não foi feito, pois imagens de microscopia eletrônica de varredura em amostras que foram colocadas na estufa a vácuo apresentaram rachaduras em toda a superfície. Imaginou-se que essas rachaduras pudessem afetar os caminhos percolativos e que elas fossem resultantes da evaporação rápida de resquícios de solvente, portanto o uso da estufa a vácuo foi descartado.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterização dos compósitos

4.1.1 – Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) é amplamente utilizada em materiais não cristalinos, fornecendo muitas informações quanto a estrutura do material. Esta técnica, aplicada a materiais porosos, permite determinar tanto a concentração de poros quanto a distribuição de tamanhos. Em compósitos, a técnica possibilita estimar a concentração e distribuição de tamanhos dos componentes quando há um bom contraste eletrônico entre eles. Na tentativa de verificar a concentração de carbono nas amostras já prontas e estimar a distribuição de tamanhos de aglomerados nos compósitos, fizemos medidas de SAXS para diversas amostras sintetizadas. O contraste entre a poliuretana e o negro de fumo se mostrou muito forte, permitindo medidas rápidas e com uma boa estatística. Quando comparados à medida da poliuretana pura, os compósitos espalhavam muito mais, levando-nos a crer que o espalhamento deveu-se principalmente às partículas de carbono.

As medidas foram tratadas usando teoria de espalhamento fractal, dada pela seguinte relação entre a intensidade espalhada e o vetor de espalhamento q :

$$I \propto q^{-(6-D_s)}, \quad (4.1)$$

onde D_s é a dimensão fractal da superfície das partículas espalhadoras (fractais de superfície). Esta expressão para o espalhamento é uma variação da conhecida lei de Porod²². O vetor de espalhamento q é dado por:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right), \quad \lambda - \text{comprimento de onda do raio-X} \quad (4.2)$$

No gráfico abaixo, podemos ver que todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento, com a intensidade sendo uma função exponencial do vetor de espalhamento, conforme a equação (4.1). O vetor espalhamento está associado a dimensões no espaço real, segundo a expressão abaixo:

$$L_{Max} \approx \frac{2\pi}{q_{Min}} \quad (4.3)$$

Para os valores do vetor de espalhamento medidos, as dimensões analisadas no espaço real compreendem partículas de 3nm a 30nm, levando-nos a concluir que este espalhamento deve-se às partículas elementares dentro do agregado primário de negro de fumo, com diâmetro aproximado de 30nm. Devido a limitações experimentais da linha, não foi possível medir vetores de espalhamento menores, que corresponderiam a partículas espalhadoras maiores, levando-nos a concluir que estas medidas não fornecem as informações desejadas sobre os agregados primários ou os aglomerados de negro de fumo.

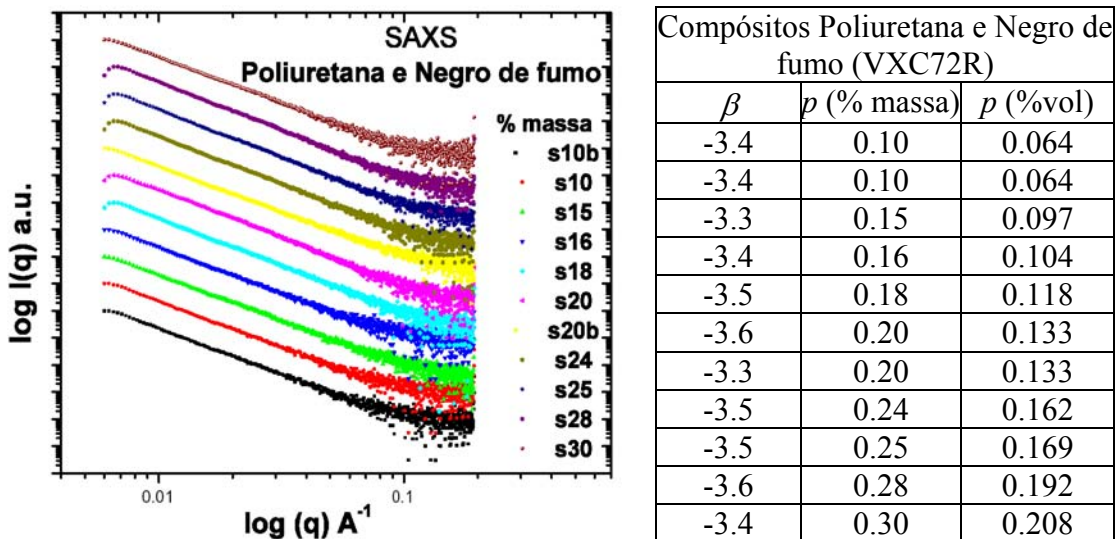


Figura 5 – O gráfico acima mostra as medidas de SAXS para as amostras indicadas. Na tabela ao lado, o valor da inclinação β para as respectivas concentrações de negro de fumo.

Na tabela acima, estão os resultados da inclinação β obtida pela regressão linear das curvas no gráfico. Os valores são muito próximos, resultando em uma dimensão fractal média $D_s = 2,55 \pm 0,03$ para todas as amostras, independente da concentração de negro de fumo.

