

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Ciência e Tecnologia de Materiais

**“Desenvolvimento e Caracterização em Blendas
formadas por Copolímero de etileno-propileno e PANi
dopada”.**

Autor : Nelson Rodrigo Costa

Orientador : João Sinézio de Carvalho Campos

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Novembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C823d Costa, Nelson Rodrigo
Desenvolvimento e caracterização em blendas
formadas por copolímero de PP/PE e PANi dopada /
Nelson Rodrigo Costa. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polianilina. 2. Copolímeros. 3. Blendas. I.
Campos, João Sinézio de Carvalho . II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Development and characterization in blends of PP/PE
copolymer and doped PANi

Palavras-chave em Inglês: Polyaniline, Copolymer, Blend

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: José Augusto M. Agnelli, Ana Rita Morales

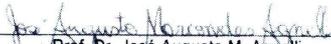
Data da defesa: 23/11/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Nelson Rodrigo Costa e aprovada em
23 de Novembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinélio de Carvalho Campos
(Orientador)



Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli
(titular)



Profa. Dra. Ana Rita Morales
(titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a horizontal stroke, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos
(Orientador)

Dedico este trabalho os que realmente fizeram,

A Deus que me deu a oportunidade da vida, e sem ser merecedor sempre me guiou;
Os meus pais, Lourdes e Nelson, pois sou o que sou indiscutivelmente graças a eles;
A meu irmão, Rogério, exemplo de companheirismo, modelo de integridade;
A minha amada esposa, Patrícia, por me dar através do calor do amor energia para superar os momentos mais obscuros;
Aos meus filhos, Matheus e Daniel, por me dar uma razão maior para viver.

...

Viver!
E não ter a vergonha
De ser feliz
Cantar e cantar e cantar
A beleza de ser
Um eterno aprendiz...
Ah meu Deus!
Eu sei, eu sei
Que a vida devia ser
Bem melhor e será
Mas isso não impede
Que eu repita
É bonita, é bonita
E é bonita...

Gonzaguinha

“Mens sana in corpore sano”

Deve-se pedir em oração que a mente seja
sã num corpo são.

Peça uma alma corajosa que careça do
temor da morte,
que ponha a longevidade em último lugar
entre as bênçãos da natureza,
que suporte qualquer tipo de labores,
desconheça a ira, nada cobice e creia mais
nos labores selvagens de Hércules do que
nas satisfações, nos banquetes e camas de
plumas de um rei oriental.

Revelarei aquilo que podes dar a ti próprio;
Certamente, o único caminho de uma vida
tranqüila passa pela virtude.

orandum est ut sit mens sana in corpore
sano.

fortem posce animum mortis terrore
carentem,

qui spatium uitae extremum inter munera
ponat naturae, qui ferre queat quoscumque
labores,

nesciat irasci, cupiat nihil et potiores
Herculis aerumnas credat saeuosque labores
et uenere et cenis et pluma Sardanapalli.
monstro quod ipse tibi possis dare; semita
certe

tranquillae per uirtutem patet unica uitae.

Juvenal (em latim *Decimus Iunius Iuuenalis*)

Resumo

A proposta deste trabalho é desenvolver um material de fácil processamento de é boa condutividade elétrica. O método de preparação escolhido foi o de solução dos polímeros escolhidos, PANi dopada com ADBS e do copolímero de etileno/propileno, num solvente comum (Xileno) com a subsequente evaporação total do solvente. Caracterizou-se os efeitos da PANi/ADBS (10%, 20%, 40% e 50%), do EPR e do anidrido maléico (MAH) juntamente com o peróxido como compatibilizantes. A análise termogravimétrica mostra que as blendas desenvolvidas apresentam três fases de perda de massa, sendo a segunda a principal. O ADBS degrada no segundo estágio e por consequência desdopa a PANi. Além disto, revela que as blendas com 50% de PANi apresentam uma temperatura de degradação ao redor de 335 °C, a qual é superior ao polímero puro (295°C). Isto leva à suposição de uma parcial compatibilização do EPR com a PANi/ADBS. A hipótese volta a ser sustentada pela análise de DSC, onde a Tg é influenciada pela concentração de EPR. As blendas apresentam mais de uma Tg, apontando para a imiscibilidade, mas a Tg da fase rica em PANi/ADBS da blenda com 20% de PANi/ADBS é de 65°C, enquanto que na blenda com 50% é de 54°C, o que levanta a suposição de uma miscibilidade parcial. O MAH e o peróxido não influenciaram nos resultados das análises térmicas. Ao passo que, a técnica analítica de infravermelho não identificou mudanças vibracionais nas moléculas das blendas em estudo, não suportando a hipótese de miscibilidade mesma que parcial. As imagens de MEV mostram uma blenda imiscível e uma estrutura de placas que evolui com o aumento da concentração de PANi/ADBS. Nota-se também uma evolução diferenciada da fase PANi/ADBS nas blendas com MAH e peróxido, levando a uma hipótese que estes compostos devem influenciar na morfologia da fase PANi/ADBS. A avaliação da condutividade elétrica superficial das blendas mostra que ela é proporcional à concentração da PANi/ADBS e que as blendas com 50% de PANi/ADBS apresentam apenas uma década de diferença de condutividade em relação a PANi/ADBS pura.

Com base nos resultados obtidos o processamento via solução mostra ser um método promissor, proporcionando blendas de alta estabilidade térmica e boa condutividade.

Palavras Chave: Polianilina, Copolímero de etileno/propileno, Blenda, Anidrido Maléico e Peróxido de dicumila.

Abstract

The proposal of this work is to develop a new material, which is easy to process and it has a good electrical conductivity. The process method chosen was the solution of the polymers, doped polyaniline with dodecylbenzeno sulfonic acid and the ethylene/propylene copolymer, in a common solvent (Xylene), follow by casting. The effect of PAni/ADBS (10%, 20%, 40% and 50%), EPR, maleic anhydride and peroxide were characterized. The thermo gravimetric analyses showed that the blends have three steps of mass loss, among them the second is the more important. The DBSA degrades in the second step, consequently, desdopes the PAni. Besides, the TGA pointed out that the blend with 50% of PAni/DBSA has a temperature of degradation around 335⁰C, which is higher than the PAni/DBSA polymer (295⁰C). Based on that, the hypothesis of partial compatibilization between EPR and PAni/DBSA was raised. The DSC analyses supported this assumption (the Tg is influenced by EPR concentration). The blends have more than one Tg, indicating that the blends are immiscible, but the Tg of the PAni/DBSA phase with 20% of PAni/DBSA is 65⁰C, while the blend with 50% is 54⁰C. The MAH and the peroxide did not influence the results of the thermo analyses. Regards to infrared spectroscopy analyses, the technique did not identify any change in the vibrations of molecule of the developed blends, thence it follows that the miscibility hypothesis, even partial, is not supported by infrared. The SEM photographs showed more than one phase and plates structures. These plates structures are influenced by the MAH and by the peroxide. Perhaps, these substances influence the morphology of PAni/DBSA phase. The superficial electrical conductivity of the blends is proportional to PAni/DBSA concentration and the blends with 50% of PAni/DBSA have only one decade of difference in relation to PAni/DBSA polymer.

Key words: Polyaniline, Ethylene/Propileno copolymer, Blend, Maleic Anhydride, peroxide.

Nomenclatura

ADBS	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
ADBS	Amperes
B	Energia de interação dos segmentos dos dois polímeros na mistura
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
c	Constante relativa à distância entre os fios
χ	Parâmetro de interação binária
CES	Maior feira de eletrônicos do mundo (Consumer Electronic Show)
Complexo	Estado de protonação da PANi através da reação ácido / base pelo uso de um ácido protônico o qual causa uma reação de redox na PANi
ΔG	Energia livre de Gibbs/ Variação molar da Energia
ΔH	Variação molar da Entalpia
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTGA	Primeira derivada da análise termogravimétrica
ΔS	Variação molar da Entropia
E	Diâmetro do porta amostra
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
EPR	Copolímero de etileno-propileno
Esmeraldina	Polianilina no estado de meia oxidação
ϕ	Fração volumétrica de cada componente
i	Corrente elétrica
Lecoemeraldina	Polianilina completamente reduzida
MAH	Anidrido Maléico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscópio Óptico
M_w	Peso molecular

Ni	Grau de polimerização do polímero $i=1$ ou 2
OLEDs	Díodo orgânico emissor de luz (nome vem do inglês Organic Light Emitting Diode)
P	Pressão
P(Ac)	Poliacetal
P(Py)	Polipirrol
PAni	Polianilina
Percolação Threshold	Em sistemas de misturas de materiais condutores e isolantes elétricos, há certa concentração relativa de isolante, comumente chamada de concentração crítica, na qual o sistema passa por uma transição isolante-condutor.
Pernigranilina	Polianilina completamente oxidada
Qpat	Site de Pesquisa de Patentes
R	Constante universal dos gases
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
Tm	Temperatura de Fusão
U	Energia interna do sistema
v	Volume
V	Potencial Aplicado
σ	Condutividade

Índice

	Resumo	I
	Abstract	II
	Nomenclaturas	III
Capítulo 1	Introdução	1
Capítulo 2	Revisão da Literatura	
	2.1) Materiais Inteligentes: Polímeros Condutores	5
	2.2) Polímeros Intrinsecamente Condutores	6
	2.3) Histórico	9
	2.4) Características básicas dos polímeros condutores	11
	2.5) Dopagem	12
	2.6) Polianilina (PAni): Introdução	13
	2.7) Polianilina (PAni): Configuração	15
	2.8) Polianilina (PAni): Ciclo reverso de dopagem e desdopagem ("Switching Properties") - Propriedades do polímero intrinsecamente condutivo	19
	2.9) Polianilina (PAni): Dopagem da base esmeraldina com ácido de Bronsted, HA	21
	2.10) Polianilina (PAni): Funcionalização com ácidos protônicos	21
	2.11) Polianilina (PAni): Processamento	22
	2.12) Blendas Poliméricas	28
	2.13) Percolação Treshold	28
	2.14) Miscibilidade e Compatibilização	29
	2.15) Relações termodinâmicas de equilíbrio	32
	2.16) Teoria de misturas – Huggins-Flory	37
	2.17) Compatibilização de poliolefinas	39
Capítulo 3	Materiais e Métodos	
	3.1) Materiais Utilizados	40
	3.2) Preparação das Blendas	41
	3.3) Formação de filmes	43
	3.4) Procedimentos gerais de caracterização	44

		VI
Capítulo 4	Resultados e Discussão	
	4.1) Análise Termogravimétrica (TGA)	46
	4.2) Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
	4.3) Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	61
	4.4) Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
	4.5) Condutividade Volumétrica	76
Capítulo 5	Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	80
Capítulo 6	Referências bibliográficas	83

1) Introdução

Polímeros condutores se enquadram numa linha de pesquisa comumente chamada de materiais inteligentes.

Materiais inteligentes são aqueles capazes de responder a um estímulo (eletricidade, pressão, tração, gases, pH, etc.) e responder a ele de uma forma adequada. O grande interesse tecnológico deles advém de que inúmeros dispositivos podem ser desenvolvidos tendo como base materiais que dão uma resposta em virtude da variação do ambiente no qual ele está inserido^[1-9].

Nos tempos atuais equipamentos eletrônicos fazem parte do cotidiano de toda a humanidade, a qual demanda por equipamentos mais flexíveis, menores e leves. Neste contexto materiais inteligentes poliméricos recebem um foco especial, pois são normalmente de fácil processamento, de baixa densidade e, com os avanços dados pelo grupo de pesquisa formado por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, podem conduzir eletricidade. Destacam-se aplicações como baterias, sensores de gás^[3-5], sensores de líquido, sensores de pH^[10-17], sensores de luz e OLEDs (Organic Light Emitting Diode), além disso, há a possibilidade de conjugar propriedades e obter, por exemplo, um sensor de gás que muda de cor na presença de amônia.

Dentre os polímeros inteligentes condutores de eletricidade com foco de estudo a Polianilina vem recebendo uma grande atenção principalmente por possuir um custo de matéria prima baixo comparado com outros polímeros intrinsecamente condutores, (Polipirrol, Politiofeno, Poli(*p*-fenileno) e o Poliacetileno) e por possuir uma síntese fácil^[1-18, 21, 22, 24]. Contudo, o grande desafio tecnológico da polianilina está no processamento. A polianilina possui um alto peso molecular (normalmente 100.000 g/mol), quatro anéis aromáticos em sua unidade repetitiva e insaturações o que leva as macromoléculas a terem um ponto de fusão superior ao ponto de degradação térmica, baixa cristalinidade, e solubilidade restrita a alguns solventes como o *m*-cresol, butilamina, tetrametiluréia e o diaminociclohexano.

Os polímeros intrinsecamente condutores precisam passar por um rearranjo das nuvens eletrônicas da banda de valência para que a propriedade de condução de eletricidade seja alcançada. Este rearranjo se dá pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, ou pela remoção dos elétrons. A excitação é feita por prótons enquanto

que a remoção é feita por oxidação. Esta ação leva a presença de cargas no polímero. Devido a uma analogia feita a materiais inorgânicos que ao introduzir impurezas de uma forma controlada pode provocar a perda ou adição de elétrons na banda de valências o termo dopagem é comumente usado na ciência dos polímeros condutores ^[11, 22, 23].

A dopagem da polianilina com ácidos protônicos funcionalizados tem trazido um avanço significativo no que refere à processabilidade ^[29-40]. O ácido ao mesmo tempo em que dopa o polímero condutor agrega à macromolécula as propriedades do seu grupo funcional, como por exemplo, solubilidade a solventes não-polares. O ácido dodecilbenzeno sulfônico possui um grupo funcional longo e orgânico o que promove uma solubilidade a solventes comuns como xileno, tolueno e clorofórmio, assim como flexibiliza a massa polimérica facilitando o escorregamento intermolecular da polianilina.

Contudo, a dopagem da polianilina com ácido dodecilbenzeno sulfônico não é suficiente para alcançar um processamento simples e produtivo da polianilina. Testes preliminares feitos, mas não relatados neste trabalho, mostraram que o processamento do complexo PANi/ADBS a altas temperaturas é limitado, pois o ADBS exsuda e até mesmo evapora podendo influenciar na dopagem da PANi. Além do que a flexibilização promovida pelo ADBS não é suficiente para formar filmes finos flexíveis. Assim, o processamento mais comum deste material é à compactação mecânica a frio de pó de polianilina dopada com ADBS. Este processo leva à formação de “filmes” espessos com compactação limitada o que pode comprometer a eficiência da condutividade e a formação de dispositivos com formas complexas ^[32-44].

Uma alternativa, que é o foco deste trabalho, é a formação de blendas da polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico com outros polímeros, os quais agregariam ao material final processabilidade e capacidade de formação de filmes finos.

Blendas poliméricas são um recurso tecnológico muito usado atualmente, pois com uma gama de polímeros existentes pode-se alcançar ilimitados materiais diferentes através de combinações de propriedades primárias. A definição dada por Utracki ^[48] para blendas é de uma classe de materiais obtidos a partir de uma mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros.

Assim, a escolha do polímero para formar a blenda com a PANi/ADBS foi norteadada pela característica de processabilidade.

Os copolímeros de Etileno - Propileno apresentam um excelente balanço entre desempenho técnico e custo. Isto faz com que os materiais copolimerizados de etileno-

propileno estejam entre os elastômeros de maior volume no mundo. As principais características que tornam interessante o uso dos elastômeros de Etileno – Propileno são as excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistência mecânica, resistência ao ozônio e à oxidação [50-54]. Soma-se ainda, a característica de pertencer a uma família de elastômero que permite ser largamente estendida com cargas e plastificantes, resultando desta forma num polímero de alta flexibilidade e com capacidade de processamento. A estrutura molecular principal dos polímeros de Etileno-Propileno apresenta cadeias completamente saturadas, o que permite a este tipo de borracha oferecer uma excelente resistência ao ozônio, intemperismo, calor, oxidação e a fluídos polares. Para ampliar as características elastoméricas através de formação de ligações cruzadas é necessário o uso de substâncias que liberam radicais livres, como por exemplo, os peróxidos, ou terpolimerizar os monômeros etileno-propileno com um dieno (por exemplo, o dicitoclopentadieno), o qual possibilita a formação de ligações cruzadas com o uso de enxofre [50, 55, 56].

Deste modo, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de blendas de polímero condutor, PANi/ADBS, e elastômero de boa processabilidade, EPR. A idéia é obter um novo material que possa formar filmes, possibilitando assim formar estruturas complexas conforme a necessidade, e que apresentasse alta condutividade.

Há, apesar de poucos, trabalhos de blendas de PANi/ADBS com elastômero de polietileno e propileno, no entanto a sua grande maioria usa o terpolímero deste elastômero: EPDM. O consumo de EPDM no mundo é maior do que o EPR, principalmente pela sua facilidade de vulcanização que normalmente é por enxofre o qual ataca a insaturação, rompendo uma das duplas ligações e fazendo uma ligação, ponte, entre as macromoléculas de EPDM. Como este trabalho não tinha o intuito de desenvolver material reticulado priorizou-se o elastômero saturado: EPR.

Outro ponto que este trabalho também se diferencia de outros existentes é que a formação de filme foi através de uma solução em xileno da PANi/ADBS e do EPR. Como em análises preliminares notou-se que o ADBS exsuda da PANi com a ação da temperatura estudou-se o filme condutivo formado pela evaporação do solvente comum da PANi/ADBS e EPR supondo que assim o filme seria mais condutivo.

Outro aspecto deste trabalho foi a análise da miscibilidade e sua influencia na condutividade. Como há trabalhos contraditórios quanto à miscibilidade da PANi/ADBS com o EPDM [32-36, 39-41, 61] estudou-se a eficiência da propriedade de compatibilização do

anidrido maléico. O anidrido maléico é comumente usado na compatibilização das cadeias de etileno a outros polímeros ou superfície, como por exemplo, a fibra de vidro ^[52-58]. Pouco também se estudou a eficiência da condutividade elétrica de uma blenda de PANi miscível ou imiscível. É preferível que a PANi forme uma estrutura homogênea com uma matriz isolante ou que ela se aglomere na matriz formando caminhos elétricos do polímero condutor?

Com esta hipótese levantada, no desenvolvimento e caracterização das blendas deste trabalho estudaram-se, também, os efeitos do anidrido maléico no intuito de avaliar a graftização do MAH no EPR, sua subsequente compatibilização do EPR/MAH na PANi/ADBS e a influência na condutividade elétrica em blendas de maior e menor miscibilidade da fase rica em PANi/ADBS.

2) Revisão da literatura

2.1) *Materiais Inteligentes: Polímeros Condutores*

É possível criar POLÍMEROS CONDUTIVOS com uma diversidade de propriedades, isto faz que tais polímeros sejam incluídos numa gama de materiais chamados de *INTELIGENTES*.

Um material inteligente é capaz de reconhecer adequadamente um estímulo, processar a informação e responder a ela de uma maneira apropriada. O que é particularmente importante é que as respostas obtidas sejam apropriadas. Por exemplo, as propriedades químicas podem ser manipuladas para produzir materiais poliméricos capazes de ter simplesmente ânions na sua estrutura e suas propriedades elétricas podem ser manipuladas para se obter diferentes condutividades, diferentes propriedades redox, e até diferentes respostas mecânicas. Estas complexas estruturas devem ser controladas e bem entendidas: primeiro a respeito da natureza dos processos envolvidos na síntese e segundo a extensão das propriedades de respostas a estímulos^[1-9].

Uma ampla variedade de sínteses e processamentos pode ser manipulada de tal forma que torna possível a integração deste material polimérico em uma verdadeira estrutura inteligente. Se através de um estímulo é requerida uma resposta química ou bioquímica envolvendo somente atividades celulares, moleculares ou atômicas, então, o uso de materiais inteligentes pode ser plausível^[3, 5, 10-17].

Em polímeros condutores podem ocorrer dois tipos de condutividade elétrica, a condutividade eletrônica e a iônica. A condutividade eletrônica pode ocorrer em polímeros com seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia principal (conjugação π) que passam de condutores para isolantes através de um processo de óxido-redução, também chamado de dopagem, que é efetuada por agentes de transferência de carga. Os elétrons π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon radical polimérico, sem a destruição das ligações da macromolécula. Estes polímeros são denominados: Polímeros Intrinsecamente Condutivos.

Os fenômenos que envolvem o transporte iônico diferem daqueles envolvidos no transporte de eletrólitos em sólidos poliméricos. O processo redox é de certa forma resultante do

processo de entrada e saída de íons na matriz polimérica e do movimento de íons no polímero.

A condutividade no interior do polímero intrinsecamente condutivo depende da condutividade intramolecular, intermolecular e interdomínios, sendo intensificada quando há a ocorrência de sobreposição dos orbitais π das moléculas^[18-20].

2.2) *Polímeros Intrinsecamente Condutores*

Sem dúvida certos grupos de materiais têm emergido como destaques nas pesquisas de materiais inteligentes nos últimos anos. E os polímeros intrinsecamente condutores estão entre eles^[21].

Entretanto, os polímeros condutores têm uma grande vantagem entre os demais materiais inteligentes - o fato de eles conduzirem eletricidade. O uso e a diversidade de dispositivos eletrônicos crescem exponencialmente na vida moderna, fazendo com que a demanda de novos materiais aumente. Como os polímeros condutores podem dar diferentes respostas (mecânicas, no espectro de luz, elétricas, etc.) a um estímulo eletrônico eles têm um papel de destaque no mundo tecnológico.

Existe uma grande gama de pesquisas sobre polímeros condutores. Devido ao seu grande interesse científico e principalmente tecnológico. O potencial de aplicações dos polímeros condutores tem sido discutido em inúmeros artigos^[1-18,21]. Assim como inúmeras empresas têm pesquisado, patenteado e lançado produtos com base na tecnologia dos polímeros condutores, figura 2.1.

	Porcentagem	Autor
<input type="checkbox"/>	3.79%	NITTO DENKO CORP
<input type="checkbox"/>	2.24%	DU PONT
<input type="checkbox"/>	1.89%	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
<input type="checkbox"/>	1.89%	NIPPON ELECTRIC CO
<input type="checkbox"/>	1.89%	TOYO BOSEKI
<input type="checkbox"/>	1.72%	BRIDGESTONE CORP
<input type="checkbox"/>	1.72%	SHOWA DENKO KK
<input type="checkbox"/>	1.55%	UNIV CALIFORNIA
<input type="checkbox"/>	1.37%	SANYO ELECTRIC CO
<input type="checkbox"/>	1.20%	COUNCIL SCIENT IND RES
<input type="checkbox"/>	1.20%	IBM
<input type="checkbox"/>	1.20%	TOMOEGAWA PAPER CO LTD
<input type="checkbox"/>	1.03%	HSU CHE-HSIUNG
<input type="checkbox"/>	1.03%	JAPAN CARLIT CO LTD
<input type="checkbox"/>	1.03%	NESTE OY

Patentes com uso de Polianilina

	Porcentagem	Autor
<input type="checkbox"/>	6.53%	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
<input type="checkbox"/>	4.17%	JAPAN CARLIT CO LTD
<input type="checkbox"/>	3.26%	SANYO ELECTRIC CO
<input type="checkbox"/>	2.90%	NIPPON ELECTRIC CO
<input type="checkbox"/>	2.35%	MARCON ELECTRONICS CO
<input type="checkbox"/>	1.99%	NIPPON CHEMICON
<input type="checkbox"/>	1.63%	RICOH KK
<input type="checkbox"/>	1.63%	SHOWA DENKO KK
<input type="checkbox"/>	1.45%	SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD
<input type="checkbox"/>	1.27%	SAMSUNG SDI CO LTD
<input type="checkbox"/>	1.08%	LG CHEMICAL LTD
<input type="checkbox"/>	1.08%	MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY
<input type="checkbox"/>	1.08%	NICHICON CORP
<input type="checkbox"/>	1.08%	UNIV CALIFORNIA
<input type="checkbox"/>	0.90%	BRIDGESTONE CORP

Patentes com uso de Polipirrol

Fonte: Qpat/2009

Figura 2.1: As quinze principais empresas com patentes onde as reivindicações envolvem polímeros condutores. As porcentagens são em referência ao universo de patentes ativas [62].

Polímeros condutores são prontamente oxidados e reduzidos conforme o esquema da figura 2.2. O fato de estes polímeros poderem ser carregados e descarregados tem levantado muito interesse no desenvolvimento de novas tecnologias de baterias recarregáveis, ou como dispositivo fotoeletroquímico em células solares, ou como dispositivo eletrocromático em janelas inteligentes, ou ainda como superfícies eletrocatalíticas. Outro grande impacto no desenvolvimento destes materiais inteligentes está sendo na área de sensores [15-17]. Pois há certos POLÍMEROS CONDUTIVOS que apresentam uma combinação dinâmica única de propriedades químicas e propriedades elétricas quando em solução.

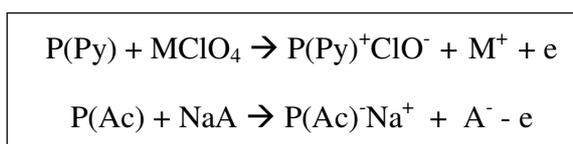


Figura 2.2: Representações esquemáticas da oxidação do Polipirrol- P(Py)- e da redução do Poliacetileno- P(Ac) [22].

Dentre os produtos comerciais de polímeros condutores um que se destaca é o diodo orgânico emissor de luz, comumente chamado de OLED (nome que vem do inglês Organic Light Emitting Diode). Empresas como Sony, Samsung, Toshiba e Sharp apresentaram modelos de televisões com espessuras de até 3 mm na feira de CES ^[68](Consumer Electronic Show- maior feira de eletrônicos do mundo), exemplo mostrado na figura 2.3.



Figura 2.3: Telas com o uso de Díodo orgânico emissor de luz. ^[67]

A condutividade intrínseca dos materiais orgânicos - os quais geralmente são constituídos de carbono, hidrogênio e simples heteroátomos como nitrogênio e enxofre - é advinda da conjugação π , a qual é formada pela sobreposição do orbital p_z do carbono e alternância do comprimento da ligação carbono-carbono ^[18-21]. Esta condutividade é proporcionada pela simples oxidação que pode ser química ou eletroquímica ou, às vezes, pela protonação, figura 2.4, proporcionada por espécies aniônicas ou catiônicas chamadas de “dopantes”. Ou seja, a condutividade em materiais poliméricos intrinsecamente condutivos se dá com a introdução de cargas eletrônicas, que são desempenhadas pelos cátions ou ânions erroneamente chamados de “dopantes” (um termo emprestado da física), e pela oxidação ou redução da cadeia principal.

