



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**"BLENDAS DE POLIANILINA E POLIESTIRENO**

**OBTIDAS POR PROCESSAMENTO REATIVO:**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO"**

TESE DE DOUTORADO

**CRISTIANE REIS MARTINS**

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI

Campinas – SP (Outubro / 2002)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

6  
M364b

Martins, Cristiane Reis

Blendas de polianilina e poliestireno obtidas  
por processamento reativo: preparação e  
caracterização / Cristiane Reis Martins. --  
Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Tese (doutorado) – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Processamento reativo. 2. Polianilina.
3. Termoplástico condutor. I. De Paoli, Marco-  
Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas.
- III. Título

UNIDADE	BQ
Nº CHAMADA	ITUNICAMP
	M366b
V	EX
TOMBO BC/	53363
PROC.	124108
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$11,00
DATA	29/09/03
Nº CPD	

BIBID. 290748

CM00182567-2

“Essa atividade de pensar não é apenas difícil e  
pungente para quem a exerce,  
mas perigosa para a ordem reinante das coisas”

Paulo Freire

Aos meus pais, José Carlos e Helenice  
pelas lições de otimismo e constante incentivo.

As minhas irmãs, cunhado e sobrinha,  
pelas demonstrações de amizade tão necessárias...

Ao Ricardo que trouxe um sentido especial a minha vida !

“Nosso ideal devemos colocá-lo nas estrelas,  
ainda que fiquemos no meio do caminho.”

Huxley

E principalmente a minha pretinha linda ...

A grande paixão da mamãe...

Quem será hein?

Você, Manu !

É gratificante compartilhar momentos tão importantes com você...

e juntas continuaremos na busca da realização de nossos sonhos !

“Se não morre aquele que escreve um livro ou planta uma árvore,  
com mais razão não morre o Educador  
que semeia a vida e escreve na alma.”

Bertold Brecht

Ao Marco pela orientação, amizade, incentivo e pelas oportunidades  
que muito contribuíram para o meu desempenho profissional...  
Ah, e eu não poderia me esquecer dos “*doídos*” puxões de orelha,  
mas que muito me fizeram amadurecer e aprender...

# Agradecimentos

---

- Ao Prof. Giacomo Ruggeri, pela amizade e colaboração na síntese dos “PSS”.
- À Prof<sup>ª</sup>. Mirabel Cerqueira Rezende, da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, do Centro Técnico Aeroespacial (IAE/CTA) pela utilização do equipamento guia de ondas; ao Rogério S. Biscaro, pela ajuda nas medidas de refletividade.
- À Márcia pela ajuda em várias etapas do trabalho, dúvidas de laboratório e principalmente no processamento na dupla-rosca.
- Ao Prof. Fernando Galembeck, pela utilização da extrusora dupla-rosca; à técnica Maria do Carmo pela recuperação do equipamento em tempo viável para produção das fitas.
- À Patrícia pelas discussões e ensinamento da síntese da PANi.
- À amiga e agora, Prof<sup>ª</sup>. Rose pela colaboração e valiosas discussões neste trabalho sobre polímeros condutores.
- Ao pessoal que colaborou com o “cafezinho” do lab. ... brincadeira! A todos vocês: Claudia, Dênisson, Rogério, Dri, Mauro (muito obrigada pelas discussões no trabalho), Kpi, Márcio, Ana Flávia, Derms, Pinguin, Ana Claudia, Fabi, Olacir, Wilson (Jão) e aos que já aqui estiveram e muito me ajudaram: Fabiane, Toy, Oscar e Mayke.
- Às técnicas do laboratório de processamento: Andréa Ferrarezo, Katlen, Aline e atualmente Simone Staub.
- Às minhas grandes amigas Noeli, Chris Arruda e Flor.

- À Piramidal Termoplásticos Ltda e Coperflex, pelas amostras PS e SBS, respectivamente.
- Ao pessoal da biblioteca (Nelson, Rose, Toninho), da informática (Claudia e Valdir), do desenho (Iveraldo), do expediente (Helenice), do setor de prestação de contas (Sebastião, pelo auxílio no cálculos dos balancetes da Fapesp), da vidraria (seu Fontana), da planta piloto (em especial ao Ailton) e das oficinas (principalmente Gilmar e Mário) deste instituto que muito contribuíram para a realização deste trabalho.
- À Renata, Cássia e Gustavo pelas análises de ensaio térmico e ao Daniel pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.
- À Secretaria da Pós-Graduação (Bel, André e Rodrigo) e à Comissão de Graduação do Instituto de Química por terem me dado a oportunidade de participar do Programa de Capacitação Docente. Meus agradecimentos, também, para as técnicas do Laboratório de Ensino do IQ (Miriam e Regina) e às monitoras Andréa e Maria Amália.
- À FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado, possibilitando-me participar de visitas, congressos nacionais e internacionais e da divulgação dos trabalhos em seminários.

