

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MATERIAIS ELASTOMÉRICOS HÍBRIDOS CONDUTORES

Alexandre Ferreira¹, Marcelo Clemente¹, Mirabel Cerqueira Rezende², Ana Paula Albers¹, Roselena Faez¹

¹Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – UNIVAP, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, 12244-000, São José dos Campos – SP, faez@univap.br

²Divisão de Materiais, CTA.

Resumo- A idéia de se utilizar materiais híbridos já existe há muitos anos, podendo a hibridização ser obtida por meio da combinação de vários materiais, como os polímeros e a caulinita que podem apresentar propriedades complementares. Este trabalho teve como objetivo a obtenção da polimerização *in situ* de polianilina dopada com DBSA sob agitação mecânica pelo processo de emulsão em uma matriz elastomérica de estireno-butadieno e a adição da caulinita neste composto, visando favorecer que a polimerização ocorra entre as camadas da caulinita, formando assim, uma cadeia polimérica mais linear e, desta forma, otimizando a condutividade do material.

Palavras-chave: polímeros condutores, polianilina, caulinita, materiais híbridos, borrachas, caracterização térmica.

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais e Metalúrgica

Introdução

A idéia de se utilizar materiais híbridos já existe há muitos anos, pois a hibridização permite agrupar propriedades particulares de cada componente que sejam favoráveis a determinadas aplicações. Na própria natureza existem materiais híbridos admiráveis, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de “automontagem” envolvendo interações eletrostáticas, pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Alguns exemplos típicos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonita (CaCO₃) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos; além disso os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos apresentam propriedades mecânicas extraordinárias (ESTEVES et al, 2004).

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas.

A hibridização pode ser obtida a partir de vários materiais tais como os polímeros. Uma classe em crescente avanço são os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) que possuem em sua cadeia duplas ligações conjugadas que por dopagem passam de isolante para condutores. Estes polímeros possuem uma vasta lista de aplicações que dependem do seu estado de oxidação (capacitores, baterias, dispositivos eletrocromáticos), da variação da condutividade

(sensores de pressão e gases, blindagem da radiação eletromagnética), dentre outras.

Dentre os PIC destaca-se a polianilina (PAni), que devido à sua boa condutividade, estabilidade e fácil síntese é considerada um importante aditivo condutor e candidato para o desenvolvimento de blendas condutoras (SOARES et al, 2005). A PAni pode ser dopada por protonação (LEYVA et al, 2002), sendo o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) bastante utilizado como agente dopante, resultando em um complexo de condução solúvel em solventes orgânicos (FAEZ et al, 2001; SOARES et al, 2005). Desta maneira, o DBSA também atua como surfactante, permitindo a polimerização da PAni em emulsão (LEYVA et al, 2002), formando um complexo PAni.DBSA termicamente estável (FAEZ et al, 2001).

Os polímeros podem ser combinados a vários materiais, sendo os argilominerais uma dessas possibilidades, pois possibilitam os processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares. Não só os espaçamentos lamelares são importantes, mas também a superfície de contato da argila com o polímero pode resultar em melhores propriedades (FARIAS et al, 2006).

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização térmica de um elastômero condutor via polimerização *in situ* da polianilina dopada com DBSA em uma matriz elastomérica de estireno-butadieno (SBR). Na etapa de preparação foi adicionado o argilomineral caulinita, visando favorecer a polimerização.

Materiais e Métodos

Materiais

Neste trabalho foram utilizados: anilina (Synth, 90%), DBSA (Fluka, 90%), persulfato de amônio (Synth, 98%), clorofórmio (FMaia), metanol (FMaia), caulinita (Argila Tambaú) e o copolímero estireno-butadieno (Nitriflex, 27% estireno e 73% butadieno).

Preparação do material elastomérico híbrido

O SBR foi solubilizado em clorofórmio para posterior uso na preparação do material híbrido. Em paralelo uma solução contendo a argila caulinita, o DBSA e a anilina foram preparados homogeneizando-se os componentes por agitação em banho de ultra-som durante 1h. Foram preparadas 12 amostras com diferentes quantidades de argila e polianilina em relação ao SBR (10g) como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Amostras preparadas variando a quantidade de PAni e argila para a mesma quantidade de SBR.

