

MATERIAIS HÍBRIDOS CONDUTORES DE POLIANILINA E BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR) PREPARADOS POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU

Marcelo Clemente¹ Profa. Dra. Roselena Faez² Profa. Dra. Ana Paula Albers³

¹Univap/Engenharia Materiais, Marcc1603@yahoo.com.br

²Unifesp/ Bairro Eldorado, Diadema, SP, rosefaez@gmail.com

³anapaula@geometrabte.com.br

Resumo - Esse trabalho tem por objetivo o estudo de métodos e obtenção de novos materiais híbridos, para isso foi feita a preparação e caracterização de um material híbrido baseado na polianilina (PAni) dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico, borracha estireno-butadiêno e argilomineral (caulinita). O material híbrido foi preparado pela polimerização "in situ" de anilina na presença argila, DBSA e SBR em clorofórmio. As proporções da composição em peso são PAni/SBR de 10, 15 e 20% e argila/SBR de 3, 5, 8 e 10%. Foi também preparada uma amostra com 10% em peso de PAni/SBR e 3% em peso de argila/SBR na qual foram retiradas alíquotas durante o processamento com tempo de 60, 90, 120 e 150 min. para analisar a morfologia. Verificou-se que o período de indução para a formação da PAni-DBSA aumentou na presença da argila. A condutividade do híbrido aumenta com o teor de PAni. Os materiais foram caracterizados por MEV, análise termogravimétrica e medidas de condutividade.

Palavras-chave: Polianilina, ácido dodecilbenzenossulfônico, SBR, polimerização "in situ", argilomineral caulinita.

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais

Introdução

Alguns polímeros contendo ligações duplas conjugadas e/ou anéis aromáticos em suas cadeias apresentam propriedades como baixos potenciais de ionização, alta afinidade eletrônica e transições eletrônicas de baixa energia. Esta classe de macromoléculas, chamadas de polímeros intrinsecamente condutores (PIC), representam uma importante área de pesquisa, as aplicações tecnológicas destes materiais são inúmeras: baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, biosensores, janelas inteligentes, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais etc. (MATTOSO et al 1996). Grande parte dos trabalhos envolvendo polímeros condutores utiliza a polianilina (PAni). A polianilina sintetizada quimicamente dopada com ácidos funcionalizados cujos ânions são surfactantes em sua maioria como, por exemplo, o ácido dodecil benzeno sulfônico (FAEZ et al, 2001).

Um material híbrido é definido como uma mistura de diferentes fases (orgânica/inorgânica) e é uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais. Materiais híbridos são materiais com propriedades únicas e combinadas, por exemplo, entre um material orgânico "polímero condutor" e um material inorgânico um "argilomineral". Neste sentido, procura-se o desenvolvimento de materiais híbridos no qual uma nova propriedade é formada, ou uma propriedade já existente é melhorada. Normalmente as características desejadas não

são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares (CASTELVETRO et al 2004).

Metodologia

Foram preparados dois tipos de misturas de SBR/PAni, pela polimerização da anilina na matriz SBR uma sem a adição de argilomineral caulinita e outra com a adição do mesmo. Na mistura sem o argilomineral utilizou-se 5, 10, 15 e 50% (m/m) de anilina em relação à borracha SBR. A polimerização da anilina foi realizada quimicamente pela oxidação do monômero, utilizando-se uma solução oxidante perssulfato de amônio 1mol.L^{-1} em meio ácido DBSA (ácido dodecilbenzeno sulfônico) 1mol.L^{-1} . Inicialmente dissolveu-se a borracha SBR, cortada em cubos de $\sim 5\text{mm}$, em uma solução de clorofórmio contendo 25% de álcool etílico. Após completa dissolução adicionou-se a anilina e o DBSA. Para obtenção da emulsão foi adicionada água destilada sob forte agitação. Após, adicionou-se a solução de oxidante para iniciar a reação de polimerização.

Na preparação dos materiais híbridos de SBR/polianilina/argila o SBR foi solubilizado em clorofórmio. 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 como mostra a Tabela 1. A solução de argila/anilina/DBSA foi adicionada à solução de SBR mantendo-se em agitação mecânica por 1h, adicionou-se durante 10min a solução aquosa do oxidante.

Em ambas as soluções com e sem a adição do argilomineral caulinita a reação foi mantida sob agitação mecânica a 0°C até atingir a coloração verde esmeraldina mantido o meio em reação por mais uma hora. Após isso foi adicionado metanol sobre esta, o precipitado foi filtrado e lavado com etanol e seco a vácuo por 24h. Os materiais foram moldados por compressão a 120°C e 1ton, em placas de 5cm² e cerca de 1mm de espessura.