Estas medidas foram realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) nos períodos de agosto de 2002 e março de 2003, sendo que outras amostras

sintetizadas desde então, com o mesmo carbono não foram medidas por motivos de disponibilidade da linha de SAXS no LNLS.

4.1.2 – Medidas térmicas – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para determinar a temperatura de transição vítrea dos compósitos, foram feitas medidas de DSC para três concentrações diferentes de negro de fumo e para a poliuretana pura. A técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) mede a diferença entre o calor fornecido à amostra e a uma referência quando ambas sofrem uma mesma diferença ΔT de temperatura. Quando a amostra passa pela transição vítrea, a potência gasta para mantê-la na mesma temperatura da referência muda, pois muda o calor específico da amostra. Sendo assim, a DSC permite obter uma curva de potência fornecida pelo aparelho em função da temperatura varrida. As medidas foram feitas primeiro resfriando o sistema até 115 K numa taxa de 10 K/min, depois aquecendo até 373 K, na mesma taxa. Somente os resultados de resfriamento estão exibidos, pois devido a problemas no equipamento, ainda indeterminados, os resultados de aquecimento ficaram ruins. O pico próximo de 0°C se deve a imprecisão do equipamento para os primeiros 10 graus de medida e é esperado, de acordo com determinações do manual do aparelho.

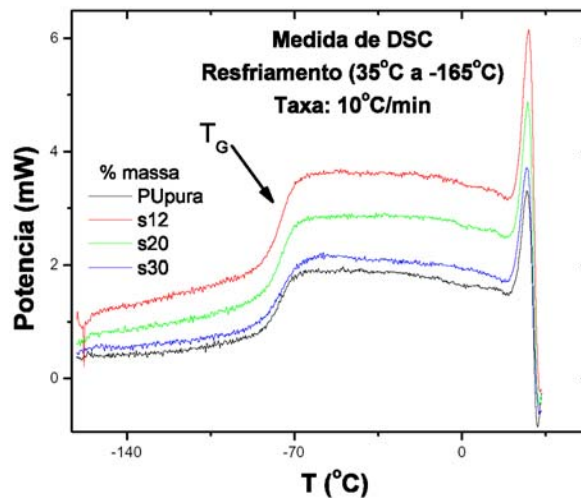


Figura 6 – Medidas de DSC para os compósitos e para a poliuretana pura

A T_G é a mesma para todas as amostras, independente da concentração de negro de fumo, e pelo gráfico pode-se notar que a transição se estende por alguns graus. A T_G foi medida como sendo o valor de T para o ponto da curva à meia altura entre os platôs. A largura da transição, ΔT_G , está definida como sendo a diferença entre T_1 e T_2 , na figura. Obviamente a definição destas duas temperaturas dependem de um critério que de um modo geral é subjetivo.

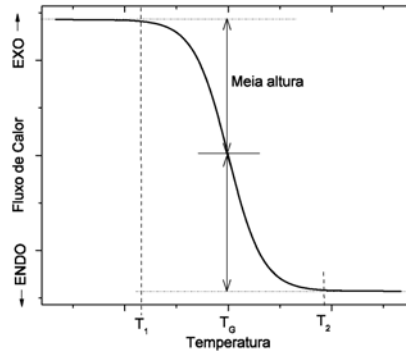


Figura 7 – Transição vítrea

Os valores encontrados para os compósitos e para a poliuretana pura deste trabalho é $T_G = 197\text{K}$, com um ΔT_G de aproximadamente 15 K.

4.2 Medidas elétricas

4.2.1 – Método de medida

Com o intuito de verificar as relações estabelecidas pela teoria de percolação para a condutividade em função da concentração da carga, bem como estudar o valor do expoente crítico para o compósito, foram feitas medidas elétricas da resistividade do compósito, em várias concentrações de negro de fumo. As medidas elétricas foram feitas utilizando o método de van der Pauw, também conhecido como “método de quatro pontas”. Este método tem a vantagem de fornecer o valor da resistividade para amostras com qualquer geometria, bem como amostras com pequenas inhomogeneidades entre os contatos. Além disso, o fato da medida envolver quatro rotações pelos quatro contatos minimiza a resistência de contato que poderia porventura surgir.

O método de van der Pauw consiste em realizar quatro rotações entre os contatos, da seguinte maneira:

Aplica-se corrente nos contatos 1 e 2, I_{21} , sendo 2 o positivo. A tensão resultante é medida nos contatos 3 e 4, V_{34} , sendo o positivo no ponto 3. A resistência referente a esses valores de I e V é $R_{2134} = V_{34}/I_{21}$. Inverte-se o sinal da corrente e para a mesma configuração temos R_{1234} .

A configuração é rotacionada, cada contato vai para a posição seguinte, as mesmas medidas são feitas e obtemos os valores de R_{3241} e R_{2341} . O esquema abaixo mostra uma configuração típica para medidas de quatro pontos.