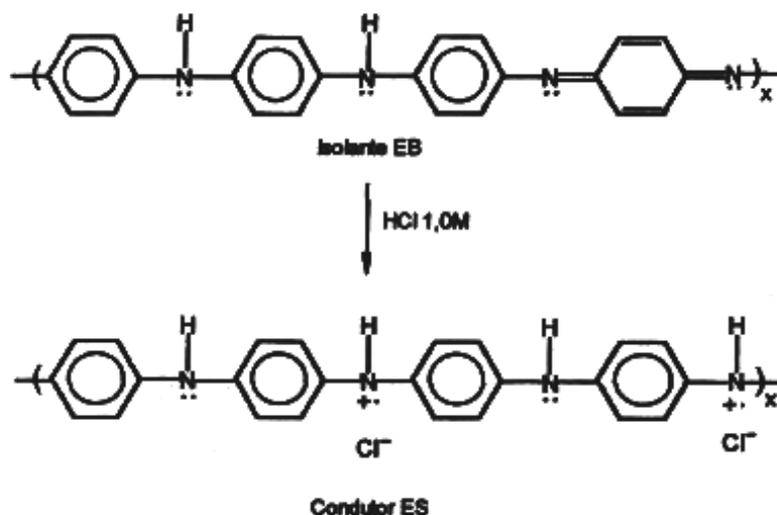


Figura 2.4 : Processo de dopagem da polianilina no estado esmeraldina^[22]

2.3) Histórico

Muitos POLÍMEROS CONDUTIVOS são de longa data bem conhecidos na sua forma não-condutiva, mas suas propriedades de condutividade intrínseca são recentes e muito estudadas nos dias de hoje.

A polimerização química oxidativa de um polímero condutor foi descrita por Letheby em 1862^[22] e estudada com mais detalhes por Mohilner em 1962. Pirrol foi conhecido na sua forma condutiva via polimerização espontânea em ar ao lado de um container de Pirrol. Sua química da polimerização foi estudada com mais detalhes em 1916.

Entretanto, a importância acadêmica dos polímeros condutores como materiais potenciais com alta condutividade elétrica e boas outras propriedades iniciou, mais fortemente, com o descobrimento feito pelo grupo formado entre Shirakawa e Heeger\ Mcdiarmid^[18]. Eles expuseram poliacetileno a vapores de iodo desenvolvendo, desta forma, um material de alta e bem caracterizada condutividade.

Seguindo a grandiosa síntese do poliacetileno condutivo em 1977 por Shirakawa e cols., os polímeros condutores têm gerado nas últimas décadas um tremendo interesse devido seus potenciais de aplicações. Polímeros condutores são uma recente classe de

“metais sintéticos” que combinam as propriedades químicas e mecânicas de polímeros com as propriedades de um metal ou semicondutor. Várias pesquisas têm suportado o desenvolvimento industrial de produtos de polímeros condutores através dos fundamentos físicos e químicos que envolvem este material.

No ano de 2000 a comunidade científica reconheceu a contribuição dada por Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa premiando-os com o Nobel de Química.

Premiação suportada pelo número crescente de publicações que se seguiram após o trabalho iniciado pelo grupo acima citado.

A figura 2.5 mostra, em linhas gerais, as principais áreas de interesse de publicações envolvendo polímeros condutores, onde grande parte delas estão relacionadas à síntese ou modificação de polímeros condutores ^[22]. Numa segmentação por aplicação vê-se um grande interesse do uso dos polímeros condutores como baterias, sensores ou diodos emissores de luz.

Estes polímeros tornam-se condutivos após uma parcial oxidação ou redução, processo comumente referido como dopagem. Tem sido demonstrado que as propriedades elétricas dos polímeros condutores podem mudar reversivelmente, de um material isolante para um condutor metálico. O uso destes novos materiais em indústrias e produtos de consumo pode abrir novos campos para os polímeros.

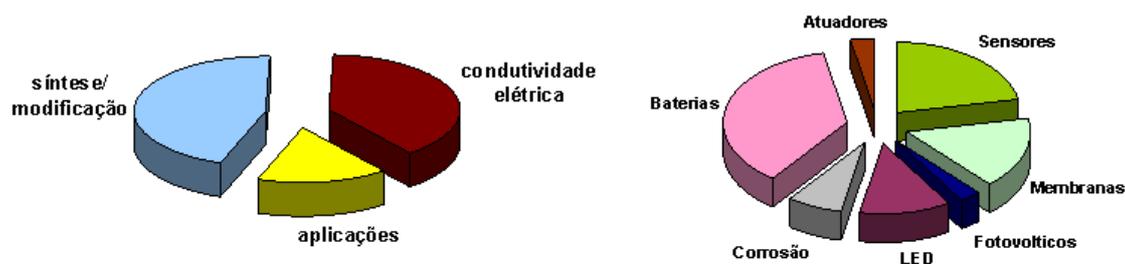


Figura 2.5: Porcentagem relativa da categorização de publicações científicas sobre polímeros condutores de 1992 a 2002, porcentagem relativa ^[22].

2.4) Características básicas dos polímeros condutores

Os materiais podem ser classificados, em relação à condutividade elétrica, em três grandes grupos: Isolantes, Semicondutores e Condutores.

A sobreposição dos estados eletrônicos moleculares individuais das matérias produz as bandas de valência. De uma maneira simplista, elétrons de valência sobrepõem-se para produzir as bandas de valência, enquanto que os níveis eletrônicos acima destes níveis também se juntam para produzir a banda de condução. Estas bandas possuem níveis energéticos diferentes e a lacuna, distância energética, entre as duas bandas é denominada energia de gap, E_g , como mostrado na figura 2.6. Se esta lacuna é grande, por exemplo, 10 eV, é difícil os elétrons serem excitados para a banda de condução, resultando num material isolante na temperatura ambiente. Se a lacuna é pequena, por exemplo 1,0 eV, então os elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, resultando num material semicondutor.

Polímeros condutores ditos “ dopados” são oxidados ou reduzidos de uma forma apropriada tal que atribui a eles propriedades de semicondutores. Isto é decorrente de uma propriedade única que é a conjugação π estendida. A sobreposição das bandas π estendidas tornam-se as bandas de valência e a banda π^* torna-se a banda condutiva [7, 18, 19,21-23].

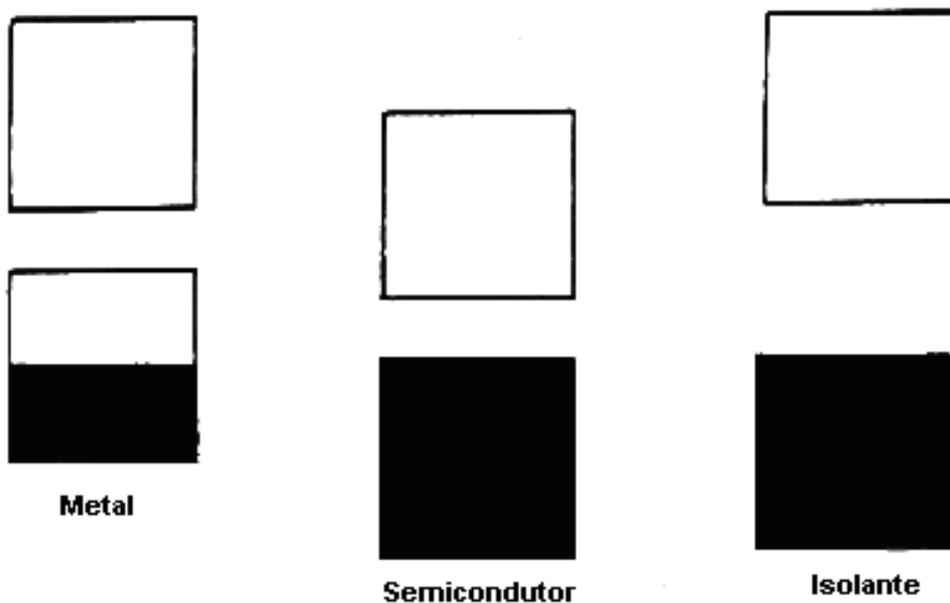


Figura 2.6: Figura esquemática das três formas condutivas. Em termos de bandas de valência e condução [22].

2.5) *Dopagem*

A estrutura da banda semicondutora dos Polímeros Condutivos permite a excitação de elétrons assim como a adição ou remoção deles, por exemplo, da banda de valência para a banda de condução, tais mudanças eletrônicas tornam este material muito interessante. A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, por prótons, proporciona um estado excitado decorrendo numa fotoluminescência e propriedades óticas não lineares ^[9, 10, 14, 18, 22,23]. Por outro lado, a oxidação química, ou por outro tipo, provoca essencialmente uma remoção de elétrons da banda de valência, proporcionando a presença de cargas, geralmente, deslocalizadas no polímero condutor. Tais mudanças na nuvem eletrônica da banda de valência do polímero causam uma mudança na conformação dos polímeros e impactam nas propriedades condutivas.

Uma oxidação química gera uma carga positiva no polímero condutor e um ânion associado, enquanto uma redução química gera uma carga negativa e um cátion associado, figura 2.7.

Devido à analogia com impurezas as quais causam a remoção ou adição de cargas da banda de valência ou de condução dos materiais inorgânicos e com isso um aumento na condutividade, o ato de oxidação ou redução química dos polímeros condutores é analogicamente chamado de dopagem.

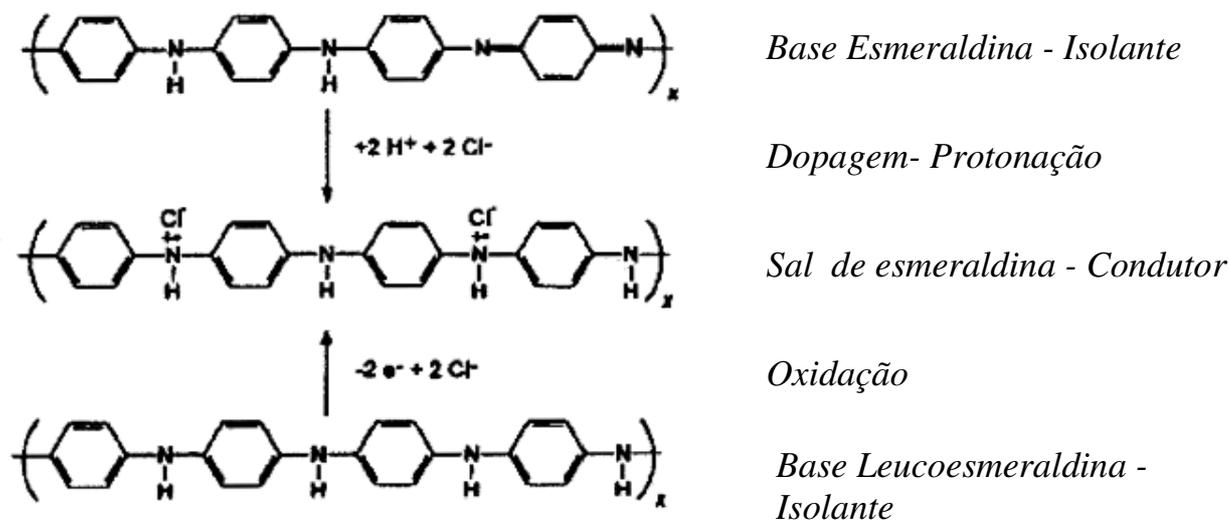


Figura 2.7. Ilustração da dopagem oxidativa da base Leucoesmeraldina e a dopagem protônica ácida da base Esmeraldina [22].

2.6) Polianilina (PAni): Introdução

A polianilina (PAni) está entre os materiais inteligentes mais estudados nas últimas décadas. Ela apresenta características, muitas delas únicas, que lhe dá um grande potencial tecnológico, com aplicações as mais diversas [1-18, 21, 22,24].

Polianilina é única entre os polímeros condutores com a capacidade de rápida conversão de base para sal via tratamento com ácido ou base. Ela apresenta reversibilidade redox, mudança de pH entre os estados protonados e não protonados [18, 19, 22,23], condutividade na forma de sal de Esmeraldina, síntese fácil e barata além boa estabilidade ambiental. Possui um mecanismo diferenciado dos demais polímeros intrinsecamente condutivos, a PAni pode ser dopada por protonagem no que resulta na formação de um sal de base nitrogenada, ao invés de um íon carbônico como nos outros polímeros condutores com dopagem tipo-p^[22]. Muitas propriedades incomuns em outros polímeros condutores e presentes na PAni se devem a natureza A-B na configuração do polímero, sendo a componente B um heteroátomo N; a maioria dos POLÍMEROS CONDUTIVOS possui configuração A-A.

A PAni é um polímero de alto peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w típico 100.000 g/mol). As estruturas podem ser representadas pelas fórmulas descritas na figura 2.8, estas

fórmulas são gerais, havendo alternativas nas unidades redutoras, representadas pelos parênteses à esquerda, e as unidades oxidativas, parênteses à direita. Sendo n o grau de polimerização e $(1-y)$ o estado oxidado, que pode variar de 0.0 a 1.0. Para $(1-y) = 0$ tem-se um polímero completamente reduzido, chamado leucoesmeraldina (contendo somente nitrogênios do tipo amina figura 2.8b), com $(1-y) = 0.5$ tem-se um estado de meia oxidação do polímero, chamado de esmeraldina (figura 2.8c) e com a completa oxidação do polímero, $(1-y = 1.0)$, a estrutura recebe o nome de pernigranilina (contendo somente nitrogênio do tipo imina figura 2.8d).

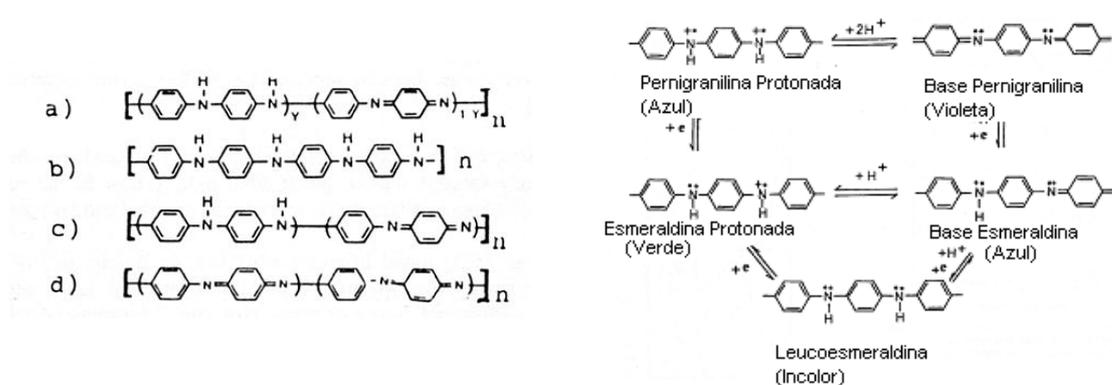


Figura 2.8: Formas estruturais de PANi ^[22].

Todos os estados, com exceção de leucoesmeraldina, podem ser protonados. Os estados com não protonagem são chamados de “base” esmeraldina (não condutiva). Na protonagem, o polímero é tido como um sal, por exemplo, a protonagem da base esmeraldina (figura 2.8c) com HCl proporcionando à esmeraldina hidrocloreada (figura 2.9).

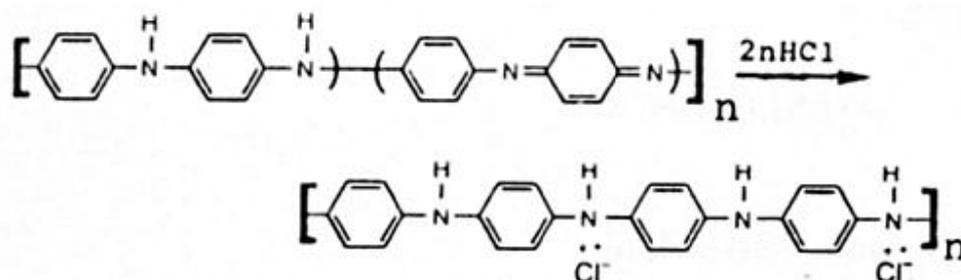


Figura 2.9: Esmeraldina hidrocloreada ^[22].

Neste processo não ocorrem reações redox e, portanto, o número de elétrons da cadeia não é alterado o que diferencia de todos os outros POLÍMEROS CONDUTIVOS. Além disto, a carga positiva resultante é acomodada em átomos de nitrogênio e não de

carbono. Com a total protonagem, como mostrado na figura 2.9, a estrutura do polímero obtida é de um radical catiônico. A esmeraldina e em alguns casos a base pernigranilina são completamente solúveis em alguns solventes, como butilamina e m-cresol.

A facilidade de síntese e de dopagem aliados à estabilidade térmica, elevada condutividade elétrica e ao baixo custo do monômero, tornou a polianilina um material bastante promissor e com aplicações diversas.

A PANi é um polímero que apresenta um vasto campo de aplicações tais como baterias, janelas eletrônicas, capacitores, células fotoelétricas, inibidores de corrosão, LEDs, eliminadores de cargas eletrostáticas e sensores.

2.7) Polianilina (PANi): Configuração

A estrutura da PANi pode ser dividida em parte A e parte B (configuração A-B, figura 2.10), normalmente os polímeros condutores (por exemplo o Polipirrol ou o Poliacetileno) apresentam duas partes A (configuração A-A).

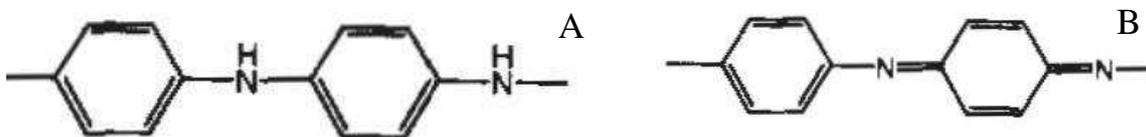


Figura 2.10: Configuração A (Amina) e B (Imina) da PANi

Em razão desta configuração, a PANi, através dos átomos de inimas, é dopada por protonagem ^[18, 20, 22, 23,25-28], sem alteração no número de elétrons associados à cadeia principal, assim como através do movimento do ânion do dopante para a carga deslocalizada da polianilina, dopagem aniônica ou dopagem tipo-p. Sendo assim a condutividade de PANi é dependente tanto do estado de oxidação quanto do grau de protonagem ^[18]. Polianilina pode existir em diferentes estados de oxidação. Sal de esmeraldina é o estado que pode apresentar a maior condutividade. Este estado consiste em partes iguais de aminas (parte A) e iminas (parte B) na cadeia principal da PANi. As partes de iminas (=N-) são protonadas ^[22] por ácidos HA para a forma **bipolaron** (sal dication). Entretanto, há um rearranjo desta forma, **bipolaron**, em uma forma deslocalizada, **polaron**, vide figura 2.11. Embora cálculos teóricos predigam que o estado **bipolaron** é

energeticamente mais favorável que o polaron, há um consenso que o estado *polaron* é responsável pelo transporte de carga na polianilina de alta condutividade.

Tem sido proposto que, a presença de interações de Coulomb, impedimento dielétrico e desordem local estabilizam o estado *polaron*, embora sempre haja a presença do estado *bipolaron* ^[11, 22,23].

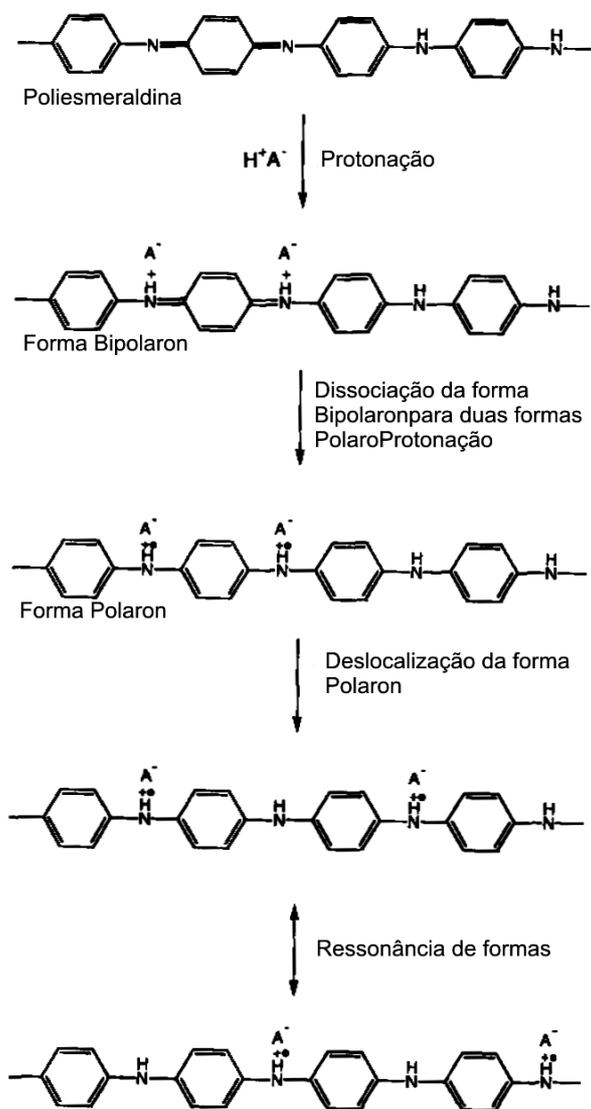


Figura 2.11: Dopagem da base esmeraldina com prótons para formar o sal de esmeraldina (forma polaron) ^[22].

A PANi pode existir em uma faixa de estados oxidados, figura 2.12. Um que pode ser dopado para o estado de alta condutividade é chamado de “Esmeraldina”, que consiste de grupos amina (-NH-) e imina (=N-) em igual proporção. Os grupos imina são

preferencialmente protonados por ácidos para proporcionar a forma *bipolaron* (sal dication).

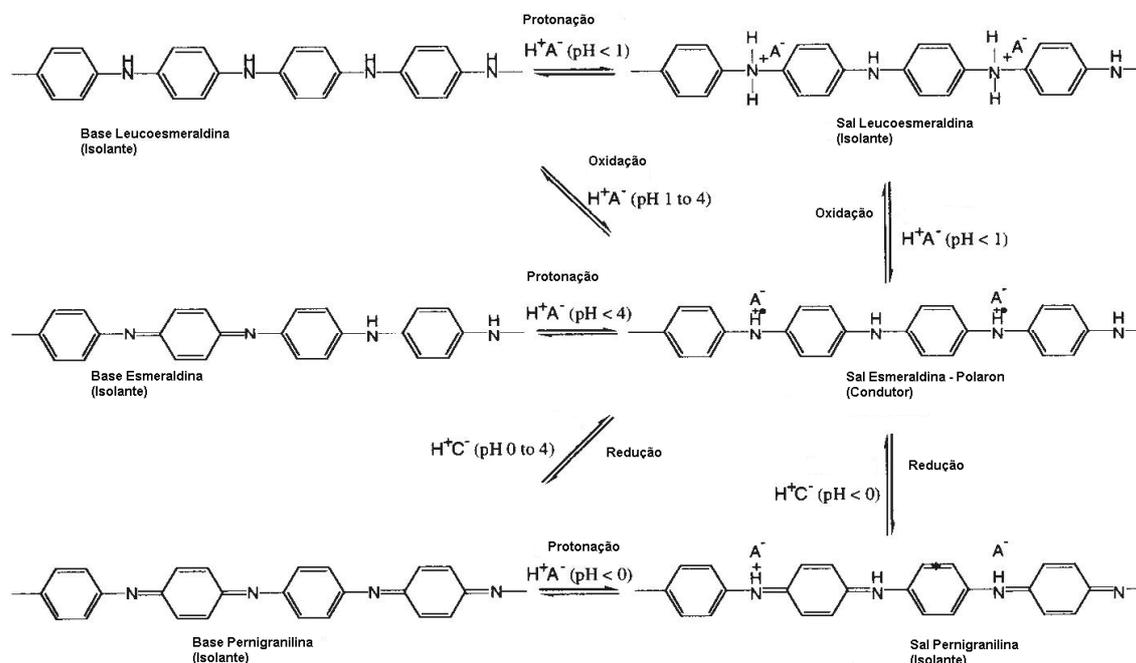


Figura 2.12: Protonação e reações redox entre as várias formas da polianilina [22].

Uma ordem estrutural tridimensional promove uma grande melhora na condutividade, contudo a pequena flexibilidade da cadeia principal da cadeia da polianilina, a alternância da ligação amina/imina e a distorção desigual das duas cadeias principais, dificultam o empacotamento.

Não só a cristalinidade tem influência no caminho dos elétrons, mas também o dopante primário, a presença de água, o dopante secundário e o histórico de processamento [22, 23,25-30]. Tem também sido relatado que a condutividade de PANi é dependente do solvente o qual ele é exposto, este fenômeno tem sido chamado de “segunda” dopagem [7, 9, 15, 20, 21, 22].

Entretanto, a dependência mais significativa é o nível de próton de dopagem [22]. A máxima condutividade da PANi ocorre quando está 50% dopada por prótons. Igualmente, a ocorrência de um fenômeno de troca de carga é necessária para produzir os níveis de

condutividade observados a 50% de dopagem, em razão da presença de outros defeitos estruturais além daqueles causados pelo excesso ou inadequadas protonagens dos grupos nitrogênio. Isto envolve troca de próton inter e intramolecular assim como transporte de elétrons. As influências da condutividade em ambientes úmidos podem ser explicadas por este mecanismo, a presença da água na massa polimérica facilita este fenômeno de troca de carga ^[12,22].

Os elétrons da cadeia principal não polar da PANi são dissipados com os grupos funcionais do heteroátomo de nitrogênio o qual pode participar das ligações de hidrogênio, bem como pode introduzir um grupo funcional polar de várias formas. No estado condutivo tal polímero possui uma carga positiva deslocada da cadeia principal e numa faixa muito mais larga de troca de íons que os tradicionais materiais.

2.8) Polianilina (PANi): Ciclo reverso de dopagem e desdopagem (“Switching Properties”) - Propriedades do polímero intrinsecamente condutivo

Como se pode ver na figura 2.13 a PANi apresenta uma variedade de respostas dependendo da carga aplicada ou da corrente, tudo isso é devido às variações químicas que ocorrem em determinadas condições. As propriedades químicas podem ser controladas através da aplicação de potenciais e/ou de ácidos ou bases. Com este comando pode-se controlar sua resposta.

