

LÍQUIDOS IÔNICOS COMO PLASTIFICANTES EM BLENDS DE BORRACHA NITRÍLICA/POLIANILINA

Leandro Prudêncio^a, Fernanda Ferraz Camilo^a e Roselena Faez^{b,*}^aDepartamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema – SP, Brasil^bDepartamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, Universidade Federal de São Carlos, Araras – SP, Brasil

Recebido em 11/07/2013; aceito em 18/12/2013; publicado na web em 21/3/2014

IONIC LIQUIDS AS PLASTICIZERS IN NITRILE RUBBER/POLYANILINE BLENDS. Two imidazolium-based ionic liquids (C_4MIMTf_2N and C_4MIMBF_4) were used to verify their influence on polyaniline (PANI) and nitrile rubber (NBR)/PANI blend properties and the vulcanization process. High conductivity values were observed for PANI- C_4MIMTf_2N samples and no interference was found for the C_4MIMBF_4 samples. These materials were added to NBR by mechanical mixing. Based on the torque results, the presence of C_4MIMBF_4 does not protect the vulcanization reaction of NBR with PANI as performed by C_4MIMTf_2N . The highest conductivity value was obtained with 7 wt. % of PANI-DSBA- C_4MIMTf_2N (10^{-6} S/cm). This result is attributed to the more effective interaction of PANI and NBR phases promoted by the ionic liquid.

Keywords: conductive elastomer; vulcanization; ionic liquids; polyaniline.

INTRODUÇÃO

Polianilina (PANI), um dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) mais estudados devido à sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de síntese e dopagem, baixo custo e possibilidades de aplicações tecnológicas, tem sido amplamente usada como fase condutora de blends poliméricas.¹⁻⁵ A adição de polímeros condutores em elastômeros resulta em blends com propriedades mecânicas e condutoras aprimoradas, podendo ser empregadas em áreas tecnológicas, tais como sensores de pressão, revestimento de fios e cabos elétricos, contatos elétricos, tapetes e correias com propriedades antiestáticas e materiais absorvedores de radiação eletromagnética.⁶⁻⁸

Sucintamente, há duas formas de transformar um material polimérico isolante, como um elastômero, em condutor. A primeira é pela adição de cargas condutoras como negro de fumo condutor, fibras de carbono e partículas metálicas, e a segunda é pelo acréscimo de um PIC como a polianilina. A grande vantagem do uso do PIC é devido à possibilidade de modular a condutividade elétrica do material final em função do seu teor. Em muitas misturas de polímeros condutores e isolantes verifica-se que o limite de percolação é baixo, e o acréscimo contínuo da fase de PIC na mistura aumenta linearmente a condutividade elétrica do material final e não abruptamente como ocorre com cargas inorgânicas.^{9,10}

Embora existam vários trabalhos na literatura relacionados ao tema,¹¹⁻¹³ a preparação de elastômeros com polímeros condutores intrínsecos ainda apresenta desafios relacionados à dificuldade do processo de reticulação da fase elastomérica na presença do PIC, principalmente aqueles que são considerados polímeros ácidos, como a PANI.¹⁴⁻¹⁷ Para superar essa dificuldade, alguns trabalhos sugerem a preparação de materiais baseados em misturas com elastômeros termoplásticos (TPE), os quais não necessitam da etapa final de reticulação.¹⁸

Adicionalmente, a segregação das fases causada pela imiscibilidade entre os elastômeros e PIC é outra dificuldade a ser vencida. O uso de substâncias que auxiliem na compatibilidade das fases tem sido foco de estudo em ciência básica e aplicada. Plastificantes são exemplos de substâncias utilizadas em formulação de borracha que

melhoram a miscibilidade das fases e, portanto a processabilidade e a flexibilidade.^{19,20} Em uma situação ideal, um plastificante deve possuir baixo custo, compatibilidade com a matriz polimérica, ser facilmente processado, possuir baixa volatilidade e não se desprender ou lixiviar da matriz. Na busca por plastificantes alternativos para o processamento de polímeros condutores, Souza *et al.*²¹ utilizaram óleo de castanha de caju (OCC) como plastificante em blends do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) e PANI, comparando-o com o plastificante tradicional dioctilftalato (DOP). Eles relatam valores de condutividades na ordem de 10^{-12} e 10^{-5} S cm⁻¹ com a adição de 20% de DOP e OCC, respectivamente.

Líquidos Iônicos (LI) são sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C²² e consistem de cátions e ânions geralmente volumosos e com cargas deslocalizadas. São considerados solventes verdes por possuírem pressão de vapor baixíssima.^{22,23-25} Recentemente, os LI surgiram como plastificantes alternativos por possuírem excelente estabilidade química e térmica e não serem voláteis.^{19,22} Brazel *et al.* utilizaram líquidos iônicos como plastificantes em poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(cloreto de vinila) (PVC) e verificaram maior estabilidade térmica para esses polímeros modificados com LI do que aqueles modificados com DOP.^{19,20} Cho *et al.*²⁶ prepararam materiais baseados em borracha nitrílica (NBR), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e bis(trifluorometanossulfonil)amideto de 1-butil-4-metilimidazólio (C_4MIMTf_2N) como plastificante e constataram a redução na temperatura de transição vítrea do elastômero e valores de condutividade iônica da ordem de 10^{-4} S cm⁻¹.

