

Anais do 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, São Paulo - SP (5-8 Outubro de 1993), pp



"BLENDAS DE POLIANILINA E BORRACHA NITRÍLICA"



M.R. Vallin, M.I. Felisberti e M-A. De Paoli
Inst. de Química, UNICAMP, 6154, 13081-970, Campinas, SP

SUMÁRIO

Foram sintetizadas quimicamente polianilinas, PANi's, dopadas com quatro tipos diferentes de ácidos: ácido dodecil benzeno-sulfônico (ADBS), ácido tetra-propil benzenosulfônico (ATBS), ácido p-tolueno sulfônico (APTS) e ácido clorídrico (HCl). Estas PANi's foram misturadas com 2 tipos de borrachas de NBR (copolímero de acrilonitrila/butadieno). As blendas foram caracterizadas através de ensaios mecânicos, análise térmica e medidas de condutividade. A estabilidade térmica das PANi's preparadas com ADBS e ATBS é maior que das outras amostras. No entanto, todas apresentam condutividade menor que a PANi/HCl. Todas as amostras de PANi atuam como agente de reforço para as borrachas nitrílicas.

PALAVRAS-CHAVE: Polianilina, blenda, borracha nitrílica, elastômero, condutor.

INTRODUÇÃO

Polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) são uma classe de materiais, cuja principal característica é a sua mudança de um estado neutro, pouco condutor, para um estado reduzido ou oxidado, no qual, a condutividade pode aumentar até 12 ordens de grandeza [1-2]. A estrutura básica dos PIC's é uma longa cadeia poliênica conjugada. A condutividade é obtida através de uma reação redox, que pode ser acompanhada pela inserção de um íon dopante [1 e 3]. O polipirrol (PPy), o poliacetileno (PAC), o politiofeno (PTH) e a polianilina (PAni), são os principais representantes dos PIC's.

O advento dos PIC's aumentou o interesse sobre a PANi devido à sua condutividade elétrica (10 S.cm^{-1}), alta estabilidade química na forma oxidada e protonada, facilidade de síntese e eletrocromismo, quando se varia o pH ou o potencial elétrico [1,4-10]. A PANi pode se apresentar sob várias formas, dependendo de seu grau de oxidação e dopagem, as quais podem se interconverter :

- 1) **LEUCO-ESMERALDINA** : totalmente reduzida.
($[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}-]_n$)
- 2) **PROTO-ESMERALDINA** : parcialmente oxidada.
($[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}]_x-[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}]_y$)
- 3) **ESMERALDINA** : 50% oxidada.
($[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}]_x-[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}]_y$)
- 4) **NIGRANILINA** : parcialmente reduzida.
($[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}]_x-[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}]_y$)
- 5) **PERNIGRANILINA** : totalmente oxidada.
($[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}-]_n$)

São necessárias, no mínimo, oito unidades monoméricas para ocorrer interconversão entre essas formas [5], por isso, PANi's com massa molecular múltipla de octâmeros, são mais estáveis e comuns.

Os principais problemas da PANi se relacionam à sua processabilidade na forma condutora, tais como: insolubilidade nos solventes orgânicos comuns e o caráter quebradiço de seus filmes [11-12]. O primeiro problema é resolvido, geralmente, pela adição de substituintes na cadeia ou pela síntese de PANi na forma coloidal. A solução mais comum para o segundo problema é a obtenção de compósitos, copolímeros ou blendas de PANi com materiais que apresentem propriedades mecânicas adequadas [12,14-16]. Materiais desse tipo, citados na literatura, são: blendas de PANi/NBR [15], compósitos de PANi/AC (acetato de celulose)[16], filmes compósitos de PANi/HCl com PMMA (polimetil metacrilato) e PS (poliestireno), compósitos de PANi/borracha natural [17]. PANi na forma de dispersão já está sendo comercializada [18]. Dados da literatura indicam que a borracha nitrílica (NBR) é o material que apresenta melhor incorporação de PANi [19]. Borrachas nitrílicas são copolímeros de butadieno com acrilonitrila, industrialmente obtidos através de polimerização em emulsão [20]. A principal característica da NBR é sua resistência à óleos, graxas, ácidos e solventes. A variação no teor de acrilonitrila resulta em propriedades diferentes [20]. Alto teor de acrilonitrila proporciona maior resistência ao entumescimento e menor flexibilidade [20].

