

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DA POLIANILINA DBSA NA CONDUTIVIDADE E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS CONDUTORES A BASE DE TINTA ACRÍLICA¹

Ana Laura Seciliano Duarte²
Roberta Magalhães Mariano³
Bluma Guenter Soares⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a condutividade e as propriedades mecânicas em função da adição de diferentes teores de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (PAni-DBSA) sintetizada em suspensão aquosa à temperatura ambiente em composições de tinta à base de resina acrílica. A polianilina é o polímero intrinsecamente condutor que mais se destaca devido a uma boa combinação de suas propriedades. A PAni dopada com ácidos protônicos funcionalizados representa um progresso, devido ao aumento na processabilidade e melhora na solubilidade em solventes convencionais, originando a polianilina solúvel em solventes orgânicos, mesmo na sua forma condutora. Foi observado a redução das propriedades mecânicas dos compósitos com o aumento do teor de PAni-DBSA, o que foi atribuído as baixas propriedades mecânicas da polianilina condutora resultantes de sua estrutura química, na qual a presença de anéis aromáticos e duplas ligações provocam certa rigidez na cadeia. A adição crescente de PAni-DBSA provocou aumento na condutividade dos compósitos.

Palavras-chave: Polianilina; Condutividade; Propriedades mecânicas.

EVALUATION OF THE ADITION OF POLIANILINE IN THE CONDUCTIVITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF CONDUCTOR COMPOSITES BASED IN ACRYLIC INK

Abstract

The objective of this study is to evaluate the conductivity and mechanical properties with the addition of different levels of acid-doped polyaniline dodecylbenzene (PAni-DBSA) synthesized in aqueous suspension at room temperature in ink compositions based in acrylic resin. Polyaniline is an intrinsically conducting polymer that stands out due to the good combination of its properties. PAni doped with functionalized protonic acids represents an improvement due to the increase in the processing and improved solubility in conventional solvents, resulting in organic soluble polyaniline, even in its conducting form. We observed a decrease of the mechanical properties of composites with the increased content of PAni-DBSA, which is assigned to the low mechanical properties of conductive polyaniline given its chemical structure, in which the presence of aromatic rings and double bonds cause rigidity in the chain. The increasing addition of PAni-DBSA resulted in increased conductivity of the composites.

Key words: Polianiline; Conductivity; Mechanical properties.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

³ MSc. Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

⁴ DSc. Professora Titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

1 INTRODUÇÃO

A facilidade e o baixo custo de processamento tornaram os materiais poliméricos presentes em nossa vida cotidiana. Sua aceitação foi excelente por serem materiais leves e baratos.⁽¹⁾ Nos anos 60 verificou-se que a resistência elétrica destes materiais seguia a Lei de Ohm e tornava-se menor quando cargas condutoras, como fibras metálicas ou negro de fumo, eram incorporadas à matriz polimérica. Esses polímeros diversamente carregados se desenvolveram com o crescimento do setor eletrônico. A condutividade (da ordem de 10 S.cm^{-1}) e o baixo custo de produção possibilitaram sua utilização em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. Esses novos polímeros foram denominados condutores extrínsecos, uma vez que são as cargas incorporadas que asseguram a condução eletrônica do material.⁽¹⁾

Shirakawa e colaboradores em um estudo de desenvolvimento de filmes de poliacetileno como polímeros intrinsecamente condutores (ICP), observaram que o tratamento do poliacetileno com agente oxidante ou um agente redutor provocava o aumento da condutividade do polímero. Desde então o interesse nesses ICPs tem se desenvolvido.⁽¹⁻²⁾ Os polímeros intrinsecamente condutores são materiais isolantes que podem ser dopados ao reagir com fortes agentes oxidantes ou redutores, ou por tratamento com ácidos fortes. Este fenômeno de dopagem origina modificações químicas na rede polimérica, provocando drásticas mudanças nas propriedades físicas destes materiais. Essas propriedades, são responsáveis pelo grande número de aplicações desses materiais poliméricos em diferentes campos, tais como, componentes em dispositivos ópticos e eletrônicos, blindagem eletromagnética e absorção de ondas na faixa de microondas⁽³⁻⁶⁾ revestimento de pinturas para proteção anticorrosão,⁽⁷⁾ [7], sensores químicos,^(2,8-10) colas condutoras,⁽¹¹⁾ entre outros.

