UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

BLENDAS DE POLIANILINA E BORRACHA NITRÍLICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCIO ROBERTO VALLIM

02 26825
TESE 244B

Orientador: Prof. Dr. MARCO-AURELIO DE PAOLI

Co-Orientadora: Profa. Dra. MARIA ISABEL FELISBERTI

CAMPINAS - 1995

13 MAR 1996
BIBLIOTECA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE IQ
N.º CHAMADA
V. Ex.
TOMBO BC 26825
PROC. 667/96
C D X
PREÇO 11,00
DATA 08/02/96
N.º CPD
CM00083346-9

26825
02
TESE 244B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

Vallim, Marcio Roberto
V244b Blendas de polianilina e borracha nitrílica / Marcio Roberto Vallim. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995

Orientador: Marco Aurelio de Paoli.
Co-Orientador: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação(mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Polímeros Condutores. 2. Blendas. 3. Polianilina. I. De Paoli, Marco Aurelio. II. Felisberti, Maria Isabel. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

BLENDAS DE POLIANILINA E BORRACHA NITRÍLICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCIO ROBERTO VALLIM

02 26825
TESE 244B

Orientador: Prof. Dr. MARCO-AURELIO DE PAOLI

Co-Orientadora: Profa. Dra. MARIA ISABEL FELISBERTI

CAMPINAS - 1995

13 MAR 1995
BIBLIOTECA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE IQ
N.º CHAMADA:
V. Ex.
TOMBO BC 26825
PROC. 667/96
C [ ] D [X]
PREÇO 11,00
DATA 08/02/96
N.º CPD
CM00083346-9
02 26825
TESE 244B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

Vallim, Marcio Roberto
V244b Blendas de polianilina e borracha nitrílica / Marcio Roberto Vallim. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995

Orientador: Marco Aurelio de Paoli.
Co-Orientador: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação(mestrado).- Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Polímeros Condutores. 2. Blendas 3. Polianilina. I. De Paoli, Marco Aurelio. II. Felisberti, Maria Isabel. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV Título.

Dedico este trabalho às pessoas que mais amo neste mundo:

à minha filha Mariana, pela luz e pelo amor que trouxe à minha vida,

à minha esposa Rosana, pelo afeto e carinho, principalmente, nos momentos difíceis,

aos meus pais, Diaulas e Maria do Carmo, pelo esforço para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Marco, pela orientação e amizade.
A Bel, pelas discussões sobre o trabalho.
Aos colegas de grupo: Rita, Valdir, Liliana, Ana Maria, Eliana, Milena, Toy, Túlio e Daltamir, pelo maravilhoso convívio e pela amizade.
Ao CNPq e FAPESP, pelas bolsas concedidas.
A Hoechst e a Nitriflex, pelos reagentes e matérias-primas concedidas.
A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

M.I. Felisberti, M.A. De Paoli, M.R. Vallim, V. Mano, R.A. Zoppi e L.E.P. Santos, Chemical Preparation of Conductive Polymer Blends, V International Macromolecular Coloquium, Gramado, RS, Setembro, 1992.

M.R. Vallim, M.A. De Paoli e M.I. Felisberti, Síntese química e caracterização de polianilina dopada com diferentes tipos de ácidos, 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, Maio, 1993.

M.R. Vallim, M.A. De Paoli e M.I. Felisberti, Blendas de polianilina e borracha nitrílica, 2° Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, SP, Outubro, 1993.

M.R. Vallim, M.I. Felisberti e M.A. De Paoli, Polyaniline/NBR Blends: Effect of Phase Separation in Mechanical Properties, 2° Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4° Simpósio Latino-Americano de Polímeros, 6° Colóquio Internacional de Macromoléculas, Gramado, RS, Setembro, 1994.

□

ABREVIAÇÕES

PIC = polímero intrinsecamente condutor

PAc = poliacetileno

PAni = polianilina

PPy = polipirrol

PTh = politiofeno

AC = acetato de celulose

ECS = eletrodo de calomelano saturado

PVC = policloreto de vinila

FT-IR = espectrocopia de infravermelho com transformada de Fourier

DSC = calorimetria diferencial de varredura

MEV = microscopia eletrônica de varredura

Tg = temperatura de transição vítrea

i = corrente em A

t = tempo em s

n = número de elétrons usados no processo redox

v = velocidade de varredura em $mV.s^{-1}$

T = temperatura em graus Celsius

S = siemens = ohm^{-1}

ν = número de onda em cm^{-1}

σ_{sup} = condutividade superficial em S

σ_{vol} = condutividade volumétrica em $S.cm^{-1}$

E = módulo de Young em MPa

E' = módulo de armazenamento em Pa

E" = módulo de perda em Pa

tan δ = tangente de delta ou fator de perda = $E".E'^{-1}$

σ_b = tensão de ruptura em MPa

ε_b = deformação de ruptura em %

W = tenacidade em J

INDÍCE

RESUMO 1
ABSTRACT 2
INTRODUÇÃO GERAL 3
OBJETIVOS 5

CAPÍTULO I - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS POLIANILINAS

I.1 - INTRODUÇÃO
I.1.1 - POLIANILINA - CONSIDERAÇÕES GERAIS 7

I.2 - PARTE EXPERIMENTAL
I.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS 9
I.2.2 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 9
I.2.3 - SÍNTESE DAS PAni's 9
I.2.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS PAni's 10

I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO
I.3.1 - ANÁLISE ELEMENTAR 11
I.3.2 - RENDIMENTO E CONDUTIVIDADE 12
I.3.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 13
I.3.4 - INFRAVERMELHO FT-IR 15
I.3.5 - VOLTAMETRIA CÍCLICA 17

I.4 - CONCLUSÃO 19

I.5 - BIBLIOGRAFIA 20

CAPÍTULO II - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS NBR/PAni

II.1 - INTRODUÇÃO

II.1.2 - BLENDAS E COMPÓSITO DE PAni 23

II.1.1 - NBR - CONSIDERAÇÕES GERAIS 24

II.2 - PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS 25

II.2.2 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 25

II.2.3 - PREPARAÇÃO DAS BLENDAS NBR/PAni 26

II.2.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS NBR/PAni 27

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS NBR's 28

II.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS NBR/PAni

II.3.2.1 - ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE 29

II.3.2.2 - ENSAIOS DE TRAÇÃO 32

II.3.2.3 - ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA 35

II.3.2.4 - ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA 38

II.3.2.5 - ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO 41

II.3.2.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 44

II.4 - CONCLUSÃO 46

II.5 - BIBLIOGRAFIA 47

CONCLUSÃO GERAL 48

RESUMO

Polianilina, preparada quimicamente, foi dopada com diferentes tipos de ácidos, usando-se perssulfato de amônio como agente oxidante a pH 1,0. Os ácidos utilizados foram: ácido dodecil benzenossulfônico (ADBS), ácido tetra-propil benzenossulfônico (ATBS), ácido p-tolueno sulfônico (APTS) e ácido clorídrico (HCl). A condutividade volumétrica das polianilinas dopadas com ácidos de alto peso molecular foi menor que a condutividade volumétrica do material preparado com HCl, porém, a estabilidade térmica deste é menor.

Blendas dessas polianilinas e diferentes tipos de borracha nitrílica foram preparadas por mistura mecânica em moinho de rolos. A condutividade volumétrica e as propriedades mecânicas das blendas, dependem de sua composição. O aumento no teor de polianilina proporciona maior condutividade, porém, torna o material mais duro e quebradiço.

ABSTRACT

Chemically prepared polyaniline was doped whit diferents acids by using amonium perssulfate as oxidant agent at pH 1,0. The following acids were used: dodecil benzene sulfonic acid (ADBS), tetra-propil benzene sulfonic acid (ATBS), p-toluene sulfonic acid (APTS) and chloridric acid (HCl). The polyanilines doped whit funcionalized acids showed smaller volumetric conductivity and larger thermal stability than one doped whit HCl.

Blends whit these polyanilines and different kinds of nitrilic rubbers were prepared by mechanical mixture by using roll mill. The volumetric conductivity and mechanical properties of blends depend on its composition. Increasing the polyaniline content increases the volumetric conductivity, however, makes the material stiff and britlle.

INTRODUÇÃO GERAL

Até o início da década de 70, quando se demonstrou ser possível sintetizar filmes de pouco interesse técnológico de poliacetileno fracamente semi-condutor (10^{-9} $S.cm^{-1}$, Shirakawa *et alli*, 1974), os polímeros orgânicos possuíam muitas aplicações distintas, dentre as quais, a de isolantes elétricos (De Paoli e Menescal, 1986). Foi somente a partir da verificação de que o tratamento desses filmes com ácidos ou bases de Lewis aumentava a sua condutividade em até 10 ordens de grandeza (MacDiarmid *et alli*, 1977), que aumentou o interesse dos pesquisadores sobre esse tipo de material, o que, resultou num grande avanço nessa área e na preparação de outros polímeros intrinsecamente condutores (PIC's), tais como: poli(trans-acetileno), polianilina, polipirrol e politiofeno, dentre outros.

Além da condutividade elétrica, as propriedades eletroquímicas e eletrocrômicas são outras características importantes dos PIC's, os quais, podem passar, reversivelmente, do estado isolante para o estado condutor. Esse comportamento é devido a presença de uma longa estrutura poliênica com elétrons conjugados na cadeia desses polímeros. Esta pode ser oxidada ou reduzida. Esses processos de redução ou oxidação (adição ou remoção de elétrons) criam cargas negativas ou positivas nas cadeias que serão neutralizadas por contra-íons (cátions ou ânions) presentes no sistema. A passagem de um PIC do estado isolante para o estado condutor é chamada dopagem, em analogia a dopagem dos semi-condutores inorgânicos, embora a físico-química desses processos seja diferente. No caso dos semi-condutores inorgânicos, o aumento na condutividade ocorre devido a introdução de impurezas (da ordem de ppm) no retículo cristalino dos mesmos, causando uma distorção em sua estrutura de bandas eletrônicas (Cowan e Weygue, 1986).

Devido às características expostas acima os PICs oferecem grandes possibilidades de aplicações técnológicas, tais como: baterias, blindagem eletromagnética, sensores e dispositivos eletrocrômicos, coberturas anti-estáticas, membranas, etc (Ivaska, 1991; Scrosati, 1989; Billinghan e Calvert, 1989; Zoppi e De Paoli, 1993). No entanto, existem alguns problemas a serem enfrentados, tais como: a instabilidade ao ar e a dificuldade no processamento. O poliacetileno, por exemplo, é instável ao ar (MacDiarmid *et alli*, 1977). A insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos comuns e a infusibilidade dos PIC's são as principais causas de dificuldades no seu processamento. Isto tem sido contornado pela preparação de copolímeros e blendas que compreendam boas propriedades elétricas e mecânicas (De Paoli *et alli*, 1985; Zoppi e De Paoli, 1992; Tassi e De Paoli, 1992).

A polianilina (PAni) é um PIC especialmente interessante por se tratar de um material barato, fácil de sintetizar, que apresenta boa estabilidade ambiental e condutividade elétrica. Por outro lado, a borracha nitrílica (NBR) é um elastômero isolante com boas propriedades

mecânicas e alta resistência ao entumescimento por solventes e ao ataque de ácidos e alcális. Dessa forma, o sistema NBR/PAni apresenta boas perspectivas para a preparaçao de blendas para aplicações técnológicas.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a preparação de um material elastomérico com condutividade elétrica elevada. Para isto foram preparadas blendas de borracha nitrílica com polianilina seguindo as etapas abaixo:

1) Síntese química de polianilina, utilizando diferentes ácidos como dopantes: ácido dodecilbenzenossulfônico (ADBS), ácido tetra-propilbenzenossulfônico (ATBS), ácido p-tolueno sulfônico (APTS) e ácido clorídrico (HCl).

2) Caracterização das PAni's através de: análise elementar, análise termogravimétrica, análise por espectroscopia na região de infra-vermelho e medidas de condutividade volumétrica.

3) Preparação de blendas NBR/PAni, utilizando NBR's com diferentes teores de acrilonitrila, através de mistura mecânica em moinho de rolos.

4) Caracterização das blendas em função de sua composição, através de medidas de condutividade e de suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

CAPÍTULO I

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS POLIANILINAS

I.1 - INTRODUÇÃO

I.1.1 - POLIANILINA - Considerações gerais

O produto sólido resultante da oxidação de anilina é um material conhecido desde 1834, quando foi obtido por Runge. Recentemente este produto foi identificado como polianilina, PAni. A PAni é geralmente preparada pela oxidação de anilina em meio ácido, o qual, produz o material oxidado e protonado (dopado), fornecendo um produto com melhor eletroatividade [Osaka *et alli*, 1988 - Stilwell e Park, 1988]. A oxidação da anilina pode ser feita em solução ácida com um agente oxidante químico [$(NH_4)_2S_2O_8$, KIO_3, $K_2Cr_2O_7$, etc.] ou eletroquimicamente sobre um eletrodo inerte, geralmente platina [Stilwell e Park, 1988 - Kobayashi *et alli*, 1984 - Génies e Tsintavis, 1985 - Nunziante e Pistora, 1989 - Sasaki *et alli*, 1986 - Wang *et alli*, 1986 - Wang *et alli*, 1987]

Uma das vantagens da síntese por via química é a obtenção de uma maior quantidade de material, já que na síntese por via eletroquímica a quantidade de PAni sintetizada esta restrita ao tamanho do eletrodo. Por outro lado, a PAni eletroquímica é mais limpa, porque não precisa ser extraída da mistura reacional, além disso, a caracterização pode ser feita in situ, através do acoplamento de diferentes métodos físicos de análise (espectroscopia UV/vis., IV, Raman, elipsometria e condutometria) [Génies *et alli*, 1990].

O número de elétrons envolvidos na oxidação de cada unidade monomérica (formada por quatro unidades de anilina) é 2,5 [Genies e Tsintavis, 1985]. Normalmente a relação entre o número de moles de oxidante e de anilina é expressa por um parâmetro chamado K.

$$K = 2{,}5n_{an}/(n_{ox}.n_e).$$

Onde: n_{an} = n° de moles de anilina.
$_{ox}$ = n° de moles de oxidante.
n_e = n° de eletrons usados para reduzir uma molécula de oxidante.

Valores de K em torno de 1,0 são os que apresentam o melhor compromisso entre o rendimento da reação e a condutividade do produto final. [Pron *et alli*, 1988 - Armes e Miller, 1988 - Rodrigues e De Paoli, 1991].

De Paoli *et alli* (1991) prepararam PAni quimicamente com boa condutividade (20 $S.cm^{-1}$) e propriedades eletroquímicas semelhantes às da PAni preparada eletroquimicamente. A variação do pH afeta igualmente o polímero preparado quimicamente e o polímero preparado eletroquimicamente [Génies *et alli*, 1990]. A PAni química apresenta

voltamogramas cíclicos, espectros eletrônicos e propriedades eletrocrômicas semelhantes às da PAni eletroquímica [Rodrigues, 1991]. A eletroatividade da PAni química, preparada por Rodrigues (1991), foi semelhante a da PAni eletroquímica na faixa de potencial de -0,4 a 1,0V *versus* ECS [Kobayashi *et alli*, 1984].