Após mais duas rotações, ficamos com 8 valores da resistência da amostra, que é transformada em resistividade pela fórmula de van der Pauw²³:

$$\rho = \frac{\pi d}{8 \ln 2} \left\{ [(R_{2134} - R_{1234}) + (R_{3241} - R_{2341})] f(r_a) + [(R_{4312} - R_{3421}) + (R_{1423} - R_{4123})] f(r_b) \right\} \quad (4.4)$$

onde d é a espessura da amostra e $f(r_a)$ e $f(r_b)$ são os fatores de correção responsáveis por anular quaisquer efeitos da resistência de contato, da geometria da amostra ou de pequenas inhomogeneidades.

$$r_a = \frac{R_{2134} - R_{1234}}{R_{3241} - R_{2341}} \quad r_b = \frac{R_{4312} - R_{3412}}{R_{1423} - R_{4123}} \quad (4.5)$$

$$\frac{r-1}{r+1} = \frac{f(r)}{\ln 2} \cosh^{-1} \left(\frac{\exp(\ln 2 / f(r))}{2} \right) \quad (4.6)$$

Os valores de r na fórmula acima são sempre escolhidos de modo que sejam maiores que 1, sendo às vezes necessário inverter a expressão (4.5) para que isto ocorra. O fator de correção está entre 0 e 1, sendo que $f(r)=1$ indica que nenhuma correção deverá ser feita.

Para as medidas com variação de temperatura, fazer as quatro rotações que demanda o método de van der Pauw era trabalhoso e demorado, podendo chegar a 12 horas de medida, resultando em poucos pontos experimentais. Na tentativa de diminuir o tempo de medida, analisamos a equação considerando que a corrente aplicada será

sempre a mesma em módulo. Sendo assim, podemos reescrever a equação acima considerando apenas as tensões lidas nas quatro configurações.

$$\rho = \frac{\pi d}{8l \ln 2} \left\{ [(V_{2134} - V_{1234}) + (V_{3241} - V_{2341})] f(r_a) + [(V_{4312} - V_{3421}) + (V_{1423} - V_{4123})] f(r_b) \right\} \quad (4.7)$$

Para amostras que apresentam pequenas inomogeneidades apenas, as oito tensões acima serão múltiplos da tensão lida em qualquer uma das configurações, que chamaremos de V , sendo que o termo que multiplica $f(r_a)$ pode ser escrito em função de V :

$$[(V_{2134} - V_{1234}) + (V_{3241} - V_{2341})] f(r_a) = [(aV - bV) + (cV - dV)] f(r_a) \Rightarrow [(a - b + c - d) f(r_a)] V$$

Sob este ponto de vista, fica claro que a resistividade do material pode ser escrita como:

$$\rho = K(T)V \quad (4.8)$$

Se a constante de proporcionalidade K não mudar com a temperatura, pode-se realizar a medida em somente uma configuração e depois basta multiplicar a tensão pelo fator de correção. Para verificar a invariância de K , em $T = 300K$ realizamos uma medida de ρ segundo o método de van der Pauw, com todas as rotações, que é repetida em outras temperaturas, especialmente em $T = 10K$. Para obter a curva de $\rho \times T$, a correção é feita da seguinte forma:

$$\rho_{300} = KV_{300}$$

$$K = \frac{\rho_{300}}{V_{300}}$$

Se K não varia com a temperatura, a resistividade da amostra para qualquer temperatura será obtida através da medida da tensão V em apenas uma configuração em cada temperatura:

$$\rho(T) = \frac{\rho_{300}}{V_{300}} V(T). \quad (4.9)$$

Em todas as amostras medidas, o fator K não apresentou variações notáveis com a temperatura. Foram feitos teste preliminares usando os dois métodos de medida, com as

rotações em todas as temperaturas e com o uso do fator K , e não foram observadas diferenças entre as duas curvas. Cortes diferentes da mesma amostra foram também testados, não apresentando variações nos valores medidos.

4.2.2 – Montagem experimental

Para as medidas de resistividade em função da temperatura, os contatos tinham que ser fixos na amostra, no entanto, não podiam ser feitos com tinta prata, como é usual, pois o solvente da tinta prata (metil-etil cetona) mostrou-se um bom solvente para a poliuretana. A alternativa para contatos com tinta prata foram contatos mecânicos, feitos com pontas metálicas incrustadas em um “header” (um suporte de plástico), que foram pressionadas contra a superfície do compósito até perfurá-lo, mas sem rasgar o polímero no contato, como mostra a figura abaixo. A localização dos contatos é importante, tendo que ficar o mais próximo possível das bordas do polímero para que o erro na aplicação da fórmula seja menor. Para isso, basta cortar os pedaços de amostra até que os mesmos fiquem no tamanho ideal para os contatos do *header* utilizado. Além disso, é interessante fazê-los equidistantes, formando um quadrado, para diminuir o fator de correção geométrico $f(r)$.