% (m/m)		PAni / SBR		
		10	15	20
Argila / SBR	3	Am1	Am2	Am3
	5	Am4	Am5	Am6
	8	Am7	Am8	Am9
	10	Am10	Am11	Am12

A solução de argila/anilina/DBSA foi adicionada à solução de SBR mantendo-se em agitação mecânica por 1h a fim de homogeneizar totalmente as duas soluções. Finalmente, adicionou-se durante 10min a solução aquosa do oxidante persulfato de amônio:

A reação foi mantida sob agitação mecânica a 0°C até atingir a coloração verde esmeraldina, cor que indica a polimerização da PAni. Após isso mantido o meio em reação por mais uma hora para obter reação total. Finalizada a reação, a emulsão foi desestabilizada por adição desta sobre metanol. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol para eliminar o excesso de oligômeros de anilina e, posteriormente, filtrado e seco à vácuo por 24h. Os compósitos foram moldados por compressão a 120°C e 1ton, em placas de 100cm² e cerca de 1mm de espessura.

Caracterização

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas utilizando-se um equipamento da Perkin Elmer Series Thermal Analysis System, modelo TGA 7 e Pyris 1, na divisão de Materiais (AMR) CTA. As condições utilizadas nas análises TG foram: massa de amostra em torno de 10 mg, faixa de temperatura de 30 a 750°C, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Análises termogravimétricas são muito utilizadas para caracterizar o comportamento térmico de materiais. Para misturas poliméricas esta técnica pode ser muito útil na determinação do teor real dos componentes da mistura. Analisando-se as curvas TG das misturas e comparando-se com o elastômero puro verificou-se que os mecanismos de termodecomposição são diferentes (Figura 1). O SBR puro possui três etapas de termodecomposição. A primeira, de 150 a 350°C, atribuída à saída de óleos graxos e sabões resinosos em decorrência do método de obtenção do copolímero ser emulsão. A segunda etapa, de 350 a 460°C, atribuída à despolimerização das unidades polibutadiênicas e a terceira etapa, de 460 a 600°C, atribuída à degradação total das unidades de poliestireno (DUTRA et al, 2004).

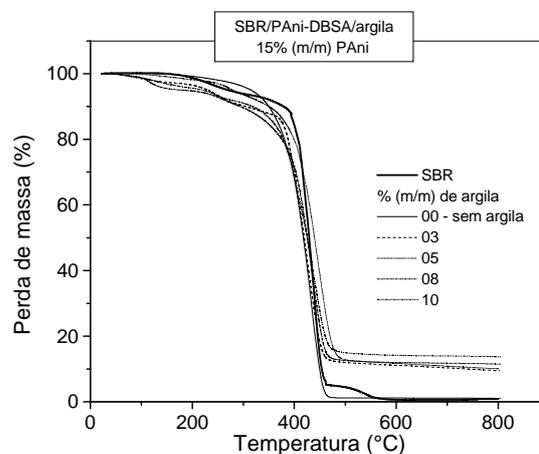


Figura 1: Curvas TG de misturas contendo 15%(m/m) de PAni/SBR contendo diferentes teores de argila.

Ainda na Figura 1, têm-se as curvas TG de misturas contendo 15% de PAni e 3 (Am1), 5 (Am4), 8 (Am7) e 10% (Am10) de argila em relação ao SBR. Para amostra sem adição de argila verificou-se apenas uma etapa de termodecomposição sem a presença de resíduo no final da degradação do material. A adição da argila no material híbrido modificou o mecanismo de termodecomposição e observaram-se três

etapas. Neste caso, observou-se que o resíduo formado é influenciado pelo teor de argila. O resíduo obtido após a degradação do material híbrido é constituído de polianilina e argila, evidenciando que a presença do argilomineral caulinita impediu a completa reação de degradação da PANi, por um mecanismo ainda não elucidado. O que se supõe é que a PANi tenha sido polymerizada na superfície da caulinita e desta forma, se ancorado no argilomineral, resultando em uma cadeia mais ordenada (linearização da cadeia polimérica), da mesma forma como observado para compósitos de PANi/Argila (Figura 2). Esse mesmo mecanismo seria o responsável pela degradação parcial da PANi.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos de difração de raios x da argila, da PANi-DBSA (sem argila) e da PANi-DBSA/argila. O pico atribuído à linearização é em $2,6^\circ$. Este mesmo não é observado para PANi-DBSA sem adição de argila (FARIAS et al, 2006).