## RESUMO

---

### **TÍTULO: “BLENDAS DE POLIANILINA E POLIESTIRENO OBTIDAS POR PROCESSAMENTO REATIVO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO”**

Autor: Cristiane Reis Martins

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: processamento reativo, polianilina, termoplástico condutor

---

Atualmente um dos principais objetivos nas pesquisas de polímeros intrinsecamente condutores (PIC) é a produção de blendas poliméricas combinando as propriedades de processamento dos polímeros convencionais (termoplásticos) com suas características condutoras. Apesar da dificuldade em processar os PIC em indústrias de processamento de plásticos, devido à sua infusibilidade, hoje já existem métodos capazes de solucionar esse problema, que é o uso de ácidos funcionalizados como agentes dopantes.

Neste trabalho, a dopagem da polianilina foi conduzida durante o processamento, eliminando várias etapas, sendo este processo denominado de “processamento reativo”. O complexo PANi-ADBS (polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico) foi utilizado para estudar a influência da adição do ácido polimérico sulfonado, ácido poliestireno sulfonado (PSS), durante o processamento em um misturador interno. Este ácido além de melhorar a dispersão no complexo PANi-ADBS também atuou como compatibilizante no processamento de blendas envolvendo o termoplástico poliestireno.

Blendas termoplásticas condutoras de PS e PANi-ADBS-PSS foram preparadas em um misturador interno de dois rotores contra-rotatórios acoplados a um reômetro de torque Haake Rheocord. Utilizou-se o copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno) como

compatibilizante e diferentes formulações foram analisadas empregando um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. As blendas foram caracterizadas por ensaios térmicos (TGA, DSC e DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de condutividade elétrica (método 4 Pontas e ASTM 257-66) e medidas de refletividade de radiação. A concentração do compatibilizante, da PANi e a espessura da blenda afetam a condutividade elétrica e o desempenho do material como absorvedor de radiação.

O processamento reativo das blendas PS/SBS/PAni-ADBS-PSS também foi realizado em extrusora dupla-rosca, a fim de se obter o termoplástico condutor ( $\sigma = 10^{-6}$  a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>) na forma de fitas para a realização dos ensaios mecânicos (ASTM D882-95a).

Ensaio demonstraram que as blendas PS/SBS/PAni-ADBS-PSS são muito promissoras para aplicações como materiais absorvedores de radiação, na faixa de microondas (8-12 GHz), que corresponde à faixa de frequências mais usada pelos equipamentos de radar.

## ABSTRACT

---

---

**TITLE: “POLYSTYRENE AND POLYANILINE BLENDS OBTAINED BY REACTIVE PROCESSING: PREPARATION AND CHARACTERIZATION”**

Author: Cristiane Reis Martins

Advisor: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Key Words: reactive processing, polyaniline and conductive thermoplastic.

---

---

One of the major current objectives in the research of intrinsically conducting polymers (PIC) is the production of blends, which combine the processing properties of common thermoplastic polymers with the conductivity of conducting polymers. The main problem in applying PIC in large scale in the plastic industry has been the infusibility of these polymers, but nowadays there are methods capable to solve this problem, like the use of functionalized acids that improve the thermal stability and processability of conductive polymers.

In this work the doping process was carried out during the processing, eliminating several steps, this is also denoted by “reactive processing”. The complex PANi-DBSA (polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid) was used to study the influence of addition of the poly(styrene) sulfonic acid, PSS during the processing in a internal mixer. This acid was used to improve the dispersion of the complex PANi-DBSA and also as compatibilizer in the blends processing involving the thermoplastic polystyrene, PS.