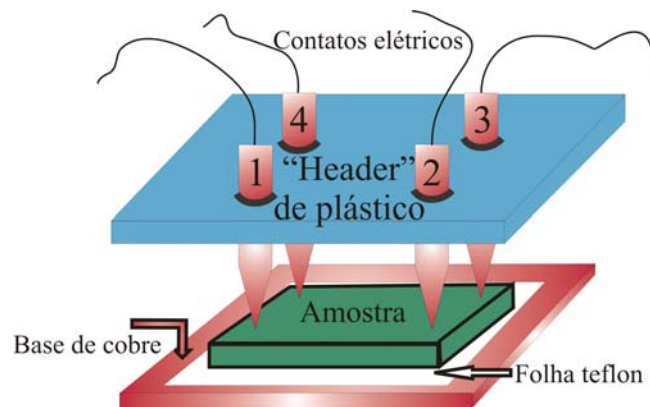


Figura 8 – Figura esquemática da montagem experimental

As medidas com temperatura foram feitas em um criostato *Oxford CF1200*, com controle de temperatura de até décimos de grau. O abaixamento de temperatura foi feito com fluxo de hélio. As medidas elétricas foram feitas usando uma fonte de corrente

220 Keithley e um eletrômetro 617 Keithley. Os cabos foram cabos com conexões BNC para blindagem eletrostática.

4.2.3 – Resultados

Todas as medidas elétricas foram feitas no criostato, com indicação de temperatura pelo termopar. As amostras estavam sempre no escuro e nenhum campo magnético foi aplicado. Foram medidas amostras com concentração p de 10% até 40% em peso (6,36% até 29,0% em volume). A taxa de resfriamento foi a mesma em todas as medidas, 1K/min. Vários testes em outras taxas de resfriamento, variando desde 0,3 K/min a 2 K/min não mostraram variação da resistividade de uma taxa para outra, mesmo nas amostras mais resistentes.

O gráfico abaixo mostra as medidas de resistividade de todas as amostras para temperatura $T = 300\text{K}$, em função da concentração de negro de fumo (em %vol). Por este gráfico, podemos notar o comportamento característico de sistemas percolativos.

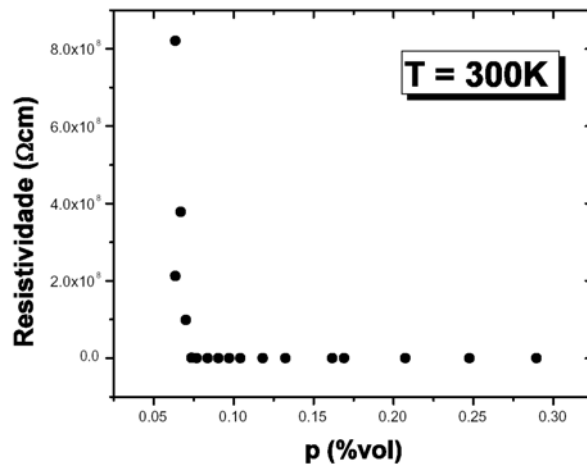


Figura 9 – Resistividade em função da concentração de negro de fumo

Abaixo da concentração de 6,36% em volume, não foi possível medir nenhuma amostra, devido a alta capacitância e resistência da amostra. Os gráficos abaixo mostram a resistividade em função da concentração para as temperaturas de 300 K e 10 K, numa escala logarítmica, para que os detalhes do comportamento em $p \approx p_c$ possam ser evidenciados. Podemos notar que a resistividade varia 9 ordens de grandeza desde a amostra mais resistiva até a menos resistiva.

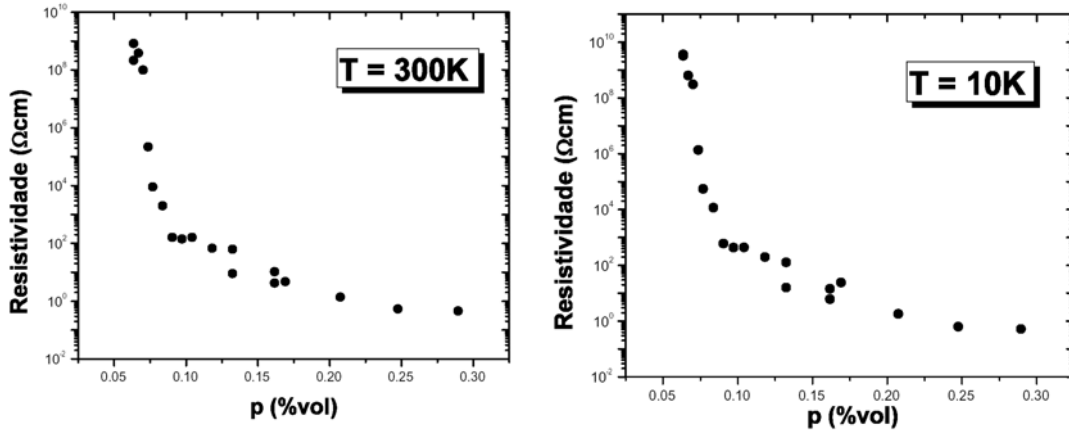


Figura 10 – Logaritmo da resistividade em função da concentração de negro de fumo.

Este gráfico mostra a dependência exponencial da resistividade em função da concentração de negro de fumo, características de sistemas percolativos. O ajuste da concentração crítica p_c segundo a equação $\rho = \rho_0 (p - p_c)^{-t}$ foi feito em várias temperaturas. Nos gráficos abaixo, temos os ajustes para $T = 300K$ e $T = 10K$.