Apesar de uma variedade de ICPs, terem sido sintetizados e investigados, a polianilina (PAni) é a mais estudada, e foi sintetizada pela primeira vez em 1862 por Letheby apresentando destaque devido a uma boa combinação de suas propriedades tais como, estabilidade química da forma condutora em condições ambientais,^(2,8) baixo custo,⁽²⁾ facilidade de sintetizar^(1,8) e bom nível de condutividade elétrica.

A polianilina na forma de base, ou seja, não dopada, apresenta-se em espécies reduzidas e espécies oxidadas. As espécies reduzidas possuem grupamentos aminas ($-\text{NH}-$), enquanto que as espécies oxidadas apresentam grupamentos iminas ($-\text{N}=\text{}$). As unidades reduzidas e oxidadas podem estar presentes em diferentes proporções, dando origem a diferentes estados de oxidação, que são conhecidos como, base leucoesmeraldina, LEB ($-\text{NH}-$, forma totalmente reduzida), base esmeraldina EB ($-\text{NH}-/\text{N}=\text{}$, = 0.5 / 0.5) e base pernigranilina PEB ($-\text{N}=\text{}$, forma totalmente oxidada). Destes três estados de oxidação da polianilina, a base esmeraldina, EB, é a mais estudada, por ser a mais estável.⁽²⁾

A polianilina dopada com ácidos minerais, como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, é praticamente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e se dispersa na matriz polimérica convencional como se fosse uma carga inorgânica, devido à ausência de compatibilidade.⁽¹²⁾ A PAni dopada com ácidos protônicos funcionalizados, tais como, o ácido dodecilbenzenossulfônico, DBSA, ácido canfossulfônico, CSA e ácido paratoluenossulfônico, *p*TSA, representa um progresso nessa área, devido ao aumento na processabilidade e melhora na

solubilidade em solventes convencionais, originando a polianilina solúvel em solventes orgânicos, mesmo na sua forma condutora.

Contudo, a PANi apresenta propriedades mecânicas pobres, devido a sua estrutura química. A presença de duplas ligações conjugadas e anéis aromáticos provocam a rigidez da cadeia molecular e baixa estabilidade térmica. A PANi se decompõe antes de sua temperatura de fusão e por isto não pode ser processada à quente.^(2,8) Para superar essas limitações, desde 1984 estudos têm sido realizados para preparação de compósitos condutores a base de polianilina e um polímero comum,⁽²⁾ associando as propriedades mecânicas e processabilidade de uma matriz polimérica não condutora com as propriedades elétricas da polianilina condutora.

As composições de revestimento são constituídas de um material polimérico, resinoso, dissolvido ou disperso em solventes, podendo conter ainda pigmentos, corantes e aditivos diversos, conforme o propósito a que se destinam. As tintas são as principais composições de revestimento e recebem as denominações específicas de vernizes, lacas, esmaltes e primers, conforme os constituintes presentes em sua formulação.

A composição de revestimento usada é uma tinta acrílica, polímero acrílico vinílico (copolímero acrílico), com excelente aderência, elasticidade e resistência a água.

O objetivo deste trabalho é avaliar a condutividade e as propriedades mecânicas em função da adição de diferentes teores de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (PANi-DBSA) sintetizada em suspensão aquosa à temperatura ambiente em composições de tinta à base de resina acrílica

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Como matriz polimérica, foi utilizada a tinta acrílica Rimacryl RVA II, fornecida pela Organic Química LTDA., com teor de sólido 30 %, índice de pH 4,00-6,00, densidade a 25°C, 1,000 +/- 0,050. A polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico foi sintetizada em laboratório. Todos os demais aditivos foram utilizados como recebidos.

2.2 Métodos

2.2.1 Síntese da polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico

A polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (PANi-DBSA) foi sintetizada a partir da polimerização da anilina na presença de DBSA e APS (persulfato de amônia). Na síntese, o DBSA foi colocado em um reator com a anilina. A solução foi mantida sob agitação por trinta minutos e em seguida, foi adicionada lentamente uma solução de APS solubilizada em água deionizada. A polimerização foi realizada durante seis horas à temperatura ambiente. Essa polianilina sintetizada foi utilizada no preparo das misturas físicas com tinta acrílica.

