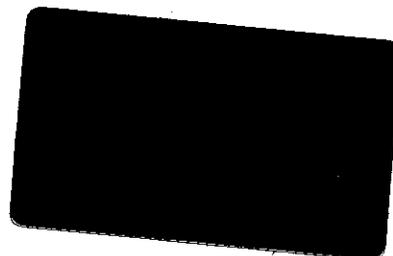


**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**



**BLENDAS DE EPDM E POLIANILINA PREPARADAS POR MISTURA MECÂNICA:**

**OBTENÇÃO DE UM ELASTÔMERO CONDUTOR**

**Tese de Doutorado**

**Roselena Faez**

**Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

**Campinas- SP**

200001815



"É um paradoxo que a Terra se mova ao redor do Sol e que a água seja constituída de dois gases altamente inflamáveis. A verdade científica é sempre um paradoxo..."

Karl Marx, O Capital, 1894

Aos meus Pais, Durvalina e Santo,  
Pelo carinho e compreensão....

Aos meus irmãos,  
Apesar da distância estão sempre presentes...

Aos meus sobrinhos,  
Por serem tão lindos...

**Ao meu amor Claudinei,  
por acreditar que os sonhos podem se realizar.**

## **Agradecimentos**

---

Ao Marco por me ensinar a ver a pesquisa de forma grandiosa;

Ao Prof. Dr. Robert H. Schuster, pela colaboração no trabalho e ao meu avanço no conhecimento da área de tecnologia de borracha;

Ao Prof. Giacomo Ruggieri pelas discussões sobre TMA;

À Patrícia S. de Freitas pela preparação da polianilina em escala piloto viabilizando a execução deste projeto;

À Márcia pelas discussões e puxões de orelha;

Ao Toy por sempre estar ali na hora que precisamos;

À Flavinha por sempre quebrar os meus galhos;

À todos os que já fizeram: Carla, Daltamir, Liliana, Milena, Milene, Silmara, Sérgio, Tereza e os que hoje fazem parte do LPCR: Andreia, Ana Flávia, Cristiane, Dermeval, Dênison, Dirnei, Emerson, Fabiana, Márcia, Márcio, Mauro, Patrícia, Rafael, Oscar, Walter, Wilson (Toy);

Ao Derms pelos ensaios do dispositivo fotoeletroquímico;

À Cássia e Renata pelas medidas de Análise Térmica;

À Lúcia pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura;

Ao pessoal do Laboratório Phoenix;

Às minhas amigas Cleidiane (Ane), Ana Cláudia, Simone e Carla;

Ao pessoal do DIK, Achim, Andreas, Frank, Dr. Geise, Dr. Geisler, Dr. Kluppel, Martin, Olli and Philipp, for help me when I really need;

Aos amigos da Alemanha, Anne's Noll e Grunhanhen, Bel, Betti, Bianca, Cris, Geli e Paula pelos momentos inesquecíveis naquela terra fria: Saudades;

À Fapesp por me conceder a bolsa de doutorado.

## Resumo

---

**Título: Blendas de EPDM e Polianilina preparadas por mistura mecânica: Obtenção de um elastômero condutor**

**Autor: Roselena Faez**

**Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

**Palavras-chave: polímero condutor, processamento térmico, blendas condutoras**

---

Neste trabalho descreve-se um método para a obtenção de blendas de EPDM/PAni através de mistura mecânica. A PAni foi sintetizada quimicamente em escala pré-piloto foi dopada com os ácidos *p*-tolueno sulfônico (PAni-TSA) ou dodecilbenzeno sulfônico (PAni-DBSA) utilizando três métodos que são designados por *via* úmida, maceração em almofariz e processamento reativo. Os dois últimos métodos foram realizados apenas para PAni-DBSA. Estudou-se o efeito das condições de processamento nas propriedades mecânicas e condutoras para ambas blendas.

Verificou-se que tanto a PAni-TSA quanto a PAni-DBSA agem como carga de reforço e condutora para o EPDM. Utilizou-se agente de reticulação (peróxido de dicumila) para EPDM/PAni-TSA, entretanto não foi possível utilizar este mesmo sistema de reticulação para blendas com PAni-DBSA. Sendo assim, preparou-se blendas sem peróxido e verificou-se através dos testes de intumescimento que o EPDM não se solubilizou totalmente, indicando uma parcial interação entre os componentes. Foram realizados também testes com outros dois sistemas de reticulação, resina fenólica e irradiação eletrônica. Ambos sistemas mostraram viabilidade de uso, porém materiais

reticulados por irradiação eletrônica apresentaram maiores valores de condutividade.

Inverteu-se as concentrações relativas dos componentes da misturas preparando-se blendas de PAni-DBSA contendo 10, 20 e 30 %(m/m) de EPDM. As blendas foram laminadas para obtenção de filmes condutores, flexíveis e auto-suportados. A condutividade variou de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  para filmes contendo 10, 20 e 30 %(m/m) de EPDM, respectivamente. Foram testados também como eletrodos para capacitores e em dispositivos fotoeletroquímicos sugerindo novas propostas de trabalhos.

## Abstract

---

**Title:** EPDM and Polyaniline blends prepared by mechanical mixture: a conductive elastomer.

**Author:** Roselena Faez

**Supervisor:** Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli.

**Key Words:** conductive polymer, thermal processing and conductive blends.

---

In this work a methodology is described to prepare blends of EPDM and PANi by mechanical mixture. PANi was synthesized by chemical polymerization in a pilot-plant scale and doped with *p*-toluene sulfonic acid (PANi-TSA) or dodecylbenzene sulfonic acid (PANi-DBSA). Different doping methods were used: solution, grinding in a mortar and reactive processing. The last two methods were used only for PANi-DBSA. The effect of the processing conditions on the mechanical and conductive properties was studied for both blends.

PANi-TSA and PANi-DBSA act as reinforcing and conductive fillers for EPDM. A crosslinking agent (dicumyl peroxide) was used for EPDM/ PANi-TSA blends, however, it was not possible to use the same system with PANi-DBSA. Swelling measurements with the blends showed that EPDM is partially soluble, showing partial interaction between the components. Other crosslinking agents were also studied, such as: phenolic resin and electron beam irradiation. Both gave good results, however, the electron beam method produced higher electrical conductivity.

It was inverted the relative concentrations of the blends components preparing mixtures of PANi-DBSA with 10, 20 and 30 %(w/w) of EPDM in an internal mixer (150 °C and 50 rpm). The blends were laminated into films showing good mechanical properties, self-support and with electrical conductivity of  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  and  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> for 10, 20 and 30 %(w/w) of EPDM, respectively. These films were used as electrode for capacitors and photoelectrochemical devices.

## Curriculum

---

### Formação Acadêmica:

- ✓ Mestre em Química, UNESP, 1995
- ✓ Licenciatura em Química, UNESP, 1994
- ✓ Bacharel em Química, UNESP, 1993

### Publicações:

- ✓ R. Faez, W. A. Gazotti, Jr. and M.- A. De Paoli, "An Elastomeric Conductor Based on Polyaniline Prepared by Mechanical Mixing, *Polymer*, 1999, **40**, 5497
- ✓ W. A. Gazotti, R Faez and M.-A. De Paoli, "Thermal and Mechanical Behavior of a Conductive Elastomeric Blend based on a Soluble Polyaniline Derivative", *Eur. Polym. J.*, 1999, **35**, 35
- ✓ Wilson A. Gazotti Jr, Roselena Faez and Marco-A. De Paoli, "Electrochemical, electrochromic and photoelectrochemical behavior of a highly soluble polyaniline derivative: Poly(o-methoxyaniline) doped with functionalized organic acids", *J. Electroanal. Chem.* 1996 **415(1-2)**, 107

### Participação em reuniões científicas

- ✓ R. Faez, W. A. Gazotti e M.-A. De Paoli, "Avaliação das propriedades condutoras de filmes de PANi/DBSA/EPDM por espectroscopia de impedância eletroquímica", XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Maragogi- Al (1999)

- ✓ D. Carinhana, R. Faez e M.-A. De Paoli, "Células fotovoltaicas utilizando blendas de polianilina-DBSA e EPDM", XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Maragogi- Al (1999)
- ✓ R. Faez, P. S. Freitas, C. A. Ribeiro e M.-A. De Paoli, "Modificação das propriedades mecânicas e termomecânicas da polianilina com EPDM", VI Simpósio Latino Americano de Polímeros, Vinã Del Mar- Chile (1998)
- ✓ M. A. S. Spinacé, W. R. Waldman, M. Vallim, D. Carinhana, A. Ferrarezzo, M. T. A. Freire, Roselena Faez, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Reciclagem secundária: extrusão de blenda heterogênea de plásticos pós-consumo", VI Simpósio Latino Americano de Polímeros, Vinã Del Mar- Chile (1998)
- ✓ R. Faez, R. H. Schuster e M.-A. De Paoli, "Effect of Phenolic Resin on Properties of EPDM/Polyaniline Blends", VIII International Macromolecular Colloquium, Canela- RS (1998)
- ✓ S. C. R. Catharino, R. Faez e M.-A. De Paoli, "Plasticized Polyaniline as Electrode for Electrochemical Capacitors", VIII International Macromolecular Colloquium, Canela- RS (1998)
- ✓ R. Faez, R. H. Schuster, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Estudo Reológico da PANi-DBSA", 21º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (1998)
- ✓ R. Faez, P. S. Freitas, W. R. Waldman e M.-A. De Paoli, "Estudo Térmico de um Elastômero à base de Polianilina", 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador- BA (1997).

- ✓ . Faez, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Processabilidade de Compostos de Borracha de EPDM com Polianilina", 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (1997)
- ✓ R. Faez, M. R. Vallim e M.-A. De Paoli, "Propriedades Reológicas e Mecânicas de um Elastômero Condutor - EPDM/Polianilina", 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (1996)
- ✓ W. A. Gazotti, R. Faez, A. Boyle and M.-A. De Paoli, "A Conductive Elastomeric Blend Based on a Soluble Polyaniline", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Snowbird, Utah -EUA (1996)
- ✓ P. S. de Freitas, R. Faez and M.-A. De Paoli, "Processing of Polyaniline Doped by Dodecylbenzene Sulfonic Acid", 3º Simpósio Latino Americano de Polímeros (SLAP'96), Mar Del Plata, Argentina (1996)
- ✓ R. Faez, W. A. Gazotti and M.-A. De Paoli, "Vulcanized Elastomeric Conductive Polymer Blends Prepared by Mixing EPDM rubber and Polyaniline", 3º Simpósio Latino Americano de Polímeros Mar Del Plata, Argentina (1996)
- ✓ R. Faez, M. Crespi e C. A. Ribeiro, "Preparação e Estudo do Comportamento Térmico dos Complexos Metálicos de Titânio com 8-Hidroxiquinolina", 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu -MG (1995)
- ✓ R.Faez, M. Crespi e C. A. Ribeiro, "Efeito da Razão de Aquecimento e da Atmosfera na Termodecomposição dos Complexos de Chumbo e Bismuto com 8-Hidroxiquinolina", 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu -MG (1994)

- ✓ R. Faez, M. Crespi e C. A. Ribeiro, "Preparação, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos Complexos (Ca, Sr, Ba) com 8-Hidroxiquinolina no Estado Sólido", VII Encontro Nacional de Química Analítica, Rio de Janeiro- RJ (1993)

## Índice Geral

---

Símbolos e abreviaturas.....	1
<b>Capítulo 1- Introdução.....</b>	<b>3</b>
<i>Considerações Gerais</i> .....	4
Estrutura e mecanismo de condução dos polímeros condutores.....	6
Processabilidade e Blendas.....	13
Blendas usando polianilina dopada com ácidos protônicos funcionalizados.....	16
Elastômeros de EPDM.....	16
Elastômeros condutores de EPDM.....	19
Histórico do estudo de blendas e compósitos condutores no "Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem- LPCR".....	20
<b>Objetivos.....</b>	<b>22</b>
<b>Capítulo 2- Blendas de EPDM/PAni-TSA.....</b>	<b>23</b>
2.1) Parte experimental.....	25
2.1.1) Reagentes.....	25
2.1.2) Síntese da Polianilina.....	25
2.1.3) Preparação das blendas.....	26
2.1.4) Procedimentos Gerais.....	27
2.2) Resultados e Discussão.....	30
2.3) Conclusões.....	44
<b>Capítulo 3- Blendas de EPDM/PAni-DBSA.....</b>	<b>45</b>

3.1) Introdução.....	47
3.2) Parte Experimental.....	48
3.2.1) Dopagem da PANi.....	48
3.2.2) Preparação das blendas.....	49
3.2.3) Caracterização.....	50
3.3) Resultados e Discussão.....	52
3.3.1) Caracterização da PANi-DBSA.....	52
3.3.2) Caracterização das blendas.....	58
3.3.2.1) Avaliação do planejamento experimental para blendas contendo PANi-DBSA dopada por maceração em almofariz.....	58
3.3.2.2) Processamento.....	59
3.3.2.3) Morfologia.....	65
3.3.2.4) Propriedades mecânicas.....	67
3.4) Conclusões.....	70
<b>Capítulo 4- Blendas de EPDM/PANi-DBSA- reticulação da mistura.</b>	<b>71</b>
4.1) Introdução.....	73
4.2) Parte Experimental.....	75
4.2.1) Preparação das blendas.....	75
4.2.2) Reticulação das blendas.....	75
4.2.3) Caracterização das blendas.....	76
4.3) Resultados e Discussão.....	77
4.3.1) Blendas reticuladas com a resina fenólica.....	77

4.3.2) Blendas reticuladas por irradiação eletrônica.....	80
4.4) Conclusões.....	83
<b>Capítulo 5- Filmes Condutores de PANi-DBSA-EPDM.....</b>	<b>84</b>
5.1) Introdução.....	86
5.2) Parte Experimental.....	87
5.2.1) Preparação dos filmes.....	87
5.2.2) Caracterização.....	87
5.3) Resultados e Discussão.....	90
5.3.1) Processamento.....	90
5.3.2) Propriedades mecânicas .....	91
5.3.3) Condutividade x estiramento.....	94
5.3.4) Propriedades térmicas.....	96
5.3.5) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	102
5.3.6) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica...	105
5.4) Conclusões.....	110
<b>Capítulo 6- Capacitores eletroquímicos e Dispositivos fotoeletroquímicos.....</b>	<b>111</b>
6.1) Introdução.....	113
6.2) Parte Experimental.....	115
6.2.1) Capacitor eletroquímico.....	115
6.2.2) Estudo fotoeletroquímico.....	115
6.3) Resultados e Discussão.....	117
6.3.1) Capacitor eletroquímico.....	117
6.3.2) Estudo fotoeletroquímico.....	118

6.4) Conclusões.....	120
<b>Conclusões Gerais.....</b>	<b>121</b>
<b>Considerações finais.....</b>	<b>122</b>
<b>Referências.....</b>	<b>124</b>

## Símbolos e abreviaturas

---

APF	Ácidos protônicos funcionalizados
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C	Capacitância
$\epsilon$	Deformação na ruptura
CSA	Ácido d,l-cânfor sulfônico
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
d (dNm)	decímetro
E	Módulo de elasticidade
e	Espessura da amostra
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
FG	Fração gel
Fs	Fração solúvel
j	Densidade de corrente
$j_{fc}$	Densidade de fotocorrente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MH	Torque máximo (obtido do reômetro de disco oscilatório)
ML	Torque mínimo (obtido do reômetro de disco oscilatório)
MO	Microscopia óptica
$\eta$	Viscosidade
PAni	Polianilina

PCIs	Polímeros condutores intrínsecos
Q	Densidade de carga
TGA	Análise termogravimétrica
TMA	Análise termomecânica
TSA	Ácido p-tolueno-sulfônico
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\sigma_r$	Resistência à ruptura
phr	Partes por 100 partes de borracha
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
tan $\delta$	Fator de perda ou <i>damping</i>
Z	Impedância

# CAPÍTULO

**Introdução**

**1**

*"Não será verdade que cada ciência, no fim,  
se reduz a um certo tipo de mitologia? "*

*De uma carta de Freud a Einstein, 1932*

## INTRODUÇÃO

### > *Considerações gerais*

Há aproximadamente duas décadas uma chamada "nova classe de polímeros" vem sendo estudada: os "polímeros intrinsecamente condutores-PICs". Desde que, em 1977, Shirakawa e cols.<sup>12</sup> observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento da sua condutividade elétrica (de  $10^{-8}$  para  $10^3$  S cm<sup>-1</sup>), estes materiais passaram a ocupar um espaço valioso na pesquisa multidisciplinar no mundo inteiro. A partir deste marco muitas pesquisas vêm sendo realizadas, tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo grande potencial em aplicações tecnológicas que os PICs oferecem<sup>3,4</sup>.

O grande interesse no estudo dos polímeros condutores deriva das diversas aplicações que estes materiais podem ter, Figura 1.1. Apesar da vasta lista de aplicações e dos estudos dedicados em compreender as suas propriedades, os polímeros condutores são pouco explorados comercialmente. Algumas empresas estão envolvidas no estudo da produção de produtos baseados em polímeros condutores, e alguns já estão sendo comercializados, como: a produção de polianilina e algumas de suas blends pela Neste Chemicals (Finlândia), Allied Chemicals (Estados Unidos) e Zipperling & Kessler (Alemanha)<sup>5, 6</sup>. Outros exemplos são a utilização de polímeros condutores em

baterias recarregáveis para calculadoras<sup>7</sup>, marca-passos cardíacos e como recobrimento anti-estático em filmes fotográficos<sup>8</sup>.

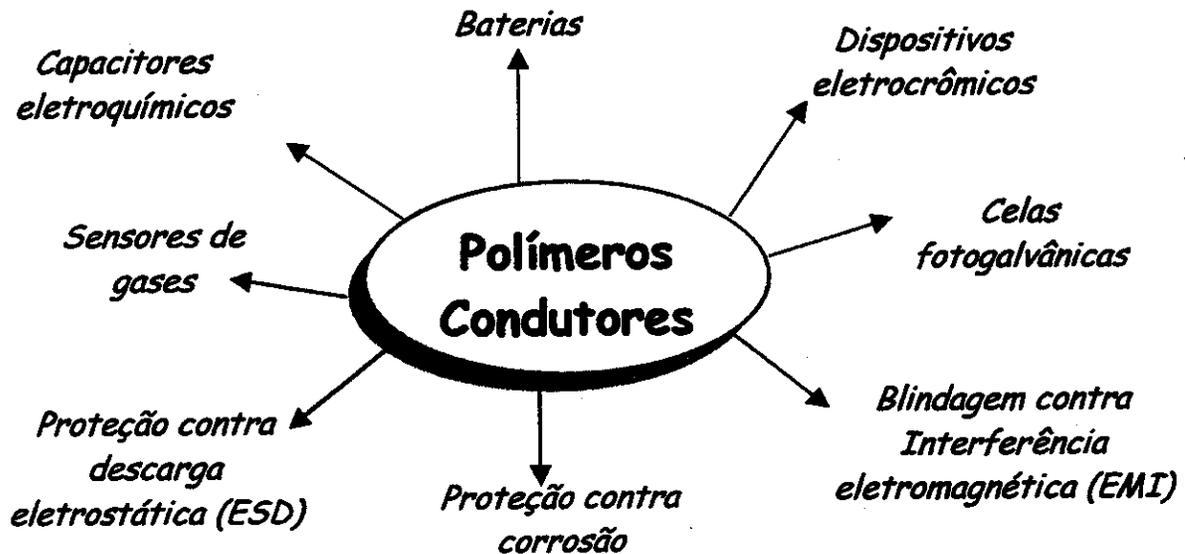


Figura 1.1- Algumas aplicações conhecidas dos polímeros condutores intrínsecos

Materiais condutores para uso como blindagem contra interferência eletromagnética ou proteção contra descarga eletrostática vêm sendo preparados principalmente pela inclusão de cargas condutoras em polímeros isolantes. As cargas geralmente utilizadas são negro de fumo condutor e fibras metálicas. Estes materiais condutores são chamados de polímeros condutores extrínsecos. Vários exemplos podem ser citados como telefones, alguns componentes de automóveis, cabines de televisores, etc. O grande inconveniente do uso de polímeros condutores extrínsecos é com relação à massa específica do material final que é alta levando ao empobrecimento das propriedades mecânicas do polímero isolante utilizado. Neste contexto está a vantagem em se utilizar sistemas constituídos de polímeros condutores intrínsecos pois estes apresentam densidades menores.

✓ Estrutura e mecanismo de condução dos polímeros condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores são formados por cadeias contendo duplas ligações  $C = C$  conjugadas e/ou anéis aromáticos (elétrons  $\pi$ ). Os elétrons  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon radical polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. A oxidação-redução é efetuada por agentes de transferência de carga, convertendo o polímero isolante em condutor. Estes agentes são chamados de dopantes em analogia à dopagem dos semicondutores, porém em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar até 50 % da massa total do composto.

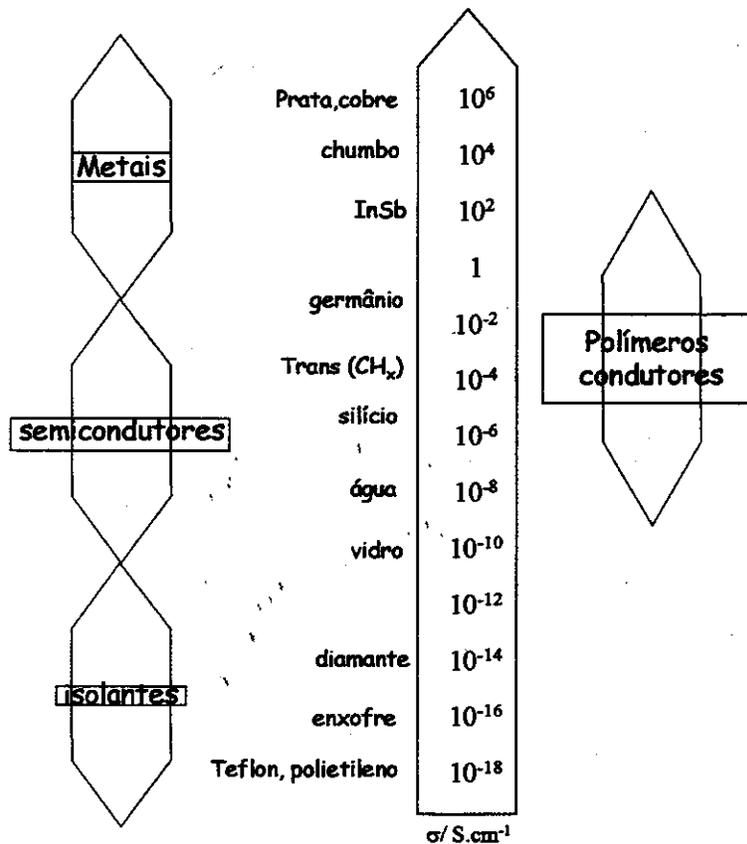


Figura 1.2- Condutividade dos diferentes materiais

A condutividade elétrica de diferentes materiais quando submetidos a um campo elétrico externo pode assumir os mais diversos valores como está apresentado na Figura 1.2.

Inicialmente propôs-se que o mecanismo de condução nos PICs poderia ser explicado pelo modelo de bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Neste, a oxidação ou redução da cadeia polimérica causaria remoção de elétrons da banda de valência ou adição de elétrons na banda de condução. Esse modelo foi abandonado com a descoberta de que a condutividade nestes polímeros não está associada a elétrons desemparelhados, mas a portadores de carga de spin zero<sup>9</sup>.

Para explicar a condutividade no poliacetileno, Su e cols.<sup>10</sup> propuseram que durante o processo de polimerização poderiam surgir defeitos estruturais na cadeia, com a formação de radicais no estado não dopado, chamados de *sóliton* neutro. O defeito deslocalizado provoca o aparecimento de um estado eletrônico localizado no *gap*, como mostra a Figura 1.3.

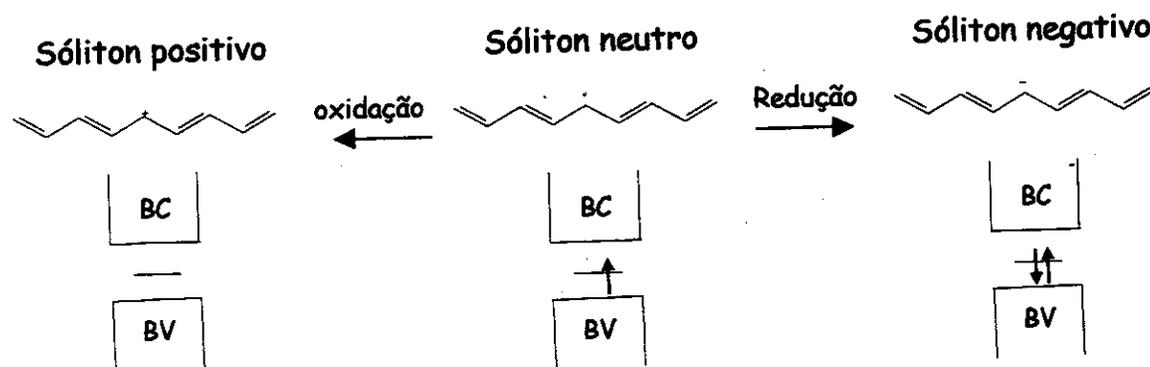


Figura 1.3- Representação esquemática de *sólitons* no poliacetileno e correspondente diagrama de bandas.

Quando a cadeia polimérica é oxidada ou reduzida formam-se *sólitons* carregados com spin zero, mostrando que a condução eletrônica envolve somente bandas preenchidas no estado fundamental. Embora este modelo explique a condutividade no poliacetileno, ele falha na explicação de outros PICs, como o polipirrol e polianilina. Estes materiais não possuem formas ressonantes (benzênica  $\leftrightarrow$  quinônica) de mesma energia, requeridas para os *sólitons*. Este fato é mais contundente na polianilina, onde a formação da estrutura quinônica requer a perda de prótons do nitrogênio, como mostra a Figura 1.4.

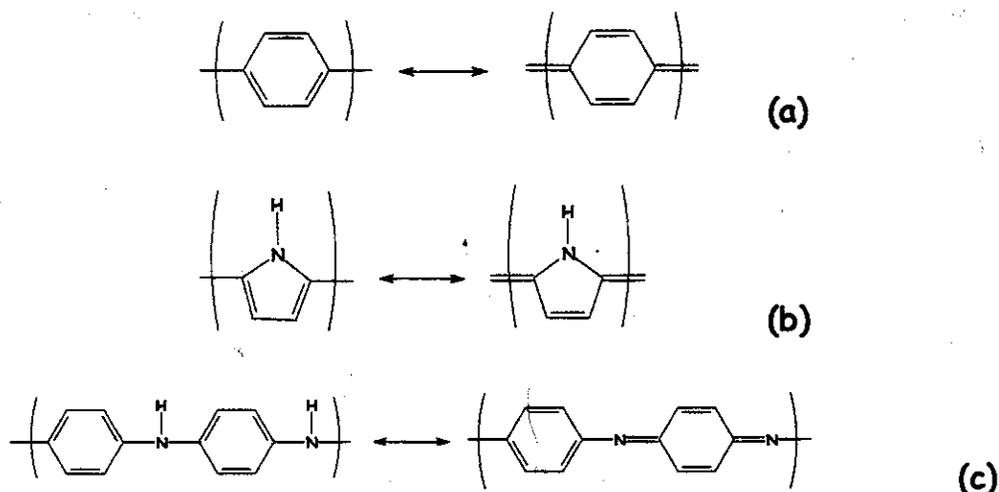


Figura 1.4- Formas de ressonância para alguns polímeros condutores: (a) poli(*p*-fenileno); (b) polipirrol e (c) polianilina.

As estruturas quinônicas possuem menor energia de ionização e maior afinidade eletrônica que as aromáticas. A localização de uma carga na cadeia polimérica pode ser energeticamente favorável com uma distorção da cadeia, criando estados eletrônicos localizados no *gap*, devido ao deslocamento energético acima da banda de valência e abaixo da banda de condução. Quando um elétron é removido, a localização da carga será favorecida se o ganho de

energia for maior que a energia de distorção da cadeia ao redor da carga, formando um *polaron*. O *polaron* é definido como um cátion radical ( $\text{spin} = \frac{1}{2}$ ) associado a uma distorção da cadeia e a presença de estados eletrônicos no meio do *gap*.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, duas situações são possíveis: o elétron é removido em outro ponto da cadeia, formando outro *polaron*, ou é removido do *polaron* já existente. Neste caso forma-se um *bipolaron*, definido como um par de cargas (dicátion) associadas a uma forte distorção da cadeia. A energia recebida pela interação com a cadeia deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Cálculos teóricos indicam que a relaxação da cadeia em torno de duas cargas é maior que em torno de uma, e, como resultado, a energia do *bipolaron* ( $E_{\text{bip}}$ ) é maior que a do *polaron* ( $E_{\text{pol}}$ ), uma vez que os estados eletrônicos deste situam-se mais próximos à banda de valência, Figura 1.5.

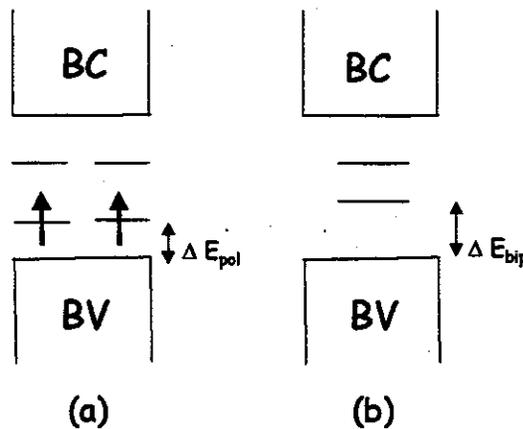


Figura 1.5- Modelo de Bandas para um polímero condutor a) *polarons* e b) *bipolaron*

Os *polarons* são mais facilmente ionizáveis que a cadeia polimérica. Ocorre, assim, a formação de mais *bipolarons* em polímeros com alto nível de dopagem, enquanto que os *polarons* são na maioria para baixos níveis de

dopagem<sup>11</sup>. Sendo assim, para polímeros tipo polipirrol e politiofeno (Figura 1.6), o processo de dopagem ocorre simultaneamente à oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga.<sup>12</sup>

A polianilina e seus derivados formam uma outra classe de polímeros condutores que podem ser dopados por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica<sup>13</sup>. A PANi necessita não somente de uma oxidação parcial, mas também de um alto grau de protonação dos átomos de nitrogênio imina, formados durante sua oxidação, para tornar-se condutora. O fenômeno de dopagem é, portanto, associado à protonação do polímero.