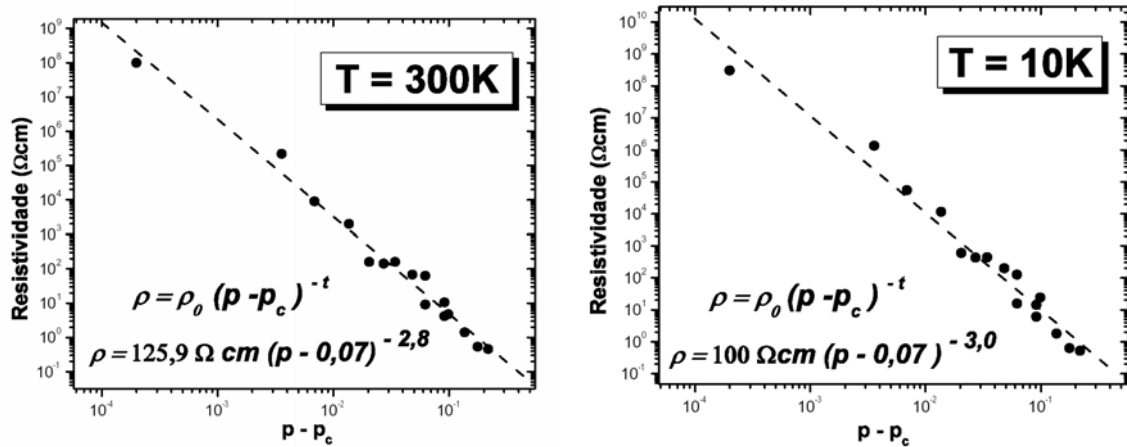


Figura 11 – Gráfico log x log da resistividade em função de $p - p_c$

Nota-se que o expoente crítico t não é o mesmo para os dois ajustes feitos com $p_c = 7\%vol$, com uma pequena variação de uma temperatura para outra. A dependência do expoente crítico com a temperatura não está clara, sendo que a variação é pequena para os valores encontrados entre 300 K e 10 K. O expoente crítico da variação da resistividade em função da concentração de condutores não concorda com o valor

universal, $t=2$. O valor obtido para o expoente crítico em 300 K, $t_{300} = 2,8 \pm 0,1$, corresponde ao valor teórico para uma rede de dimensão igual a 5,2, deduzida a partir da teoria de percolação por sítios. O expoente $t_{10} = 3,0 \pm 0,1$ corresponde, por sua vez, ao expoente encontrado para a rede de Bethe, com dimensão infinita¹.

Há uma variação de 7% do valor encontrado para o expoente crítico em 300K e 10K, mas não sabemos se o mesmo realmente varia com a temperatura ou se a variação de t se deve a dependência de ρ com T . Como para cada amostra (concentração p) a resistividade tem um comportamento característico ao variarmos a temperatura, conclui-se que o comportamento crítico $\rho = \rho_0 (p - p_c)^t$ tenha parâmetros dependentes da temperatura. Na tentativa de isolar estes parâmetros, vamos analisar a dependência de ρ com T .

As medidas de resistividade em função da temperatura apresentam comportamentos opostos em dois intervalos de temperatura. Ao iniciar o resfriamento, a resistividade das amostras diminui até uma certa temperatura, invertendo então o comportamento e aumentando o valor da resistividade. Este comportamento pode ser percebido no gráfico abaixo, com as curvas $\rho \times T$ para todas as amostras medidas, sendo que a amostra com menor concentração de carbono corresponde a S10N03 e S10N10, com 10% em massa, e a amostra com maior concentração a S40N04, com 40% em massa (6,36% e 29% em volume, respectivamente).

Pela análise do gráfico, nota-se que a resistividade dos compósitos primeiramente decresce com a diminuição da temperatura, até aproximadamente 160 K – 180 K para depois aumentar até a temperatura mínima medida (10 K). Este comportamento nos leva a concluir que a condutividade elétrica neste material é decorrente da competição entre dois fenômenos. Em alta temperatura (acima 160 K), o transporte faz-se por um mecanismo que é atrapalhado por agitação térmica, de modo que, ao diminuir a temperatura, a condutividade aumenta. No entanto, a partir de certo ponto, este tipo de transporte é dominado por outro mecanismo com comportamento oposto. O mecanismo de transporte em temperaturas mais baixas é termicamente ativado, pois ao diminuir a temperatura a condutividade diminui.

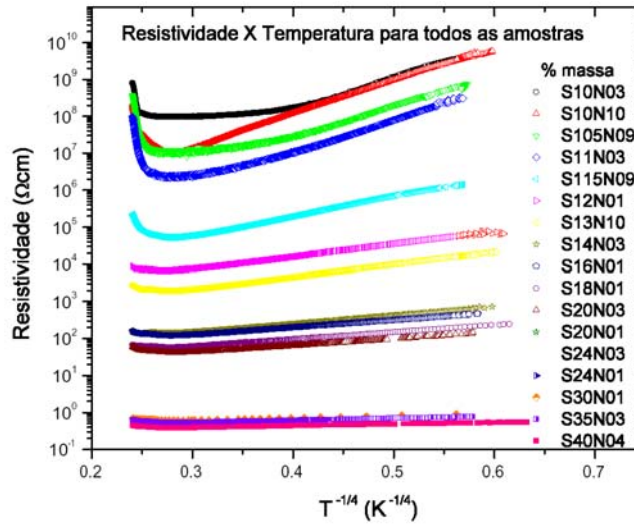


Figura 12 – Resistividade em função de $T^{-1/4}$, para todas as amostras medidas.