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

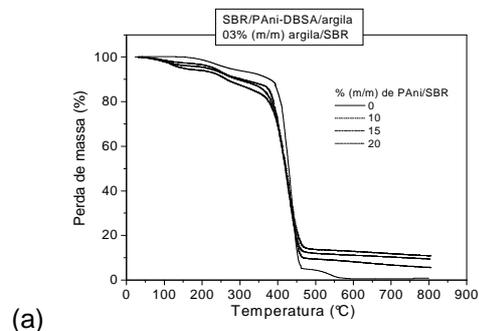
% (m/m)		PANi / SBR		
		10	15	20
Argila / SBR	3	Am1	Am2	Am3
	5	Am4	Am5	Am6
	8	Am7	Am8	Am9
	10	Am10	Am11	Am12

Para analisar o efeito do tempo de reação na estrutura dos materiais híbridos foram preparadas amostras contendo 15% anilina e 40% argila. Durante a reação de polimerização foram retiradas alíquotas em 60, 90, 120 e 150 min e estas foram lavadas, secas e prensadas como descrito anteriormente. A morfologia dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM5310. As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido e colocadas em fita condutora de carbono sobre stub de liga de alumínio, foram metalizadas previamente à análise. Por sputering receberam 21,0 nm de camada de ouro para melhor interação da amostra com o feixe de elétrons. A energia do feixe incidente foi de 15 kW. O comportamento térmico do material foi realizado por termogravimetria utilizando Análise termogravimétrica em 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 TGA 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. As análises de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp, utilizando-se o método quatro pontas com um medidor de condutividade Cascade

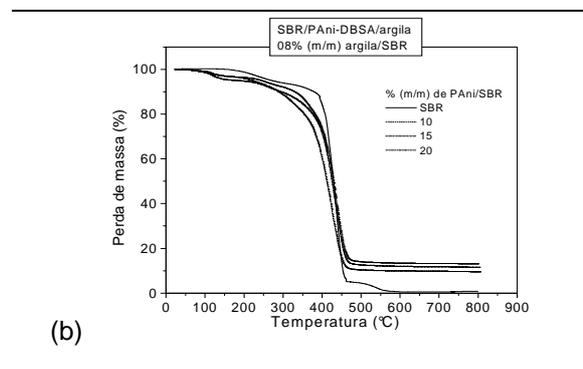
Microtech C4s-64 acoplado com uma fonte Keithley 236, um multímetro e um amperímetro.

Resultados e Discussões

A figura (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 polimerizada na superfície da caulinita e, desta forma, se ancorado no argilomineral, resultando em uma cadeia mais ordenada, da mesma forma como observado para compósitos de PANi/Argila. Esse mesmo mecanismo seria o responsável pela degradação parcial da PANi. Esta polimerização na superfície pode ser explicada pela interação do íon positivo do monômero anilina com a superfície negativa da argila, provocando desta forma o ancoramento e, após a polimerização.



(a)



(b)

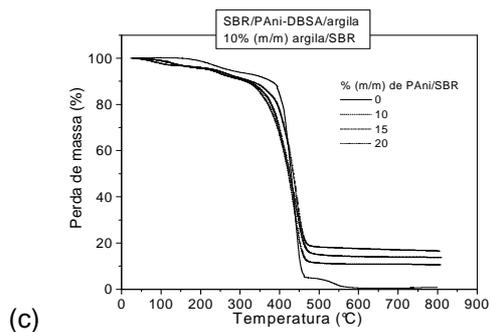


Figura 1 - Curvas TG de SBR/PAni-DBSA contendo (a) 3, (b) 8 e (c) 10 % (m/m) de argila e diferentes teores de PAni.

As figura 2 a 6 mostram as micrografias de fratura dos materiais híbridos. Verificam-se formações cristalinas com diferentes morfologias que aparentemente, são funções das variáveis utilizadas para a obtenção dos materiais. Observa-se que a adição da argila alterou a morfologia do material quando comparado com a mistura PAni/SBR (Figura 2).

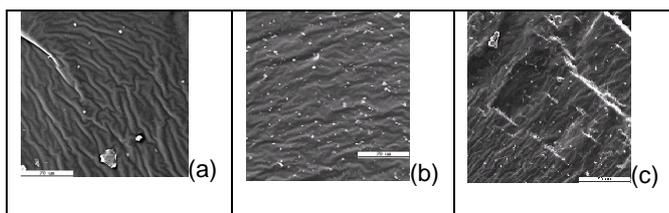


Figura 2 - MEV de amostras contendo 5% de PAni (a), 10% (b), 15% (c) em matriz de SBR

Com base nos resultados obtidos observa-se que em baixas concentrações de polianilina (10%) e argila (3%), obtiveram-se poucas formações ordenadas de polianilina (tubular, hexagonal, fibrilar, etc.). Aumentando-se a concentração de PAni e argila, respectivamente, 15 e 5%, iniciou-se o aparecimento de estruturas hexagonais, grades, folhas, etc.