As misturas de PANi-DBSA e tinta acrílica foram preparadas com diferentes composições. A PANi-DBSA foi colocada em um béquer com a tinta acrílica e mantida sob agitação até a obtenção de uma mistura homogênea, em seguida a mesma foi vertida em placa de Petri. A composição obtida foi seca a temperatura ambiente até evaporação completa do solvente.

2.2.2 Caracterização

• Estudo de condutividade

A condutividade das composições desenvolvidas de PANi-DBSA/tinta acrílica, foram calculadas através do ensaio de resistividade, segundo a técnica de resistência volumétrica ou método de duas pontas, em Multímetro Digital de Bancada MDM -8165, Minipa. Para medida de condutividade das amostras Pani-DBSA/tinta acrílica e da tinta acrílica pura, as misturas foram secas em placa de Petri à temperatura ambiente e cortadas em formato circular. Para efeito de cálculo dos valores de condutividade foram utilizadas as seguintes fórmulas:

$$\sigma = 1/\rho$$

Onde, σ é a condutividade (S/cm), ρ é a resistividade elétrica (ohm.cm).

$$\rho = R \cdot A/L$$

Onde, R é a resistência (ohm), L é a espessura média da amostra (cm), A é a área da amostra

$$A = \pi \cdot r^2$$

Onde, r é o raio da área circular da amostra.

Os resultados de condutividade foram calculados através da média aritmética dos valores encontrados em um intervalo de tempo de dois minutos.

• Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das misturas de Pani-DBSA e tinta acrílica foram determinadas pela utilização de uma máquina de ensaios universais Instron 5569, segundo a norma ASTM 882, com uma distância entre as garras de 50 mm. Foram avaliadas as propriedades de módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão na ruptura. Os corpos de prova foram cortados em retângulos de 10 mm de largura e 100 mm de comprimento.

3 RESULTADOS

Os resultados de condutividade dos compósitos de PANi-DBSA/tinta acrílica estão apresentados na Tabela 1. As propriedades de condutividade foram avaliadas em função de diferentes teores de PANi-DBSA presentes na matriz de tinta acrílica.

Tabela 1: Resultados de condutividade elétrica dos compósitos de PANi-DBSA/tinta acrílica

Composições	Teor de tinta acrílica (%)	Teor de Pani-DBSA(%)	Condutividade (S.cm ⁻¹)
Tinta acrílica	100	0	6.37x10 ⁻¹¹
T95/P5	95	5	1.5752x10 ⁻¹⁰
T90/P10	90	10	6.2270x10 ⁻⁸
T85/P15	85	15	2.8298x10 ⁻⁷
T80/P20	80	20	5.1562x10 ⁻⁶
T70/P30	70	30	6.2921x10 ⁻⁶
T50/P50	50	50	2.0988x10 ⁻⁵

As Figuras de 1 a 3 apresentam os resultados das propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, tensão na ruptura e alongamento na ruptura das composições de PANi-DBSA/tinta acrílica.

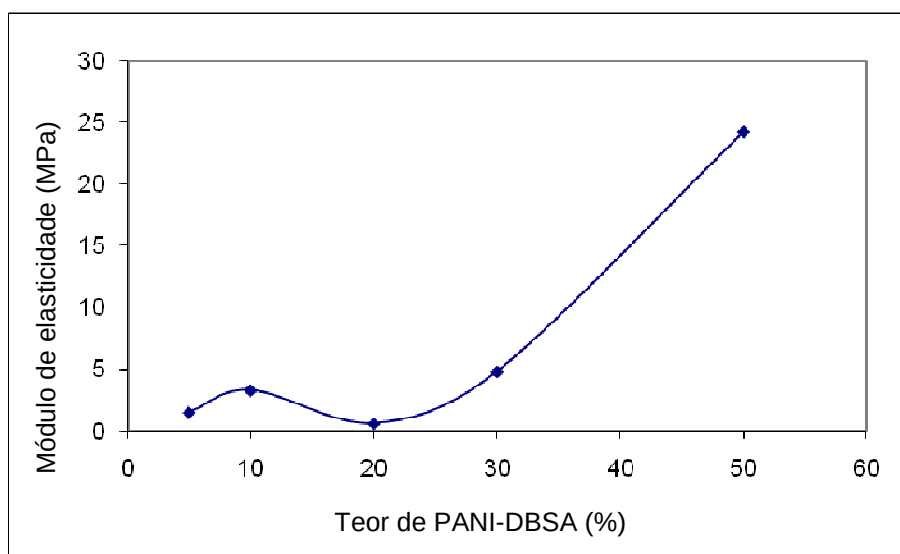


Figura 1: Resultados de módulo de elasticidade dos compósitos de PANi-DBSA/tinta acrílica.