Conductive thermoplastic blends of PS and PANi-DBSA-PSS were prepared in a double screw counter rotatory internal mixer coupled to a Haake Rheocord torque rheometer. We used SBS (styrene-butadiene-styrene) as compatibilizer and different

formulations were tested according to a statistical response surface method. The blends were characterized by thermal analyses (TGA, DSC and DMA), scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity (Four probe and ASTM D257-66 methods) and radiation reflectivity measurements. The concentration of the compatibilizer, PANi and the blends thickness affect the material performance as radiation absorber.

The reactive processing of PS/SBS/PAni-DBSA-PSS blends was also carried in the double-screw extruder, in order to obtain the conductive thermoplastic ( $\sigma = 10^{-6}$  to  $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) in the form of strips to evaluate the mechanical properties (ASTM D882-95a).

Our results clearly demonstrate that PS/SBS/PAni-DBSA-PSS blends are very promising to applications such as electromagnetic radiation absorption in the microwave range (8-12 GHz) for radar absorbing materials (RAM).

## **CURRICULUM**

---

### **Formação Acadêmica:**

- Estágio Docente (PED I e II) – Instituto de Química- UNICAMP, 2001.
- Mestre em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química- Departamento de Tecnologia de Polímeros- UNICAMP, 1998.
- Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), 1995.

### **Publicações:**

- **C. R. Martins**, R. Faez, M. C. Rezende e M.-A. De Paoli, “Microwave Absorption Properties of Conductive Thermoplastic Blends based on Polyaniline”, *Synthetic Metals*, submetido.
- **C. R. Martins** e M.-A. De Paoli, “Physical and Conductive Properties of the Blend of Polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid with PSS”, *Polymer Bulletin*, aceito.
- **C. R. Martins** e M.-A. De Paoli, “Síntese do Poli(estireno sulfonado) em escala pré-piloto” Patente Brasileira PI 0101700-4, 2001.
- Faez, R.; **Martins, C. R.**; De Freitas, P. S.; Kozima, O. K.; Ruggeri, G e De Paoli, M.- A. *Polímeros Condutores. Química Nova na Escola*, n. 11, p. 13-18, 2000.

### **Participação em reuniões científicas:**

- **C. R. Martins**, R. Faez, M. C. Rezende e M.- A. De Paoli, “*Processamento Reativo da Blenda Condutora SBR/PAni*”, 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, Natal/RN (9-13 novembro/2002).
- S. R. O. Pina, **C. R. Martins**, M.- A. De Paoli e I. V. P. Yoshida, “Anisotropia de Condutividade em Compósitos Fibras de Carbono/Matriz Híbrida”, 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, Natal/RN (9-13 novembro/2002).
- **C. R. Martins**, S. R. Lima, G. Ruggeri e M.- A. De Paoli, “*New In Situ Polymerization For Reactive Processing Of The Conductive Complex PANi-*

DBSA/PSS”, 2nd International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, Budapest, Hungria, 30-5 julho 2002.

- **C. R. Martins** e M.- A. De Paoli, “*Reactive Processing x Compatibilizer: A New Morphology is found for a Conducting Thermoplastic*”, 18<sup>th</sup> Annual Meeting of Polymer Processing Society, Guimarães, Portugal, 16-20 junho 2002.
- **C. R. Martins**, G. Ruggeri e M.- A. De Paoli, “*Processamento Reativo De Um Termoplástico Condutor : Estudo Morfológico X Condutividade*”, 6<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, Gramado/RS, 11-15 novembro,2001.
- **C. R. Martins**, G. Ruggeri e M.- A. De Paoli, “*Polimerização “in situ” da Anilina na presença do Poli(estireno Sulfonado)*”, 24<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG (maio/2001).
- P. S. de Freitas, **C. R. Martins** e M.- A. De Paoli, “*Processamento Térmico da Polianilina Com Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico e seus Sais*”, 24<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG (maio/2001).
- **C. R. Martins**, M.- A. De Paoli e G. Ruggeri, “*Processamento Reativo do complexo PANi(ADBS) com o ácido poliestireno sulfonado*”, 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, São Pedro/SP (3-6 dezembro/2000).
- **C. R. Martins**, M.- A. De Paoli e G. Ruggeri, “*Reactive Processing of PANi Doped with Sulfonated Polystyrene*”, 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, Palermo, Itália, 3-7 Setembro 2000.
- **C. R. Martins**, M.- A. De Paoli e G. Ruggeri, “*Síntese do Poliestireno Sulfonado em Escala Piloto*”, 23<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG (maio/2000).
- **C. R. Martins**, M.- A. De Paoli e G. Ruggeri, “*Dopagem da Polianilina com Poliestireno Sulfonado em presença de Solventes Orgânicos*”, 5<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia / SP (nov/1999).