Neste trabalho os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 3-butil-1-metilimidazólio (C_4MIMBF_4) e bis(trifluorometanossulfonil)amideto de 3-butil-1-metilimidazólio (C_4MIMTf_2N) foram adicionados à PANI dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PANI-DBSA) pelo método mecanoquímico e os materiais foram caracterizados termicamente por calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopicamente na região do infravermelho (FTIR) e morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) e os valores de condutividade elétrica também foram determinados. As amostras de PANI-DBSA modificadas com os LI foram adicionadas à NBR e o efeito da presença de líquido iônico foi avaliado na processabilidade e propriedades elétricas, mecânicas (ensaios de tração) e dinâmico-mecânicas (DMA), correlacionando com a morfologia do material obtido. Vale ressaltar que não há relatos

*e-mail: faez@cca.ufscar.br

na literatura de um sistema reticulado com PIC e LI como agentes plastificantes incorporados internamente à matriz elastomérica. A escolha dos líquidos iônicos C_4MIMTf_2N e C_4MIMBF_4 deve-se ao fato que ambos são estáveis termicamente e quimicamente e por terem diferentes espécies aniônicas possibilitarão uma avaliação da influência da troca do ânion nos estudos aqui propostos. A Figura 1 mostra as estruturas da PANI sal esmeraldina, do dopante ácido dodecilbenzeno sulfônico, dos líquidos iônicos e da borracha NBR.

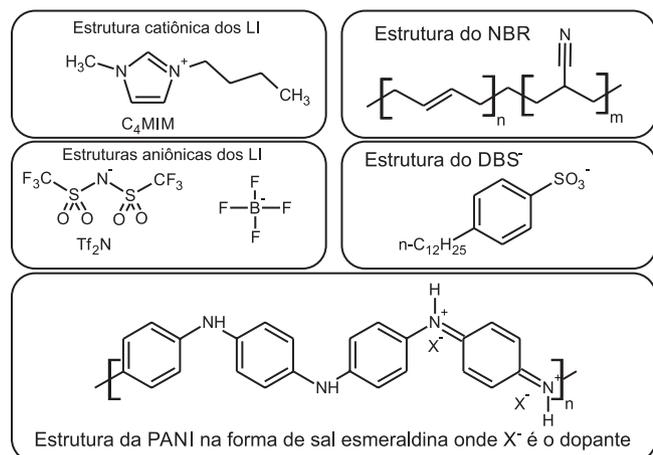


Figura 1. Estruturas químicas dos materiais constituintes da blenda

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais utilizados

Persulfato de amônio (APS, Aldrich), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA, Aldrich), óxido de zinco (Synth), enxofre (Sigma-Aldrich), ácido esteárico (Synth), 2-mercaptobenzotiazol (MBT, Acros), etanol (Synth), butan-2-ona (Synth) foram utilizados sem prévia purificação. Anilina P.A. (Synth) foi destilada antes do uso. Os líquidos iônicos C_4MIMBF_4 e C_4MIMTf_2N foram preparados de acordo com o trabalho descrito na literatura.²⁷ Ambos os líquidos iônicos preparados são líquidos a temperatura ambiente, incolores e viscosos.

Síntese da PANI-DBSA

PANI-DBSA foi polimerizada pelo método de emulsão.²⁸ Inicialmente, 0,214 mols de DBSA foram adicionados a uma mistura 1:1 de água/etanol contendo 0,107 mols de anilina (razão molar 1:2 anilina:DBSA) com volume total de 200 mL. Posteriormente, adicionou-se 200 mL de uma solução 1,0 mol L⁻¹ de APS (razão molar 1:2 anilina:APS), por gotejamento. Durante a etapa de adição a mistura permaneceu em banho de gelo (~0 °C). Ao final da adição do persulfato de amônio a reação ficou sob agitação mecânica por 20 h em temperatura ambiente. O polímero formado foi filtrado a pressão reduzida, lavado com solução de DBSA 1,0 mol L⁻¹ até que o filtrado estivesse límpido. O pó verde, característico da PANI sal esmeraldina, foi mantido em dessecador contendo P₂O₅. Para o cálculo do rendimento considerou-se a obtenção da forma sal esmeraldina da PANI, ou seja, 2 espécies aniônicas de DBS para cada tetrâmero como representado na Figura 1. A reação produziu 25 g de PANI-DBSA com rendimento de 88%.

Preparação da PANI-DBSA-LI

Os líquidos iônicos na forma líquida foram adicionados, com auxílio de uma micropipeta de capacidade de 100 µL, em diferentes

teores (15, 20 e 30% (m/m)), ao pó de PANI-DBSA *via* mecanoquímica. A mistura se deu em almofariz de ágata até completa homogeneização obtendo-se um pó aglomerado. A seguir, essas misturas foram colocadas em estufa a 50 °C por 12 h para retirada de qualquer umidade. Após, a mistura foi macerada em almofariz de ágata para obtenção de um pó fino. Apesar da adição do LI (no estado líquido) todas as amostras apresentam-se no formato de pó fino e desaglomerado. As amostras foram denominadas como PANI-DBSA-LI (X), sendo LI os líquidos iônicos presentes (C_4MIMBF_4 ou C_4MIMTf_2N) e X o teor em massa desse LI na mistura (15, 20 e 30).

Processamento das blendas

Mistura NBR/PANI

Para todas as amostras, exceto quando especificado, o procedimento de mistura consistiu da adição do NBR na câmara de mistura (acessório do reômetro de torque Haake para o processo de mastigação - 2 min de mistura) seguido do acréscimo da PANI-DBSA-LI (8 minutos de mistura), totalizando 10 min efetivos de mistura. A mistura foi realizada a 140 °C e 70 rpm. Foram preparadas amostras com 1, 5, 10 e 15% (m/m) de PANI-DBSA-LI em relação a massa de NBR.