A PANi é um material interessante, quando no estado protonado apresenta dois distintos processos redox. Estes processos podem ser observados usando ciclo voltagem (figura 2.13). O estado mais condutivo é a esmeraldina que ocorre entre +0,20 e +0,60 V vs Ag/AgCl. Em baixos potenciais positivos, a forma totalmente não dopada (leucoesmeraldina) é menos condutiva e é a forma totalmente oxidada (pernigranilina) que ocorre a altos potenciais.

A mudança de fase condutiva para isolante, (do inglês Switching), ocorre pela adição de ácido ou base que protona ou desprotona as cadeias poliméricas. A ocorrência de tal mecanismo é fortemente ligada ao pH, solução de pH maior que 4 faz com que a PANi perca eletroatividade por causa do sal de poliesmeraldina ^[18, 22,23].

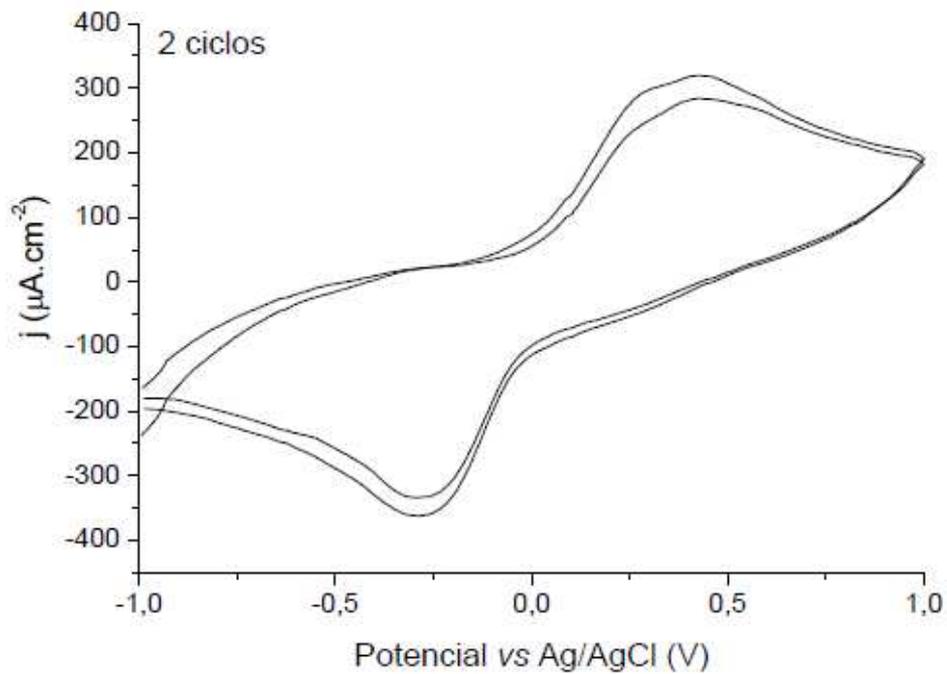


Figura 2.13: Ciclo voltagem da PANi

Polianilina mostra um mesmo comportamento de redução em meio aquoso, mas em solventes orgânicos a segunda resposta oxidativa (a mais positiva) é irreversível devido à carência de prótons no meio.

Um exemplo prático do uso desta característica é a utilização das propriedades electrocromicas em janelas inteligentes, sensores de redox e pH^[13, 14, 17].

2.9) Polianilina (PAni): Dopagem da base esmeraldina com ácido de Bronsted, HA

Polianilina é a única entre os polímeros intrinsecamente condutivos que pode ser convertida a sua forma condutiva por um processo não redox de dopagem ácida, exemplificada pela dopagem da base esmeraldina com ácido de Bronsted (HA) passando para sal de Esmeraldina (PAni /HA). Uma variedade de ácidos tem sido usado [18, 20, 21, 22, 26] como HCl, HNO₃ e H₂SO₄.

Uma importante descoberta na década de 90 foi que a solubilidade dos ácidos protônicos funcionalizados pode ser compartilhada com a PAni através do processo de dopagem, como por exemplo, a protonação da base esmeraldina pelo ácido dodecilbenzeno sulfônico formando o sal esmeraldino.

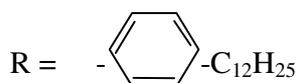
Esta solubilidade é causada pela “cauda” hidrocarbônica do dopante, enquanto a “cabeça” sulfonada forma uma ponte iônica com o radical catiônico NH⁺ em parte da cadeia da PAni.

2.10) Polianilina (PAni): Funcionalização com ácidos protônicos

Nos últimos anos vários artigos têm relatado grandes avanços no processamento da polianilina através do uso de ácidos protônicos funcionalizados. Tais ácidos agem tanto dopando a polianilina quanto aumentando a solubilidade do complexo, polianilina/dopante, em solventes orgânicos comuns [29-40].

Os ácidos protônicos funcionalizados são geralmente formados por H⁺(M⁻-R), no qual o contra-íon aniônico, (M⁻-R), contém um grupo funcional que pode ser escolhido para ser compatível com solventes não-polares ou outros ácidos polares fracos. Um ácido relatado em muitos artigos é o ácido dodecilbenzeno sulfônico, onde M⁻ = SO₃⁻

e



A longa cadeia do grupo funcionalizado do dodecilbenzeno promove solubilidade a solventes comuns como Xileno, Tolueno, Clorofórmio, etc. Por conseqüente o sal de esmeraldina da polianilina, do complexo PANi /ADBS, também é solúvel a tais solventes. Ao mesmo tempo, o ADBS pode compatibilizar a polianilina a outros polímeros, por exemplo, as poliolefinas ^[21-23, 27, 28, 30, 32-44].

2.11) Polianilina (PANi): Processamento

O processamento da polianilina de alto peso molecular tem sido relatado como de alta dificuldade ^[22, 23, 31, 32, 45, 46]. A polianilina na sua forma condutiva (sal de Esmeraldina) é tipicamente amorfa, infusível e pouco solúvel. Não é possível processar a polianilina no estado fundido, pois a temperatura de decomposição do polímero é abaixo da temperatura de fusão dos cristais da PANi ou da temperatura de amolecimento da fase amorfa da PANi. Estas dificuldades de manipulação de PANi condutiva têm sido um dos principais obstáculos no desenvolvimento de aplicações deste polímero. Por esta razão consideráveis pesquisas têm sido feitas nas últimas décadas para desenvolver rotas de processamento das polianilinas ^[32-44]. Recentemente alguns novos métodos para dissolver e processar polianilina sem mudar a estrutura molecular tem sido relatados ^[32-44].

A formação de blendas tem sido um dos métodos mais usados para facilitar o processamento da PANi, pois pode ser um processo rápido, simples, efetivo e funcional, mostrando-se assim um método econômico de resolver os problemas de processabilidade.

Blendas poliméricas são uma mistura de pelo menos duas macromoléculas. Por razões práticas, usa-se a nomenclatura Blenda quando as concentrações dos polímeros, ou copolímeros, envolvidos excedem 2% em massa. Dependendo do sinal da energia livre da mistura as blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. Em geral as misturas polímero/polímero não apresentam miscibilidade ^[64].

As propriedades das blendas imiscíveis dependem da dispersão das fases, das microestruturas envolvidas, da adesão e coesão entre as fases e da morfologia do sistema. Tais parâmetros estão intrinsecamente ligados a compatibilidades das fases.

Há três situações em que ocorre a formação da blenda imiscível, porém as macromoléculas envolvidas são compatíveis:

1. Quando a superfície da fase dispersa é molhada pela matriz polimérica;
2. Quando as fases envolvidas possuem uma interface muito interligada;
3. Quando há uma afinidade química entre as fases.

Neste trabalho o termo miscível será usado quando os polímeros da blenda tiverem, mesmo que em teoria, uma miscibilidade termodinâmica, enquanto o termo compatível será empregado quando as blends tiverem propriedades práticas úteis^[64].

Isto posto, a compatibilização dos materiais pode ser um problema e o uso de aditivos tem sido um corrente método de potencialização do uso das blends.

A configuração assim como a conformação da PANi influencia a condutividade elétrica deste polímero. Em geral, ramificações por grupos funcionais diminuem a condutividade, assim como a copolimerização entre anilina e anilina funcionalizada resultam em um polímero com condutividade intermediária, já o empacotamento da macromolécula facilita a condutividade, assim como a proximidade intermolecular facilitam a transferência de carga. Entretanto, a copolimerização e a formação de blends poliméricas, onde a PANi é misturada a um “corpo estranho”, têm sido técnicas amplamente utilizadas como meio de viabilizar o processamento da PANi nos mais diversos produtos (sensores, LEDs, janelas inteligentes).

Há outros fatores que influenciam a condutividade da PANi que devem ser levados em consideração na formação de um novo material condutivo via formação de blenda. A temperatura, a umidade e a presença de água influenciam na condutividade elétrica da PANi dopada. Entretanto a mais significativa dependência de condutividade da PANi é o nível de dopagem^[22]. Como já mencionado a máxima condutividade ocorre quando a polianilina está 50% dopada por prótons, estrutura *polaron*, e há o fenômeno de transporte de carga. Tem sido proposto que os altos níveis de condutividade sejam decorrentes do transporte de prótons inter e intramolecular, assim como, transporte de elétrons. Sendo assim, a presença de corpos estranhos, na matriz polimérica de blenda, pode dificultar os fenômenos ocorrentes na condutividade.

Estudos recentes têm elucidado caminhos muito promissores para processar PANi condutiva.

Um descobrimento muito importante no início da década de 90 foi feito por Cao, et alli. que mostrou que a solubilidade da polianilina, na sua forma condutiva, poderia ser aumentada em vários solventes orgânicos através da incorporação de ácidos dopantes (HA) tipo surfactante. Por exemplo, dopando a base esmeraldina com um ácido protônico bifuncional de cadeia longa, tal como ácido Camfo-10-sulfônico (AHCS) ou ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), é possível solubilizar parte da cadeia polimérica, que está totalmente dopada, em solventes como m-cresol, clorofórmio, tolueno e xileno. Esta solubilização é causada pela “cauda” hidrocarbônica do dopante, enquanto a “cabeça” sulfônica forma complexos iônicos com o radical catiônico NH^+ .

Aliado a esta descoberta está à utilização de arquétipo na polimerização do monômero da anilina o que vem possibilitando avanços tecnológicos no uso da PANi como polímero condutor. Esta técnica tem como base a ligação ou imobilização do monômero em uma macromolécula, arquétipo, e então a polimerização do monômero. A ligação é normalmente, mas não sempre, através de uma ligação química, como por exemplo forças de Van der Waals, ou pontes de hidrogênio, ou através de adsorções físicas ou químicas^[18, 22, 23, 32, 38]. O arquétipo é escolhido em função de uma propriedade única desejada ao polímero condutor: solubilidade em água (através do uso de um polímero sulfônico ou de um surfactante), cura por radiação, ou atividade catalítica.

Com base neste estado da arte, vários outros trabalhos foram desenvolvidos, hora utilizando um arquétipo sulfônico hora dopando a base esmeraldina da PANi com ácidos sulfônicos^[32-39].

De Paoli, et alli, apresenta vários trabalhos onde a PANi na sua forma dopada é solúvel em solventes comuns como clorofórmio e xileno. Isto é possibilitado pela dopagem da base esmeraldina com ácido dodecilbenzeno sulfônico ou com ácido tolueno sulfônico. Este aumento da solubilidade e, também, aumento da flexibilidade do composto possibilitou a formação de blendas com termoplásticos^[32-34] provando ser uma rota promissora de processamento da PANi.

Outra rota promissora é a polimerização e subsequente dopagem da anilina juntamente com a macromolécula ácido dodecilbenzeno sulfônico, que é solúvel à água, como arquétipo e dopante.

A anilina é polimerizada via emulsão oxidativa do monômero de anilina em xileno/água ou clorofórmio/água na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS). Cadeias poliméricas de PANi /ADBS de alto peso molecular e alta cristalinidade tem sido obtidas [22, 32-38] e a estrutura se apresenta de uma forma fibrilar. Tais características são atribuídas à alta solubilidade da anilina na emulsão de polimerização [22]. No trabalho de Wei Pan, et alli [38], tal técnica de polimerização foi seguida para obtenção de um complexo PANi /ADBS.

Nos trabalhos de Roselena Faez [32-34,36], são apresentados resultados referentes a formação de blendas de PANi com EPDM misturadas mecanicamente em um misturador de roscas concêntricas. Nestes trabalhos a base esmeraldina foi dopada com diferentes ácidos sulfônicos, sempre com o objetivo de desenvolver uma blenda com boas propriedades mecânicas e condutivas. Para isso, estudaram-se os efeitos do polímero condutor no processo de formação de ligações cruzadas. O desafio da formação de ligações cruzadas na borracha está na observação de que ao se usar peróxidos, composto comumente usado nesta aplicação, na presença de ácidos uma reação de decomposição heterolítica do peróxido é iniciada inibindo a formação de radicais livres necessários para a reação de ligações cruzadas. Contudo, Roselena Faez [32] mostrou que a inibição pode ser contrabalanceada ponderando a concentração de PANi dopada, com ácido, e a concentração do peróxido. Os estudos de degradação térmica mostraram que a PANi dopada com ácido age como favorecedora na degradação da matriz de borracha, EPDM, fazendo com que a termodegradação ocorra em temperaturas menores. O ocorrido foi relacionado à menor quantidade de reticulação devido à decomposição heterolítica. Contudo, esta decomposição atingiu um patamar, um máximo, e mesmo com o aumento da concentração do sal esmeraldina a temperatura de termodegradação do EPDM não continuou diminuindo. Outro ponto de destaque no trabalho em questão é que a miscibilidade, ou compatibilização entra as fases formadas, favorecem a Percolação Threshold - menos polímero condutor foi necessário na matriz isolante para se obter um composto condutivo. Faez [36] mostra também que o método de dopagem influencia na miscibilidade ou na compatibilização da blenda condutiva e conseqüentemente na condutividade. Métodos diferentes de dopagem com ácidos sulfônicos influenciam na homogeneidade, na molhabilidade e na compatibilização das fases.

Assim como os trabalhos de Faez, outros pesquisadores vêm estudando formas de compatibilizar o sal de esmeraldina com outros polímeros e desta forma obter compostos com propriedades físicas e químicas diversificadas quando comparadas aos seus polímeros precursores.

No Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina há um grupo que vem estudando a blenda de PANi dopada com ADBS com EPDM usando o Anidrido Maléico como compatibilizante. Domenech, do grupo acima citado, mostrou em seus artigos ^[39,40] que é possível obter a miscibilidade parcial da PANi /ADBS com o EPDM com o uso de anidrido maléico. Ele demonstrou isto através da técnica de deslocamento da T_g, pelas mudanças das liberdades vibracionais de alguns agrupamentos químicos e pela espectrofotometria de infravermelho. Foram encontradas evidências para a formação de interações químicas entre o MAH e a PANi dopada com ADBS, através das bandas de absorção na faixa de 3100-3500 cm⁻¹ indicando a formação de amida e pela diminuição da absorbância do MAH na frequência de 1859 cm⁻¹ sugerindo a reação do MAH ^[39]. Outro ponto a se destacar neste trabalho foram os efeitos do oxidante, (NH₄)₂S₂O₈, e do anidrido maléico na blenda. O aumento do oxidante e a presença de anidrido maléico deixaram à degradação térmica da blenda complexa, com diferentes perdas de massa em diferentes faixas de temperatura. Sua teoria para isto se baseia nas concentrações do oxidante que influenciam no agente de dopagem da PANi e pela presença do MAH. Com isso ele conclui que altas concentrações do polímero condutor induzem a uma maior separação de fase, diminui a concentração da fase rica da mistura homogênea entre o EPDM e a PANi/ADBS.

Num outro trabalho ^[35,40], Domenech utilizou uma nova rota para obter a blenda do polímero condutor. Ele preparou a base esmeraldina através da polimerização da anilina em solução de HCl e subsequente neutralização e desdopagem com amônia. Partindo da base esmeraldina em solução com o ADBS ele obteve o sal de esmeraldina (PANi/ADBS). O complexo foi adicionado a duas soluções, uma contendo EDPM e outra contendo EPDM previamente graftizado com MAH. Domenech usou uma agente de vulcanização (Vulcaresen PA 510, Hoechst- resina de base fenólica) para promover a reticulação do terpolímero em solução com a PANi/ADBS. Suas conclusões foram que a rota de dopagem, independente do meio utilizado, e a concentração de polímero condutor influenciaram na reticulação. As baixas concentrações de PANi/ADBS facilitaram a formação de radicais

livres, os quais favoreceram a formação de ligações cruzadas, enquanto que altas concentrações de PANi/ADBS ou a presença de MAH inibiram tais ligações, pois competiram pelos radicais livres. O uso do processamento via solução mostrou grande potencial, pois possibilitou uma melhor dispersão e homogeneização dos componentes na mistura, melhorando desta forma as propriedades mecânicas e elétricas da blenda de PANi/ADBS-EPDM. Domenech propõe que o MAH, melhor dispersa devido ao uso de um co-solvente, apesar de promover a compatibilização da PANi/ADBS no EPDM diminui o contato elétrico entre as fases.

No trabalho de Yong e Saad ^[41] foi mostrado que a formação de ligações cruzadas na blenda de NBR com PANi/ADBS com o uso de peróxido foi favorecida, diminuindo o tempo necessário para ocorrer as ligações cruzadas com o aumento da concentração de PANi/ADBS. Concluindo neste trabalho que a presença do ácido dopante não interferiu na eficiência dos radicais livres. Ademais a formação de radicais livres favoreceu a miscibilidade parcial dos componentes comprovadas pelo deslocamento da Tg das blendas formadas através de mistura mecânica dos componentes.

Barra ^[42] em seu trabalho utilizou um elastômero termoplástico ao invés de uma borracha. Seu intuito era a não necessidade de reticulação da matriz polimérica para obter uma blenda com boas características mecânicas. No entanto, o excesso de ADBS, que foi usado como dopante da PANi, agiu como plastificante diminuindo as características mecânicas esperadas.

2.12) *Blendas Poliméricas*

As blendas poliméricas são uma componente chave nas atuais pesquisas científicas e tecnológicas. Parte deste sucesso se deve a facilidade de preparar um novo material polimérico, com características muito diversificadas, pela simples mistura, mecânica ou em solução, de dois ou mais polímeros.

Tal realidade motiva, também, inúmeros trabalhos no sentido de desenvolver novas técnicas de caracterização com o objetivo de aumentar o entendimento das formas de misturas, das interações entre os materiais e de como estas interações afetam as propriedades finais.

2.13) *Percolação Threshold*

Quando se trata de blendas, ou compostos, de materiais condutivos um assunto de estudo é a percolação. Em sistemas de misturas de materiais condutores e isolantes elétricos, há certa concentração relativa de isolante, comumente chamada de concentração crítica, na qual o sistema passa por uma transição isolante-condutor.

A teoria da percolação é estudada há algumas décadas^[47]. O conceito de probabilidade da percolação foi sugerido por Broadbent e Hammersley em 1957, contudo o conceito físico data no início do século 19 onde Flory e Stockmayer teorizam o processo de ligação das moléculas formando macromoléculas.

A base do pensamento da teoria de escala da percolação é simples, comparada com os modelos matemáticos desenvolvidos para detalhar o processo. Parte da idéia de redes quadradas bidimensionais formadas por sítios, cada sítio está igualmente separado por uma distância e que uma fração dos sítios, p , contém um sinal.

O sinal só pode passar para outro sítio se eles forem vizinhos, separados apenas por um parâmetro de rede. Devido a isto o sinal só pode propagar de um sítio para outro se ambos se tocam através de lados. Isto posto, o tempo de existência de um sinal, supondo que um sinal só pode ficar num mesmo sítio por um tempo finito, é uma função da concentração p de sítios. Se há uma pequena fração de sítios o sinal não tem muito para onde ir, logo, o tempo de existência tende a zero quando a concentração tende a ser nula. Se há uma alta concentração, o sinal atravessa a rede rapidamente, de modo que, quando a concentração relativa tende a um o tempo de existência do sinal também tende a zero. Contudo, existe um certo valor de concentração de sítios, chamada concentração crítica (p_c), na qual o sinal sempre encontra um caminho e o tempo de existência tende a divergir. É nesta condição que se há a percolação, no limiar de formação de um primeiro caminho ininterrupto ligando as bordas opostas da rede sem que o tempo de existência do sinal tenda a zero.

2.14) Miscibilidade e Compatibilidade

Muito discutido no meio acadêmico são as denominações MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE.

Segundo Utracki^[48], o termo blenda polimérica é utilizado para nomear uma classe de materiais obtidos a partir de uma mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros. A seleção das partes se dá de uma forma de complemento: seleciona-se um polímero para agregar a característica deste ao segundo. Desta forma se obtém um novo material, que pode ter propriedades intermediárias entre as partes originais.

A seleção e o desempenho das blendas poliméricas dependem crucialmente da habilidade de prever e controlar o comportamento das fases dos polímeros selecionados. O comportamento está relacionado ao equilíbrio das fases, as interações químicas e físicas entre as partes, a morfologia das fases e das características reológicas^[48,49].

A nomenclatura proposta e seguida por Utracki para blendas poliméricas, que será seguida neste trabalho, é a seguinte:

- Miscíveis: quando a mistura de dois polímeros forma uma única fase, seguindo a teoria termodinâmica de homogeneidade (mistura é acompanhada de um valor negativo de energia livre de mistura $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$) e para ser estável a seguinte equação deve ser obedecida ($\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2$)_{T,P} > 0;
- Imiscíveis: quando a mistura de dois polímeros formarem duas fases distintas, cada constituída por uma das partes individuais ($\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0$).

A grande discussão no meio acadêmico é quanto à nomenclatura de misturas intermediárias entre miscíveis e imiscíveis. Neste trabalho o seguinte termo será utilizado para descrever esta situação:

- Parcialmente miscíveis: quando há uma terceira fase, ou mais fases, além das duas fases distintas (de uma blenda imiscível).

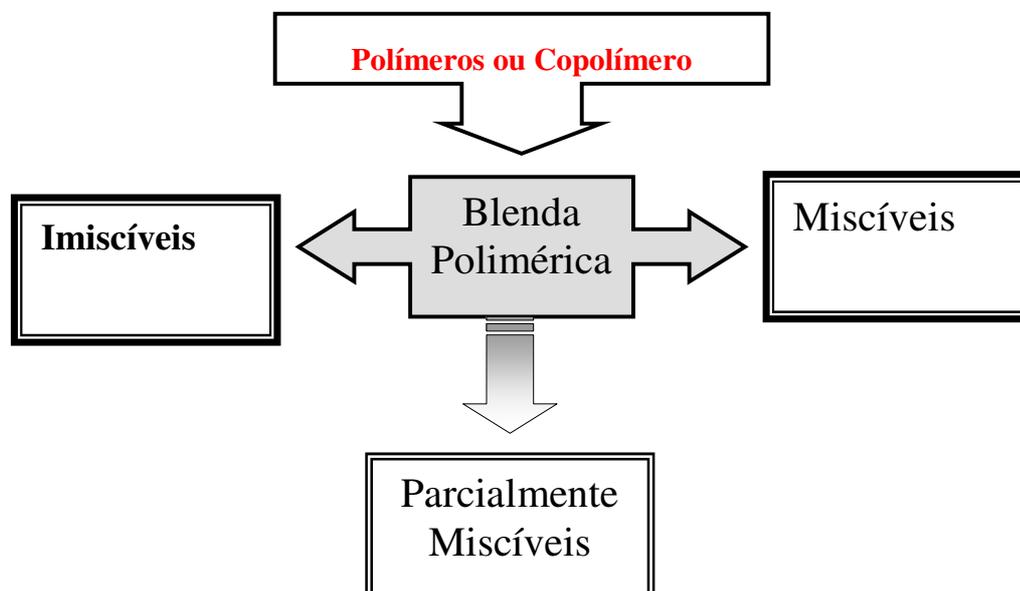


Figura 2.14 Representação esquemática das nomenclaturas usadas no trabalho.

Blendas poliméricas podem ser preparadas pelos seguintes métodos:

1. Mistura Mecânica
2. Dissolução em co-solvente
3. Misturas de látices
4. Misturas de pós
5. Processos de obtenção de IPN (Redes poliméricas interpenetrantes)

Os métodos mais comuns de obtenção são pelos processos de mistura mecânica ou pela dissolução em co-solvente e posterior evaporação do solvente. Por razões econômicas, a mistura mecânica predomina sobre as demais e é realizada em máquinas de processamento, como misturadores internos ou extrusoras. Contudo, no processamento via dissolução há uma interação intermolecular maximizada ^[49,50].

A miscibilidade das partes é obtida se prevalecerem interações específicas entre segmentos das moléculas. Estas interações podem ser do tipo dispersiva, pontes de hidrogênio ou interações iônicas. Podem ser, também, se existirem fortes forças repulsivas intramoleculares em um polímero, maior do que as forças intermoleculares de atração entre os dois polímeros. Esta condição será satisfeita se os segmentos das cadeias poliméricas tiverem estruturas químicas semelhantes. Entretanto, se não existir semelhança química

entre os polímeros (que causa um efeito sinérgico entre as fases dispersas) deve-se considerar processos de compatibilização.

O termo compatibilidade descreve todas as formas úteis de produzir blendas poliméricas com microestruturas estáveis às quais irão melhorar o desempenho do material formado. Na ausência de interações entre as partes, a ponto de promover miscibilidade, a formação de um tamanho ótimo de partícula da fase dispersa e uma morfologia estável são críticas para se ter uma blenda polimérica. Se a morfologia não é estável a fase dispersa pode coalescer durante algum estresse (mecânico ou térmico). Logo, um importante aspecto de toda a compatibilização é a promoção de uma morfologia estável. A morfologia estável pode ser promovida por adesão interfacial e/ou baixa tensão interfacial entre os polímeros [48,64].

Em altas diluições e em baixo fluxo a morfologia da blenda polimérica é controlada por três parâmetros microreológicos:

- A razão da viscosidade: $\lambda = \eta_1 / \eta_2$, onde η_1 é a viscosidade do líquido disperso e η_2 é a viscosidade da matriz
- A capilaridade: $\kappa = \sigma_{12} d / v_{12}$, onde σ_{12} e d são respectivamente a tensão de cisalhamento e o diâmetro da gota.
- O tempo reduzido: $t^* = t \gamma / k$, onde t é o tempo de deformação e γ é a taxa de cisalhamento.