- G. Ruggeri, **C. R. Martins** e M.- A. De Paoli, “*Impiego di Polistirene Solfonato Come Agente Drogante per la Polianilina in Soluzione e in Miscela con Polistirene*”, Il Convegno Nazionale sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali, Acireale (Catania)/ Itália, 14-16 Ottobre, 1999.
- **C. R. Martins**, J. Sinézio de C. Campos, Chang T. Kiang, “*Morfologia dos Compósitos PET/PPy obtidos por Síntese Fotoquímica*”, 13<sup>o</sup>. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) e VI Seminário de Materiais no Setor Elétrico (SEMEL), em Curitiba, Paraná, de 06-09 dezembro 1998.
- **C. R. Martins**, J. Sinézio de C. Campos, Chang T. Kiang, “*Compósitos PET/PPy: Síntese, Morfologia e Condutividade Elétrica*”, VI Simposio Latinoamericano de Polímeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y Físico-Química de Polímero, em Viña del Mar, Chile, 25-28 outubro 1998.
- **C. R. Martins**, J. Sinézio de C. Campos, Chang T. Kiang, “*Estudo da Condutividade dos Compósitos PET/PPy Sintetizados Fotoquimicamente*”, VII International Chemical Engineering Conference (CHEMPOR), em Lisboa, Portugal, 24-26 setembro 1998.
- **C. R. Martins**, R. C. Santana, N. Sellin e J. Sinézio de C. Campos, “*Síntese Fotoquímica de Compósitos de PET/PPy*”, 4<sup>o</sup>. Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPol), Salvador, Bahia, de 28-02 outubro 1997.

# ÍNDICE

---

Símbolos e abreviaturas	xxv
<b>Capítulo 1- Introdução e Objetivos</b>	<b>1</b>
1.1. Introdução	3
1.2. Descoberta dos polímeros condutores	4
1.3. Mecanismo de condução: papel da dopagem	6
1.4. Estrutura e morfologia da polianilina	8
1.5. Aplicações dos polímeros condutores	11
1.6. Processabilidade dos polímeros condutores	13
1.7. Poliestireno como matriz polimérica	14
1.8. Termoplásticos condutores de poliestireno	15
1.9. Estado da arte do processamento de blendas condutoras no LPCR	17
1.10. Objetivos	19
<b>Capítulo 2- Síntese e caracterização do Poliestireno Sulfonado</b>	<b>20</b>
2.1. Introdução	22
2.2. Parte Experimental	23
2.2.1. Reagentes	23
2.2.2. Sulfonação homogênea do PS	24
2.2.3. Processamento do PSS em misturador interno	25
2.2.4. Caracterização do poliestireno sulfonado	25
2.3. Resultados e Discussão	26
2.4. Considerações finais	37
<b>Capítulo 3- Síntese da PANi e dopagem</b>	<b>38</b>
3.1. Introdução	40
3.2. Parte Experimental	41
3.2.1. Reagentes	41
3.2.2. Síntese da Polianilina	41
3.2.3. Dopagem da Polianilina base esmeraldina (PANi BE)	42
3.2.4. Caracterização das PANi dopadas	43

3.3. Resultados e Discussão	45
3.3.1. Processamento reativo da PAni BE com ácidos PSS e ADBS	45
3.3.2. Processamento reativo da PAni-ADBS com o ácido PSS	45
3.3.3. Processamento reativo da PAni-ADBS (1:2) em presença de ZnEs e empregando diferentes concentrações do PSS	52
3.4. Considerações finais	56
<b>Capítulo 4- Preparação e caracterização das blendas PS/PAni</b>	<b>57</b>
4.1. Introdução	59
4.2. Parte Experimental	59
4.2.1. Reagentes	59
4.2.2. Preparação da PAni-ADBS-PSS em presença de ZnEs	59
4.2.3. Preparação das blendas com o termoplástico PS	60
4.2.3.1. Adição da “PAni dopada” processada	60
4.2.3.2. Adição da “PAni dopada” previamente misturada	60
4.2.4. Caracterização das blendas	60
4.3. Resultados e Discussão	62
4.4. Considerações finais	72
<b>Capítulo 5- Processamento na presença do compatibilizante SBS</b>	<b>73</b>
5.1. Introdução	75
5.2. Parte Experimental	76
5.2.1. Reagentes	76
5.2.2. Preparação das blendas em presença de compatibilizante	77
5.2.3. Caracterização das blendas	77
5.3. Resultados e Discussão	79
5.4. Considerações finais	93
<b>Capítulo 6- Processamento contínuo do termoplástico condutor em extrusora dupla-rosca</b>	<b>94</b>
6.1. Introdução	96
6.2. Parte Experimental	98
6.2.1. Extrusão	98
6.2.2. Metodologia	99

