

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIACRILONITRILA POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO COMO PRECURSOR PARA NANOFIBRAS DE CARBONO

Lais A. de Camargo^{1,2}, Pierre-Louis F. H. Personnaz³, José M. Marconcini¹ Luiz H. C. Mattoso^{1,3}

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil. e-mail: laisangelice@gmail.com

² Programa de Pós-Graduação em Química, PPGQ, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

³ Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, DEMA, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

Nanofibras de carbono (NFC) são materiais altamente resistentes, que possuem ampla área de contato e elevadas propriedades térmicas. Devido a estas características estas fibras são amplamente utilizadas em aeronaves, indústrias automobilísticas bem como em capacitores e supercapacitores. Métodos como eletrofiação e fiação por sopro em solução (FSS) podem ser utilizados para a produção destas NFC. FSS é um método novo, simples, de baixo custo e eficaz para a produção de nanofibras a partir de soluções poliméricas. NFC podem ser produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN), rayon, piche entre outros polímeros provindos de petróleo, bem como a partir de matérias-primas renováveis. Diversos estudos já foram realizados quanto à produção de NFC a partir de polímeros provindos do petróleo, porém até o melhor de nosso conhecimento há poucos relatos em relação a esta produção a partir de FSS. Neste trabalho foram estudados parâmetros de produção de nanofibras de PAN a partir do método FSS como precursora para a produção de NFC. Foram estudadas as melhores condições de solução polimérica a partir de reometria para a produção das nanofibras resistentes e com boas propriedades térmicas. Estas fibras foram caracterizadas a partir de propriedades físico-químicas por DRX e FTIR, propriedades térmicas por termogravimetria (TG/DTG), bem como quanto às propriedades estruturais a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Palavras-chave: Nanofibras; Poliacrilonitrila, Fiação por sopro em solução e Nanofibras de Carbono.

POLYACRYLONITRILE NANOFIBRES BY SOLUTION BLOW SPINNING PRODUCTION AND CHARACTERIZATION AS PRECURSOR FOR CARBON NANOFIBRES

Abstract

Carbon Nanofibres (CNF) are highly resistant materials, which have wide contact area as well as high thermal properties. Due to these characteristics fibre are widely used in aircraft, automotive industries as well as in capacitors and supercapacitors. Methods such as electrospinning and solution blow spinning (SBS) can be used for a production CNF. SBS is a new, simple, low cost and effective method for the production of nanofibres from polymer solutions. CNF can be produced from polyacrylonitrile (PAN), rayon and tar among other polymers from petroleum, as well as from renewable raw materials. Several studies have already been carried out on the production of CNF from polymers from petroleum, but to the best of our knowledge there are few reports on this production from SBS. In this work, the production parameter of PAN nanofibres from the SBS method as precursor for CNF production is studied. They were studied as better polymer solution conditions from rheometry for the production of resistant nanofibres and with good thermal properties were studied. These fibres were characterized from physical-chemical properties by XRD and FTIR, thermal properties by thermogravimetry (TG / DTG), as well as the structure of properties from Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: Nanofibres, Polyacrylonitrile, Solution Blow Spinning and Carbon Nanofibres.

1. INTRODUÇÃO

Nanofibras (NNF) de carbono são amplamente produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN), rayon, piche entre outros. Estas fibras possuem propriedades como elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta rigidez, baixa expansão térmica, que por definição possuem no mínimo 90% de carbono em sua composição e é considerada leve em relação a outros materiais, tornando um material importante para aplicação na indústria, como automobilística, aeroespacial, de energia eólica, baterias, capacitores e supercapacitores entre diversas outras

Dentre os diversos processos de produção de nanofibras, métodos como eletrofiação e fiação por sopro em solução (FSS) tem sido amplamente estudados. No caso da produção de nanofibras de carbono especificamente, o método que apresenta maior quantidade de estudado até o momento é a eletrofiação, quanto à produção destas fibras a partir de FSS, até o melhor de nosso conhecimento, na literatura não há estudos aprofundados nesta vertente.

A poliacrilonitrila é um polímero atático e linear que possui 68% de carbono em sua composição e ligações $C\equiv N$ (Huang, 2009; Frank, Hermanutz e Buchmeiser, 2012; Shin *et al.*, 2015). Vários trabalhos relatam a produção de nanofibras de carbono a partir de eletrofiação, como nos trabalhos de Kim, et al. 2007, Arshad et al. 2011 e Guo, et al. 2015 (Kim *et al.*, 2007; Arshad, Naraghi e Chasiotis, 2011; Guo *et al.*, 2015). Este método permite produzir nanofibras de diâmetros entre 10nm até 10 μ m a partir de soluções poliméricas (Nataraj, Yang e Aminabhavi, 2012). No caso de FSS, este método ainda foi pouco explorado para a produção de NNF de carbono. Com esta motivação, o presente trabalho teve como objetivo estudar e otimizar condições para a produção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução (FSS) a partir de poliacrilonitrila (PAN).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

A poliacrilonitrila (PAN) usada tem uma massa molecular em peso $M_w=150\ 000$ g/mol e fornecida pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda (São Paulo, SP, Brasil). O DMF (N,N-Dimetilformamida) usado obtida através da Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda (Diadema, SP, Brasil). O DMF é o solvente geralmente usado para trabalhar com PAN e tem a particularidade de poder dissolver tanto o PAN e como a lignina.