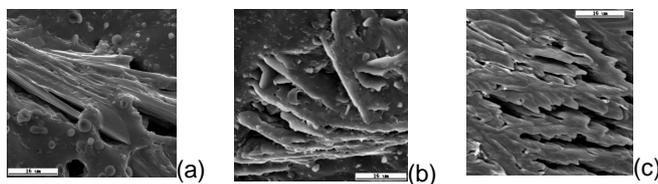


Figura 3 - MEV de amostras contendo 3% de argila (a) 10, (b) 15 e (c) 20% de PAni-DBSA

Com aumento da concentração de PAni/argila verificaram-se maiores quantidades das estruturas cristalinas. Isto indica que estes fatores, teor de PAni e argila, são responsáveis pela formação de cristais. Vale salientar que a obtenção desta fase cristalina está relacionada não apenas com a polianilina, mas com a sinergia que ocorreu entre os componentes desta mistura. Observa-se que

existe uma forte contribuição da matriz, pois em alguns casos a fibra está "incrustada" nesta, sugerindo que houve uma contribuição para nuclear e crescer os cristais neste ponto.

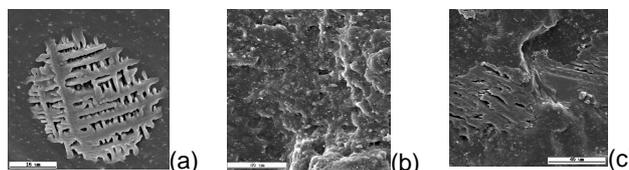


Figura 4 - MEV de amostras contendo 5% de argila e (a) 10, (b) 15 e (c) 20% de PAni-DBSA

Verifica-se também, que as formações são geradas inicialmente pela contribuição da argila (Figura 7), sugerindo uma ordem de formação dos cristais, inicialmente a nucleação, (Figura 7-a), onde as partículas claras são cristais de argila e a fase mais escura é de PAni. Após, os cristais de polianilina se formam copiando a estrutura cristalina da argila, (Figura 7-b). Estes por sua vez se aglomeram e crescem formando um veio, (Figura 7-c). Este veio formado pode adquirir várias morfologias, sendo que as figuras, (Figura 7-(e e f)), mostram a formação de folhas e fibras, respectivamente.

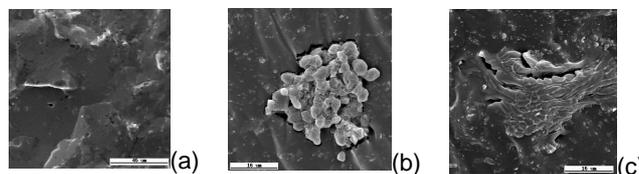


Figura 5 - MEV de amostras contendo 8% de argila (a) 10, (b) 15 e (c) 20% de PAni-DBSA

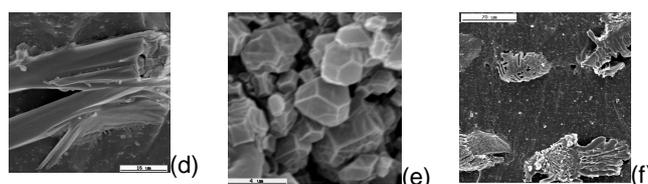
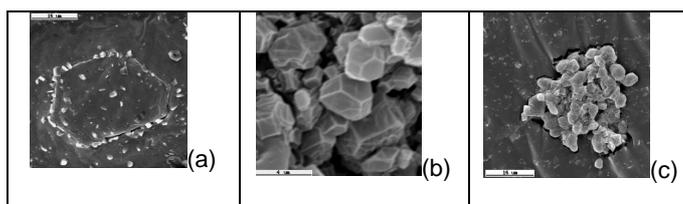


Figura 6 - MEV de amostras contendo 10% de argila (d) 10, (e) 15 (f) 20% de PAni-DBSA