METODOLOGIA

As PANi's foram polimerizadas quimicamente usando $(NH_4)_2S_2O_8$ (Ecibra P.A.) como oxidante. O parâmetro K foi de 1,1 [$K=(2,5n_{an})/(n_e n_{ox})$, onde: n_{an} e n_{ox} são, respectivamente, o número de moles de anilina e oxidante e n_e é o número de moles de elétrons gastos na redução]. A anilina (Vetec P.A.) usada foi destilada frescamente. Obteve-se um pó preto que foi seco sob vácuo, até massa constante.

As PANi's foram caracterizadas através de análise elemental (AE), análise térmica (TGA e DSC, Du Pont), espectroscopia infravermelho (FT-IR, Perkin Elmer 160), estudos de solubilidade e medidas de condutividade (método de 4 pontas, Keithley-530).

As PANi's foram trituradas e peneiradas, apresentando granulometria entre 100-150 mesh. Na preparação das misturas usamos a seguinte formulação:

NBR	100,0 phr
ZnO	3,0 phr
Ác. esteárico	0,5 phr
Enxofre	0,4 phr
PANi	50,0 phr
TMTD	3,0 phr

phr= partes por cem.

Foram utilizados diferentes tipos de NBR: NBR-29 e NBR-45 (Nitriflex), contendo 29 e 45% de acrilonitrila, respectivamente. A vulcanização foi conduzida à 145°C, sob 3 MPa de pressão. As amostras foram submetidas à ensaios de tração em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos EMIC MEM 500.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condutividade

Na tabela 1 encontram-se os valores de condutividade obtidos para as PANi's na forma de pastilhas.

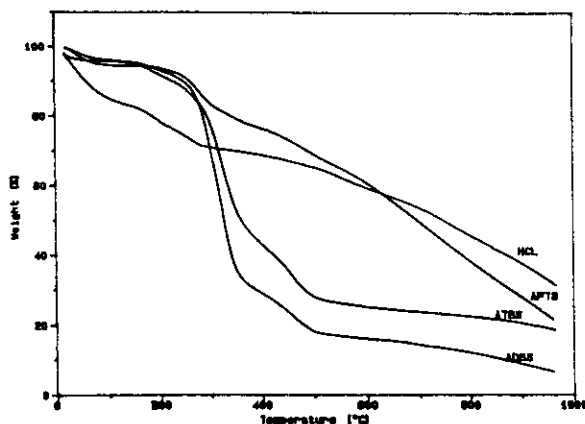
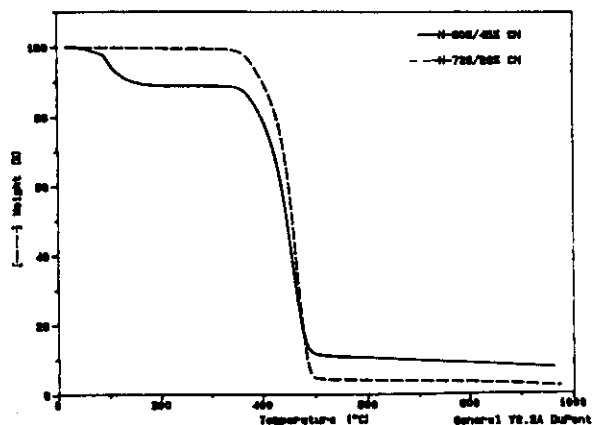
Tabela 1. Condutividade das PANi's.

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
PANi/ADBS	0.95±0.41
PANi/ATBS	0.87±0.06
PANi/APTS	0.96±0.13
PANi/HCl	6.65±1.35

A condutividade das PANi's dopadas com ácidos de cadeia longa são da mesma ordem de grandeza, porém, diminui com o aumento no tamanho do ânion dopante. No entanto, a presença desses dopantes volumosos deve diminuir a reticulação e a adesão intercadeias da PANi. Como o processo de calandragem, que será usado para obter as blendas, envolve, basicamente, tensões de cisalhamento, espera-se que a incorporação da PANi à NBR seja facilitada em relação à PANi/HCl.

Análise termogravimétrica (TGA)

Da análise das curvas de TGA obtidas (fig.1), podemos concluir que as PANi's dopadas com ADBS e ATBS são termicamente mais estáveis que a PANi/HCl e PANi/APTS e apresentam um processo principal de perda de massa em torno de 320°C. Os termogramas das NBR's (fig.2), apresentam um processo principal de perda de massa em torno de 460°C. A única variação ocorre nas borrachas com alto teor de acrilonitrila, onde observamos uma perda de massa em torno de 100°C, a qual, é atribuída à umidade, uma vez que, essas borrachas são mais polares e têm maior afinidade por água.