Vulcanização da mistura NBR/PANI

A blenda NBR/PANI foi colocada na câmara de mistura e processada por 2 min e a seguir adicionou-se os reagentes de vulcanização na sequência: 3,0% de óxido de zinco, 1,5% de ácido esteárico, 2,0% de enxofre e 1,0% do acelerador MBT em relação à massa de NBR. Os componentes do sistema de vulcanização foram sempre adicionados após 1,5 min de mistura do componente anterior, totalizando 7,5 min. Posteriormente, a mistura foi levada até degradação na própria câmara ou, então, retirada para finalizar a vulcanização na prensa hidráulica. As condições de mistura do sistema de vulcanização foram 100 °C e 50 rpm. Para obtenção de uma placa de borracha condutora vulcanizada a mistura NBR/PANI acrescida dos reagentes de vulcanização foi colocada em uma prensa previamente aquecida a 160 °C em um molde metálico de alumínio de 150×150×2 mm durante 10 min e 6 ton.

Caracterização

As medidas de condutividade elétrica das amostras em pó foram realizadas pelo método de quatro pontas, utilizando o equipamento Jandel RM3. As pastilhas foram preparadas por prensagem, utilizando um pastilhador de 13 mm de diâmetro. As condutividades das blendas NBR/PANI foram medidas pela adaptação do método de Coleman, usando um eletrômetro Keithley 617 interfaciado a um computador e sensores de quatro fios de ouro como contato.²⁹

As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC DUPONT, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e temperatura de -100 °C a 300 °C em atmosfera de nitrogênio e cápsulas de alumínio.

Os espectros na região do infravermelho da PANI-DBSA (na forma de pastilhas com KBr) foram obtidos no equipamento espectrômetro Bomem modelo MB100 com detector de DTGS de 4000 a 400 cm⁻¹.

A caracterização dinâmico-mecânica foi realizada utilizando-se o equipamento DMA6100 marca SII-Nanotechnology Inc. modo de deformação Bending nas condições: frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, amplitude 10 µm, força 2000 mN, atmosfera de N₂ com fluxo gasoso de 100 mL min⁻¹.

As medidas de tensão-deformação foram realizadas de acordo com a norma DIN53504 (corpos-de-prova tipo S1 de espessuras de 2,0 ± 0,2 mm) em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 com velocidade de deslocamento de 200 mm min⁻¹. Para todos

os experimentos foram utilizados 5 (cinco) espécimes por amostra.³⁰

As análises de microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM5310. Amostras de pó da PANI e da superfície de fratura das blendas foram metalizadas.

Ensaio de microscopia óptica da superfície das amostras foram realizados em um Microscópio óptico (Carl Zeiss) com ampliação de 100 vezes.

A determinação da fração solúvel (Fs) foi realizada através do intumescimento das amostras durante 8 dias em (butan-2-ona).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PANI-DBSA e PANI-DBSA-LI

Compósitos de PANI-DBSA com 15, 20 e 30% (m/m) dos dois diferentes líquidos iônicos foram preparados pelo processo mecanoquímico e os valores de condutividade elétrica desses materiais foram avaliados, Tabela 1. Amostras com teores inferiores a 15% (m/m) de LI não foram utilizadas, pois o teor de LI seria inferior a 1% (m/m) na blenda NBR/PANI-DBSA-LI final. Por outro lado, também não se utilizou teores superiores a 30% (m/m), pois a concentração seria alta e o LI deixaria de ser um aditivo e passaria a ser constituinte da blenda.

Tabela 1. Condutividade elétrica (σ) das amostras de PANI-DBSA e PANI-DBSA-LI

Amostra	σ (S cm ⁻¹)
PANI-DBSA	0,10 ± 0,03
PANI-DBSA- C ₄ MIMBF ₄ (15)	0,10 ± 0,03
PANI-DBSA- C ₄ MIMBF ₄ (20)	0,13 ± 0,03
PANI-DBSA- C ₄ MIMBF ₄ (30)	0,40 ± 0,05
PANI-DBSA- C ₄ MIMTF ₂ N (15)	0,28 ± 0,02
PANI-DBSA- C ₄ MIMTF ₂ N (20)	1,40 ± 0,20
PANI-DBSA- C ₄ MIMTF ₂ N (30)	1,00 ± 0,17

Verificou-se que a adição do líquido iônico C₄MIMTF₂N altera mais acentuadamente os valores de condutividade da PANI-DBSA, alcançando um aumento de uma ordem de grandeza para as amostras com teor superior a 20% (m/m) de LI. Comparando-se as imagens de MEV, Figura 2, das amostras de PANI-DBSA-LI, contendo os diferentes líquidos iônicos, com a amostra de PANI-DBSA, nota-se que as partículas de polímero estão intumescidas quando se utiliza LI, principalmente para a amostra contendo C₄MIMTF₂N. Vale ressaltar que a adição de LI nos teores aqui utilizados não altera o aspecto de pó da PANI esmeraldina e o intumescimento só é observado em imagens ampliadas do material. Considerando os resultados de DSC, Figura 3, observa-se diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) da PANI-DBSA de 40 °C para 32 e 20 °C com adição de 20% (m/m) de C₄MIMBF₄ e C₄MIMTF₂N, respectivamente. Este resultado é um indicativo de que os líquidos iônicos atuam como plastificantes nesta mistura e a variação mais acentuada para a amostra contendo C₄MIMTF₂N (20 °C) fornece indícios que a interação das fases LI e PCI foi mais acentuada, o que pode justificar o maior valor de condutividade elétrica.

