



FILMES ESPESSOS DE PEDOT:PSS/KDP/PVA PARA USO EM ATUADORES ORGÂNICOS FLEXÍVEIS

Samuel R. Castro^{1*} e Artemis M. Ceschin¹

1 - Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília (UnB), Brasília,
Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70910-900, DF.

samrc27@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o processo de fabricação e análise de um filme espesso de poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), álcool polivinílico (PVA) e dihidrogeno fosfato de Potássio (KDP) para possível confecção de atuadores orgânicos flexíveis. Os três materiais que compõem a blenda são solúveis em água e cada um desempenha uma função diferente. O PEDOT:PSS é o responsável pelo transporte de cargas elétricas. O PVA dá a sustentação mecânica à blenda. O sal KDP gera cargas elétricas quando submetido à pressão mecânica (sensor de pressão) ou uma deflexão quando submetido a uma tensão elétrica (efeito atuador). Esses materiais são solúveis em água e apresentam biocompatibilidade. São, também, bons candidatos para a fabricação de músculos artificiais. Os filmes espessos foram caracterizados estruturalmente (difração de raios X) e eletricamente (resistência de folha). Os deslocamentos medidos no teste de atuação são da ordem de milímetros para uma tensão DC aplicada de 1 a 4 Volts.

Palavras-chave: PEDOT:PSS, eletrônica orgânica, KDP, PVA, atuador.

INTRODUÇÃO

Os atuadores, desde os normalmente utilizados em indústrias até os do dia a dia, são, em sua maioria, barulhentos, pesados, rígidos e volumosos. Por isso, recentemente, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para a construção de atuadores poliméricos⁽¹⁻⁵⁾.

Os polímeros possuem facilidade de produção, praticidade em processos de deposição e lida laboratorial, além de baixo custo e capacidade de cobrir grandes áreas.

Um atuador baseado em polímeros é um dispositivo capaz de alterar sua forma ou tamanho quando acionado por um estímulo devido a sua formação estrutural, sendo o estímulo mais utilizado o elétrico. Havendo, ainda, a possibilidade de se captar sinais externos e convertê-los em cargas elétricas, dessa forma tendo um sensor. Assim, esses dispositivos colocam-se como uma alternativa para diversas aplicações, como: sensores mecânicos⁽⁴⁾, captação energética⁽⁶⁾, emulação de músculos reais⁽⁷⁾, característica biocompatível^(8,9) e sensibilidade tátil⁽¹⁰⁾. Eles podem ser classificados quanto ao princípio de operação em atuadores de polímeros eletroativos iônicos (EAP iônico) e ativados por campo, EAP ativado por campo (*field activated EAP*). Os atuadores baseados em polímeros podem apresentar características como: leveza e biocompatibilidade; bem como atuação bidirecional, capacidade de operação no ar, manutenção de inclinação sob tensão DC, boa inclinação com baixa tensão de operação.

Neste trabalho apresentamos filmes espessos de poli (3, 4 - etileno dioxitiofeno) poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), álcool polivinílico (PVA) e dihidrogeno fosfato de Potássio (KDP) para possível uso em atuadores.

As soluções de PEDOT:PSS, KDP e PVA possuem dois processos distintos de preparação. O primeiro (rota 1) consiste em utilizar previamente água deionizada para solubilizar o PVA. Já o segundo processo (rota 2), tem o PVA sendo adicionado diretamente à solução aquosa de PEDOT:PSS com KDP.

MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero condutor PEDOT:PSS foi adquirido da Sigma Aldrich a 1,3% wt em solução aquosa.

O PVA foi obtido da empresa Dinâmica sob o código 10.0051.024.00.

O KDP foi adquirido da empresa Sigma Aldrich. Os 3 materiais são solúveis em água.

A solubilização do PVA na rota 1 foi realizada com uma concentração de 10 g de PVA para cada 100 ml de água deionizada. A solução de PVA e água permaneceu em agitação por 24 horas. Em seguida foi preparada uma solução de PEDOT:PSS com KDP, de 7,5 mg de KDP para cada 1 ml de PEDOT:PSS. A solução foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. Após esse processo, ambas soluções são misturadas por um período de 10 horas, na proporção de 1 ml de PEDOT:PSS/KDP para cada 3 ml de PVA com água.

Na rota 2, foram misturados o PVA e PEDOT:PSS/KDP na concentração de 10 g de PVA para 100 ml de PEDOT:PSS/KDP e colocado para agitar por 24 horas. A mistura de PEDOT:PSS com KDP foi preparada anteriormente adicionando-se 7,5 mg de KDP para cada ml de PEDOT:PSS e agitada por 30 minutos à temperatura ambiente.