Não encontramos ainda o modelo físico para ajustar a parte decrescente da curva, portanto nenhum ajuste foi feito neste intervalo de temperatura. Para temperaturas mais baixas, foi usado o modelo de *hopping* de alcance variável, com dependência tipo $\exp(T^{-1/4})$. O ajuste foi feito com a equação abaixo:

$$\rho = \rho_0^T \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (4.10)$$

Os gráficos abaixo mostram os resultados desses ajustes para as amostras com 29%vol e 16%vol. Foram testados ajustes com outros expoentes de T , mas estes não ficaram tão bons quanto com o expoente 1/4.

Dependendo da concentração de negro de fumo nas amostras, a variação total do valor da resistividade em 300 K e em 10 K é grande ou pequena. Os gráficos acima são bons exemplos. Para a amostra S40N04, 29%vol, a variação total da resistividade de seu valor mínimo até o valor mais alto, em 10 K, é de 2,6 vezes. Já para uma amostra com menos negro de fumo, S16N01, 10,4%vol, a variação é de 3,9 vezes. Devido a essas discrepâncias na variação da resistividade, um gráfico com os resultados de todas as amostras não tem uma escala adequada a todos eles. Mostramos então o gráfico abaixo, onde é possível notar que as retas têm inclinações diferentes a baixas temperaturas, indicando que cada amostra tem um valor característico de T_0 .

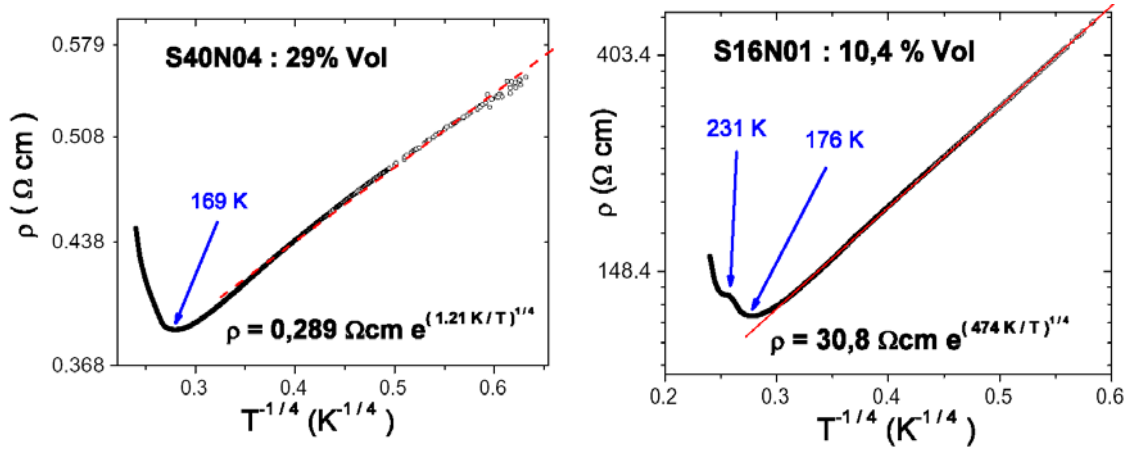


Figura 13 – Resistividade em função da temperatura para as amostras S40N04 e S16N01.

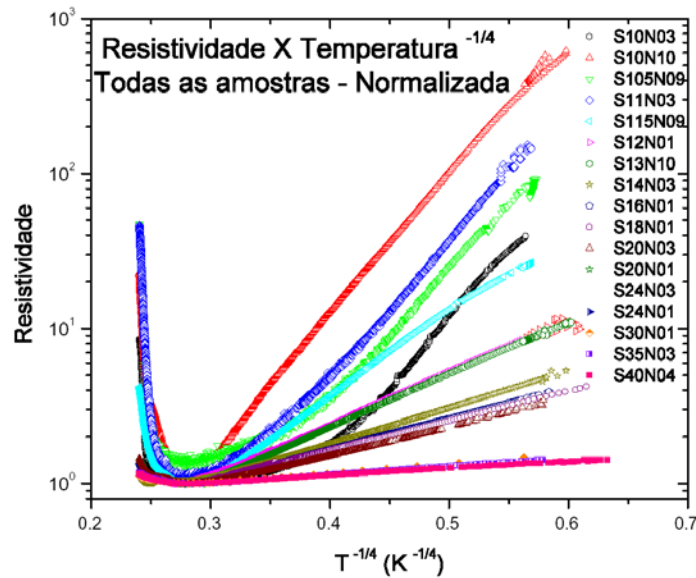


Figura 14 – Resistividade em função de $T^{-1/4}$, normalizada para todas as amostras

Todas as amostras apresentaram um mínimo, que varia entre $T=160\text{K}$ e $T=180\text{K}$ de amostra para amostra, sem apresentar um comportamento característico com a concentração de negro de fumo. Primeiramente, imaginou-se que este mínimo ocorresse devido a transição vítrea, mas após analisar as curvas de DSC, verificou-se que a T_G não variava com a concentração de negro de fumo, bem como ela está em temperaturas mais altas que o mínimo. Apesar disso, a influência da transição vítrea na

condutividade elétrica não pode ser descartada, mesmo que uma associação com o mínimo não seja direta.