Segundo a maioria dos pesquisadores, as características do polímero dependem das condições de síntese. Em geral, o excesso de oxidante leva à degradação do material. Todos os autores concordam que, quanto maior a massa molecular mais interessantes são as propriedades do material e, em particular, sua estabilidade [Génies *et alli*, 1990].

A PAni pode se apresentar sob várias formas, dependendo de seu grau de oxidação e dopagem, as quais, podem se interconverter (vide figura 1). A forma mais estável e mais condutora da polianilina é chamada esmeraldina, a qual, possui 50% de unidades reduzidas e 50% de unidades oxidadas (x=0.5). A polianilina pode ser encontrada também sob a forma totalmente reduzida, chamada leucoesmeraldina (x=1) e sob a forma totalmente oxidada, chamada pernigranilina (x=0). Existem ainda as formas parcialmente oxidada, chamda protoesmeraldina (x=0.75) e parcialmente reduzida, chamada nigranilina (x=0.25).

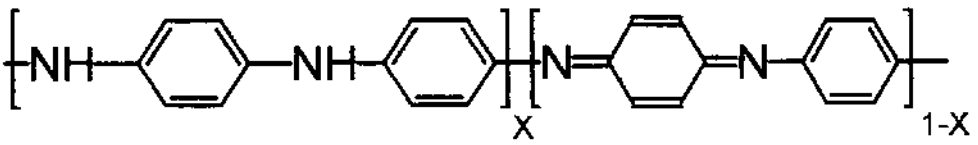

Figura 1. Estrutura da polianilina (onde: x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 ou 1).

São necessárias, no mínimo, oito unidades monoméricas para ocorrer interconversão entre essas formas [Chiang e MacDiarmid,1986]. Por isso, PAnis com massa molecular múltipla de octâmeros, são mais estáveis e comuns.

Nesse projeto sintetizamos a PAni usando ácidos funcionalizados como dopantes, procurando evitar o crescimento de cadeias laterais devido ao impedimento estérico imposto ao sistema por esses dopantes volumosos . Dessa forma, esperamos diminuir a reticulação da cadeia, favorecendo, posteriormente, sua incorporação à uma matriz elastomérica.

I.2 - PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Anilina (Vetec P.A) foi destilada sob pressão reduzida, obtendo-se um líquido incolor, o qual, foi armazenado sob argônio a baixas temperaturas, a fim de, evitar oxidação.

Perssulfato de amônio (Ecibra P.A), ácido dodecil benzenosulfônico (Hoechst), ácido tetra-propil benzenosulfônico (Hoechst), ácido p-tolueno sulfônico (Aldrich 99%) e ácido clorídrico (Merck P.A), foram usados sem purificação prévia.

Como solvente utilizou-se água destilada.

I.2.2 - MATERIAIS UTILIZADOS

A síntese química da PAni foi feita usando-se um balão volumétrico de 2000 ml com fundo redondo e duas bocas, funil de adição de 250 ml, ambos em vidro Pyrex® e agitador mecânico com haste de vidro e haleta em teflon®. A filtração do material foi feita com trompa de vácuo utilizando-se um funil de placa porosa de 250 ml e um kitassato de 500 ml em vidro Pyrex®. A secagem do material foi feita sob vácuo constante em dessecador de vidro usando-se cadinho de porcelana.

I.2.3 - SÍNTESE DAS PAni's

As PAni's foram polimerizadas quimicamente usando $(NH_4)_2S_2O_8$ como oxidante. O parâmetro K foi de 1,1. Anilina recém destilada foi usada no preparo das soluções (0,44M a pH = 1,0), usando diferentes tipos de ácidos: ADBS , ATBS, APTS ou HCl. A solução oxidante (0,5 M a pH = 1,0) foi adicionada lentamente sobre a solução de anilina em banho de gelo e sob agitação constante. A mistura foi filtrada e lavada com uma solução aquosa ácido/etanol (4:1). Obteve-se um pó preto que foi seco sob vácuo, até massa constante.

I.2.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS PAni's

A composição das amostras foi determinada através de análise elementar, utilizando-se um Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 CHN.

Estudos sobre a estabilidade térmica das PAni's, sob atmosfera de argônio, foram feitos através de análise termogravimétrica, usando-se um analisador Du Pont 951. Os experimentos foram conduzidos a taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$.

Espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier das amostras (pastilhas de KBr) foram obtidos usando-se um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 1600.

A condutividade elétrica das PAni's foi medida pelo método de quatro pontas em um sistema Keithley 530 (fonte e multímetro) e um quatro pontas Alessi, usando-se pastilhas prensadas sob 3,75 MPa, em uma prensa hidraúlica construída em nosso instituto.

A eletroatividade das amostras foi estudada através de voltametria cíclica, empregando-se um potenciostato-galvanostato FAC-200 acoplado a um microcomputador através de uma interface com um conversor AD/DA de 8 bits [Juliano, 1990], na faixa de -0,30 a 0,80 V versus ECS, a uma velocidade de 0,01 $V.s^{-1}$ e usando-se ácido sulfúrico e sulfato de sódio como eletrólito. Como eletrodo de trabalho, foi usada uma placa de platina, sobre a qual, os filmes das PAni's foram depositados através da imersão da placa em uma dispersão aquosa de Pani sob agitação constante. Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina.

I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.3.1 - ANÁLISE ELEMENTAR

Na tabela 1 são apresentados os resultados da Análise Elementar para as PAni's. Os teores de CHN foram calculados supondo-se que o grau de dopagem e de oxidação é de 50%. Isto implica que, para cada 4 unidades repetitivas de anilina existem dois ânions do ácido. Este pressuposto baseia- se no fato de que a forma mais estável da PAni apresenta grau de oxidação de 50% [Green *ett all*, 1910 e 1912] e massa molar múltipla de oito unidades monoméricas [Mohilner *ett all*, 1962].

Em quase todas as análises os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados ficaram abaixo dos teores esperados para uma composição de polianilina no estado esmeraldina. A discrepância observada entre os dados experimentais e os calculados é atribuída à oxidação incompleta das amostras durante a análise elementar. Este fato foi comprovado analisando-se um "branco", após a análise de cada amostra. O resíduo encontrado era composto, por carbono (≈12%) e nitrogênio (≈1%), não apresentando traços de hidrogênio. Isso explica o fato das discrepâncias serem maiores para os dados de teor de carbono. Pelo fato dessa resistência à oxidação ser observada para todas as PAni's, podemos concluir que se trata de uma característica intrínseca da cadeia, independentemente da natureza de dopante. Dessa forma, podemos considerar válida a hipótese de que o material obtido tratava-se de polianilina no estado de oxidação esmeraldina

Tabela 1. Análise elementar das PAni´s

TIPO DE PAni	%C calculada	%C observada	%H calculada	%H observada	%N calculada	%N observada
ADBS	**71.0**	**62±3**	**7.69**	**7.3±0.3**	**5.52**	**5.5±0.3**
ATBS	**71.0**	**68±3**	**7.69**	**7.5±0.1**	**5.52**	**5.3±0.3**
APTS	**64.6**	**60±2**	**4.82**	**4.6±0.5**	**7.93**	**8.4±0.3**
HCl	**66.2**	**56±3**	**4.60**	**4.3±0.3**	**12,9**	**10.4±0.2**

I.3.2 - RENDIMENTO E CONDUTIVIDADE

Tabela 2. Rendimento e Condutividade volumétrica das PAni´s

Resposta	Pani/ADBS	PAni/ATBS	PAni/APTS	PAni/HCl
Rendimento (%)	**57.0**	**65.9**	**65.8**	**61.3**
Cond. vol. S/cm	**1.0±0.4**	**0.87±0.06**	**1.0±0.1**	**7±1**

O rendimento da reação foi calculado através da razão entre a massa de PAni obtida e a massa total de PAni que poderia ser obtida caso toda a anilina reagisse. Os valores de rendimento encontrados, provavelmente, foram afetados pelo fato da PAni ser um pó muito fino, o qual, forma um produto pastoso, difícil de se filtrar e lavar. A adição de etanol, à solução de lavagem, facilitou o processo, o que, pode ser atribuído ao fato do etanol quebrar a emulsão formada pelo ácido surfactante usado na síntese, tanto que, no caso da PAni/HCl não ocorre esse tipo de problema. Além disso, grande parte dos oligômeros são arrastados pela solução de lavagem. Trabalhos recentes em nosso grupo, demonstraram que é possível obter rendimentos da ordem de 90% usando-se catalisadores metálicos e aumentando a força iônica do meio reacional.

A condutividade volumétrica foi calculada segundo a equação:

$$\sigma = \frac{I}{K.V.d}$$

,onde:I=corrente elétrica (A)
V=potencial aplicado (V)
d=espessura da amostra (cm)
K=constante de proporcionalidade

A condutividade nas PAni's dopadas com ácidos de cadeia longa é da mesma ordem de grandeza, porém, diminui com o aumento no tamanho do ânion dopante. Esse comportamento pode ser explicado por um possível aumento nas distâncias intercadeias, causado pela adição de um dopante de maior massa molecular, em relação ao HCl, dificultando a condutividade intercadeia. Por outro lado, a condutividade da PAni depende fortemente da coplanaridade dos anéis aromáticos na cadeia polimérica [GENIES, 1985]. Se os ácidos de alta massa molecular afetarem essa coplanaridade, teríamos uma diminuição de condutividade causada pela redução da conjugação do sistema π do polímero.

I.3.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Da análise das curvas termogravimétricas (fig.3), podemos observar que as PAni's dopadas com ácidos de alta massa molecular são termicamente mais estáveis que a PAni/HCl.

Nos polímeros dopados com ácidos de alta massa molecular temos uma perda de massa em torno de 5% até 200°C, atribuída à perda de água, já que, esses ácidos são higroscópicos. Para a PAni/HCl, nessa mesma faixa de temperatura, a perda em massa chega a mais de 10%, sendo atribuída à perda de HCl e água superficial (Boyle *ett alli*, 1992).

Dessa forma, esperamos que as PAni's dopadas com ácidos de alta massa molecular apresentem uma menor perda de condutividade a altas temperaturas, em comparação à PAni/HCl, conforme observado por outros pesquisadores (Kulkarni *ett alli*,1989). Para as PAni's dopadas com ácidos de alta massa molecular observamos dois processos principais de perda de massa em temperaturas acima de 200°C. Um primeiro processo, em torno de 300-350°C, atribuído à decomposição do dopante (fig.2) e um segundo processo, entre 500-700°C, devido à decomposição da cadeia polimérica.

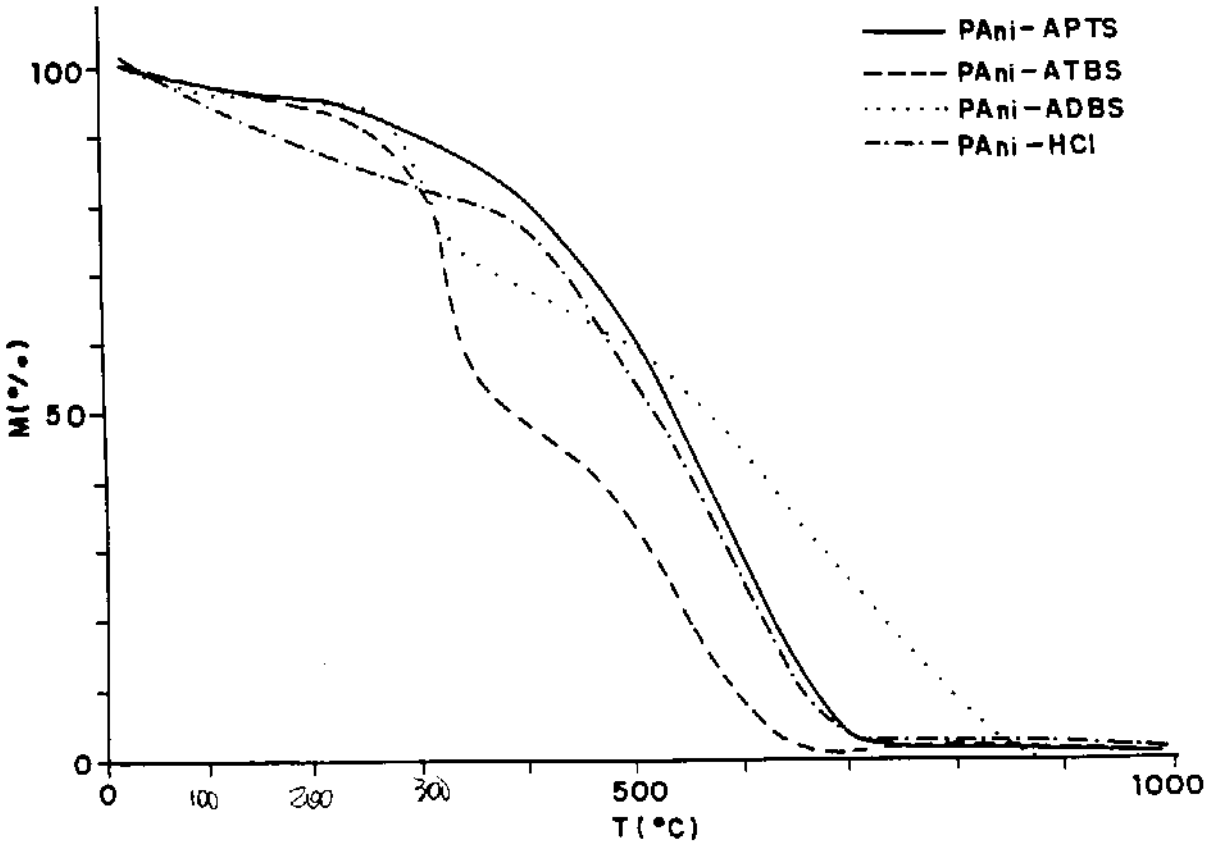

Figura 2. Curvas termogravimétricas entre 25 e 1000°C (10°C.min^{-1}), das Pani's dopadas com ácidos funcionalizados, sob atmosfera de argônio.