As soluções obtidas nas duas rotas foram depositadas por *casting* separadamente sobre substratos de Silício (Si). Os substratos de Si foram previamente limpos com álcool isopropílico e secos. Os filmes espessos foram deixados secar em temperatura ambiente e, depois de secos, foram retirados dos substratos com o auxílio de uma pinça.

Os filmes espessos obtidos a partir da rota 1 são denominados como amostra 1, 2, 3 e 4. Os filmes espessos obtidos a partir da rota 2 são denominados de amostras 5 e 6.

Na Figura 1, pode-se observar um dos filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA já formado. A amostra representada é a 4.

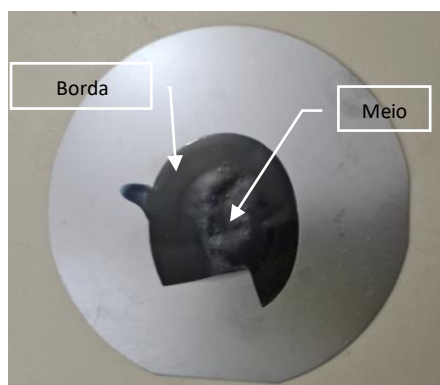


Figura 1: Amostra 4 - Filme espesso de PEDOT:PSS/KDP/PVA depositado por *casting* e seco sobre substrato de Si. Com indicações de regiões e corte para análises de desempenho e composição.

Observa-se maior intensidade da cor azul escuro nas bordas das amostras devido a uma maior espessura e o meio do filme ficou com um aspecto mais transparente.

Para realização dos testes de atuação foi elaborado um *setup* caseiro feito de caixa de isopor de forma a ter isolamento mecânico e térmico. O *setup* é composto por um papel milimetrado

no fundo da caixa para permitir a medição da distância de deslocamento. Além disso, a amostra é sustentada por um conector tipo jacaré. Para permitir a chegada da tensão elétrica, uma fonte DC foi adicionada ao conjunto no conector tipo jacaré. Durante as medições a caixa é fechada. O conjunto ainda possui uma janela para alocação de um celular.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de composição

As amostras 3 (rota 1) e 5 (rota 2) das bordas dos filmes espessos foram caracterizadas por difração de raios X. A Figura 2 mostra o difratograma de raios X em função de 2θ em graus para a borda da amostra 3. Pode-se observar que existem 5 picos distintos. Os picos em 17° e 24° são definidos como sendo respectivamente os planos (101) e (200) do cristal de KDP conforme ICDD PDF 35-0807 ⁽¹¹⁾. Isto mostra que o sal foi bem incorporado ao filme espesso. Os outros 3 picos em 14° , 20° e 26° não foram identificados como sendo do sal. O pico em 26° bem como a faixa de 20° a 26° são referidos ao PEDOT:PSS ⁽⁴⁾. Já o pico em 20° é entendido como sendo devido ao PVA ⁽¹²⁾. O pico em 14° não foi identificado.

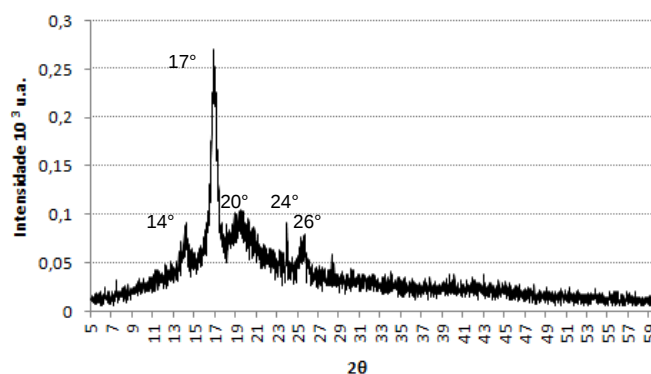


Figura 2: Difratograma de raios X para amostra 3 da rota 1.

A Figura 3 mostra o espectro de raios X em função de 2θ para a borda da amostra 5. Observa-se um pico bem fino e intenso em 24° .

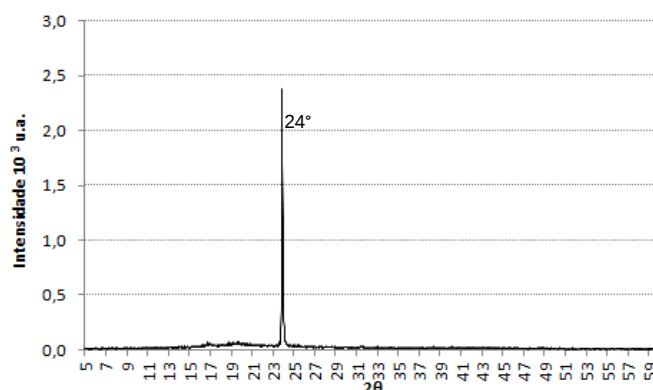


Figura 3: Difratograma de raios X para amostra 5 da rota 2. É possível observar um pico destacado em 24° .