Pelos ajustes dos dados acima, obtemos um ρ_0^T que é independente da temperatura, uma vez que ele é o termo independente no ajuste da equação (4.10). Este parâmetro também apresenta um comportamento crítico para p próximo de p_c . Então esperamos obter deste comportamento um valor para o expoente crítico t que não contenha interferência da temperatura. As curvas abaixo mostram o comportamento de ρ_0^T com p e o ajuste para uma concentração crítica p_c .

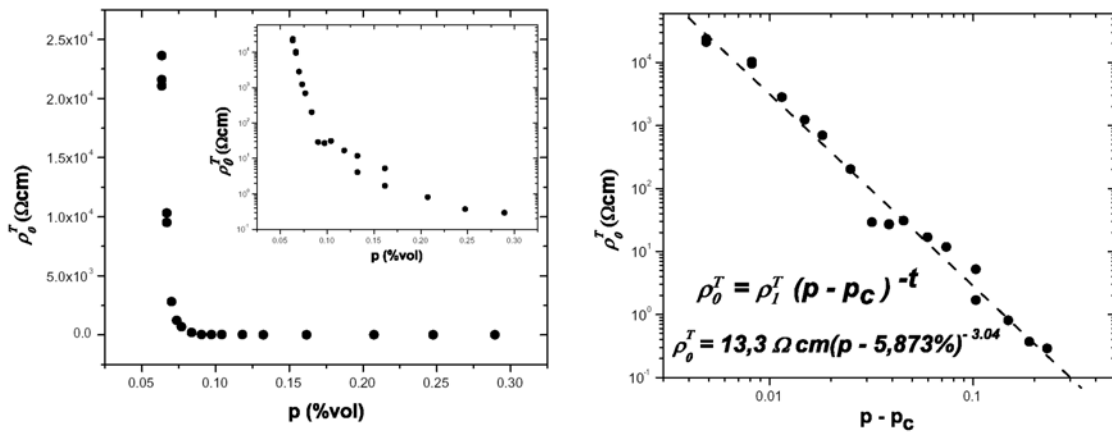


Figura 15 – Resistividade independente da temperatura em função da concentração. À direita está o melhor ajuste obtido para este parâmetro

O ajuste para ρ_0^T foi feito com uma concentração crítica diferente, $p_c = 5,873\%$, pois o ajuste com $p_c = 7\%$ não ficou bom. Já o expoente crítico obtido $t = 3,04 \pm 0,09$ é independente da temperatura e não condiz com o valor universal para sistemas tridimensionais $t = 2$, sendo o mesmo valor encontrado para a rede de Bethe. Deve-se mencionar que o valor para o expoente crítico obtido a partir da regressão linear do gráfico a direita é fortemente dependente do valor escolhido para p_c , de forma que neste trabalho o valor de p_c foi variado até que o melhor ajuste fosse encontrado.

Os ajustes de temperatura forneceram valores de T_0 que dependem fortemente da concentração p . O gráfico abaixo mostra que T_0 , associado a energia de ativação do salto no transporte por *hopping*, diminui ao aumentarmos a concentração de negro de fumo. Se o modelo de Mott, que usualmente prevê o comportamento $\exp(T_0/T)^{1/4}$, de fato se

aplica a estes compósitos, então $T_0^{1/3}$ é proporcional ao inverso do raio de localização do portador de carga. Isto significa que à medida em que se aumenta a concentração de carbono no compósito o raio de localização também aumenta.

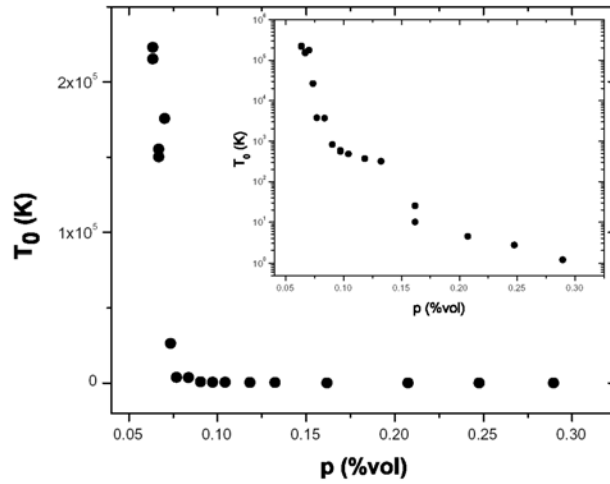


Figura 16 – Parâmetro T_0 em função da concentração de negro de fumo.

CAPÍTULO 5

Conclusão

Neste trabalho estudamos a teoria de percolação com o intuito de aplicá-la a compósitos poliméricos. Vários trabalhos na literatura aplicam esta teoria para explicar o comportamento elétrico dos compósitos em função da concentração da carga adicionada ao polímero.

Os compósitos foram sintetizados a partir de uma matriz de poliuretana, sintetizada por nós, a qual foi misturado um tipo de negro de fumo (VULCAN XC72R) disperso em um solvente da poliuretana. De cada síntese foram retiradas várias amostras, cuja resistividade foi medida em função da temperatura.