2.2 Estudo reológico de PAN

Soluções com concentração de 1 % a 12 % de PAN em DMF. Elas foram ensaiadas num reômetro Anton Paar Physica com uma geometria de cilindros concêntricos (23,8 e 27,6 mm de diâmetro e 40 mm de altura) em ensaios rotacionais. A temperatura de teste era de 25 °C. A medição de viscosidade foi feita por dois ensaios lineares sucessivos com taxa de cisalhamento entre 1 s⁻¹ a 10 s⁻¹ e 10 s⁻¹ a 100 s⁻¹ com um tempo de medição de um segundo por ponto.

2.3 Fiação por Sopro de Solução (FSS)

Soluções de PAN de várias concentrações foram preparadas para determinar as condições possíveis de fiação em FSS. Tempos de agitação de 2 horas foram usados para boa solubilização. As condições experimentais usadas foram: taxa de injeção de 7,2mL/Hr, pressão de 2 bar, distancia do coletor de 40 cm e concentrações variadas.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura equipado com um canhão de emissão de campo (FEG). As micrografias foram tratadas numericamente com o *software* ImageJ com o objetivo de estudar o diâmetros das fibras. As estatísticas nestas medições foram realizadas usando o *software* Origin.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comportamento pseudoplástico do PAN em DMF

Foi traçada a representação gráfica da viscosidade contra a taxa de cisalhamento em duas partes para facilitar sua visualização numa escala linear na Figura 1. De acordo com os dados apresentados na Figura 1, pode-se observar que de 1 % até 9 % de PAN, a solução apresenta uma viscosidade independente da taxa de cisalhamento. De 10 % para cima, observou-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento: o PAN apresenta um comportamento pseudoplástico a partir de uma concentração de 10 % em massa no DMF.

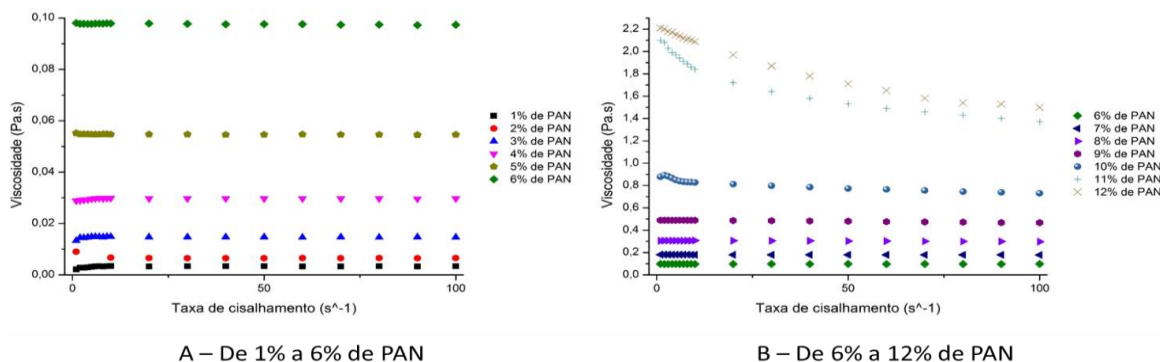


Figura 1. Representação gráfica da viscosidade contra a taxa de cisalhamento do PAN em DMF a diferentes concentrações. A - De 1 % a 6 % de PAN. B - De 6 % a 12 % de PAN

3.1.1 Diferentes tipos de regimes de diluição

A Figura 2 apresenta as representações gráficas da viscosidade do PAN em DMF em função da concentração de PAN a três taxas de cisalhamento.

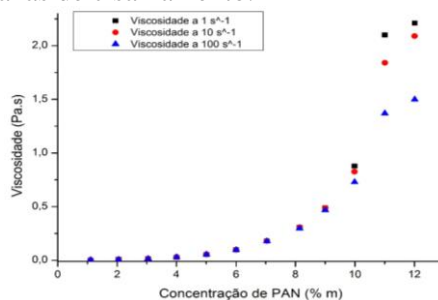


Figura 2. Representação gráfica da viscosidade do PAN em DMF em função da concentração de PAN a 1, 10 e 100 s^{-1}

Nesta representação é possível notar a diferença de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a partir de 10 % (m/m). Observa-se uma evolução semelhante à observada na curva de Parize (2016) com PLA. Destacam-se o regime diluído de 1 até 5 %, o regime semi-diluído de 6 até 8 % e o regime concentrado de 9 % para cima (PARIZE et al., 2016).