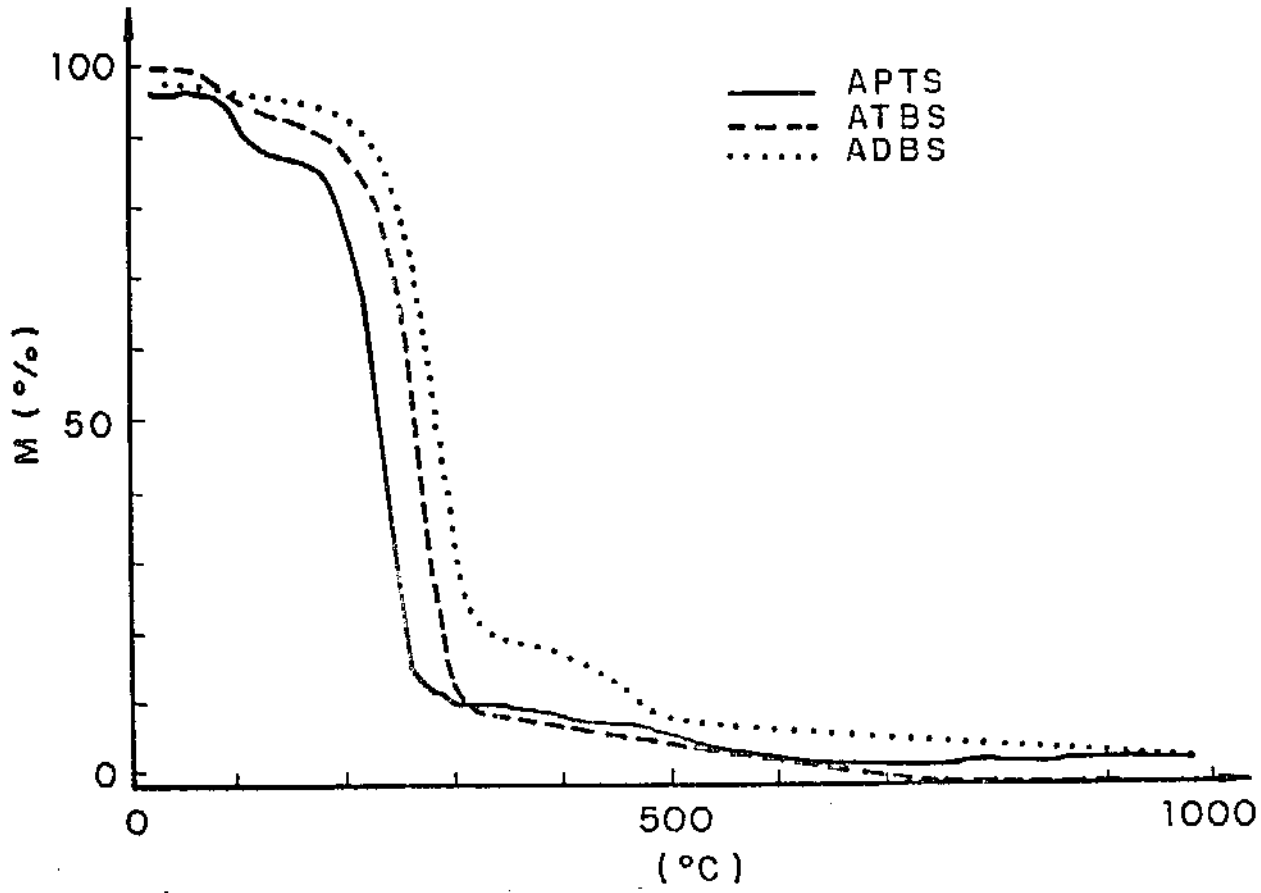

Figura 3. Curvas termogravimétricas entre 25 e 1000°C (10°C.min^{-1}), dos ácidos de alta massa molecular sob atmosfera de argônio.

I.3.4 - INFRAVERMELHO (FT-IR)

Na figura 4 são apresentados os espectros FT-IR das PAni's dopadas, respectivamente, com HCl, APTS, ATBS e ADBS.

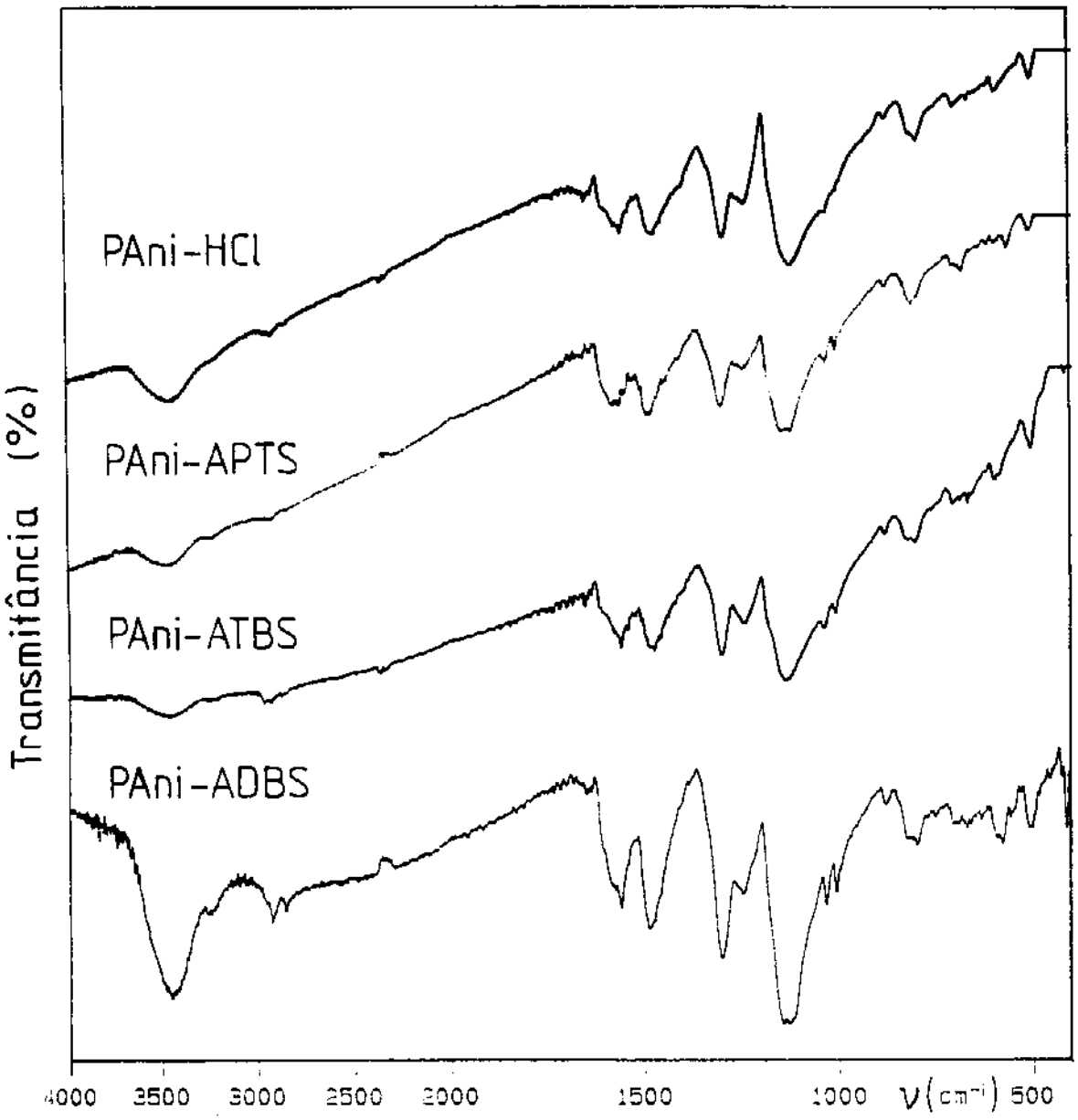

Figura 4. Espectros FT-IR´s em pastilhas de KBr. das PAni´s dopadas com diferentes tipos de ácidos.

Como podemos observar na figura 4 os espectros são muito semelhantes e apresentam uma banda larga e intensa na região de 4000 a 1700 cm^{-1}, a qual, é característica de materiais semi-condutores. A atribuição das absorções dos espectros estão resumidas na tabela 3. A banda larga entre 4000 e 1700 cm^{-1} encobre parcialmente as absorções referentes aos estiramentos N-H simétrico e assimétrico (3500-3100 cm^{-1}) e C-H (3100-2800 cm^{-1}). As absorções na região de 1600 a 1450cm^{-1} podem ser atribuídas a diversos modos vibracionais: *"breathing"* do anel benzênico, deformação N-H e estiramento C=N. A região de 1400-1240 cm^{-1} é característica das absorções do estiramento C-N de aminas aromáticas. A região entre 1220 e 500 cm^{-1} é característica das absorções devidas ao *bending* no plano e fora do plano das ligações C-H de anéis aromáticos, sendo que, o conjunto de absorções com máximo na região de 820 a 830 cm^{-1} é característica de anéis aromáticos 1,4 dissubstituídos, o que, sugere uma predominancia de polimerização tipo cabeça-cauda [Tang *ett alli*, 1988 e Mohilner *ett alli*, 1962]. Através dos espectros infra-vermelhos não é possível identificar as absorções referentes aos dopantes das polianilinas, o que pode ser atribuído a menor concentração dos ácidos dopantes em relação ao polímero e a alta intensidade das absorções referentes a cadeia da polianilina.

Tabela 3. Atribuição das bandas observadas nos espectros FT-IR das PAni's

FREQUÊNCIA (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3500 a 3100	**ν N-H amina aromática 2ª**
3100 a 2800	**ν C-H carbono saturado**
1600 a 1450	***breathing* de anel benzênico e ν C=N**
1400 a 1240	**ν C-N amina aromática 2ª**
1220 a 500	***bending* C-H de anel aromático com substituição tipo 1,4**

I.3.5 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

Na figura 5 e 6 são apresentados, respectivamente, o voltamograma da PAni/HCl preparada eletroquimicamente [Duek, 1992] e os voltamogramas das PAni's sintetizadas quimicamente, obtidos na faixa de -0,30 à 0,80 V, *versus ECS*, usando-se H_2SO_4 e Na_2SO_4 como eletrólito.

Comparando-se o voltamograma da PAni preparada eletroquimicamente com os voltamogramas das PAni's preparadas quimicamente, podemos observar que o uso de dopantes de alta massa molecular não inibe o comportamento eletroativo das PAni's, as quais, apresentam processos semelhantes àqueles encontrados na PAni eletroquímica. No entanto, para a PAni/APTS observamos a presença de um terceiro processo intermediário entre os processos principais, o qual, é atribuído a processos de oxidação irreversíveis, os quais provocam defeitos nas cadeias poliméricas [Pron *ett alli*, 1988]. Além disso, deve-se ressaltar que não é possível, através desses dados afirmar que se tratam ou não dos mesmos processos, uma vez que, como já foi dito antes, esses experimentos foram conduzidos sem controle sobre a massa e a espessura dos filmes depositados sobre os eletrodos, que é uma característica intrínseca do processo de montagem usado para obter os filmes sobre os eletrodos, por isso, observamos uma grande variação nos valores das correntes e, portanto, das cargas envolvidas.

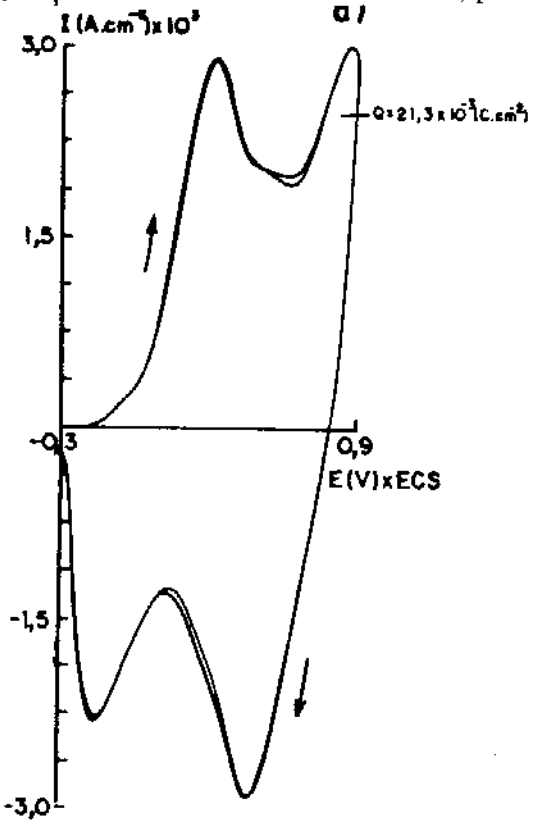

Figura 5. Voltametria cíclica da PAni/HCl, preparada eletroquimicamente.

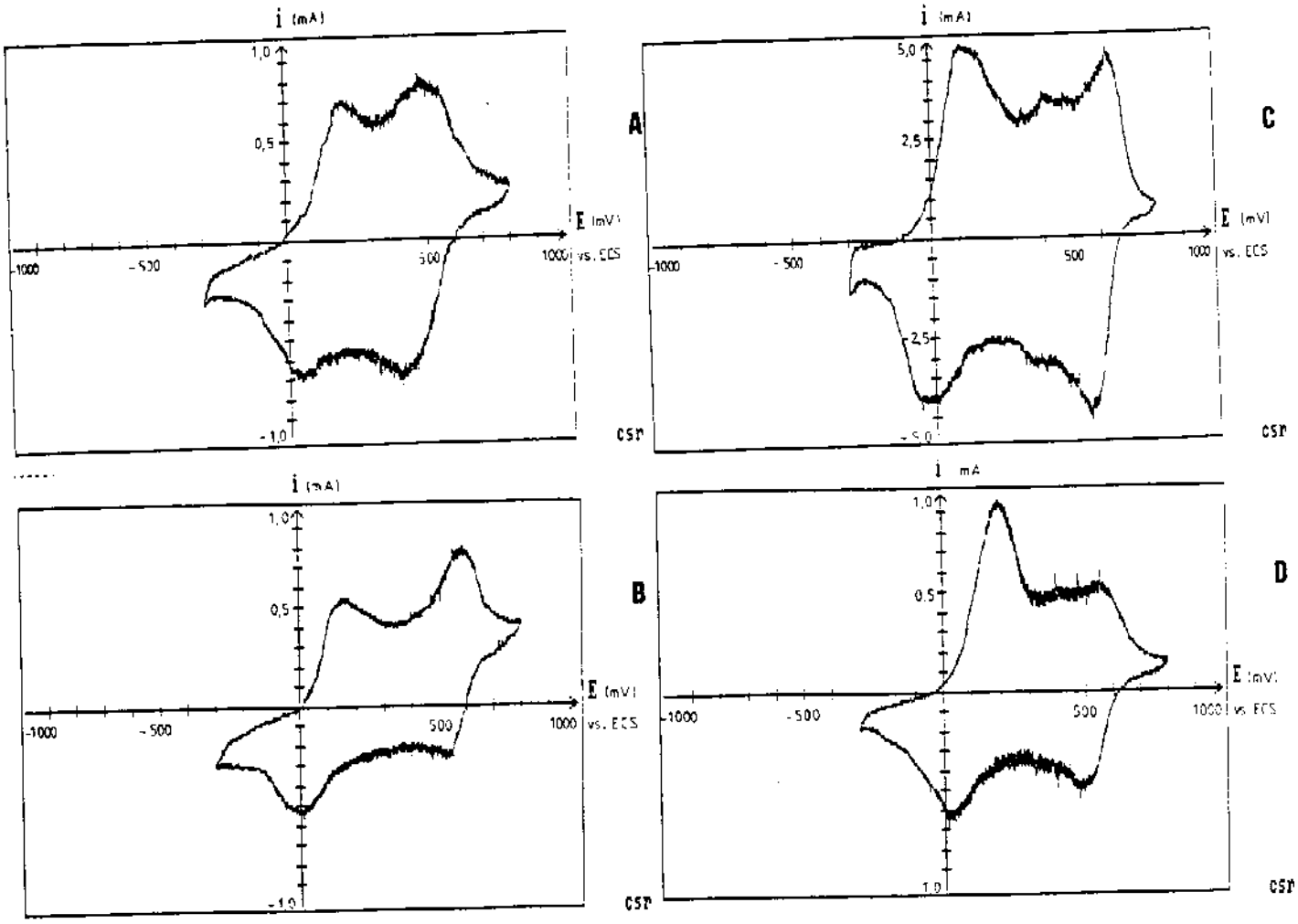

Figura 6. Voltametrias cíclicas em H_2SO_4/Na_2SO_4 de -0,30 a 0,80 V, *versus ECS*, (a)PAni/ADBS, (b) PANI/ATBS, (c) PAni/APTS e (d) PAni/HCl, preparadas quimicamente.

