

SIMULAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA EM COMPÓSITOS DE POLIURETANO E NEGRO DE FUMO.

Allan Zukeran Kanda, Haroldo Naoyuki Nagashima. – Física - Engenharia Elétrica – Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira

Os compósitos condutores podem combinar as propriedades condutoras de um material sólido com a flexibilidade, leveza e facilidade de processamento dos polímeros. A aplicabilidade destes compósitos é de grande interesse, principalmente em embalagens antiestáticas, proteção contra interferências eletromagnéticas e dissipadores eletrostáticos ^(1,2). A dificuldade de distinguir e quantificar os diferentes processos de transporte de carga está na complexidade das estruturas morfológicas desses compósitos. O entendimento dos processos de condução que regem o comportamento da condutividade desses materiais necessita de uma análise mais detalhada com a finalidade de separar os processos de condução intramolecular, intermolecular e interfacial.

Neste trabalho elaboramos um modelo estatístico tridimensional de rede de resistores para gerar estruturas do compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona com negro de fumo (PU/NF) e simular as componentes real e imaginária da condutividade alternada ⁽³⁾.

A estrutura de um compósito pode ser simulada por uma rede tridimensional formada por células cúbicas justapostas constituídas por N^3 sítios. Inicialmente define-se o tamanho dos grãos do negro de fumo através do raio médio dado em número de segmentos. Depois disso, um sítio é sorteado e os vizinhos mais próximos são ocupados e ligados por resistores de impedância Z_n formando assim o grão. A formação dos grãos ocorre até que uma densidade de ligações pré-definida seja alcançada. Em seguida, é definido o tamanho médio das moléculas em comparação com o tamanho dos grãos do negro de fumo e sorteada as coordenadas de um sítio (semente) no qual se iniciará o crescimento de uma cadeia molecular. A partir da semente a cadeia é construída de forma aleatória conectando-se resistores de impedância Z_p ligando dois sítios vizinhos até que o tamanho da molécula seja atingido. O processo de crescimento molecular ocorre até atingir a densidade de ligações previamente estabelecida. No final do processo do crescimento das moléculas são selecionados os sítios que permitem os saltos de portadores de carga de uma molécula para outra.

Após o término da geração da estrutura do compósito dentro de uma célula N^3 , realiza-se o cálculo da condutividade alternada para uma determinada frequência a partir das equações de Drude ⁽⁴⁾ e de Dyre ⁽⁵⁾. Em seguida uma nova célula cúbica é construída ao lado da primeira levando-se em conta as conexões entre elas. O valor da condutividade é atualizado e o processo se repete até que uma tira infinitamente longa tenha sido gerada.

O cálculo da condutividade foi baseado na técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida ⁽⁶⁾ que permite calcular a condutividade dc de uma rede bidimensional de resistores aleatórios. A técnica foi adaptada a uma rede tridimensional para o cálculo da condutividade ac do compósito de PU/NF. O valor da condutividade converge para um valor constante quando o tamanho da rede de resistores tende a infinito.

A impedância entre sítios semicondutores dos grãos de negro de fumo foi obtida pela equação de Drude ⁽⁴⁾

$$Z_n = \left\{ \frac{N_n \cdot e^2 \cdot \tau_n}{m_e \cdot l_n^2} \left(\frac{1}{1 - i \cdot \omega \cdot \tau_n} \right) \right\}^{-1}, \quad (1)$$

onde Z_n é a impedância entre dois sítios da fase semicondutora (negro de fumo), N_n é o número de portadores por sítio, e é a carga do elétron, m_e a massa do elétron, l_n a distância entre os cristalitos, τ_n o tempo de relaxação e ω a frequência do campo elétrico. A impedância entre sítios da matriz polimérica foi obtida pela equação de Dyre ⁽⁵⁾

$$Z_p = \left\{ \frac{N_p \cdot e^2 \cdot \tau_p^2}{m_e \cdot l_p^2} \left[-i \cdot \omega + \frac{i \cdot \omega \cdot \log\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}\right)}{\log\left(\frac{1+i \cdot \omega}{\gamma_{\min}} / \frac{1+i \cdot \omega}{\gamma_{\max}}\right)} \right] \right\}^{-1}, \quad (2)$$

onde Z_p é a impedância entre dois sítios da fase polimérica, N_p é o número de portadores por sítio, e é a carga do elétron, m_e a massa do elétron, l_p a distância entre os sítios, τ_p o tempo de relaxação e ω a frequência do campo elétrico. As variáveis γ_{\min} e γ_{\max} são as frequências mínima e máxima de saltos de portadores de carga. A impedância das interfaces foi obtida por meio da combinação da equação de Drude com a equação de Dyre para sistemas desordenados.

$$Z_i = Z_n + Z_p, \quad (3)$$

O modelo estatístico tridimensional foi aplicado para o compósito de PU/NF na proporção 95/05. As estruturas geradas pelo código são formadas por uma seqüência de segmentos que forma cadeias poliméricas e grãos de negro de fumo. Cada um desses segmentos apresenta uma impedância que obedece a equação de Dyre ou a equação de Drude. A Figura 1 mostra uma célula 15 x 15 x 15 com raio médio dos grãos de negro de fumo de 1,0 segmentos e o tamanho molecular médio do PU de 20 segmentos. O plano quadriculado inferior em lilás representa um dos eletrodos. O eletrodo superior não foi mostrado para facilitar a visualização da estrutura.