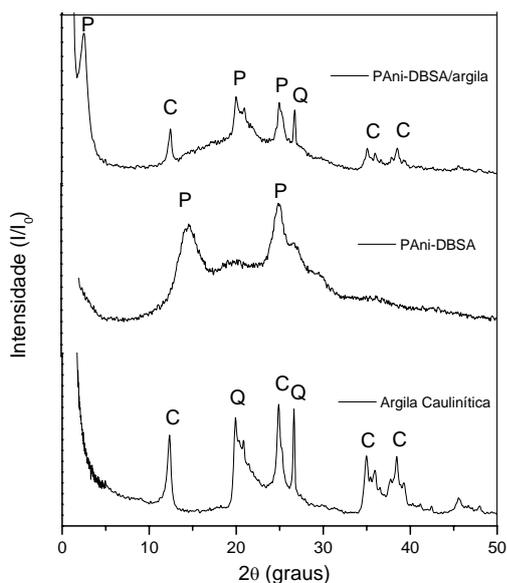


Figura 2: Difração de Raios X da argila, PANi-DBSA e PANi-DBSA/argila. (C – Caulinita, P – Polianilina, Q – Quartzo)

As Figuras 3 a 5 mostram as curvas TG de materiais híbridos contendo diferentes teores de PANi e argila. Verifica-se que os materiais híbridos possuem temperatura inicial de termodecomposição inferior ao SBR puro. Esta temperatura varia em função do teor de argila e polianilina utilizado. Todos os compostos híbridos possuem três etapas de termodecomposição, sendo que a última, atribuída à degradação da cadeia polimérica do copolímero SBR, possui menor velocidade de decomposição. Isto é

observado pela inclinação da curva nesta terceira etapa. Analisando o final da curva TG pode-se observar o aparecimento de resíduos. Estes podem ser atribuídos à argila e à polianilina, como discutido anteriormente.

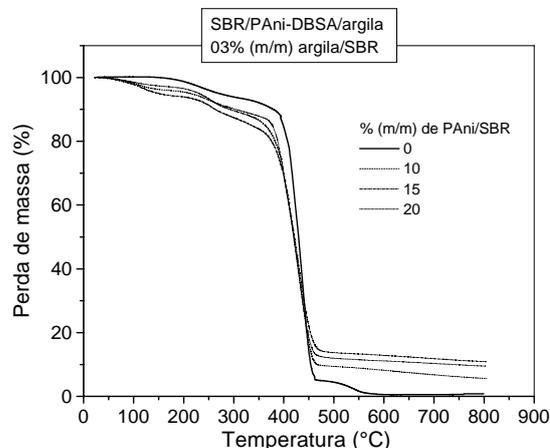


Figura 3: Curvas TGA de SBR/PANi-DBSA contendo 3%(m/m) de argila, variando-se o teor de PANi.

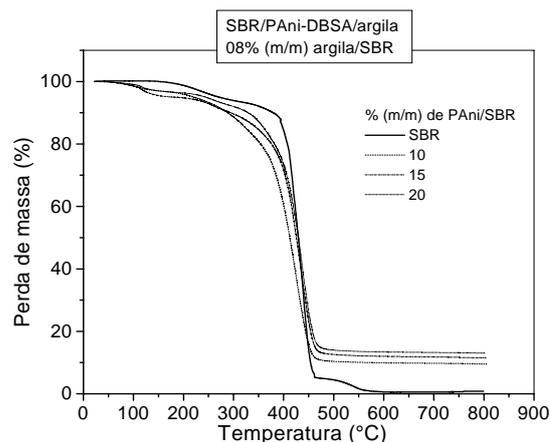


Figura 4: Curvas TGA de SBR/PANi-DBSA contendo 8%(m/m) de argila, variando-se o teor de PANi.