I.4 - CONCLUSÃO

As PAni's dopadas com ácidos de alta massa molecular (ADBS, ATBS e APTS) apresentam condutividades da mesma ordem de grandeza entre si, porém, menores que a da PAni/HCl. A condutividade medida é a somatória da condutividade intra-cadeia polimérica e inter-cadeias poliméricas, sendo impossível distinguir experimentalmente estes dois processos. Quando se aumenta a massa molecular do íon dopante, observa-se um decréscimo da condutividade. Este decréscimo pode ser atribuído a uma diminuição da condutividade inter-cadeias causada pelo efeito estérico dos dopantes de alta massa molecular.

A estabilidade térmica das PAni's melhora com a inserção desses dopantes volumosos, o que, deve conferir à PAni uma menor perda de condutividade com o aumento da temperatura. Todas as PAni's preparadas quimicamente apresentam eletroatividade semelhante à da PAni preparada eletroquimicamente, não sendo, em princípio, um impecilho à utilização dessas PAni's nas mesmas aplicações abrangidas pelo material preparado eletroquimicamente.

I.5 - BIBLIOGRAFIA

Armes, S.P. e Miller, J.F., *Synth. Met.* **23** (1988) 385.

Boyle, A., Penneau, J.F., Geniés, E.M. e Riekel, C., *J. Polym. Sci, Polym. Phys.*, **30** (1992) 265-274.

Billingham, N.C. e Calvert, P.D., *Electrally Conducting Polymers - A Polymer Science Viewpoint in Advances in Polymer Science*, 90, Springer Verlag Berlin Heildelberg, 1989, p.85.

Chiang, J.C. e MacDiarmid, A.G., *Synth. Met.* **13** (1986) 193.

Cowan, D.O. e Weygue, F.M., *Chem. Eng. News*, **64** (1986) 29.

De Paoli, M.A., Waltman, R.J., Diaz, A.F. e Bargon, J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1687.

De Paoli, M.A. e Menescal, R.K., *Química Nova*, **9** (1986) 133.

Genies, E.M., Syed, A.A. e Tsintavis, C., *Mol. Cryst. Liq,. Cryst.*, **121** (1985) 185.

Génies, E.M. e Tsintavis, C., *J. Eletroanal. Chem.* **195** (1985) 109.

Génies, E.M. e Tsintavis, C., *J. Eletroanal. Chem.*, **200** (1986) 127.

Génies, E.M.,Boyle, A.,Lapkowiski M. e Tsintavis, C., *Synth. Met.* **36** (1990) 139.

Green, A. e Whodhead, A., *J. Cem. Soc.*, **97** (1910) 2388.

Green, A. e Whodhead, A., *J. Cem. Soc.*, **101** (1912) 1117.

Ivaska, A., *Electroanalysis*, **3** (1991) 247.

Kobayashi, J., Yoneyama, H. e Tamura, H., *J. Eletroanal. Chem.* **161** (1984) 419-423.

Kobayashi, T., Yoneyama, H., e Tamura, H., *J. Eletroanal. Chem.* **177** (1984) 281.

MacDiarmid, A.J., Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Luis, E.J. e Gau, S.C., *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 1098.

Mohilner, D.M., Adams, R,N. e Argersinger Jr., W.J., *J. Am. Chem. Soc.*,**84** (1962) 3618

Nunziante, P. e Pistora, G., *Eletrochim. Acta* **34** (1989) 223.

Osaka, J., Ogano, S. e Naoi, K., *J. Eletrochem. Soc.* **135** (1988) 540.

Pouchert, C.J., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 2ª ed., 1597-B,E,F,G.

Pron, A., Genoud, F., Menardo, C. e Nechtschein, M., *Synth. Met.* **24** (1988) 193.

Rodirgues, M.A., *Tese de Doutorado*, UNICAMP (1991).

Rodrigues, M.A. e De Paoli, M.A., *Synth. Met.* **41-43** (1991) 2957.

Rodrigues, M.A., De Paoli, M.A. e Mastragostino, M., *Eletrochimica Acta*, **36 14** (1991) 2143-46.

Sasaki, K., Kaya, N., Yano, J., Kitani, A. e Kunai, A., *J. Eletroanal. Chem.* **215** (1986) 401.

Scrosati, B., *J. Eletrochem. Soc.*, **136** (1989) 2774.

Shirakawa, H., Ito, T. e Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12** (1974) 11.

Stilwell, D.E. e Park, S.M., *J. Eletrochem. Soc.* **135** (1988) 2254.

Tang, J., Jing, X., Wang, B. e Wang, F., *Synth. Met.* **24** (1988) 231-238.

Tassi, E.L. e De Paoli, M.A., *Polymer*, **33** (1992) 2427.

Wang., B., Tang, J. e Wang, F., *Synth. Met.*, **18** (1987) 323.

Wang., B., Tang, J. e Wang, F., *Synth. Met.*, **13** (1986) 329.

Zoppi, R.A. e De Paoli, M.A., *Polymer*, **33** (1992) 4611.

CAPÍTULO II

Preparação e Caracterização das blendas de Polianilina e Borracha nitrílica

II.1 - INTRODUÇÃO

II.1.1 - BLENDAS E COMPÓSITOS DE PAni

Blendas e compósitos de PAni podem ser preparados química ou eletroquimicamente. De Paoli e col. [Tassi *et alli*, 1994], prepararam um compósito de PAni/NBR através da síntese eletroquímica da PAni sobre um eletrodo de platina recoberto com um filme de NBR. O material obtido se mostrou estável ao meio ambiente, facilmente manuseado como um filme de borracha e com as mesmas propriedades eletroquímicas da PAni pura.

De Paoli *et alli* [1991], também prepararam compósitos de PAni/AC (acetato de celulose). A condutividade desse compósito aumenta com o aumento do teor de PAni, até um valor limite de 38%, a partir do qual a condutividade cai e o material se torna quebradiço. As propriedades eletroquímicas e eletrocrômicas da PAni, também não são afetadas pelo filme de acetato de celulose (AC).

Chan e Ho [1990], prepararam filmes compósitos de PAni/HCl com poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS), através de polimerização interfacial. Estes filmes apresentaram condutividade e eletrocromismo semelhantes a PAni/HCl numa das faces, sendo que, a outra face apresentou o caráter isolante dos polímeros suportes.

Compósitos de PAni/borracha natural foram obtidos por mistura mecânica e apresentaram boas propriedades mecânicas e condutividade suficiente para utilização como cátodo em baterias de Li com $LiBF_4$ como eletrólito.[Oda, 1989].

Na síntese eletroquímica da PAni usando um eletrodo de Pt recoberto com um filme de material elastomérico, a NBR é um material que apresenta boa compatibilidade com a PAni e, além disso, a NBR é um elastômero que tem como principais características a resistência ao ataque por ácidos e solventes orgânicos comuns [Tassi , 1990]. Por essa razão, optamos pelo uso da NBR no desenvolvimento desse projeto, uma vez que, a PAni é um polímero com características ácidas. Dessa forma, blendas ou compósitos melhoram as propriedades mecânicas da PAni, conservando as suas propriedades elétricas e eletrocrômicas.

II.1.2 - BORRACHA NITRÍLICA - Considerações Gerais

A borracha nitrílica (NBR) é obtida através da polimerização em emulsão dos monômeros acrilonitrila e butadieno [Henderson, 1985]. Em relação a polimerização em meio homogêneo, esse método tem a vantagem de permitira formação de produtos com maior massa molecular. Isso se deve ao fato das cadeias contidas em micelas estarem isoladas umas das outras, crescendo isoladamente, sem que haja recombinação entre as mesmas [Brackley, 1975 - Ugelstad, 1976].

O termo genérico borracha nitrílica, refere-se a copolímeros de um dieno insaturado e uma nitrila, geralmente, butadieno e acrilonitrila. O uso primário de NBR, ocorre onde se necessita de resistência a óleos, graxas, solventes, ácidos, etc, ou seja, produtos que não se intumesçam com facilidade, como a borracha natural. O teor de acrilonitrila pode variar de 18 a 50%, resultando em diferentes tipos de borrachas com diferentes propriedades [Dumbrook, 1954]. Maior teor de acrilonitrila aumenta a resistência ao entumescimento mas, diminui a flexibilidade a baixas temperaturas NBR é usada em produtos como: gaxetas, O-rings, retentores, etc [Henderson, 1985].

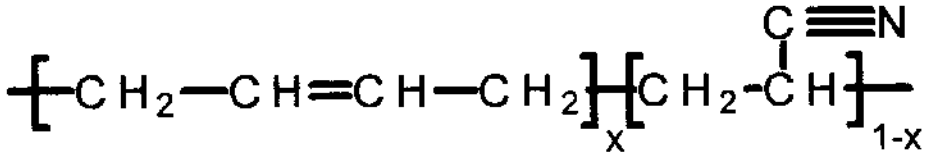

Figura 1. Estrutura geral da borracha nitrílica (NBR).

O processamento de elastômeros, inclusive da NBR, envolve basicamente três etapas: mistura da borracha crua com os ingredientes (cargas, antioxidantes, etc), modelagem da borracha composta na forma desejada e vulcanização por aquecimento [Henderson, 1985]. A vulcanização por enxofre é a técnica mais comum [Campbell e Wise, 1964]. Seu mecanismo é baseado na reticulação e seu efeito principal é aumentar a elasticidade e diminuir a plasticidade. [Henderson, 1985].

II.2 - PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os seguintes tipos de borrachas nitrílicas (Nitriflex) foram utilizados:
N-726 contento 29% de acrilonitrila, conforme especificação do fabricante.
N-615 contendo 32% de acrilonitrila, conforme especificação do fabricante.
N-300 contendo 39% de acrilonitrila, conforme especificação do fabricante.
N-206 contendo 45% de acrilonitrila, conforme especificação do fabricante.

Clorofórmio (Merck P.A.), metanol (Ecibra P.A.), óxido de zinco (Gaal P.A.), ácido esteárico, enxofre e TMTD [Bis(dimetiltiocarbamil)dissulfeto - Bayer] foram usados sem purificação prévia. Para adesão das amostras nos ensaios microscópicos usou-se cola de prata.

II.2.2 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a purificação das NBR's foram usados erlenmeyers de 250 ml, agitadores magnéticos de placa, barras de agitação em teflon, funil de placa porosa, funil de adição de 250 ml e beckers de 2000 ml. A secagem dessas amostras foi feita em dessecador a vácuo utilizando-se cadinhos de porcelana.

Utilizou-se um moinho de esfera Ruhla MLW modelo KM1 e uma máquina vibratória Produtest modelo T para o controle de granulometria das PAni's.

Para a preparação das blendas foi usado um moinho de cilindros com velocidade constante e temperatura controlada de 50°C.

A vulcanização das amostras foi feita em um molde plano de alumínio (15cm x 8cm) usando-se um aquecedor elétrico Jasco HP-3 e uma prensa hidraúlica.

Para avaliação das condutividades elétricas superficial e volumétrica usou-se um eletrômetro Keitley 617 como fonte de tensão, um adaptador de resistividade Keitley 6105 e um multímetro Keitley 610C como medidor de corrente.

Os ensaios mecânicos foram feitos usando-se uma máquina universal de ensaios EMIC MEM-500.

Para os ensaios dinâmico-mecânicos foi utilizado um Analisador Dinâmico Mecânico modelo 983 - TA Instruments.

Para as análises microcópicas foram utilizados um metalizador Balzers MED020, suportes de cobre e um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL TS-300.

II.2.3 - PREPARAÇÃO DAS BLENDAS DE PAni/NBR

As Pani's foram trituradas e peneiradas, sendo que o material usado possuía granulometria abaixo de 74μm.

Inicialmente, as NBR's foram caracterizadas através de análise elementar (CHN) para determinação do teor de acrilonitrila das mesmas.

As blendas de PAni's e NBR's foram preparadas por mistura mecânica a 50°C com a seguinte formulação (onde phr = partes por cem):

Formulação	**Composição 1**		**Composição 2**	
Componente	**PHR**	**x (m/m)**	**PHR**	**x (m/m)**
NBR	100	0,6373	100	0,4833
ZnO	1,0	0,0191	1,0	0,0145
Ácido esteárico	0,5	0,0033	0,5	0,0024
Enxofre	0,4	0,0025	0,4	0,0020
PAni	50	0,3187	100	0,4833
TMTD	3,0	0,0191	3,0	0,0145

As amostras obtidas foram vulcanizadas a 150°C, sob uma pressão de 3,75 MPa, durante 40 minutos (ASTM D3182).

II.2.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS NBR/PAni

Ensaios de condutividade superficial e volumétrica foram feitos segundo método ASTM D257. As amostras foram submetidas a diversos potenciais entre 10 e 100V, com incrementos de 10V.

Ensaios mecânicos de tração foram feitos a uma taxa de deformação de 500 $mm.min^{-1}$, com uma cela de carga de 50 N e garras metálicas. As amostras foram utilizadas sob a forma de tiras com dimensões na faixa de 50,0mm x 7,0mm x 1,6mm.

Ensaios dinâmico-mecânicos foram feitos em uma frequência de 1Hz, usando-se uma deformação senoidal com amplitude de 0,15mm. Aa amostras foram aquecidas de -100°C a 100°C a uma taxa de aquecimento de $2^{o}C.min^{-1}$. As amostras usadas tinham dimensões de 16mm x 2mm x 6mm.

Ensaios de intumescimento foram feitos com amostras previamente pesadas usando-se clorofórmio comercial como agente de intumescimento. As amostras foram submersas no clorofórmio em frascos individuais e identificados. A massa das amostras intumescidas foi medida em intervalos regulares de tempo.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de superfícies de fraturas foram feitas mergulhando-se as amostras em nitrogênio líquido e fraturando-as com uma pinça metálica, em seguida, essas amostras foram coladas nos devidos suportes. As amostras foram metalizadas sob uma pressão de 10^{-5} mbar e purgando-se argônio na câmara de metalização a uma pressão de $5x10^{-2}$ mbar. Aplicou-se um tempo de exposição de 100s, uma corrente elétrica de 11,3mA e manteve-se os eletrodos a uma distância de 5cm.

3II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS NBR's

A porcentagem de acrilonitrila presente na amostra foi calculada da seguinte forma:

$$\%CN_{calc.} = 3{,}79.(\%N_{obs.})$$

Na tabela 1 são apresentados os resultados das análises elementares das amostras de NBR.