6.2.2.1. Configuração da rosca	99
6.2.2.2. Condições de processo	99
6.2.2.3. Metodologia de processamento	99
6.2.3. Caracterização das blendas	101
6.3. Resultados e Discussão	101
6.4. Considerações finais	114
<b>Capítulo 7- Aplicação como material absorvedor de radiação</b>	115
7.1. Introdução	117
7.2. Parte Experimental	119
7.2.1. Preparação dos corpos-de-prova	119
7.2.2. Medidas de refletividade	120
7.3. Resultados e Discussão	122
7.3.1. Refletividade das blendas obtidas no misturador interno	122
7.3.1.1. Blendas PS/PAni sem compatibilizante	122
7.3.1.2. Blendas PS/PAni com compatibilizante	125
7.3.2. Refletividade das blendas obtidas na extrusora dupla-rosca	127
7.4. Considerações finais	130
Conclusões Gerais	131
Conclusões	133
Referências	134
Anexos	144

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

---

PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
PAni-ADBS	Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico
ADBS	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
PSS ou PS- $x$ SO <sub>3</sub> H	Ácido poliestireno sulfonado (PSS), onde $x$ corresponde ao grau de sulfonação expresso em mol % das unidades repetitivas do estireno sulfonado
PS	Poliestireno
PAni-ADBS-PSS	Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico e compatibilizada com ácido poli(estireno sulfonado)
SBS	Copolímero estireno-butadieno-estireno
TGA	Termogravimetria
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DMA	Análise dinâmico-mecânico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PS/SBS/PAni-ADBS-PSS	Blanda de poliestireno dopada com a PAni-ADBS-PSS e misturada com SBS
RAM	Radar absorbing materials
BV	banda de valência
BC	Banda de condução
APTS	ácido p-tolueno sulfônico
ACS	ácido canforsulfônico
DIOHP	diéster de ácido fosfórico
PVC	poli(cloreto) de vinila
NBR	borracha nitrílica
PET	poli(tereftalato) de etileno
EPDM	terpolímero de etileno-propileno-dieno

IEM	proteção contra interferência eletromagnética
RRF	região de rádio frequência
ESD	proteção contra descarga eletrostática
PAni BE	Polianilina base esmeraldina (forma desdopada, isolante)
$\delta$	deformação
$\nu$	estiramento
$\Delta C_p$	Variação da capacidade calorífica ( $J g^{-1} ^\circ C^{-1}$ )
$C_p$	calor específico
$T_g$	temperatura de transição vítrea
HSPS	poliestireno parcialmente sulfonado
PAni	Polianilina (forma condutora)
PAni dopada	<b>PAni(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub></b> Adição simultânea
ZnEs	estearato de zinco
$\sigma$	Condutividade elétrica ( $S cm^{-1}$ )
blenda (-pc)	Blendas PS/PAni obtidas da adição de “PAni dopada” processadas
blenda (-pm)	Blendas PS/PAni obtidas da adição de “PAni dopada” previamente misturada
$T_g$	Temperatura de transição vítrea ( $^\circ C$ )
$\overline{M}_n$	massa molecular numérico médio
$\overline{M}_w$	massa molecular ponderal médio
$\rho$	densidade
$\lambda$	comprimento de onda
$E'$	módulo de armazenamento
$E''$	módulo de perda
$\tan \delta$	fator de perda ou “damping”
$\epsilon_r$	deformação na ruptura
$\sigma_r$	resistência máxima a ruptura