A interface entre dois polímeros é caracterizada pela tensão interfacial e pelos domínios de adesão. A magnitude da tensão interfacial é determinada, primeiramente, pela diferença de polaridade entre as duas faces e também pelas tensões superficiais dos constituintes individualizados.

O compatibilizante atua como surfactante que irá migrar para a região de interface, diminuindo a tensão interfacial. Sua ação pode ser conduzida pela adição de copolímeros (aleatórios ou enxertados), modificação de homopolímeros pela inserção de grupos químicos apropriados, agentes de reticulação, adição de um co-solvente, dentre de outros métodos.

Há três aspectos de envolvidos na compatibilização [64]:

- Redução da tensão interfacial que facilitará a fina dispersão.

- Estabilização da morfologia contra uma modificação destrutiva após um subsequente processo de deformação via tensão (por exemplo processo de injeção).
- Intensificação da adesão entre as fases no estado sólido, facilitando a transferência de tensão.

A compatibilização pode ser obtida adicionando um compatibilizante a um polímero da blenda polimérica, ou preparada durante um processo reativo durante a formação da blenda, ou simplesmente misturando os componentes, onde o compatibilizante são quimicamente formados *in situ*, diretamente na interface.

2.15) *Relações termodinâmicas de equilíbrio*

As blendas são miscíveis quando os segmentos dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, em outras palavras, são homogêneas em escala molecular.

Nas blendas imiscíveis há formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha.

A energia livre de Gibbs pode ser usada para definir o estado de equilíbrio de um sistema ^[48,64]. São consideradas apenas as propriedades do sistema e não as prosperidades da redondeza. Assim a grandeza G pode ser entendida como a energia que está disponível no sistema para a realização de trabalho. O estado de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre da mistura, representada através da equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.1)$$

Onde ΔG_m é a variação molar de energia de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

A Entalpia é uma grandeza física que representa a medida da energia do sistema que está disponível na forma de calor, a pressão constante. A entalpia pode ser definida pela função de estado:

$$H=U + PV \quad (2.2)$$

Onde U é a energia interna do sistema e PV é o produto da pressão pelo volume do sistema.

Para pequenas mudanças de entalpia,

$$dH = dU + PdV + Vdp \quad (2.3)$$

A pressão constante,

$$dH = C_p dT \quad (2.4)$$

A Entropia é outra grandeza termodinâmica geralmente associada ao grau de desordem de um sistema, sendo uma função de estado cujo valor cresce durante um processo natural em um sistema isolado. Em termos moleculares, a entropia consiste da falta de ordenação no arranjo dos átomos e nas vibrações atômicas. A entropia física, em forma clássica, é dada por:

$$dS = dq / T \quad (2.5)$$

Desde que o calor, Q, seja trocado de forma reversível, uma mudança na entropia é definida como,

$$dS \geq dq/ T \quad (2.6)$$

Para mudanças naturais, condições fora do equilíbrio,

$$dq < TdS \quad (2.7)$$

E para pequenas mudanças reversíveis, sob condições de equilíbrio,

$$dq = TdS \quad (2.8)$$

Assim sendo ^[64,65], quando um sistema de mistura se encontra em equilíbrio dinâmico, processos reversíveis, $\Delta G_m = 0$. Em sistemas imiscíveis, presença de mais de uma fase, $\Delta G_m > 0$ (uma vez que a variação da desordem molecular é menor que energia dada ao sistema, há um agrupamento mais ordenado dos átomos). Já em sistemas miscíveis, constituído por uma única fase, $\Delta G_m < 0$.

Deste modo fica claro que G tende, em equilíbrio, a um mínimo.

Para que o sistema seja miscível e estável, além de $\Delta G_m < 0$, deve satisfazer a relação [64].

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{T,P} > 0 \quad (2.9)$$

Onde ϕ é a fração volumétrica de cada componente i . Esta relação assegura a estabilidade contra a separação de fases.

A energia livre para qualquer fase, G , é dependente da temperatura, pressão e composição.

Nas substâncias puras a composição não é variável e a pressão influencia pouco. No entanto, a energia livre varia com a temperatura. Assim sendo, a fase com menor energia numa dada temperatura será a mais estável. A figura 2.15 mostra as curvas de energia livre dos estados líquidos e sólidos de uma substância. Pelo gráfico a baixas temperaturas a fase sólida é mais estável. Com o aumento da temperatura a energia livre da fase líquida diminui até certa temperatura onde as fases líquidas e sólida estão com a mesma energia livre, permanecendo em equilíbrio termodinâmico, coexistindo. Mantendo o processo de aumento de temperatura a fase líquida se torna mais estável que a sólida existindo desta forma apenas a fase líquida.

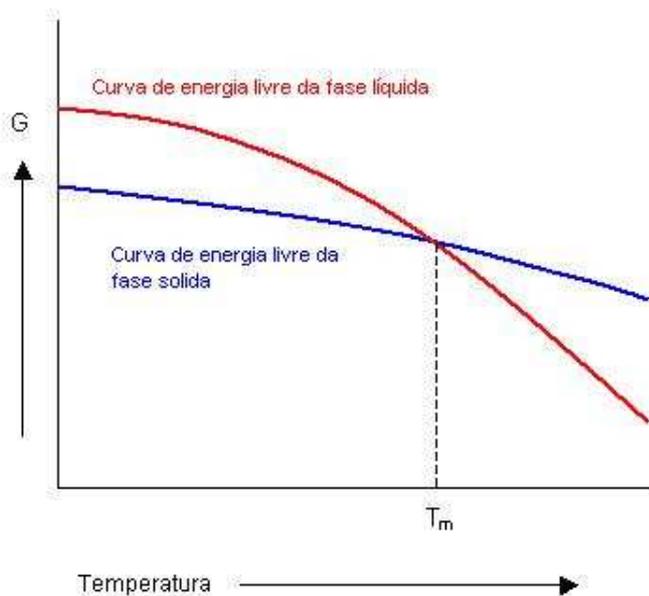


Figura 2.15: Curva de energia livre de substâncias puras. [66]

Blendas poliméricas miscíveis são advindas de um mistura que se torna homogênea em nível molecular. O valor de $T\Delta S_m$ é sempre, numa mistura, positivo desde que haja um aumento na entropia do sistema em decorrência da mistura ^[65]. Logo, o sinal de ΔG_m sempre dependerá da entalpia de mistura, ΔH_m . As macromoléculas envolvidas na mistura formam uma simples fase se a contribuição da entropia para a energia livre exceder a contribuição da entalpia,

$$\Delta H_m < T\Delta S_m \quad (2.10)$$

Para a maioria das blendas a miscibilidade aumenta com o aumento da pressão. O efeito depende da magnitude do calor/temperatura da mistura, ΔH_m . Para $\Delta H_m < 0$ a miscibilidade é aumentada através da compressão, por outro lado se $\Delta H_m > 0$ ela é diminuída.

A representação esquemática da figura 2.16 mostra um diagrama de fase ^[64]. Há três regiões com diferentes graus de miscibilidade:

1. A região entre a binodal há uma única fase, mistura miscível;
2. As quatro regiões metaestáveis entre binodal e espinodal;
3. As regiões contornadas pela curva Espinodal há duas fases coexistindo, mistura imiscível.

Em outras palavras, a curva binodal define o comportamento de estabilidade de fase, enquanto que a curva espinodal está relacionada com o mecanismo de cinética de processos de separação de fase.

O diagrama também mostra duas temperaturas críticas de solução, a mínima, comumente chamada de LCST (Low Critical Solution Temperature) que está em temperatura mais alta e a máxima, comumente chamada de UCST (Upper Critical Solution Temperature) que está numa temperatura mais baixa.

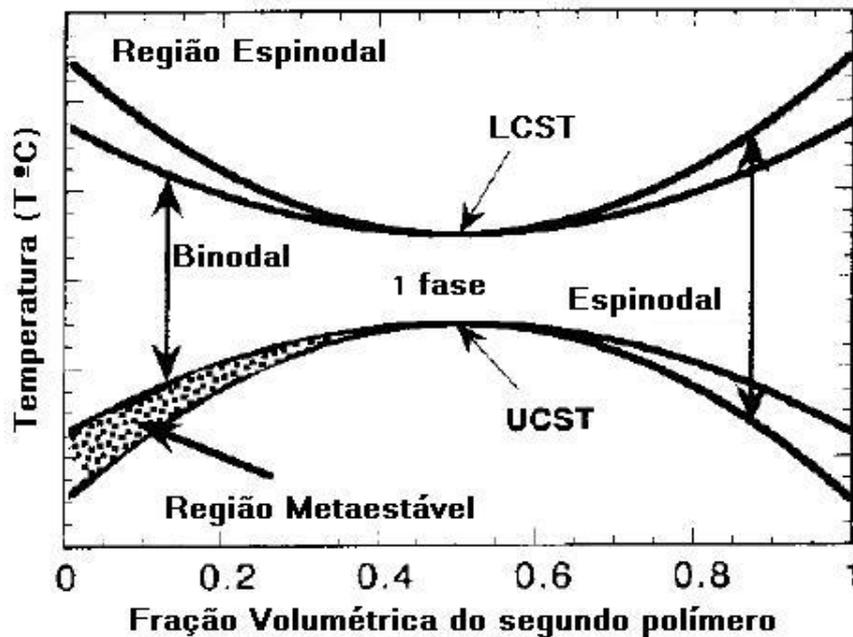


Figura 2.16: Diagrama de fase para misturas de líquidos com as temperaturas de solução críticas. ^[64]

As condições termodinâmicas para cada região é dada por:

$$\text{Espinodal : } \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (2.11)$$

$$\text{Pontos Críticos: } \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (2.12)$$

A separação de fase acontece quando uma fase única muda de composição, temperatura ou pressão forçando a mudança para região metaestável ou Espinodal. Quando o sistema passa da região homogênea para região metaestável, a separação de fase ocorre através de pequenas nucleações seguidas pelo crescimento dos domínios de uma nova fase.

Para mistura de polímero, ΔG_m depende essencialmente de ΔH_m , que por sua vez depende da interação molecular e ΔS_m se anula para mistura de líquidos com elevada massa molar. Assim, quanto maior for à interação entre os polímeros mais ΔH_m se aproxima de zero, tornando ΔG_m sempre negativo, ou seja, a blenda será sempre miscível.

2.16) Teoria de misturas - Huggins-Flory

Para um sistema binário que contém um ingrediente $i=1$ ou 2 (normalmente quando a teoria é usada para mistura de polímeros $i=1$ é para o solvente ou matriz e $i=2$ para o polímero em menor concentração) a relação de Huggins-Flory tem sido expressa em várias formas ^[64]:

$$\begin{aligned}\Delta G_m / RTV &= (\phi_1 / V_1) \ln \phi_1 + \phi_2 / V_2) \ln \phi_2 + (\chi_{12} / V_1) \phi_1 \phi_2 \\ \Delta G_m &= RTV [(\phi_1 / V_1) \ln \phi_1 + \phi_2 / V_2) \ln \phi_2] + B \phi_1 \phi_2 \\ \chi_{12} / V_1 &= \chi'_{12}; \quad B \equiv \chi_{12} RT(V/V_1)\end{aligned}\tag{2.13}$$

Onde B é a energia de interação dos segmentos dos dois polímeros na mistura, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e V_i é o volume molar do componente i .

Os dois primeiros termos logarítmicos dão a entropia combinacional da mistura, enquanto que o terceiro termo está relacionado à entalpia. Como em blendas V_i é muito grande faz com que a entropia combinacional da mistura seja muito pequena. Assim, a miscibilidade ou imiscibilidade do sistema depende principalmente dos valores do terceiro termo: $(\chi'_{12}) \phi_1 \phi_2$.

Aplicando a equação 13 a condição de separação de fase (ponto crítico): $(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2)_{T,P} = (\partial^3 \Delta G_m / \partial \phi^3)_{T,P} = 0$ e tratando o parâmetro de interação binária, χ_{12} , como uma constante, a condição crítica para a separação de fase pode ser expressa como ^[64]:

$$\chi'_{12} \equiv \chi_{12cr} / V_1 = (V_1^{-1/2} + V_2^{-1/2})^2 \cong (N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2})^2 / 2\tag{2.14}$$

$$B_{cr} = (RTV) / 2 ((V_1^{-1/2} + V_2^{-1/2})^2 \cong (RT / 2) (N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2})^2\tag{2.15}$$

Onde N_i é o grau de polimerização do polímero $i=1$ ou 2 . A equação 15 apresenta a condição de miscibilidade para o sistema com diferentes pesos moleculares. Três casos distintos podem acontecer:

- Solução de solvente: $V_1=V_2$ ou $N_1=N_2 = 1$, haverá miscibilidade se $\chi_{12} < \chi_{12cr}=2$
- Solução de polímero: $V_1/V_2 \rightarrow \infty$ ou $N_1 = 1$ e $N_2 \rightarrow \infty$, haverá miscibilidade se $\chi_{12} < \chi_{12cr}=1/2$
- Blenda polimérica: V_1 e $V_2 \rightarrow \infty$ ou $N_1=N_2 \rightarrow \infty$, haverá miscibilidade se $\chi_{12} < \chi_{12cr}= 0$

Originalmente, antes do trabalho desenvolvido por Hildebrand, o parâmetro $\chi_{12} \geq 0$ era assumido como um valor característico, único, para um dado sistema. Entretanto, sabe-se hoje que o parâmetro χ_{12} para soluções poliméricas é uma função complexa de muitas variáveis (concentração, temperatura, pressão, peso molecular, etc.). Para o cálculo do diagrama de fase isobárico, a influência das duas primeiras variáveis deve ser expressa como:

$$\chi_{12} = \sum_{i=0}^{n \leq 2} a_i \phi_2^i \quad \text{e} \quad a_i = \sum_{j=-1}^{m \leq 2} a_{ij} T^j \quad (2.16)$$

2.17) *Compatibilização de Poliolefinas*

A compatibilização das poliolefinas através da sua funcionalização com monômeros contendo grupos carboxílicos, como por exemplo, o anidrido maléico^[51-57], vem chamando a atenção tecnológica principalmente porque com isso há a compatibilização da poliolefina com termoplásticos polares. Além disto, a funcionalização melhora as propriedades físicas e químicas da macromolécula olefinica^[52, 58,59].

A forma mais utilizada de graftização da poliolefina é por processamento reativo via radicais livres, promovidos normalmente por peróxido. Contudo, a presença do peróxido pode promover também a formação de ligações cruzadas, assim como, à degradação de cadeias, via cisão. Polietileno na presença de peróxido reticula, forma ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, enquanto que o peróxido promove a quebra da macromolécula do polipropileno. Assim sendo, na funcionalização de EPR e EPDM com anidrido maléico

iniciado por peróxido há concomitantemente a formação de ligação cruzada na unidade repetitiva de etileno e quebra de cadeia na unidade repetitiva do propileno ^[51]. Logo a proporção entre etileno e propileno no copolímero, ou no terpolímero, é um importante fator no processo de graftização, pois irá influenciar no tamanho médio das cadeias poliméricas graftizada com MAH.

Outra dificuldade tecnológica do uso de MAH está na característica do anidrido apresentar baixa solubilidade em elastômeros à base de etileno e propileno ^[54]. Uma mistura de fundido de EPDM com MAH tem um limite de 1,6% em massa de MAH como mistura compatível, logo a reação de funcionalização ocorre, normalmente, na interface. Isto significa que a eficiência da reação é dependente da taxa de difusão do MAH na fase EPR, ou EPDM, especialmente numa concentração elevada de peróxido. Acrescida e esta dificuldade há a baixa estabilidade térmica do MAH que volatiliza a altas temperaturas ^[51,54].

No sentido de ampliar a eficiência da funcionalização, estudos têm sido feitos sobre o uso de um co-solvente no processamento do EPR com MAH, onde se tem um aumento da área de contato entre o EPR e o MAH ^[54, 55, 58].

3) Materiais e Métodos

3.1) *Materiais utilizados*

O EPR utilizado foi um material polimérico comercial, Keltan 740 com porcentagem de eteno entre 60,4% a 67,6%, amorfo, com densidade entre 0,86 a 0,90 g/cm³, muito empregado na formação de fitas isolantes pelo processo de extrusão. O material foi triturado, em moinho de facas, e separado com auxílio de peneira de 1 mm. A porção mais fina, que passou pela peneira, foi utilizada na preparação da blenda

Enquanto a PANi foi gentilmente cedida pelo pesquisador Dr. Olacir Alves Araújo^[69], o qual em sua tese de doutorado obteve PANi dopada com ADDBS em escala pré-piloto utilizando um reator de vidro. A síntese da PANi foi executada em solução aquosa onde a anilina (Vetec, p.a) foi polimerizada na presença de ADDBS (Hoescht, 95%), fazendo com que o material obtido já se apresentasse na forma de complexo PANi/ADDBS, sal de esmeraldina – forma condutiva da polianilina. Pelo estudo de rendimento conduzido pelo Dr. Araújo, o produto da síntese apresentou 50% de suas unidades repetitivas oxidadas as quais estavam dopadas com o ADDBS que se estava em excesso no produto final. O produto proveniente da síntese, pó de PANi/ADDBS, foi moído em moinhos de facas KA Werke A11 Basic e posteriormente triturado em almofariz.

Os agentes utilizados para estudo de compatibilização foram o peróxido de dicumila (Retilox) e o anidrido maléico (Elekeiroz). O peróxido usado, nome comercial Retilox HP 2006, tinha um princípio ativo de 45% (+/- 2%) e oxigênio ativo de 3,54% (+/- 0,06%). Enquanto o anidrido maléico usado possuía o teor de anidrido maléico de 99,5%.

O solvente utilizado foi o Xileno (Merk, p.a.).

3.2) *Preparação das Blendas*

3.2.2 Blendas sem anidrido maléico (MAH):

Triturou-se a borracha EPR em moinho de facas e passou-se o produto triturado em peneira com abertura de 1 mm. A porção mais fina foi adicionada ao solvente xileno, os quais num Becker foram agitados mecanicamente e mantidos a uma temperatura constante de 60⁰C. Após total dissolução do EPR, aproximadamente 2 horas de agitação, adicionou-se o complexo PAni/ADBS na forma de pó. A solução foi agitada por mais 4 horas a temperatura constante de 60⁰C, produzindo-se assim as blendas: EPR-PAni/ADBS. A tabela 3.1 apresenta as concentrações das blendas que seguiram o procedimento acima citado.

Tabela 3.1

PAni/ADBS (% em massa)	EPR (% em massa)
10	90
20	80
40	60
50	50

Blendas com porcentagem acima de 50% de PAni/ADBS se apresentaram quebradiças, algo que não era objetivo deste trabalho. Enquanto, blendas abaixo de 10% apresentaram uma condutividade elétrica superficial muito baixa. Por consequência, o foco do trabalho ficou sobre as blendas descritas nas tabelas 3.1 e 3.2.

3.2.2 Blendas com anidrido maléico (MAH):

Seguiram-se os mesmos procedimentos acima citado para a dissolução do EPR. Na seqüência, adicionaram-se 0,1% em massa de peróxido dicumila e 2% em massa de MAH. Com o objetivo de formar radicais livres e assim graftizar o MAH no EPR, além de promover a formação de ligações cruzadas no EPR. Posteriormente adicionou-se o complexo PANi/ADBS. Todo este processo foi sob agitação numa temperatura constante de 60°C. A segunda parte da reação dos componentes químicos e dissolução foi mantida em agitação por 4 horas. A tabela 3.2 apresenta as concentrações das blendas estudadas neste trabalho e que foram processadas segundo o procedimento acima citado.

Tabela 3.2

PAni/ADBS (% em massa)	EPR (% em massa)	Peróxido de Dicumila (% em massa)	Anidrido Maléico (% em massa)
10	87,9	0,1	2
20	77,9	0,1	2
40	57,9	0,1	2
50	47,9	0,1	2

3.3) *Formação do filme:*

Despejou-se a solução em uma das extremidades de uma caixa de vidro formando um cordão de solução. Passou-se uma régua, a qual estava presa a um braço metálico com ajuste de altura micrométrico, sobre o cordão de uma só vez até a outra extremidade da caixa de vidro. O filme formado foi mantido a temperatura de 25⁰C até a total evaporação do solvente.

Para análise via Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier os filmes formados apresentaram espessura média de 60 μ m (+/- 5 μ m).

Para obter as medidas de Condutividade Volumétrica os filmes formados apresentaram espessura média de 350 μ m (+/- 30 μ m).



Figura 3.1: Dispositivo de formação de filme com controle micrométrico.

3.4) *Procedimentos Gerais de Caracterização*

Medidas de Condutividade Volumétrica: Estas medidas foram realizadas segundo o método de Coleman^[70]. O cálculo da condutividade foi a partir de valores medidos de potencial aplicado e corrente elétrica lida na amostra. O porta amostra, figura 3.1, é constituído de quatro fios de ouro igualmente espaçados a uma distância de 3,0 mm. Foi utilizado uma fonte de voltagem programável Keithley-230. Utilizou-se durante a análise o potencial de 0,1V, com tempo de eletrificação de 60 segundos. A umidade relativa do ar foi de 50 a 53%, a $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

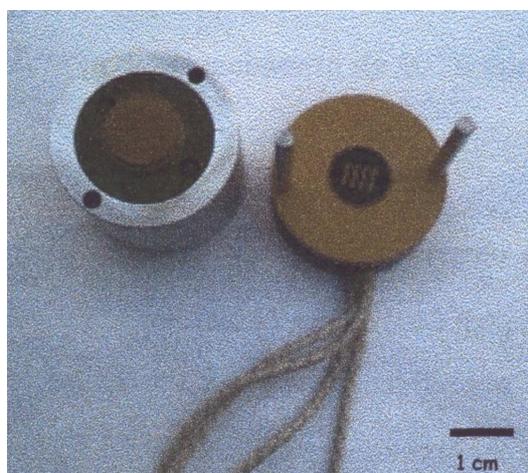


Figura 3.2: Porta amostra do medidor de condutividade

Análise Termogravimétrica (TGA): Mede a perda de massa dos materiais em função da temperatura. O equipamento utilizado neste trabalho foi o TGA Q 500 com testes conduzidos em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de nitrogênio sobre a amostra de 90 ml min^{-1} e de 10 ml min^{-1} sobre a balança. A taxa de aquecimento foi $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 30°C a 900°C .

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): A amostra e a referência são aquecidas separadamente. A potência desses aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer efeito térmico na amostra, de maneira a manter a amostra e a referência em temperaturas sempre idênticas. Neste trabalho utilizou-se o equipamento DSC Q 100

em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 ml min^{-1} , sob taxa de aquecimento de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de -100°C a 200°C .

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):

Quando as macromoléculas de um polímero absorvem radiação na região do infravermelho, esta energia é suficiente apenas para excitar seus estados rotacionais e vibracionais. Esta absorção é quantizada, ocorrendo para comprimentos de onda bem definidos de acordo com os tipos de átomos e ligações presentes na molécula. O equipamento utilizado foi o Thermo Nicolet modelo Nexus 470.

Microscópio óptico (MO):

Permite a visualização ampliada e tridimensional dos objetos sob observação, possui objetivas com zoom ratio de 0,75 a 5,0, com aumento de até 50 vezes. O equipamento utilizado foi o Motic SMZ-168.

Microscópio eletrônico de Varredura (MEV):

É um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra com aumento de 5 a 300.000 vezes. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica, as quais são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. O equipamento utilizado foi o MEV Leica LEO440i.

4) Resultados e Discussões

4.1 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos polímeros foi estudada usando a técnica de TGA, juntamente com o uso da primeira derivada em função da massa.

As figuras de 4.1 a 4.3 (porcentagem de perda de massa em função da temperatura) referem-se aos resultados obtidos nas análises de TGA para as blendas de EPR-PAni/ADBS, EPR/MAH-PAni/ADBS e para os polímeros, de EPR e PAni/ADBS; utilizou-se também para as análises dos resultados o recurso da primeira derivada da massa em função da temperatura.

A figura 4.1 mostra o resultado da perda de massa da polianilina dopada (PAni/ADBS). Nesta figura observam-se três fases de perdas de massas, as quais são:

1°. Ao redor de 53°C - Pequena perda de massa, cerca de 1%, o que tipicamente corresponde à saída de umidade, solventes ou moléculas de baixo peso molecular.

2°. Ao redor de 295°C – Provavelmente advinda da decomposição da cadeia alifática do ADBS, a qual degrada ao redor de 250°C. ^[35,36]

3°. Ao redor de 419°C - Pequena perda de massa, cerca de 8%, que pode estar associada com a mudança de configuração do complexo (formação de ligações cruzadas através de quebras de ligações da cadeia principal do polímero, rearranjo e, posteriormente, degradação da cadeia). ^[22]

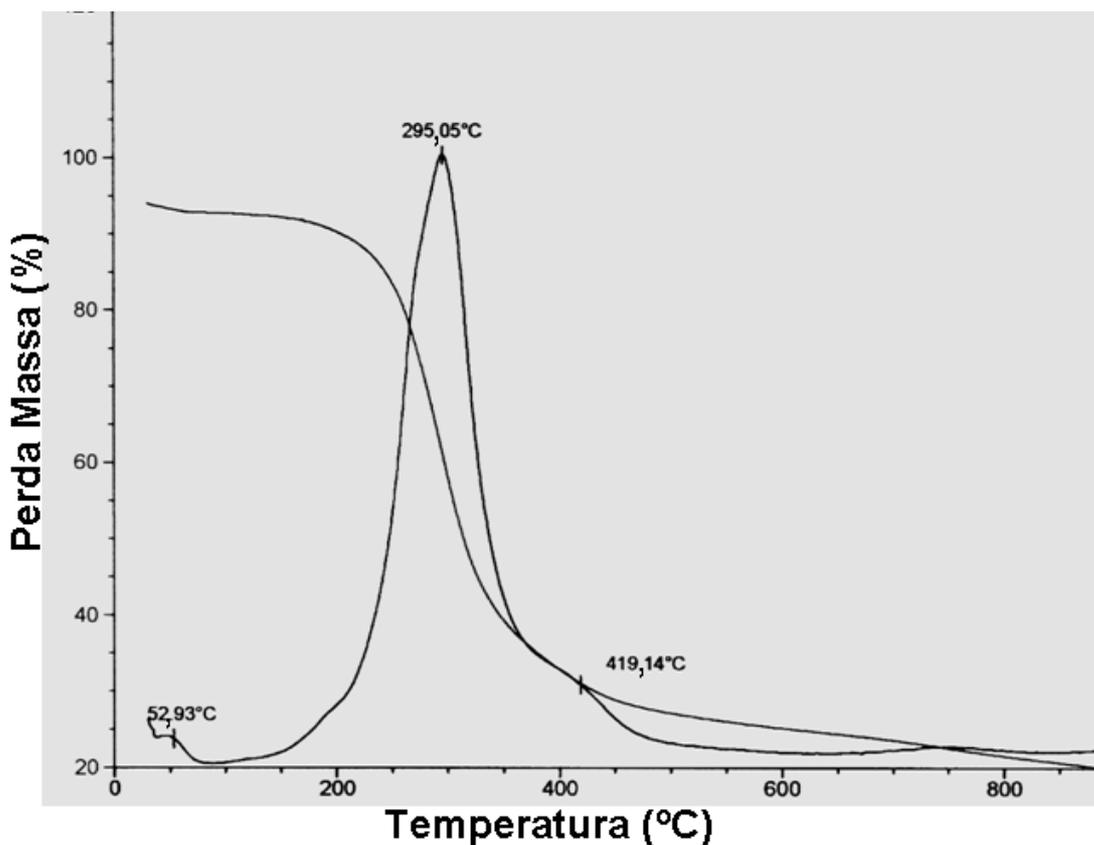


Figura 4.1: Perda de massa em função da temperatura da PANi/ADBS: TGA e DTGA.