Sabendo que o regime semi-diluído é o regime teoricamente mais adaptado, escolheu-se esta faixa de concentração (6 – 8 %), acreditando-se que seja mais adaptada para fiação do PAN em DMF por FSS. Portanto, as soluções que foram possíveis fiar foi de 5 % e 7 %. Esta resposta corresponde com a faixa do regime semi-diluído suposto pela solução de 7 %. Foi suposto que uma concentração de 5% corresponde à fim do regime diluído, porém foi explicado na revisão bibliográfica que soluções no regime diluído podem também fiar se a resposta elástica do polímero for suficiente.

3.3 Estudo morfológico por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Quando compara-se as fibras formadas com as soluções de 5 % (m/m) (N=91) e 7 % (m/m) (N=67), pode se observar um aumento do diâmetro médio de 393 nm para 648 nm, sendo duas vezes maior. O erro padrão é de 20 nm para a fibra a 5 % (m/m) e 46 nm para a fibra a 7 % (m/m). O desvio padrão é também bastante diferenciado, sendo de 190 para a fibra a 5 % (m/m) e 378 nm para a fibra a 7 % (m/m). Este resultado mostra um espalhamento dos diâmetros das fibras bem maior para a fibra feita com 7 % (m/m) de PAN. Para entender este resultado, é preciso usar a ferramenta dos intervalos

de confiança 95 % abaixo e acima da média: 353 para 432 nm no caso da solução de 5 % e 556 para 740 nm para a solução de 7 %.

A solução de 5 % apresenta um interesse tecnológico maior em termo de diâmetro, não só pelo menor diâmetro das fibras, mas também pelo menor espalhamento dos diâmetros das fibras que podem apresentar uma melhor uniformidade das propriedades mecânicas de reforço se levar em consideração apenas está variável estudada, o diâmetro. A Figura 3 apresenta as micrografias de MEV das nanofibras nas duas concentrações.

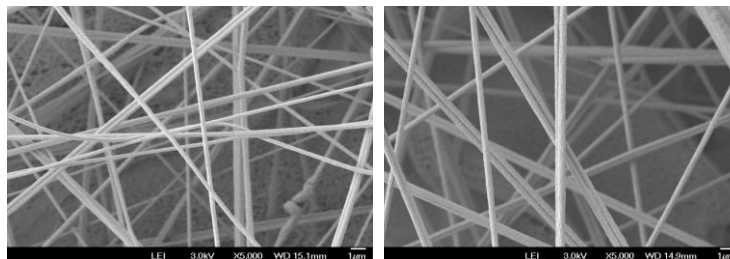


Figura 2. Micrografia de nanofibras de 5 % e 7% PAN/DMF

4 CONCLUSÃO

As melhores concentrações para fiação das NNF foram determinadas a partir de reologia sendo o final do regime diluído e o semi-diluído entre (6-8%). Foram obtidas NNF de PAN pelo processo de FSS e estas apresentaram, por análises de MEV, diâmetros dentro do padrão para NFC, que é de algumas centenas de nanômetros. Os resultados encontrados, portanto, mostram uma tendência similar à literatura, o que dá credibilidade e confiança aos resultados preliminares.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os funcionários da Embrapa Instrumentação para os atendimentos úteis neste trabalho e também apoios financeiros da Embrapa, FAPESP, FINEP, CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

- ARSHAD, S. N.; NARAGHI, M.; CHASIOTIS, I. Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile. *Carbon*, v. 49, n. 5, p. 1710-1719, 2011.
- FRANK, E.; HERMANUTZ, F.; BUCHMEISER, M. R. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 297, n. 6, p. 493-501, 2012.
- GUO, L. P. et al. Fabricating series of controllable-porosity carbon nanofibers-based palladium nanoparticles catalyst with enhanced performances and reusability. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 400, p. 95-103, 2015.
- HUANG, X. S. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, v. 2, n. 4, p. 2369-2403, 2009.
- KIM, C. et al. Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs. *Small*, v. 3, n. 1, p. 91-95, 2007.
- NATARAJ, S. K.; YANG, K. S. & AMINABHAVI, T. M. "Polyacrylonitrile-based nanofibers A state-of-the-art review". *Progress in Polymer Science*, v. 37 n. 3 487-513, 2012.
- SHIN, H. K.; JEUN, J. P.; KANG, P. H. The Characterization of Polyacrylonitrile Fibers Stabilized by Electron Beam Irradiation. *Fibers and Polymers*, v. 13, n. 6, p. 724-728, 2012.
- WANG, S. X. et al. Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces*, v. 5, n. 23, p. 12275-12282, 2013.