E	módulo de elasticidade ou módulo de Young
LDPE	polietileno de baixa densidade
MARE	materiais absorvedores de radiação eletromagnética
GHz	giga hertz
MHz	mega hertz
$\epsilon'$	constante dielétrica de armazenamento ou permissividade dielétrica
$\epsilon$	permissividade elétrica
$\mu$	permeabilidade magnética
$\sigma_{dc}$	condutividade estática
$\omega$	frequência angular
$W_{ref}$	energia eletromagnética refletiva
$W_{inc}$	energia eletromagnética incidente
dB	decibéis
V	potencial
I	corrente
R	resistência
F	fator de correção

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO



## 1.1- INTRODUÇÃO

O termo polímero é representado pela repetição de pequenas unidades estruturais em sua longa cadeia principal. Quando suas estruturas químicas não apresentam unidades estruturais regularmente repetidas, essas moléculas são denominadas macromoléculas, algumas de ocorrência natural e outras sintéticas. O início de sua utilização pelo homem se confunde com a história. No entanto, o desenvolvimento sintético teve início em princípios do século 20, sob base ainda empírica. Apenas às vésperas da Segunda Guerra Mundial, os polímeros começaram a ser estudados e produzidos [FAEZ et al., 2000].

A aplicação tecnológica inicial dos polímeros foi substituir os isolantes elétricos à base de papel usados até a primeira metade do século. Nos anos 60, devido ao crescimento do setor eletrônico, surgiu a necessidade da produção de plásticos condutores e as indústrias incorporaram cargas condutoras, como fibras metálicas, fibras de carbono ou negro de fumo condutor à matrizes poliméricas convencionais. Esses polímeros foram denominados *condutores extrínsecos*, uma vez que as cargas incorporadas asseguram a condução eletrônica do material, e são utilizados para blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. A condutividade necessária para dissipação de carga eletrostática é de  $10^{-9}$  a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> e acima de 1 S.cm<sup>-1</sup> para blindagem contra radiação eletromagnética [VIRTANEN et al., 1997].

A maioria dos polímeros convencionais tem condutividade inferior a  $10^{-13}$  S.cm<sup>-1</sup> (figura 1.1), e ao se adicionar uma carga condutora ocorre uma distribuição de agregados altamente estruturados que a partir de uma determinada concentração começam a formar uma rede contínua de condução elétrica. Nessa estreita faixa de concentrações a condutividade cresce em várias ordens de grandeza até atingir um patamar conhecido como limite de percolação. O limite de percolação é definido como a quantidade mínima de carga necessária para se chegar ao “limiar de aumento de percolação”. No caso de uma carga inorgânica, negro de fumo, essa concentração é de aproximadamente 15 a 30 % em massa [FREITAS, 2000]. O grande inconveniente do uso de cargas condutoras extrínsecas é a dificuldade de se controlar o limite de percolação, isto é, controle da condutividade elétrica. Dependendo da quantidade de carga adicionada ao produto final (alta massa específica),

este torna-se quebradiço e pode causar problemas no processamento do polímero isolante utilizado (empobrecimento das propriedades mecânicas).

Recentemente, uma outra classe de polímeros condutores, os *polímeros condutores intrínsecos* (PCI), tem despertado grande interesse e tem contribuído muito para o uso em diversas aplicações. Esses polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras e apresentam densidades bem menores que os polímeros condutores extrínsecos [FAEZ et al., 2000; MATTOSO, 1996]. Desta forma, são necessárias pequenas quantidades do polímero condutor para se obter valores de condutividade suficientes para o seu uso em diversas aplicações, o qual não modifica as propriedades mecânicas e a densidade do polímero isolante.