Como, em ambas amostras, os planos correspondentes ao cristal de KDP podem ser percebidos no difratograma, conclui-se que o sal manteve sua estrutura.

Medidas de Espessura

As espessuras das amostras foram medidas por um equipamento de ultrassom Instrutherm modelo 240 ME layer meter.

Os filmes obtidos não possuem espessura uniforme, sendo mais espessos nas bordas e mais finos no meio, contudo são flexíveis.

Foram realizadas medidas tanto nas bordas quanto no meio dos filmes espessos. Em cada um dos pontos foram tomadas as médias de 5 medidas. Filmes com espessura da ordem de 50 μ m ou mais são caracterizados como filmes espessos.

Os valores médios das espessuras são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores médios de espessura, Resistência de folha e deslocamento observado com tensão aplicada de 4 V para os filmes espessos de PEDOT:PSS/KDP/PVA.

Amostra	Espessura - μ m		Resistência de folha kOhm /sq.	Deslocamento mm
	Borda	Meio		
1	104,00	70,98	10,3	2
2	160,30	65,96	351,5	3
3	171,00	104,68	360,4	2
4	92,38	53,18	372,2	1
5	227,00	126,20	4,1	2
6	465,20	513,8	3,8	-

Podemos notar que as amostras 1, 2, 3 e 4 apresentam espessuras menores, tanto na borda quanto no meio, em relação às das amostras 5 e 6. As espessuras das amostras 5 e 6 (rota 2) são maiores em relação às outras devido ao fato de que as soluções foram mais viscosas, escoando menos sobre o substrato de Si.

Medidas de Resistência de folha

As medidas de resistência de folha foram obtidas com o uso do equipamento Jandel RM 3000. Foram realizadas 5 medições em cada amostra e feitas as médias. As medições foram realizadas em sua maioria na borda das amostras.

Na Tabela 1, é mostrado o valor da resistência de folha de cada amostra.

Sendo PVA um mal condutor (isolante) os valores de resistência de folha estão em uma faixa aceitável quando comparada com um trabalho semelhante⁽¹³⁾ que utilizou substrato de Alumínio ao invés do polímero PVA para sustentação.

Análise de performance

Os testes foram realizados em condições normais de temperatura e pressão. Foi utilizado o setup descrito na seção de Materiais e Métodos. As amostras foram presas com garras do tipo "jacaré" por onde foi aplicada uma tensão elétrica DC que variou de 1 a 4 V.

A Figura 4 mostra que há na amostra 1 um deslocamento de 2 mm entre o estado em repouso mostrada na Figura 4a e a aplicação de aproximadamente 4 V mostrada na Figura 4b. A distância máxima observada foi de 3 mm na amostra 2. A amostra 4 movimentou 1 mm e a Amostra 6 não movimentou. As demais movimentaram aproximadamente 2 mm. Foi observada uma deflexão em apenas um sentido.

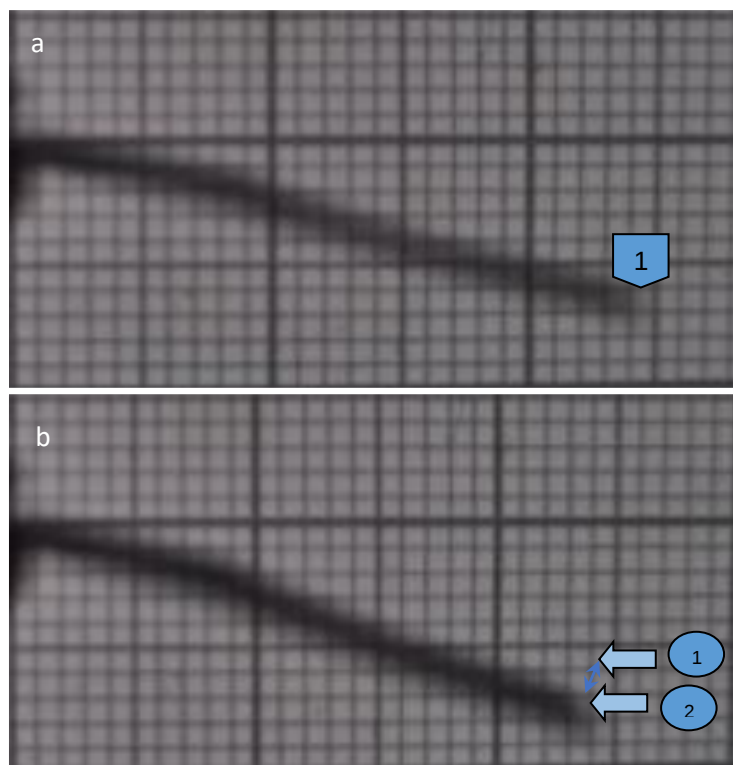


Figura 4: Fotografia dos Testes de performance da amostra 1. a) Sem tensão aplicada. b) com tensão de 4 V.

