



BLENDAS DE POLIANILINA COM BORRACHA NATURAL OBTIDA POR POLIMERIZAÇÃO VIA EMULSÃO

Eliza S. Martin^{1*}, José A. Malmonge¹, Luiz F. Malmonge¹, Patrini D. Galiani², Luiz H. C. Mattoso³,

^{1*} Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS- UNESP – Departamento de Física e Química - Grupo de Polímeros, Av. Brasil, 56-Caixa Postal 31 - 15385-000 - Ilha Solteira-SP/Brasil elizamartin@bol.com.br; mal@dfq.feis.unesp.br; lfmal@dfq.feis.unesp.br; ²Universidade Federal de São Carlos UFSCar – patrinigaliani@yahoo.com.br; ³Embrapa Instrumentação Agropecuária- mattoso@cnpdia.embrapa.br

Blends of polyaniline/natural rubber obtained by emulsion polymerization

In this work blends with different compositions were obtained from natural rubber (*Hevea brasiliensis*) (NR) and polyaniline (PANI) using the emulsion polymerization of aniline in the presence of natural rubber latex, toluene, dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) and ammonium peroxydisulfate oxidant. Different parameters of synthesis were investigated. The samples in film form were obtained by pressing the precipitate at 120⁰C for 5 minutes. The films were characterized by electrical conductivity, UV-vis-NIR spectroscopy, DSC and SEM. The blends films showed globular morphology being the globules formed of PANI-DBSA. The electrical conductivity was strongly influenced by synthesis parameter.

Introdução

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores, a polianilina (PANI) tem sido o polímero mais extensivamente estudado, isso, devido ao seu grande potencial de aplicações ⁽¹⁾ e a sua excelente estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo ^(2;3). Entretanto, o maior problema na aplicação da polianilina em escala industrial é a sua pobre processabilidade, por apresentar baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa resistência mecânica e dificuldade de processamento por fusão ⁽⁴⁻⁶⁾. Um método eficaz para melhorar suas propriedades mecânicas e solubilidade, é a preparação de materiais obtidos pela mistura da polianilina com matrizes termoplásticas ou elastoméricas, e a utilização de ácidos protônicos funcionalizados ^(1,7), respectivamente. Uma matriz elastomérica que desperta grande interesse comercial por ser oriunda de uma fonte renovável é a borracha natural (BN), esta, é extraída do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*), planta nativa originária da Amazônia. A borracha natural é um polímero linear composto de cadeias cis-1,4-poli-isopreno de alto peso

molecular⁽⁸⁾. Em geral, possuem insaturações nas ligações (C=C) dos carbonos 2 e 3 da unidade isoprênica⁽⁸⁾.

Neste trabalho, blendas condutoras de Borracha Natural obtida a partir do látex de seringueira com polianilina foram sintetizadas por polimerização da anilina em emulsão e caracterizadas pelas técnicas de DSC, UV-Vis-NIR, MEV e condutividade elétrica. As relações DBSA/anilina, oxidante/anilina e BN/anilina foram o foco deste trabalho.

Experimental

Purificação do Látex da Seringueira

O látex foi coletado de diferentes árvores de Seringueira (*Hevea brasiliensis*) clone RRIM – 600, localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP) através do processo de sangria. Logo após a coleta, o látex foi estabilizado com amônia sendo posteriormente purificado pelo processo de centrifugação a 12.500 rpm por 20 min. a 4°C antes de seu uso nas sínteses.

Obtenção das blendas

As blendas foram obtidas por polimerização em emulsão, seguindo procedimento descrito na literatura⁽⁹⁾. Neste caso a polimerização da anilina foi feita na presença de látex, toluol e do ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). O oxidante usado foi o peroxidissulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ dissolvido em água. A polimerização foi mantida sob agitação mecânica à temperatura entre 0 e 2°C e o tempo de reação variou entre 24 e 100 horas conforme a síntese. Finalizado o tempo de polimerização, a emulsão foi desestabilizada pela adição de acetona, o precipitado foi filtrado, lavado com acetona e seco em estufa a temperatura de 60°C por 24 horas. As razões molares DBSA/anilina, oxidante/anilina e BN/anilina foram variadas conforme descrito na tabela 1. Os filmes foram obtidos por prensagem do precipitado colocando-o entre filmes de Kapton à temperatura de 120°C por 5 minutos.

Tabela 1 – Condições de polimerização das sínteses das blendas obtidas por emulsão.