Com objetivo de melhor visualizar estas pequenas perdas de massa, principalmente da primeira e da terceira fase, utilizou-se o recurso da primeira derivada (DTGA). Cabe ressaltar que tais desvios na linha base, melhores detectadas visualmente pelo DTGA, não se atribuem a ruídos do sistema, pois se reproduzem nas duplicatas das análises da PANi/ADBS e em todas suas blendas. Além de não ter sido identificado comportamento semelhante nas análises do EPR.

Zilberman et al.^[22], também observaram três perdas de massas (1°: ~100°C; 2°: ~330°C; 3°: ~480°C) distintas em suas análises de TGA de PANi/ADBS. No entanto no presente trabalho o polímero condutor apresentou uma menor estabilidade térmica, pois perdeu massa em temperaturas mais baixas que no trabalho de Zilberman et al.^[26]. Isto pode estar relacionado à quantidade de dopante (ADBS) o qual apresenta cadeias mais curtas que a PANi, o que leva a uma menor estabilidade térmica do complexo quando ele é utilizado em excesso, como é o caso deste trabalho.

Faez et al.^[32, 33,36], os quais também utilizaram excesso de ADBS, discutiram que ocorre uma primeira perda de massa na degradação térmica do ADBS ao redor de 100°C, que se relaciona à presença de água, e que a degradação térmica da substância iniciou próxima a temperatura de 160°C terminando ao redor de 300°C. Quanto ao complexo polimérico, PANi/ADBS, argumentaram que ele apresentou três perdas de massa (1°: ~100°C, 2°~250°C e 3°~400°C). Tais resultados concordam com o presente trabalho, isto é, observa-se que o excesso de ADBS diminui a estabilidade térmica do complexo PANi/ADBS e que ele perde massa em três estágios.

Na figura 4.2 apresentam-se os resultados das perdas de massa em função da temperatura para o EPR, onde a figura (a) é para o EPR puro e a figura (b) é do EPR com 2% de MAH e 0,1% de peróxido. Observam-se nestas figuras que ocorreu apenas uma perda de massa e que para a amostra contendo MAH e peróxido houve um acréscimo de 5°C, de 460°C para 465°C, na estabilidade térmica do elastômero, indicando que a presença do MAH e do peróxido promoveu, provavelmente, a graftização e a formação de ligações cruzadas no EPR. Algo que também foi observado por Schmidt^[35], V. et al, onde as faixas de termo degradação foram de 330-520⁰C para o EPDM puro e de 395-525⁰C para o EPDM que sofreu a graftização do MAH.

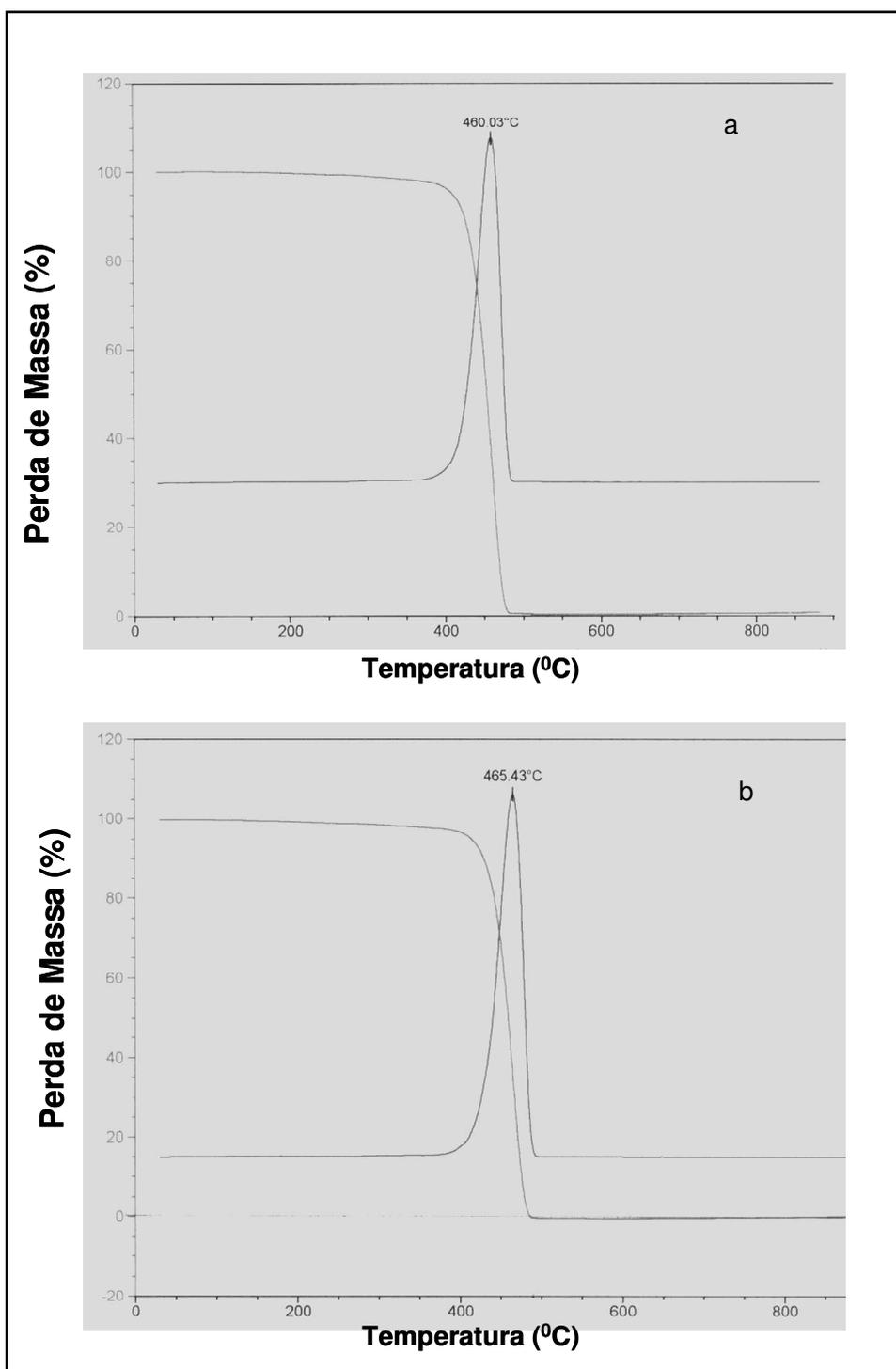


Figura 4.2: Perda de massa em função da temperatura: (a) EPR e (b) EPR com 2% de MAH: TGA e DTGA.

Apresentam-se nas tabelas 4.1 e 4.2 os resultados das análises de TGA das misturas dos polímeros EPR e PANi/ADBS, sendo que na tabela 4.1 tem-se os resultados de TGA das misturas dos polímeros EPR e PANi/ADBS sem adição de peróxidos e MAH e na tabela 4.2 das blendas com adição de peróxido e MAH. Observa-se através destas tabelas que o comportamento das blendas é semelhante a da PANi/ADBS, ou seja, ocorrem perdas de massas em três diferentes faixas de temperatura. Observa-se, também, que as perdas de massa estão relacionadas à quantidade de PANi/ADBS na blenda, isto fica mais claro observando as figuras 4.3, 4.4 e 4.5. Com o aumento da quantidade de polímero condutor na blenda a temperatura de termodegradação ocorre numa temperatura maior, independente do estágio em questão.

Tabela 4.1: Resultados das perdas de massa das blendas de EPR com PANi/ADBS, sem peróxido e MAH.

	Temperatura (°C)	Porcentagem massa (%)	Porcentagem de Pani/ADBS (%)
Primeira perda de massa	57,7	1	10
	68,0	1	20
	67,0	3	40
	95,6	4	50
Segunda perda de massa	287,7	5	10
	289,3	8	20
	299,2	17	40
	335,6	26	50
Terceira perda de massa	465,5	93	10
	462,7	86	20
	464,9	72	40
	463,1	55	50

De acordo com as tabelas 4.1 e 4.2 os resultados para perda de massa das blendas de EPR com PANi/ADBS mostram as seguintes três faixas de temperatura:

1°. Entre 58 °C e 95°C – Corresponde à saída de umidade, solvente e/ou moléculas de baixo peso molecular.

2°. Entre 275 e 330°C - Atribuída a termo decomposição do complexo PANi/ADBS, em razão da termo-decomposição do ADBS.

3°. Entre 459 e 465°C - Correspondente a degradação do EPR.

Na tabela 4.2 apresentam-se os resultados da perda de massa para blendas EPR-PAni/ADBS contendo 2% de MAH e 0,1% de peróxido. Quando formuladas na presença do compatibilizante e do formador de ligações cruzadas, MAH e peróxido, as blendas tendem a diminuir a estabilidade térmica em relação às blendas sem MAH e o peróxido. Tal resultado é concordante com a suposição de Domenech et al.^[16; 25], onde ressaltaram que a presença de 2% de MAH na cadeia principal do polímero abaixou a temperatura de termo decomposição da blenda EPDM/MAH-PAni/ADBS.

Tabela 4.2: Resultados das perdas de massa das blendas de EPR, com 2% de MAH, 0,1% de peróxido, e com PANi/ADBS.

	Temperatura (°C)	Porcentagem massa (%)	Porcentagem de PANi/ADBS (%)
Primeira perda de massa	69,3	1	10
	73,4	1	20
	54,7	6	40
	88,5	7	50
Segunda perda de massa	274,8	3	10
	284,5	9	20
	288,7	16	40
	319,9	24	50
Terceira perda de massa	459,1	94	10
	462,6	82	20
	465,3	66	40
	463,8	58	50

De acordo com a figura 4.3, referente à primeira perda de massa em função da temperatura para blendas de EPR-PAni/ADBS sem e com MAH e peróxido, observa-se que

a presença do EPR no complexo PANi/ADBS dificulta a saída dos componentes de baixo peso molecular – solventes, umidade e moléculas de baixo peso molecular - que ocorre em temperaturas mais altas que o complexo puro, todas acima de 53°C. Supõe-se, também, que há uma correlação direta entre a concentração da PANi/ADBS e a temperatura da primeira perda de massa, pois o aumento da concentração da PANi faz com que a temperatura de degradação das moléculas de baixo peso aumente, além de aumentar a porcentagem da massa perdida.

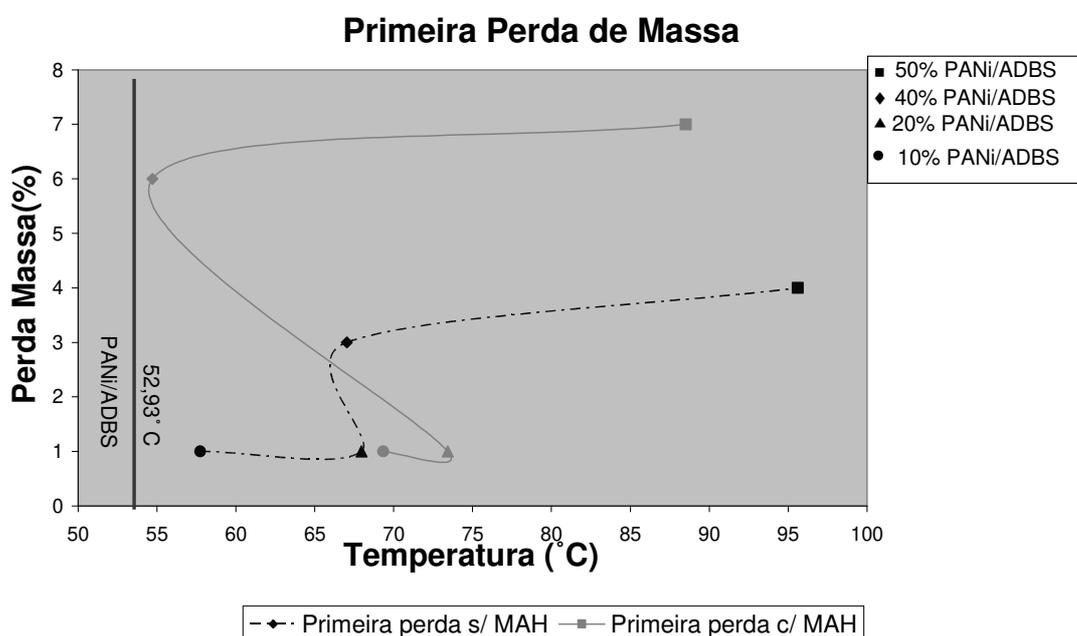


Figura 4.3: Porcentagem da primeira perda de massa versus temperatura para blendas de EPR/PAni/ADBS

Na figura 4.4 apresentam-se os resultados da segunda perda de massa para as blendas EPR-PAni/ADBS com e sem MAH e peróxido. Ressalta-se aqui a criticidade desta perda de massa, pois é nesta fase que a capacidade condutiva de elétrons da blenda polimérica sofre interferência, devido à degradação do complexo PANi/ADBS (segundo a literatura ^[35], o ADBS degrada termicamente ao redor de 250°C). Observa-se pela figura 4.4 que há uma correlação direta, mais clara que a primeira perda de massa, entre a concentração de PANi/ADBS e a estabilidade térmica da blenda, ou seja, aumentando a concentração de PANi/ADBS aumenta-se a temperatura de degradação do segundo estágio.

Observa-se, também, que para as menores quantidades de PANi/ADBS a decomposição da cadeia alifática do ADBS, e conseqüentemente do complexo PANi/ADBS, é facilitada pela presença do EPR, pois ocorre em temperatura mais baixa do que no complexo puro, 295^oC (figura 4.1). Outro fato é que o peróxido e MAH diminuem a estabilidade térmica das cadeias alifáticas do ADBS, isto é, perdem mais massa em temperaturas menores em relação à blenda sem MAH. Um ponto importante a ser destacado neste trabalho é que a blenda com 50% de PANi aumenta a estabilidade térmica do complexo PANi/ADBS, elevando a termo decomposição da blenda condutora a temperaturas superiores a 320°C, ou seja, ela é mais termoestável que o polímero condutor puro que termo degradou a 295^oC. Schmidt, et al.^[35], em seus trabalhos atribuíram o aumento da estabilidade térmica da blenda de EPDM com PANi/ADBS a formação de ligações cruzadas, a qual fez com que não ocorressem grandes perdas de massa na faixa da degradação do complexo PANi/ADBS. Estes resultados estão em desacordo com Zilberman et al.^[22], pois estes sugeriram que o excesso de ADBS induz a degradação de agentes formadores de ligações cruzadas, inibindo a formação de radicais livres.

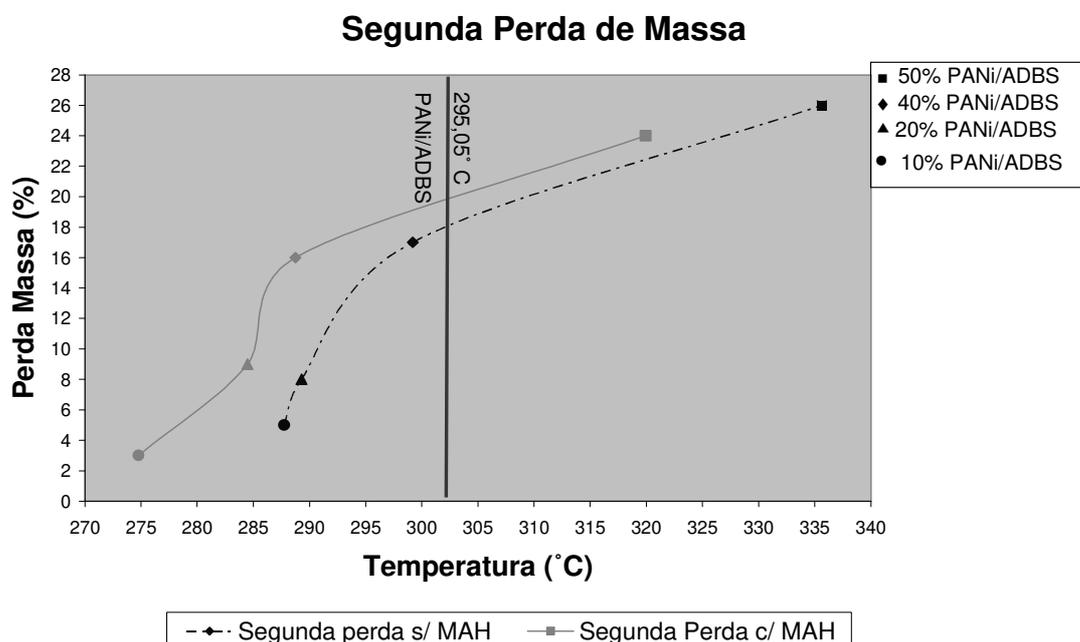


Figura 4.4: Porcentagem da segunda perda de massa versus temperatura para blendas de EPR/PAni/ADBS

Na figura 4.5 apresentam-se os resultados da terceira perda de massa em função da temperatura para blendas de EPR-PAni/ADBS. Observa-se que a blenda com presença de

MAH e concentração de 10% de PANi/ADBS foi a que apresentou a menor estabilidade térmica no terceiro estágio de perda de massa (459°C), temperatura próxima da decomposição do EPR puro, 460°C. Nas demais concentrações, 50%, 40% e 20% e para todas as blendas sem o MAH, a terceira perda de massa ocorreu em torno da temperatura de 464⁰C, que se aproxima da temperatura de decomposição do EPR com MAH, que foi de 465⁰C.

Supõe-se que o complexo PANi/ADBS degrada em temperaturas menores que a do terceiro estágio, entre 275°C e 335°C, pois como já foi discutido o ADBS degrada no segundo estágio. Assim sendo, a blenda condutiva, objeto do presente trabalho, apresenta uma estabilidade térmica inferior a 340°C, contudo tal temperatura é superior ao do polímero puro, PANi/ADBS, o qual teve uma termodegradação do complexo a 295°C. Tal afirmação baseia-se no fato que a PANi apenas conduz eletricidade quando no seu estado dopado, que é proporcionado pela ADBS. Assim, a blenda só pode ser usada como material condutivo se apresentar em sua formulação ADBS, portanto a temperatura de degradação da blenda está relacionada à temperatura de degradação do ADBS e não a temperatura de degradação de toda a blenda.

Não se pode observar uma degradação ao redor de 419°C nas blendas em estudo, temperatura esta que foi a da termodegradação da PANi no polímero puro. Isto leva a suposição de que a PANi deve ter degradado ao redor da temperatura de degradação do EPR, faixa de temperatura da terceira perda de massa.

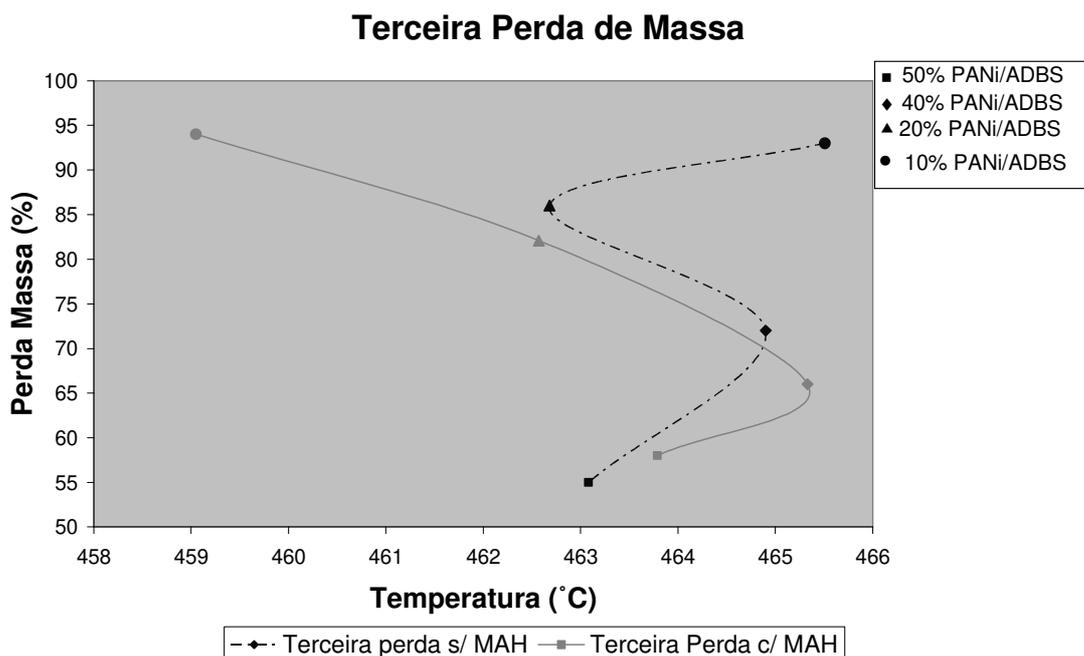


Figura 4.5: Porcentagem da terceira perda de massa versus temperatura para blendas de EPR/PAni/ADBS

4.2) Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

Pela análise das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do elastômero de etileno e propileno (EPR) verifica-se que o polímero apresenta sítios de cristais, figura 4.6. No EPR puro, figura (4.6 a), a temperatura de fusão dos cristais, proporcionados pela cadeia polimérica do polietileno, é de 47°C com um ΔH_f de 2J/g . Com a mistura de MAH e peróxido, figura (4.6 b), a Temperatura de fusão aumentou para 50°C e a energia necessária para a fusão dos cristais foi de $\Delta H_f=1\text{J/g}$. As temperaturas de transição vítreas, T_g , das duas amostras são respectivamente, -54°C e -52°C . Domenech, et al.^[39,40], não identificaram mudanças nas temperaturas de fusão e transição vítrea do EPDM com e sem o MAH.

Supostamente nem todo o MAH está grafitizado na cadeia do EPR, apresentando uma transição termodinâmica de primeira ordem a $-7,8^{\circ}\text{C}$, figura (4.6 b). A reação

endotérmica ao redor de 8⁰C está atribuída à fusão de cristais do MAH. Esta suposição está fundamentada em duas outras observações:

1°. Inexistência de transição endotérmica de primeira ordem na amostra de EPR puro assim como nas blendas sem MAH.

2°. Blendas de EPR com PAni/ADBS e MAH com concentração de PAni/ADBS inferior ou igual a 20 % em massa apresentam esta mesma transição endotérmica.

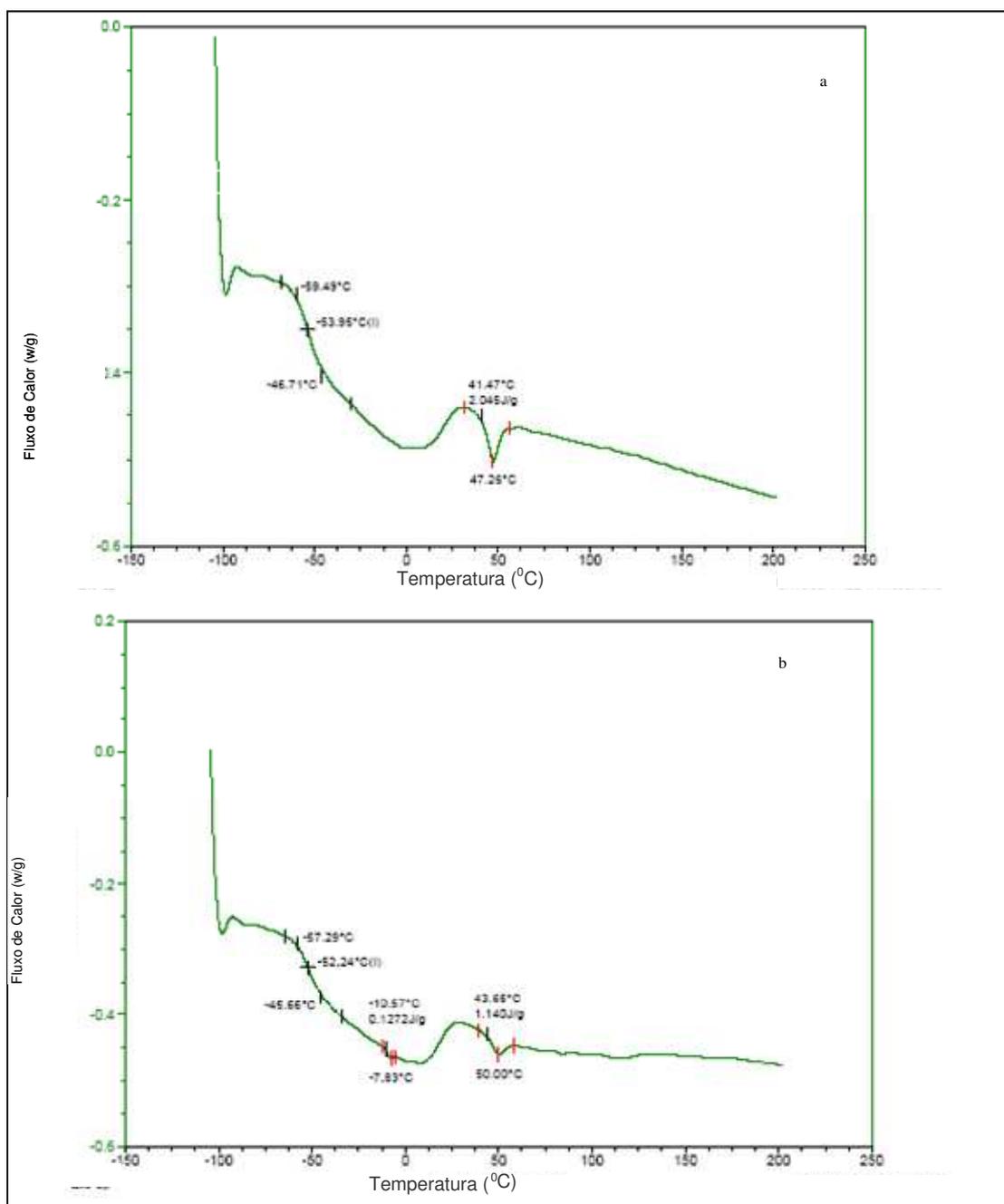


Figura 4.6: Curvas de DSC das amostras de EPR puro (a) e EPR com 2%MAH e 0,1% de peróxido (b).