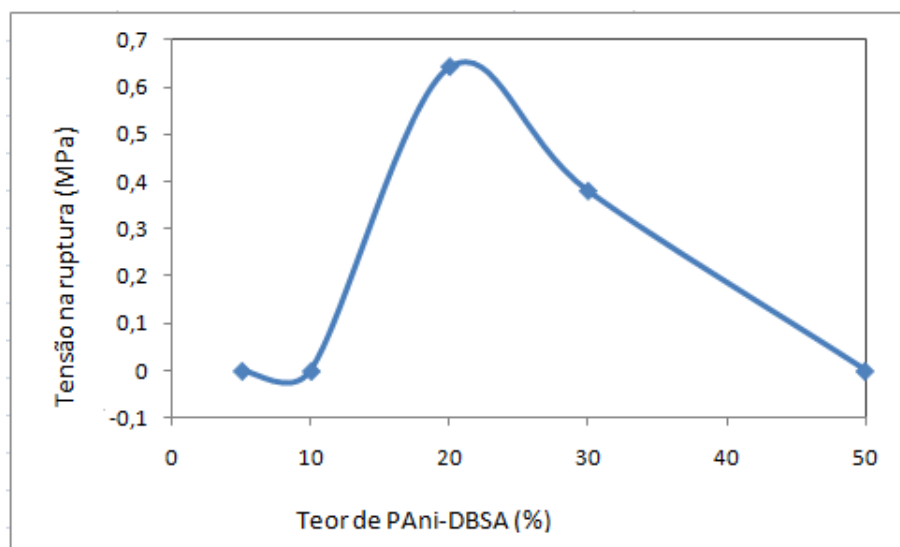


Figura 2: Resultados de tensão na ruptura dos compósitos de PANi-DBSA/tinta acrílica.

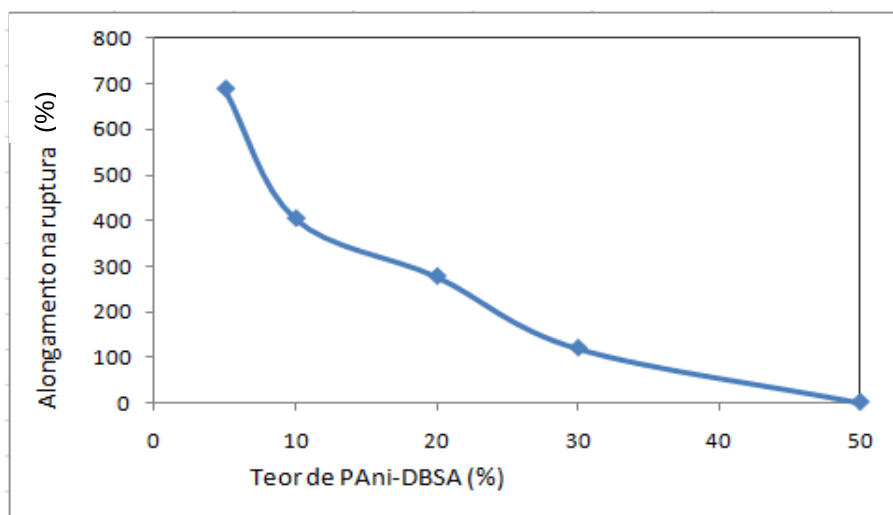


Figura 3: Resultados de alongamento na ruptura dos compósitos de PANi-DBSA/tinta acrílica.

4 DISCUSSÃO

De acordo com a Tabela 1 pode ser observado que o aumento do teor da matriz isolante, tinta acrílica, diminui a condutividade. Entretanto com a redução do teor de PANi-DBSA de 30% para 20% a condutividade diminuiu pouco. Isto indica que mesmo com alto teor de tinta acrílica, os caminhos condutores formados pela PANi-DBSA ainda estão presentes em número significativo. O aumento na condutividade é observado melhor a partir de 10% de polianilina na composição. Esse comportamento obtido é o esperado pela teoria da percolação.