Blendas Sinteti	látex/anilina (% em massa)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /anilina (razão molar)	DBSA/anilina (razão molar)
Blenda 1	3	1	1
Blenda 2	3	1	2
Blenda 3	3	1	3

Blenda 4	3	2	3
Blenda 5	3	0,5	1
Blenda 6	3	2	1
Blenda 7	4	1	1
Blenda 8	1,5	1	1

Caracterização

As medidas de condutividade elétrica das blendas e da borracha natural foram feitas pelo método de quatro e duas pontas, respectivamente. Para as medidas de absorção no UV-Vis-NIR utilizou-se um espectrofotômetro VARIAN CARY modelo 50 na faixa de 1100 a 330 nm. As análises foram feitas em filmes sobre lâminas de quartzo, obtidas pelo método “casting” a partir das blendas dissolvidas em toluol. Os experimentos de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foram realizados em um sistema da TA Instruments modelo MDSC 2920 na faixa de temperatura de -100 a 50°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio. As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo DSM 960. As amostras foram fixadas sobre um suporte de alumínio e recoberta com uma fina camada de ouro (15nm), usando um Sputter Coater (plasma de argônio) marca BALZERS modelo SCD 50.

Resultados e Discussões

A preparação das blendas a partir da polimerização da anilina na presença de látex extraído da seringueira é fortemente dependente dos parâmetros de síntese. A figura 1 apresenta os espectros de UV-Vis-NIR para as blendas obtidas em diferentes condições de síntese. Observa-se que a blenda 5, não apresenta a banda acima de 700nm no espectro, indicando insuficiente polimerização⁽¹⁰⁾. Isto ocorre devido à deficiência do oxidante. As blendas 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8 apresentam bandas características da polianilina dopada em 438 e acima de 700nm, referentes a formação dos polarons, e em 350nm referente a transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides⁽¹⁰⁾. A superposição das bandas em 350 e 438nm, e a intensidade da banda em 700nm está relacionado à conformação das cadeias e a eficiência da dopagem^(10,11).

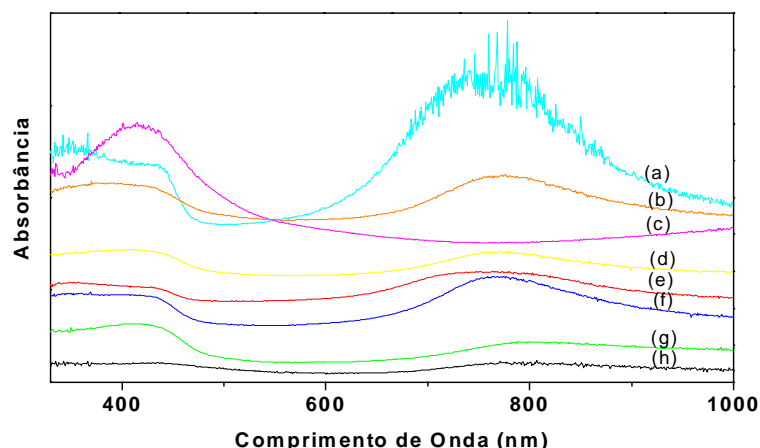


Figura 1 - Espectro de UV-Vis-NIR relativo às blendas obtidas por emulsão: (a) blenda 4, (b) blenda 1, (c) blenda 5, (d) blenda 7, (e) blenda 6, (f) blenda 3, (g) blenda 2 e (h) blenda 8.

As condutividades elétricas obtidas para a PANI-DBSA, blendas e para o filme de látex encontram-se na tabela 2. A pastilha de PANI-DBSA apresentou uma condutividade de 1,6 S/cm já as blendas 1, 8, 6 foram as que apresentaram maior condutividade em relação a todas as blendas sintetizadas. Observa-se que a condutividade diminui com o aumento da razão molar DBSA/anilina (blenda 1, 2 e 3). Resultado semelhante foi observado por Yang⁽¹¹⁾ e Ruckenstein⁽¹²⁾ para as blendas de PANI-PS e PANI-PMMA. Em um outro trabalho, Han⁽¹⁰⁾ relatou que em quantidades excessivas de DBSA os cátions anilina se tornam deficientes, prejudicando a polimerização. Ainda na tabela 2, é possível observar que a condutividade elétrica diminui com o aumento da quantidade de BN, provavelmente devido ao menor número de caminho de percolação da polianilina.

Tabela 2 – Valores de condutividade elétrica obtidos pelo método de quatro pontas para as blendas PANI-DBSA, PANI-DBSA/BN sintetizadas e BN pura.

Amostras	Condutividade (S/cm)
PANI-DBSA	1,6
Blenda 1	$1,32 \times 10^{-2}$
Blenda 2	$3,00 \times 10^{-5}$
Blenda 3	$2,00 \times 10^{-5}$
Blenda 4	$3,44 \times 10^{-4}$
Blenda 5	-
Blenda 6	$4,90 \times 10^{-2}$
Blenda 7	$1,50 \times 10^{-3}$
Blenda 8	$4,60 \times 10^{-2}$
Filme de látex*	10^{-14}

* condutividade medida pelo método de duas pontas

Na figura 2, tem-se os termogramas de DSC para o filme obtido do látex e para as blends 1 e 8. Observa-se no termograma da BN (curva a) uma transição em torno de $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente à transição vítrea da BN. Pode-se notar também que a presença da PANI na blend (curvas b e c) não alterou a posição desta transição, indicando com isso que a PANI-DBSA forma uma fase na blend.