Nas tabelas 4.3 e 4.4 apresentam-se os resultados obtidos pela análise de calorimetria exploratória diferencial para as blendas de EPR-PAni/ADBS, EPR/MAH-PAni/ADBS. Foram observadas faixas de temperaturas de mudanças de fase de primeira

ordem somente nas blendas de EPR-PAni/ADBS e EPR/MAH-PAni/ADBS que contém 10% e 20% de PAni/ADBS. Estas mudanças de fase atribuídas à fusão de sítios cristalinos estão associadas à macromolécula de EPR, uma vez que a conformação da PAni dificulta o dobramento das cadeias e formação de cristais [1-14, 22, 23]. Estas blendas com baixa concentração de PAni/ADBS apresentaram uma temperatura de fusão cristalina ao redor de 48°C. Conforme se aumentou a concentração do complexo PAni/ADBS desapareceram as curvas características de fusão de cristal nas análises de DSC. Isto mostra que a configuração do complexo além de dificultar, impedir, a formação de cristais de PAni, também impede o dobramento das cadeias do EPR na blenda. Isto ocorreu apenas em altas concentrações de PAni/ADBS, 40% e 50%. Nas baixas concentrações, 10% e 20%, a PAni/ADBS pouco influenciou nas temperaturas de fusão dos cristais do EPR.

Em relação à Tg, as curvas de DSC mostraram que possivelmente há duas temperaturas de transição vítreas nas blendas em estudos, atribuídas as fases EPR e PAni/ADBS. A presença de duas temperaturas de transição vítreas é um indicio da não, ou baixa, miscibilidade ou compatibilização dos polímeros: quando há a formação de uma blenda miscível uma única Tg é observada no DSC, o que mostra a presença de uma única fase. Pela análise dos resultados do DSC nota-se que a borracha de etileno e propileno tem uma Tg ao redor de -54°C e que mesmo aumentando a concentração de PAni/ADBS na blenda não há interferência na temperatura de transição vítrea da borracha. Enquanto que a Tg da fase PAni/ADBS aparenta ser um pouco influenciada pela presença da fase EPR. Em baixas concentrações de PAni/ADBS (10%) a técnica usada não foi eficiente, sensível o suficiente, para se obter Tg da PAni, conforme a concentração da PAni/ADBS foi aumentada na blenda observou-se a mudança no fluxo de calor característico de mudança de fase de segunda ordem, temperatura de transição vítrea. Estas temperaturas diminuíram na blenda de EPR/MAH-PAni/ADBS de 65°C para 53°C conforme a contração da PAni/ADBS aumentou de 20% para 50% e de 55°C para 53°C na blenda EPR-PAni/ADBS.

Comparando os dados presentes nas tabelas 4.3 e 4.4, blendas com e sem MAH e peróxido, notara-se que as presenças do anidrido maléico e do peróxido pouco, ou nada, influenciaram nas temperaturas de transição vítreas e de fusão das blendas em estudo.

Tabela 4.3: Resultados de calorimetria exploratória diferencial das blendas de EPR com PAni/ADBS

Concentração PAni/ADBS	Tg (°C) EPR	Tg (°C) PAni/ADBS	Tm (°C) EPR	ΔH_f (J/g) EPR
0	-53,9		47,3	2,0
10	-54,7	-	50,8	0,6
20	-52,7	-	47,7	1,3
40	-54,6	55,6	-	-
50	-54,5	53,8	-	-

Tabela 4.4: Resultados da calorimetria exploratória diferencial das blendas de EPR, com 2%MAH e peróxido, e com PAni/ADBS.

Concentração PAni/ADBS	Tg (°C) EPR	Tg (°C) PAni/ADBS	Tm (°C) EPR	ΔH_f (J/g) EPR
0	-52,2	-	50,0	1,1
10	-55,0	-	47,4	1,8
20	-54,4	65,3	47,9	1,1
40	-54,4	55,9	-	-
50	-55,1	53,8	-	-

Algo que foi observado nas blendas com concentrações maiores ou iguais a 20% de PAni/ADBS foi uma reação exotérmica entre 110°C e 200°C. A figura abaixo, 4.7, exemplifica este comportamento comum das blendas em estudo. A suposição feita sobre esta reação é a de formação de ligações cruzadas nesta faixa de temperatura. Estas ligações não têm relação com a presença do compatibilizante MAH e do peróxido, o qual tem o papel de formação de radicais livres que podem propagar a formação de ligações cruzadas e/ou de graftização, isto porque em blendas sem estes compostos a reação exotérmica ocorreu. A suposição de oxidação foi descartada, pois as análises foram feitas em atmosfera inerte, sem oxigênio.

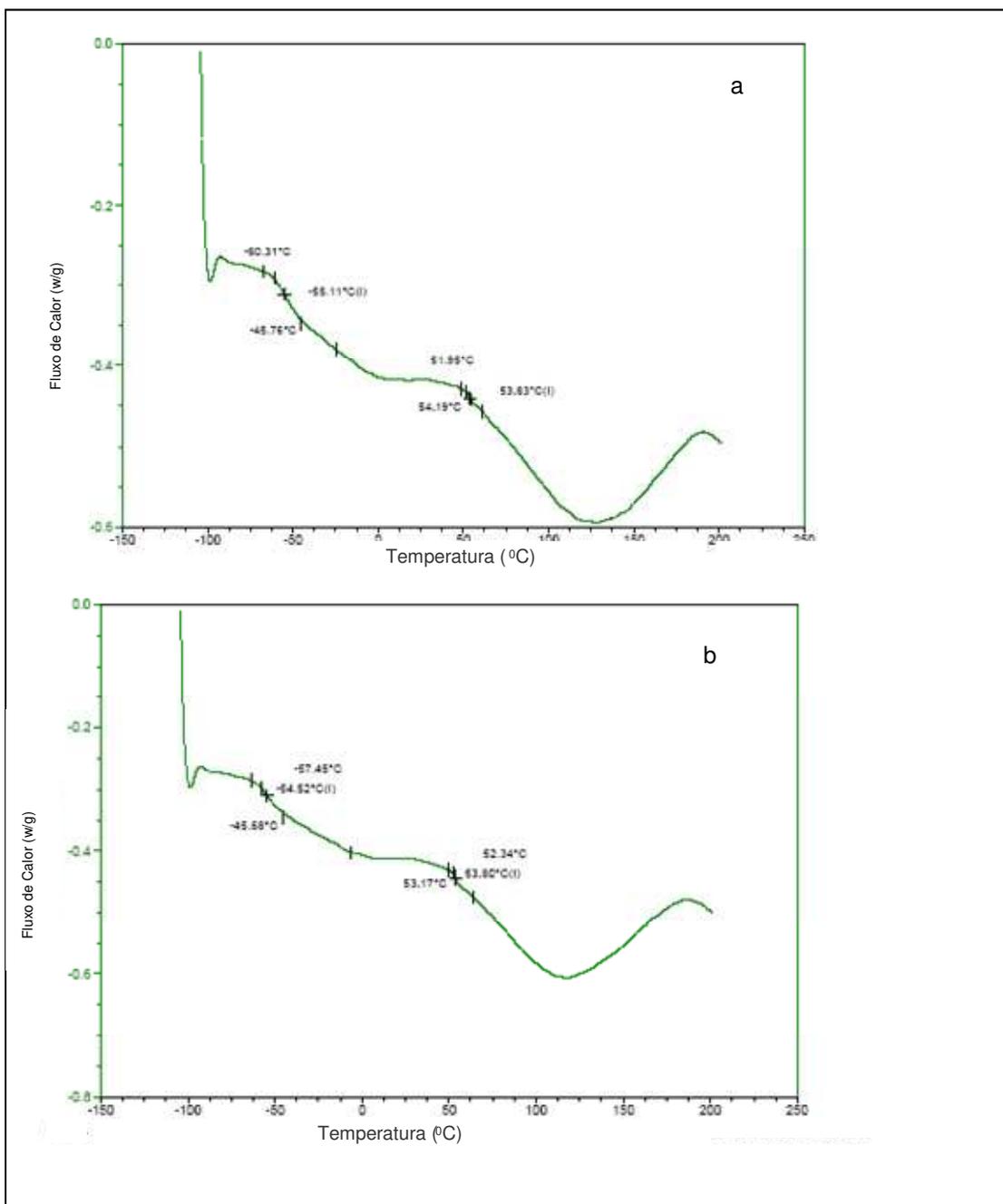


Figura 4.7: Curvas de DSC das amostras da blenda de EPR, com MAH, e PANi/ADBS (A) e EPR com PANi/ADBS (B).

Assim, as análises térmicas, TGA e DSC, mostraram que a PANi/ADBS presente na blenda em estudo sofre interferência devido à presença do EPR. As temperaturas de degradação são aumentadas, figura 4.4, e a Tg tem um deslocamento, pequeno, para

temperaturas mais baixas que a do polímero puro, tabelas 4.3 e 4.4. Talvez sejam indícios de uma parcial miscibilidade da PAni/ADBS no EPR.

4.3) Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de análise via espectroscopia de infravermelho é muito poderosa para avaliações estruturais, pois as macromoléculas poliméricas absorvem radiação na região do infravermelho. Esta energia é quantizada, ocorrendo para comprimentos de ondas (ou frequências) bem definidas de acordo com os tipos de átomos e ligações presentes na molécula. Sendo assim, ao haver uma interação energética entre dois átomos ocorrerá uma mudança da energia vibracional dos átomos envolvidos, em consequência da restrição de movimento. Como a técnica de espectroscopia de infravermelho detecta os níveis energéticos vibracionais das moléculas é possível caracterizar estas mudanças energéticas provenientes das interações.

Se houver compatibilização do complexo PAni/ADBS e EPR deverá haver deslocamentos, desaparecimento, ou surgimento de comprimentos de onda de alguns átomos ou ligações das macromoléculas quando comparadas separadamente e na forma de blenda.

Os principais picos de absorções do EPR podem ser observados na figura 4.8. A movimentação de estiramento da ligação química CH ($2800-2950\text{ cm}^{-1}$), a deformação angular do grupamento CH₂ (1461 cm^{-1} e 718 cm^{-1}) e a deformação angular do CH₃ (1374 cm^{-1}) são os modos vibracionais que caracterizam o EPR.

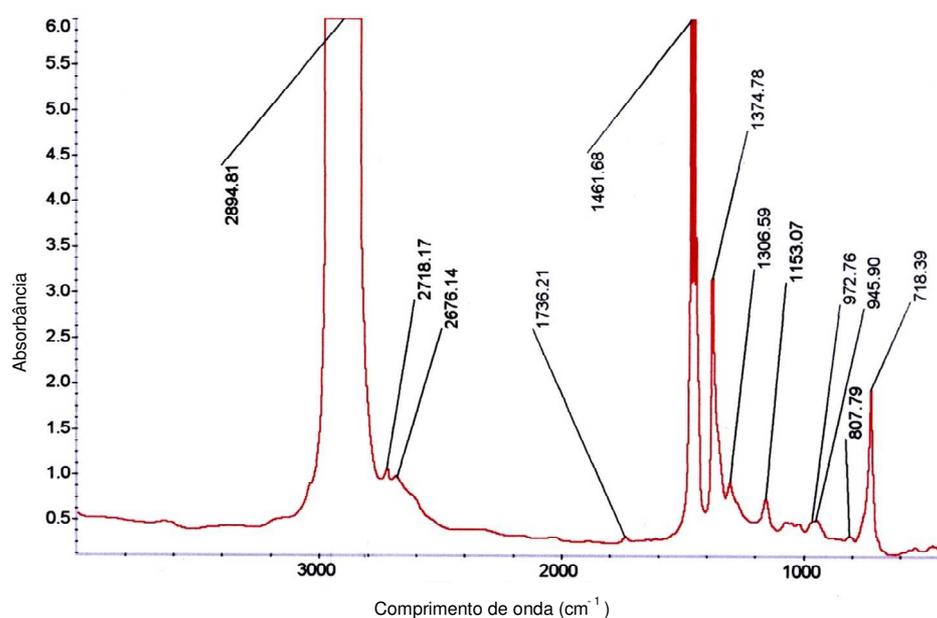


Figura 4.8: Espectro de infravermelho do EPR

Domenech ^[39,40] em seu trabalho atribuiu ao pico 1707 cm^{-1} o estiramento do MAH (1,9%) hidrolisado e ramificado com EPDM e juntamente com a existência da banda a 922 cm^{-1} relata que há indicativos da incorporação do MAH a cadeia de EPDM.

Na mistura de EPR com MAH, feita neste trabalho, não há evidências da compatibilização do MAH no EPR. As figuras 4.8 e 4.9 mostram uma grande semelhança entre os picos e bandas do EPR puro e do EPR/MAH. Outros picos que caracterizam o MAH, segundo a literatura ^[35, 37, 40, 51, 52], não puderam ser observados ($1780\text{-}1792\text{ cm}^{-1}$ e 1850 cm^{-1}), assim não fica claro nem mesmo a presença do MAH.

Pela técnica de DSC não se notou mudança da T_g do EPR com MAH em comparação ao EPR puro, a diferença observada foi menor de 2°C . O que poderia suportar a suposição de que a pequena quantidade de MAH em uso não se ligou quimicamente à macromolécula do EPR, com isso não haveria a promoção da graftização.

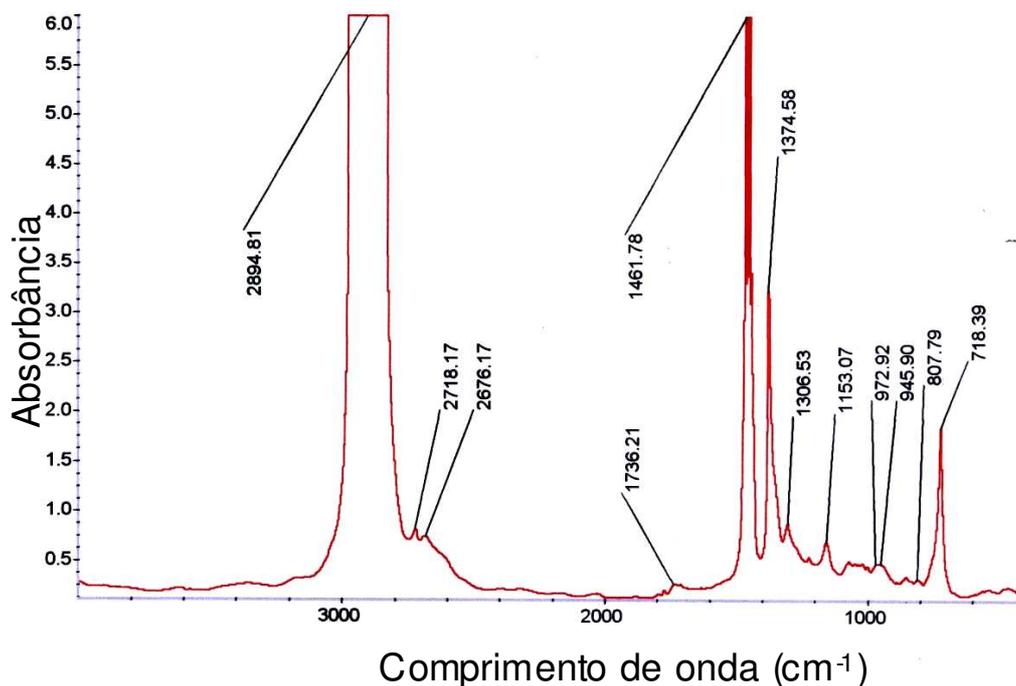


Figura 4.9: Espectro de infravermelho do EPR com MAH

Nos estudos realizados não foi possível conduzir análise de FTIR no complexo PANi/ADBS puro, pois o filme formado era muito quebradiço e opaco, o espectro obtido não dava para caracterizar as bandas típicas deste polímero. A literatura [35, 37, 40, 51, 52] diz que os picos característicos da PANi/ADBS são do estiramento da dupla do anel aromático da quinona (1597 cm^{-1}), estiramento da dupla do anel aromático (1500 cm^{-1}) da base esmeraldina, CH deformação angular assimétrica fora do plano (1459 cm^{-1}), da amina aromática secundária (1299 cm^{-1}), estiramento do grupamento CN (1121 cm^{-1}) e das absorções devidas ao estiramento CH no plano para amostras dopadas (1010 cm^{-1} e 990 cm^{-1}). Enquanto que os picos característicos do ADBS são os do estiramento da ligação S=O (entre $1350\text{--}1342\text{ cm}^{-1}$, a 1030 cm^{-1} e a 1003 cm^{-1}) e do pico do SO_3 (1160 cm^{-1}).

A PANi/ADBS misturada com o EPR proporcionou um material muito mais flexível que a PANi pura, característica favorável para formação de filmes pelo método de “casting”. Estes filmes caracterizados por FTIR possibilitaram a determinação das faixas de absorção da PANi/ADBS em uso.

Como se pode ver nas figuras a seguir de espectro de FTIR das blendas EPR-PAni/ADBS, há regiões do espectro onde os picos não ficaram claros, definidos, dando bandas de absorção. As suposições feitas são que, se deve à sobreposição de energias absorvidas por diferentes grupamentos das macromoléculas envolvidas e, principalmente, pela opacidade dos filmes analisados. Em filmes opacos o feixe de infravermelho não transpassa suficientemente para que seja analisada a energia absorvida por alguns grupamentos. Para amenizar, ou eliminar, este efeito poderia se trabalhar na preparação da amostra, onde ela poderia ser um filme muito mais fino, ou no método, o qual poderia ser o de reflexão com o acessório de refletância interna múltipla. Esta técnica, em modos gerais, o método usa um prisma de alta refração que faz o feixe de infravermelho incidir algumas vezes na superfície da amostra, retornando modificado pela absorção da amostra em certos comprimentos de onda. Infelizmente, tal técnica não pôde ser utilizada.

Domenech^[39, 40] evidencia que há formação de interações químicas entre o MAH e a PAni/ADBS. Suas teorias basearam na idéia de que os hidrogênios da imina da PAni foram dopadas com ADBS e assumiu que os grupamentos de amina presentes na PAni reagiram com o MAH graftizado no EPDM. Esta hipótese fundamentou-se na análise de FTIR: os desaparecimentos dos picos a 922 cm^{-1} e 1707 cm^{-1} sugeriram que o MAH reagiu com as aminas da PAni e que a faixa de absorbância a $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ poderia indicar a formação de amina.

Ocorrências semelhantes também foram observadas neste trabalho, todavia isto ocorreu independente da existência do MAH. Houve a formação de picos fracos entre 3200 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} em todas as blendas com MAH, mas estes picos também apareceram nas blendas sem MAH e com altas concentrações de PAni/ADBS, figuras 4.12 b e 4.13 b. Um pico a 1736 cm^{-1} , que apareceu no EPR puro e com MAH, não apareceu para nenhuma das blendas. O que pode indicar que há interação química entre o EPR e a PAni/ADBS, mas que não necessariamente esta interação seja proporcionada pelo MAH, assim como sugere Domenech.

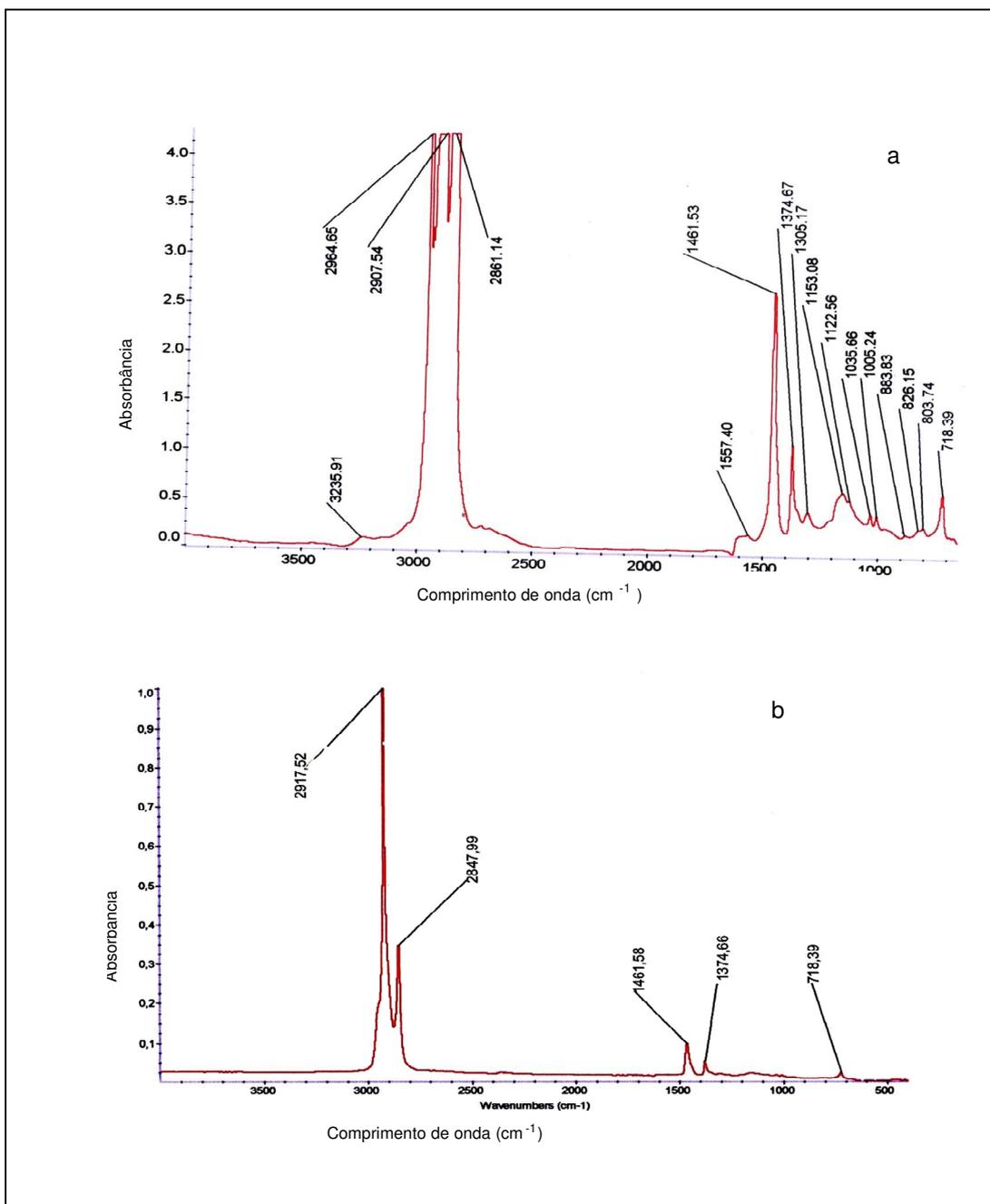


Figura 4.10: Espectro de infravermelho das blendas de EPR e 10 % PAni/ADBS sem MAH (A) com MAH (B).

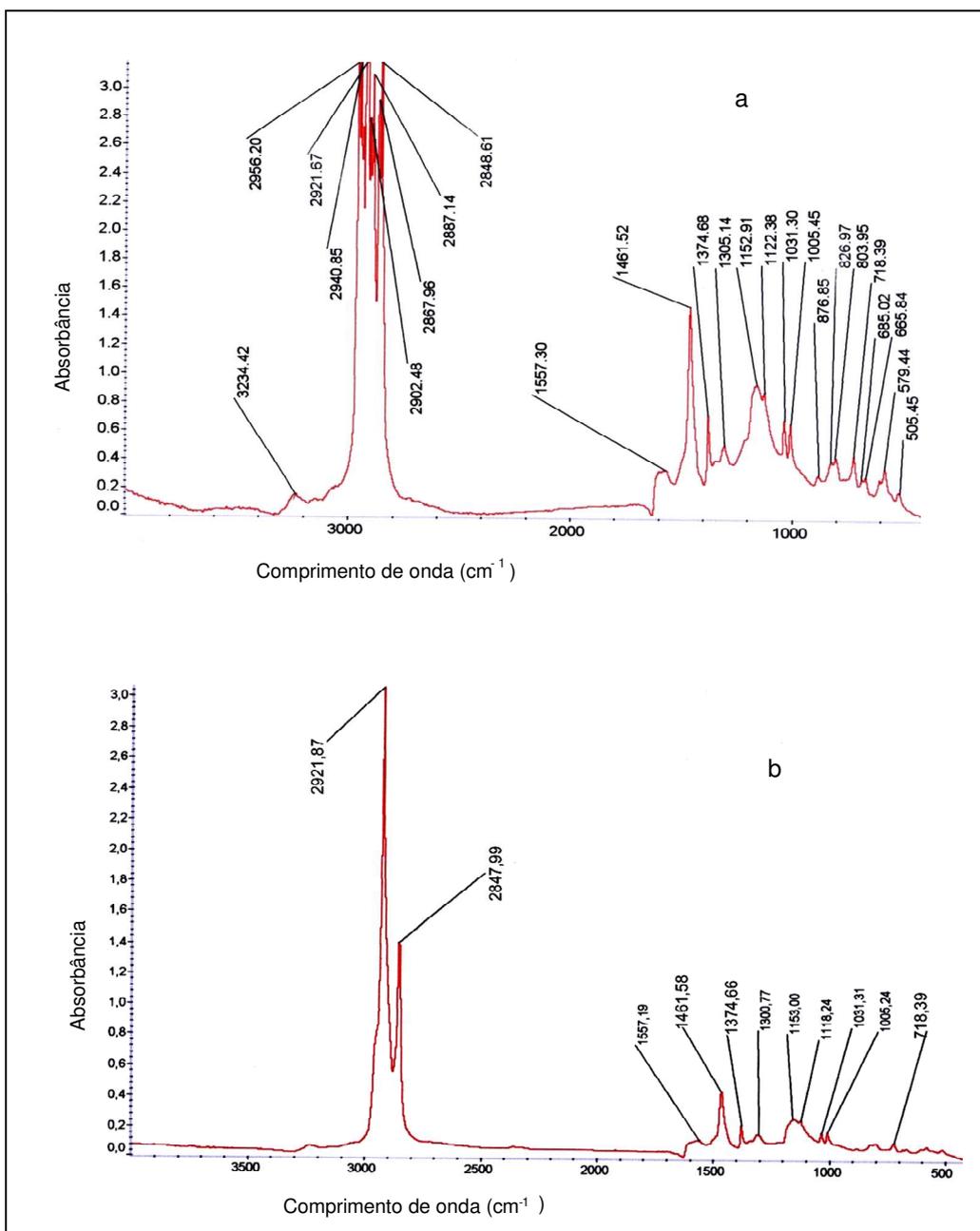


Figura 4.11: Espectro de infravermelho das blendas de EPR e 20 % PAni/ADBS sem MAH (A) com MAH (B).