Há controvérsias entre os autores a respeito de como ocorre a transferência de elétrons entre *polarons* e *bipolarons*. Ambos são móveis e poderiam mover-se unidimensionalmente ao longo da cadeia polimérica pelo rearranjo das ligações simples e duplas<sup>14</sup> ou, pelo modelo de segregação de fases da PANi, mencionado em muitos trabalhos<sup>17,15,16</sup>. Os elétrons se propagariam tridimensionalmente por tunelamento entre as ilhas metálicas ou condutoras (completamente protonadas) e as ilhas isolantes (não protonadas) do polímero.

Com este modelo introduziu-se a idéia de uma protonação heterogênea, o que parece ser mais próximo da realidade. As ilhas condutoras possuiriam um formato particular e cada ilha seria composta de uma única cadeia polimérica. A PANi apresenta esta propriedade singular de possuir cadeias condutoras isoladas quase ideais. Em uma dada cadeia protonada, *polarons* são formados mediante injeção de carga. A altos níveis de dopagem eles tendem a se

combinar em *bipolarons*, mas a formação destes é impedida pela desordem e/ou defeitos de final de cadeia.

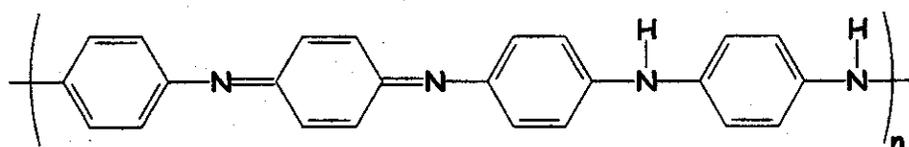
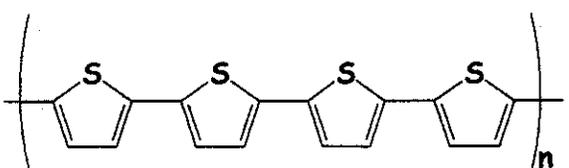
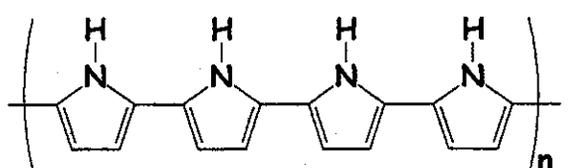
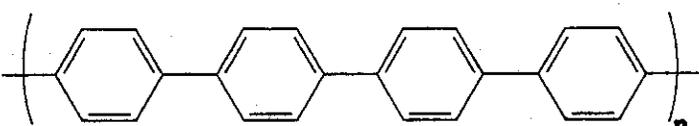
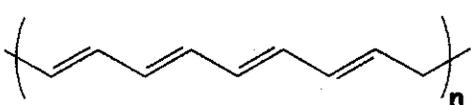
	Condutividade $S\text{ cm}^{-1}$
 <p>polianilina</p>	10 - 100
 <p>politiofeno</p>	200
 <p>polipirrol</p>	600
 <p>poli(<i>p</i>-fenileno)</p>	500
 <p>poliacetileno</p>	$10^5$

Figura 1.6- Fórmulas estruturais de alguns polímeros condutores e condutividade elétrica da forma dopada

A polianilina pode existir sob vários estados de oxidação, dependendo da forma como é sintetizada. De uma maneira geral a polianilina é representada

contendo  $y$  unidades repetidas na forma reduzida e  $(1-y)$  unidades oxidadas, com  $y$  podendo variar continuamente de 1 a 0<sup>17</sup>, Figura 1.7.

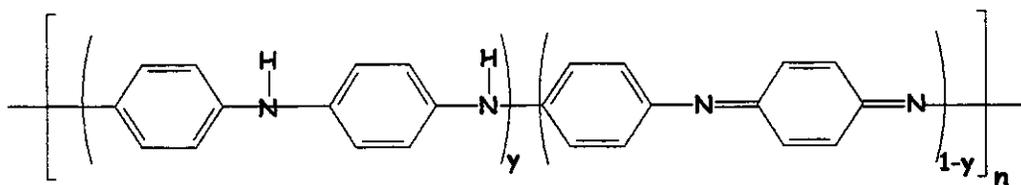


Figura 1.7- Unidades repetitivas da polianilina

A polianilina tem três formas básicas, sendo a leucoesmeraldina a forma totalmente reduzida do polímero, com  $y = 1,0$  (Figura 1.8 a), a esmeraldina, (Figura 1.8 b) que é o estado de oxidação com 25 % das formas amina transformadas em imina ( $y = 0,5$ ) e quando o polímero está na sua forma totalmente oxidada, com  $y=0$ , Figura 1.8 c).

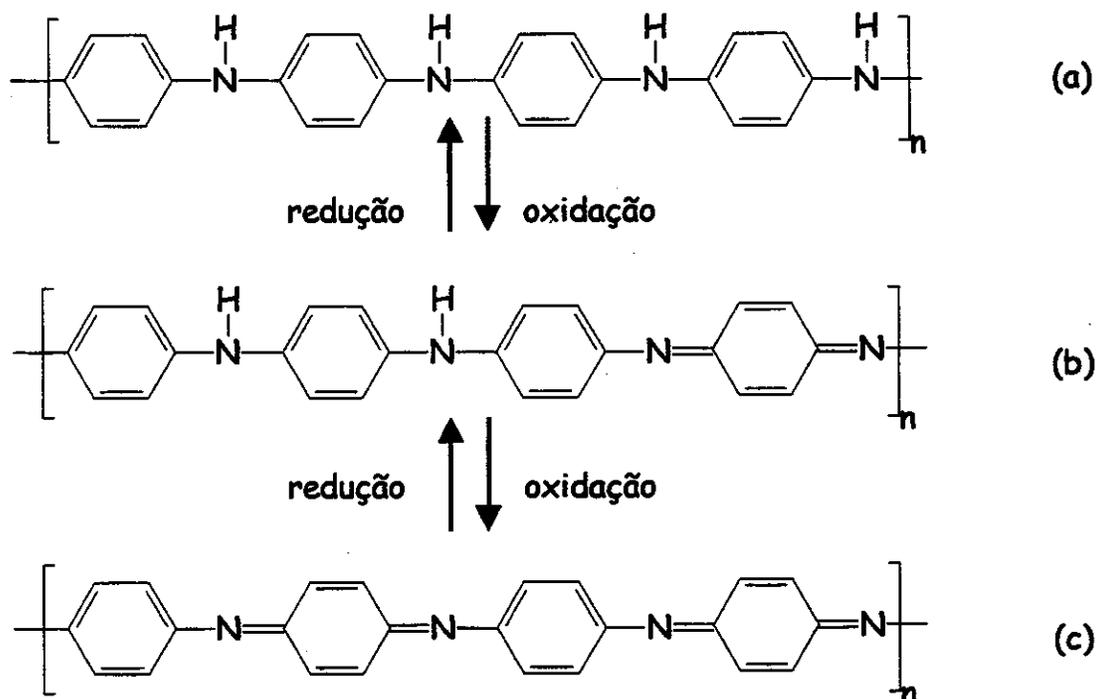


Figura 1.8- Fórmulas estruturais moleculares mostrando os três estados de oxidação mais importantes da polianilina

Estudos de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação demonstraram que o máximo da condutividade ocorre para a forma 50 % oxidada, esmeraldina<sup>18</sup> e, portanto, é a principal forma em que a polianilina pode ser dopada, ou seja, passar de isolante (base esmeraldina) para condutora (sal de esmeraldina).

Quando a esmeraldina entra em contato com um ácido HX (dopagem), alguns átomos de nitrogênio são protonados, criando cargas positivas que se deslocalizam na cadeia conjugada. O processo de dopagem é reversível. Bastando o contato do sal de esmeraldina com uma base em solução aquosa para que ocorra a desprotonação, Figura 1.9.

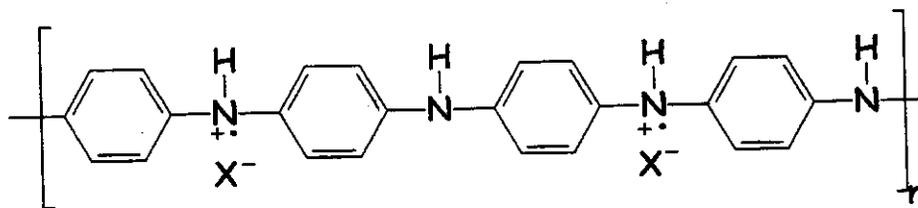


Figura 1.9- Fórmula estrutural proposta para a polianilina dopada

➤ **Processabilidade e Blendas**

Apesar de todas as características já apresentadas e discutidas anteriormente que colocam os polímeros condutores em uma área especial de pesquisa, ainda é de grande interesse solucionar os problemas concernentes ao processamento (insolubilidade e infusibilidade) destes materiais. Por processamento entende-se aqui os métodos usualmente utilizados em indústrias de artefatos de plásticos.

Uma das formas utilizadas para obter materiais condutores com propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais é a preparação de blendas e/ou compósitos utilizando como matriz polímeros

isolantes<sup>19</sup>. Várias técnicas são utilizadas como: evaporação de uma solução que contenha os componentes da mistura<sup>20, 21</sup>, polimerização do polímero condutor em uma matriz, sendo que este pode ser preparado química<sup>22</sup> ou eletroquimicamente<sup>23, 25</sup> ou por mistura mecânica usando uma câmara de mistura (tipo Brabender) ou extrusoras<sup>26</sup>. Os principais polímeros condutores utilizados para preparação de blendas e compósitos são polipirrol, politiofeno e polianilina, os quais são escolhidos devido a sua facilidade de síntese e estabilidade ambiental. Porém, dentre estes polímeros condutores mais estudados, a polianilina ocupa um lugar importante nesta área de desenvolvimento. Fazendo uma rápida pesquisa no "*Institute for Science Information Citations Databases*" e usando a palavra polianilina, somente nos anos de 1998 e 1999, foram encontradas 708 citações, o que demonstra o interesse da comunidade científica no estudo deste tema. A polianilina e seus derivados têm sido extensivamente estudados e várias revisões já foram publicadas sobre este assunto<sup>27, 28</sup>.

Recentemente, alguns avanços foram alcançados na processabilidade da polianilina pelo desenvolvimento de um método de solubilização da PANi em uma grande variedade de solventes que geralmente são utilizados para a preparação de polímeros comerciais<sup>29-32</sup>. Este método se baseia no uso de ácidos protônicos funcionalizados (APF) que formam um complexo com o polímero e promovem, ao mesmo tempo, dopagem e solubilidade da PANi em vários solventes orgânicos. Os ácidos mais utilizados são: *p*-tolueno sulfônico (TSA)<sup>33</sup>, dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)<sup>34</sup>, *d,l*-cânfor sulfônico (CSA), Figura 1.10.

Com o uso de APF surgiu um novo conceito de dopagem para a polianilina e seus derivados. MacDiarmid e Epstein<sup>35</sup> demonstraram que a evaporação de uma solução de PANi dopada com CSA em *m*-cresol provoca um aumento na

condutividade do polímero de 10 para 200 S cm<sup>-1</sup>. Estes autores chamaram este processo de "dopagem secundária" e atribuíram o aumento da condutividade do polímero a modificações na conformação das cadeias poliméricas. Em outro trabalho Cao e cols.<sup>36</sup> demonstraram que pode-se aumentar a condutividade elétrica da PANi-CSA e da PANi-DBSA pelo tratamento com diversos solventes, dentre os quais *m*-cresol. Na verdade, o conceito inicial de dopagem secundária foi primeiro observado por Chen e Lee<sup>37</sup>, que observaram que o uso de alguns solventes, como a 1-metil-2-pirrolidona (NMP), provoca alterações na conformação das cadeias da PANi produzindo filmes flexíveis. Os autores associaram este fenômeno a um processo de plastificação do polímero. Sendo assim, a dopagem secundária pode ser entendida como um fenômeno de plastificação, associado a um aumento do volume livre.

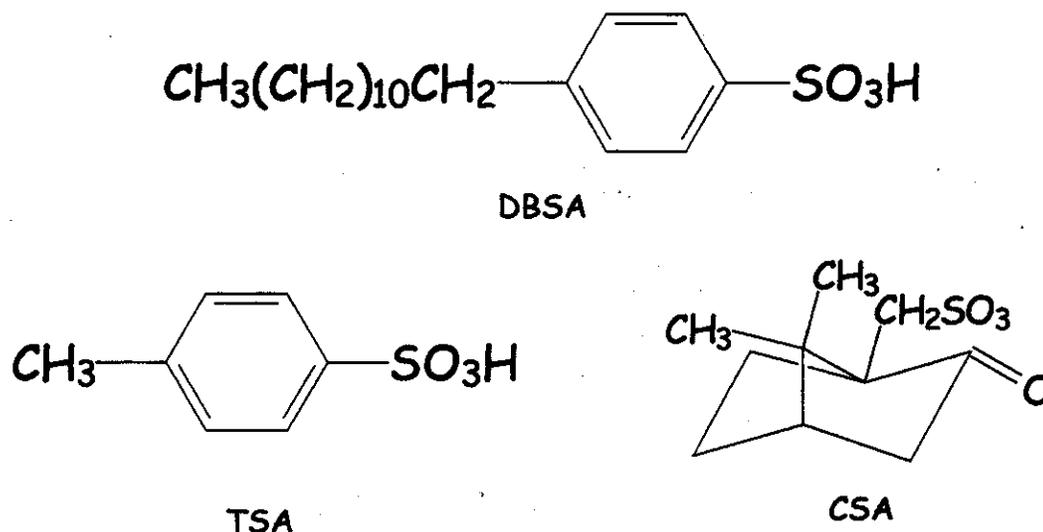


Figura 1.10- Fórmulas estruturais químicas de alguns ácidos sulfônicos funcionalizados.

➤ **Blendas usando polianilina dopada com ácidos protônicos funcionalizados**

A dopagem da PANi com ácidos sulfônicos proporciona também o aumento da estabilidade térmica sendo possível a preparação de blendas por processamento a altas temperaturas<sup>29-32</sup>. No entanto, poucos estudos sobre a preparação de blendas por mistura mecânica e/ou no estado fundido tem sido realizados<sup>38, 39</sup>. Blendas de PE e PANi foram processadas em extrusora de dupla rosca do tipo corotacional (capacidade de algumas gramas) à 170-180 °C, seguido pela moldagem por injeção dos corpos de prova. Schaklette e cols.<sup>40</sup> prepararam blendas de PANi-TSA (Versicon™, Allied-Signal- Inc.) com poli(tereftalato de etileno glicol) por processamento reativo. Verificaram que o limite de percolação foi atingido com 10 %v/v do polímero condutor. Passiniemi e cols.<sup>41</sup> relataram que certas blendas termoplásticas condutoras foram processadas por métodos utilizados na indústria de artefatos plásticos, como injeção, moldagem, sopro e preparação de fibras por "spinning".

Vários polímeros isolantes são utilizados para preparar blendas condutoras, dentre os quais se destacam: polietileno (PE)<sup>31</sup>, poliestireno (PS)<sup>42</sup>, poli(metacrilato de metila) (PMMA)<sup>43</sup>, poli(cloreto de vinila) (PVC)<sup>44</sup>, poli(tereftalato de etileno) (PET), Noryl® (blenda do poli(2,6-dimetil-1,4-oxifenileno) e poliestireno de alto impacto)<sup>45</sup> e elastômeros de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) e copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR)<sup>46</sup>.

➤ **Elastômeros de EPDM**

Elastômeros ou borrachas são materiais que retomam a sua forma inicial após uma deformação mecânica elevada. A reticulação diminui a quantidade de

deformação permanente que continua depois de removida a força externa, aumentando a elasticidade e diminuindo a plasticidade do material<sup>47</sup>.

A reticulação é iniciada pelo fornecimento de alguma forma de energia e ocorre entre sítios reativos do elastômero (ligações duplas inerentes a cadeia, ligações duplas pendentas na cadeia principal, abstração de hidrogênio ou halogênios). Uma das características mais importantes de uma rede elastomérica é o grau de reticulação, ou seja, o número de reticulações unindo as cadeias de modo que o comportamento elástico seja mais predominante que o escoamento plástico irreversível. Este aspecto afeta todas as propriedades do material, incluindo a resistência à tração, módulo, extensibilidade, grau de intumescimento e propriedades mecânico-dinâmicas<sup>48</sup>.

Na preparação de "compostos de borracha" vários aditivos são utilizados para modelar as propriedades do elastômero, bem como baratear o produto final. Cargas, geralmente de natureza inorgânica (caulim, carbonato de cálcio, negro de fumo) são muito utilizadas. Estas podem ser definidas como aditivos na forma sólida que diferem da matriz polimérica em relação à estrutura e composição. Algumas mudanças nas propriedades são atribuídas à adição de cargas como, aumento da tensão de ruptura, da rigidez, da resistência à abrasão e ao rasgamento.

Essas mudanças no comportamento também são chamadas de "efeito de reforço da carga" e esta é chamada de "carga de reforço". A ação das cargas de reforço pode ser atribuída a três efeitos: (i) ligação química formada com a matriz polimérica; (ii) volume ocupado pelas cargas que não permitem às cadeias da molécula atingirem todas as conformações possíveis, causando uma certa imobilização dos segmentos e uma possível orientação da matriz polimérica e (iii) dissipação de um esforço mecânico, distribuindo-o

uniformemente sobre todo o material, retardando a quebra. A região em contato com a superfície da carga tem uma estrutura ordenada, tornando o material rígido. A baixa deformabilidade e a maior tensão de ruptura se deve a este fato. A polianilina, como será observado ao longo desta tese, também pode se comportar de forma semelhante a uma carga, apesar de não fazer parte dos compostos inorgânicos.

Elastômeros de etileno-propileno-dieno, Figura 1.11, têm mostrado boa estabilidade à oxidação térmica, atmosférica, à erosão, ozônio e hidrólise, mantendo suas propriedades físicas<sup>49</sup>. Suas cadeias poliméricas têm elevada flexibilidade, característica estrutural que lhe fornece boas propriedades mecânico-dinâmicas<sup>49</sup>. O dieno presente é a parte minoritária e vários tipos podem ser utilizados como: 1,4 hexadieno, dicitlopentadieno e etilideno norborneno

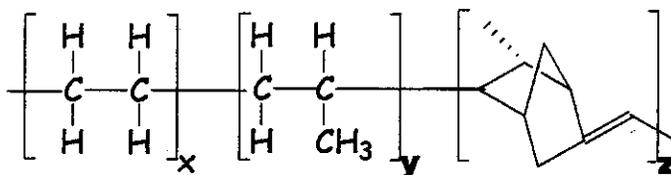


Figura 1.11- Fórmula estrutural do EPDM com o dieno Norborneno

Estes elastômeros são de grande importância tecnológica devido às boas propriedades químicas, mecânicas, elétricas (isolante) e, particularmente, por sua baixa densidade ( $0,87 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>50</sup>. A Figura 1.12 mostra uma estimativa do consumo de EPDM nacional e mundial do ano de 1997<sup>51</sup>. Verifica-se que, no Brasil o maior uso está concentrado no setor automotivo, sendo apenas 26 % utilizado em outras áreas. Porém, na distribuição mundial este perfil se modifica, e verifica-se que o consumo do EPDM está bem distribuído em outros segmentos.

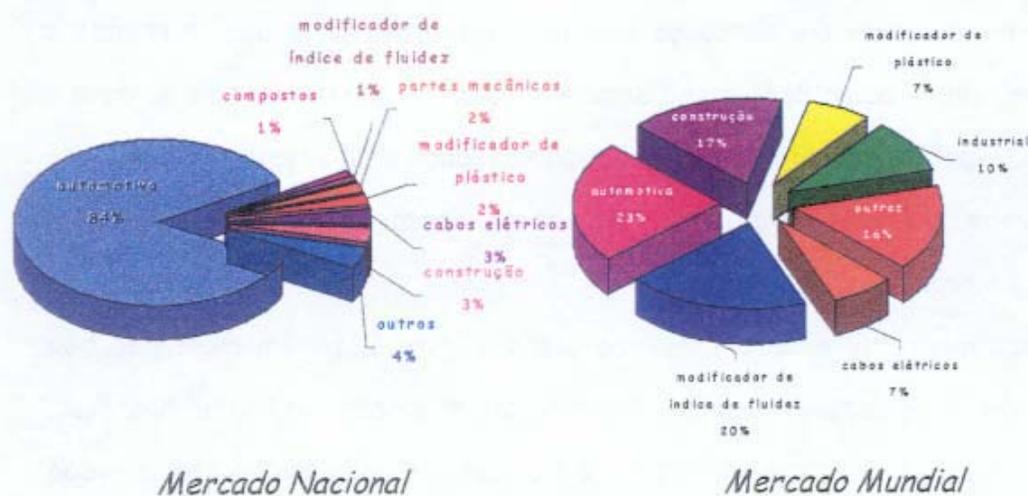


Figura 1.12- Distribuição de consumo nacional e mundial de EPDM por segmentos<sup>51</sup>

### > Elastômeros condutores de EPDM

Poucos trabalhos envolvendo polímeros condutores e o elastômero de EPDM são descritos na literatura. Lee e cols.<sup>52</sup> prepararam blendas de EPDM e poliacetileno por dissolução do elastômero em uma solução contendo catalisador Ziegler-Natta. Foi possível obter blendas na forma de gel borbulhando-se acetileno na solução. Com subsequente exposição a vapores de  $I_2$  os materiais apresentaram condutividade elétrica na faixa de 10 a 90  $S\ cm^{-1}$ .

Já em 1990, Patil e cols.<sup>53</sup> promoveram a funcionalização do EPDM formando um terpolímero contendo grupos amina distribuídos na cadeia (EPDM-NH<sub>2</sub>). Este polímero foi dissolvido em THF e então misturado a uma solução de  $(NH_4)_2S_2O_8$  em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A esta solução foi adicionada anilina obtendo um copolímero de enxerto anilina/EPDM. Mais recentemente, Zoppi e

De Paoli prepararam blendas e semi-IPNs de EPDM e polipirrol que serão discutidos a seguir<sup>22,54, 55</sup>.

➤ *Histórico do estudo de blendas e compósitos condutores no "Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem- LPCR"*

Nesta parte vou tentar introduzir este trabalho dentro de um contexto histórico do nosso laboratório que começa em 1984 quando De Paoli e cols.<sup>23, 24</sup> prepararam pela primeira vez blendas de PVC e polipirrol. Estas foram preparadas pelo método de "electrode-coating" que consistiu da eletropolimerização de pirrol sobre um eletrodo de platina recoberto com filme de PVC. A partir deste marco, vários trabalhos foram desenvolvidos relacionados ao estudo de blendas condutoras.

No início da década de 90 muitos trabalhos foram desenvolvidos nesta linha de pesquisa<sup>56</sup>. Tassi e De Paoli<sup>25, 57, 58</sup> prepararam um elastômero eletroativo de NBR e PANi. O material foi preparado pela copolimerização eletroquímica da PANi na matriz NBR. Obtiveram um copolímero de enxerto com propriedades mecânicas similares ao elastômero e eletrocromáticas e eletroquímicas do polímero condutor. Zoppi e De Paoli<sup>55</sup> também prepararam um material eletroativo baseado no elastômero de NBR e poli(3-metil-tiofeno). Nesta mesma época, Duek e De Paoli<sup>59</sup> prepararam compósitos de acetato de celulose e PANi.

Até aqui, as blendas eram preparadas por *via* eletroquímica. Porém, a desvantagem deste método é que a quantidade obtida é limitada pela área do eletrodo de trabalho e da célula eletroquímica o que inviabiliza a produção de blendas condutoras em grande escala. Foi então que, à partir de 1994, Zoppi e

De Paoli começaram a preparar elastômeros condutores baseados na borracha de EPDM e polipirrol sintetizado quimicamente. Obtiveram materiais com condutividade de  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  pela adsorção de vapor de pirrol em uma matriz de EPDM contendo  $\text{CuCl}_2$ <sup>60</sup>. Em outro trabalho os mesmos autores prepararam semi-IPNs pelo intumescimento da borracha de EPDM vulcanizada em uma solução de THF contendo  $\text{FeCl}_3$ . Após exposição à vapores de pirrol obtiveram semi-IPN de EPDM/polipirrol com condutividade de  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>22</sup>.

Recentemente, Vallim e De Paoli<sup>46</sup> prepararam matrizes elastoméricas condutoras utilizando borracha nitrílica e polianilina com o mesmo objetivo, ou seja, a preparação de materiais elastoméricos condutores em grande escala. Blendas de PANi dopada com ácidos TSA, DBSA e TBSA foram preparadas pela incorporação da PANi (50 e 100 phr, phr = partes por 100 partes de borracha) na matriz de NBR utilizando um moinho aberto de dois rolos à temperatura ambiente. As matrizes foram vulcanizadas utilizando o sistema de vulcanização por enxofre. Obteve-se condutividade volumétrica de  $6,0 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ .

Utilizando plásticos de engenharia, Mitzakoff e De Paoli<sup>45</sup> prepararam blendas de PANi-TSA e Noryl<sup>®</sup> por mistura mecânica usando uma câmara de mistura tipo "Brabender". Foram preparadas blendas com vários teores de PANi-TSA a  $260^\circ\text{C}$ . Os autores obtiveram condutividades da ordem de  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  para amostras contendo 5 % do polímero condutor.

Sendo assim, a busca de novos conhecimentos e o aperfeiçoamento nos métodos de preparação de blendas condutoras continuam em nosso laboratório, e este trabalho representa mais um avanço na preparação de elastômeros condutores no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem.

## OBJETIVOS

Este trabalho foi realizado com o intuito de dar continuidade ao estudo de elastômeros condutores em nosso grupo. O inconveniente dos materiais preparados por Zoppi foi a degradação do elastômero causada pelos oxidantes utilizados para a polimerização do pirrol ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuCl}_3$ ). Procurou-se eliminar este inconveniente utilizando um método de processamento mecânico e polianilina previamente preparada.

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo é a preparação e caracterização de um elastômero condutor utilizando o processamento por mistura mecânica. Será utilizado a PANi, sintetizada pelo método químico em escala pré-piloto no âmbito de outra tese de doutorado do nosso grupo. Em princípio, este método foi escolhido para permitir uma futura produção em escala industrial. Desta forma, artefatos para proteção contra interferências eletromagnéticas (EMI) ou na região de rádio-frequências (RRF) e para proteção contra descarga eletrostática (ESD) poderão ser confeccionados.

Uma parte do trabalho experimental foi realizada no Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK), Hannover- Alemanha. Isto é indicado nas respectivas descrições dos experimentos pela sigla DIK.

# CAPÍTULO

**Blendas de  
EPDM/PAni-TSA**

**2**

*"Criatividade consiste em ver tudo o que todo mundo vê  
e pensar o que ninguém pensou"*

*Szent-Gyorgyi*

## **Blendas de EPDM/PAni-TSA**

### **Síntese e Caracterização**

A síntese e a caracterização das blendas EPDM/PAni-TSA são descritas neste capítulo. Estudou-se as melhores condições de processamento (temperatura, velocidade dos rotores, concentração de agente reticulante e de PAni-TSA). As caracterizações foram realizadas por ensaios de tração, condutividade, análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia óptica (MO), ensaios de intumescimento e de cura.

### **Índice**

Parte experimental	25
Síntese da PAni	25
Preparação das blendas	26
Procedimentos gerais	27
Resultados e discussão	30
Conclusões	44

## 2.1) PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1.1) Reagentes

A anilina (Vetec p.a.) foi destilada sob pressão reduzida antes da reação de polimerização. Os reagentes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Reagen p.a.), HCl (Quimex p.a.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth p.a.),  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Carlo Erba p.a.), ácido *p*-tolueno sulfônico-TSA (Merck, p.a.), foram utilizados sem prévia purificação.

O elastômero utilizado é um terpolímero de etileno-propileno-dieno - EPDM (Royalene 521, Nitriflex), densidade  $0,86 \text{ g cm}^{-3}$  e proporção etileno:propileno:dieno de 2:1:0,1, determinado por  $^{13}\text{C}$ -RMN. O dieno contido é o etilideno-norborneno.

### 2.1.2) Síntese da polianilina

A PANi foi sintetizada quimicamente em escala pré-piloto (reator encamisado de 14 L) usando uma solução  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como oxidante, a qual foi gotejada sobre uma solução  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  em anilina e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em HCl contendo concentrações catalíticas de uma solução saturada de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . O pó obtido foi filtrado, lavado com água e seco em estufa até massa valor constante (maiores detalhes da síntese na ref. 61). A polianilina dopada com HCl foi desdopada com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  com agitação durante 24 h. Obteve-se PANi esmeraldina na forma de um pó preto.

A dopagem da PAni esmeraldina em meio TSA  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi realizada sob agitação constante durante 24 h. O material foi filtrado, lavado com solução alcoólica (50/50 % v/v água / álcool) e seco em estufa até massa constante obtendo-se um pó verde escuro.

### 2.1.3) Preparação das Blendas

As blendas foram preparadas no acessório misturador de 2 rotores contra-rotatórios do Reômetro Haake Rheocord 600 na seqüência: (a) adição de EPDM; (b) após estabilização da temperatura, 2 min, adição de PAni-TSA em pó, (c) após 4 min, adição do sistema de estabilização (Irganox 1076<sup>®</sup> e Tinuvin 327<sup>®</sup>) e agente de reticulação (peróxido de dicumila) e (d) fechamento da câmara de mistura e acompanhamento do torque até valor constante. A velocidade de rotação dos rotores foi mantida constante a 50 rpm. A capacidade do misturador é de  $45 \text{ cm}^3$  de volume de material.

Foram realizados ensaios variando a temperatura de mistura (60, 80, 120 e  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para misturas preparadas a  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  foi necessário diminuir a temperatura para  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  antes de ser adicionado o peróxido, item c, a fim de evitar a degradação do peróxido de dicumila antes da sua incorporação no EPDM e também para não ocorrer pré-cura.

As quantidades de Irganox 1076<sup>®</sup> (0,07 %) e Tinuvin 327<sup>®</sup> (0,55 %) usadas correspondem a teores ótimos para estabilizar a borracha de EPDM, determinados previamente por Guzzo e De Paoli<sup>62</sup>.