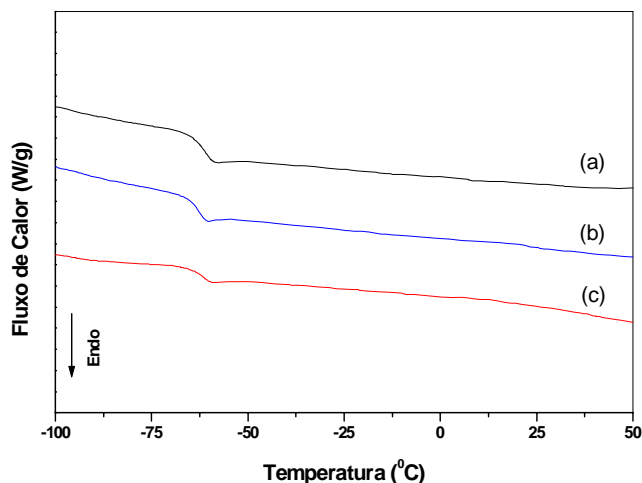


Figura 2- Termograma de DSC: (a) BN pura; (b) Blenda 1 e (c) Blenda 8. Os mesmos resultados foram obtidos para as outras composições.

Na figura 3, tem-se as micrografias da borracha pura, da blend dopada e da blend “atacada”. O ataque foi feito deixando a blend por 36 horas imersa no solvente NMP e em seguida deixada por 4 horas a 60°C numa estufa para evaporação do solvente. O NMP é solvente somente para a PANI. Observa-se que a blend dopada (Fig 3b) apresenta uma morfologia globular com glóbulos de aproximadamente 100nm de diâmetro. Para a amostra atacada (Fig. 3c) observa-se uma diminuição na quantidade desses glóbulos, mostrando que eles são formados de PANI-DBSA.

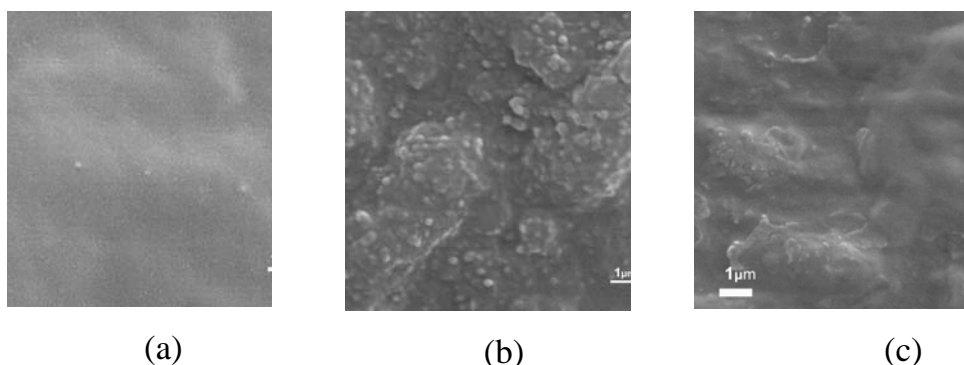


Figura 3- Micrografias das superfícies dos filmes da: a) borracha, b) blend 1 e c) blend 1 atacada.

Conclusões

Através da técnica de polimerização por emulsão, foi possível obter blendas de PANI-DBSA/BN com valores de condutividade da ordem de 10^{-2} S/cm. As condições de síntese tais como: razão molar anilina/ácido, anilina/oxidante influenciou diretamente na condutividade elétrica das blendas. A presença da PANI na blenda não influenciou na transição vítrea da borracha natural indicando a formação de uma fase na blenda.

Referências

1. Y. Haba; E. Segal; M. Narkis; G.I. Tiltelman; A. Silegmann, *Synthetic Metals*, 2000, 110,189.
2. A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 1993, 57, 3471.
3. G.M.O. Barra, M.E. Leyva; B.G. Soares in Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, 2001, em CD-ROM.
4. P.J.S. Foot, A.B. Kaiser, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. New York: John Wiley & Sons Inc.; 2004.
5. J. Laska, K. Zak, A. Pron, *Synthetic Metals*, 1997, 84, 117.
6. G. Jiang, M. Gilbert, D.J. Hitt, G.D. Wilcox, K. Balasubramanian, *Composites Part A-Appl. Sci and manufacturing*, 2002, 33, 745.
7. S.J. Su, N. Kuramoto, *Synthetic Metals*, 2000,108, 121.
8. Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol*, 1991, 64, 325.
9. B.H. Jeon, S. Kim, M.H. Choi, I.J. Chung, *Synthetic Metals*, 1999, 104, 95.
10. M. G. Han, S. K Cho, S.G. Oh, S.S. Im, *Synthetic Metals*, 2002, 126, 53.
11. S. Yang, E. Ruckenstein, *Synthetic Metals*, 1993,59, 1.
12. E. Ruckenstein, S. Yang, *Synthetic Metals*, 1993,53, 283.