De acordo com a análise das Figuras 1, 2 e 3 pode ser notado que a adição crescente da PANi-DBSA na tinta acrílica provocou o empobrecimento das propriedades mecânicas estudadas, o que é atribuído as baixas propriedades mecânicas da polianilina condutora resultantes de sua estrutura química. Este fato ocorre devido a rigidez da polianilina provocada pela presença de anéis aromáticos e duplas ligações conjugadas na estrutura química da PANi-DBSA. Na Figura 1 pode ser verificado que a adição de polianilina provoca o aumento do módulo de elasticidade a partir de 20% de PANi-DBSA. Analisando as Figuras 2 e 3 pode ser observado que a tensão na ruptura sofre um aumento com a adição de 20% de PANi-DBSA, enquanto a capacidade de alongamento das composições diminui, devido a adição do polímero rígido PANi-DBSA à matriz polimérica.

Observa-se também, que o teor de 20% de PANi-DBSA adicionado a tinta acrílica apresenta o melhor desempenho dentre as propriedades mecânicas estudadas.

5 CONCLUSÃO

Observou se que com o aumento da PANi-DBSA na matriz polimérica tinta acrílica, ocorreu um aumento no valor de condutividade das misturas.

Nas propriedades mecânicas, ocorreu um empobrecimento com o aumento do teor de polianilina na matriz, tinta acrílica, devido à estrutura rígida desse polímero condutor.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a CAPES pelo apoio financeiro e a Organic Química LTDA pela doação da tinta acrílica Rimacryl RVA II.

REFERÊNCIAS

- 1 ZOPPI, R.A., DE PAOLI, M.A.; Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. 1993. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1993/vol16n6/v16_n6_%20\(11\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1993/vol16n6/v16_n6_%20(11).pdf). Acesso em: 01.02.2010
- 2 PUD, A., OGURTSOV, N., KORZHENKO, A., SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progress in Polymer Science*. França. n. 28, p.1701-1753, agosto 2003.
- 3 BHATTACHARYA, DE, A. Conducting composites of polypyrrole and polyaniline. *Progress in Solid State Chemistry*. India. V. 24, n. 3, p. 141-181, 1996
- 4 TAKA, T. EMI Shielding measurements on poly (3-octyl thiophene) blends. *Synthetic Metals*. Finlândia. v.41, n.2, p.1177-1180, maio 1991.
- 5 COLTEVIEILLE, D., LE MÉHAUTÉ, A., CHALLIOUI, C., MIREBEAU, P., DEMAY, J. N. Industrial applications of polyaniline. *Synthetic Metals*. França. v.101, p. 703-704, maio 1999.
- 6 MÄKELÄ, T., STEN, J., HUJANEN, A., ISOTALO, H. High-frequency polyaniline shields. *Synthetic Metals*. Finlândia. v.101, n. 1, p.707-707, maio 1999.
- 7 WESSLING, B., POSTDORDER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test-results. *Electrochimica Acta*. Alemanha. v.44, n.12, p. 2139-2147, Janeiro 1999.
- 8 HAN, D., CHU, Y., YANG, L., LIU, Y., LV, Z. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. China. V.259, p. 179-187, Maio 2005.
- 9 GANGOPADHYAY, R., DE, A. Conducting polymer composites: novel materials for gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. India. v.77, p.326-329. Junho 2001.
- 10 KOUL, S., CHANDRA, R., DHAWAN, S.K., Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia. *Sensors and Actuators B: Chemical*. India. v. 75, p. 151-159, maio 2001.
- 11 HANHI, K., LONNBERG, V., PYORALA, K. Electroconductive thermoplastic elastomer blend-comprising doped polyaniline blended with ABA styrene block copolymer or olefin polymer blended with crosslinked elastomer. WO Patent 9, 706, 213, 1997.
- 12 AMARAL, T. P., BARRA, G. M. O., SOARES, B. G. Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica. *Artigo Técnico Científico Scielo Brasil*. São Carlos, SP. V. 11, n. 3, julho 2001.