Tabela 1. Análise elementar das NBR´s

Amostra	$\%C_{obs}$	$\%H_{obs}$	$\%N_{obs}$	$\%CN_{calc}$	%CN*
N-206	**73,6±0,3**	**8,8±0,2**	**11,1±0,0**	**41,9**	**45**
N-300	**79,7±0,1**	**9,2±0,4**	**10,2±0,3**	**38,7**	**39**
N-615	**79,1±0,0**	**9,3±0,1**	**8,7±0,8**	**32,8**	**32**
N-726	**83,6±0,1**	**10,0±0,8**	**7,0±0,9**	**26,6**	**29**

*Obs.: Teores fornecidos pelo fabricante

Pelos resultados obtidos podemos observar que todas as amostras apresentaram teores de acrilonitrila abaixo do valor especificado, exceto a amostra de N-615, a qual, apresentou teor de acrilonitrila 2,8% acima do especificado. Nos demais casos, a amostra N-726 apresentou teor de acrilonitrila 8,0% abaixo do especificado, o qual, representa a maior discrepância encontrada.

De modo a agilizar o trabalho decidimos por utilizar, em princípio, apenas dois teores de acrilonitrila, sendo uma amostra com baixo teor (N-726) e outra com alto teor (N-206). Para simplificar a descrição dos dados e resultados, daqui por diante, essas amostras serão denominadas NBR29 e NBR45, respectivamente.

II.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS NBR/PAni

II.3.2.1 -ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE

A figura 1 apresenta os resultados do estudo sobre a dependência entre as condutividades superficial e volumétrica em relação ao potencial aplicado sobre as amostras.

Como podemos observar na figura 1, de modo geral, as blendas apresentam um comportamento "ohmico" (a condutividade não depende do potencial aplicado), indicando que elas se comportam como um resistor dentro do circuito adotado para as medidas.

Comparando os dados de condutividade superficial aos de condutividade volumétrica, observamos que quase todas as blendas carregadas com 50phr de Pani, exceto aquela com NBR45/PAni-HCl, apresentam um aumento em torno de uma década (de 10^{-12}-10^{-11} para 10^{-11}-10^{-10}), enquanto que, para as blendas carregadas com 100phr, essa tendência não é tão evidente, sendo que, em alguns casos não houve aumento significativo e noutros, este foi menor do que uma década. No entanto, apesar de apresentarem grandezas diferentes, o comportamento das amostras foi idêntico nos dois tipos de análise.

Analisando somente os dados de condutividade superficial, observamos que o aumento no teor de polianilina (de 50 para 100 phr) nas blendas de NBR29 provocou um aumento da ordem de duas décadas (de 10^{-12}-10^{-11}S para 10^{-10}-10^{-9}S) para as blendas carregadas com PAni-ATBS e PAni-APTS, enquanto que, para as demais, esse aumento é menor do que uma década. Para as blendas de NBR45 o aumento no teor de polianilina (de 50 para 100 phr) provocou um aumento na condutividade de todas as blendas (de 10^{-12}-10^{-11}S para 10^{-11}-10^{-9}S).

O aumento no teor de acrilonitrila, praticamente, não alterou a condutividade das blendas porque, de fato, o que varia é somente a composição do componente isolante, assim, as variações se devem ao erro inerente do método de análise, exceto para as blendas de NBR45 carregadas com PAni-HCl e PAni-ADBS que sofreram aumentos da ordem de uma e duas décadas (de 10^{-12}-10^{-11}S para 10^{-11} e 10^{-10}S, respectivamente). Nesses casos, esse aumento pode ser atribuído à mudanças morfológicas dos materiais.

Em quase todos os casos as blendas carregadas com PAni-ATBS apresentaram a maior condutividade (exceto para a blenda com NBR45 e 100phr de carga, na qual, a PAni-APTS apresentou a maior condutividade) e as blendas carregadas com PAni-HCl apresentaram a menor condutividade.

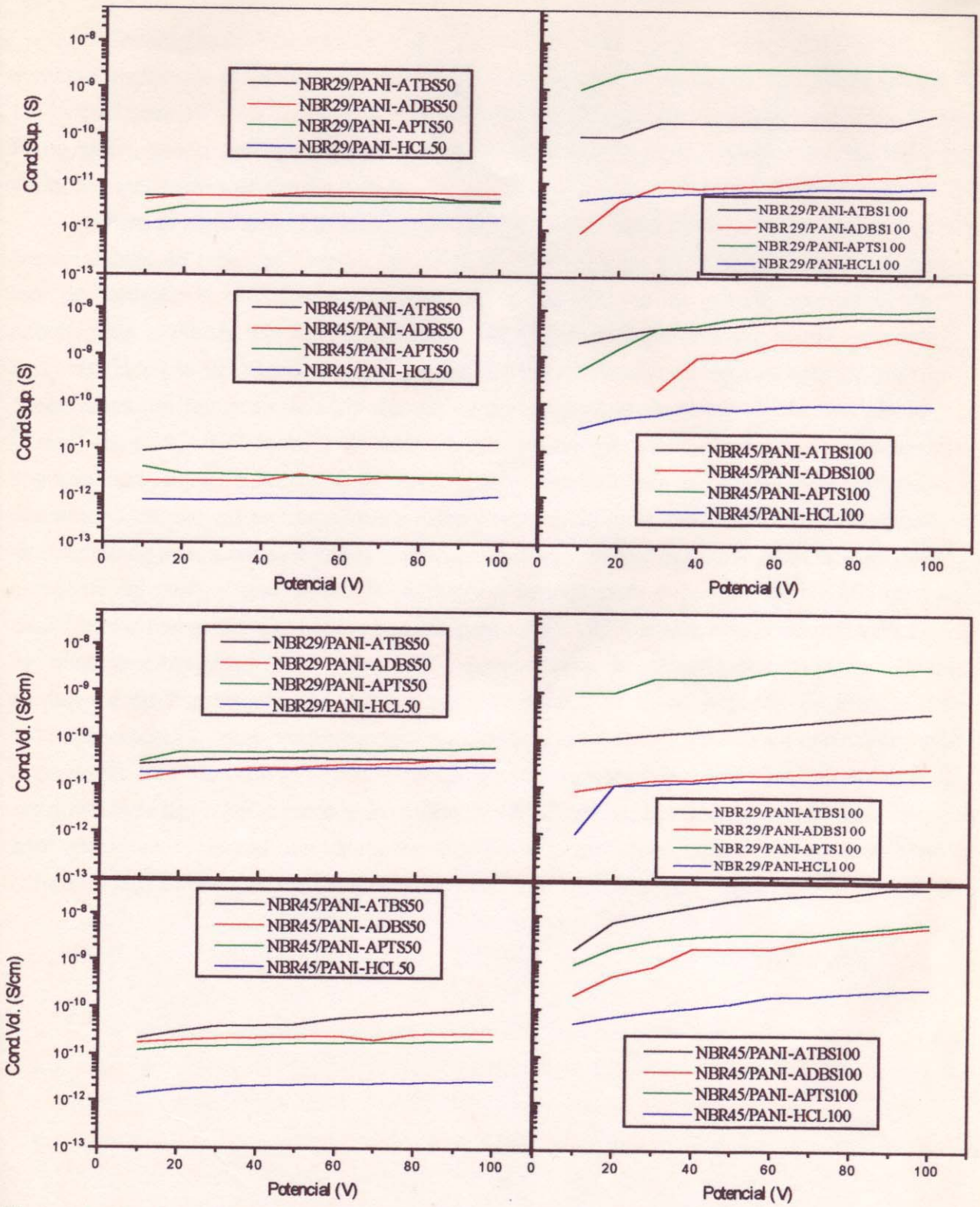

Figura 1. Condutividades Superficial (conjunto superior) e Volumétrica (conjunto inferior), em função do potencial aplicado. Para cada um dos conjuntos, temos: blendas NBR29 (topo) e NBR45 (base), carregadas com 50 phr (lado esquerdo) e 100 phr (lado direito) de Pani.

Considerando somente os dados de condutividade volumétrica, observamos que o aumento no teor de polianilina (50 para 100phr) provocou um aumento de uma década (10^{-11}-10^{-10}S.cm^{-1} para 10^{-10}-10^{-9}S.cm^{-1}) na condutividade das blendas carregadas com PAni-ATBS e PAni-APTS, sendo que, para esta o aumento foi maior. Para as demais blendas não houve variação significativa da condutividade.

Para as blendas de NBR45 o aumento no teor de polianilina provocou um aumento na condutividade de todas as blendas (de 10^{-12}-10^{-11}S.cm^{-1} para 10^{-10}-10^{-8}S.cm^{-1}). O aumento no teor de acrilonitrila não alterou a condutividade das blendas carregadas com 50phr de Pani, exceto para a blenda carregada com PAni-HCl que apresentou uma queda inesperada de condutividade (de 10^{-11}S.cm^{-1} para 10^{-12}S.cm^{-1}). Para as blendas carregadas com 100phr de Pani observamos um aumento de uma década na condutividade de todas as blendas (de 10^{-11}-10^{-9}S.cm^{-1} para 10^{-10}-10^{-8} S.cm^{-1}) de maneira similar ao que observamos anteriormente para a condutividade superficial, indicando novamente, a possibilidade de mudanças morfológicas nos materiais. Para a condutividade volumétrica observamos a mesma tendência geral apresentada anteriormente para a condutividade superficial, ou seja, as blendas carregadas com PAni-ATBS apresentaram a maior condutividade (exceto novamente, para as blendas de NBR45 carregadas com 100phr, nas quais, a blenda carregada com PAni-APTS apresentou condutividade maior) e as blendas carregadas com PAni-HCl apresentaram a menor condutividade. A menor condutividade das blendas carregadas com PAni/HCl se deve a perda de HCl durante a vulcanização pois, como vimos nas curvas termogravimétricas a PAni/HCl apresenta perda de dopante abaixo de 100°C e as blendas foram vulcanizadas a 150°C (item II.2.3). A condutividade das NBR's puras é da ordem de 10^{-15}S.cm^{-1} e, portanto, a adição de polianilina a esse elastômero causou um aumento de, no mínimo, três ordens de grandeza na sua condutividade elétrica, o que é um resultado bastante significativo.

II.3.2.2 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

Nas figuras 2a, 2b e 3 e na tabela 3 são apresentados os resultados dos ensaios de tração para todas as blendas. O aumento do teor de acrilonitrila provocou um pequeno aumento do módulo e da tensão de ruptura e diminuição da deformação de ruptura e da tenacidade. Esse efeito se deve ao aumento do comonômero acrilonitrila que enrijece as cadeias do elastômero devido as interações dipolo-dipolo entre essas unidades [Voskun, 1987]. A adição de polianilina às borrachas provocou efeitos distintos. Para as blendas de NBR29 ocorreu aumento do módulo e queda da deformação de ruptura, enquanto que, a tensão de ruptura e a tenacidade praticamente não mudaram. Para as amostras de NBR45 ocorreu elevação de todos os parâmetros para as blendas carregadas com 50phr, no entanto, para as blendas carregadas com 100phr de PAni, observamos uma queda acentuada de todos os parâmetros. Esse comportamento divergente pode ser atribuído, em princípio, a alguns fatores: a diferenças na densidade de reticulação, a morfologia das blendas e a degradação precoce do material.

Para elastômeros a variação da tensão de ruptura em função da densidade de reticulação apresenta um máximo e uma queda acentuada em seguida e a deformação de ruptura varia inversamente a densidade de reticulação [Nielsen, 1974]. Além disso, devemos lembrar que a vulcanização é prejudicada pela presença de substâncias ácidas, uma vez que, essas tendem a reagir com os compostos de sulfeto competindo com a degradação radicalar destes durante a vulcanização. Dessa forma, deveríamos esperar maior densidade de reticulação para a NBR29 em comparação com a NBR45, quando vulcanizadas sob as mesmas condições porque a NBR29 possui uma quantidade maior de butadieno que é a fonte de insaturação para a vulcanização. Por outro lado, quanto maior a concentração de polianilina, espera-se uma menor densidade de reticulação, devida a acidez da Pani, e uma tendência, cada vez maior, do sistema em se aproximar das características da polianilina pura. No entanto, alguns resultados não se enquadram nessa descrição. Outro dado que deve ser levado em consideração é o fato das amostras não terem sido vulcanizadas logo após a adição do enxofre e do acelerante, o que pode ter ocasionado oxidação e pré-vulcanização das blendas, essa hipótese é especialmente válida para as blendas de NBR45 carregadas com 100phr de polianilina, as quais, após vulcanizadas apresentaram uma superfície bastante rugosa e "empipocada", o que poderia explicar a queda acentuada apresentada por todos os parâmetros mecânicos analisados. Dessa forma, outras análises são necessárias para se obter explicações mais conclusivas.

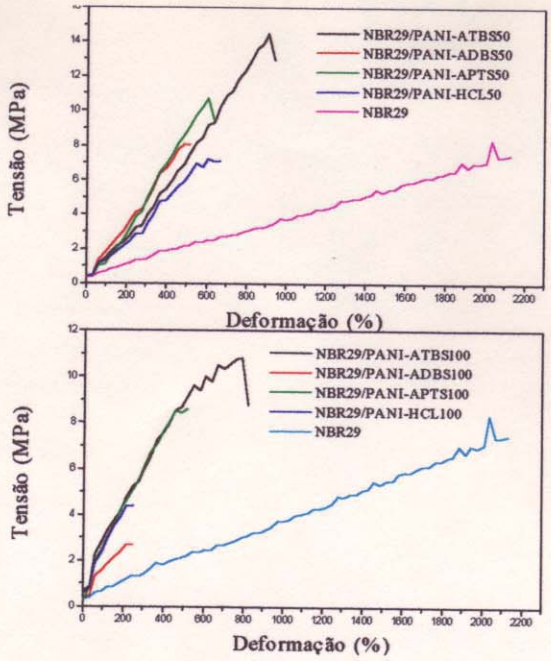

Figura 2a. Curvas Tensão x Deformação para as blendas de NBR29, contendo 50 phr (topo) e 100 phr (base) de Pani.