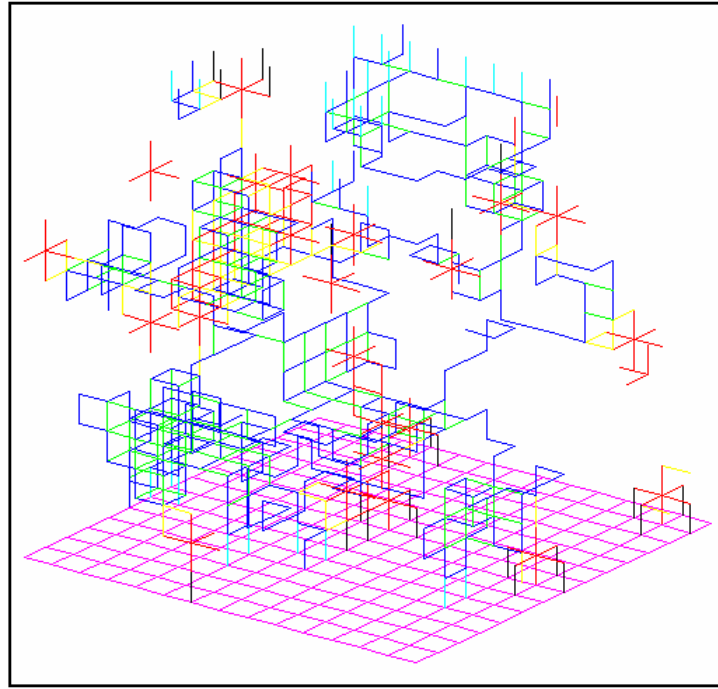


Figura 1 - Uma das células 15 x 15 x 15 que compõem a rede tridimensional de resistores. As cadeias da PU são representadas por segmentos azuis e os saltos de portadores, por segmentos verdes. Os segmentos em vermelho, representam grãos de NF os segmentos amarelos, saltos de portadores de carga entre sítios de moléculas de PU e sítios de NF.

A Figura 2 mostra o comportamento das componentes real e imaginária da condutividade como função da frequência para um filme fino de PU/NF. Os pontos discretos (azul e lilás) foram obtidos a partir do modelo estatístico. Os pontos ligados por segmentos (preto e vermelho) foram obtidos experimentalmente.

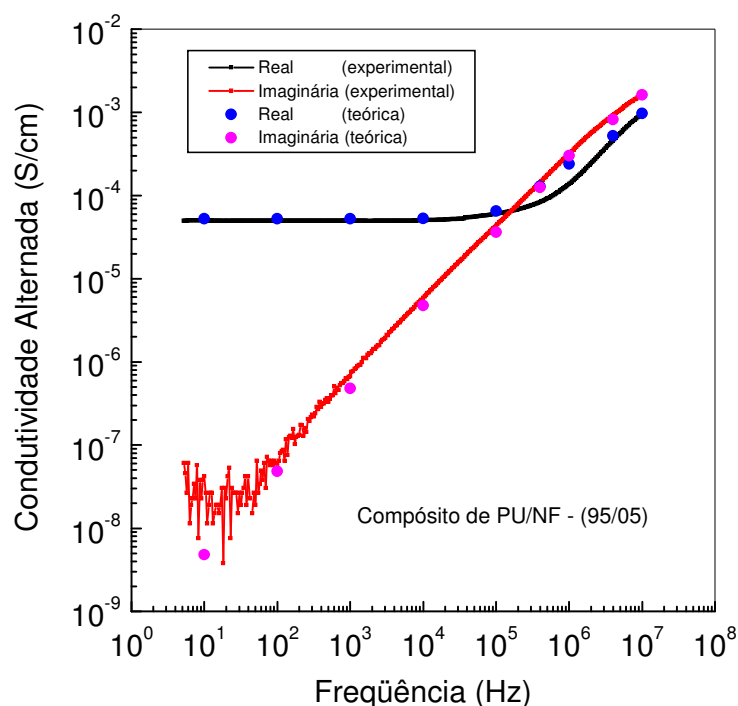


Figura 2 - Dependência da condutividade real e imaginária com a frequência para o filme do compósito PU/NF de proporção 95/05.