Figura 1. Termogramas TGA das PANi's (10°C.min⁻¹) de 25°-1000°C.Figura 2. Termogramas TGA das NBR's (10°C.min⁻¹) de 25°-1000°C.

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das blendas foram avaliadas através de ensaios de tração. A formulação da blenda e a granulometria das PANi's foram constantes para todas as amostras. As curvas tensão-deformação são apresentadas nas figs.3 e 4.

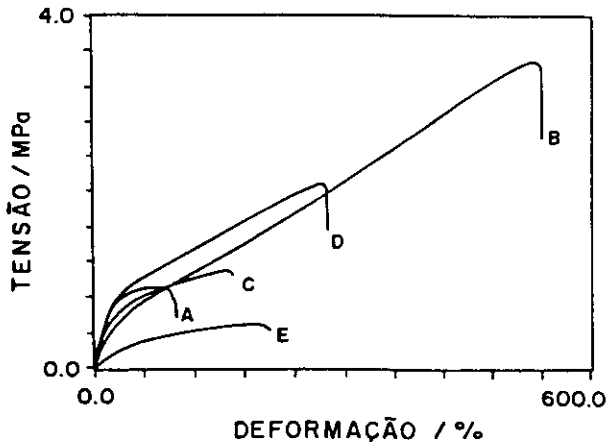


Figura 3. Curvas tensão-deformação para as blendas de PANi's/NBR-29%, A=ADBS, B=ATBS, C=APTS, D=HCl e E=NBR pura.

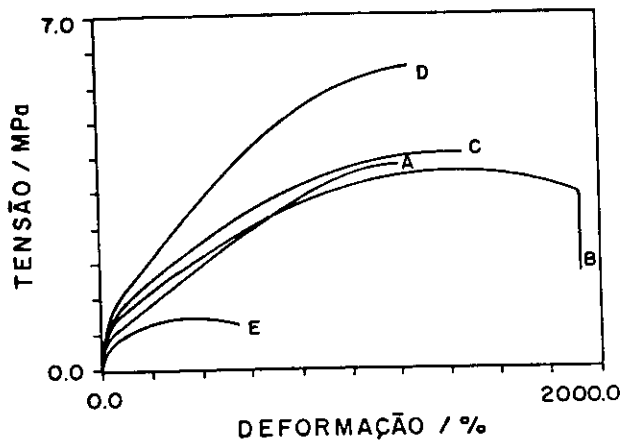


Figura 4. Curvas tensão-deformação para as blendas de PANi's/NBR-45%, A=ADBS, B=ATBS, C=APTS, D=HCl e E=NBR pura.

O tempo ótimo de vulcanização determinado experimentalmente foi de 30 minutos. Na tabela 2 encontram-se os valores de tensão de ruptura (σ_b), alongação de ruptura (c_b) e tenacidade para as diferentes blendas.

Tabela 2. Propriedades mecânicas
 σ_b = Tensão de ruptura
 c_b = Alongação de ruptura
Tenac. = Tenacidade

NBR	PANi	σ_b (MPa)	c_b (%)	Tenac.(J)
29%	-	0.49±0.05	195±34	0.173±0.069
	HCl	2.13±0.43	269±39	0.58±0.12
	ATBS	3.56±0.61	536±86	1.43±0.17
	APTS	1.12±0.32	155±89	0.30±0.14
	ADBS	0.95±0.10	89±9	0.21±0.02
45%	-	1.04±0.13	380±58	0.53±0.04
	HCl	6.06±1.50	1221±29	3.11±0.08
	ATBS	3.91±0.96	1513±437	2.51±0.84
	APTS	4.16±0.89	1495±83	2.12±0.59
	ADBS	4.00±0.58	1176±115	1.67±0.44

Como podemos observar pelos dados obtidos, a incorporação de PANi, em geral, altera as propriedades da NBR, atuando como um reforço. Independentemente da composição da borracha, a PANi que confere maior reforço a borracha é a PANi/ATBS, seguida da HCl. Considerando-se um mesmo tipo de PANi, podemos notar que, usando uma NBR com maior teor de acrilonitrila, também alteram-se as propriedades mecânicas da blenda. Por exemplo, a alongação de ruptura (c_b) aumenta, em torno de 290% se compararmos a NBR-29% pura e a blenda de PANi/ATBS/NBR-29%. Fazendo-se a mesma comparação entre a NBR-45% e a respectiva blenda com PANi/ATBS, verificamos que o aumento na c_b é de 400%. Isso pode ser verificado para os outros pares de PANi/NBR e para as demais propriedades (σ_b e tenacidade).