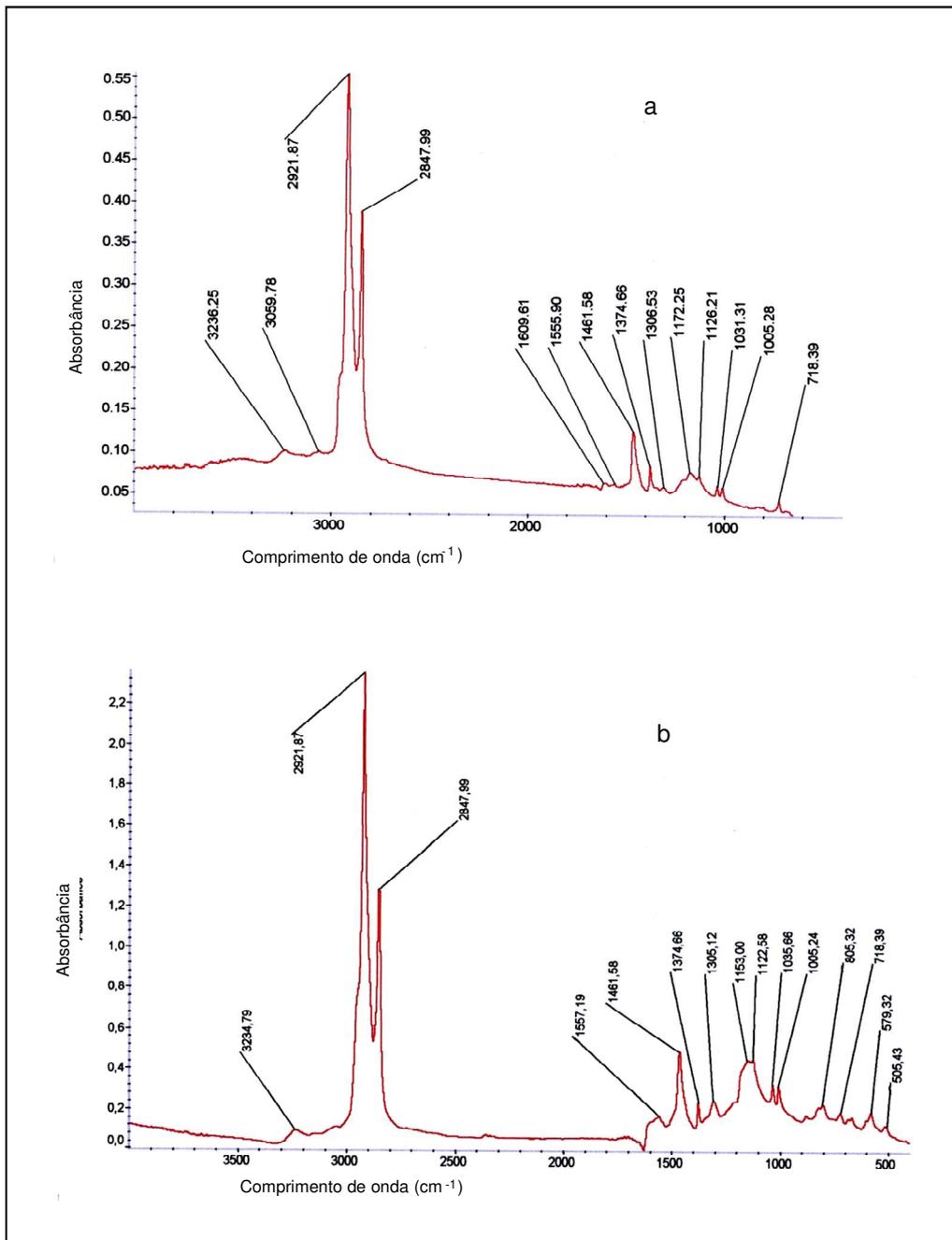


Figura 4.12: Espectro de infravermelho das blendas de EPR e 40 % PANi/ADBS sem MAH (A) com MAH (B).

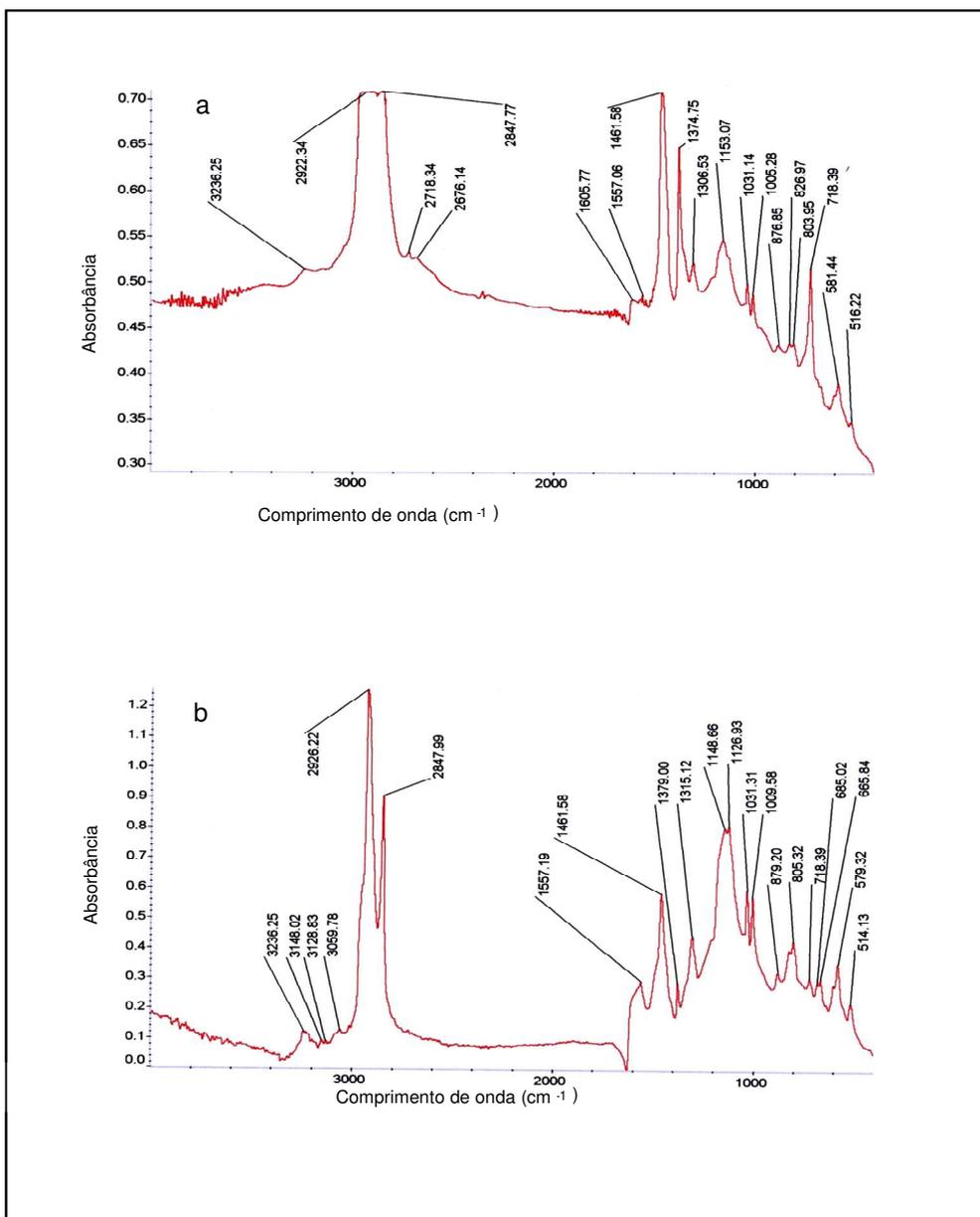


Figura 4.13: Espectro de infravermelho das blendas de EPR e 50 % PAni/ADBS sem MAH (A) com MAH (B).

4.4) *Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura*

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica analítica bastante útil para estudar a superfície de materiais em aumento de 5 a 300.000 vezes. A imagem obtida possui uma grande profundidade de foco, que proporciona uma boa impressão espacial da superfície da amostra.

As imagens da figura 4.14 mostram uma não homogeneidade do material, com a presença de pelo menos duas fases. Isto acontece em todas as demais imagens obtidas, suportando a hipótese da não miscibilidade do EPR com a PAni/ADBS independente da concentração de cada componente. Mesmo com o uso do compatibilizante MAH e do peróxido não houve a miscibilidade e nem fica clara a compatibilização dos componentes. A fase mais escura é a chamada matriz polimérica, no caso deste trabalho é o EPR, enquanto que a fase mais clara é a PAni/ADBS.

Pelas imagens nota-se uma evolução da estrutura da fase PAni/ADBS, evolução esta que influenciou, provavelmente, na condução elétrica das blendas deste trabalho.

Na figura 4.14 observam-se aglomerações da PAni/ADBS, mas mostram também, em menor número estruturas na forma de placas (lamelas). A figura 4.14 a, com aumento maior da blenda com 10% de PAni/ADBS, mostra melhor as estruturas em discussão. As lamelas aparentam estar mais dispersas na matriz polimérica, ao contrário dos aglomerados que aparentam ser mais densos e às vezes aparentam estar sobre a matriz polimérica. Como foram feitas fotos da superfície da amostra a suposição de contaminação foi levantada, mas logo descartada porque os aglomerados eram verdes-esmeralda, cor característica do sal esmeraldino (análise feita com microscópio óptico).

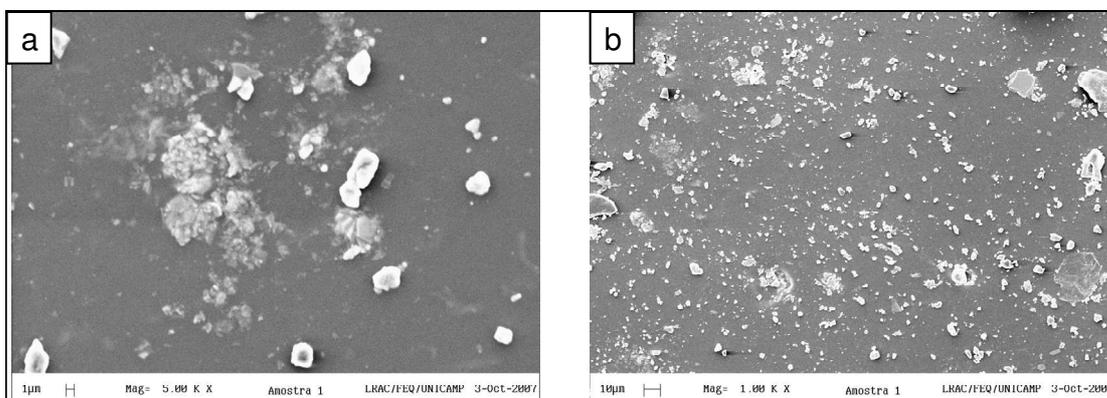


Figura 4.14: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR-PAni/ADBS com 10% de PAni/ADBS.

Estas lamelas aparentam aumentar com o aumento da concentração de PANi/ADBS na matriz EPR. Na figura 4.15, imagens da blenda com as concentrações 20% PANi/ADBS e 80% EPR, observa-se uma diminuição dos aglomerados e um aumento das lamelas as quais estão mais bem distribuídas na matriz. Outra ocorrência interessante que pode ser observada é a instauração de veios, estruturas juntas formando algo como um fino jazido. Proporcionando, assim, um caminho que pode facilitar a condutividade elétrica na amostra. Comportamento similar foi observado por Domenech et. al.^[39], no entanto a estrutura dos veios foi diferente da deste trabalho. Domenech et. al. obteve estruturas fibrilares, enquanto que a estrutura observada neste trabalho e melhor discutida mais a frente foi a de lamelas, placas. Além disto, este grupo de estudo não encontrou diferenças na estrutura promovida pela adição de MAH, algo diferente que também será discutido a demais neste trabalho.

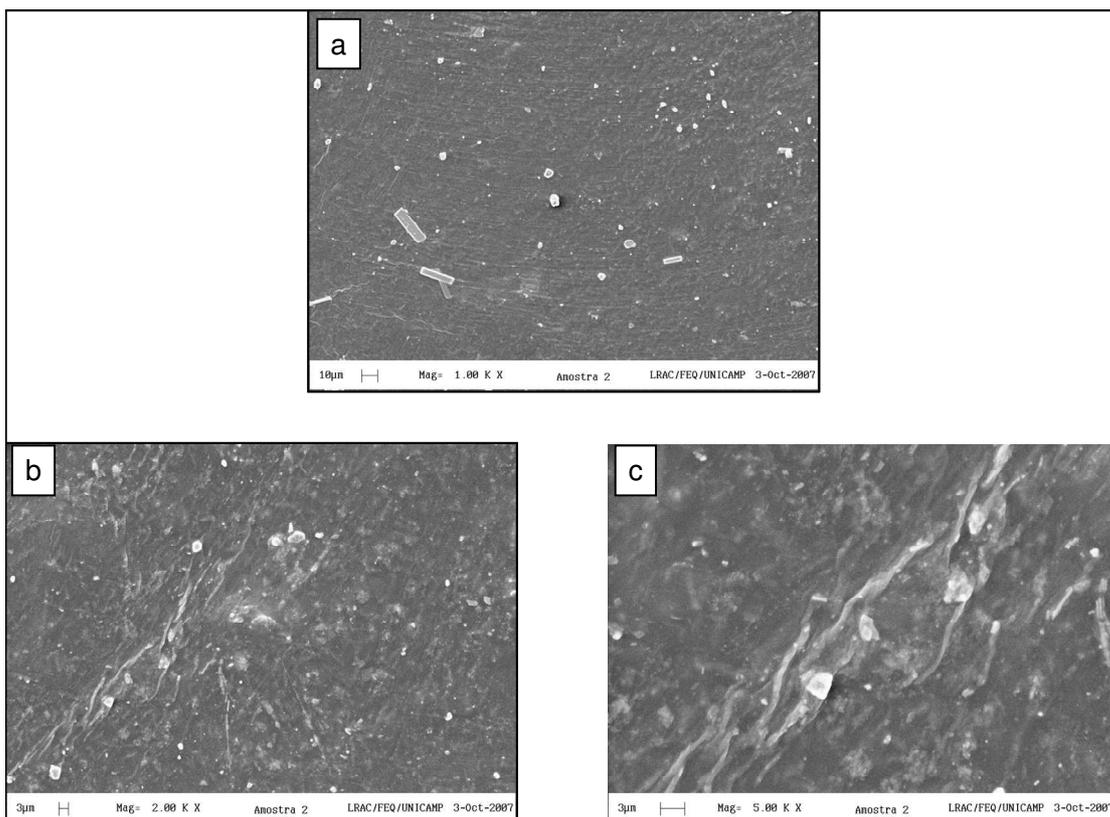


Figura 4.15: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR-PANi/ADBS com 20% de PANi/ADBS

Nas amostras com altas concentrações de PANi/ADBS, 40% e 50% (figuras 4.16 e 4.17 respectivamente), os aglomerados praticamente desaparecem e as lamelas aumentam em tamanho e quantidade. Os veios, que na figura 4.15 se apresentam como algo esfumado e disperso (finos jazidos) ficaram mais claros com ao aumento da concentração de PANi/ADBS, constituinte dos veios na matriz de EPR. As figuras 4.16 e 4.17 mostram pequenas placas, lamelas, juntas e sobrepostas. Tal estrutura proporciona um bom caminho elétrico, esta suposição foi suportada pela alta condutividade elétrica das amostras em estudo, sobre maneira das amostras com alta concentração do polímero condutor dopado.

Faez et. al.^[33,36], do grupo de estudo do laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp, também observaram a formação de aglomerados em baixas concentrações de PANi/ADBS na matriz de EPDM, os quais com o aumento da concentração de PANi/ADBS foram dando lugar a estruturas lamelares e de veios conectados. As suposições feitas pelo grupo são que predominantemente os veios são formados por oligômeros de baixa massa molar de PANi, os quais se conectam a PANi de alta massa molar, e que há formação de três fases distintas. Uma fase de PANi/ADBS, outra de EPDM e uma terceira de EPDM-PANi/ADBS supondo, portando, que há uma miscibilidade parcial da blenda facilitada, talvez, pela PANi de baixa massa molar.

No presente trabalho não se estudou o tamanho das cadeias orgânicas, logo não há como discutir a composição dos veios, mas os estudos feitos suportam a idéia de uma miscibilidade parcial da PANi/ADBS e possivelmente esta conformação diferenciada de lamelas e veios possam ser evidências visuais da parcial miscibilidade.

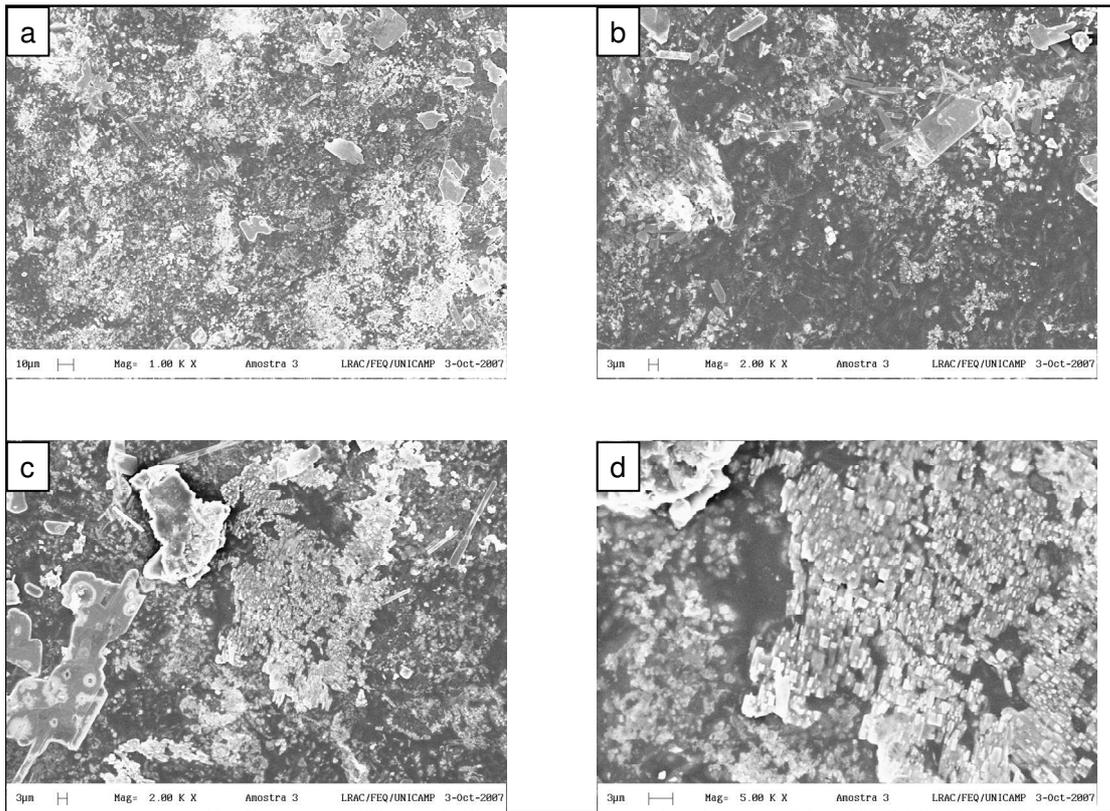


Figura 4.16: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR-PAni/ADBS com 40% de PAni/ADBS.

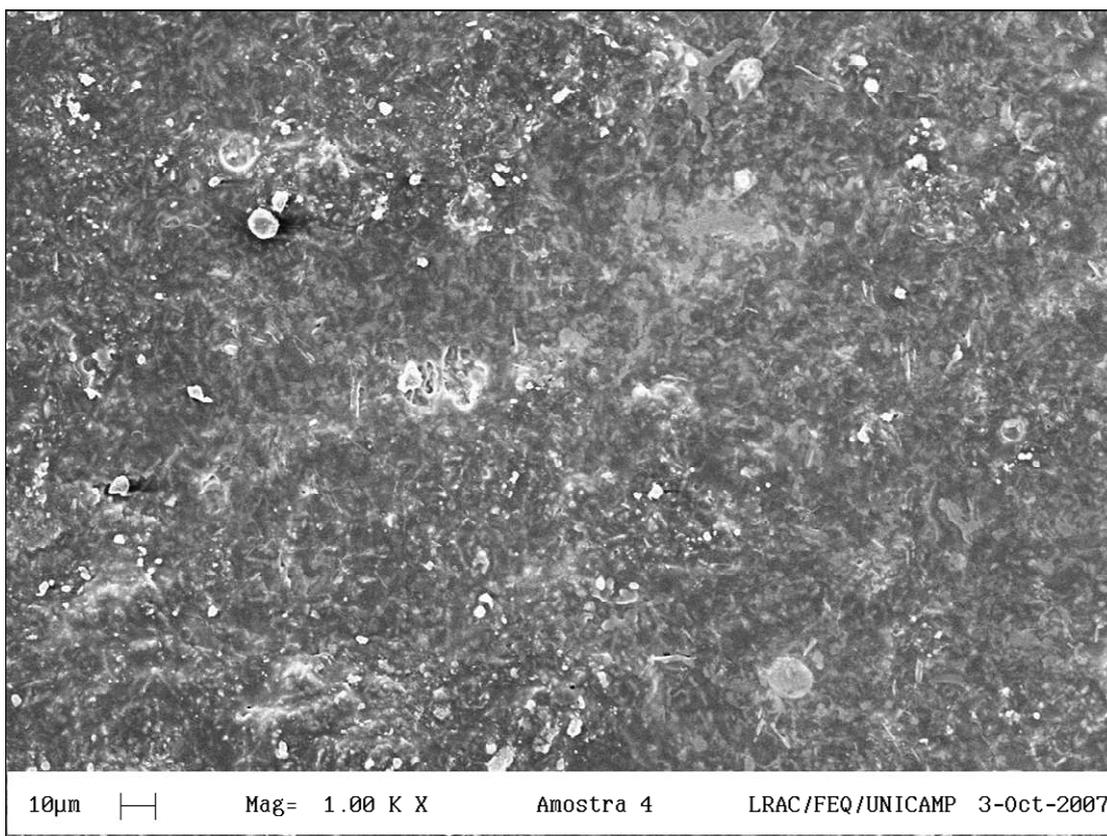


Figura 4.17: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR-PAni/ADBS com 50% de PAni/ADBS.

Analisando as imagens das blendas com a presença de 2% de MAH e 0,1% de peróxido, 4.18, 4.17 e 4.20, aparentemente houve uma melhor dispersão da fase PAni/ADBS, quase não houve formação de aglomerados nas concentrações de 10% e 20% de PAni/ADBS e os veios estão presentes em número maior nestas blendas em relação às blendas sem MAH e peróxido. O que leva a uma suposição da influência da MAH na configuração da fase rica em PAni/ADBS.

As análises anteriores feitas pelas técnicas de DSC e Infravermelho quanto à compatibilização desejada pelo uso das substâncias acima citadas não são conclusivas, dando a impressão da não compatibilização. Por estas técnicas não se observaram deslocamento de Tg nem deslocamento das energias vibracionais dos grupamentos orgânicos do EPR, da PAni e do ADBS quando se compara as blendas formuladas com MAH e peróxido e as sem estas substâncias. Contudo, as estruturas das fases das blendas com a presença do MAH e peróxido são um pouco distintas, ou evoluem de forma

diferente, do que as blendas sem estas substâncias. Com exceção da blenda com 50% de PANi/ADBS as demais blendas com MAH e peróxido não formam, em sua maioria, placas (lamelas) assim como nas outras blendas em estudo. Não que elas não ocorram, mas a estrutura majoritária não se apresenta tão bem definida.

Nas imagens da figura 4.18, blenda com 10% de PANi/ADBS, quase não há os aglomerados característicos da blenda de mesma concentração, mas sem MAH e peróxido. No entanto a estrutura de veios já está presente e a configuração desta blenda, com 10% de PANi/ADBS, se assemelha muito mais com a blenda 40% de PANi/ADBS, figura 4.16.

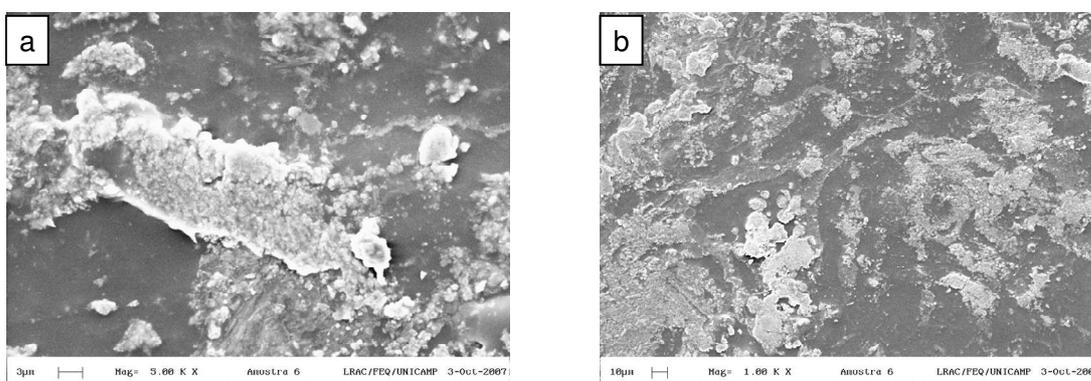


Figura 4.18: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR/MAH-PANi/ADBS com 10% de PANi/ADBS

Nas imagens das figuras 4.18 e 4.19 observa-se uma maior uniformidade da dispersão da fase PANi/ADBS e menor quantidade de grandes lamelas comparadas com as blendas de mesma concentração das figuras 4.14 e 4.16.