O espectro infravermelho da amostra PANI-DBSA (Figura 4a) apresenta bandas características da polianilina dopada contendo o ânion dodecilbenzenosulfonato (DSB) como dopante. A banda larga na região de 3450 cm⁻¹ deve-se ao estiramento das ligações O-H das moléculas de água presente na amostra ou no KBr usado para fazer a pastilha. As bandas em 1560 e 1480 cm⁻¹ são atribuídas aos

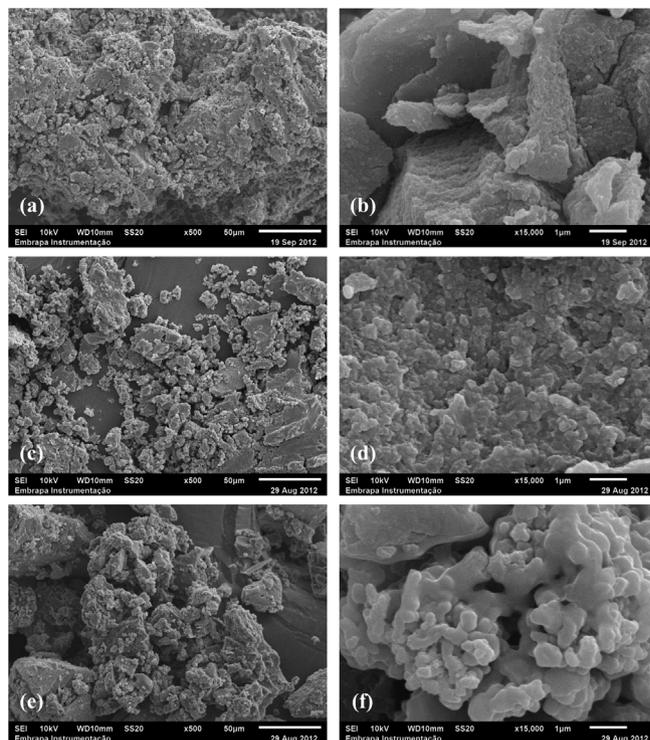


Figura 2. Micrografias eletrônicas de varredura de (a, b) PANI-DBSA; (c, d) PANI-DBSA- C₄MIMBF₄(20) e (e, f) PANI-DBSA- C₄MIMTF₂N(20)

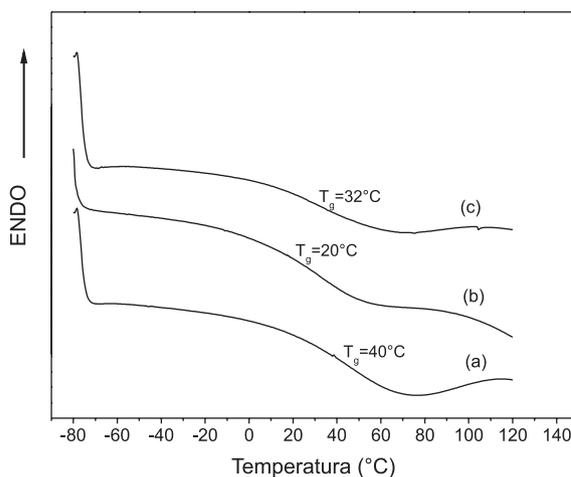


Figura 3. Curvas DSC para (a) PANI-DBSA; (b) PANI-DBSA- C₄MIMTF₂N(20) e (c) PANI-DBSA- C₄MIMBF₄(20)

estiramentos das ligações C-C e quinoídes e benzenóides, respectivamente^{31,32} e as em 1240 e 1290 ao estiramento das ligações C-N⁺ e C-N de aminas aromáticas secundárias, respectivamente.³¹ As bandas em 2920 e 2850 cm⁻¹ correspondem às vibrações (estiramento) C-H alifáticas do dopante (DBS).³³ As absorções em 1120 e 1028 cm⁻¹ são devido ao estiramento S=O do dopante.³⁴ As bandas da PANI-DBSA estão numericamente apresentadas na Figura 4. Analisando os espectros do PANI-DBSA modificados com ambos os líquidos iônicos (Figura 4b e 4c) verifica-se o aparecimento de bandas em 3148, 3090, 2960, 2873 e que são atribuídas às vibrações C-H aromáticas e alifáticas do cátion 1-butil-3-metilimidazólio.³³ Ao redor de 1600 observa-se o estiramento C=C do anel imidazólio.³⁵ Todas as bandas do C₄MIM estão apresentadas como linhas contínuas na Figura 4. No caso do espectro contendo o líquido iônico C₄MIMTF₂N (Figura 4c) nota-se exclusivamente as bandas na região de 1187 e 1137 cm⁻¹ que são referentes ao estiramento do grupo CF₃ e SO₂ do ânion Tf₂N.³⁵

Para a amostra contendo C_4MIMBF_4 (Figura 4b) a banda devido ao estiramento B-F proveniente do ânion BF_4^- não pode ser visualizada devido a sua baixa intensidade. Comparando os espectros das Figuras 4b e 4c com da Figura 4a, nota-se um deslocamento em quase todas as bandas do PANI-DBSA para maiores números de onda, fato que indica a existência de uma interação da PANI-DBSA com o líquido iônico adicionado.