CONCLUSÃO

As PANi's dopadas com ácidos volumosos (ADBS, ATBS e APTS) apresentam condutividades da mesma ordem de grandeza, porém, menores que a da PANi/HCl. A estabilidade térmica das PANi's aumenta com a inserção desses dopantes volumosos, principalmente, no caso de ADBS e ATBS. A incorporação de PANi à NBR, altera as propriedades mecânicas desta, atuando como um reforço, sendo que, o efeito mais significativo foi observado com PANi/ATBS. Essa alteração nas propriedades mecânicas também é observada quando se aumenta o teor de acrilonitrila.

Agradecimentos: Os autores agradecem o CNPq por bolsas de estudos e à FAPESP (Processo nº:91/2561-9) por um auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] RODRIGUES, M.A. - Tese de Doutorado - UNICAMP (1991) - cap.I.
- [2] H. SHIRAKAWA, H.; Lewis, E.G; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K. e HEEGER, A.J. - *J. Chem. Soc.- Chem. Commun.* (1977) 578.
- [3] COWAN, D.O. e WEYGUE, A.D. - *Chem. Eng. News* 64 (1986) 29.
- [4] GÉNIES, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWISKI, M C. e TSINTAVIS, M.C. - *Synth. Met.* 36 (1990) 139.
- [5] CHIANG, J.C. e MACDIARMID, A.G. - *Synth. Met.* 13 (1986) 193.
- [6] GÉNIES, E.M.; SYED A.A. e TSINTAVIS, C. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 185. 85- apud ref.[4].
- [7] KOBAYASHI, J.; YONEYAMA, H. e TAMURA, H. - *J. Electroanal. Chem.* 161 (1984) 419-423.
- [8] BATICH, C.D.; LAITMEN, H.A. e CHOU, H.C. - *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 883.
- [9] JIANG, R. e DONG, S. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85 (1989) 1585.
- [10] JIANG, R. e DONG, S. - *Synth. Met.* 24 (1988) 255.
- [11] ARMES, S.P.; ALDISSI, M.; AGNEW, S. e GOTTFELD, S. - *Langmuir* 61 (1990) 1745.
- [12] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D. e MACDIARMID, A.G. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 2385.
- [13] CATTARIN, S.; DOUBOVA, L.; MENYOLI, G. e ZOTTI, G. - *Eleetrochim. Acta* 33 (1988) 1084.
- [14] CHAN, H.S.O. e HO, P.K.H. - *Synth. Met.* 35 (1990) 1084.
- [15] TASSI, E.L. e De PAOLI, M.A. - *J. Chem. Soc.- Chem. Commun.* (1990) 155.
- [16] De PAOLI, M.A.; DUEK, E.R. e RODRIGUES, M.A. - *Synth. Met.* 41 (1991) 973.
- [17] ODA, M. - Kokai Tokyo Koho JP 01 69-662- PAT.- *Chem. Abstr.* 111- 88795y- (1989).
- [18] U.S. Pat. 5-069-820- Allied Signal.
- [19] TASSI, E.L. - Tese de Doutorado- UNICAMP (1992)- cap.I.
- [20] HENDERSON, J.N. in, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"- Mark; Bikales; Overberger; Menges e Kroschwitz; eds.-John Willey & Sons- New York- 1985- vol.2- p.579.

SUMMARY

Polyaniline was chemically prepared in the presence of the following acids: dodecyl benzene sulfonic acid (ADBS), tetra propyl benzene sulfonic acid (ATBS), p-toluene sulfonic acid (APTS) and chloridric acid (HCl). These were blended with nitrilic rubbers by calendaring and were characterized by stress-strain measurements, thermal analysis and conductivity. The higher thermal stability is observed for PANi's prepared with ADBS and ATBS. However, their conductivity is lower than that of PANi/HCl. All PANi samples act as reinforcing filler for the nitrilic rubbers.