Estas diferenças não foram sentidas na condutividade elétrica das blendas, assim como nas técnicas analíticas DSC e Infravermelho. Blendas com e sem MAH e peróxido, mas com mesmas concentrações de PANi/ADBS, apresentaram as mesmas grandezas de condutividade elétrica.

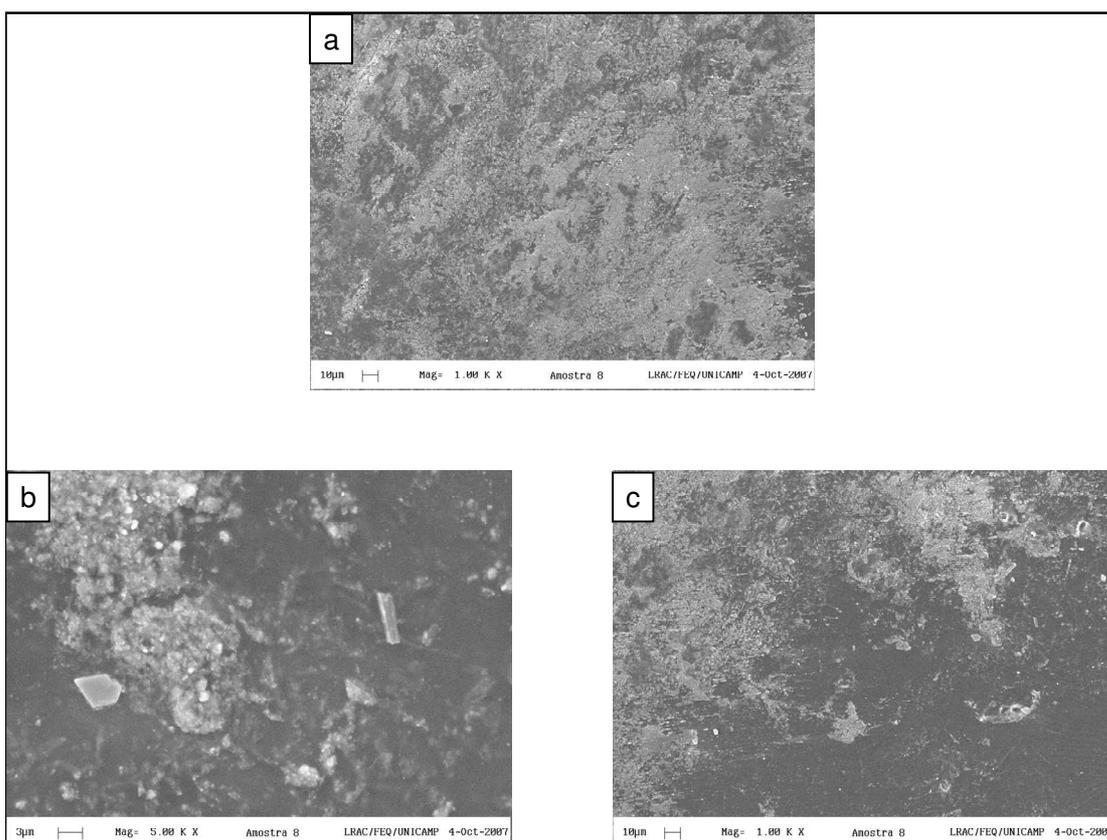


Figura 4.19: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR/MAH-PAni/ADBS com 40% de PAni/ADBS

As estruturas de lamelas voltam a ficar bem claras na blenda EPR/MAH-PAni/ADBS, na proporção 50% de cada polímero, figura 4.20. Estrutura muito parecida com a blenda de mesma concentração. Contudo, o arranjo dos agrupamentos destas estruturas difere da blenda sem MAH. Como se pode observar a densidade do agrupamento é maior e existe muita sobreposição de placas as quais estão muito mais próximas quase fazendo algumas interfaces desaparecerem.

No entanto, esta densificação de fase PAni/ADBS não refletiu no aumento da condutividade elétrica como se podia esperar ^[22, 23,25-30], esta discussão ocorrerá no capítulo 4.5. Além disto, as análises térmicas mostraram que está mudança estrutural provocada pelo MAH e/ou pelo peróxido e a aparente densificação na blenda com 50% de PANI/ADBS nada influenciaram nas temperaturas de transição vítreas e nas temperaturas de fusão. Como expuseram também, a influência negativamente do MAH e/ou peróxido na estabilidade térmica das blendas.

Assim sendo, uma suposição levantada e suportada pelas técnicas até então empregadas foi que possivelmente a concentração usada de MAH fosse pequena para ser detectada a sua presença e sua ação. A espectroscopia de infravermelho não mostrou picos característicos do MAH, nem alguma interferência nas vibrações moleculares ou atômicas que pudessem ser relacionada com a interferência do MAH. Bem como a análise de calorimetria exploratória diferencial não mostrou a interferência do MAH nas Tg das blendas. Logo, supõe-se que a ação esperada de compatibilização promovida pelo MAH e iniciada pelo peróxido não foi muito efetiva.

Todavia, pela técnica de MEV outra suposição vem se revela a influência do MAH e peróxido na conformação e estruturação da fase PANi/ADBS na matriz EPR e não necessariamente na compatibilização destas fases.

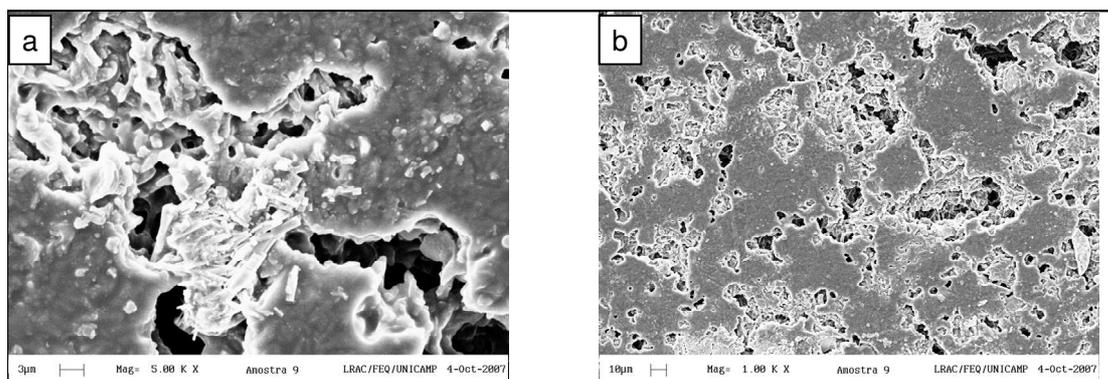


Figura 4.20: Microscopia eletrônica de varredura da blenda EPR/MAH-PAni/ADBS com 50% de PAni/ADBS

4.5) Condutividade volumétrica

O princípio básico que rege a formulação de blendas poliméricas é a combinação de propriedades entre os polímeros envolvidos. Assim sendo, a seleção dos materiais se dá através da buscando um polímero que venha a agregar uma propriedade necessária a outra macromolécula orgânica.

Como a polianilina apresenta grandes dificuldades de processamento à seleção dos outros componentes da blenda são muitas vezes direcionadas para que o material final apresente boas propriedades de processamento ^[32-40, 48-53], contudo a principal propriedade

da polianilina não pode ser perdida. Logo, uma contra medida na seleção dos outros componentes da blenda é a não perda, ou na mínima perda, da condutividade elétrica.

Uma boa dispersão da fase condutiva em uma matriz isolante, ou mesmo a formação de um caminho elétrico, é fundamental para a condutividade elétrica. Estando a fase condutiva aglomerada na fase isolante o caminho elétrico pode se tornar tão grande que sejam necessárias altas diferenças de potencial para que haja uma corrente elétrica.

A condutividade volumétrica foi calculada com base na seguinte equação:

$$\sigma = V / i c E \text{ equação} \quad (17)$$

Onde σ é condutividade em Siemens por centímetro ($S.cm^{-1}$), V é o potencial aplicado em Volts (V), i é a corrente medida em amperes (A), c é uma constante relativa à distância entre os fios e o diâmetro do porta amostra e E é a espessura da amostra em centímetros (cm).

A percolação Threshold é definida como a quantidade mínima de carga condutiva que deve ser adicionada a uma matriz isolante para causar um aumento de condutividade elétrica. Em relação a materiais inorgânicos estudos teóricos mostram que a percolação ocorre com um mínimo de 16% em volume^[62]. Há vários trabalhos mostrando que a PAni proporciona uma percolação ao EPDM com apenas 1% em massa^[33,62].

A suposição inicial feita por este trabalho, e observada nas análises das imagens de MEV, é que o PAni/ADBS forma uma rede, um caminho, entre a matriz polimérica isolante e com isto justifica as pequenas quantidades de PAni como suficientes para ocorrer à percolação.

Este trabalho não focou esforços para analisar a percolação, mas sim em conseguir blendas com alta condutividade. Tal blenda foi alcançada e estruturas que possibilitam um caminho elétrico na matriz isolante foram observadas, figuras de 4.14 a 4.20. As estruturas destes caminhos podem ter sido favorecidas pela boa dispersão das fases, o que deve ter sido beneficiada pela técnica de formação de filmes por solução. Há exemplos na literatura onde a condutividade elétrica superficial de uma blenda de EPDM com 50% PAni/ADBS processada mecanicamente alcançou valores ao redor de $1 \times 10^{-6} S.cm^{-1}$ ^[33,36], enquanto que o presente trabalho alcançou valores ao redor de $1 \times 10^{-1} S.cm^{-1}$.

Os resultados obtidos neste trabalho, apresentados na tabela 4.5, mostram que a condutividade da blenda aumenta, de uma forma direta, com a concentração do polímero condutor. Blendas com concentrações de 50% de PANi/ADBS apresentam uma diferença de apenas uma década em relação à PANi/ADBS pura, enquanto blendas com 20% de PANi/ADBS apresentam 4 décadas de diferença.

Não se podem observar modificações na condutividade em função da formulação com MAH e peróxido. Novamente, a suposição feita é que a quantidade utilizada foi pequena, o que leva a nenhuma ou pouca influência do MAH na compatibilização ou miscibilidade da blenda. A provável influencia deve ter sido no desenvolvimento da estrutura da fase PANi/ADBS, o que não refletiu na condutividade já que as blendas com e sem MAH apresentaram condutividades semelhantes. Estando em desacordo com as suposições feitas por Domenech et al., onde seus trabalhos mostraram que o MAH diminui a condutividade elétrica, supostamente por diminuir o contato elétrico entre as fases da blenda^[39].

Tabela 4.5: Condutividade elétrica superficial

Concentração de MAH (%, em massa)	Concentração de PANi (%, em massa)	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
-	100*	7,3
-	50	1,1 x10 ⁻¹
-	40	1,8 x10 ⁻²
-	20	2,4 x10 ⁻⁴
-	10	-
2	50	1,1 x10 ⁻¹
2	40	1,9 x10 ⁻²
2	20	-
2	10	-

* valor da PANi/ADBS cedida e analisada pelo pesquisador Dr. Olacir Alves Araújo^[69].

Há alguns valores de condutividade que por estarem abaixo de $1,0 \times 10^{-5}$ S. cm⁻¹ não puderam ser avaliados com a fonte de voltagem programável Keithley-230, pois não havia sensibilidade suficiente no sistema para obter valores de condutividade.

5) Conclusões

Dentre os resultados aqui obtidos pode-se concluir que as blendas de EPR-PAni/ADBS e EPR/MAH-PAni/ADBS apresentaram três fases de perda de massa, seguindo o comportamento da PAni/ADBS pura (1°: ~100°C; 2°: ~300°C; 3°: ~460°C). Dentre estas fases de perda de massa a segunda é a mais importante porque interfere diretamente na característica de condutividade elétrica da blenda, uma vez que é neste estágio que o ADBS se decompõe, desdopando a PAni. Logo, ele é a faixa de temperatura que deve ser considerada a temperatura de degradação térmica da blenda condutiva de EPR e PAni/ADBS.

Observa-se pelos resultados que o MAH com o peróxido aumenta a estabilidade térmica do EPR. Isto deve estar associado à formação de ligações cruzadas e funcionalização do EPR pelo MAH. Porém, este mesmo efeito não aconteceu quando foi adicionada a mistura a PAni/ADBS. Pelo contrário, as blendas com MAH e peróxido apresentaram uma menor estabilidade térmica que a blenda sem MAH e peróxido.

Obteve-se uma blenda com estabilidade térmica maior que da PAni/ADBS. Observa-se que a termo degradação do ADBS foi ao redor de 295°C, enquanto que a blenda EPR-PAni/ADBS com 50% de PAni/ADBS teve uma termo degradação do ADBS numa temperatura ao redor de 340°C. Mostrando assim que o EPR influencia na degradação do complexo PAni/ADBS.

Há um pequeno deslocamento da Tg da PAni/ADBS suportando a hipótese da miscibilidade parcial da PAni/ADBS no EP. Hipótese esta que não achou fundamentos na análise de espectroscopia de infravermelho.

A PAni/ADBS não interfere na Tg do EPR, porém concentrações superiores a 40% inibem a formação de cristais na blenda.

As blendas de EPR-PAni/ADBS e EPR/MAH-PAni/ADBS não formaram uma fase única, a presença de duas temperaturas de transição vítreas indicam que há formação de duas fases distintas. Como não houve deslocamento de Tg em comparação entre as blendas com e sem MAH e como os espectros de infravermelho não mostraram as influências do MAH nas vibrações moleculares das blendas não há indícios de compatibilização promovida pelo MAH.

As imagens de MEV mostram que o MAH influenciou na conformação das estruturas da fase PAni/ADBS as quais tendem a formar estruturas lamelares.

O processo de solubilizar os polímeros em um solvente comum e formação de filme mostrou-se um meio promissor de formação de uma blenda de alta condutividade elétrica. Por esse processo conseguiu-se formar um polímero condutor, na forma de blenda, de fácil processamento e com um eficiente caminho elétrico. Tudo isto em razão da boa dispersão da fase condutora, o que deriva uma blenda de boa condutividade elétrica: as blendas EPR-PAni/ADBS e EPR/MAH-PAni/ADBS com 50% de PAni/ADBS apresentaram uma condutividade de $1 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ contra uma condutividade da PAni/ADBS pura, de difícil processabilidade, de 7 S.cm^{-1} .

6) Sugestões para próximos trabalhos

Como as técnicas de análise térmicas indicaram uma possível miscibilidade parcial e a técnica de espectroscopia de infravermelho não suportou esta hipótese, uma sugestão seria conduzir testes ligados ao movimento molecular, tais como as propriedades dinâmicas e mecânicas ou ressonância nuclear magnética os quais podem dar resultados que elucidem esta questão. Além disto, como já mencionado poderia ser utilizado o método de reflexão com o acessório de refletância interna múltipla para melhorar os sinais do infravermelho e, assim, refinar as análises de interferências vibracionais das moléculas das blendas. Ou fazer uso de uma mistura de Brometo de Potássio com a blenda, o que também poderia melhorar o sinal de resposta.

Outro foco que pode ser dado é a análise das características mecânicas das blendas aqui desenvolvidas, assim como aprofundar a análise da influência do MAH e do peróxido na conformação da fase rica em PAni/ADBS e seus reflexos nas propriedades mecânicas.

Outra sugestão é ao invés de funcionalizar o EPR num processamento reativo com MAH e peróxido a blenda poderia ser formulada usando um EPR comercial já funcionalizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a 3M do Brasil pela doação de reagentes químicos e matérias primas, a doutora Gislaine Silva por realizações de teste de TGA e ao doutor Olacir Alves Araújo pela doação de PANi/ADBS.

6) *Referências Bibliográficas*

1. Athawale A. A. ; Chambukswar V. V. Acrylic Acid-Doped Polyaniline Sensitive to Ammonia Vapors. *Polymer Science*, 79, 1994-1998, 2001.
2. Dogan S.; Akbulut, U.; Yalcin, T.; Suzer, S. Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor. *Synth. Met*, 60, 27-30, 1993.
3. Bartlett P.N.; Ling-Chung S. K. Conducting: polymer gas sensors Part III: Results for four polymer and five different vapours. *Sensors and Actuators*, 287-292, 1989.
4. Paterno Leonardo. Fabricação e caracterização de filmes ultra finos de poli(o-tetoxianilina) visando a aplicação em sensores de gases. 1999. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
5. Chabuskswar V.V.; Pethar S.; Athawale A.A. Acrylic acid polyaniline as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B*, 77, 657-663, 2001.
6. Wu S.; Zeng F.; Zhu Y. Ammonia sensitivity of polyaniline via emulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 36, 679-683, 2000.
7. Barisci J. N.; Conn C. Wallace G.G. Conducting polymer sensors. *Trip*, vol. 4, nº9, 307-311, 1996.
8. Tan C. K.; Blackwood D. J. Interactions between polyaniline and methanol vapor. *Sensors and Actuators B*, 71, 184-191, 2000.
9. Nicho M. E.; et al. Polyanilina composite coating interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentration of ammonia gas. *Sensors and Actuators B*, 76, 18-24, 2001.
10. Jin Z.; Su Y.; Duan Y. Development of a poluaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B*, 72, 75-79, 2001.
11. Anand J.; Palaniappan S.; Sathyanarayana D. N. Conducting polyaniline blends and composite. *Prog. Polym. Sci.*, 23, 993-1018, 1998.
12. Sakamoto, W. K.; Fernandes S. H. New sensor for measure the humidity of soil. In: 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 353., 1999.

13. Strehlitz B.; Gründing B.; Kopinke H. Sensor for amperometric determination of ammonia and ammonia-forming enzyme reactions. *Analytica Chimica Acta*, 403,11-23, 2000.
14. Grummt U.W.; et al. Polyaniline based optical sensor. *Analytica Chimica Acta* 357, 253-259, 1997.
15. Tan C. K.; Blackwood D. J. Interactions between polyaniline and methanol vapor. *Sensors and Actuators B*, 71, 184-191, 2000.
16. Matsuguchi M.; et al. Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. *Synthetic Metal* 128, 15-19, 2002.
17. Vaid P., Lewis N. S. The use of 'Electronic Nose' sensor responses to predict the inhibition activity of alcohols on the cytochrome P-450 catalyzed *p*-Hydroxylation of Aniline. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 8, 795-805, 2000.
18. Macdiarmid A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Current Applied Physics* 1, 269-279, 2001.
19. Winokur M.J., Mattes B. R. Polyaniline as viewed from a structural perspective. *Conductive Polymer and Plastics*, 12-18, 1999.
20. Sinha S., Bhadra S., Khastgir D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 112, 3135-3140, 2009.
21. Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N. Conducting polyaniline blends and composites. *Prog. Polym. Sci.*, vol23, 993-1018, 1998.
22. Chandrasekhar P. *Conducting Polymers: Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, with foreword by L. Dalton, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999
23. Gerhard A.K. *Handbook of Conducting Polymers*. Skothein T. A. New York, v.1, cap1, 1986. 351-399.
24. Baby R. E.; Cabezas M.; Walsöe de Reça E. R. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. *Sensors and Actuators B*, 69, 214-218, 2000.
25. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymers*, 42, 3957-3972, 2001.
26. Heeger A. J. Polyaniline with surfactant counterions: conducting polymer material which are processible in the conducting form. *Synthetic Metals*, 55-57, 3471-3482, 1993.

27. Jeevananda T., Siddaramaiah Synthesis and Characterization of Ethelene Vinyl-Acetate/Poluaniline blends prepared by emulsion polymerization technique. *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, 1138-1150, 2003.
28. Ghosh P., Chakrabarti A., Siddhanta S. K. Studies on stable aqueous polyaniline prepared with the use of polyacrylamide as the water soluble support polymer. *Europen Polymer Journal*, 35, 803-813, 1999.
29. Long Y., et al Resitivity study of polyaniline doped with protonic acids. *Physica B*, 325, 208-213, 2003.
30. Brahim S., Kashyout A., Soliman M. Ac and Dc conductivities of polyaniline/poly vinyl formal blends films. *Current Applied Physics*, 9, 448-454, 2009.
31. Rodrigues P., et al Thermal treatment and dynamic mechanical thermal properties of polyaniline. *Polymer*, 43, 5493-5499, 2002.
32. Faez R.;Schuster R.H.;De Paoli M.A. A conductive elastomer based on EPDM and polyaniline II. Effect of the crosslinking method. *European Polymer Journal*, 38, 2459-2463, 2002.
33. Faez R.; Gazotti W.A.; De Paoli M.A. An elastomeric conductor base don polyaniline prepared by mechanical mixing. *Polymer*, 40, 5497-5503, 1999.
34. Faez R.; et al. Microwave properties of EPDM/PAni-DBSA blends. *Synth. Met.*, 119, 435-436, 2001.
35. Schmidt V.; et al. Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. *Polym. Degradation and Stability*, 83, 519-527, 2004.
36. Faez R; De Paoli M.A. A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect. *European Polymer Journal*, 37, 1139-1143, 2001.
37. Lu X.; et al. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid comples: thermal degradation and its mechanism. *Synth Met.*, 128, 167-178, 2002.
38. Pan W.; et al. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133, 2005.

39. Domenech S. C.; et al. Electroactive Mixture of Polyaniline and EPDM Rubber: Chemical, Thermal, and Morphological Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 87, 535-547, 2003.
40. Domenech S. C.; et al. Characterization, Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Conducting Polyaniline-Functionized EPDM elastomers Obtained by Casting. *Journal of Polymer Science: Part b: Polymer Physics*, Vol 42, 1767-1782, 2004.
41. Barra G.M.O., et al Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electromechanical proprieties. *Polymer Testing*, 27, 886-892, 2008.
42. Yong K.C., Saad C.S.M. Novel peroxide-vulcanized NBR-Pani.DBSA blends, Part 1: Preparation and Characterization *Journal of Applied Polymer Science*, vol 112, 3199-3208, 2009.
43. Yang C.Y. Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate) *Synthetic Metal*, 53, 293-301, 1993.
44. Amado F.D.R. The effect of production method on the proprieties of high impact polystyrene and polyaniline membranes. *Journal of Membrane Science*, 330, 227-232, 2009.
45. Hu Z. Layer-by-layer assmby of polyaniline nanofibers/poly(acrylic acid) multilayer film and electrochemical sensing. *Electrochimica Acta*, 54, 4056-4061, 2009.
46. Rodrigues P.C, et al Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical chacacterization. *European Polymer Journal*, 38, 2213-2217, 2009.
47. Ferreira, Alex Aparecido Comportamento Percolativo do transporte elétrico em negro de fumo. Minas Gerais Universidade Federal de Minas Gerais, 2007, 62p Dissertação de Mestrado.
48. Utracki, L. A. Introduction to Polymer blend in polymer blends handbook, vol. 1, Kluwer academic Publish, Dordreth, 2002, p. 12-24 e p123-201.
49. Shonaike, G.O; Simon, G. P *Polymer Blends and Alloys*. Marcel Dekker, 1-81, 1999
50. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd Edition, chapter 4, Wiley-Interscience Publ., New York, p. 122-150, 1992.

51. Grigoryeva O.P.;Karger-Kocsis J. Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM). *European Polymer Journal*, 36, 1419-1429, 2000
52. Coutinho F. M. B.; Ferreira M. I. P. Characterization of EPDM Rubber Modified with Maleic Anhydride (MAH) by Diffuse Reflectance FTIR (DRFTIR). *Polymer testing*, 13, 25-34, 1994.
53. Gaylord N. G.; Mehta M.; Mehta R.; Degradation and cross-linking of ethylene-propylene copolymer rubber on reaction with maleic anhydride and /or peroxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 2549-2558, 1987.
54. Xie H., Feng D., Guo J. Solution Maleation of EPDM and Blending of acetal copolymer with rubber using maleated EPDM as compatibilizer. *John Wiley & Sons, Inc*, 329-335, 1997.
55. Coutinho F. M. B.; Ferreira M. I. P. Characterization of EPDM Rubber Modified with Maleic Anhydride (MAH) by Diffuse Reflectance FTIR (DRFTIR). *Polymer testing*, 13, 25-34, 1994.
56. Chow W.S. Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *European Journal*, 41, 687-696, 2005.
57. Carvalho, F. P. ; A R Oliveira Jr ; Maria Isabel Felisberti . Blenda de poli(3-hidroxibutirato) e EPDM funcionalizado com anidrido maleico. In: X Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2002, Campinas. X Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2002.
58. Al-Malaika S., Kong W. Reactive processing of polymers: Functionalisation of ethylene-propylene diene terpolymer (EPDM) in the presence and absence of a co-agent and effect of functionalised EPDM on compatibilisation of poly(ethylene terephthalate)/EPDM blends. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 197-210, 2005.
59. Alagar M., et al Studies on thermal, thermal ageing, and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE. *European Polymer Journal*, xxx, xxx-xxx, 2005 (Article in Press)
60. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers *Polymer*, 42, 3957-3972, 2000.

61. Gordon, W. G.; et al. Conductive Electroactive Polymers: intelligent materials systems. CRC Less, 2nd ed, 121-153, 2003.
62. Zallen R., The Physics of Amorphous Solids, John Wiley & Sons, New York, 1983.
63. web site: <http://www.qpat.com/main>, 08/10/2009, 15:00 horas.
64. Utracki, L. Polymer Blends Handbook, vol. 1 L. A. Utracki ed., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 2002.
65. Sperling, L. H., Introduction to Physical Polymer Science, 2nd Edition, Wiley-Interscience Publ., New York 1992.
66. Koretsky, M. D. Termodinâmica para engenharia Química, editora LTC, Rio de Janeiro, 1^a edição, 2007.
67. web site: <http://www.consumer.philips.com/c/televisions>, 08/10/2009, 09:00 horas.
68. web site : <http://www.cesweb.org/news/exhibitorNews.asp>, 08/10/2009, 09:00 horas.
69. Araújo, Olacir Alves Síntese da PANI(ADBS) em escala pré-piloto e processamento de suas blendas com Noryl e HIPS. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese de Doutorado.
70. Coleman, L.B. Technique for conductivity measurements on single crystals of organic materials. Review of Science instruments, 46 (8), 1125-1126, 1975.