O modelo estatístico conseguiu reproduzir bem os resultados experimentais na região de frequência onde a condutividade imaginária apresenta um valor menor que o da condutividade real (frequências menores que $1,0 \times 10^5$ Hz). Houve uma discordância acentuada na subida da condutividade real, no entanto a condutividade imaginária foi bem ajustada. Para frequências acima de $5,0 \times 10^6$ Hz os valores da condutividade alternada foram bem ajustados, tanto a componente real quanto a imaginária.

O ajuste teórico-experimental da componente real e da componente imaginária da condutividade alternada foi realizado através da atribuição de valores aos parâmetros envolvidos na equação de Dyre e Drude. A Tabela 1 apresenta o número de portadores N , o tempo médio de espera τ , a distância entre sítios l e as frequências angulares correspondentes as alturas mínima e máxima γ_{min} e γ_{max} .

Tabela 1 – Valores dos parâmetros utilizados no ajuste teórico-experimental.

Fase	$N(\text{portadores})$	$\tau(s)_{\text{médio}}$	$l(nm)$	$\gamma_{min}(rad/s)$	$\gamma_{max}(rad/s)$
PU	$3,0 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-2}$	20,0	$2,42 \times 10^5$	$2,50 \times 10^{10}$
NF	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-8}$	20,0	---	---

O valor da distância entre sítios para o negro de fumo foi estimado considerando que os grãos apresentam diâmetro da ordem de 40 nm e que cada grão possui sete nanocristalitos. Para as cadeias de poliuretano a distância entre sítios foi obtida dividindo o tamanho molecular médio de $1,0 \times 10^6 \text{ m}$ pelo número de segmentos da cadeia polimérica teórica.

Todos os valores das componentes real e imaginária foram obtidos no ajuste teórico experimental foram obtidos com os parâmetros da Tabela 1. O único parâmetro que apresentou uma pequena variação com a frequência foi o tempo de espera do PU que variou de $1,15 \times 10^{-2} \text{ s}$ a $1,65 \times 10^{-2} \text{ s}$ a partir de $1,0 \times 10^5 \text{ Hz}$. Este resultado indica que o tempo de espera é aproximadamente independente da frequência do campo elétrico aplicado.

Nos compósitos de PU/NF os portadores de carga podem saltar ao longo da cadeia molecular da matriz (condução intramolecular), saltar de uma molécula para outra (condução intermolecular) ou saltar entre a região polimérica e os grãos de negro de fumo (condução interfacial). Além disso, existe a condução eletrônica que ocorre dentro dos grãos de negro de fumo. Por esse motivo é difícil

encontrar uma técnica experimental que identifique diretamente as características específicas desses mecanismos de transportes de carga. Sob campo alternado pode-se, entretanto, realizar uma análise espectroscópica dos mecanismos de condução variando a frequência do campo elétrico aplicado. Portanto, a técnica de medida da condutividade alternada associada ao modelo estatístico desenvolvido neste trabalho é um método adequado ao estudo de suas propriedades de condução elétrica de compósitos.

Neste trabalho, apresentamos um modelo estatístico que simula as estruturas tridimensionais de um compósito formado por uma matriz polimérica e por grãos de negro de fumo. Foi incorporada no modelo uma técnica de matriz de transferência que permite determinar a condutividade elétrica alternada das estruturas geradas pelo código. A partir do ajuste teórico-experimental foi possível obter o comportamento dos diferentes processos de condução para todo o regime de frequência. Em altas frequências a condução é predominantemente eletrônica e ocorre nos grãos de negro de fumo. Na região de baixas frequências o processo de condução ocorre preferencialmente na matriz polimérica e é governado por saltos de portadores de carga.

Referências Bibliográficas

1. MUSIO, F., AMRANI, M.E.H. and PERSAUD, K.C., Polyurethane-Bi-system a conducting composite. **Sensors Actuat. B**, v.23, p.223, 1995.
2. SANTOS, L.F.; CARVALHO, L.M.; GUIMARÃES, F.E.G.; GONÇALVES, D.; FARIA R.M., Electrical and optical properties of light emitting electrochemical cells using emitting electrochemical cells using MEH-PPV/PEO: lithium-salt blends. **Synthetic Metals**, v.121, p.1697-1698, 2001.
3. NAGASHIMA, H.N.; ONODY, R.N.; FARIA, R.M.; ac transport studies in polymers by resistor-network and transfer-matrix approaches: Application to polyaniline. **Phys. Rev. B**, v.59, n.2, p.905-909, 1999.
4. KOHLMAN, R.S.; JOO, J.; WANG, Y.Z.; POUGET, J.P.; KANEKO, H.; ISHIGURO, T. AND EPSTEIN, A.J. Drude metallic response of polypyrrole. **Phys. Rev. Lett.** v.74, n.5, p.773-776, 1995.
5. DYRE, J.C. Random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **J. Appl. Phys.**, v.64, p.2456, 1988.
6. DERRIDA, B.; ZABOLITZKY, J.G.; VANNIMENUS, J. and STAUFFER, D.J. A transfer matrix program to calculate the conductivity of random resistor networks **Stat. Phys.**, v.36, p.31, 1984.