Placas confeccionadas com as misturas foram reticuladas em uma prensa hidráulica e um sistema de aquecimento JASCO-HP3 a  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 15 min e pressão de 6 MPa, utilizando um porta amostra de  $8,0 \times 11,0 \times 0,2 \text{ cm}$ .

#### 2.1.4) Procedimentos Gerais

♦ *Parâmetros de cura:*

Torque mínimo (ML), torque máximo (MH) e tempo de vulcanização onde 90 % da reação de reticulação foi completada ( $t_{90}$  - tempo ótimo de vulcanização) foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório, Rheometer MDR 2000E Monsanto a  $150^{\circ}\text{C}$  com arco  $\pm 3^{\circ}$  por 30 min.

♦ *Medidas de condutividade:*

Foram realizadas em uma aparelho montado com base no método de Coleman<sup>63</sup>, Figura 2.1. Utilizou-se amostras de 10 mm de diâmetro e espessuras na faixa de 1,00 a 1,50 mm. As amostras foram fixadas em um sistema com quatro fios de ouro igualmente espaçados a uma distância de 3,0 mm. As leituras da corrente foram feitas entre os contatos internos, aplicando-se uma diferença de potencial de 0,1 V nos fios externos. Utilizou-se um eletrômetro Keithley 617 para a aplicação da corrente e leitura do potencial.

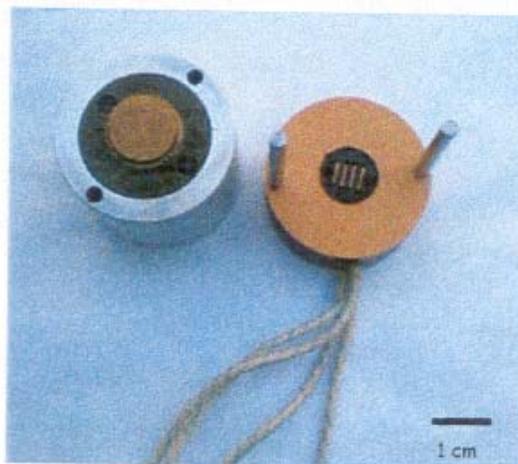


Figura 2.1- Foto do aparelho medidor de condutividade

◆ *Ensaio de tração:*

As medidas de tensão-deformação foram realizadas de acordo com a norma ASTM (D412-92) em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 usando célula de carga de 500 N e velocidade de deslocamento de 500 mm·min<sup>-1</sup>. Foram utilizadas amostras de 7 x 40 mm e espessuras entre 0,80 e 1,10 mm. Para todos os experimentos foram utilizados no mínimo 7 espécimes por amostra.

◆ *Análise termogravimétrica (TGA):*

Estudos sobre o comportamento térmico dos componentes puros e das blendas foram realizados utilizando-se um analisador Du Pont 951, aquecendo de 25 a 800 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético (80 / 20 de N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>).

◆ *Análise mecânico-dinâmica (DMA)*

Foram realizadas no equipamento TA 983 DMA com frequência de 1,0 Hz e deformação senoidal, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera inerte.

◆ *Microscopia Óptica (MO):*

Medidas foram realizadas no equipamento Olympus-CBA-K com ampliação de 200 vezes e registradas na forma de fotos coloridas.

◆ *Ensaio de intumescimento:*

Foram realizados para determinação da fração gel (FG), Equação 2-1, onde  $m_i$  = massa inicial e  $m_f$  = massa final seca. As amostras foram intumescidas

em ciclohexano (Merck, p.a.) por 4 dias a temperatura ambiente. Usou-se balança analítica com sensibilidade de  $\pm 0,0001$  g para as pesagens. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Equação 2-1 
$$FG = 1 - \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right)$$

## 2.2) RESULTADOS E DISCUSSÃO

De um modo geral, o uso de materiais elastoméricos sempre envolve a vulcanização pois elastômeros reticulados apresentam melhores propriedades mecânicas. Desta forma, para preparar blendas de EPDM e PANi-TSA é necessário estudar o efeito do agente de vulcanização e do polímero condutor nos processos de reticulação do EPDM.

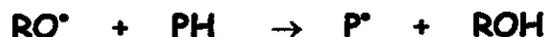
O peróxido de dicumila foi escolhido como agente de reticulação por este já ter sido utilizado em blendas de EPDM/ polipirrol<sup>22</sup>. Embora uma grande variedade de peróxidos orgânicos seja conhecida, somente são usados como agentes de reticulação aqueles capazes de formar radicais livres que possam abstrair átomos de hidrogênio de uma ligação C-H. Eles podem ser agrupados de acordo com sua estrutura básica em quatro classes: peróxi-cetais, peróxi-ésteres, peróxidos de diacila e de dialquila. Em geral, a última classe é a que produz melhores estados de cura e confere melhores propriedades físicas ao material final. Desta classe, o peróxido de dicumila é o mais usado<sup>64</sup>.

O mecanismo proposto na reticulação de elastômeros de etileno-propileno por peróxidos considera que o processo é iniciado pela decomposição térmica do peróxido, gerando radicais que abstraem átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, de acordo com as reações<sup>65</sup> :

a) Decomposição térmica do peróxido:



b) Formação do radical polimérico:



c) Reticulação:



d) Terminação:

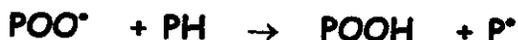
d.1) Recombinação:



d.2) Cisão  $\beta$ :



Os macro radicais ( $P^{\bullet}$ ) também podem ser suprimidos pela reação com  $O_2$  gerando radicais peroxílicos e hidroperóxidos:



A reticulação se completa quando os radicais poliméricos ( $P^{\bullet}$ ) combinam entre si (reação c). Idealmente o peróxido se decompõe em dois fragmentos. Para um polímero saturado espera-se uma reticulação para cada molécula de peróxido. No entanto, é possível que estes radicais se combinem sem gerar reticulação ou reduzam a eficiência da reticulação através de cisões  $\beta$  (reações d). No EPDM existem dois sítios sujeitos a abstração de hidrogênio por peróxido: hidrogênios de carbonos terciários (no propileno) e hidrogênios alílicos (na olefina), sendo que este último é o mais reativo. O dieno é geralmente introduzido para facilitar a vulcanização. Tipo e quantidade de dieno, razão entre os monômeros e a própria distribuição da massa molar têm influência sobre a eficiência da reticulação.

Na primeira parte variou-se as concentrações relativas de PAni-TSA e do peróxido de dicumila na blenda com EPDM de acordo com um planejamento fatorial<sup>66</sup> e estudou-se as condições de vulcanização das misturas obtidas. Um método bastante eficaz para verificar se está ocorrendo reticulações na

matriz elastomérica é o uso do "reômetro de disco oscilatório". A vulcanização é medida pelo aumento do torque requerido para manter a amostra em uma dada amplitude de oscilação em uma determinada temperatura<sup>67</sup>. Uma curva típica de vulcanização, também chamada de "curva de cura", está representada na Figura 2.2.

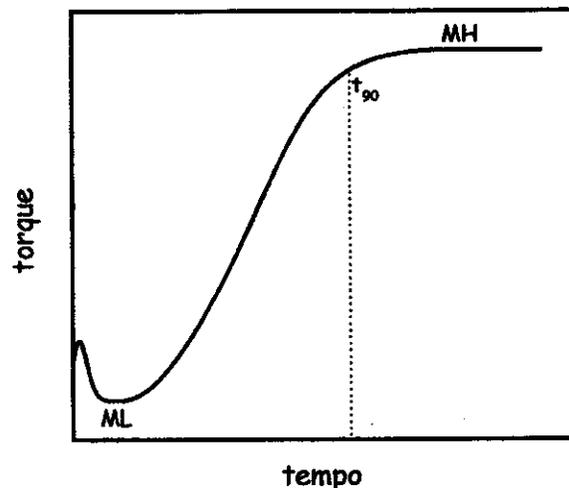


Figura 2.2- Representação de uma curva de vulcanização (curva de cura)

A Tabela 2.I apresenta as características das misturas vulcanizadas medidas com o auxílio do reômetro de disco oscilatório. O torque mínimo, ML, representa a viscosidade efetiva das misturas antes de vulcanização. ML não varia com a porcentagem de PAni-TSA e/ou peróxido.

O valor de torque máximo após a vulcanização, MH, é um índice das reações de reticulações e representa o módulo elástico do elastômero completamente reticulado. Para a blenda contendo 15 %(m/m) do polímero condutor não se observa mudanças nos valores de MH para maiores concentrações de peróxido. Nestas condições, menores teores do agente de reticulação já são suficientes para obter materiais reticulados. Entretanto, comparando-se estes resultados com os obtidos para blendas contendo

30 %(m/m) de PAni-TSA observa-se uma diminuição nos valores de MH e aumento do  $t_{90}$  indicando que o polímero condutor dificulta a reticulação do elastômero.

Tabela 2.I: Parâmetros reométricos: torque mínimo (ML), torque máximo (MH),  $t_{90}$  e fração gel (FG) para experimento realizado a 150 °C.

Propriedades	Concentrações relativas de PAni-TSA/peróxido nas blendas			
	%(m/m)			
	15/1,5	30/1,5	15/3,5	30/3,5
ML /N m	25 ± 1	26 ± 1	20 ± 0,8	24 ± 1
MH /N m	57 ± 2	33 ± 1	58 ± 2	42 ± 1,2
$t_{90}$ /min	8 ± 0,3	12 ± 0,4	8 ± 0,3	9 ± 0,3
FG	0,82 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,92 ± 0,03	0,88 ± 0,02

Este efeito é parcialmente contra-balanceado pelo uso de maiores concentrações do agente de reticulação. A PAni-TSA tem em sua estrutura uma quantidade intrínseca de ácido. Este causa decomposição heterolítica do peróxido sem gerar radicais livres, portanto parte do peróxido não causará reticulações na cadeia do elastômero<sup>68</sup>.

A temperatura de mistura também é um fator importante a ser considerado na preparação de blendas. Mantendo todas as variáveis constantes ([PAni-TSA] = 30 %(m/m), [peróxido] = 3,5 %(m/m) e velocidade dos rotores = 50 rpm) e variando-se a temperatura observou-se um efeito pronunciado na fração gel, FG, e condutividade, Tabela 2.II. Verificou-se um aumento da FG com o aumento da temperatura. Os valores de condutividade

elétrica também mostram evidências do efeito da temperatura. Para blendas preparadas a 80 e 150 °C a condutividade é de  $10^{-8}$  e  $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes dois efeitos indicam uma melhor dispersão do polímero condutor na matriz elastomérica a altas temperaturas.

Tabela 2.II: Fração gel (FG) e condutividade para blendas de EPDM contendo 30 %(m/m) de PAni-TSA em função da temperatura de mistura.

Temperatura / °C	FG	$\sigma$ / S cm <sup>-1</sup>
60	0,70 ± 0,02	10 <sup>-8</sup>
80	0,77 ± 0,02	10 <sup>-8</sup>
120	0,88 ± 0,03	10 <sup>-6</sup>
150	0,97 ± 0,03	10 <sup>-6</sup>

A partir destes resultados, preparou-se blendas usando 150 °C, 50 rpm e 3,5 %(m/m) de peróxido de dicumila. Variou-se as concentrações de PAni-TSA (0,5; 1; 5; 10; 20; 30; 40 e 50 %(m/m)) para verificar o efeito desta nas propriedades mecânicas, condutoras, térmicas e morfológicas dos materiais obtidos. Utilizou-se tamanho de partículas controlados, entre 60 e 150 µm, para melhorar a dispersão da PAni-TSA na matriz elastomérica. Shackelete e cols.<sup>40</sup> verificaram boa dispersibilidade das partículas de PAni-TSA (Versicon®) com diâmetros da ordem de µm em PVC, PETG e poliamida, sendo que o limite de percolação está relacionado com o tamanho das partículas.

Misturadores em escala de laboratório acoplados a um reômetro de torque, são muito empregados em indústrias e podem ser utilizados para verificar algumas características da mistura como grau de dispersão de cargas

(negro de fumo, cargas minerais) e outros aditivos e a função de reforço que estes materiais podem causar.

Curvas de torque x tempo de mistura, para as blendas estão mostradas na Figura 2.3. Verifica-se três etapas no processamento: (I) adição e plastificação do EPDM, (II) adição da PAni-TSA e homogeneização com o EPDM e (III) adição do peróxido de dicumila e término da homogeneização (alcançe do patamar). Na etapa (II) verifica-se diferentes tempos para a incorporação da PAni-TSA no EPDM. Observa-se que os valores de torque constante (no patamar) aumentam para maiores teores de PAni-TSA indicando a formação de materiais mais viscosos.

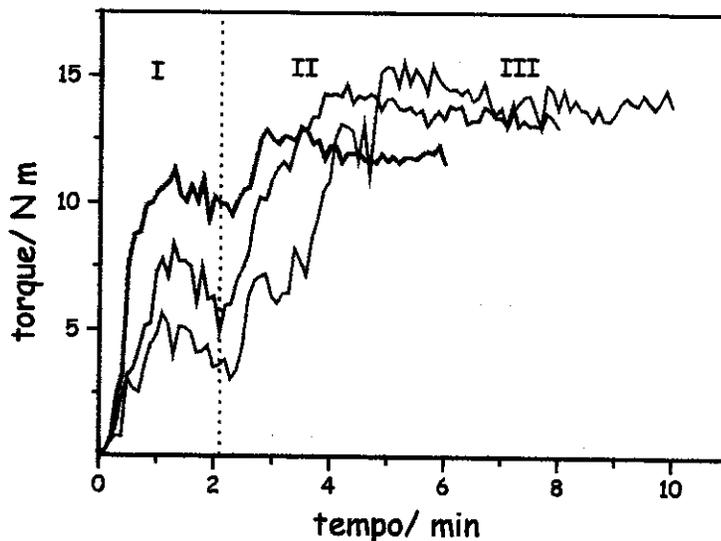


Figura 2.3: Curvas de torque de mistura para blendas de EPDM contendo (—) 10, (—) 30 e (—) 50 %(m/m) de PAni-TSA.

Como foi mencionado acima, valores de torque no patamar podem dar informações sobre o efeito de reforço da carga<sup>64</sup>. Este comportamento é verificado para a PAni-TSA.

No comportamento mecânico, Figura 2.4, também é observada essa função de agente de reforço da PAni-TSA para o EPDM. Verifica-se que o módulo de elasticidade aumenta quase linearmente com a concentração de PAni-TSA. O aumento da carga, neste caso um PIC, diminui a mobilidade molecular da matriz devido a interação carga-matriz através de ligações físicas<sup>48</sup>, causando aumento do módulo.

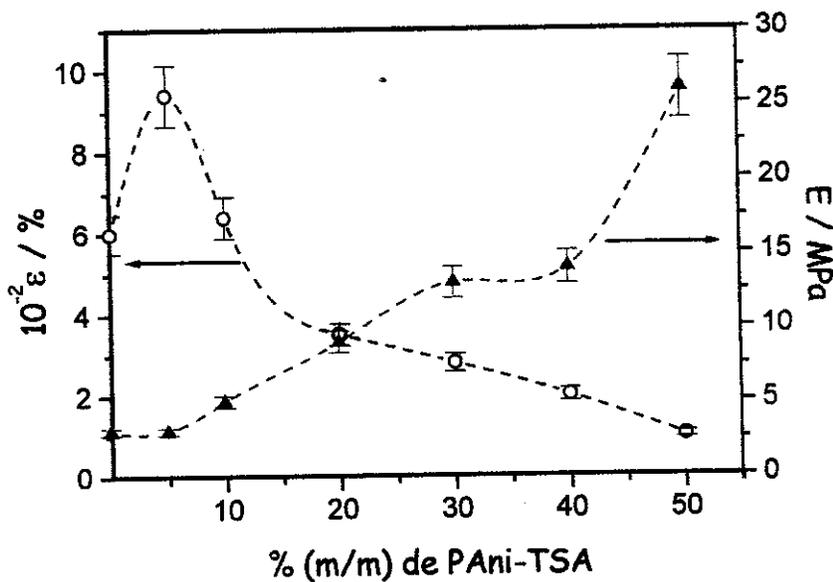


Figura 2.4. Deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de elasticidade (E) em função da concentração de PAni-TSA nas blendas.

A deformação de ruptura diminui para blendas contendo teores acima de 10 % (m/m) de PAni-TSA. É interessante notar que blendas contendo 5 % (m/m) de PAni-TSA tem mesmo valores de módulo e maiores valores de deformação que o EPDM puro vulcanizado. Isto indica que pequenas quantidades de PAni-TSA melhoram a elasticidade do material comparada ao elastômero puro.

As mudanças no comportamento viscoelástico das blendas também foram estudadas por análise dinâmico-mecânica (DMA), à qual dá informações do módulo

de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ . A Figura 2.5 mostra as curvas de  $\log \tan \delta$  em função da temperatura para as blendas. Verifica-se que não há variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do EPDM, sugerindo que as misturas são imiscíveis. A região entre  $-10$  e  $30^\circ\text{C}$  mostra uma diminuição no platô da região elástica com aumento da concentração de PAni, confirmando o efeito de reforço provocado pela PAni-TSA, como verificado por medidas de tração. O valor da  $T_g$  da polianilina ainda não está muito bem estabelecida na literatura, mas alguns autores tentam explicar o processo de relaxação molecular nas cadeias da PAni<sup>69</sup>.

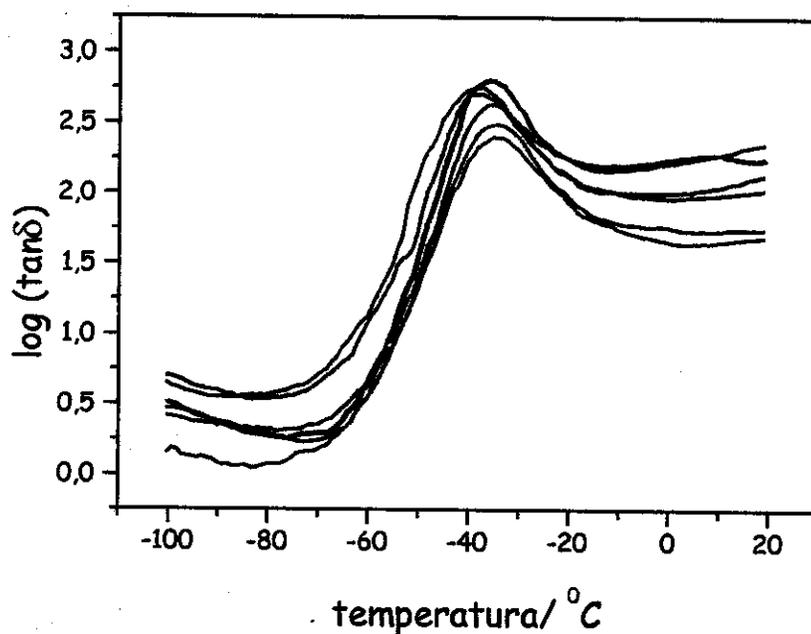


Figura 2.5- Curvas DMA ( $\log \tan \delta$  x temperatura) para as blendas contendo (—) 0, (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 40 e (—) 50 %(m/m) de PAni-TSA.

As micrografias apresentadas na Figura 2.6 indicam a imiscibilidade entre as fases da blenda. A PAni-TSA encontra-se dispersa na matriz de EPDM sem formas definidas. O tamanho das partículas varia, mas a maioria

possui diâmetros menores que  $50\ \mu\text{m}$ . Isto indica que o processamento provoca uma diminuição do diâmetro médio, devido ao cisalhamento, já que a PAni inicialmente adicionada possuía diâmetro entre  $60$  e  $150\ \mu\text{m}$ . Esta diminuição do tamanho das partículas favorece a dispersão do polímero condutor, o que melhora as propriedades mecânicas e a condutividade dos produtos.

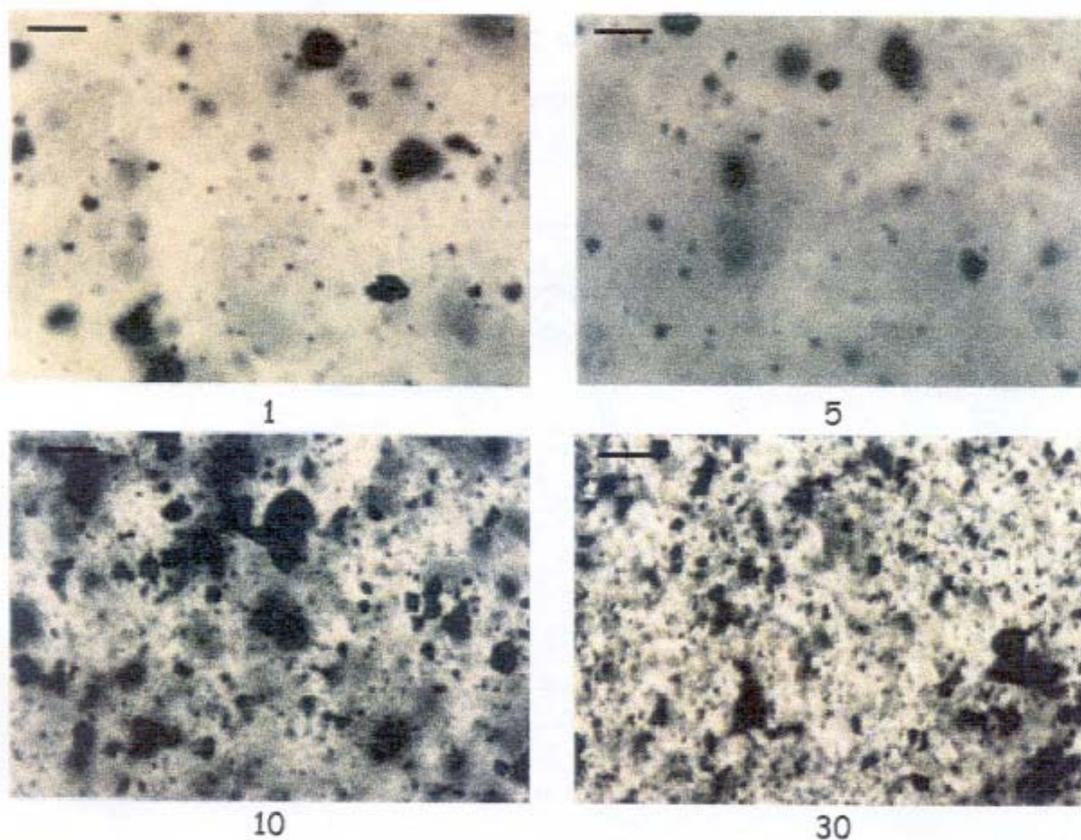


Figura 2.6- Micrografias ópticas (aumento de 200 vezes) das blendas EPDM/PAni-TSA: 1, 5, 10 e 30 % (m/m) de PAni-TSA. A barra corresponde a  $50\ \mu\text{m}$ .

A polianilina é constituída de agregados de partículas com uma morfologia que pode ser caracterizada como esferas dentro de esferas.

Schacklette e cols.<sup>70</sup> mostraram que o tamanho médio dos grão da polianilina é de 50  $\mu\text{m}$ , os quais consistem de pequenas esferas com diâmetro de 1  $\mu\text{m}$  e estas, de esferas ainda menores, com diâmetros entre 0,05 e 0,2  $\mu\text{m}$ . Este fato pode explicar a facilidade com que as partículas de PAni podem sofrer redução em seus diâmetros durante o processamento.

A Figura 2.7 mostra o gráfico do log da condutividade das blendas em função da concentração de PAni-TSA. A condutividade foi calculada baseando-se na Equação 2-2, onde,  $V$  = potencial aplicado em V;  $I$  = corrente medida em A;  $\sigma$  = constante dependente da distância entre os fios de ouro e o diâmetro do porta amostra (0,3) e  $e$  = espessura da amostra em cm.

$$\text{Equação 2-2} \quad \sigma = \frac{Ice}{V}$$

O limite de percolação é definido como a "quantidade mínima de carga necessária para chegar ao limiar de aumento de condutividade". Estudos teóricos mostram que para cargas inorgânicas o "limiar" é alcançado quando adiciona-se 16 %(v/v) de carga<sup>71</sup>. De acordo com a Figura 2.7 verifica-se que o limiar foi alcançado com apenas 1 %(m/m) de PAni-TSA ( $d_{\text{PAni-TSA}} = 1,07 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $d_{\text{EPDM}} = 0,86 \text{ g cm}^{-3}$ ; então 1 %(m/m) de PAni-TSA = 1,2 %(v/v)). Isto indica que o limite de percolação destes materiais é 13 vezes menor que o calculado. Outras blendas com polímeros condutores também apresentam baixos limites de percolação<sup>72, 73</sup>. Isto é explicado pela formação de redes interpenetrantes entre os componentes da mistura. De acordo com Mitzakoff e De Paoli<sup>45</sup> o pequeno limite de percolação é atribuído a presença de oligômeros de anilina entre as partículas do polímero condutor, atuando como "pontes condutoras" entre estas partículas. Os oligômeros possuem condutividades menores que as

cadeias poliméricas e seriam o fator limitante na condutividade das blendas. Porém, como foi discutido anteriormente, a redução do tamanho das partículas provocado pelo cisalhamento poderia explicar o baixo limite de percolação e a condutividade das blendas. As partículas maiores ao se quebrarem deixariam várias partículas menores nas proximidades, formando uma rede de esferas condutoras em distâncias suficientes para ocorrer o fenômeno de condução. Verifica-se que a condutividade aumenta assintoticamente com a concentração do polímero condutor e alcança  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  em 30 % (m/m).

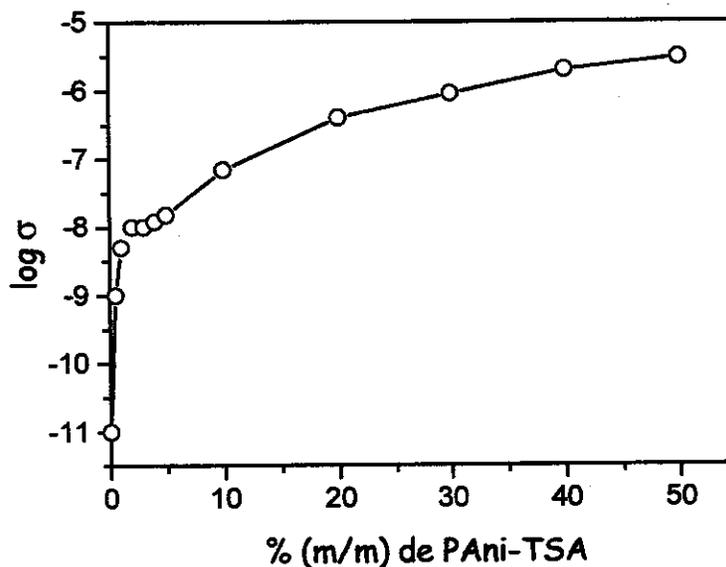


Figura 2.7- Log da condutividade em função da concentração de PAni-TSA

Apesar de não ter sido realizado um estudo sistemático da condutividade das blendas em função da ação do tempo, ou seja, a degradação do material, algumas medidas foram realizadas no decorrer deste trabalho. As blendas foram preparadas no segundo semestre de 1995, desde então, algumas medidas de condutividade foram realizadas esporadicamente. Verificou-se que a condutividade do material não variou com o tempo, apesar das amostras

terem sido guardadas em frascos dentro de um armário por 3 anos. Isto indica que estes materiais apresentam condutividade elétrica estável.

A Figura 2.8 mostra os resultados de análise térmica do EPDM, PAni e das blendas. Para o EPDM puro e as misturas contendo 1 e 5 %(m/m) de PAni-TSA é verificado apenas um processo de perda de massa. Blendas contendo maiores teores de polímero condutor apresentam processos de termodecomposição mais complexos e vários processos de perda de massa relacionados com processos de degradação do polímero condutor e do elastômero. A dependência da composição da blenda no processo de degradação pode ser melhor visualizada nas curvas DTG (primeira derivada), Figura 2.9.

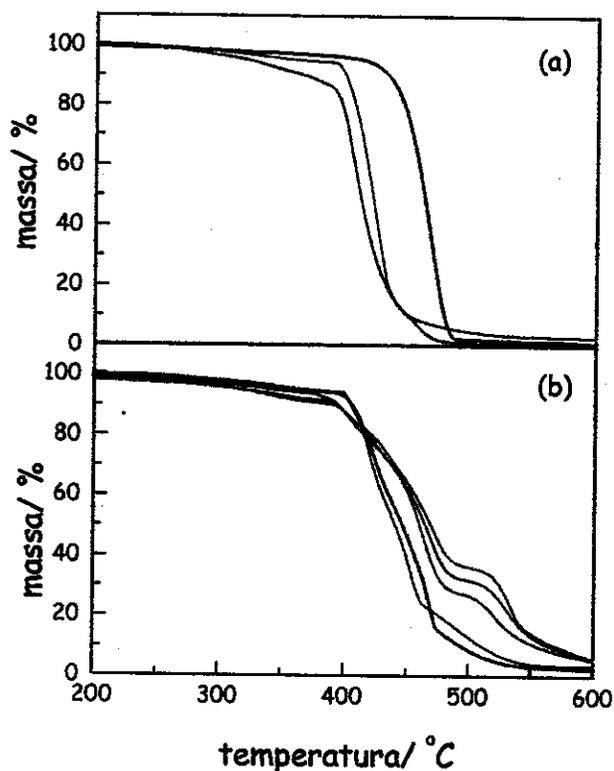


Figura 2.8- Curvas TGA para a): (—) EPDM e blendas contendo: (---) 1 e (-.-) 5 %(m/m) de PAni-TSA e b): (---) 10, (---) 20, (---) 30, (---) 40 e (---) 50 %(m/m) de PAni-TSA

O EPDM puro apresenta um máximo de perda de massa em 470 °C, atribuído à liberação de hidrocarbonetos voláteis. Estes são inicialmente formados por radicais livres na cadeia principal durante o aquecimento<sup>74</sup>.

As blendas contendo 1 e 5 %(m/m) de PAni-TSA (Figura 2.9 curvas b e c) ainda apresentam estes processos de perda de massa, mas em temperatura menores (ca. 420 °C). Isto indica que, para blendas contendo estas concentrações de PAni-TSA, o polímero condutor está agindo como pró-degradante para o elastômero. Provavelmente, os radicais livres formados durante a degradação da PAni-TSA aceleram a formação dos oligômeros voláteis na cadeia de EPDM<sup>74</sup>.