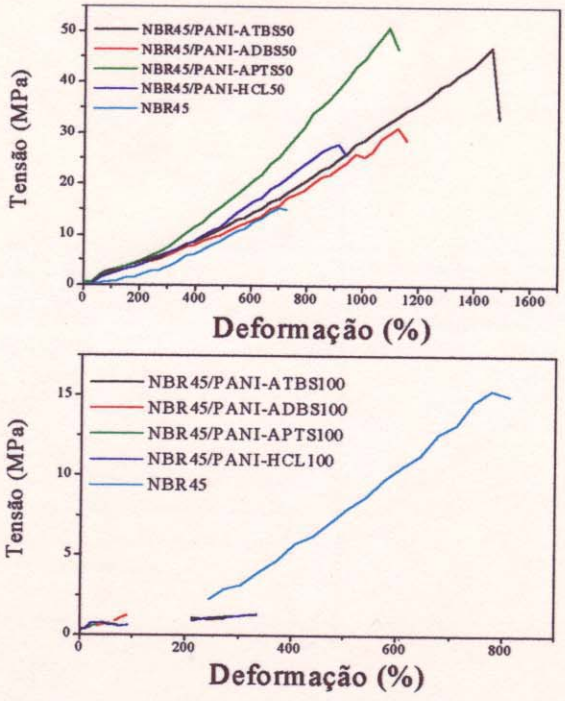

Figura 2b. Curvas Tensão x Deformação para as blendas de NBR45, contendo 50 phr (topo) e 100 phr (base) de Pani

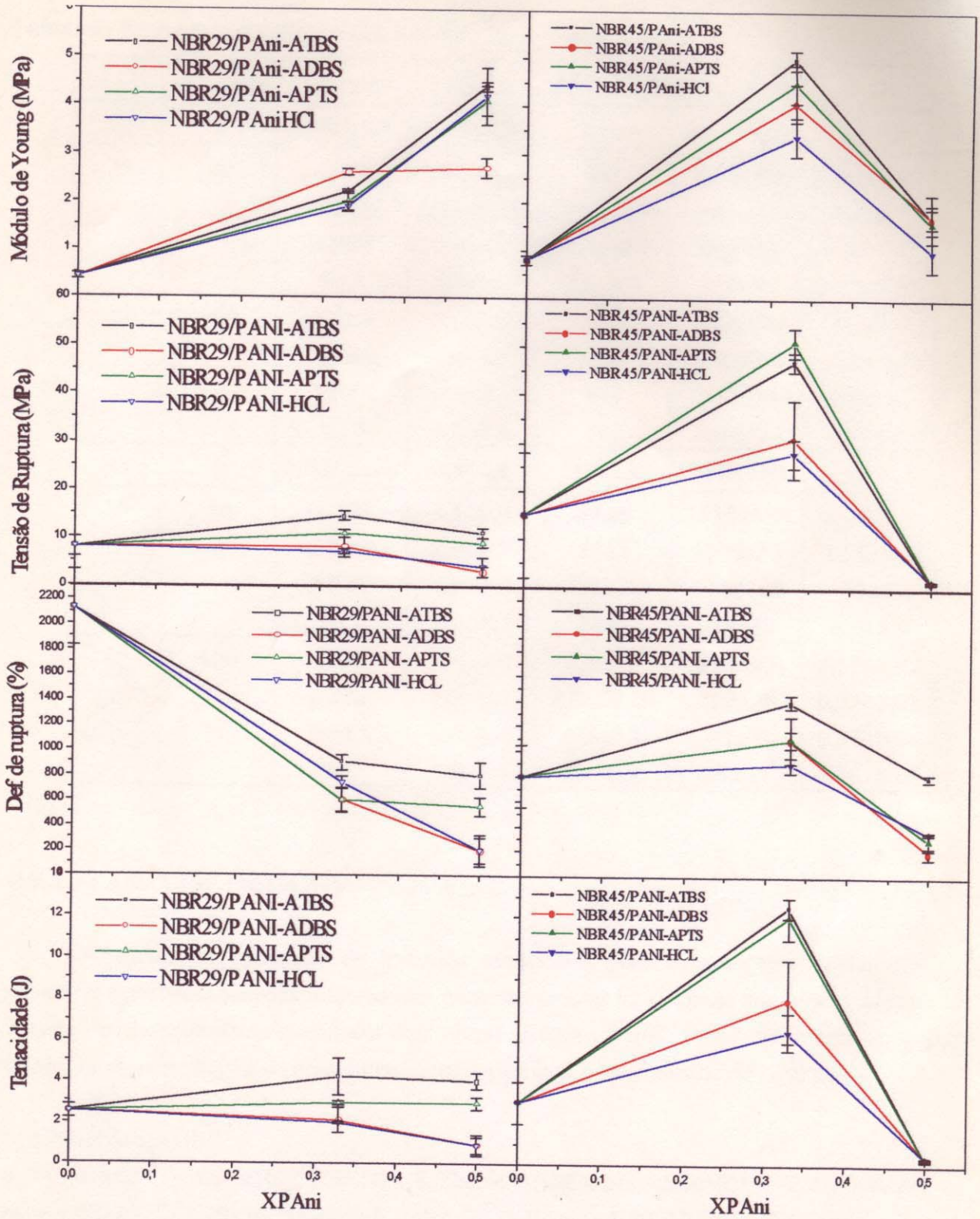

Figura 3. Influência da composição das blendas de NBR29 (lado esquerdo) e NBR45 (lado direito) sobre os parâmetros mecânicos: Módulo de Young (topo), Tensão de ruptura (centro) e Deformação de ruptura (centro) e tenacidade (base).

Tabela 2. Parâmetros mecânicos das blendas NBR/PAni.

% CN	phr PAni	dopante	E (MPa)	σ_b (MPa)	ε_b (%)	W (J)
29	**0**	**NBR pura**	**0,42±0,06**	**8±2**	**2100±300**	**2,5±0,3**
29	**50**	**ADBS**	**2,61±0,07**	**8±2**	**547±100**	**2,1±0,6**
		ATBS	**2,21±0,04**	**14,5±0,9**	**927±60**	**4,2±0,9**
		APTS	**2,0±0,2**	**10,8±0,9**	**605±91**	**2,9±0,1**
		HCl	**1,9±0,1**	**7,1±0,5**	**738±52**	**1,99±0,05**
29	**100**	**ADBS**	**2,1±0,2**	**2±1**	**243±100**	**0,9±0,4**
		ATBS	**4,4±0,1**	**11±1**	**832±100**	**4,0±0,4**
		APTS	**4,1±0,3**	**9±1**	**547±74**	**2,9±0,3**
		HCl	**4,2±0,6**	**4±2**	**221±124**	**0,9±0,5**
45	**0**	**NBR pura**	**0,8±0,1**	**15±13**	**770±250**	**3±1**
45	**50**	**ADBS**	**4,1±0,4**	**31±8**	**1115±188**	**8±2**
		ATBS	**4,9±0,2**	**47±2**	**1395±53**	**12,5±0,5**
		APTS	**4,5±0,4**	**51±3**	**1134±68**	**12±1**
		HCl	**3,4±0,4**	**28±3**	**914±62**	**6,5±0,9**
45	**100**	**ADBS**	**1,7±0,2**	**1,2±0,2**	**196±42**	**0,39±0,03**
		ATBS	**1,7±0,5**	**1,06±0,09**	**210±30**	**0,32±0,05**
		APTS	**1,6±0,4**	**1,4±0,3**	**342±74**	**0,35±0,04**
		HCl	**1,0±0,4**	**1,4±0,1**	**361±7**	**0,38±0,05**

II.3.2.3 - ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

Através da aplicação de métodos estatísticos para tratamento dos dados obtidos podemos construir equações matemáticas para representar os sistemas em estudo. Usando-se a técnica de planejamento fatorial em dois níveis [Bruns *ett alli*, 1995] obtivemos as seguintes equações representativas das condutividades superficial e volumétrica do sistema:

1) NBR/PAni-ADBS:

$\sigma_S = 5{,}07\times10^{-10} - 4{,}95\times10^{-10}(\%CN) + 5{,}02\times10^{-10}(\%PAni) - 4{,}96\times10^{-10}(\%CN)(\%PAni)$

$\sigma_V = 1{,}52\times10^{-9} - 1{,}49\times10^{-9}(\%CN) + 1{,}49\times10^{-9}(\%PAni) - 1{,}50\times10^{-9}(\%CN)(\%PAni)$

2) NBR/PAni-ATBS:

$\sigma_S = 1{,}83\times10^{-9} - 1{,}68\times10^{-9}(\%CN) + 1{,}82\times10^{-9}(\%PAni) - 1{,}67\times10^{-9}(\%CN)(\%PAni)$

$\sigma_V = 10,1x10^{-9} - 9,92x10^{-9}(\%CN) + 10,1x10^{-9}(\%PAni) - 9,88x10^{-9}(\%CN)(\%PAni)$

3) NBR/PAni-APTS:

$\sigma_S = 3,26x10^{-9} - 2,25x10^{-9}(\%CN) + 3,25x10^{-9}(\%PAni) - 2,25x10^{-9}(\%CN)(\%PAni)$

$\sigma_V = 2,53x10^{-9} - 0,98x10^{-9}(\%CN) + 2,52x10^{-9}(\%PAni) - 0,97x10^{-9}(\%CN)(\%PAni)$

4) NBR/PAni-HCl:

$\sigma_S = 2,79x10^{-11} - 2,26x10^{-11}(\%CN) + 2,66x10^{-11}(\%PAni) - 2,29x10^{-11}(\%CN)(\%PAni)$

$\sigma_V = 8,62x10^{-11} - 6,52x10^{-11}(\%CN) + 7,18x10^{-11}(\%PAni) - 7,68x10^{-11}(\%CN)(\%PAni)$

Analisando-se as equações acima, verificamos que o aumento no teor de acrilonitrila da borracha usada na blenda causa uma diminuição nos valores de condutividade, tanto superficial, quanto volumétrica. Esse comportamento está de acordo com o esperado, uma vez que, ao se aumentar o teor de acrilonitrila do elastômero usado na blenda, estamos aumentando a concentração do elemento isolante na blenda. Por outro lado, as equações nos mostram que o aumento no teor de polianilina acarreta um aumento das condutividades superficial e volumétrica, o que, também já era esperado pelo fato de se tratar do componente condutor da blenda. Além disso, notamos que existe um efeito de interação antagônico entre os dois componentes como fica evidenciado pelo valor negativo dos últimos termos nas equações. Verificando-se os coeficientes de cada termo nas equações, concluimos que, as blendas de polianilinas dopadas com ácidos de alta massa molecular são mais condutoras que a blenda de polianilina dopada com ácido clorídrico, fato que coincide com o comportamento observado no estudo de variação da condutividade em função do potencial aplicado, apresentado anteriormente. Essa análise pode ser feita para as demais propriedades estudadas, como por exemplo, o módulo de Young e a tenacidade, conforme descrito abaixo:

1) NBR/PAni-ADBS:

$E = 2,79 + 0,14.(\%CN) - 0,58.(\%PAni) - 0,62.(\%CN).(\%PAni)$

$W = 2,74 + 1,23.(\%CN) - 2,10.(\%PAni) - 1,48.(\%CN).(\%PAni)$

2) NBR/PAni-ATBS:

$E = 3,31 + 0,01.(\%CN) - 0,25.(\%PAni) - 1,34.(\%CN).(\%PAni)$

$W = 5,26 + 1,15.(\%CN) - 3,11.(\%PAni) - 2,99.(\%CN).(\%PAni)$

3) NBR/PAni-APTS:

$E = 3,04 + 0,01.(\%CN) - 0,18.(\%PAni) - 1,26.(\%CN).(\%PAni)$

W = 4,47 + 1,59.(%CN) - 2,87.(%PAni) - 2,84.(%CN).(%PAni)

4) NBR/PAni-HCl:
E = 2,62 - 0,42. (%CN) - 0,05.(%PAni) - 1,20.(%CN).(%PAni)
W = 2,45 + 1,00.(%CN) - 1,80.(%PAni) - 1,27.(%CN).(%PAni)

Estas equações representam matematicamente o comportamento mecânico das blendas, indicando que o aumento no teor de acrilonitrila da fase elastomérica provoca um aumento no valor das grandezas relacionadas as propriedades mecânicas (módulo e tenacidade), tornando a blenda mais elástica e resistente. Por outro lado, o aumento no teor de polianilina provoca uma diminuicão no valor dessas mesmas grandezas, tornando a blenda mais rígida e quebradiça. Além disso, através das equações acima fica claro que existe um efeito de interação antagônico entre essas duas variáveis. No entanto, podemos verificar através das figuras 2 e 3 que essas equações não descrevem completamente o comportamento do sistema. Esses modelos não descrevem os comportamentos de máximos e mínimos que foram observados, uma vez que, se trata de um modelo linear. Dessa forma, seria necessário realizar mais experimentos para se tentar elaborar um modelo não linear que descrevesse melhor esse comportamento.

II.3.2.4 - ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A figura 4 mostra as curvas LogE'xT e LogE"xT para todas as blendas.

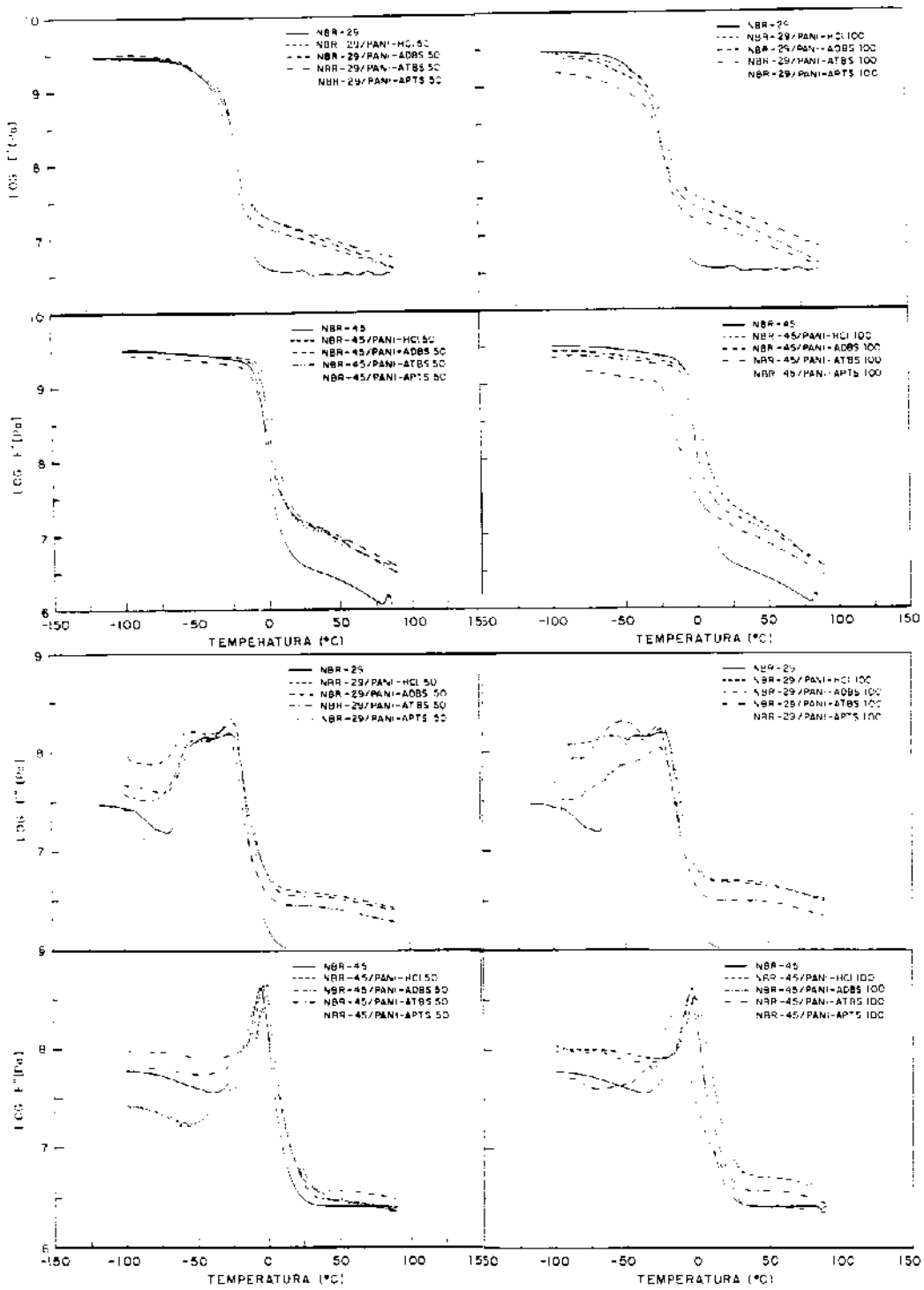

Figura 4. Log E'xT (parte superior) e LogE"xT (parte inferior) para as blendas de NBR29 (topo) e NBR45 (base) carregadas com 50phr (direita) e 100phr (esquerda) de PAni.