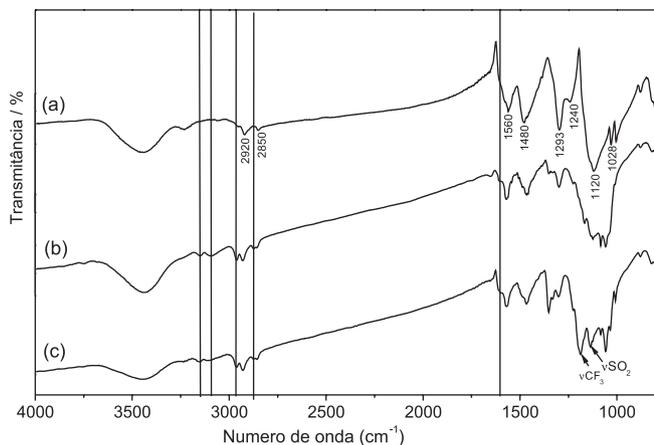


Figura 4. Espectros na região do infravermelho (a) PANI-DBSA; (b) PANI-DBSA- $C_4MIMBF_4(20)$ e (c) PANI-DBSA- $C_4MIMTf_2N(20)$ na região entre 4000 a 2200 cm^{-1}

Blendas de NBR/PANI-DBSA-LI

As blendas de NBR/PANI-DBSA-LI foram preparadas com as amostras de PANI-DBSA-LI contendo as proporções de 20 e 30% (m/m) de LI. Inicialmente, para avaliar o efeito do LI na dispersão da PANI dentro da matriz de NBR, prepararam-se as amostras contendo 1% (m/m) de PANI-DBSA-LI (20 e 30) com NBR e as microscopias ópticas dos filmes finos produzidos foram avaliados (Figura 5). Observa-se que o tamanho dos aglomerados atribuídos às partículas de PANI são menores nas amostras contendo C_4MIMTf_2N , Figura 4b. Esse resultado sugere uma maior compatibilidade do C_4MIMTf_2N tanto com a matriz (NBR) quanto com a PANI. Vale ressaltar que quando se utiliza o C_4MIMTf_2N os filmes de NBR/PANI apresentam a coloração verde escuro característica da PANI sal esmeraldina de forma homogênea.

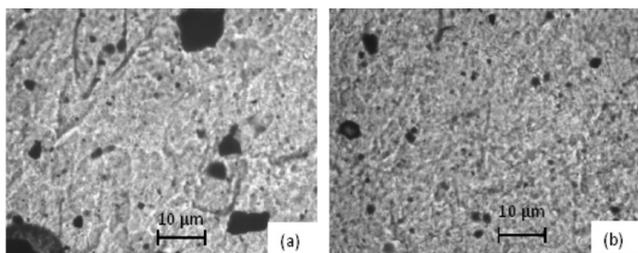


Figura 5. Microscopias ópticas de NBR contendo 1% (m/m) (a) PANI-DBSA- $C_4MIMBF_4(20)$ e (b) PANI-DBSA- $C_4MIMTf_2N(20)$. 100x de ampliação

As amostras foram preparadas em câmara de mistura do equipamento reômetro de torque. É possível acompanhar a mistura a partir de curvas de torque em função do tempo de mistura. Em misturas elastoméricas, onde há a necessidade de adição de vários aditivos na formulação, é crucial o acompanhamento de todo o processo. A variação de torque é indicativa de mudanças nas amostras.³⁶ A Figura 6 mostra as curvas de torque das blendas NBR/PANI-DBSA- C_4MIMBF_4 e NBR/PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N . Analisando a curva

verifica-se um aumento abrupto do torque no início da mistura (primeiros 2 minutos) devido à adição da borracha dentro da câmara. Em seguida, verifica-se um decréscimo nesse valor atribuído à homogeneização da borracha. Todos os demais vales observados na curva são atribuídos à abertura da câmara para adição dos componentes do sistema de vulcanização. Verifica-se que o perfil da curva é semelhante durante o processo de adição dos reagentes de vulcanização (primeiros 8 minutos). Entretanto, para a blenda que contém a PANI-DBSA- C_4MIMBF_4 verifica-se uma queda gradual de torque após o término das adições, o que evidencia a degradação do material. Ao se retirar a blenda da câmara verificou-se que o material estava esfarelado, confirmando a degradação do mesmo. A curva de torque para PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N mostrou-se estável durante todo o processo e, depois de retirado da câmara, foi possível prosseguir com o processo de moldagem a quente para obtenção da manta de borracha vulcanizada. Essa menor estabilidade da amostra contendo BF_4^- foi atribuída à redução do tempo de início de cura (início das reações de reticulação) já relatada por Zaborski e cols.³⁷ Vale ressaltar que na curva de torque de mistura não é possível determinar o tempo de cura, entretanto é possível estimar a estabilidade do sistema pela não variação da mesma.