Perdas de massa em 420 e 470 °C (relacionados com a degradação do EPDM puro e na mistura com a PAni-TSA, respectivamente) são observados para blendas contendo 10 %(m/m) de PAni-TSA. Aumentando a concentração de PAni-TSA, o processo de degradação do EPDM ocorre preferencialmente em 470 °C (como observado para o EPDM puro) e duas outras perdas de massa são observados em 400 e 535 °C. Estes últimos processos são atribuídos à degradação do TSA e da base esmeraldina, respectivamente, sugerindo que há uma prévia desdopagem da PAni-TSA antes da degradação. O aumento relativo da degradação do EPDM em 470 °C e os outros processos de degradação sugerem que, para misturas contendo altas concentrações de PAni-TSA o efeito pró-degradante do polímero condutor é menos pronunciado que para as misturas contendo baixos teores. Este fato pode ser atribuído ao duplo comportamento de degradação da PAni-TSA, ou seja, em baixas concentrações não ocorre a prévia desdopagem como acontece a altas concentrações. Como foi verificado por Ismail e cols.<sup>75</sup>, a PAni (base esmeraldina) pode agir como estabilizante térmico, o que explica o efeito de pró-degradante ser menos

pronunciado para blendas contendo maiores teores de PAni-TSA. Gazotti e De Paoli<sup>76</sup> também verificaram o efeito estabilizante da poli(*o*-metoxianilina) na borracha Hydrin-C<sup>®</sup> (poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)).

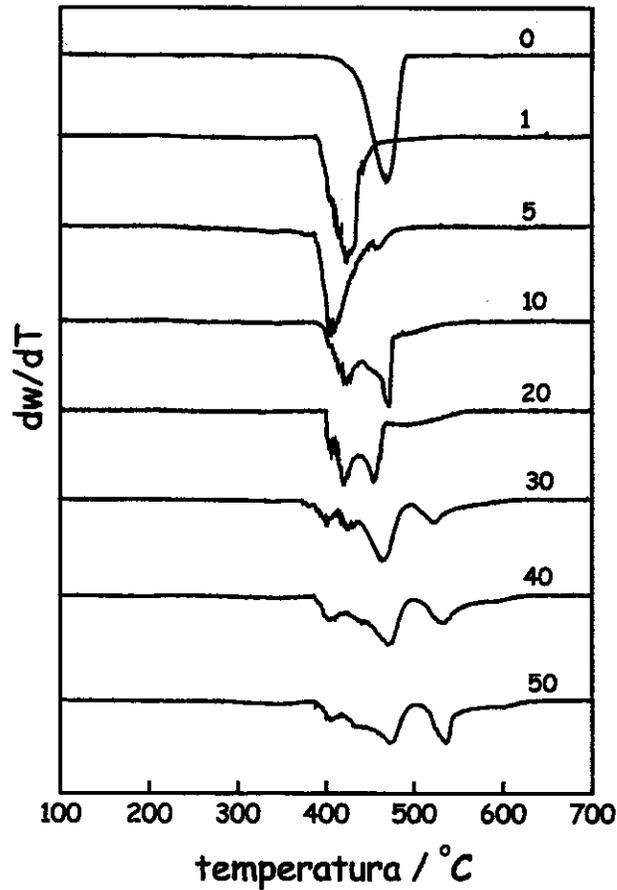


Figura 2.9- Curvas DTG para EPDM puro e blendas

## 2.4. CONCLUSÕES

Nesta parte do trabalho foi possível preparar um elastômero condutor baseado na mistura do EPDM com PAni-TSA. Observou-se que para uma composição fixa a temperatura de mistura afeta a condutividade. Maiores condutividades foram obtidas em maiores temperaturas. A formação de uma rede de partículas do polímero condutor de diferentes tamanhos, provocada pelo processamento, explica o baixo limite de percolação e o aumento contínuo da condutividade com acréscimo da concentração de PAni.

A polianilina pode agir como pró ou anti-degradante para o EPDM dependendo da concentração. Variando a concentração de PAni-TSA e controlando os parâmetros de mistura é possível então, produzir materiais condutores ( $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>) com propriedades elastoméricas. Apesar de não ter sido realizado um estudo sistemático da degradação dos materiais, verificou-se que a condutividade não variou com o tempo durante um período de 3 anos.

# CAPÍTULO

**Blendas de  
EPDM-PAni-DBSA**

**3**

O que é necessário não é a vontade de acreditar, mas o desejo de descobrir, que é justamente o oposto"

*Bertrand Russel*

## **Blendas de EPDM/PAni-DBSA**

### **Síntese e caracterização**

Neste capítulo foram preparadas e caracterizadas blendas de EPDM/PAni-DBSA. A PAni base esmeraldina foi protonada com DBSA por diferentes métodos. As blendas foram caracterizadas por ensaios de tração, microscopia óptica, condutividade elétrica, análise térmica e ensaios de intumescimento. Foi realizada uma comparação das propriedades das blendas em função do método de protonação utilizado, baseando-se principalmente nas curvas de torque e nos ensaios de intumescimento.

### **Índice**

<b>Introdução</b>	<b>47</b>
<b>Parte Experimental</b>	<b>48</b>
<b>Protonação da PAni</b>	<b>48</b>
<b>Preparação das blendas</b>	<b>49</b>
<b>Resultados e Discussão</b>	<b>52</b>
<b>Conclusões</b>	<b>70</b>

### 3.1) INTRODUÇÃO

O DBSA é quimicamente diferente do TSA, sendo que o primeiro tem uma longa cadeia de grupos alifáticos. Estas diferenças podem provocar variações nas propriedades das misturas. Este ácido tem atraído muito interesse devido a sua capacidade de dopar, plastificar e solubilizar a polianilina.

O método convencional de dopagem da PANi é pela mistura em solução com o ácido dopante. Recentemente, muitos trabalhos tem sido realizados usando um novo método de dopagem chamado de "dopagem térmica", no qual a base esmeraldina e o ácido, principalmente DBSA, são misturados a altas temperaturas. Este método de dopagem fornece melhores condições para obtenção de blendas em sistemas de desenvolvimento contínuo, como utilizado em indústrias.

Optou-se por estudar o sistema contendo DBSA com a expectativa de conseguir um processo contínuo de preparação das misturas condutoras.

### 3.1) PARTE EXPERIMENTAL

A PAni foi sintetizada como descrito no Capítulo 2.

#### 3.1.1) Dopagem da PAni

##### *a. Por via úmida*

A dopagem da PAni base foi realizada em solução aquosa  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de DBSA (Hoescht, 95 %), sob agitação por 24 h. Após protonação o material foi filtrado e seco sob vácuo até massa constante, permanecendo com excesso de DBSA.

##### *b. Por maceração em almofariz*

Mistura manual da PAni com DBSA utilizando almofariz à temperatura ambiente até formação de uma massa homogênea. A razão PAni-DBSA foi de 1:2, considerando-se a razão 1:1 como a relação entre quatro unidades monoméricas da cadeia da PAni com uma molécula de DBSA.

##### *c. Por processamento reativo*

Mistura da PAni e DBSA (razão molar de 1:2) no misturador acessório do Haake Rheocord 600. Adicionou-se ao mesmo tempo a PAni (base esmeraldina) e o DBSA a  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e 50 rpm e processou-se por 9 min.

### 3.1.2) Preparação das Blendas

Foram preparadas misturas contendo EPDM e PANi-DBSA dopada pelos métodos descritos acima. Estas foram preparadas no misturador do reômetro Haake Rheocord 600 na seqüência: (a) adição de EPDM; (b) 2 min após estabilização da temperatura, adição de PANi-DBSA; (c) fechamento da câmara de mistura e acompanhamento do torque até valor constante; (d) descarregamento e calandragem.

Placas confeccionadas com as misturas foram preparadas em uma prensa hidráulica e um sistema de aquecimento Jasco-HP3 a 150 °C, 15 min e pressão de 6 MPa, utilizando um porta amostra de 8,0 x 11,0 x 0,2 cm.

Não foi possível a reticulação do EPDM com o peróxido de dicumila, como utilizado nas blendas EPDM/PAni-TSA, devido ao excesso de ácido utilizado que dificulta a ação do peróxido na reticulação do EPDM. Desta forma preparou-se blendas sem a adição de agentes de reticulação e estudou-se a interação EPDM e PANi-DBSA.

Para blendas preparadas com PANi-DBSA dopada *via* úmida utilizou-se os parâmetros de processamento otimizados previamente para blendas EPDM/PAni-TSA, ou seja, 150 °C e 50 rpm.

Para blendas preparadas com PANi-DBSA dopada por maceração em almofariz utilizou-se um planejamento fatorial para verificar o efeito dos parâmetros, temperatura e velocidade dos rotores, na fração solúvel e na condutividade, como está resumido na Tabela 3.I. Os níveis foram escolhidos baseando-se nos experimentos realizados anteriormente com PANi-TSA. As condições otimizadas foram utilizadas para a preparação de blendas contendo PANi-DBSA dopada por processamento reativo.

Tabela 3.I- Planejamento 2<sup>2</sup> utilizado para blendas contendo 30 %(m/m) de PAni-DBSA dopada por maceração em almofariz

Fator		Nível	
		-1	+1
1	Velocidade dos rotores (rpm)	50	70
2	Temperatura (°C)	150	170

### 3.1.3) Caracterização

Os ensaios térmicos (TGA), de tração, morfologia e condutividade foram realizados como descrito no Capítulo 2.

#### ❖ Medidas de viscosidade (DIK)

Foram realizadas em um viscosímetro de disco oscilatório, Rubber Process Analyser (RPA 2000 ) Variou-se a frequência do disco de -2 a 2 Hz com amplitude de oscilação de 0,2°. Utilizou-se temperatura de 50 a 140 °C.

#### ❖ Calorimetria diferencial de Varredura (DSC), (DIK)

Foram realizados no equipamento Differential Scan Calorimetric Du Pont modelo 910, de -100 a 300 °C com taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, atmosfera de Argônio.

#### ❖ Ensaios de cura (DIK)

Foram realizados em um reômetro de disco oscilatório, Rheometer MDR 2000E, Monsanto, a 150 °C por 30 min no DIK.

❖ Ensaio de intumescimento

Amostras previamente pesadas foram colocadas em recipientes contendo ciclohexano (Merck) e a determinação da fração solúvel (Fs) foi realizada através do intumescimento das misturas durante 8 dias. Em seguida as amostras intumescidas foram secas sob vácuo para determinação da fração solúvel.

## 3.2) RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1) Caracterização da PAni-DBSA

#### ❖ *Dopagem da PAni com DBSA: um aspecto reológico*

A protonação *via* úmida é um método bastante conhecido para a redopagem da PAni base esmeraldina<sup>77</sup>, entretanto, outros métodos têm sido utilizados para a protonação da PAni. A dopagem térmica tem-se destacado dentre eles por ser um modo rápido e com menor volume de rejeitos<sup>78, 79</sup>.

A protonação da PAni com DBSA apresenta uma transição de fase de um material pastoso com condutividade iônica para um complexo semi-sólido que apresenta a condutividade eletrônica desejada. Esta transição depende do tempo, da temperatura e do nível de dopagem. A reação de protonação ocorre lentamente à temperatura ambiente, porém pode ser acelerada a altas temperaturas (> 130 °C) levando a dopagem completa<sup>38, 80</sup>.

Alguns estudos tem sido realizados para verificar como esta reação ocorre em função da temperatura<sup>78</sup> e do cisalhamento em reômetro de torque<sup>61</sup>. Para tentar compreender as mudanças ocorridas fisicamente na PAni-DBSA durante o processamento na mistura com o EPDM, foi realizado um acompanhamento da reação de protonação por ensaios de viscosidade em função da temperatura e do cisalhamento em um viscosímetro de disco oscilatório. Este aparelho geralmente é utilizado para determinar a viscosidade "Mooney" de elastômeros<sup>81</sup>. Foram utilizadas amostras de PAni-DBSA pré-dopadas por maceração no almofariz.

A Figura 3.1 mostra as curvas de viscosidade em função da frequência de rotação do disco em diferentes temperaturas. Verifica-se que a altas taxas de cisalhamento a viscosidade não varia, ou seja, o material tem

comportamento Newtoniano. Em baixas frequências há um aumento da viscosidade, sendo mais pronunciado para altas temperaturas (acima de 110°C). O aumento da viscosidade em altas temperaturas é atribuído principalmente a reação de reticulação com mudança do estado pastoso para semi-sólido.

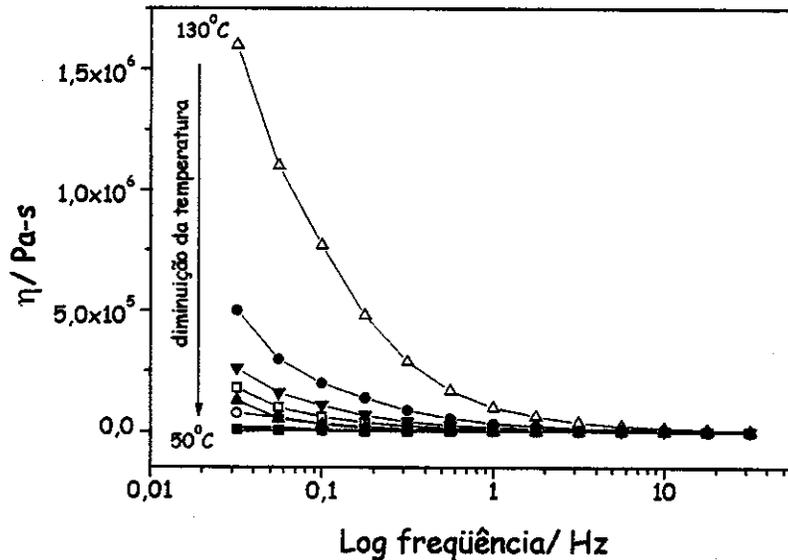


Figura 3.1- Viscosidade ( $\eta$ ) da PANi-DBSA em função da temperatura e do cisalhamento. (■) 50, (○) 60, (▲) 70, (□) 80, (▼) 90, (●) 100 e (Δ) 130 °C.

Considerando a reação de reticulação da PANi-DBSA da mesma forma como ocorre para os elastômeros, é possível visualizar uma diminuição da mobilidade das cadeias através de curvas de cura, realizadas em um reômetro de disco oscilatório em 130 °C,

Figura 3.2. Para a PANi-DBSA verifica-se um aumento pronunciado do torque, devido ao enrijecimento do material, comprovando a existência de uma reação de cura.

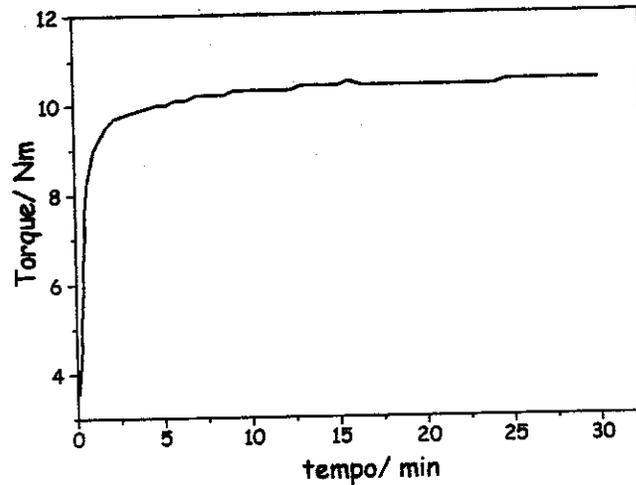


Figura 3.2- Curva de cura para PA<sub>ni</sub>-DBSA

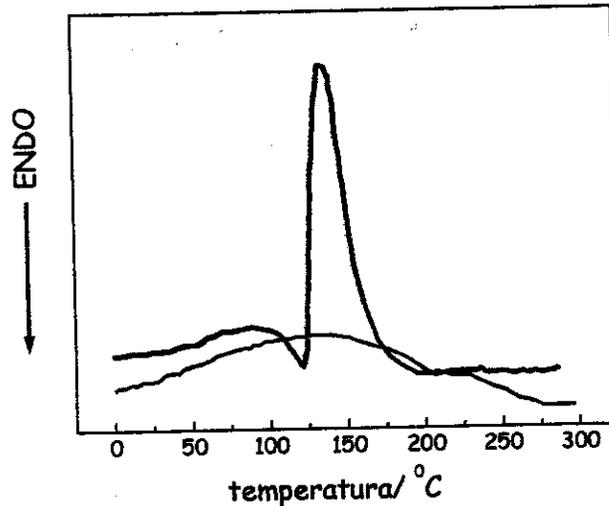


Figura 3.3- Curvas DSC para PA<sub>ni</sub>-DBSA (—) antes e (---) após o processamento

Esta reação também pode ser vista nas curvas de DSC, Figura 3.3. O largo e intenso pico em 130 °C desaparece após o processamento. Esta reação exotérmica pode ser atribuída a completa protonação da PA<sub>ni</sub> acompanhada da reação de reticulação<sup>38,78</sup>, como mencionado anteriormente. A mudança de comportamento físico também é manifestada pelo aumento da condutividade

elétrica, de  $10^{-3}$  para  $5 \text{ S cm}^{-1}$  com a cura. Antes do material estar completamente protonado a condutividade tem o valor da condutividade iônica do DBSA<sup>80</sup>.

A Figura 3.4 mostra a curva de torque de mistura (reômetro de torque) da protonação da PAni com DBSA em  $150^\circ\text{C}$  e 50 rpm. Estes parâmetros foram escolhidos de acordo com os estudos realizados para o processamento das blendas, que serão apresentados no item 3.3.2. Verifica-se na região II um aumento do torque e da temperatura referentes à protonação da PAni, como já verificado anteriormente.

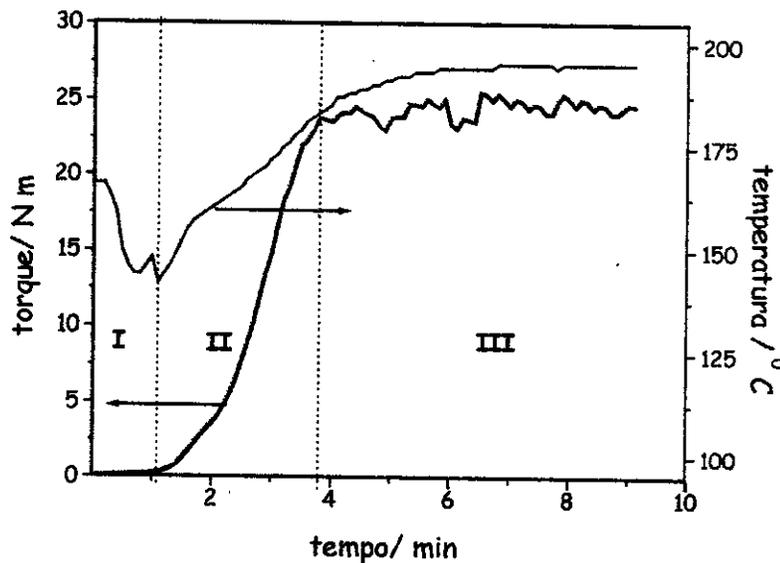


Figura 3.4- Curvas de torque e temperatura de mistura durante a protonação da PAni com DBSA

Estudos mais aprofundados sobre o processamento da polianilina estão sendo realizados na tese de Doutorado da P.S. de Freitas. Desta forma, nós apenas analisamos parte do processamento que nos ajudará a entender melhor as características das blendas preparadas com estes materiais.

❖ *Propriedades térmicas*

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros é muito importante, pois as técnicas convencionais de processamento são realizadas a altas temperaturas. Além disso, muitas de suas propriedades físicas são influenciadas pela temperatura. A Figura 3.5 mostra as curvas termogravimétricas da PANi base esmeraldina, do DBSA e das misturas entre PANi e DBSA.

O processo de termodecomposição da PANi-DBSA dopada por *via* úmida e por maceração em almofariz ocorre em três etapas. A primeira até 200 °C (5 - 10 %) é referente à perda de umidade. A segunda entre 200 e 340°C, de aproximadamente 60 %, é atribuída à degradação do ácido e a última, 19 %, é devido à degradação da PANi base esmeraldina, deixando 15 % de resíduo. É interessante notar que, calculando-se a quantidade de ácido presente na mistura encontra-se 64 %. Isto indica que praticamente todo DBSA foi degradado na segunda etapa, sugerindo que ocorre desprotonação da PANi antes da degradação.

Para a PANi-DBSA dopada por processamento reativo observa-se somente duas etapas de perda de massa referentes à umidade e à termodecomposição da PANi-DBSA. O início da degradação ocorre em temperaturas superiores comparado com a PANi-DBSA dopada por *via* úmida e por maceração em almofariz. Verifica-se também um aumento do teor de resíduo. Isto pode ser atribuído à reação entre os componentes formando estruturas mais estáveis e/ou reação dos produtos da degradação de um componente que auxilia na reticulação do outro. Esses dois fatores, formação de novas estruturas e reticulação explicam o aumento da estabilidade.

Segundo Waldman e De Paoli<sup>B2</sup>, possíveis efeitos de interação entre os componentes (os quais podem retardar ou acelerar os processos de degradação) podem ser melhor visualizados se comparadas as curvas termogravimétricas de uma mistura com a média ponderada das curvas TGA dos componentes puros (curva calculada). Se não ocorrem interações entre os componentes da mistura, estas duas curvas serão muito semelhantes.

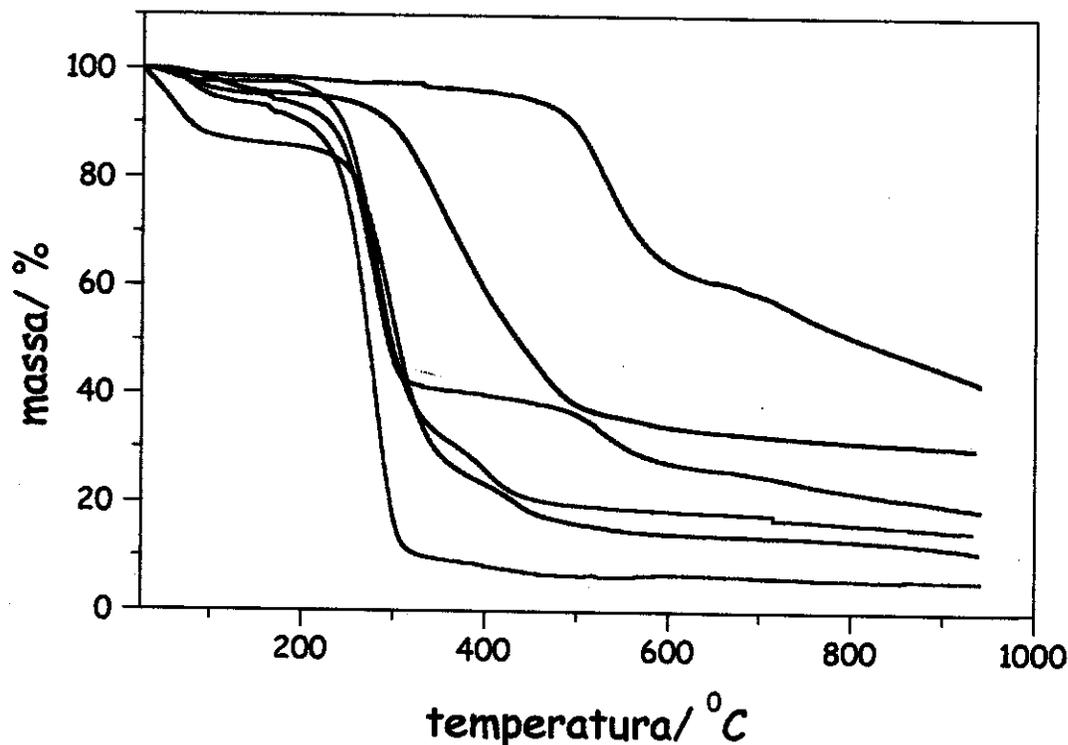


Figura 3.5- Curvas termogravimétricas para: (—) DBSA; (—) PA ni base esmeraldina; (—) PA ni dopada *via* úmida; (—) PA ni dopada no almofariz, (—) PA ni dopada por processamento reativo e (—) curva teórica da mistura PA ni-DBSA.

A média ponderada das curvas termogravimétricas do DBSA e da PA ni desdopada, Figura 3.5 (curva azul), mostra claramente que o processamento (curva preta) promoveu a interação não somente física mas também química

entre os dois componentes, como verificado nos ensaios de processamento. Há um aumento da estabilidade térmica evidenciado pelo aumento da temperatura de degradação na segunda etapa de perda de massa. A inclinação das curvas (PAni processada e média ponderada) é diferente, sendo que a velocidade dos processos de degradação da PAni-DBSA processada é maior. Isto indica que há a formação de um novo composto quando se faz a dopagem por processamento reativo e uma demonstração deste fato é a não desdopagem da PAni-DBSA processada.

### 3.2.2) Caracterização das blendas

Foram preparadas blendas contendo o agente de reticulação peróxido de dicumila, porém verificou-se que a quantidade de ácido presente na PAni-DBSA impedia a ação deste. Sendo assim, preparou-se misturas sem agentes de reticulação e estudou-se o efeito da PAni-DBSA na matriz de EPDM.

#### *3.2.2.1) Avaliação do planejamento experimental para blendas contendo PAni-DBSA dopada por maceração em almofariz.*

A Tabela 3.II mostra os resultados das medidas de condutividade e fração solúvel para o planejamento experimental realizado. Analisando os resultados, pode-se dizer que quando a velocidade do rotor, variável 1, é aumentada de 50 para 70 rpm (do nível - para o nível +) a fração solúvel aumenta e a condutividade diminui em média 21 e 10,5 %, respectivamente. Quando se muda o nível da variável 2, temperatura, de - para +, a fração solúvel diminui e a condutividade aumenta em média 8 e 11,5 %.

respectivamente. Maiores temperaturas indicam menor viscosidade do material durante o processamento, permitindo uma melhor homogeneização das partículas do polímero condutor na matriz. Por outro lado, menores temperaturas de processamento favorecem o cisalhamento das partículas de polianilina, melhorando a dispersão das partículas. Desta forma, para contrabalançar os dois efeitos, viscosidade e cisalhamento, optou-se por trabalhar a 150 °C e 50 rpm, pois além de se obter valores de condutividade e Fs satisfatórios, há economia de energia.

Tabela 3.II- Resumo da condutividade ( $\sigma$ ) e fração solúvel (Fs) para o planejamento experimental 2<sup>2</sup>. Blendas contendo 30 %(m/m) de PAni-DBSA

1	2	Fs / %	$\sigma \times 10^7 / S \text{ cm}^{-1}$
-	+	25 ± 1	30
+	+	46 ± 2	16
-	-	23 ± 1	20
+	-	54 ± 2	3

À seguir será apresentada uma comparação das propriedades das blendas, incluindo o processamento, as propriedades mecânicas, condutoras, térmicas e morfologia.

### 3.2.2.2) Processamento

Ao analisarmos as características e tentarmos correlacionar com as propriedades sempre utilizaremos como base compostos condutores de borracha contendo negro de fumo. Estes contêm pequenas partículas

agregadas (diâmetros da ordem de nm) para formar um caminho condutor. Em misturas com polímeros a altas temperaturas, os agregados de negro de fumo sofrem desaglomeração e fratura das partículas e novamente aglomeração, resultando em formas agregadas mais uniformes<sup>83</sup>.

A polianilina é consideravelmente diferente do negro de fumo. Além de ser um material orgânico e possuir diferentes morfologias, pode ser dopada com diferentes ácidos, tanto inorgânicos como orgânicos, o que modifica a forma de dispersão e/ ou interação com um dado polímero isolante<sup>84</sup>. Por exemplo, PAni-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é insolúvel em solventes orgânicos e se dispersa em um polímero fundido como uma carga inorgânica e então, o limite de percolação é muito próximo do encontrado para partículas inorgânicas<sup>70,85</sup>. Além dos diferentes dopantes que podem atribuir características específicas à PAni, o método de protonação também deve ser considerado.

Acompanhando a curva ilustrativa de torque é possível inferir sobre os possíveis processos que ocorrem durante a mistura, Figura 3.6: (a) adição e plastificação do EPDM; (b) adição da PAni-DBSA (diminuição abrupta do torque); (c) homogeneização da mistura; (d) reação entre os componentes; (e) equilíbrio da reação; (f) degradação do material obtido. Na etapa (d) três hipóteses podem ser consideradas para explicar o aumento do torque: (i) dispersão da PAni-DBSA na matriz de EPDM; (ii) reticulação da PAni-DBSA e o seu entrelaçamento físico com EPDM e (iii) reação química entre a PAni-DBSA e o EPDM (formação de um copolímero de enxertia entre a PAni e o EPDM<sup>57</sup>). As diferentes etapas verificadas na curva de torque também podem ser acompanhadas pela curva de temperatura. Verifica-se um aumento de temperatura correspondente a etapa (d), indicando que ocorre uma reação exotérmica. Esta pode ser relacionada com a formação de ligações cruzadas.

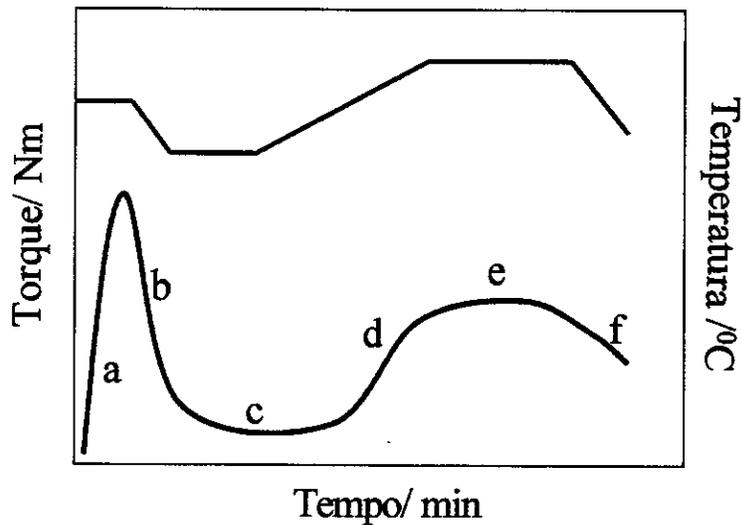


Figura 3.6: Curva de torque de mistura ilustrativa para misturas de EPDM e PAni-DBSA

Considerando os diferentes métodos de dopagem e analisando as curvas de torque- tempo de mistura experimental, Figura 3.7, verifica-se diferentes comportamentos durante o processamento. Para blendas preparadas com PAni-DBSA dopada *via* úmida ocorre apenas a dispersão desta na matriz. Nesse método de dopagem a PAni já está completamente protonada e fica impossibilitada a hipótese de reticulação da PAni. Esta afirmação é comprovada analisando os valores de fração solúvel, Tabela 3.III. A capacidade do ciclohexano intumescer as amostras, aliada ao longo período de extração (8 dias), certamente permite a extração total da fase elastomérica se esta não estiver reticulada (química ou fisicamente). Todo o EPDM presente na amostra (70 %) se dissolveu, não havendo interação entre os componentes da blenda.