Foram utilizadas as seguintes técnicas para caracterizar o compósito: DSC, SAXS, difração de raios-X e medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Com isso verificamos que a transição vítrea das amostras está entre 185K e 205K. A dimensão fractal da superfície da partícula de negro de fumo foi determinada como sendo aproximadamente igual a 2,6 e as dimensões L_a e L_c dos cristalitos de grafite que as compõem, $L_a \approx 33\text{Å}$ e $L_c \approx 16\text{Å}$, menores que o diâmetro da partícula primária (30 nm).

Os resultados de resistividade elétrica em função da concentração p de negro de fumo em uma temperatura constante apresentam um comportamento típico de um sistema percolativo, com uma dependência crítica, com a concentração p do tipo $\rho = \rho_o(p - p_c)^{-t}$. Os ajustes de ρ foram feitos variando p_c até obter a melhor reta, sendo que isto ocorreu para uma concentração crítica de 7% em volume de negro de fumo, fornecendo um valor de $t = 2,8 \pm 0,1$ para $T = 300K$ e $t = 3,0 \pm 0,1$ para $T = 10K$, que estão em desacordo com o valor universal para sistemas tridimensionais ($t_{un} = 2$).

As medidas de resistividade em função da temperatura foram ajustadas usando a teoria de *hopping* de alcance variável, onde se espera uma dependência da resistividade com temperatura na forma $\rho = \rho_o^T \exp(T_o / T)^{1/4}$. Com esta teoria, foi possível ajustar as medidas para temperaturas baixas (abaixo de 160 – 180K). A partir dos ajustes,

obtivemos o parâmetro ρ_0^T que é independente da temperatura, e verificamos que ρ_0^T também depende da concentração p de negro de fumo segundo a mesma lei de potência, com o expoente crítico $t = 3,04 \pm 0,09$ para uma concentração crítica $p_c = 5,873\%$ em volume, também em discordância com o valor universal.

Os valores encontrados para t são não universais e estão de acordo com valores encontrados por outros autores. No entanto, em trabalhos de análise do comportamento crítico da resistividade para determinar o expoente crítico, é necessário que se tenha cuidado para garantir a não influência da temperatura no resultado final obtido para t , cuidado este que muitos autores não têm. Para garantir que t fique livre da influência da temperatura, medidas da resistividade variando T devem ser feitas e analisadas. Então, pode-se dizer que o parâmetro ρ_0^T será o único a apresentar um comportamento crítico realmente independente de T .

Como este parâmetro é obtido a partir de ajustes das curvas de $\rho \times T$, uma teoria mais completa de transporte elétrico que permita ajustar toda a curva, e não somente a região de baixa temperatura, pode vir a fornecer novos resultados que alterem os valores obtidos para t , podendo mesmo levar ao valor universal $t_{un} = 2$.

Referências

- ¹ D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, (Taylor & Francis, Revised 2nd edition, 1994)
- ² B. J. Last e D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett* **27**, 1719 (1971).
- ³ B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, (Springer-Verlag series in Solid-State Sciences, 1984)
- ⁴ D. Van der Putten *et al.*, PRL **69**, 494 (1992); K. M. Jäger *et al.*, Polymer **42**, 9575 (2001); I. Balberg, PRL **59**, 1305 (1987)
- ⁵ P. M. Kogut e J. Straley, J. Phys. C **12**, 2151 (1979)
- ⁶ B. I. Halperin, S. Feng, P. N. Sen, PRL **54** 2391 (1985)
- ⁷ H. E. Stanley, *J. Phys. A* **10**, L211 (1977)
- ⁸ S. Feng, B. I. Halperin, P. N. Sen, *Phys. Rev. B* **35**, 197 (1987), B. I. Halperin, S. Feng, P. N. Sen, *Phys Rev. Lett* **54**, 2391 (1985)
- ⁹ I. Balberg, *Phys. Rev. B* **57**, 13351 (1998)
- ¹⁰ I. Balberg, *Phys. Rev. Lett* **59**, 1305 (1987)
- ¹¹ P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1197 (1978)
- ¹² N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Oxford Science Publications 1993
- ¹³ site: <http://polysep.ucla.edu/che212/Resources/History%20of%20Polymers.htm>
- ¹⁴ site: <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/grupo.htm>
- ¹⁵ site: <http://www.psrc.usm.edu/macrog/tg.htm>
- ¹⁶ E. F. Lucas, B. G. Soares e E. Monteiro, *Caracterização de Polímeros*, Ed. e – papers
- ¹⁷ site: <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>
- ¹⁸ C. A. Furtado, G. Goulart Silva *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **103** 7102 (1999)
- ¹⁹ P. Bezot, C. Hesse-Bezot, *Carbon* **36** 467 (1998)
- [20] K. Kinoshita, *Carbon – Electrochemical and Physicochemical Properties*, Berkeley; John Wiley & Sons 1988
- [21] Cabot Corp, Catálogo de produtos.
- [22] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press Inc., London, 1982
- [23] D. K. De Vries, A. D. Wieck, *Am. J. Phys.* **63** (12) 1995