Análise dinâmico-mecânica conduzida sob o modo de frequência constante e temperatura variável fornece informações sobre os processos de relaxação molecular das cadeias, os quais, refletem a miscibilidade, a composição e a morfologia das blendas.

Observando as curvas módulo de armazenamento em função da temperatura (LogE'xT) verificamos que ocorre uma queda em torno de duas décadas no valor do módulo com o aumento da temperatura. Essa queda que representa a passagem do material do estado vítreo para o estado elástico está associada a "transição vítrea". A temperatura onde ocorre essa transição é denominada Tg do material

A figura 5 e a tabela 3 ilustram a variação das Tg's das borrachas puras e das blendas NBR/PAni.

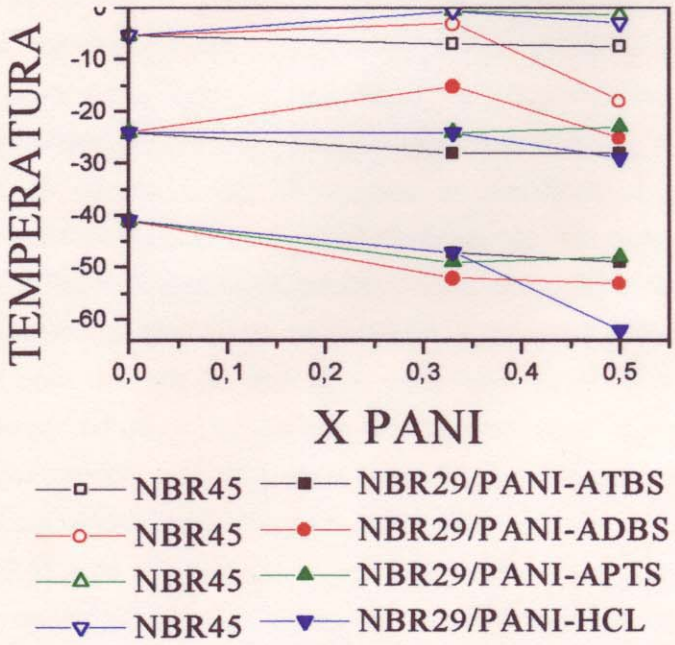

Figura 5. Temperaturas de transição vítrea (Tg's em °C) das borrachas puras e das blendas NBR/PAni em função da composição do material.

Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea (Tg´s °C) das borrachas puras e das blendas NBR/PAni.

/	Pani →	ATBS		ADBS		APTS		HCl	
NBR ↓	NBR pura	50phr	100 phr	50 phr	100 phr	50 phr	100 phr	50 phr	100 phr
29	**-24/-41**	**-28/-47**	**-28/-49**	**-15/-52**	**-25/-53**	**-24/-49**	**-23/-48**	**-24/-47**	**-29/-62**
45	**-5.5**	**-6,8**	**-7,5**	**-3,1**	**-18**	**-0,7**	**-1,4**	**-0,7**	**-2,8**

Analisando a curva da NBR45 podemos notar que após a transição vítrea não ocorre um platô elástico tão bem definido como no caso da NBR29, devido ao escoamento das cadeias, o qual, pode ser atribuído a uma menor eficiência de reticulação do material. Essa menor densidade de reticulação já era esperada para a NBR45 porque ela apresenta uma menor disponibilidade de insaturações devido ao seu menor teor de butadieno em comparação com a NBR29. Para todas as blendas carregadas com polianilina observamos a mesma tendência de escoamento na região elástica, reforçando a hipótese que a acidez da polianilina é uma barreira adicional ao processo de reticulação. Em relação as borrachas puras ocorre um aumento no valor do módulo na região elástica, confirmando o efeito de reforço observado anteriomente nos ensaios de tração.

Nas curvas de módulo de perda em função da temperatura (LogE"xT) as temperaturas correspondentes aos máximos estão relacionadas a processos de relaxação, nesse caso, a relaxações relativas a transição vítrea. A temperatura correspondente ao máximo dos picos da curva LogE"xT é atribuída ã temperatura de transição vítrea (Tg).

Analisando as curvas LogE"xT (figura 4) verificamos que as borrachas puras apresentam comportamentos diferentes. A NBR29 apresenta dois picos de transição em -40°C e -25°C, enquanto que a NBR45 apresenta um único pico em -3°C. Santos [1995] levantou duas hipóteses para explicar esses dois picos na NBR29: a primeira hiótese seria que a NBR29 é formada na verdade pela mistura de dois tipos diferentes dc NBR's (NBR16 e NBR35) e a segunda hipótese seria sobre a existência de regiões com diferentes concentrações de acrilonitrila, em consequência das diferemtes velocidades de polimerização dos monômeros acrilonitrila e butadieno, o que, poderia ocasionar a formação de um copolímero tipo bloco. A Tg mais alta da NBR45 está relacionada a segmentos de cadeia mais ricos em acrilonitrila o que torna a cadeia mais rígida, esse fato concorda com dados da literatura [Vyesh., 1987]

A adição de polianilina às borracha provoca deslocamento dos picos referentes as suas Tg's, sendo que, em alguns casos ocorre deslocamento para temperaturas maiores que a Tg da borracha e noutros, para temperaturas menores. No entanto, não é possível estabelecer uma relação entre o tipo de polianilina usado e o efeito causado sobre a Tg da borracha. Observando as curvas de módulo de perda verificamos que o efeito principal é o alargamento dos picos, indicando a existência de interações entre os dois polímeros.Por outro lado, devemos lembrar qiue a polianilina é um material vítreo a temperatura ambiente e cuja forma básica apresenta Tg em torno de 220°C no estado de oxidação esmeraldina [Wei *ett alli*. 1992]. Deesa forma, os resultdos obtidos indicam que as blendas NBR/PAni possuem morfologias de fases separadas porque nõa ocorre um deslocamento das Tg's dos componentes para uma temperatura intermediária entre as Tg's dos componentes puros, o que é um comportamento característico de sistemas miscíveis.

II.3.2.4 - ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO

A figura 6 e as tabelas 4 e 5 apresentam os resultados dos ensaios de intumescimento para grau de intumescimento e fração sol das blendas.

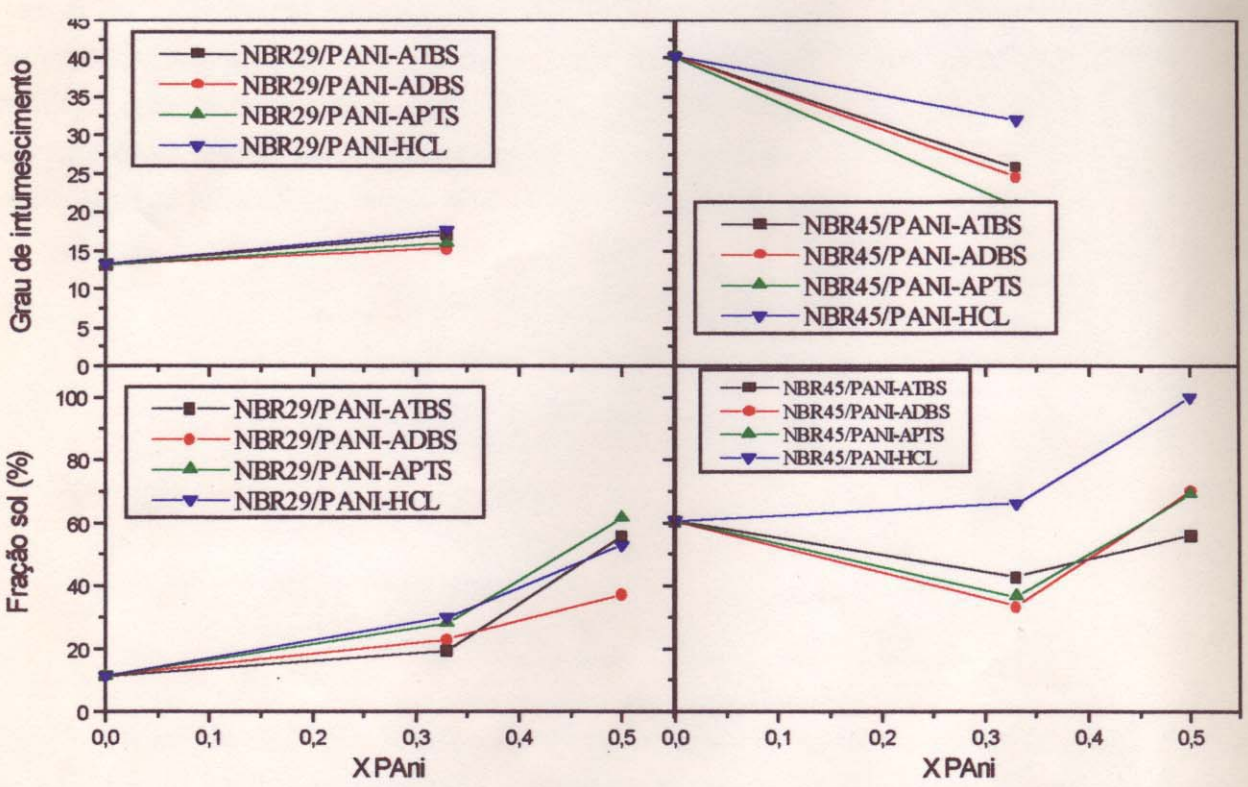

Figura 6. Grau de intumescimento (topo) e fração sol (base) das blendas de NBR29 (esquerda) e NBR45 (direita) em função da composição.

Tabela 4. Grau de intumescimento das blendas

		PAni-ATBS		PAni-ADBS		PAni-APTS		PAni-HCl	
% CN	**NBR pura**	**50phr**	**100phr**	**50phr**	**100phr**	**50phr**	**100phr**	**50phr**	**100phr**
29	**13,18**	**17,1**	-	**15,3**	-	**15,9**	-	**17,7**	-
45	**40,3**	**25,8**	-	**24,7**	-	**20,7**	-	**32**	-

Tabela 5. Fração sol (%) das blendas

		PAni-ATBS		PAni-ADBS		PAni-APTS		PAni-HCl	
% CN	**NBR pura**	**50phr**	**100phr**	**50phr**	**100phr**	**50phr**	**100phr**	**50phr**	**100phr**
29	**11,4**	**19,4**	**55,6**	**23,1**	**37,3**	**28,1**	**61,4**	**29,9**	**52,7**
45	**60,7**	**42,6**	**55,8**	**33,5**	**70,5**	**36,5**	**69,0**	**66,2**	**99,8**

Analisando os dados obtidos verificamos que a NBR45 apresenta grau de intumescimento maior que a NBR29, (tabela 4), em princípio, esperaríamos o comportamento inverso, uma vez que, a NBR29 possui parâmetro de solubilidade mais próximo ao do clorofórmio do que a NBR45, conforme tendência observada na tabela 6 [Burrel *ett* alli, 1975]. Apesar do valor do parâmetro de solubilidade da NBR45 não constar da literatura, podemos esperar que seu valor seria anida maior que o parâmetro de solubilidade da NBR39 e, dessa forma, o grau de intumescimento da NBR45 seria menor que o da NBR29l em clorfórmio. No entanto, esses resultados confirmam as nossas expectativas com relação a menor densidade de reticulação da NBR45 em comparação a NBR29.

Tabela 6. Parâmetros de solubilidade

Composto	$\delta\ (J.m^{-3})^{1/2}.10^{-3}$
Clorofórmio	**19,0**
NBR18	**17,9-17,7**
NBR20	**19,4**
NBR25	**19,2-19,4**
NBR30	**20,26-20,11**
NBR39	**21,4-21,3**

A adição de 50phr de polianilina ocasionou um aumento de ambos os parâmetros para as blendas de NBR29 confirmando a hipótese de queda na eficiência da reticulação com o aumento da acidez da blenda. No entanto, para as blendas de NBR45 houve queda dos parâmetros analisados o que a primeira vista parece ser uma contradição. Verificando as curvas de LogE'xT (item II.3.2.4), recordamos que a NBR45 apresentou escoamento na região elástica, fato que foi atribuído a uma característica intrínseca desse material apresentar baixa densidade de reticulação, como consequência do seu menor teor de unidades butadieno em comparação com a NBR29. No entanto, os dados obtidos pelos ensaios de intumescimento indicam que esse não é o único fator responsável por esse comportamento, uma vez que, se isso fosse verdade a adição de polianilina a esse material levaria a uma densidade de reticulação ainda menor e, consequentemente, a um aumento do grau de intumescimento e da fração sol do material. Isso nos leva a concluir que, na verdade, a densidade de reticulação da NBR45 está muito abaixo do esperado e que isso pode ter sido causado por problemas ocorridos durante a sua preparação ou vulcanização, tais como:variações no tempo e na temperatura de vulcanização..

As amostras carregadas com 100phr de polianilina apresentaram um resultado inesperado porque, praticamente, dissolveram quando foram imersas em clorofórmio, impedindo a análise quantitativa de seus graus de intumescimento, devido a impossibilidade de manusear as amostras durante as pesagens. Por outro lado, esses resultados são muito interessantes porque confirmam a hipótese mencionada anteriormente a respeito da interferência da acidez da polianilina sobre a vulcanização das blendas e explicam a queda dos parâmetros mecânicos observada nos ensaios de tração. Além disso, se observarmos as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura (LogE'xT) para as blendas de NBR45 na figura 4. as quais indicam que a adição de polianilkina reforçou as blendas da mesma forma como ocorreu com a NBR 29 e compararmos com os dados dos ensaios de intumescimento, os quais, indicam que a densidade de reticulação das blendas de NBR45 é menor que a densidade de reticulação das blendas de NBR29, podemos concluir que esse efeito de reforço é devido muito mais a adição da polianilina do que a reticulação da borracha. Esse dado é um forte indício de que a polianilina e a borracha nitrílica possuem interações suficientes para produzir esse efeito compatibilizante em relação as propriedades mecânicas. No entanto, ainda não podemos afirmar se essas interações são suficientes para tornar o sistema miscível ou não, uma vez que, compatiblidade de um sistema não implica necessariamente em miscibilidade desse sistema.