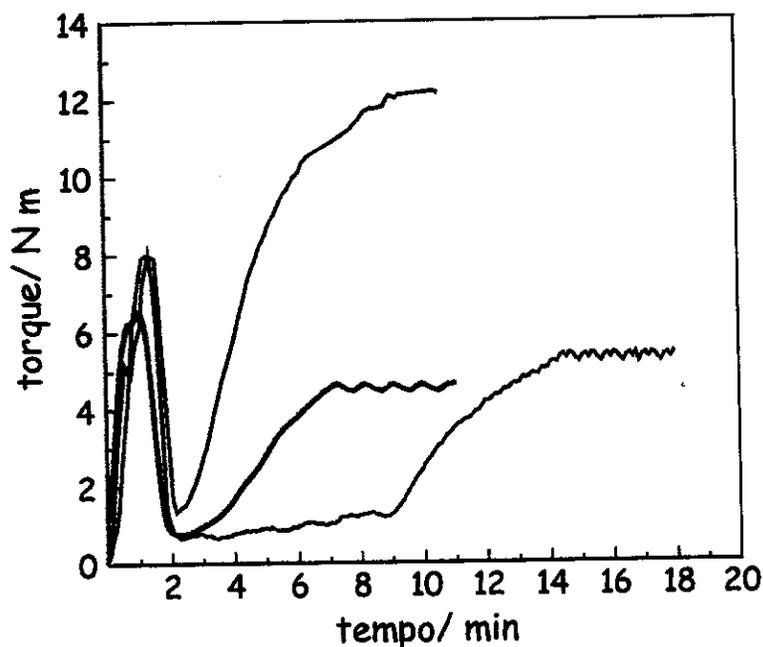


Figura 3.7- Curvas de torque x tempo para blendas de EPDM contendo 30 % (m/m) de PAni-DBSA dopada por (—) *via* úmida; (—) maceração em almofariz e (—) processamento reativo. Temperatura de mistura e velocidade dos rotores de 150 °C e 50 rpm, respectivamente.

Para blendas preparadas com 30 % (m/m) de PAni-DBSA dopada por maceração em almofariz  $F_s$  foi de 50 %, indicando que de um total de 70 % de EPDM presente na blenda, 20 % não se dissolveu e interagiu com a PAni-DBSA de alguma forma. Neste caso verifica-se que a protonação da PAni ocorre no mesmo momento em que está ocorrendo a homogeneização e pode ocorrer entrelaçamento físico entre os polímeros, caracterizado pelo aumento abrupto do torque.

Para misturas preparadas com 30 % (m/m) de PAni-DBSA dopada por processamento reativo,  $F_s$  é de 30 %, e portanto, que 40 % do EPDM não se dissolveu, indicando uma maior interação entre os componentes. Neste caso, apesar da PAni já estar na forma 50 % protonada, a forma física do material

(apresenta-se sob forma de pasta) contribui para melhorar a interação entre os componentes. Na PAni-DBSA dopada por processamento reativo a interação entre o ácido e a PAni é mais forte e, desta forma, o DBSA também pode agir como compatibilizante. Este fato pode explicar o comportamento diferenciado da curva de torque para esta blenda.

Tabela 3.III- Condutividade ( $\sigma$ ), fração solúvel ( $F_s$ ) e fração solúvel relativa ( $F_{s,r}$ ) para as blendas em função do método de dopagem da PAni

Método de dopagem	%(m/m) de PAni-DBSA	$F_s$ (%)	$F_{s,r}$ (%)	$\sigma / S \text{ cm}^{-1}$ ( $*10^6$ )
<i>Via úmida</i>	10	$90 \pm 3$	100	0,08
	20	$80 \pm 2$	100	0,2
	30	$70 \pm 2$	100	0,8
	40	$60 \pm 1$	100	0,8
Maceração em almofariz	10	$80 \pm 2$	72	0,1
	20	$70 \pm 2$	56	0,5
	30	$50 \pm 1$	35	2
	40	$50 \pm 1$	30	2
Processamento reativo	10	$68 \pm 2$	61	0,2
	20	$56 \pm 1,2$	45	0,8
	30	$30 \pm 0,5$	21	5
	40	$28 \pm 0,5$	17	5

Os valores de condutividade são ligeiramente maiores para blendas contendo PAni dopada por processamento reativo. Zilberman e cols.<sup>86</sup> preparam

blendas de PAni-DBSA dopada por processamento reativo com poliestireno e compararam com blendas contendo PAni-DBSA dopada *via* úmida. O autores verificaram que esta última blenda é menos condutora e atribuíram essa diferença de condutividade ao excesso de DBSA (presente na PAni dopada por processamento reativo), o qual facilita a dispersão do complexo PAni-DBSA na matriz. Neste mesmo trabalho os autores preparam também blendas de PAni-DBSA e polietileno. Compararam a condutividade e verificaram maiores valores para blendas de PS (20 %,  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) que PE (20 %,  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ). Os autores atribuíram esta diferença à melhor dispersão da PAni-DBSA na matriz de PS. A característica aromática do PS contribui para melhorar a interação com a PAni, o que leva a um alto nível de fratura das partículas de PAni melhorando a dispersão. Isto não ocorre com o PE.

Em compostos com negro de fumo condutor e utilizando dois elastômeros (EPDM e NBR) Sau e cols.<sup>87</sup> verificaram que a condutividade é dependente da viscosidade da matriz polimérica. Quanto maior a viscosidade menor é o limite de percolação. Materiais mais viscosos impõem maior força de cisalhamento às cargas, diminuindo o tamanho da partícula, melhorando a dispersão e aumentando a condutividade. Os autores obtiveram melhores resultados com a borracha de NBR. Comparando-se estes dois trabalhos com as blendas de EPDM e polianilina, conclui-se que a característica altamente resistiva do EPDM, além da baixa viscosidade, são os responsáveis pelos baixos valores de condutividade.

Foram realizados ensaios de FTIR para caracterizar o material solúvel,

Figura 3.8. Observou-se em ambos os casos de protonação um espectro característico de EPDM, indicando que o material extraído contém apenas EPDM.

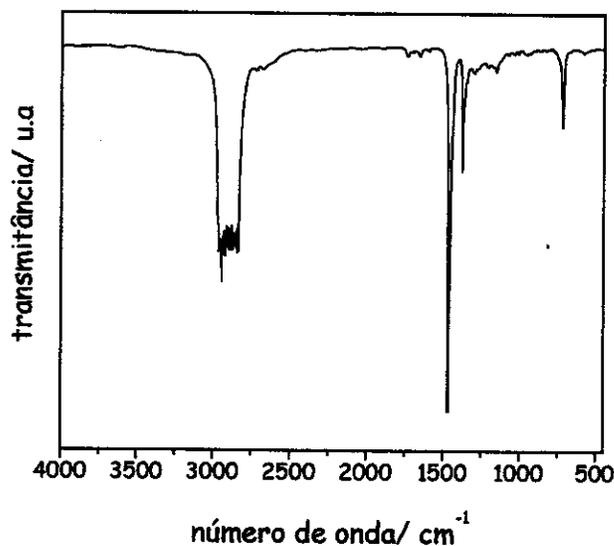


Figura 3.8- Espectro de IV do material solúvel resultante dos ensaios de intumescimento

### 3.2.2.3) Morfologia

As mudanças na viscosidade das misturas, como verificado pelas diferenças nos valores de torque de mistura, influenciam na forma como a PA<sub>ni</sub>-DBSA se dispersa na matriz. Esta diferença na viscosidade é atribuída à natureza da interação entre a fase dispersa e a matriz. Dispersão é a etapa onde a partícula (ou outra fase) é forçada a impregnar-se na matriz durante a mistura. Durante o processo de impregnação pode ocorrer floculação das partículas se estas entrarem em contato e podem se formar caminhos (rede). Podem ainda coexistir partículas isoladas e partículas aglomeradas.

É possível distinguir diferentes fases para os três diferentes métodos de dopagem. Para protonação *via* úmida verifica-se que a PA<sub>ni</sub> está dispersa homogeneamente pela matriz EPDM com partículas muito menores que 50 μm. No entanto, não foi possível controlar o tamanho inicial das partículas para saber se houve diminuição do seu tamanho durante o processamento. Pode-se

considerar que houve cisalhamento baseando-se no tamanho final das partículas.

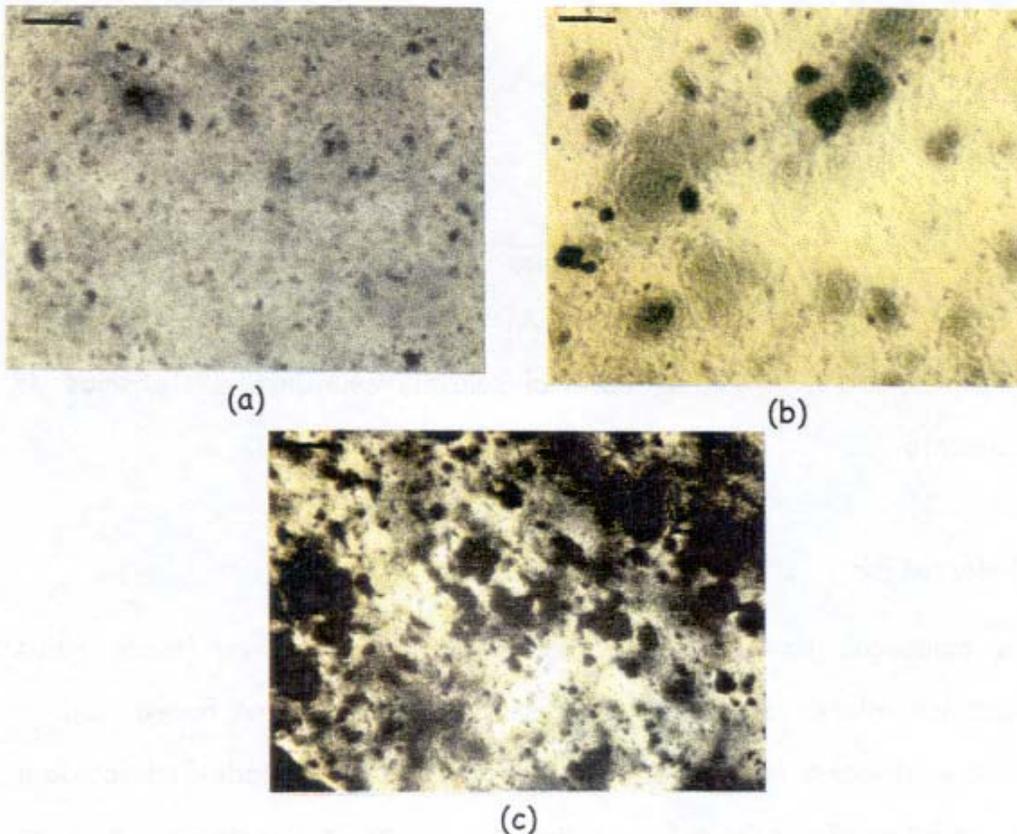


Figura 3.9- Microscopia óptica de blendas contendo 20 %(m/m) de PAni-DBSA dopada por: (a) *via* úmida; (b) processamento reativo e (c) maceração em almofariz. A barra corresponde a 50  $\mu\text{m}$ .

Protonação por maceração em almofariz e por processamento reativo levaram a formação de um sistema imiscível composto por diferentes fases. De acordo com os dados de intumescimento podem ter sido formado as fases: (1) EPDM; (2) PAni-DBSA e (3) EPDM/PAni-DBSA. Analisando as Figuras 3.9 b e c,

pode-se atribuir a camada verde à mistura EPDM/PAni-DBSA, as estruturas aglomeradas à PAni-DBSA e a matriz transparente ao EPDM.

#### 3.2.2.4) Propriedades mecânicas

A Figura 3.10 mostra as curvas de módulo de elasticidade, resistência máxima à ruptura e deformação na ruptura em função da concentração de PAni-DBSA. Os valores de módulo de elasticidade aumentam com o aumento da concentração de PAni-DBSA, sendo independente do método de dopagem da PAni. Este aumento é atribuído à ação de reforço provocada pela PAni, como já discutido para blendas de EPDM/PAni-TSA. O aumento é menos pronunciado para blendas preparadas com PAni-DBSA dopada por *via* úmida. Isto é atribuído a menor viscosidade da mistura, como verificado nas curvas de torque de mistura. Verifica-se maiores valores de módulo para blendas preparadas com PAni dopada por maceração no almofariz. Este fato também está em concordância com as curvas de torque de mistura e está relacionado com os grandes aglomerados de PAni-DBSA observado por microscopia óptica.

Blendas preparadas com PAni dopada por processamento reativo apresentam maiores valores de resistência máxima à ruptura comparado com os outros dois métodos de dopagem. A reticulação propicia a obtenção de materiais mais resistentes. Este fato associado à presença da fração insolúvel de EPDM mostra claramente que há formação de uma rede.

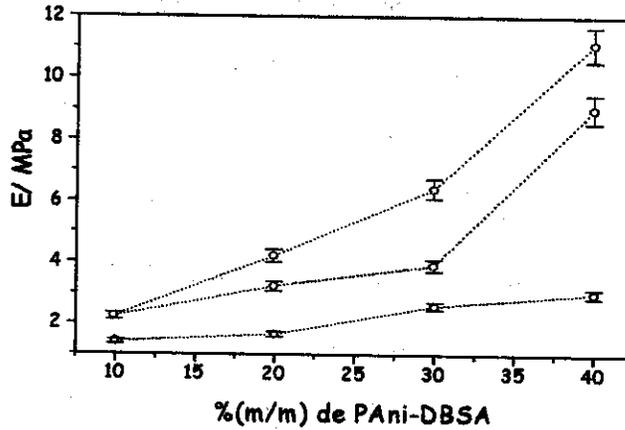
Para blendas preparadas com PAni-DBSA dopada por *via* úmida verifica-se que esta não interfere nos valores de  $\sigma_r$ . Para blendas preparadas com PAni dopada por maceração no almofariz e por processamento reativo verifica-se uma diminuição da  $\sigma_r$  para concentrações acima de 20 e 30 %(m/m), respectivamente. A resistência à ruptura, tal como a deformação, é uma

propriedade extremamente dependente da adesão interfacial entre as fases presentes. Se a adesão não for perfeita, a falha que leva a amostra à ruptura apresenta grande probabilidade de se originar na região interfacial. A ausência de adesão entre as fases torna esta região a mais fraca. Portanto, acima destas concentrações a mistura está mais susceptível a defeitos que podem ser atribuídos aos grandes aglomerados da fase do polímero condutor.

Os maiores valores de  $\epsilon$  para blendas preparadas com PANi-DBSA *via* úmida são atribuídos à inexistência de reticulações. Comparando-se as blendas preparadas com PANi dopada por maceração e processamento reativo, verifica-se que os menores valores de  $\epsilon$  encontrados para o primeiro caso são atribuídos aos grandes aglomerados de PANi que originam defeitos na mistura acarretando menores valores de deformação.

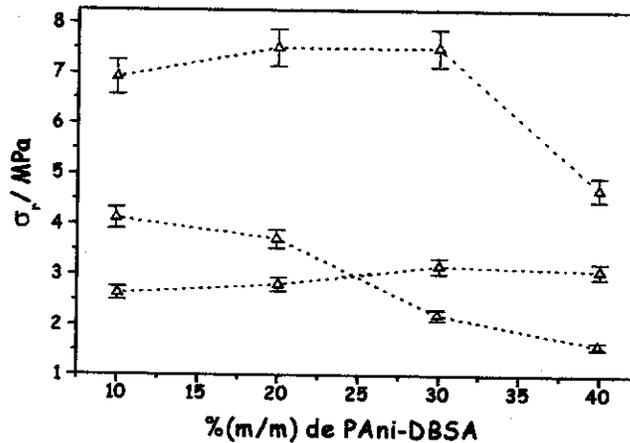
Figura 3.10- Propriedades mecânicas das blendas de EPDM/PAni-DBSA.

Influência dos diferentes métodos de dopagem da PAni nas propriedades mecânicas.



(a)

- (a) Módulo de elasticidade (E)
- (b) Resistência máxima à ruptura ( $\sigma_r$ )
- (c) Deformação na ruptura ( $\epsilon$ )



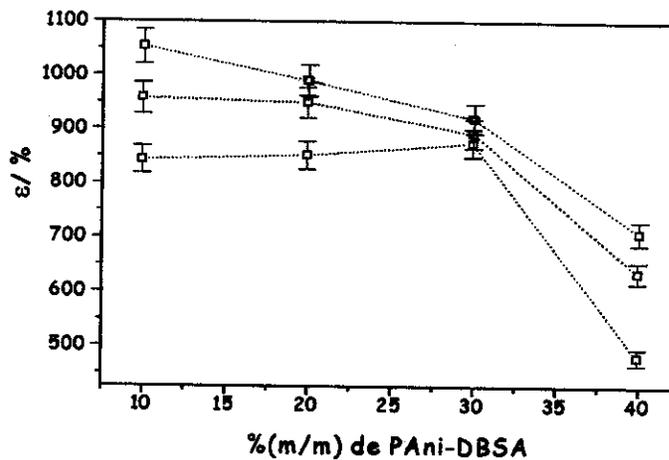
(b)

Métodos de dopagem:

(---) *via úmida*

(---) *maceração em almofariz*

(---) *processamento reativo*



(c)

### 3.4. CONCLUSÕES

Verificou-se que a polianilina pode agir com diferentes finalidades para o EPDM, ou seja, como carga de reforço e condutora contribuindo para a formação de uma rede e impedindo a solubilização do EPDM. Desta forma pode-se preparar uma blenda condutora sem a presença de agentes de reticulação e com propriedades mecânicas apropriadas para o uso como borrachas carregadas. A condutividade das misturas alcança um patamar em concentrações de aproximadamente 30 %(m/m) de PAni-DBSA, para todos os métodos de processamento. Verifica-se também que as propriedades mecânicas (deformação na ruptura) pioram à partir desta concentração. Isto indica que 30 %(m/m) é a concentração limite e ótima de trabalho para estas misturas. Esta concentração limite também foi encontrado para misturas contendo PAni-TSA.

# CAPÍTULO

**EPDM/PAni-DBSA:  
reticulação da  
mistura**

**4**

*"as variações da ciência dependem das variações das  
necessidades humanas, e os homens de ciência  
costumam trabalhar, quer queiram, quer não,  
a serviço dos poderosos ou do povo, que lhes pedem  
confirmação de suas aspirações"*

*Miguel de Unamuno*

# **EPDM/PAni-DBSA: reticulação da mistura**

## **Preparação e Caracterização**

Nesta parte foram testados dois métodos para reticular a mistura EPDM/PAni-DBSA. Estes estudos foram realizados em colaboração com o DIK.

### **Índice**

<b>Introdução</b>	<b>73</b>
<b>Parte Experimental</b>	<b>75</b>
<b>Preparação das blendas</b>	<b>75</b>
<b>Reticulação das blendas</b>	<b>75</b>
<b>Resultados e Discussão</b>	<b>77</b>
<b>Conclusões</b>	<b>83</b>

#### 4.1) INTRODUÇÃO

A quantidade de ácido necessária para a dopagem da PAni torna difícil o processo de cura para a matriz de EPDM quando utiliza-se peróxidos ou enxofre. Nestes casos as reações são catalisadas por sistemas básicos e em meio ácido os reticulantes são degradados. Apesar de relatarmos as vantagens de não se utilizar agentes de reticulação na mistura de EPDM/PAni-DBSA, é também importante ressaltar que materiais elastoméricos possuem melhores propriedades mecânicas quando reticulados. Borrachas não vulcanizadas são frágeis, não voltam a sua forma original após uma deformação e podem ser muito pegajosos (*sticky*)<sup>88</sup>.

É importante ressaltar que há várias maneiras de preparar matrizes elastoméricas condutoras. Dependendo da finalidade do material e do seu uso final é possível modelar o produto alterando apenas o modo de preparação.

Sendo assim, nesta parte será relatado o uso de dois métodos de reticulação. O primeiro consiste no uso de um agente de reticulação que não degrade em meio ácido. Utilizou-se, desta forma, uma resina fenólica (SP-1045/C) à base de metilol, fenol-alkil-substituído, Figura 4.1. Existem várias propostas de mecanismos na literatura para a reticulação de elastômeros utilizando a resina fenólica<sup>89</sup>. As ligações C-C formadas após a reticulação possuem a mesma estabilidade que compostos vulcanizados por peróxidos e são mais estáveis que as ligações S-S e C-S de borrachas vulcanizadas por

enxofre<sup>90</sup>. Este agente de reticulação é muito utilizado em sistemas de vulcanização dinâmica<sup>91</sup>.

O outro método usado foi reticulação por irradiação eletrônica. Neste caso as misturas são preparadas e após moldagem elas são levadas a receber feixes de elétrons para provocar reticulações. O mecanismo de reticulação pode ser por radical livre, formando ligações C-C. Algumas espécies iônicas também podem ser geradas pela irradiação, aumentando a condutividade da amostra. Isto é chamado de condutividade induzida pela irradiação. Esta condutividade diminui após alguns meses da irradiação<sup>92</sup>.

## 4.2) PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1) Preparação das blendas

Foram preparadas de acordo com o item 3.1.2. no DIK

### 4.2.2) Reticulação das blendas

#### ❖ *Uso de resina fenólica (DIK)*

Mistura da resina com EPDM/PAni-DBSA: (i) adição de EPDM/PAni-DBSA no misturador acessório do Haake Rheocord 600 a 60 °C e 15 rpm, (ii) após 2 min adição do agente de reticulação (SP 1045C) e (iii) mistura por 3 min.

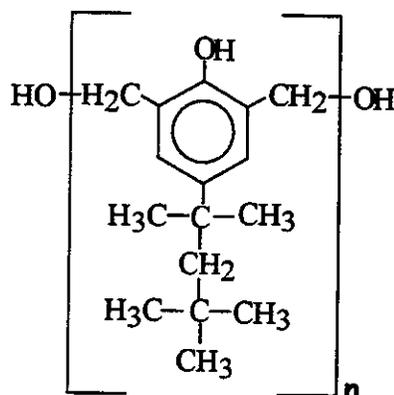


Figura 4.1- Fórmula estrutural da resina SP-1045/C

#### ❖ *Irradiação com feixe de elétrons (DIK)*

A irradiação foi realizada em ambos os lados a 230 kV com incidência de 75 e 150 kGy para amostras contendo 10, 30 e 50 %(m/m) de PAni-DBSA. Gray (Gy) é a unidade de dose absorvida pela matéria para ocorrer a reticulação.

### 4.2.3) Caracterização

#### ❖ *Ensaio de cura (DIK)*

Foram realizados em um reômetro de disco oscilatório, Rheometer MDR 2000E Monsanto, a 150 °C por 30 min.

#### ❖ *Ensaio de intumescimento (DIK)*

A Fração Gel (FG) bem como a densidade de reticulação ( $\nu$ ) foram determinados à partir do intumescimento das amostras em ciclohexano por 4 dias a temperatura ambiente.

#### ❖ *Condutividade elétrica*

Foram realizados como descrito no item 2.1.4

#### ❖ *Ensaio mecânico de tração*

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados utilizando a máquina universal de ensaios (Zwick 1445, no DIK, e EMIC 2000) segundo norma DIN 53504. A velocidade de deslocamento das garras foi de 200 mm min<sup>-1</sup>.

### 4.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1) *Blendas reticuladas com a resina fenólica*

Nesta parte estudou-se o efeito da concentração do agente de reticulação (resina fenólica) nas blendas preparadas com PAni-DBSA dopada por maceração em almofariz e por processamento reativo. Através de ensaios de cura e determinação da fração gel determinou-se a quantidade ótima de agente de reticulação.

Para blendas contendo PAni-DBSA dopada por maceração em almofariz verificou-se que a condutividade final da amostra, independente do teor de resina fenólica utilizado, foi muito baixa. Isto comprova o fato da PAni ser protonada durante a mistura com o EPDM. Porém, como a reação de reticulação provocada pela resina fenólica é catalisada por ácidos, há uma competição entre as duas reações, ou seja, de reticulação e de protonação.

Para blendas preparadas com PAni-DBSA dopada por processamento reativo o material apresentou condutividade elétrica satisfatória. Sendo assim, continuou-se os experimentos utilizando a PAni dopada por este método. A Figura 4.2 mostra as curvas de cura para blendas contendo valores crescentes de resina fenólica. Verifica-se que o torque aumenta com o aumento da concentração de resina atingindo o patamar em 6 % (m/m), sendo esta a quantidade ótima de resina necessária para reticular 90 % do EPDM na mistura. Este fato foi comprovado pelos ensaios de intumescimento, verificando um aumento da FG para misturas contendo até 6 % (m/m) de resina, Figura 4.3.

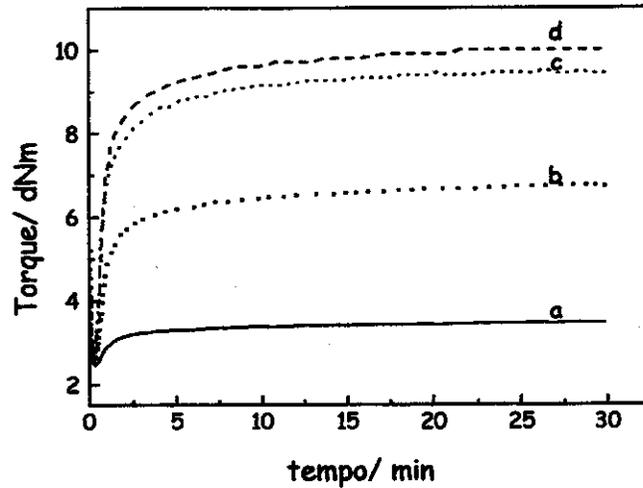


Figura 4.2- Curva de cura para EPDM contendo 10 %(m/m) de PAni-DBSA e a) 2, b) 4, c) 6 e d) 8 %(m/m) de resina.

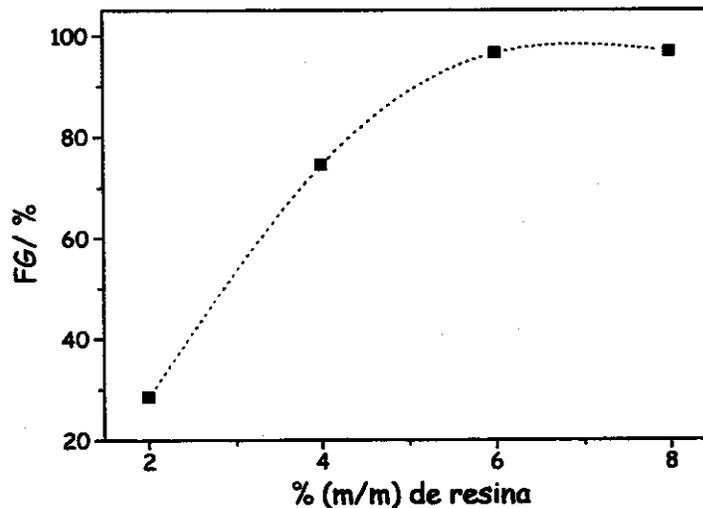


Figura 4.3- Fração gel em função do teor de resina para EPDM/PAni-DBSA

Para analisar o efeito da PAni-DBSA na reticulação das misturas foram preparadas amostras com 1, 5, 10, 20 e 30 %(m/m) de PAni-DBSA e 6 %(m/m) de resina. Verificou-se que não houve alteração dos valores de MH (torque máximo), indicando que a PAni-DBSA dopada por processamento reativo não interfere nos processos de reticulação. Comparando-se com blendas

preparadas com PAni-DBSA dopada por maceração em almofariz, verifica-se que há uma diminuição nos valores de MH com aumento de PAni-DBSA. Isto indica que o ácido presente na PAni interfere na ação do agente de reticulação inibindo sua ação.

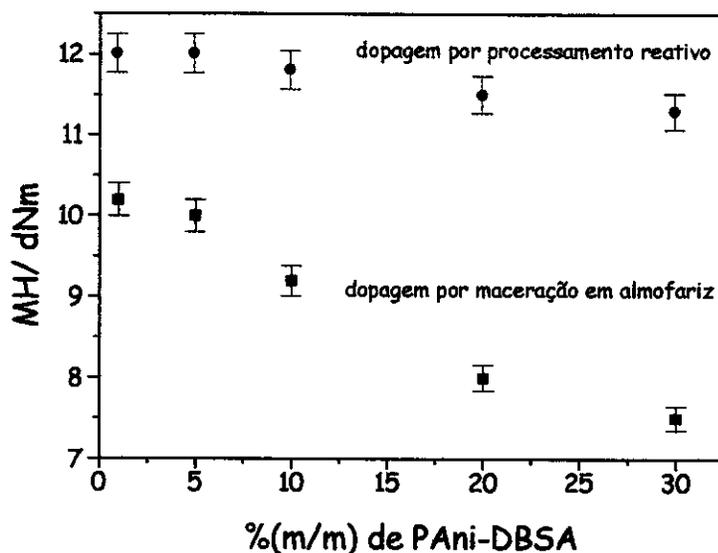


Figura 4.4- Torque máximo (MH) em função do teor de PAni-DBSA e do método de protonação

A Tabela 4.I mostra as propriedades mecânicas, condutoras e a densidade de reticulação para as blendas. Amostras reticuladas apresentam menores valores de deformação e maiores valores de tensão quando comparadas com amostras preparadas sem agente de reticulação. Isto é atribuído ao alto índice de reticulação o que prejudica as propriedades mecânicas tornando o material muito rígido.