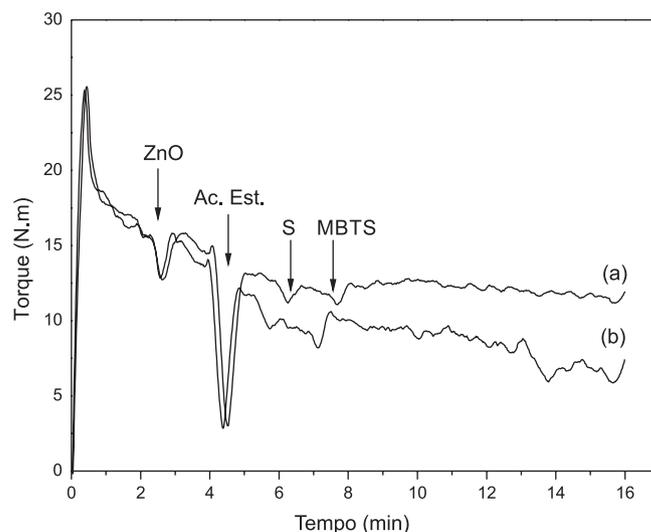


Figura 6. Curvas de torque de mistura do sistema de vulcanização de blendas de NBR contendo 1% (m/m) de (a) PANI-DBSA- $C_4MIMTf_2N(20)$ e (b) PANI-DBSA- $C_4MIMBF_4(20)$. ZnO: Óxido de Zinco, Ac. Est: Ácido Estéarico, S: Enxofre e MBTS: 2-mercapto-benzotiazol

Devido à instabilidade das amostras NBR/PANI-DBSA- C_4MIMBF_4 frente ao processo de vulcanização, apenas as blendas de NBR com PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N foram preparadas em maiores teores e analisadas. Foram preparadas blendas contendo 5, 10 e 15% (m/m) de PANI-DBSA- $C_4MIMTf_2N(20)$ e, para comparação, uma amostra contendo 15% (m/m) de PANI-DBSA com e sem a pré-adição de LI na matriz NBR. A Tabela 2 mostra os resultados de condutividade, fração gel, módulo elástico e deformação máxima. Verifica-se que a adição de PANI-DBSA contendo o C_4MIMTf_2N originou borrachas mais condutoras com menores teores reais de PANI-DBSA. Por exemplo, a blenda que contém 15% (m/m) de PANI-DBSA- $C_4MIMTf_2N(20)$, que equivale a 10,5% em massa de PANI-DBSA, apresentou valores de condutividade da ordem de $1,90 \times 10^{-5} S cm^{-1}$, que é superior em duas ordens de grandeza à blenda que contém 15% (m/m) de PANI-DBSA ($0,072 \times 10^{-5} S cm^{-1}$) sem adição prévia de LI no NBR. Além de alcançar maiores valores de condutividade elétrica, blendas que contém LI apresentam maiores valores de fração gel, indicando maior reticulação da fase elastomérica. Este comportamento sugere

Tabela 2. Condutividade elétrica (σ), fração gel (FG), deformação máxima (ϵ) e módulo elástico (E) das blendas de NBR com PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N (20), PANI-DBSA (C_4MIMTf_2N no NBR) e PANI-DBSA

PANI-DBSA-LI* (% m/m)	PANI-DBSA (% m/m)	σ (S/cm) ($\times 10^{-5}$)	FG (%)	E (MPa)	ϵ (%)
0	0	----	97	0,66 \pm 0,04	746 \pm 42
15 (sem LI)	15	0,072	70	0,99 \pm 0,11	508 \pm 29
15 (LI no NBR*)	10,5	0,34	80	1,29 \pm 0,21	339 \pm 35
15	10,5	1,90	94	1,24 \pm 0,02	355 \pm 28
10	7,0	0,58	95	1,22 \pm 0,12	446 \pm 61
5	3,5	0,060	96	1,12 \pm 0,22	544 \pm 85

*4,5% (m/m) de C_4MIMTf_2N .

que o LI estabiliza a mistura e impede que a PANI interfira na reticulação da borracha. Estas observações estão em concordância com os resultados de módulo e deformação. Embora os valores de módulo sejam próximos, entende-se que o valor de módulo da blenda de NBR contendo 15% (m/m) de PANI-DBSA é menor comparado àquela que contém LI, pois a quantidade relativa de PANI na amostra NBR/PANI-DBSA-LI é 10,5%. Observa-se, também, que não há variação significativa do módulo em função do teor de PANI nas formulações que contém o LI. Os valores de deformação máxima mostram que para amostras que contém líquido iônico os valores diminuem com o aumento de PANI-LI, o que é esperado considerando o efeito de reforço. Entretanto, para amostras contendo apenas PANI-DBSA o valor de deformação é alto. Este resultado está relacionado com o teor de NBR não reticulado, como mostrado pelos resultados de fração gel.

A Figura 7 mostra as curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ das blendas de NBR com 5, 10 e 15% (m/m) de PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N (20). O módulo de armazenamento está relacionado com a habilidade do material em armazenar e retornar a energia quando uma força oscilatória é empregada. Verificou-se uma diminuição do módulo de armazenamento com aumento da temperatura, passando por duas transições, a primeira em -72 °C, relacionada com a T_g do líquido iônico e a segunda, em -20 °C, atribuído à T_g da borracha. Estes valores não são alterados em função da porcentagem de PANI-DBSA-LI. Verificou-se que blendas com maior teor de PANI-DBSA-LI apresentou maior valor de módulo, indicando o caráter de reforço da PANI. Observa-se, também, que a adição de C_4MIMTf_2N diminui abruptamente o valor de módulo, fato que corrobora o efeito plastificante do LI.