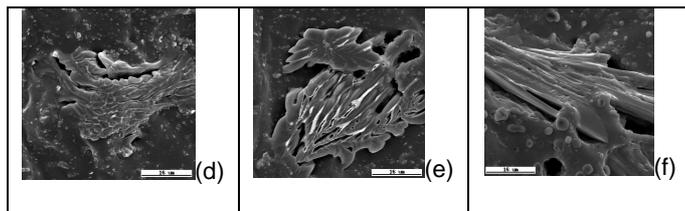


Figura 7 - Desenvolvimento de formação e crescimento dos cristais

Para compreender melhor este fenômeno foram realizados experimentos utilizando-se uma formulação (15% anilina e 40% argila) e alíquotas foram retiradas em 15, 30, 60, 90, 120 e 150 min de reação. Com as análises de MEVs pode-se observar a morfologia dos materiais híbridos com relação ao tempo de polimerização, na Figura 8 a morfologia de materiais retirados após 1 h de reação, observam-se alguns pontos brancos que são atribuídos às formações regulares iniciais (cristais) que “parecem” nuclear. Esta nucleação ocorre na forma de “agulhas”, (Figura 8 a e b). A figura, (Figura 8 c, d, e), mostram morfologias de amostras retiradas com 1,5 h de reação. Verifica-se que as “agulhas” se transformaram em formações regulares do tipo fibras e grades. Após 2 h de reação observam-se, além das formações já mencionadas anteriormente, estruturas tipo folhas (Figura 8 f,g). O crescimento das folhas se intercepta formando as grades. Pode-se verificar que quanto maior tempo de reação maior é o tamanho e a diversidade de formações regulares comprovando a teoria de nucleação e crescimento (Figura 8 h,i). Notou-se dificuldade para a fratura nas amostras com aumento do tempo de síntese, visto que o tempo de permanência no N₂ foi maior para permitir a fratura da amostra.

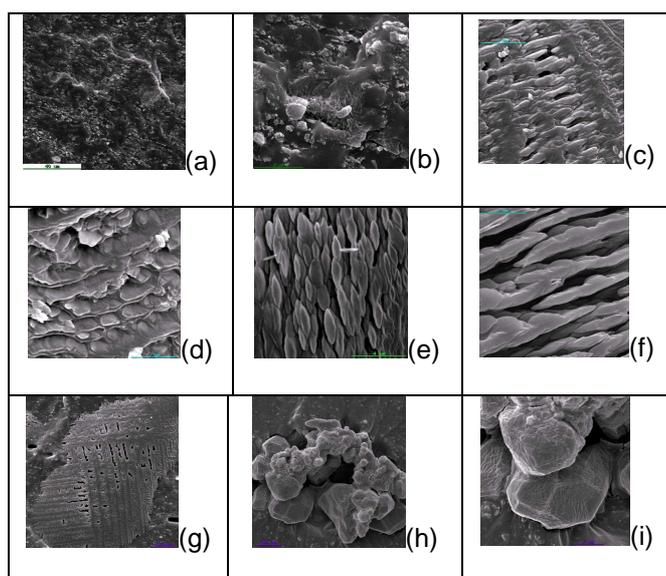


Figura 8 - Amostras com 1 horas (a,b), com 1,5 hora de reação (c,d,e), com 2 horas de reação (f,g) e com 2,5 horas de reação (h,i)

A Tabela 2 apresenta os valores de condutividade elétrica das amostras. Para amostras contendo 10% de PANi, verifica-se que a condutividade diminui com o aumento do teor de caulinita (material isolante). Entretanto, para amostras contendo 15 e 20% de PANi, os valores de condutividade aumentam com o teor de argila. Este fato pode ser atribuído, provavelmente, as estruturas cristalinas diferenciadas formadas.

Tabela 2: Valores de condutividade elétrica dos materiais híbridos

		σ (S.cm ⁻¹)		
% (m/m)		PANi / SBR		
		10	15	20
Argila / SBR	3	3,3 E-5	1,8 E-5	4,1 E-5
	5	3,0 E-5	2,7 E-5	1,3 E-4
	8	1,3 E-5	1,3 E-4	5,8 E-4
	10	0,8 E-5	2,8 E-4	8,0 E-4

Conclusão

A adição de 3% de argila resultou no ancoramento e linearização de grande porcentagem da polianilina presente no sistema concluído pelos resultados de análise de TG. 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. A adição da argila permitiu a formação de estruturas cristalinas da polianilina que podem melhorar o comportamento mecânico e condutividade dos materiais. Com o tempo a reação forma-se pequenos cristais da polianilina na superfície da argila os quais crescem formando as estruturas mais complexas observadas pela análise de MEV.

Referências

- FAEZ, R. A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect. European Polymer Journal 37, 1139-1143, 2001
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades, Químicas Nova, n.19, p. 388, 1996.
- CASTELVETRO, V; De Vita, C; Nanostructured hybrids materials from aqueous polymer dispersion. Advances in Colloid and Interface Science, in press, 2004.