As mudanças nas propriedades do material também foram verificadas na condutividade, a qual varia 1 ordem de grandeza, diminuindo para amostras com agente de reticulação. Apesar de relatarmos que foi possível reticular o EPDM com este agente de reticulação, alguns aspectos devem ser considerados como

a rápida reação de cura, como foi verificado nas curvas de cura sendo necessário outros estudos mais aprofundados.

Tabela 4.I- Propriedades mecânicas (deformação na ruptura,  $\varepsilon$  e tensão,  $\sigma_{250}$ ), condutividade,  $\sigma$  e densidade de reticulação,  $\nu$  para blendas preparadas com PAni-DBSA dopada por processamento reativo. Amostras reticuladas com 6 %(m/m) de resina

%(m/m) de PAni-DBSA	$\varepsilon$ / %	$\sigma_{250}$ / MPa (250 %)	$\sigma$ / S cm <sup>-1</sup> (x 10 <sup>-6</sup> )	$\nu$ / (x 10 <sup>-3</sup> )
10	290 ± 25	5,3 ± 0,3	0,02	44 ± 2
10*	690 ± 60	2,3 ± 0,1	0,2	-
20	305 ± 30	7,8 ± 0,6	0,4	24 ± 1
30	300 ± 28	8,7 ± 0,7	0,8	9 ± 0,4

\* Amostra sem agente de reticulação

#### 4.3.2) Blendas reticuladas por irradiação eletrônica

Nesta parte verificou-se a eficiência da reticulação da blenda EPDM/PAni-DBSA dopada por processamento reativo por este método, variando a concentração de PAni-DBSA na blenda e a dose de irradiação. Foram realizados ensaios de condutividade, tração, intumescimento que estão mostrados na Tabela 4.II.

Módulo de elasticidade aumenta com o aumento da concentração de PAni-DBSA, como verificado anteriormente e atribuído ao efeito de reforço. Comparando-se os valores com as blendas preparadas com PAni-DBSA dopada por processamento reativo sem a presença de agentes externos de reticulação

(Capítulo 3) verifica-se que os valores são similares, indicando que a reticulação não interfere no efeito de reforço que a PANi exerce no EPDM.

Tabela 4.II- Valores de deformação na ruptura ( $\epsilon$ ), resistência à ruptura ( $\sigma_r$ ), módulo de elasticidade (E), condutividade ( $\sigma$ ) e fração gel (FG) para blendas de EPDM com PANi-DBSA dopada por processamento reativo e reticuladas por irradiação eletrônica.

Dose da irradiação/ kGy	75			150		
	5	30	50	5	30	50
%(m/m) de PANi-DBSA	5	30	50	5	30	50
E / Mpa	3,1 ± 0,1	4,7 ± 0,2	7,9 ± 0,4	4,0 ± 0,1	5,2 ± 0,2	7,0 ± 0,2
$\epsilon$ / %	960 ± 50	676 ± 30	578 ± 25	531 ± 22	383 ± 18	300 ± 15
$\sigma_r$ / Mpa	5,3 ± 0,2	9,8 ± 0,8	8,1 ± 0,4	3,4 ± 0,1	5,4 ± 0,2	3,4 ± 0,1
$\sigma$ / S cm <sup>-1</sup> (× 10 <sup>-6</sup> )	0,016	2	8	0,02	3	10
FG / %	92 ± 2	94 ± 2	92 ± 2	97 ± 3	97 ± 4	96 ± 2

Valores de deformação na ruptura diminuem com o aumento da concentração da PANi-DBSA na amostra, sendo menores para blendas irradiadas com 150 kGy. Amostras mais reticuladas deformam menos. Para

valores de resistência máxima à ruptura verifica-se um máximo em 30 %(m/m), sendo o mesmo comportamento encontrado para blendas preparadas sem adição de agentes de reticulação.

Valores de condutividade aumentaram uma ordem em relação a amostras não reticuladas. Isto pode estar relacionado ao efeito da irradiação eletrônica conforme descrito na literatura<sup>92</sup>.

#### **4.4) CONCLUSÕES**

Verificou-se que é possível reticular blendas de EPDM contendo PANi dopada com ácidos sulfônicos. Para amostras reticuladas com a resina fenólica observou-se que em sistemas altamente ácidos há uma competição entre a PANi e a resina pelo ácido. Este fato foi contornado quando fez-se a dopagem da polianilina por processamento reativo.

A reticulação por irradiação eletrônica mostrou ser um caminho viável para a reticulação destas amostras.

# CAPÍTULO

Filmes condutores  
de  
PAni-DBSA/EPDM

5

*" A imaginação é mais importante do que o conhecimento "*

*Albert Einstein*

# Filmes condutores de PANi-DBSA-EPDM

## Síntese e Caracterização

Esta parte foi dedicada ao estudo da preparação de filmes condutores de PANi, flexíveis e auto-suportados utilizando uma pequena porcentagem de EPDM.

Pensou-se em preparar estes materiais devido à observação de que, quando se processava as blendas (Capítulo 3) havia a formação de uma camada de polianilina plastificada que ficava impregnada nos rotores do equipamento de mistura.

A PANi foi dopada com DBSA por processamento reativo sendo adicionado EPDM no início da mistura. Estes filmes foram caracterizados por suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e termo- mecânicas.

## Índice

Introdução	86
Parte Experimental	87
Preparação dos filmes	87
Caracterização	87
Resultados e Discussão	90
Conclusões	110

### 5.1) INTRODUÇÃO

O interesse em tornar processáveis os polímeros condutores provém da necessidade de ampliar o seu uso em indústrias de artefatos de plástico. Como foi descrito no Capítulo 1, com o uso dos ácidos sulfônicos novos caminhos foram abertos para preparação de filmes condutores, principalmente para a PANi. O método mais comum de preparação é a dopagem com o APF usando um solvente auxiliar, que geralmente é polar, e após a evaporação do solvente a obtenção de filmes flexíveis e condutores.

Apesar deste método proporcionar a preparação de materiais com altos valores de condutividade, tem como grande dificuldade a eliminação total do solvente, o que pode modificar as propriedades dos materiais com o tempo. No Capítulo 3, foi introduzido o método de dopagem da PANi com APF em altas temperaturas, chamado de processamento reativo. Desta forma neste Capítulo, será abordado uma nova forma de preparação de filmes condutores sem a utilização de solventes auxiliares. Baseado na característica plastificante do APF e na processabilidade de um polímero convencional, preparou-se filmes por processamento reativo utilizando DBSA como ácido dopante e EPDM como o polímero convencional. Nesta parte do trabalho a PANi-DBSA é a fase contínua e o EPDM é a fase dispersa sendo comportamento diferenciado das blendas preparadas anteriormente onde, o EPDM é a fase contínua e a Pani-DBSA é a fase dispersa.

## 5.2) PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1) Preparação dos filmes

As misturas foram preparadas com 10, 20 e 30 %(m/m) de EPDM no acessório misturador do Reômetro Haake Rheocord 600 na seqüência: (i) adição de EPDM, PANi (base esmeraldina) e DBSA a 150 °C e 50 rpm; (ii) fechamento da câmara de mistura e acompanhamento do torque até valor constante; (iii) descarregamento da câmara de mistura e laminação em moinho de rolos à 60 °C, Figura 5.1. Velocidade dos rolos de 19 e 23 rpm.

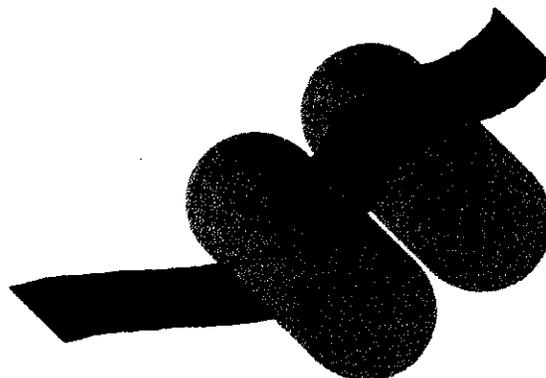


Figura 5.1- Representação da laminação das misturas

### 5.2.2) Caracterização

#### ✓ *Ensaio mecânicos de tração*

Não foi possível realizar as medidas de acordo com a norma ASTM pois observou-se discrepância muito grande nos valores de estiramento das misturas. Utilizou-se cela de carga de 50 N e velocidade de deslocamento das garras de 10 mm min<sup>-1</sup>. Os corpos de prova foram cortados paralela e perpendicularmente ao sentido da laminação com largura de 1,0 cm e espessura

entre 0,10 e 0,15 mm. Realizou-se ensaios para amostras laminadas por 3 e 36 vezes.

✓ *Análise Termogravimétrica (TGA):*

Estudos sobre o comportamento térmico dos componentes puros e das blendas, sob atmosferas de Ar, foram feitos utilizando-se um analisador Du Pont 951, de 25 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

✓ *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):*

Foram realizados no equipamento Differential Scan Calorimetric Du Pont modelo 910, de -100 a 300 °C com taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, atmosfera de Ar.

✓ *Análise Termomecânica (TMA):*

Foram realizados no equipamento TA-2940 de -100 a 300 °C usando força de penetração de 0,05 N, atmosfera de N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

✓ *Condutividade x estiramento*

Os ensaios de condutividade com o estiramento foram realizados no equipamento EMIC DL 2000. Deslocava-se as garras de 1 em 1 mm. A cada deslocamento parava-se a máquina e após 2 min de repouso media-se a condutividade. Foram utilizados quatro "jacarés" como contato igualmente espaçados a uma distância de 10 mm. Em ambas medidas fizeram-se leituras da corrente entre os contatos externos, aplicando uma diferença de potencial de

1,0 V nos contatos internos. Utilizou-se um eletrômetro Keithley 617 para a aplicação da corrente e leitura do potencial.

✓ *Microscopia Eletrônica de Varredura (método de elétrons retroespalhados):*

Análise microscópica por elétrons retroespalhados foram realizados por coramento com tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) e metalização no Metalizador Bal-Tec MED 020 Coating System com carbono vítreo. As micrografias foram realizadas no Microscópio Eletrônico Jeol JSM-T300 Scanning Microscope, operando em 10 kV.

✓ *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):*

As medidas foram realizadas usando um Potenciostato PGSTAT10 com módulo FRA (Autolab Ecochemie). Utilizou-se dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável, aplicando-se perturbações senoidais de tensão  $\pm 0,010$  V para potencial de circuito aberto (OCP). Variou-se a frequência de 1 MHz a 1 Hz e utilizou-se filmes com espessuras de  $\sim 0,15$  mm.

### 5.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1) Processamento

A Figura 5.2 mostra as curvas de torque x tempo de processamento das misturas. Maiores teores de EPDM diminuem o tempo de mistura e aumentam o torque. Seria de se esperar o comportamento inverso se considerássemos que somente a PAni-DBSA sofre reticulações na cadeia polimérica. Porém, verifica-se que ocorre interações entre a PAni-DBSA e o EPDM ao mesmo tempo da dopagem da PAni com DBSA por processamento reativo. Isto indica que a adição de EPDM pode diluir as reações de reticulação da PAni, diminuir o tempo necessário para a dopagem e contribuir para o aumento do torque, pois a cadeia polimérica do EPDM também pode sofrer reticulação. Estes fatos podem explicar o aumento do torque e a diminuição do tempo de mistura para amostras com maiores teores de EPDM.

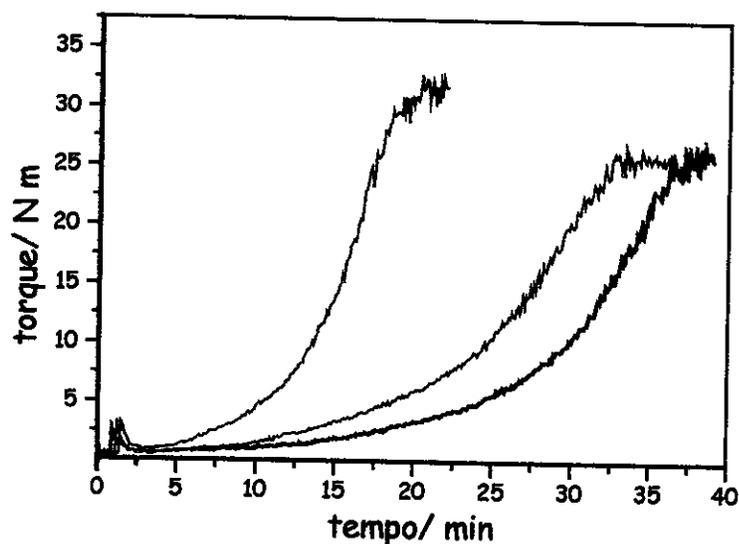


Figura 5.2- Curvas de torque x tempo para os filmes processados a 150 °C e 50 rpm. (—) 10, (—) 20 e (—) 30 %(m/m) de EPDM.

A massa resultante da mistura foi retirada da câmara de mistura após a estabilização do torque e laminada no moinho de dois rolos obtendo-se filmes moldáveis, Figura 5.3. Destes foram cortados corpos de prova para ensaios mecânicos de tração, ensaios térmicos, microscopia eletrônica de varredura, condutividade, ensaios termo-mecânicos e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados desses experimentos serão discutidos a seguir.

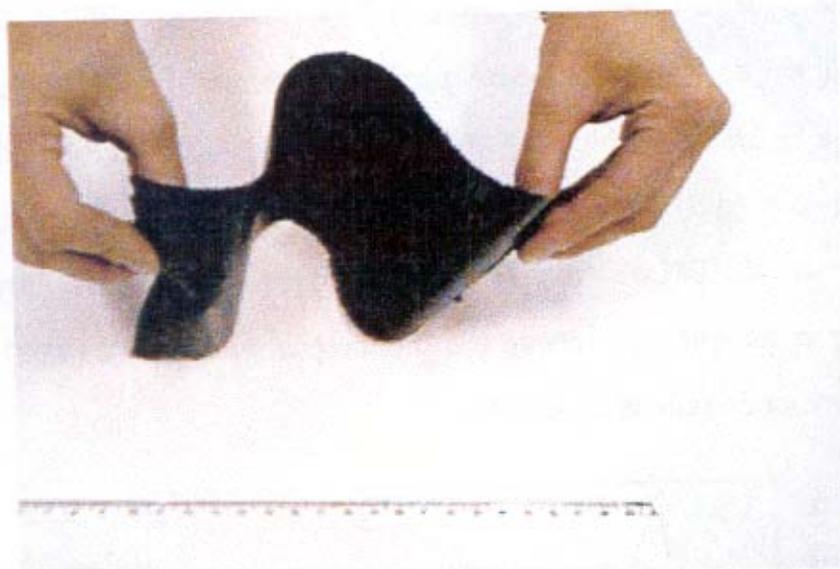


Figura 5.3- Foto do filme obtido pela laminação da mistura PANi-DBSA/EPDM

### 5.3.2) Propriedades mecânicas

A Figura 5.4 mostra uma curva típica de tensão-deformação dos filmes, e verifica-se que estes apresentam comportamento elástico, ou seja sem ponto de escoamento visível. A figura representa também o efeito da laminação, que altera tanto a deformação quanto a tensão máxima de ruptura.

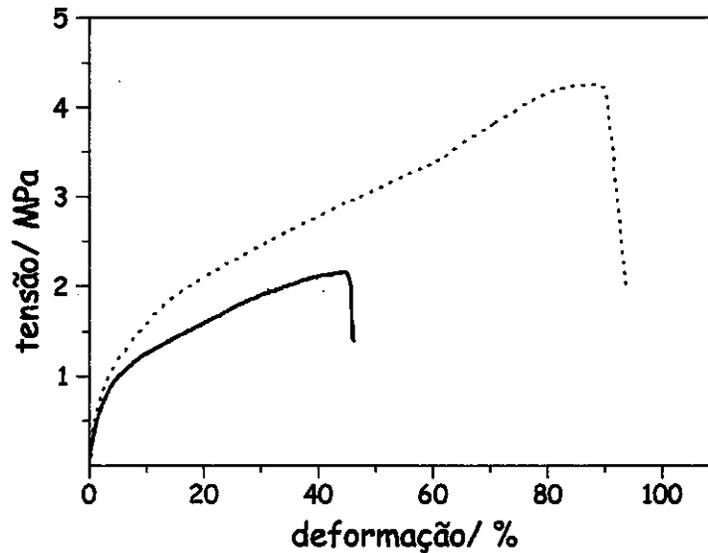


Figura 5.4- Curva típica de tensão - deformação para demonstrar o comportamento elástico dos filmes. Filmes de PANi-DBSA contendo 20 %(m/m) de EPDM e laminados 3 vezes. Corte paralelo (----) e corte perpendicular (—) ao sentido da laminação.

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram a variação das propriedades mecânicas dos filmes em função da %(m/m) de EPDM, da laminação (número de vezes) e da variação do corte dos corpos de prova (paralelo ou perpendicular). Valores de deformação máxima na ruptura para amostras cortadas no sentido paralelo são maiores que perpendicular Figura 5.5, sugerindo que a laminação provoca um alinhamento das cadeias. Entretanto, a laminação excessiva dos filmes (36 vezes) provoca uma diminuição nos valores de deformação máxima na ruptura. Isto é causado pelo enrijecimento da mistura como comprovado pelo aumento do módulo, Figura 5.6.

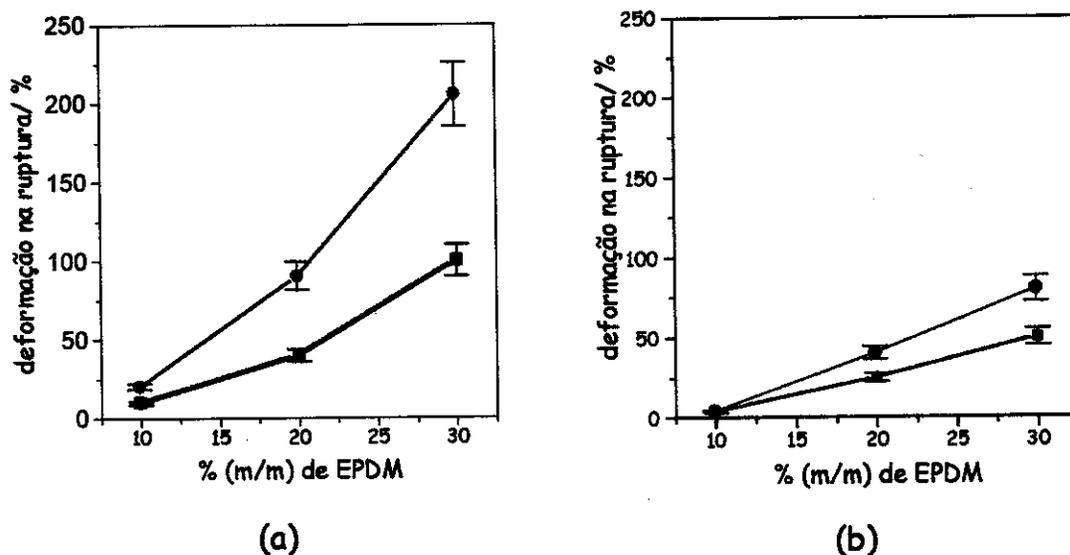


Figura 5.5. Deformação máxima na ruptura para os filmes em função do teor de EPDM para (a) 3 e (b) 36 passagens no moinho. (●) Corte paralelo e (■) perpendicular ao sentido da laminação.

Há um aumento linear da deformação na ruptura para amostras com maiores teores de EPDM, sendo mais pronunciado para amostras cortadas no sentido paralelo. Não houve variação da deformação na ruptura em função do sentido do corte para o filme contendo 10 %(m/m) de EPDM e laminado 36 vezes, devido a influência da cadeia rígida da PANi.

Para todas as amostras verificou-se aumento no módulo de elasticidade com a laminação, sendo mais pronunciado para amostras com 10 %(m/m) de EPDM. Sugere-se que o aumento abrupto no módulo de elasticidade e a diminuição nos valores de deformação na ruptura para filmes laminados 36 vezes estejam relacionados com a segregação da fase dispersa de EPDM da fase contínua de PANi. Este comportamento também foi verificado por microscopia eletrônica de varredura que será discutido no item seguinte.

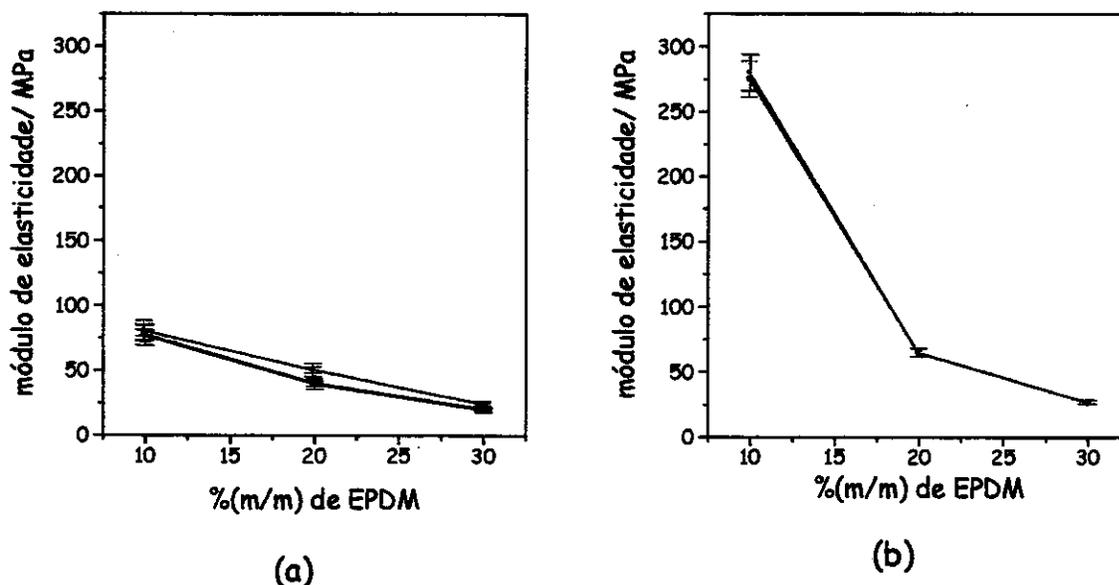


Figura 5.6. Módulo de elasticidade para os filmes em função do teor de EPDM e do corte dos corpos de prova ao sentido da laminação. (a) 3 e (b) 36 vezes. (—) paralelo e (---) perpendicular

Uma característica muito importante destes materiais é a facilidade de síntese e a reprodutibilidade, sendo que as etapas de preparação e caracterização das propriedades mecânicas foram realizadas em duplicata e os erros nas curvas de torque e de tração foram menores que 10 %.

### 5.3.3) Condutividade x estiramento

Foram realizadas medidas de condutividade com o estiramento e verificou-se uma diminuição da condutividade com o estiramento das amostras, Figura 5.7. Isto pode ser atribuído à quebra das conexões condutoras presentes nos filmes, como também foi observado por Mantovani e cols.<sup>93</sup> em blendas de PANi-CSA/SEBS. Ao deformar o filme a fase elastomérica (EPDM) fica mais contínua diminuindo as conexões condutoras. Este efeito é mais

pronunciado para filmes cortados paralelamente ao sentido da laminação. Na literatura vários estudos mostram que a condutividade aumenta com a orientação uniaxial de filmes e fibras de polianilina<sup>94</sup>. O fato dos resultados aqui apresentados terem comportamento inverso ao geralmente apresentado na literatura pode ser explicado em termos de método de preparação o que fornece materiais com morfologias e características bastante distintas. Nos trabalhos encontrados na literatura os filmes geralmente são preparados por dopagem em solução e posterior dissolução em solvente orgânico. Este modifica a estrutura do polímero condutor e quando sob tensão (deformação) propicia a orientação das cadeias da polianilina. No nosso caso o EPDM age apenas como um ligante entre os aglomerados das partículas de polianilina, não possibilitando o alinhamento das partículas da polianilina a ponto de aumentar a condutividade.

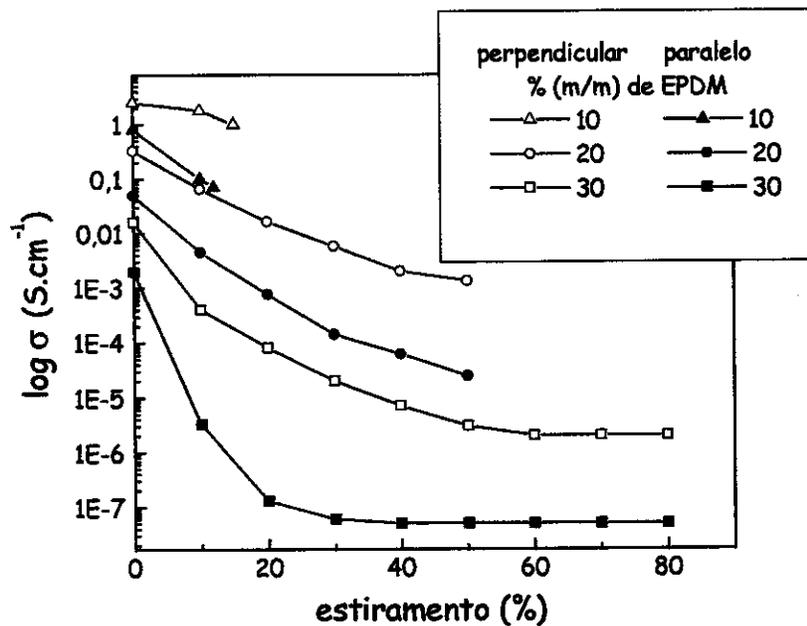


Figura 5.7- Condutividade elétrica *versus* estiramento para os filmes contendo 10, 20 e 30 % (m/m) de EPDM e corpos de prova cortados perpendicular e paralelamente ao sentido da laminação

### 5.3.4) Propriedades Térmicas

#### ✓ Curvas termogravimétricas- TGA

Curvas TGA dos filmes mostram três etapas de perda de massa, Figura 5.8. A primeira etapa apresenta uma perda de massa de aproximadamente 5 % de 25 a 180°C referente à umidade. Entre 250 e 400°C o processo de termodecomposição é atribuído principalmente à degradação da PANi-DBSA e a última etapa referente à degradação do EPDM. Novamente verifica-se que não há prévia desdopagem da PANi-DBSA, indicando que a presença do EPDM não inibe a protonação da PANi pelo DBSA.

Comparando-se a estabilidade térmica dos filmes e da PANi-DBSA processada, verifica-se que não há mudanças na temperatura inicial de termodecomposição. Isto indica que o aumento da estabilidade térmica da PANi-DBSA processada em relação a não processada é devido ao processamento e não ao EPDM.

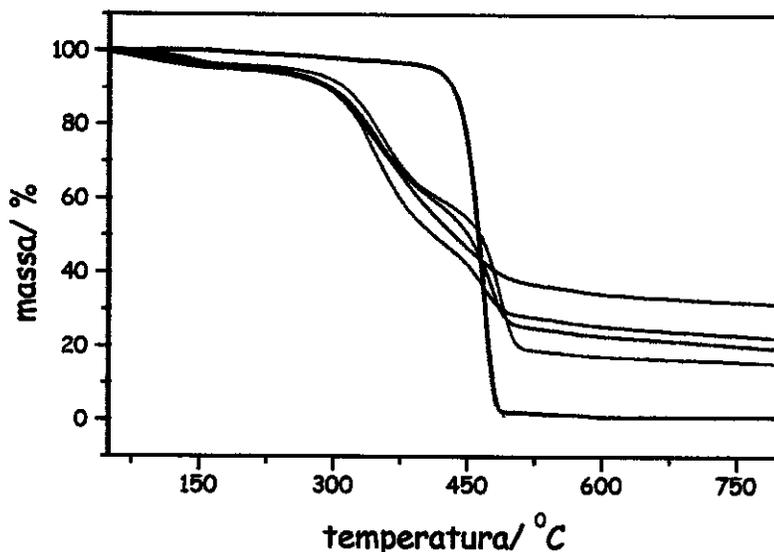


Figura 5.8- Curvas TGA para o (—) EPDM, (—) PANi-DBSA processada e filmes de PANi-DBSA contendo (—) 10, (—) 20 e (—) 30 %(m/m) de EPDM.

A Figura 5.9 mostra a comparação entre as curvas experimental e calculada para filmes de PANi-DBSA contendo 30 %(m/m) de EPDM. A inclinação das curvas no segundo processo de termodecomposição (de 280 a 430 °C) é diferente, indicando que há uma interação entre os componentes (PANi-DBSA-EPDM). Este fato também é evidenciado no resíduo formado. Há formação de maiores teores de resíduo, material reticulado, na curva calculada (devido à contribuição da PANi-DBSA processada). Considerando este fato verifica-se que o EPDM minimiza a formação de compostos reticulados, como observado no processo de termodecomposição da PANi-DBSA dopada por processamento reativo, Figura 3.5.

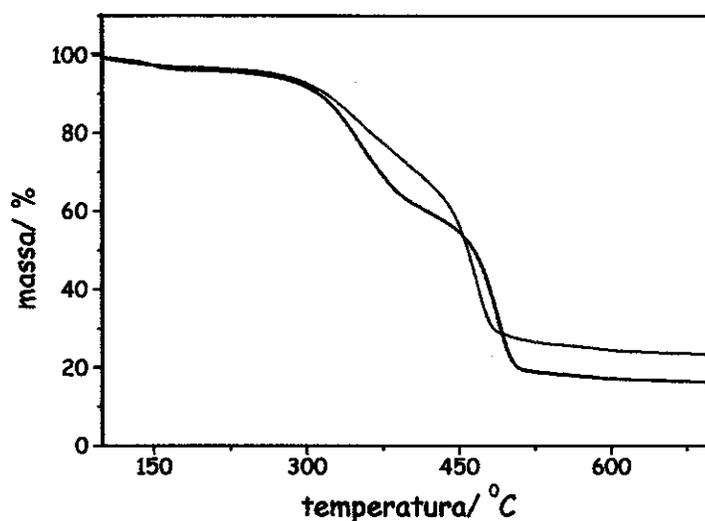


Figura 5.9- Curvas TGA de filmes de PANi-DBSA contendo 30 %(m/m) de EPDM, (—) curva experimental e (---) curva calculada

#### ✓ Curvas TMA

A técnica TMA é muito utilizada para determinação da  $T_g$  tantos nos modos de tensão como compressão, flexão e torção. O amolecimento do material associado com a diminuição do módulo na região da  $T_g$  pode ser medido

no modo compressão. Neste experimento mede-se a deformação de um material sobre uma força não-oscilatória em função do tempo ou temperatura<sup>95</sup>.