A Figura 8 mostra as micrografias eletrônicas de varredura da borracha pura (Figuras a e b) e das blendas NBR/PANI-DBSA-X (Figuras d-h). Verifica-se que a morfologia do NBR puro mostra uma superfície lisa e os pontos brancos (Figura 8b) referem-se ao ZnO não consumido durante a reação de vulcanização como observado em trabalhos anteriores do grupo.³⁸ Entretanto, a morfologia da superfície de fratura de amostras que contém polianilina é mais rugosa, devido à presença de outra fase. Verifica-se que as partículas de PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N (e - f) na matriz NBR estão mais dispersas que amostras contendo PANI-DBSA (c - d). O efeito do líquido iônico fica evidente na interface, não sendo observadas regiões delimitadas de partículas de PIC e da matriz NBR. Analisando as imagens das Figuras 8g e 8h verifica-se que o líquido iônico interfere de forma mais eficiente na interface quando o mesmo fora adicionado na PANI-DBSA previamente à mistura com melhoria na interface entre os constituintes da blenda.

CONCLUSÃO

A adição do líquido iônico bis(trifluorometassulfonil)amido de 1-metil-3-butilimidazólio, C_4MIMTf_2N , adicionado via

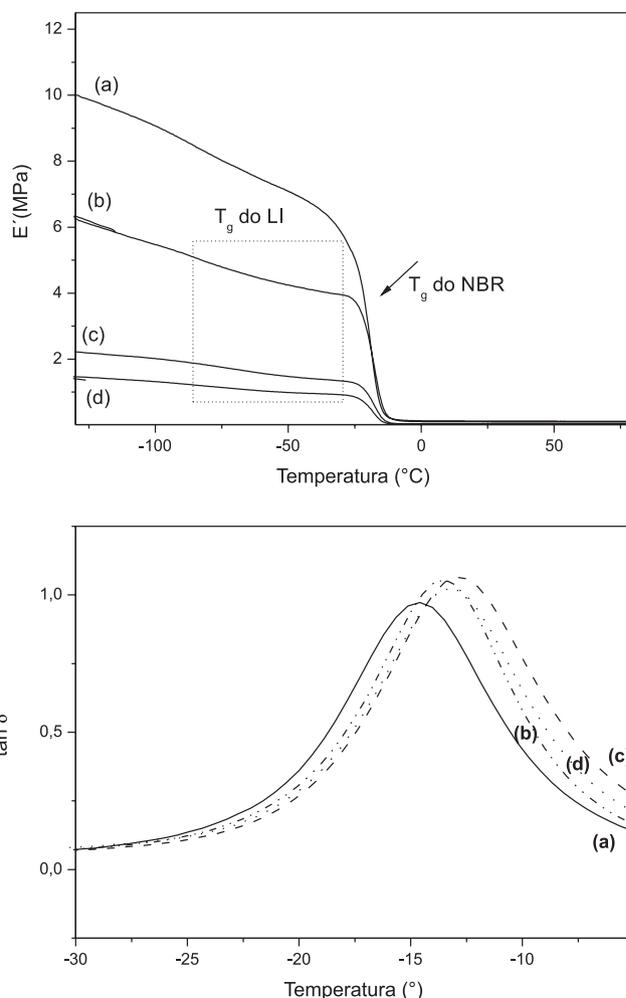


Figura 7. Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ para blendas de NBR contendo (a) 15% (m/m) PANI-DBSA; (b) 15%; (c) 10 e (d) 5% (m/m) de PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N (20)

mecanoquímica à PANI-DBSA, resultou na alteração das propriedades morfológicas da polianilina, aumentando a condutividade elétrica em função da quantidade de líquido iônico. Verificou-se que esse líquido iônico atua como plastificante na PANI, alterando a sua temperatura de transição vítrea. A adição da PANI-DBSA- C_4MIMTf_2N em NBR influenciou o processamento e vulcanização da blenda, resultando em blendas elastoméricas homogêneas com condutividade da ordem de $10^{-6} S cm^{-1}$ com apenas 7% (m/m) de PANI-DBSA, que é superior ao encontrado na literatura ($10^{-9} S cm^{-1}$). O uso de C_4MIMBF_4 não teve o mesmo efeito, causando a degradação da blenda durante o processo de vulcanização.