A evidência dessa interação entre a polianilina e a borracha nitrílica, a qual deve envolver as unidades acrilonitrila que são os componentes polares do copolímero, também é fortalecida pelo deslocamento das Tg's das blendas com a adição de polianilina, o que pode ser verificado na figura 5 e na tabela 3 (item II.3.2.3). Além desse deslocamento ocorre alargamento dos picos nas curvas de módulo de perda em função da temperatura, o que, também é um indício de interações entre os dois componentes. A blenda carregada com 100 phr de PAni/HCl apresentou o maior valor de fração sol dentre todas as amostras de blendas com NBR45, isso pode ser um indício de que a interação entre essa polianilina e a borracha nitrílica não é tão forte como no caso das demais borrachas carregadas com polianilina dopada com ácidos de alta massa molecular. Essa menor interação poderia ser explicada por uma maior separação entre as cadeias de polianilina provocada pela inserção de um dopante volumoso o que poderia facilitar sua incorporação ao elastômero, como foi suposto no início do projeto.

II.3.2.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras 7, 8 e 9 apresentam as micrografias de superfícies de fraturas crioscópicas das NBR's puras e das blendas.

Figura 7. Micrografias de superfícies de fraturas de NBR29 (esquerda) e NBR45 (direita)

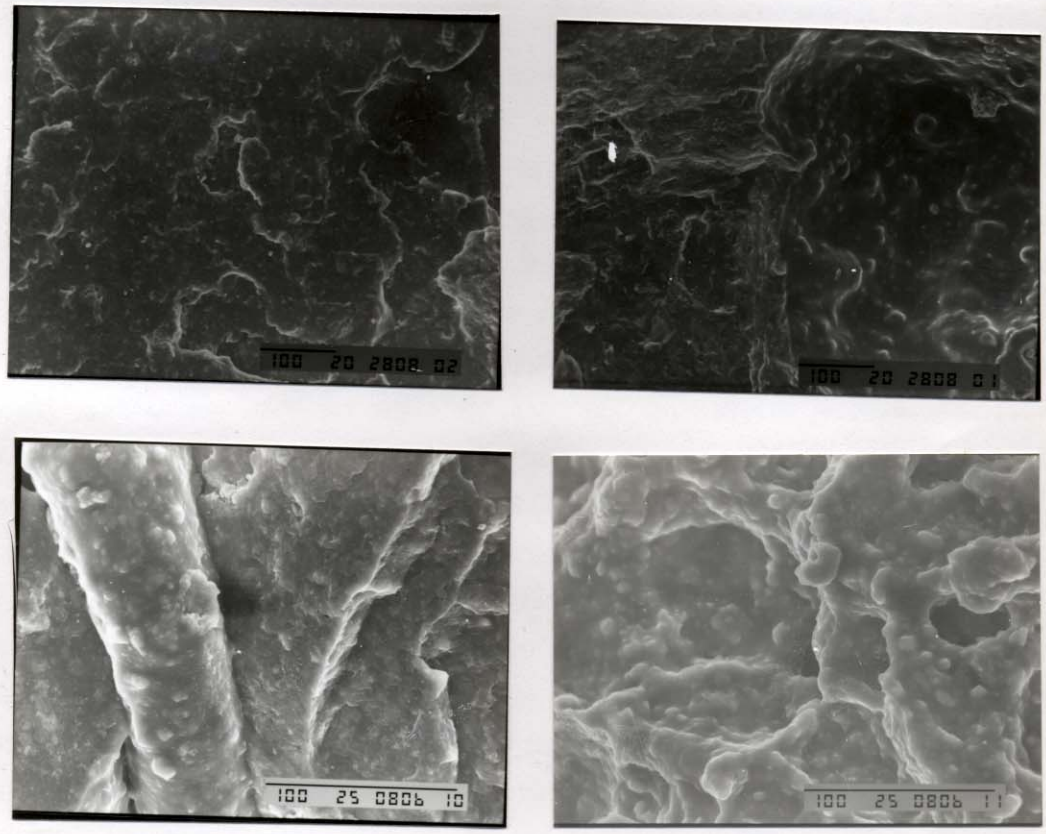

Figura 8. Micrografias de superfícies de fraturas das blendas de NBR29 (topo) e NBR45 (base) carregadas com 50phr (esquerda) e 100phr (direita) de PAni/HCl.

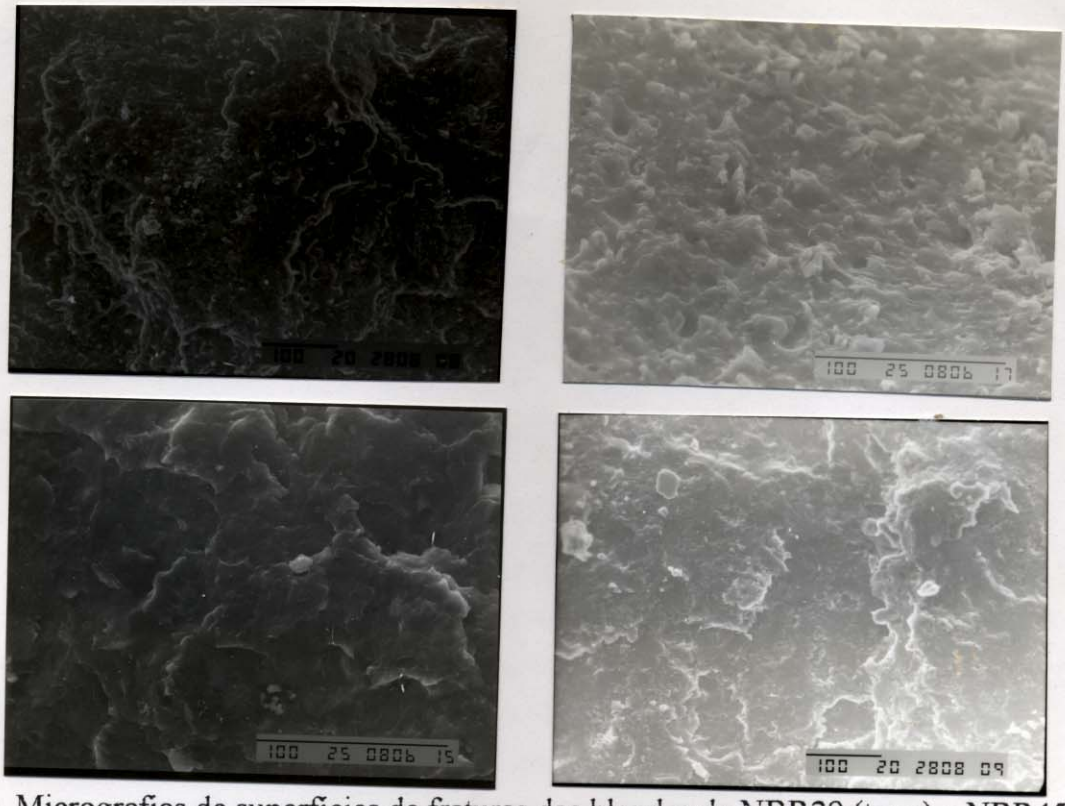

Figura 9. Micrografias de superfícies de fraturas das blendas de NBR29 (topo) e NBR45 (base) carregadas com 50phr (esquerda) e 100phr (direita) de PAni/ATBS.

Como podemos observar na figura 7 as micrografias das duas borrachas são muito semelhantes apresentando um padrão de propagação de fratura do tipo escamas superpostas e paralelas, indicando que o aumento no teor de acrilonitrila não afeta a morfologia do material.

A adição de polianilina dopada com ácido de baixa massa molecular (PAni/HCl, figura 8) às NBR's não causa alterações significativas no padrão de propagação das fraturas, as quais, ainda apresentam uma estrutura de escamas superpostas e paralelas. No entanto, podemos notar uma nítida separação de fases na amostra de NBR45 carregada com 50phr de Pani, a qual, apresenta grãos da ordem de 20μm (figura 8, lado inferior esquerdo).

A adição de polianilina dopada com ácidos de alta massa molecular (PAni/ATBS, figura 9) às NBR's provoca mudanças no padrão de propagação das fraturas, indicando uma morfologia de fases diferente em comparação com as borrachas puras e com as blendas carregadas com PAni/HCl. A separação entre as fases, nesse caso, está mais evidente no caso da amostra de NBR29 carregada com 50phr (figura 9, lado superior direito), a qual, apresenta uma estrutura rugosa bastante diferente da estrutura anterior de escamas superpostas.

Esses resultados concordam com os dados de análise dinâmico-mecânica que indicavam separação entre as fases.

II.4 - CONCLUSÃO

Todas as blendas apresentaram um comportamento resistivo quando submetidas à uma diferença depotencial e condutividade volumétrica, ligeiramente, maior que a condutividade superficial. Em comparação com a PAni pura, as blendas apresentaram uma queda em torno de nove ordens de grandeza no valor da condutividade volumétrica (da ordem de 1 a 10 $S.cm^{-1}$ para as PAni's e da ordem de 10^{-8} a 10^{-9} $S.cm^{-1}$ para as blendas)

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 na borracha.

A análise dinâmico-mecânica confirmou o efeito de reforço da polianilina sobre a borracha, aumentando o módulo elástico das blendas. As Tg's das borrachas sofreram pequenos deslocamentos com a adição da polianilina, sendo que o efeito mais marcante foi o alargamento dos picos na região de transição.

Os ensaios de intumescimento confirmaram os indícios obtidos com os ensaios de tração e DMA a respeito da dificuldade intrinseca da NBR45 em relação a vulcanização, acarretando numa menor densidade de reticulação em comparação a NBR29

II.5 - BIBIOGRAFIA

Brackley, D.C., *Emulsion Polimerization,* John Willey, New York, 1975.

Bruns, R.E., Barros Neto, B. e Scarminio, I.S., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas - SP, Editora da UNICAMP, 1995 (Série Manuais), p. 61.

Burrel, H. e Clifton, N.J. in *"Polymer Hndbook"*, 2nd. ed., Brandrup, J. e Immergut, E.H. (editores), John Willey & Sons, New York, 1975, p. IV-337.

Chan, H.S.O. e Ho, P.K.H., *Synth. Met.*, **35** (1990) 1084.

De Paoli, M.A., Duek, E.R. e Rodrigues, M.A., *Synth. Met.* **41** (1991) 973.

Dumbrook, R.F. em G.S. Whithy, ed., *Synthetic Rubber,* John Willey & Sons, Inc., New York, 1954, cap. 2.

Henderson, J.N. em *Encyclopedia of Polymer Science ane Engineering*, Mark, R.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. e Kroschwitz, J.I., John Willey & Sons, New York, 1985, vol. 2, p.579.

Nielsen, E.L., *"Mechanical Properties of polymers and Composites"*, Marcel Dekker, Inc., 1974, vol.1, p.278.

Oda, M., *Kokai Tokyo Koho JP 01 69*, 662, PAT., *Chem. Abstr.* III, 88795y (1989).

Santos, L.E.P., *Tese de Mestrado*, IQ, UNICAMP, 1995, p.47-8.

Tassi, E.L. e De Paoli, M.-A., *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2** (1990) 155-156.

Tassi, E.L., De Paoli, M.-A., Panero, S. e Scrosati, B., *Polymer*, **35** 3 (1994) 565-572.

Ugelstad, J. e Hunsen, F.K., *Rubber Chem. Technol.*, **49** (1976) 536.

Wei, Y., Jang, G.-W., Hsueh, K.F., Scherr, E., MacDiarmid, A.G. e Epstein, A.J., *POLYMER*, **33** (1992). 314-322.

CONCLUSÃO GERAL

As PAni's dopadas com ácidos de alta massa molecular (ADBS, ATBS e APTS) apresentam condutividades da mesma ordem de grandeza entre si, porém, menores que a da PAni/HCl. A condutividade medida é a somatória da condutividade intra-cadeia polimérica e inter-cadeias poliméricas. Sendo impossível distinguir experimentalmente estes dois processos. Quando se aumenta a massa molecular do íon dopante, observa-se um decréscimo da condutividade. Este decréscimo pode ser atribuído a uma diminuição da condutividade inter-cadeias causada pelo maior afastamento das mesmas.

A estabilidade térmica das PAni's melhora com a inserção desses dopantes volumosos, o que, deve conferir à PAni uma menor perda de condutividade com o aumento da temperatura. Todas as PAni's preparadas quimicamente apresentam eletroatividade semelhante à da PAni preparada eletroquimicamente, não sendo, em princípio, um impecilho à utilização dessas PAni's nas mesmas aplicações abrangidas pelo material preparado eletroquimicamente.

Todas as blendas apresentaram um comportamento resistivo quando submetidas à uma diferença de potencial e condutividade volumétrica, ligeiramente, maior que a condutividade superficial. Em comparação a PAni pura, as blendas apresentaram condutividades volumétricas nove vezes menores (da ordem de 1 a 10 $S.cm^{-1}$ para as PAni's e da ordem de 10^{-8} a 10^{-9} $S.cm^{-1}$ para as blendas). Ao contrário das polianilinas puras, as blendas carregadas com PAni/HCl apresentaram condutividade menor que as blendas carregadas com as polianilinas dopadas com ácidos de alta massa molecular, o que é atribuído a perda de HCl durante a vulcanização.

A incorporação de PAni à NBR, altera as propriedades mecânicas desta, atuando como uma carga de reforço, de modo semelhante ao negro de fumo. Essa alteração nas propriedades mecânicas também é observada quando se aumenta o teor de acrilonitrila na borracha. No entanto, no caso das blendas de NBR45 carregadas com 100phr de PAni, observou-se uma queda acentuada nos parâmetros relativos as propriedades mecânicas, a qual, foi atribuída a dois efeitos sinérgicos: a maior acidez dessas blendas devida a alta concentração de Pani e ao meno teor de butadieno dessa borracha. Além disso, observou-se indícios de degradação precoce do material (pré-vulcanização e oxidação).

A análise dinâmico-mecânica das blendas revelou que a adição de polianilina a borracha provoca deslocamento da Tg desta, sendo que, o principal efeito observado foi o alargamento dos picos de transição. Estes ensaios também reforçaram a hipótese da interferência da polinailina sobre a vulcanização do elastômero, através da observação de processos de escoamento das cadeias na região elástica.

Os ensaios de intumescimento confirmaram os indícios obtidos através dos ensaios de tração e DMA com relação a queda na densidade de reticulação das blendas com o aumento do teor de polianilina.

A microscopia eletrônica de varredura indicou que a PAni/HCl não altera significativamente a morfologia da borracha, apesar da separação de fases observada. Por outro lado, as blendas carregadas com Pani's dopadas com ácidos de alta massa molecular apresentaram uma mudança mais marcante nos padrões de propagação de ruptura comparadas as borrachas puras, além da separação de fases já observada para a PAni/HCl.

A preparação de blendas com NBR, demonstrou ser uma forma muito eficiente de se melhorar as propriedades mecânicas da PAni, uma vez que, a mistura entre esses materiais é muito simples e rápida, apresentando excelentes resultados. A blenda assim obtida, apresenta condutividade menor que a PAni pura, no entanto, os resultados obtidos, até o momento, indicam que é possível aumentar a condutividade dessas blendas pela incorporação de um maior teor de PAni ao elastômero.