As curvas de TMA, modo compressão, para o polímero puro (PANi-DBSA) e para as misturas são mostradas nas Figuras 5.10 e 5.11. O método utilizado para determinar a  $T_g$  foi pela interseção das tangentes. A curva para o polímero puro, Figura 5.10, mostra uma penetração do sonda na amostra com o aumento da temperatura devido ao amolecimento. Esta variação na dimensão do filme em torno de  $75^\circ\text{C}$  é referente à  $T_g$  do material.

Alguns trabalhos na literatura relatam a temperatura de transição vítrea da PANi(base)<sup>96</sup> e PANi-DBSA<sup>80</sup>. Wei e cols.<sup>96</sup> realizaram um estudo com filmes de polianilina não-dopada (sintetizada quimicamente) obtidos por solução em NMP. Esses filmes contém ~16 % de NMP residual após evaporação do solvente (15 h a  $60^\circ\text{C}$ ). A análise termodinâmico-mecânica (DTMA) destes filmes indicou que este solvente residual age como um plastificante para a PANi. A  $T_g$  diminui linearmente de  $220^\circ\text{C}$  para  $140^\circ\text{C}$  com o conteúdo de NMP.

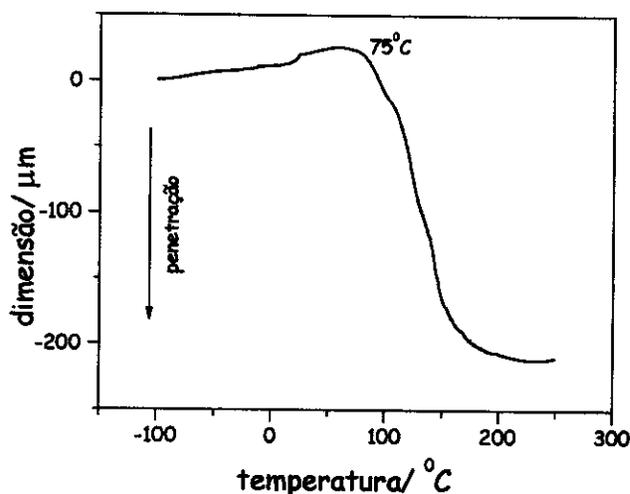


Figura 5.10- Curvas TMA para PANi-DBSA processada

Em outro trabalho, Ikkala e cols.<sup>80</sup> verificaram que a  $T_g$  da PANi dopada com DBSA é dependente da concentração deste. Para  $1,5 < x < 0,7$ , onde  $x$  é o teor de DBSA na mistura PANi-DBSA, a  $T_g$  está abaixo de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e diminui com aumento do ácido,  $x = 0,7$  e  $1,5$  a  $T_g$  é de  $130$  e  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Apesar dos autores não relatarem, a temperatura de transição vítrea também varia com o método de dopagem (*via* úmida e processamento reativo) além da quantidade de ácido presente. Para dopagem por processamento reativo, por exemplo, a  $T_g$  varia com a temperatura utilizada para o processamento. Apesar dos métodos de dopagem utilizados neste trabalho serem diferentes do utilizado por Ikkala e cols.<sup>80</sup> verifica-se que o valor da  $T_g$  da PANi-DBSA encontrada ( $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) está em concordância com a literatura.

Analisando as curvas TMA para as misturas contendo EPDM observa-se mudanças no comportamento termomecânico em relação ao polímero puro dopado (PANi-DBSA), Figura 5.11. Há duas etapas de variação da dimensão da amostra (penetração) relacionadas com as transições vítreas dos componentes,  $-50$  e  $50\text{ }^\circ\text{C}$  para EPDM e PANi-DBSA, respectivamente.

O sistema PANi-DBSA/EPDM é bastante heterogêneo e cada componente pode agir individualmente ou interagir com outros componentes no comportamento termomecânico. Apesar do sistema ser imiscível algumas considerações devem ser feitas: (i) o DBSA se comporta como polar e apolar podendo agir como compatibilizante entre a PANi e o EPDM; (ii) o EPDM pode sofrer reticulações, como foi verificado nas blendas preparadas no capítulo 3 e portanto, diminuir a interação com a PANi.

Analisando a curva TMA para mistura contendo  $10\text{ }\%(\text{m/m})$  de EPDM, Figura 5.11a, quase não se observa uma distinção entre as duas  $T_g$ . Isto indica que pode estar ocorrendo uma miscibilidade parcial entre a PANi e o EPDM.

Neste caso o excesso de DBSA pode agir como compatibilizante para a mistura.

Para mistura contendo 20 %(m/m) de EPDM, Figura 5.11b, verifica-se uma separação mais pronunciada das transições vítreas dos componentes. Isto pode indicar que aumentando a quantidade de EPDM ocorre maior separação de fase. Este fato pode ser melhor evidenciado na Figura 5.11c, mistura contendo 30 %(m/m) de EPDM. A penetração na amostra em  $-50^{\circ}\text{C}$  é atribuída a  $T_g$  do EPDM. Após esta transição, ocorre enrijecimento da amostra, expansão e portanto, aumento da dimensão. Esta mudança no comportamento é devido à uma provável reticulação do EPDM. Em torno de  $50^{\circ}\text{C}$  há novamente uma diminuição da espessura relativo à  $T_g$  da PANi-DBSA.

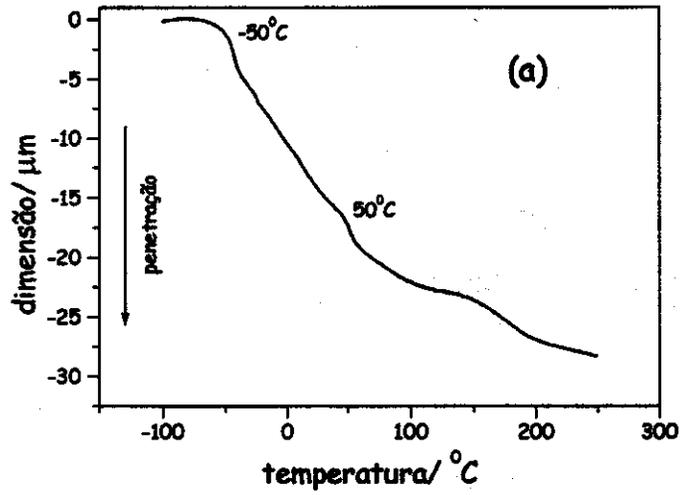
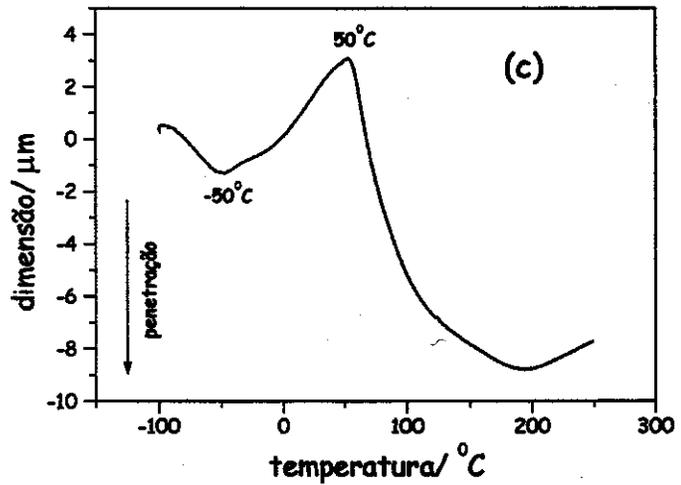
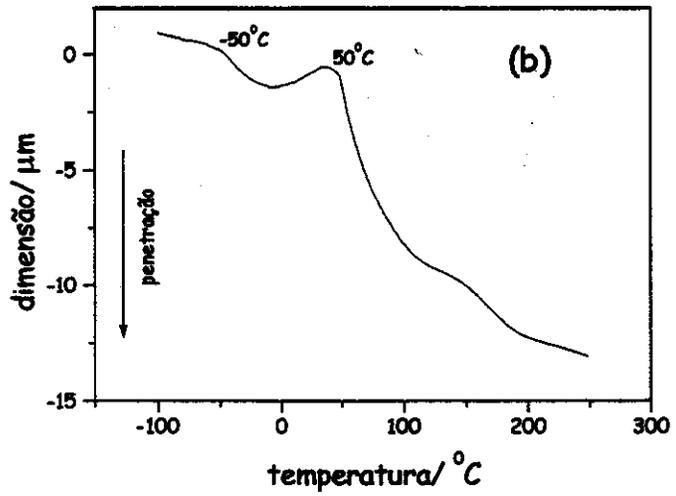


Figura 5.11- Curvas TMA para misturas de PANi-DBSA contendo:  
(a) 10, (b) 20 e (c) 30 %(m/m) de EPDM



### 5.3.4) Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos filmes mostram como o EPDM está disposto na matriz de polianilina. O coramento com  $OsO_4$  indica que a parte clara das micrografias é o EPDM e a parte escura a PANi-DBSA, Figura 5.12. De uma forma geral há uma dispersão da fase elastomérica (macia) na fase rígida da polianilina em forma de partículas. São estas partículas que fornecem reforço mecânico à polianilina.

Comparando-se as micrografias da Figura 5.12 observa-se que as partículas de borracha não estão homogeneamente distribuídas, ou seja, a distância entre as partículas não é uniforme. Este fato é mais contundente para amostras contendo 10 e 20 % (m/m) de EPDM. Verifica-se que a homogeneidade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e a fase de EPDM diminui para maiores concentração deste componente.

As micrografias mostram também que a adesão entre as partículas foi boa, pois observam-se partículas rasgadas (Figura 5.12a ➡) bem como partículas parcialmente recobertas pela matriz (Figura 5.12a ➡). Este aspecto é particularmente importante porque é uma indicação que a trinca (da fratura) prosseguiu pela matriz e não pela interface, ou seja, uma boa adesão superficial foi obtida. Na Figura 5.12d pode-se observar com maior detalhe uma interface PANi-DBSA/EPDM, ou seja, uma evidência que a interface não está rompida.

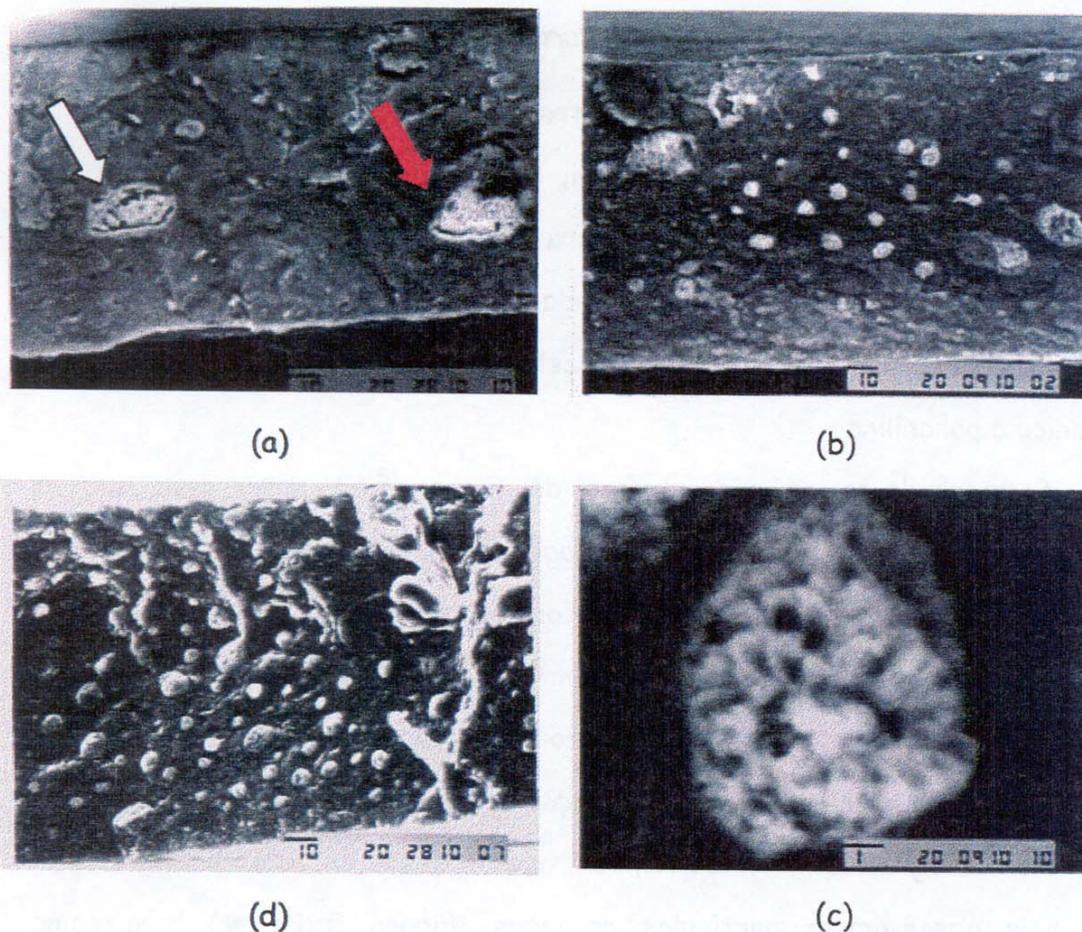
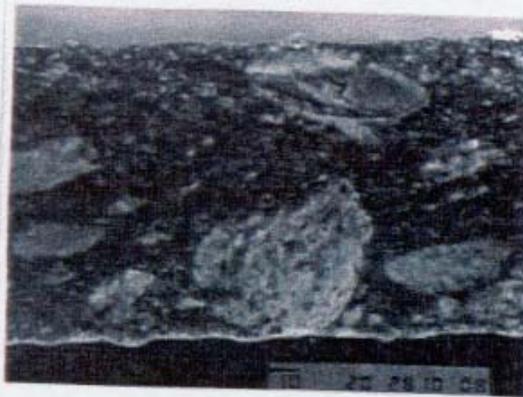
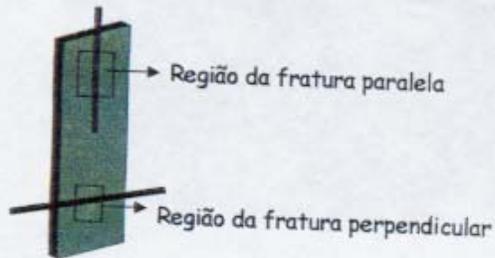


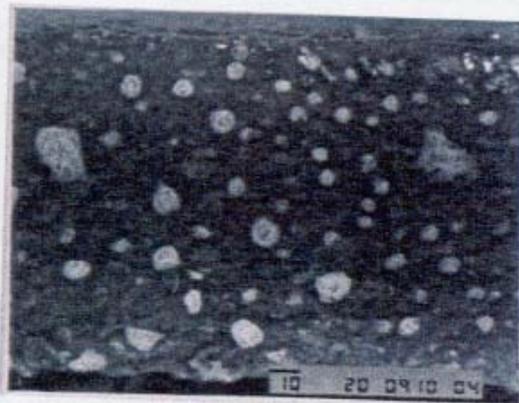
Figura 5.12- Aspecto geral dos filmes laminados 3 vezes: (a) 10, (b) 20, (c) 30 %(m/m) de EPDM e (d) interface PANi-DBSA e EPDM. Ampliação de 750 (a, b e c) e 10000 vezes (d).

A Figura 5.13 mostra uma comparação de como as partículas estão dispostas na matriz de PANi em função do corte dos filmes (paralelo, perpendicular). Para filmes contendo 10 %(m/m) de EPDM não foi verificada variação da forma da partícula em função do corte dos filmes. O diâmetro maior das partículas pode explicar este comportamento, que torna mais difícil

a variação da morfologia com a laminação. Para filmes contendo maiores teores de EPDM verifica-se um leve direcionamento das partículas de EPDM.



(a)



(b)

Figura 5.13- Microscopia de fratura dos filmes cortados paralelo (a) e perpendicularmente (b) ao sentido da laminação. Filmes contendo 20 %(m/m) de EPDM e laminados 3 vezes.

Há uma diminuição da adesão entre as fases para filmes laminados 36 vezes, o que explica o aumento do módulo e a diminuição da deformação na ruptura.

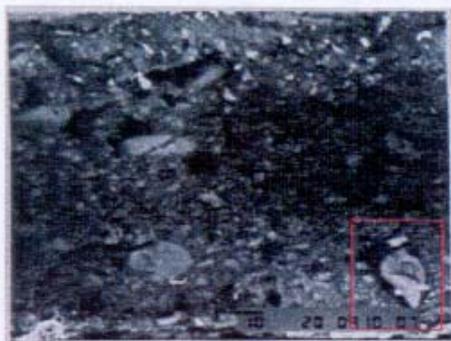


Figura 5.14- Detalhe da superfície de fratura para um filme contendo 20 %(m/m) de EPDM e laminado 36 vezes mostrando que há uma falta de compatibilidade interfacial partícula-matriz.

### 5.3.5) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido muito utilizada na caracterização de polímeros condutores e de suas misturas<sup>97,98</sup>. Neste trabalho esta foi utilizada para caracterizar as propriedades elétricas dos filmes verificando a influência do EPDM nas propriedades da PANi e para monitoramento das características do filme durante o seu processamento.

A Figura 5.15 apresenta as representações de Nyquist obtidas de experimentos de EIE como PANi-DBSA pura e misturas com 10 %(m/m) de EPDM. O polímero puro apresenta um comportamento similar ao modelo teórico para sistemas metal | polímero | metal, descrito por Johnson e cols.<sup>97</sup>. Em altas frequências ( $10^4$  a  $10^6$  Hz, detalhe da Figura 5.15a), é observado um semi-círculo que, pelos valores de capacitância calculados ( $C \sim 10^{-9}$  F,  $n=1$ ), é devido a processos de *bulk*. Neste caso, a resistência associada a este semi-círculo fornece a condutividade do material:  $\sigma = 4 \times 10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .

Em frequências menores, existem duas hipóteses para explicar o perfil do diagrama de Nyquist da PANi pura: (i) um semi-círculo devido à transferência eletrônica na interface polímero | metal, ou (ii) uma impedância de Warburg em médias frequências, devida a difusão dos íons através do polímero. Considerando esta última hipótese, o entortamento observado em frequências baixas na reta relativa à Warburg é devido à diminuição da resposta de impedância provocada pela livre movimentação de elétrons através do sistema. Isto impede a formação de uma região de saturação de cargas. Esta última hipótese parece ser a mais coerente, uma vez que processos de transferência eletrônica ocorrem somente em altas frequências e considerando-se o perfil do diagrama como um semi-círculo, deve-se admitir que os processos de transferência eletrônica ocorreriam até frequências da ordem de 1 Hz.

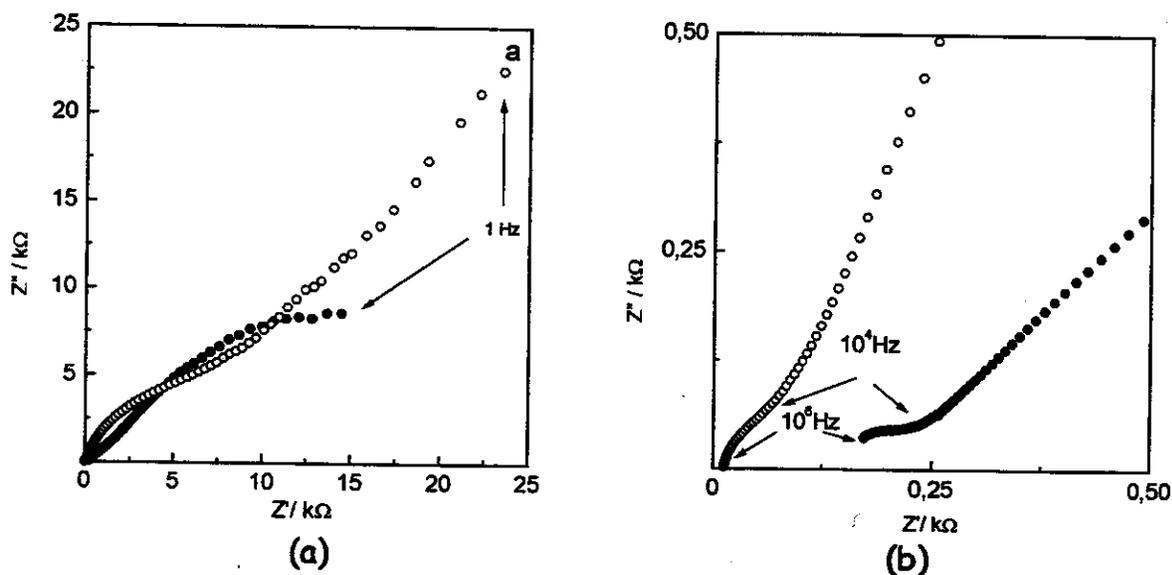


Figura 5.15- Diagramas de Nyquist para PANi pura (●) e misturas (○) com 10 % (m/m) de EPDM. a)  $10^6$  a 1 Hz, b)  $10^6$  a  $10^4$  Hz.

A adição de EPDM provoca algumas alterações no comportamento elétrico do sistema. Para a mistura contendo 10 %(m/m) de elastômero, o diagrama de Nyquist, Figura 5.15, apresenta comportamento similar ao polímero condutor puro entre  $10^4$  e  $10^6$  Hz: um semi-círculo relativo ao *bulk* do material. Entre  $10^4$  e  $10^2$  Hz é observado um segundo semi-círculo que, pela magnitude da capacitância ( $C \sim 10^{-6}$  Hz,  $n = 0,81$ ), é atribuído a efeitos de interface. Em frequências mais baixas é observada uma impedância de Warburg relacionada aos mesmos processos já discutidos para o polímero puro.

A mistura contendo 30 %(m/m) de EPDM, Figura 5.16, apresenta perfil similar, porém não foi observado o semi-círculo em altas frequências e a inclinação da reta relativa a processos difusionais é menor. Estas diferenças provavelmente estão relacionadas ao aumento da resistividade da mistura com o aumento da quantidade de EPDM.

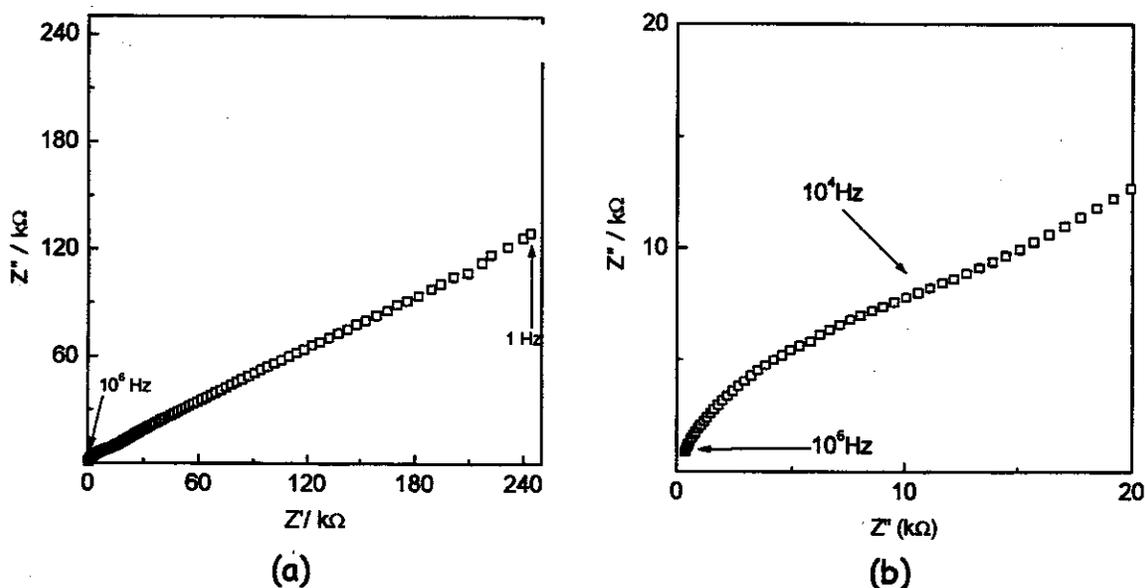


Figura 5.16- Diagramas de Nyquist para blenda com 30 %(m/m) com EPDM. a)  $10^6$  a 1 Hz, b)  $10^6$  a  $10^4$  Hz

Neste caso o diâmetro do semi-círculo relativo ao *bulk* do material seria bem maior e o único semi-círculo observado entre  $10^6$  e  $10^2$  Hz é uma soma dos semi-círculos relativos ao *bulk* do material e a processos de transferência de carga. A diminuição da inclinação da reta associada a uma impedância de Warburg indica o aumento da componente resistiva da impedância a baixas frequências.

A Figura 5.17 apresenta as representações de Nyquist de experimentos de EIE com filmes de PANi-DBSA contendo 10 %(m/m) de EPDM onde é observado que, à medida em que se aumenta o número de passagens pelo moinho de rolos (laminação) ocorre o desaparecimento do semicírculo relativo ao *bulk* do sistema. Este é atribuído à segregação de fase do sistema sugerindo uma migração do componente isolante para a superfície do filme. Não foi observada por MEV esta migração do EPDM para a superfície, indicando que a técnica EIE é muito mais sensível para detectar pequenas mudanças nos filmes.

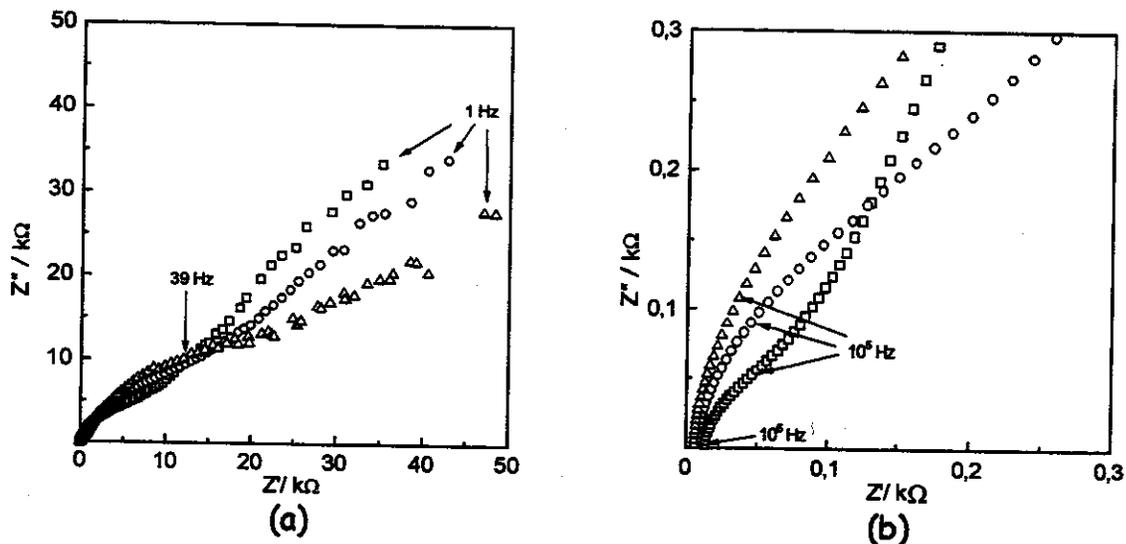


Figura 5.17- Diagramas de Nyquist para misturas PANi/EPDM (90/10), efeito do número de passagens no moinho de rolos: ( $\square$ ) 3; ( $\circ$ ) 12 e ( $\Delta$ ) 36 vezes. (a) f:  $10^6$  a 1 Hz e (b) f:  $10^6$  a  $10^4$ Hz.

O número de passagens no moinho também causa diminuição da inclinação da reta relativa à difusão iônica dentro da matriz polimérica. Isto está relacionado ao enrijecimento dos filmes, também observado por ensaios de tração.

Em resumo, a PANi preparada por processamento reativo possui comportamento elétrico próximo do previsto. A adição de pequenas quantidades de EPDM ao polímero condutor o torna mais processável sem alteração nas propriedades elétricas do seu *bulk*. A técnica de EIE mostrou-se viável para monitoramento direto das propriedades elétricas de filmes condutores durante a sua preparação.

#### 5.4) CONCLUSÕES

A adição de EPDM permitiu a fabricação de filmes auto-suportados de polianilina com condutividade de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . Verificou-se por MEV que o EPDM está disperso na matriz de PANi-DBSA. Amostras com maiores teores de EPDM possuem partículas com diâmetros menores. A laminação provocou alinhamento das partículas de EPDM. Este efeito é mais pronunciado para o composto contendo 30 %(m/m) de EPDM. A laminação excessiva diminui a adesão entre as fases. As amostras apresentaram comportamento mecânico de tração semelhante a curvas de elastômeros de alto módulo altamente reticulados.

# CAPÍTULO

Aplicações...

6

"A intensa busca pelo novo traz o passado  
de volta com a intenção de  
não provocar erros já cometidos  
Assim é a vida, assim é a ciência"

Roselena Faez

## **Capacitores eletroquímicos e**

## **Dispositivos fotoeletroquímicos:**

## **Propostas para trabalhos futuros**

Foram realizados testes preliminares em colaboração com outros dois alunos de pós-graduação do Laboratório de Polímeros Condutores para verificar a possibilidade de uso dos materiais preparados no Capítulo 5 como eletrodos em capacitores eletroquímicos e em dispositivos fotoeletroquímicos.

## **Índice**

<b>Introdução</b>	<b>113</b>
<b>Parte Experimental</b>	<b>115</b>
<b>Capacitores eletroquímicos</b>	<b>115</b>
<b>Dispositivos fotoeletroquímicos</b>	<b>115</b>
<b>Resultados e Discussão</b>	<b>117</b>
<b>Conclusões</b>	<b>120</b>

### 6.1) INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores oferecem uma gama diversa de aplicações. Eles tem sido estudados como material ativo (eletrodos) para capacitores eletroquímicos devido à cinética do processo de carga-descarga<sup>99</sup>. Devido à natureza do processo eletroquímico, os capacitores eletroquímicos são convenientes para pulsos relativamente longos e aplicações de baixa potência e intermediária<sup>100</sup>. Os capacitores são dispositivos acumuladores de energia muito úteis e de grande interesse industrial. A energia acumulada durante um tempo longo é liberada intermitentemente através da descarga dos capacitores em um tempo curto. Eles também são utilizados para reduzir a flutuação de voltagem nas fontes eletrônicas de tensão, para gerar ou detectar oscilações eletromagnéticas de rádio frequência, para produzir atrasos na programação de sinais, filtros de frequência, etc<sup>101</sup>. Os principais objetivos nesta área são o desenvolvimento de materiais para eletrodos com alta área específica, para maximizar o armazenamento de energia, promover rápidos processos de carga e descarga e diminuir a resistência elétrica para aumentar a potência.