CONCLUSÕES

Podemos ver que, como o KDP não dissociou em íons na solução, a condução nos filmes não pode ser atribuída ao deslocamento de íons pelo material. Dessa forma, já não o classificando como polímero eletroativo, EAP, iônico

Podemos verificar que as amostras que não tiveram água na preparação do PVA também tiveram maiores valores médios de espessura.

A resistência de folha foi maior naquelas amostras nas quais o sal ficou um menor tempo no processo de mistura. Isso mostra que os cristais de sal podem causar uma resistência de folha maior quanto maior o tempo de mistura.

Com exceção da Amostra 6, as demais amostras tiveram uma movimentação sob tensão DC. O deslocamento é sustentado sob tensão contínua. As amostras movimentam apenas em uma direção.

Os resultados das análises sugerem que a mistura de PEDOT:PSS, KDP e PVA oferece um material com possibilidade de uso em atuadores orgânicos que necessitem de biocompatibilidade. O material, também, apresenta estabilidade quanto a sua operação no ar. Não há necessidade de uso de solventes químicos tóxicos, sendo a água o solvente utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

REFERÊNCIAS

1. WANG, D. et al. High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode. **RSC Advances**, v. 7, n. 50, p. 31264–31271, 2017.

2. BAR-COHEN, Y.; ANDERSON, I. A. Electroactive polymer (EAP) actuators—background review. **Mechanics of Soft Materials**, v. 1, n. 1, p. 1–14, 2019
3. BAR-COHEN, Yoseph (Ed.). **Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges**. SPIE press, 2004.
4. SILVA, F. A. R. et al. KDP/PEDOT:PSS mixture as a new alternative in the fabrication of pressure sensing devices. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 3, p. 734–736, 2008.
5. HU, F.; XUE, Y.; LU, B. PEDOT-Based Conducting Polymer Actuators. *Frontiers in Robotics and AI*, v. 6:114 2019.
6. WANG, Y. et al. Recent Development of High Energy Density Polymers for Dielectric Capacitors. **Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on**, v. 17, p. 1036–1042, set. 2010.
7. ACOME, E. et al. Hydraulically amplified self-healing electrostatic actuators with muscle-like performance. **Science**, v. 359, n. 6371, p. 61–65, 2018..
8. CHORSI, M. T. et al. Piezoelectric Biomaterials for Sensors and Actuators. **Advanced Materials**, v. 31, n. 1, p. 1802084, 2019.
9. AKIN YILDIRIM, Y.; TOPRAK, A.; TIGLI, O. Piezoelectric Membrane Actuators for Micropump Applications Using PVDF-TrFE. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. PP, p. 1–9, nov. 2017.
10. SOMEYA, T. et al. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 27, p. 9966–9970, 2004.
11. GATES-RECTOR, S.; BLANTON, T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. **Powder Diffraction**, v. 34, n. 4, p. 352–360, 2019.
12. HONG, Xinqiu et al. Preparation of high molecular weight polyvinyl alcohol by emulsifier-free emulsion polymerization. In: **E3S Web of Conferences**. EDP Sciences, 2020. p. 02023.
13. CESCHIN, A. M.; BARRETO, L. S.; CASTRO, S. R. Poly (3, 4-ethylene dioxythiophene):Poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) / Potassium dihydrogen phosphate (KDP) composite thick film for use in an actuator device **Brazilian journal of development**. v. 7, n. 3, 2021.

PEDOT:PSS/KDP/PVA THICK FILM FOR USE IN ORGANIC FLEXIBLE ACTUATORS

ABSTRACT

In this work is presented the fabrication process and analysis of a poly (3, 4 - ethylenedioxythiophene) poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), polyvinyl alcohol (PVA) and dihydrogen phosphate (KDP) thick film. The thick film can be used for the fabrication of organic flexible actuators. The three reagents are water soluble and each one has a specific function The PEDOT:PSS is the conducting polymer. The KDP liberates electric charges when under tension (pressure sensor) and deforms when voltage is applied (actuator). The PVA is responsible for mechanically sustain the film. The three components together can perform an actuator (artificial muscle) and the three present biocompatibility. The thick films after being dried were structurally (DRX) and electrically (sheet resistance) characterized. The measured displacement in the displacement test were in mm order under 1 to 4 VDC.

Keywords: PEDOT:PSS, KDP, PVA, actuator, organic.