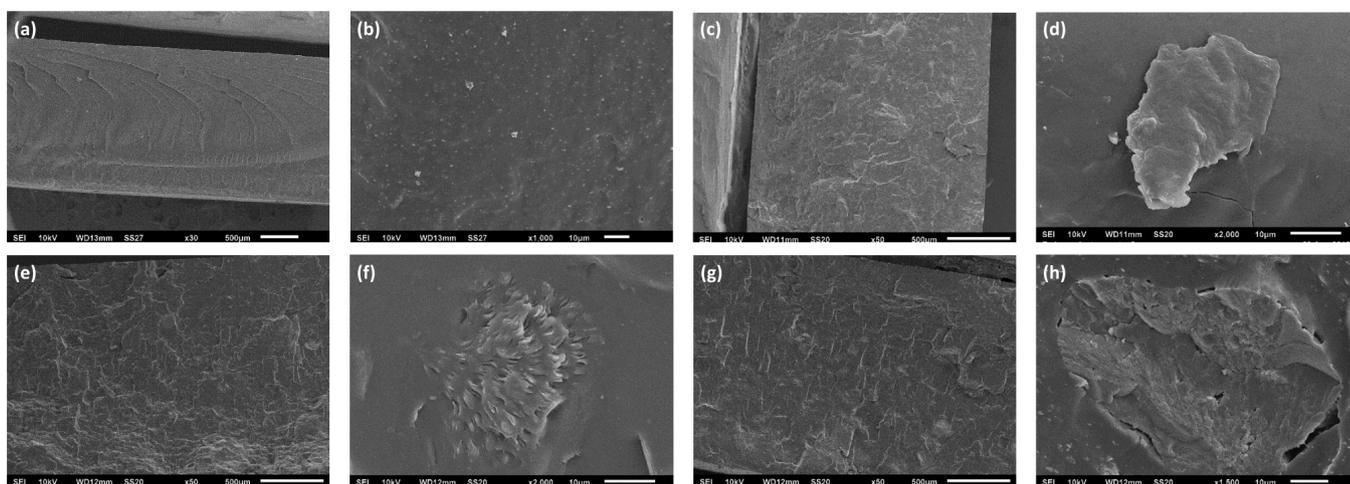


Figura 8. Micrografias eletrônicas de varredura de fratura de (a, b) NBR puro e de blendas de NBR com 15% (m/m): (c, d) PANI-DBSA; (e, f) PANI-DBSA- $C_4MIMTf_2N(20)$ e (g, h) PANI-DBSA (4,5% de C_4MIMTf_2N no NBR)

AGRADECIMENTOS

Fapesp (2007/50742-2; 2010/09788-1) e INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) pelo apoio financeiro, Nitreflex pela doação do NBR e EMBRAPA Instrumentação pelas análises morfológicas.

REFERÊNCIAS

- Rao, P. S.; Subrahmanya, S.; Sathyanarayana, D. N.; *Synth. Met.* **2004**, *143*, 323.
- Müller, F.; Ferreira, C. A.; Amado, F. D. R.; Rodrigues, M. A. S.; *Polímeros* **2011**, *21*, 259.
- Guimarães, I. S.; Hidalgo, A. A.; Cunha, H. N.; Santos, L. M.; dos Santos, J. A. V.; dos Santos Jr., J. R.; *Synth. Met.* **2012**, *162*, 705.
- Tassi, E. T.; De Paoli, M.-A.; *Polymer* **1992**, *33*, 2427.
- Chen, C. H.; Kan, Y.-T.; Mao, C.-F.; Liao, W.-T.; Hsieh, C.-D.; *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *231*, 71.
- Cho, M. S.; Park, S. Y.; Hwang, J. Y.; Choi, H. J.; *Mater. Sci. Eng., C* **2004**, *24*, 15.
- Thanpitcha, T.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M.; Rujiravanit, R.; *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 560.
- Soto-Oviedo, M. A.; Araujo, O. A.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M. A.; *Synth. Met.* **2006**, *156*, 1249.
- Arenas, M. C.; Sánchez, G.; Martínez-Álvarez, O.; Castaño, V. M.; *Composites, Part B* **2014**, *56*, 857.
- Wessling, B.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *31*, 1200.
- Hrehorova, E.; Bližnyuk, V. N.; Pud, A. A.; Shevchenko, V. V.; Fatyeyeva, K. Y.; *Polymer* **2007**, *48*, 4429.
- Puda, A.; Ogurtsova, N.; Korzhenkob, A.; Shapovalva, G.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1701.
- Yong, K. C.; Foot P. J. S.; Morgan, H.; Cook, S.; Tinker, A. J.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1716.
- Faez, R.; Shuster, R.; De Paoli, M.-A.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2459.
- Martins, C. R.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M.-A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 681.
- Barra, G. M. O.; Jacques, L. B.; Orefice, R. L.; Carneiro, J. R. G.; *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2017.
- Camillo, E. C.; Constantino, C. J. L.; Teruya, M. Y.; Alves, N.; Mattoso, L. H. C.; Job, A. E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1498.
- Soares, B. G.; Barra, G. M. O.; Leyva, M. E.; Sens, M.; Golerova, M. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 626.
- Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1947.
- Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 3371.
- Souza Jr., F. G.; Soares, B. G.; Siddaramaiah; Barra, G. M. O.; Herbst, M. H.; *Polymer* **2006**, *47*, 7548.
- Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- Rahman, M.; Brazel, C. S.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223.
- Cho, M.; Seo, H.; Nam, J.; Choi, H.; Koo, J.; Lee, Y.; *Sens. Actuators, B* **2007**, *128*, 70.
- Bazito, F. F. C.; Kawano, Y.; Torresi, R. M.; *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6427.
- Pedroso, C. C. S.; Junqueira, V.; Rubinger, C. P. L.; Martins, T. S.; Faez, R.; *Synth. Met.* **2013**, *170*, 11.
- Coleman, L. B.; *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 1125.
- Deutsches Institut für Normung - "DIN 53504: Testing of elastomers, determination of ultimate tensile strength, tensile strength, elongation at failure and stress values by a tensile test", Germany (1994).
- Trchová, M.; Stejskal, J.; *Pure Appl. Chem.* **2011**, *82*, 1803.
- Ozkazanc, E.; Zor, S.; Ozkazanc, H.; Guney, H. Yu.; Abac, U.; *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *133*, 356.
- Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., Wiley: New York, 2005.
- Cruz-Estrada, R. H.; *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 511.
- Höfft, O.; Bahr, S. and Kempter, V.; *Langmuir* **2008**, *24*, 11562.
- Faez, R., Martin, I. M., Rezende, M. C., De Paoli, M.-A.; *Polim.: Cienc. Tecnol.* **2001**, *11*, 121.
- Maciejewska, M.; Zaborski, M.; *J. Compos.* (2013), doi: 0.1155/2013/286534.
- Fontana, J. P., Camilo, F. F., Bizeto, M. A., Faez, R.; *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83-84*, 203.