Outro campo de possível aplicação dos polímeros condutores e que tem despertado grande interesse é o desenvolvimento e estudo de células fotoeletroquímicas. Este campo é de importância relevante porque pode ser uma alternativa para conversão de energia solar em eletricidade. Em

dispositivos fotoeletroquímicos um semicondutor é utilizado como coletor de luz<sup>102</sup>. A absorção de luz resulta na fotoexcitação de elétrons para a banda de condução, acompanhada pela geração de buracos na banda de valência. Para que se obtenha a separação de cargas é necessária a presença de um campo elétrico. Este é obtido através do contato do semicondutor com outro material que possua uma função de trabalho diferente (energia de ionização)<sup>102</sup>. No caso dos semicondutores inorgânicos cristalinos esses processos são descritos pelo Modelo de Bandas de Energia<sup>103</sup>. No entanto, a descrição de sistemas formados por semicondutores poliméricos e moleculares é muito mais complexa devido à ausência de um retículo cristalino tridimensional, a diferentes interações intra e intermoleculares, ao desordenamento estrutural localizado, a presença de regiões amorfas e cristalinas e às impurezas químicas<sup>102</sup>. Consequentemente, a estrutura de bandas de energia de semicondutores poliméricos é muito mais complexa em relação a dos semicondutores inorgânicos cristalinos ou amorfos. No entanto o modelo de bandas ainda é o mais indicado para explicar os processos fundamentais que ocorrem quando um material polimérico é irradiado.

Vários estudos têm sido realizados em nosso laboratório para a construção capacitores eletroquímicos<sup>104</sup> e de dispositivos fotovoltaicos<sup>105-108</sup>. Tais resultados nos incentivaram a realizar um estudo preliminar da preparação de um capacitor e das propriedades fotoeletroquímicas do filme PANi-DBSA/EPDM (material preparado no Capítulo 5).

## 6.2) PARTE EXPERIMENTAL

### 6.2.1) Capacitor eletroquímico

O eletrólito sólido polimérico foi preparado na proporção 4:1 de poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), dissolvidos em 5 % (m/m) de  $\text{CHCl}_3$ . A solução foi mantida sob agitação durante 24 h, após adicionou-se 15 % (m/m) de  $\text{LiClO}_4$ . As camadas do capacitor foram preparadas com filme de PANi-DBSA/EPDM (20 % (m/m) de EPDM) e com o eletrólito sólido polimérico em temperatura ambiente conforme indicado na Figura 6.1.

O material foi caracterizado por medidas de cronoamperometria utilizando potencial de 1,75 V no equipamento PGSTAT10 Autolab Ecochemie.

O capacitor pode ser indicado como: (-) aço inox || PANi-DBSA/EPDM || eletrólito sólido polimérico || PANi-DBSA/EPDM || aço inox (+).



Figura 6.1- Esquema tridimensional do capacitor eletroquímico

### 6.2.2) Estudo fotoeletroquímico

O eletrólito sólido polimérico foi preparado adicionando  $\text{LiClO}_4$  anidro numa solução contendo 5 % do elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) em THF seco (m/m = 11 %). À solução polimérica foi adicionado o par

redox contendo 0,1 % de  $I_2$  e 1 % de KI. A seguir foram gotejados 70  $\mu\text{L}$  desta solução sobre o eletrodo (PET/ITO, contra eletrodo). O solvente foi evaporado em atmosfera saturada de THF e em seguida, o dispositivo foi fechado utilizando o filme PANi-DBSA/EPDM sobre uma placa de  $\text{SnO}_2/\text{vidro}$  (eletrodo de trabalho), Figura 6.2.

Como fonte de radiação policromática utilizou-se uma lâmpada de Xe Oriol (200 W). Nas medidas de irradiância foi usado um detector Newport-Optical Power Meter 1830-C. Filtros de densidade neutra foram utilizados para variar a potência luminosa. O dispositivo foi colocado em um banco óptico e conectado a um potenciostato Autolab Ecochemie PGSTAT10, amplificador lock-in EG&G PAR modelo 5210 e um obturador mecânico (*chopper*) modelo 192. Para as medidas de fotocorrente foi utilizada a técnica de fotocronoamperometria aplicando-se o potencial de circuito aberto do dispositivo. Em uma fotocronoamperometria, o dispositivo é exposto a transientes de luz. A diferença de corrente observada é denominada fotocorrente.

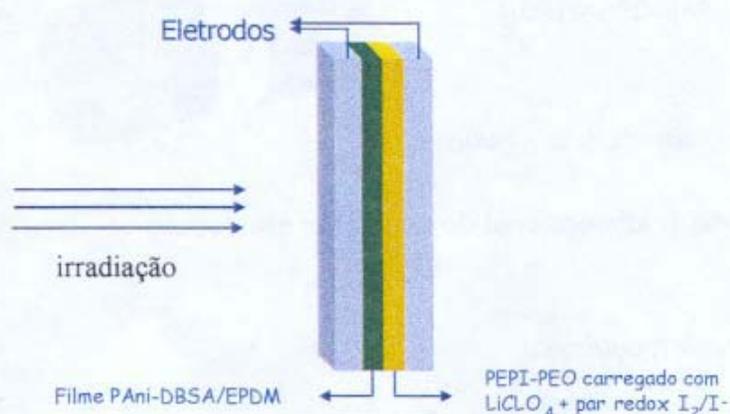


Figura 6.2- Esquema do dispositivo fotoeletroquímico

### 6.3) RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 6.3.1) Capacitor eletroquímico

A carga liberada e armazenada, Tabela 6.I, foi calculada através da integração dos picos das curvas de cronoamperometria. Não há mudanças nos valores de carga-descarga durante a aplicação de 2000 saltos duplos de potencial. Isto indica que não há degradação do processo, ou seja, perda da atividade do capacitor com o aumento do número de saltos duplos de potencial. Verifica-se que este comportamento se diferencia da PANi-DBSA pura<sup>109</sup> na qual há uma diminuição na resposta de carga/descarga com o aumento do número de saltos duplos de potencial. Verifica-se então que o EPDM age como estabilizante para o processo de degradação durante o processo de carga/descarga. Para a PANi-DBSA o ácido presente provoca a formação de uma camada oxidada na superfície do aço inox. O EPDM provavelmente impede a formação desta película oxidada justificando os valores de densidade de carga/descarga.

Tabela 6.I- Valores de carga e descarga obtidos de experimentos de cronoamperometria

Saltos duplos	d dp aplicada	Q <sub>carga</sub> (mC cm <sup>-2</sup> )	Q <sub>descarga</sub> (mC cm <sup>-2</sup> )	Energia (MJ cm <sup>-2</sup> )
80		0,41	0,78	1,1
500	1,75	0,41	0,71	1,1
600		0,35	0,71	0,9
2000		0,35	0,71	0,9

### 6.3.2) Estudo fotoeletroquímico

Inicialmente foi realizada uma fotocronoamperometria, utilizando-se luz contínua, na qual foi observada uma corrente anódica da ordem de 10 nA, Figura 6.3. O baixo valor da fotocorrente obtida é atribuída à espessura do filme, da ordem de 90  $\mu\text{m}$ , além da presença de um componente isolante (EPDM) entre as ilhas metálicas de PANi, dificultando principalmente a transferência de carga através do filme.

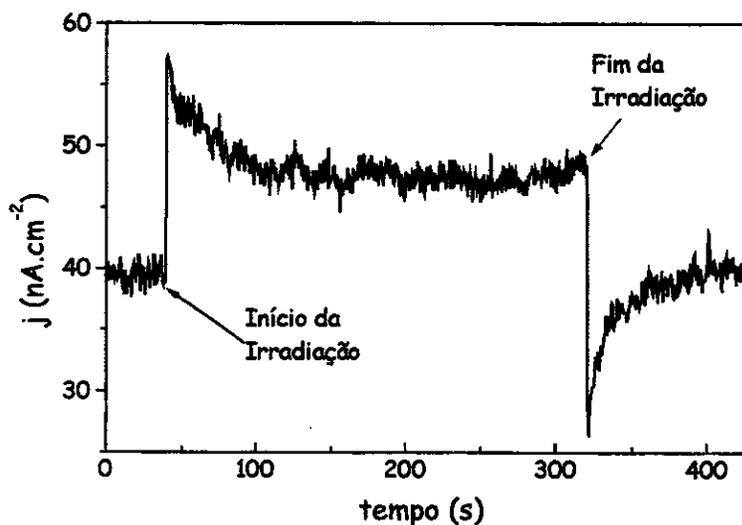


Figura 6.3- Fotocronoamperometria do dispositivo sob irradiação contínua.

Foi determinado o comportamento da fotocorrente em função da frequência de incidência da radiação policromática, obtendo-se um tempo de resposta de 0,09 s (11 Hz), em uma situação análoga ao observado para os compósitos PANi/acetato de celulose (PANi-AC) em eletrólitos líquido e sólido<sup>105</sup>, Figura 6.4.

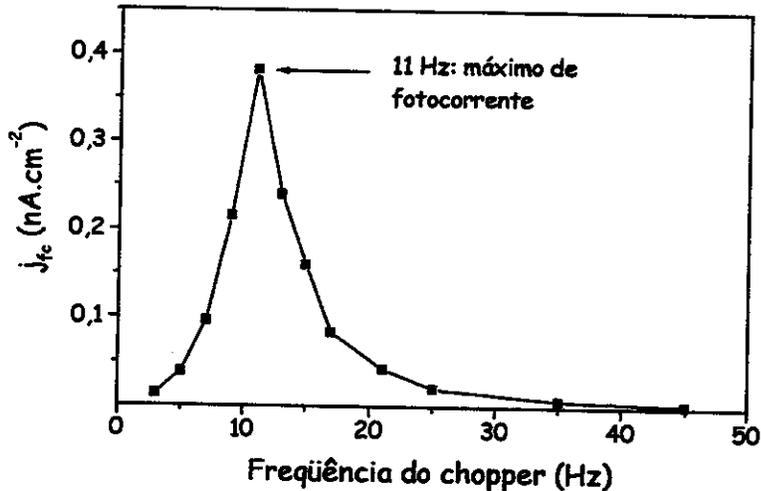


Figura 6.4- Dependência da densidade de fotocorrente em função da frequência de rotação do *chopper*.

Por fim, foi realizado um teste de estabilidade fotoquímica com o dispositivo, onde foi observado uma queda de 63 % do valor inicial de fotocorrente após 10 h de irradiação contínua, mantendo-se constante por mais 5 h. Nesse intervalo de tempo o dispositivo passa a funcionar como uma fonte de corrente constante, Figura 6.5. Proporcionalmente, o valor registrado na queda da fotocorrente é cerca de 15 % menor se comparado ao obtido com o uso do compósito PANi/AC<sup>105</sup>. Entretanto, esse melhor desempenho provavelmente deve-se ao uso de luz modulada, necessária para se medir os baixos valores de corrente nas medidas realizadas para a blenda.

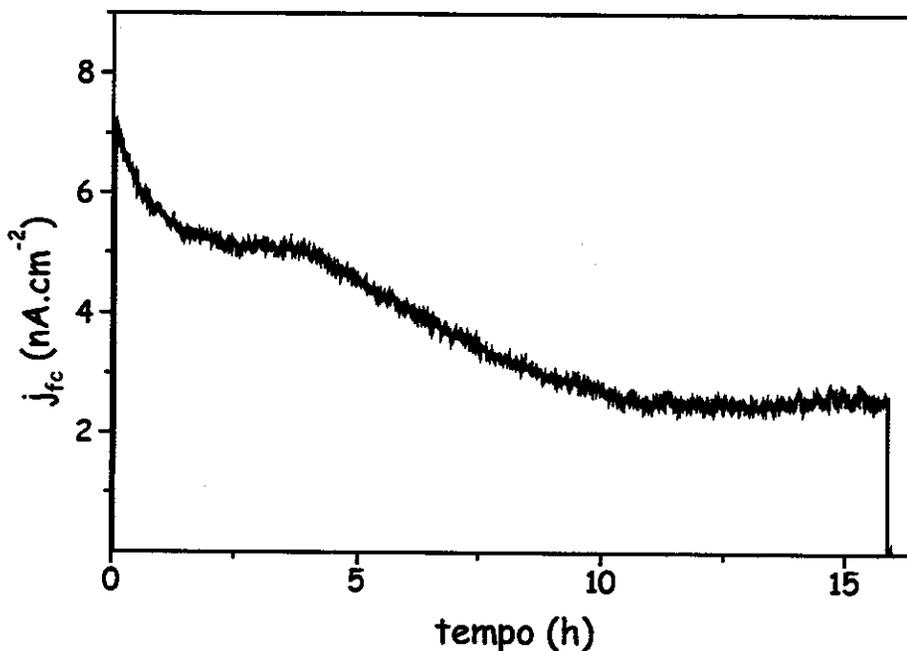


Figura 6.5- Teste de estabilidade. Densidade de fotocorrente x tempo.

#### 6.4) CONCLUSÕES

Verificou-se que os filmes apresentam uma fonte de estudo para várias aplicações. Esse material chama a atenção pelo fácil manuseio, a possibilidade de produção em escala industrial e principalmente a facilidade em se obter filmes com grandes áreas superficiais, ao contrário da síntese eletroquímica, limitada pela área do eletrodo de trabalho.

Para o capacitor eletroquímico verificou-se aumento do tempo de uso deste, mantendo as características do dispositivo.

Em estudos fotoeletroquímicos o dispositivo sólido vidro( $\text{SnO}_2$ ) | PAni-DBSA/EPDM || eletrólito polimérico || ITO(PET) utilizando o par redox  $\text{I}_2/\text{I}^-$  promove a conversão de energia radiante em elétrica. Sob potencial de célula o dispositivo apresenta fotocorrente anódica, com tempo de resposta de 0,09 s.

# Conclusões Gerais

**"A investigação científica não termina com os seus dados,  
ela se inicia com eles."**

*G.H. Mead, The Philosophy of the Act*

## Considerações finais

Neste trabalho foram relatados vários aspectos da processabilidade dos polímeros condutores, contando sempre com a presença de um polímero convencional. De acordo com Wessling<sup>110</sup>, o processamento de polímeros condutores ainda conta muito com a ajuda dos polímeros isolantes. Neste mesmo artigo Wessling faz uma análise crítica sobre a aplicação dos polímeros condutores no mercado comercial. Segundo ele os polímeros condutores só vão conseguir entrar no mercado quando oferecerem "algo mais" que os compostos já existentes no mercado. É necessário também que os polímeros condutores possam ser transformados em produtos comerciais através dos processos utilizados industrialmente. Eles devem apresentar boas propriedades (elétricas, ópticas, redox, etc.) em escala industrial, além da necessidade da reprodutibilidade.

Dois ácidos sulfônicos foram utilizados (TSA e DBSA). Eles possibilitaram a dopagem térmica sem degradação.

Contamos com dois aspectos negativos, a alta resistância elétrica da matriz isolante ( $10^{15} \text{ S cm}^{-1}$ ) e a baixa compatibilidade entre os componentes. Na literatura geralmente as blendas são preparadas com matrizes polares, o que facilita a mistura com o polímero condutor. Por um lado as propriedades condutoras foram da ordem de  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , baixas em comparação com os valores relatados na literatura por outro, as propriedades mecânicas da blenda foram muito satisfatórias, melhorando as propriedades do polímero isolante, ou seja reforçando-o sem perder a elasticidade.

Um dos aspectos mais interessantes desse trabalho está no Capítulo 5, onde as relações de EPDM e PANi foram invertidas proporcionando a abertura

de novos caminhos para preparar filmes condutores utilizando processos usuais em indústrias de plásticos e borrachas.

Os diferentes métodos utilizados para a preparação de um elastômero condutor mostraram-se eficientes. Foi possível obter blendas condutoras com propriedades mecânicas de artefatos de borracha, ou seja, com EPDM reforçado e reticulado e filmes elásticos com alta condutividade elétrica.

Comparando-se as propriedades mecânicas das blendas preparadas com PAni-TSA e PAni-DBSA verifica-se maiores valores de deformação na ruptura para blendas contendo PAni-DBSA. Este efeito ainda é mais pronunciado para blendas contendo PAni-DBSA em concentrações maiores que 10 % (m/m). Isto ilustra bem a influência do ácido DBSA que por ser altamente viscoso diminui a rigidez da cadeia de polianilina melhorando a interação com a matriz isolante. Os valores de condutividade foram similares para blendas EPDM/PAni-TSA e EPDM/PAni-DBSA. Para as blendas onde houve inversão de fases dos componentes (PAni-DBSA/EPDM) verificou-se maiores valores de condutividade devido à presença de maior quantidade do polímero condutor. Este fato também levou a modificações nas propriedades mecânicas sendo que os valores de módulos passaram de um modo geral de 2 a 300 MPa.

De uma forma geral pode-se concluir que o uso do DBSA proporcionou a dopagem da PAni por processamento reativo o que levou a uma metodologia rápida de preparação sem a geração de resíduos durante a dopagem.

## Referências

---

1. Shirakawa, H., Ito, T. e Ikeda, S., *J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11
2. Shirakawa, H., Louis, E.J., Graus, S.C., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., e Heeger, A.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 578
3. Kaner, R.B. e MacDiarmid, A.G.; *Scien. Amer.*, 1988, 60, Feb.
4. Okabayashi, K., Goto, F. e Abe, K.; *Synth. Met.*, 1987, 18, 365
5. Final High-end Eletrostatic Loudspeaker- product sheet (Zipperling-Kessler and Co.).
6. Incoblend- Product information, Zipperling-Kessler, Germany and American Chem. USA.
7. Matsunaga, T., Daifuku, H., Nakajima, T. e Kawagoe, T., *Polym. Adv. Technol.*, 1990, 1, 33
8. Jonas, F. e Morrison, T., *Synth. Met.*, 1997, 85, 1397
9. Bredas, J.L. e Street, G.B.; *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 309
10. Su, W.P., Schieffer, J.R. e Heeger, A.J.; *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 42, 1698
11. Chance, R., Bourdeux, D., Bredas, J.L. e Silbey, R., em "*Handbook of Conducting Polymers*", Marcel Dekker Inc., New York, 1986, V.2, cap. 24, p. 825

- 
12. Kumar, D. e Sharma, R.C., *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 1053
  13. Huang, W.S., Humphrey, B.D., MacDiarmid, A.G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 2385.
  14. Kanatzidis, M.; *Chem. Engen.*, 1990, 68, 36
  15. Travers, J., Genoud, F., Menardo, C. e Nechtschein, M.; *Synth. Met.*, 1990, 35, 159
  16. Nechtschein, M, Genoud, F., Menardo, C, Mizoquchi, K., Travers, J. e Villert, B.: *Synth. Met.*, 1989, 16, 305
  17. MacDiarmid, A.G. e Epstein, A.J., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989, 88, 317.
  18. Paul, E.W., Ricco, A.J. e Wrighton, M.S., *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 1441.
  19. De Paoli, M.-A. em "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", V.2, Nalwa, H.S. (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1997, p.773.
  20. Angelopoulos, M., Ray, A., MacDiarmid, A.G. e Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 1987, 21, 21.
  21. Angelopoulos, M., Asturias, G.E., Erner, S.P., Ray, A., Scherr, E.M. e MacDiarmid, A.G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 160, 151.
  22. Zoppi, R. e De Paoli, M.-A., *Polymer.*, 1996, 37, 1999.
  23. De Paoli, M.-A., Waltman, R.J., Diaz, A.F. e Bargon, J., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1984, 1015.

- 
24. De Paoli, M.-A., Waltman, R.J. e Diaz, A.F., Bargon, J. *Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, 1985, 23, 1687.
  25. Tassi, E.L. e De Paoli, M.-A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 155
  26. Subramaniam, C.K., Kaiser, A.B., Gilbert, P.W. e Wessling, B., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1993, 31, 1425
  27. Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M e Tsintavis, C.: *Synth. Met.*, 1990, 36, 139
  28. Mattoso, L.H.C., *Quim. Nova*, 1996, 19, 388
  29. Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 1993, 55-57, 3471
  30. Cao, Y., Smith, P. e Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 1993, 55-57, 3514.
  31. Andreatta, A. e Smith, P., *Synth. Met.*, 1993, 55-57, 1017
  32. Neoh, K.G., Pun, M.Y., Kang, E.T. e Tan, K.L.: *Synth. Met.*, 1995, 73, 209
  33. Li, S., Cao, Y. e Xue, Z.: *Synth. Met.*, 1987, 20, 141
  34. Cao, Y., Smith, P. e Heeger, A.J.: *Synth. Met.*, 1992, 48, 91.
  35. MacDiarmid, A.G. e Epstein, A.J., *Synth. Met.*, 1995, 69, 85
  36. Cao, Y., Qiu, J. e Smith, P., *Synth. Met.*, 1995, 69, 187.
  37. Chen, S.-A. e Lee, H.-T., *Macromolecules*, 1993, 26, 3254

- 
38. Ikkala, O.T., Laakso, J., Väkiparta, K., Virtanen, E., Ruohonen, H., Taka, T., Passiniemi, P. e Österholm, J.E., *Synth. Met.*, 1995, **69**, 97.
39. Davies, S.J., Ryan, T.G. e Wilde, C.J., *Synth. Met.*, 1995, **69**, 209
40. Schacklette, L.W., Han, C.C. e Luly, M.H., *Synth. Met.*, 1993, **53**, 293
41. Passiniemi, P., Laasko, J., Ruohonen, H., e Väkiparta, K., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **413**, 577
42. Terlermezyan, L., Mihailov, M. e Ivanova, B., *Polym. Bull.*, 1992, **29**, 283
43. Yoon, C.O., Reghu, M., Moses, D., Cao, Y. e Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 1995, **69**, 255.
44. Pron, A., Laska, J., Österholm, J. e Smith, P., *Polymer*, 1993, **34**, 4235
45. Mitzakoff, S., e De Paoli, M.-A., *Eur. Polym. J.*, no prelo.
46. Vallim, M.R., Felisberti, M.I. e De Paoli, M.-A., *J. Appl. Polym. Sci.*, no prelo
47. Coran, A.Y., *Chemtech*, 1983, 106
48. Mark, J.E., *Rubber Chem. Technol.*, 1982, **55**, 762
- 49.. Strate, G.V. em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F., Bicales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., eds., JohnWiley & Sons, 2<sup>a</sup>ed., New York, 1987, vol.6, p. 522.
50. Kamel, G. e Wiedmann, R., *J. Polym. Sci., Poly. Symp.*, 1976, **57**, 73
51. Ferro, S., *Plástico Moderno*, abril, 1998, 20

- 
52. Lee, K.I. e Jopson, H., *Makromol. Chem. Commun.*, 1983, 4, 375
  53. Patil, A.O., Datta, S. e Lundberg, R.D., *Polym. Prep.*, 1990, 31, 456
  54. Zoppi, R.A. e De Paoli, M.-A., *J. Eletroanal. Chem.*, 1997, 437, 175
  55. Zoppi, R. e De Paoli, M.-A., *Polymer.*, 1992, 33, 4611
  56. De Paoli, M.-A., Zoppi, R.A. e Felisberti, M.I. em "*Polymeric Materials Encyclopedia*" v.2, ed. Joseph C. Salamone, CRC Press, New York, 1996, p. 1455
  57. Tassi, E.L. e De Paoli, M.-A., *Polymer.*, 1992, 33, 2427
  58. Tassi, E.L., De Paoli, M.-A. e Panero, S., *Polymer.*, 1994, 35, 565
  59. De Paoli, M.-A., Duek, E.R. e Rodrigues, M.A., *Synth. Met.*, 1991, 41, 973
  60. Zoppi, R. e De Paoli, M.-A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1994, 32, 1001.
  61. Freitas, P.S., "*Preparação de polianilina em escala piloto e seu processamento*" Tese de doutorado (em andamento), Unicamp, Campinas.
  62. Guzzo, M. e De Paoli, M.-A.; *Polym. Degrad. Stab.*, 1992, 36, 169
  63. Coleman, L.B., *Rev. Sci. Instrum.*, 1975, 46, 1125
  64. Coran, A.Y. em: "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Mark, H.F., Bicales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., eds., JohnWiley & Sons, 2ªed., New York, 1987, vol.17, p. 666.
  65. Guzzo, M. e De Paoli, M.-A.; *Polym. Degrad. Stab.*, 1992, 36, 41.

- 
66. Barros, B.N., Scarminio, I.S. e Bruns, R.E., "Planejamento e Otimização de Experimentos", Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
67. Cheremisinoff, N.P., "Polymer Mixing and Extrusion Technology", Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, p.382.
68. Van Drumpt, J.P., *Rubber World*, 1988, 197, 33 e Keller, R.C., *Rubber Chem. Technol.*, 1988, 61, 238
69. Wei, Y., Guang-Way, J., Hsueh, K.F., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G. e Epstein, A. J., *Polymer*, 1992, 33, 314.
70. Schacklette, L.W., Han, C.C. e Luly, M.H., *Synth. Met.*, 1993, 55-57, 3532
71. Zallen, R., "The Physics of Amorphous Solids", John Wiley & Sons, New York, 1983.
72. Banerjee, P e B.M Mandal,.,: *Synth.Met.*, 1995, 74, 257
73. Gazotti, W.A., Faez, R. e De Paoli, M.-A., *Eur. Polym. J.*, 1999, 35, 35.
74. Carlsson, D.J. e Wiles, D.M. em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F., Bicales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., eds., JohnWiley & Sons, 2ªed., New York, 1987, vol.4, p. 464
75. Ismail, M.N., Ibrahim, M.S. e Abd El-Ghaffar, M.A., *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 62, 337
76. Gazotti, W.A., Waldman, W.R., Freitas, P.S. e De Paoli, M.-A., *Synth. Met*, no prelo.

- 
77. Neoh, K.G., Kang, E.T. e Tan, K.L.; *Polymer*, 1993, **34**, 1630
78. Levon, K., Ho, K.-H., Zheng, W.-Y., Laasko, J., Kärnä, T., Taka, T., e Österholm, J.E.; *Polymer*, 1995, **36**, 2733
79. Titelman, G.I., Zilberman, M., Siegmann, A., Haba, Y. e Narkis, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 2199
80. Ikkala, O.T., Lindholm, T.M., Ruohonen, H., Seläntaus, M. e Väkiparta, K.; *Synth. Met.*, 1995, **69**, 135
81. Hofmann, W., "Rubber Technology Handbook", Hanser Publishers, Berlin, 1989, p. 470.
82. Waldman, W.R., e De Paoli, M.-A.; *Polym. Deg. Stab.*, 1997, **60**, 301
83. Donnet, J.B., Bansal, R.C. e Wang, M.J.; *Carbon Black*, 2<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1993
84. Narkis, M., Zilberman, M e Siegmann, A.; *Polym. Adv. Technol.*, 1997, **8**, 525
85. Pron, A., Osterholm, J.-E., Smith, P., Heeger, A.J., Laaska, J. e Zagorska, M.; *Synth. Met.*, 1993, **55-57**, 3520
86. Zilberman, M., Titelman, G.I., Siegmann A., Haba, Y., Narkis, M. e Alperstein, D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 243
87. Sau, K.P., Chaki, T.K. e Khastgir, D.; *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 5717

- 
88. Coran, A.Y.: "Science and Technology of Rubber" Academic Press, 2ª edição, New York, 1994, p.339
- 89 Lattimer, R. P., Kinser, R. A., Layer, R. W. e Rhee, C.K.: *Rubber Chem. Technol.*, 1988, 62, 107.
- 90 Duin, M.V. e Souphanthong, A., *Rubber Chem. Technol.*, 1995, 68, 2.
91. Coran, A.Y. e Patel, R., *Rubber Chem. Techn.*, 1983, 56, 1045
92. Shultz, A.R. em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v.4, John Wiley & Sons, New York, 1986, 418
93. Mantovani, G.L., MacDiarmid, A.G. e Mattoso, L.H.C.: *Synth. Met.*, 1997, 84, 73.
94. Adams, P.N., Laughlin, P.J. e Monkman, A.P., *Solid State Comm.*, 1994, 91, 875
95. Silkar, A.K. em "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, 1997, New York, 2ª edição, cap.5, p.887
96. Wei, Y.; Jang, G.W., Hsueh, K.F., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G. e Epstein, A.J.: *Polymer*, 1992, 33, 314
97. Johnson, B.W., Read, D.C., Christensen, P., Hamnett A. e Armstrong, R.D. , *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 364, 103.
98. Passiniemi P. e Väkiparta, K., *Synth.Met.*, 1995, 69, 237.

- 
99. Mastragostino, M. em "Handbook of Organic Molecules and Polymers", ed. por H.S.Nalwa, John Wiley & Sons, 1997, New York, V.4, Cap.11, p. 594
100. Conway, B.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138, 1539
101. Koyameda, T., Ishihara, H.; *Electrochem. Acta*, 1995, 40, 2173
- 102 Bard, A.J. e Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Cap. 14, John Wiley & Sons, New York, 1980
103. Sze, S.M., "Physics of Semiconductors Devices" 2ª. ed., John Wiley & Sons, New York, 1981
104. Silva, G.G., Lemes, N.H.T., Fonseca, C.N.P. e De Paoli, M.-A.; *Solid State Ionics*, 1997, 93, 105
- 105 Carinhana Jr., D., "Desenvolvimento de célula fotovoltaica utilizando polianilina e eletrólito polimérico" Dissertação de Mestrado, UNICAMP
- 106 Nogueira, A.F., De Paoli, M.-A., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1999, no prelo
107. Neves, S., Maia, D.J., Alves, O.L. e De Paoli, M.-A., *Synth. Met.*, 1998, 96, 49
- 108 Micaroni, L. e De Paoli, M.-A., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1996, 43, 79
109. Catharino, S.C.R., Freitas, P.S. , Fonseca, C.M.N.P. e De Paoli, M.-A., Anais da 21ª Reunião Anual da SBQ, 1998, V.3, EQ-07

---

110. Wessling, B.: *Synth. Met.*, 1998, **93**, 143