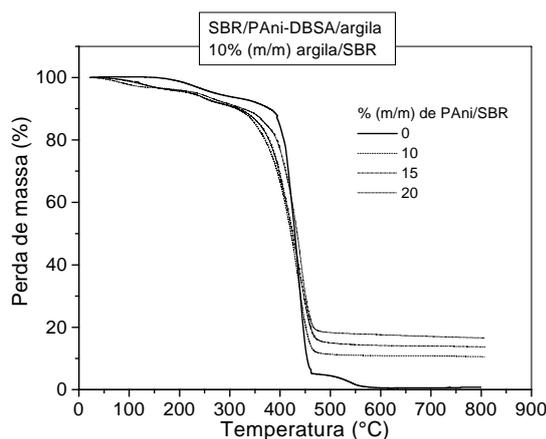


Figura 5: Curvas TGA de SBR/PAni-DBSA contendo 10%(m/m) de argila, variando-se o teor de PAni.

Para melhor visibilidade do sistema a Tabela 2 apresenta nas duas primeira colunas os teores de argila e PAni teóricos adicionados ao sistema, enquanto a terceira coluna corresponde às quantidades de resíduo que foram estimadas por meio dos gráficos de TG apresentados.

A quarta coluna foi obtida pela subtração da terceira (%Resíduo) com a primeira coluna (% Argila adicionada), obtendo desta maneira, o teor estimado de PAni no resíduo.

Tabela 2: Comparação entre valor teórico e experimental de polianilina no material.

Amostr a	%Argila	% PAni	%Resíduo	% PAni resíduo
Am1	3	10	8	5
Am2	3	15	11	8
Am3	3	20	13	10
Am7	8	10	10	2
Am8	8	15	12	4
Am9	8	20	13	5
Am10	10	10	11	1
Am11	10	15	14	4
Am12	10	20	17	7

Para compostos contendo 3% de argila verificou-se que 50% da polianilina adicionada ficaram ancoradas na argila. Este comportamento também é observado para amostras contendo 8% de argila, sendo que neste caso aproximadamente 25% de polianilina ficaram ancoradas. Assim, tem-se que a adição de maiores teores de argila não resulta em maior ancoragem da polianilina.

Para compostos contendo 10% de argila, observou-se segregação de suas partículas na

superfície do material híbrido. O excesso de argila também resultou em menor porcentagem de polianilina presente no resíduo final.

Conforme observado no laboratório, no qual diversas amostras foram inicialmente sintetizadas sem adição da argila, deve-se salientar que a não adição do argilomineral ao sistema impossibilitou a obtenção do material elastomérico condutor (SBR/PAni), devido à degradação da borracha e/ou a não polimerização da anilina, nas várias tentativas que se sucederam.

Conclusão

A adição de 3% de argila resultou no ancoramento e linearização de grande porcentagem da polianilina presente no sistema. Essa linearização facilitou o processamento do material híbrido, bem como a reprodutibilidade do processo. Este último fator é de extrema importância no processamento de polímeros condutores em matrizes poliméricas.

Referências

- ESTEVES, A.C.C. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. Química Nova, vol.27, n.5, 798-806, 2004.
- Farias, E. D.; Albers, A. P. F.; Soto-Oviedo, M. A.; Faez, R. Síntese de nanocompósito condutor de polianilina/argila: obtenção e caracterização, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006.
- SOARES, B. G. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber. Instituto de macromolécula, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em agosto de 2006.
- LEYVA M. E. Obtenção in situ de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina. Revista Matéria, Rio de Janeiro, vol.6, n.2, p.1-10, 2002.
- FAEZ, R. A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect. European Polymer Journal 37, p.1139-1143, 2001
- DUTRA, R. C. L. Determinação do Teor de NR/SBR em Misturas: Associação de Dados DTG e FT-IR. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.14, n.5, p.334-338, 2004.