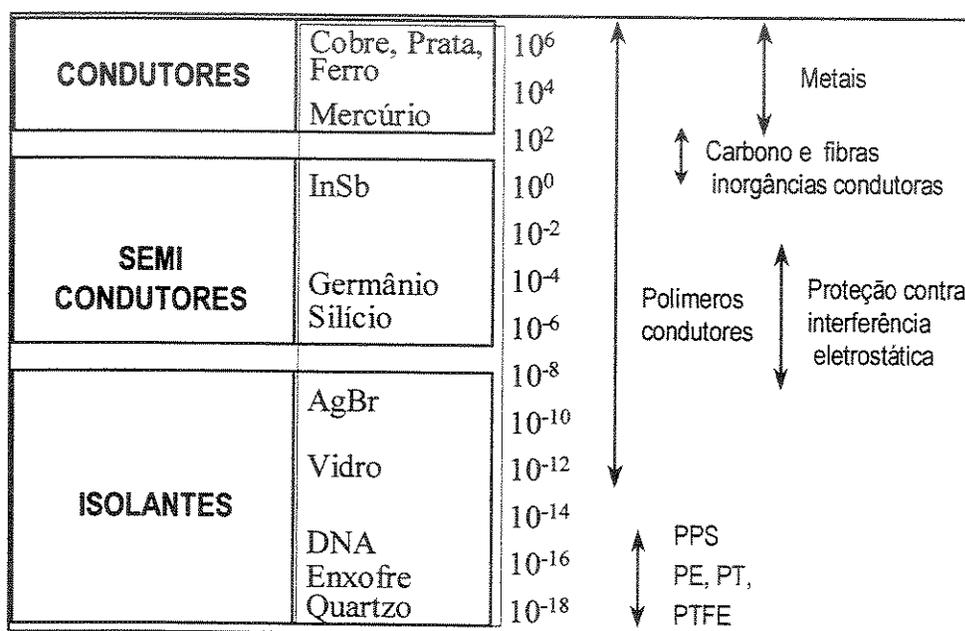


Figura 1.1-Condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente, em S.cm<sup>-1</sup>.

## 1.2. DESCOBERTA DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Por muito tempo, as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. Somente na segunda metade da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade, embora a idéia de que sólidos orgânicos apresentassem alta condutividade elétrica, comparável à dos metais, tenha sido proposta há mais de meio século [ROCHA-FILHO, 2000]. A descoberta dos polímeros condutores teve

início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (esse polímero possui o aspecto de um pó preto escuro), um estudante universitário coreano, tendo dificuldades para entender seu professor orientador japonês, Hideki Shirakawa, produziu um lustroso filme prateado, que parecia mais com um metal do que qualquer outra coisa. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador (Ziegler –Natta) 1000 vezes que a necessária. Apesar da aparência metálica do material, esse ainda não era condutor.

Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que, após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno. Usando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, conseguiram, após dopagem, condutividade semelhante à do cobre metálico à temperatura ambiente ( $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, depois do poliacetileno, muitos polímeros condutores começaram a ser preparados apresentando propriedades elétricas bastante úteis [CANTO, 1995]. Muitos deles estão, atualmente em fase de elaboração (figura 1.2) e, obviamente, as aplicações são excitantes para muitos pesquisadores que atuam nesta área.

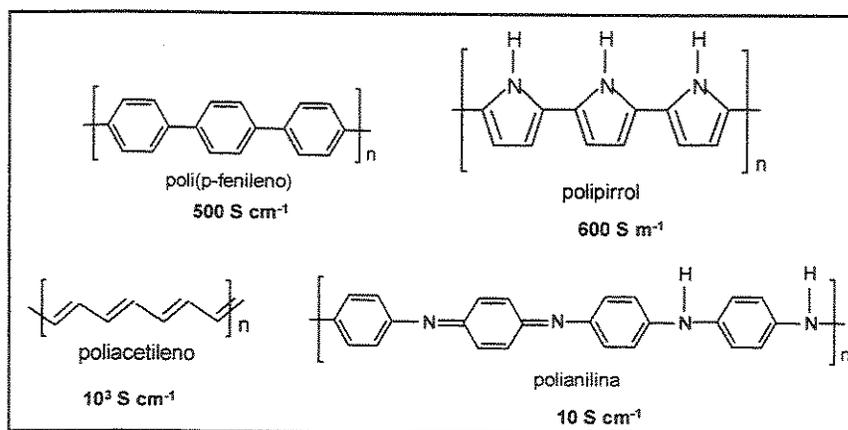


Figura 1.2. Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

A inovação nesta área da química, em particular dos polímeros, foi em 2000, quando MACDIARMID, HEEGER e SHIRAKAWA ganharam o prêmio Nobel de Química pela “descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores” [NORDÉN, KRUTMEIJER, 2000].

### 1.3. MECANISMO DE CONDUÇÃO: PAPEL DA DOPAGEM

A condutividade elétrica dos polímeros condutores foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos [KANATZIDIS, 1990]. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Esses estão separados por uma faixa de energia proibida chamada “band-gap”, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

No caso do poliacetileno, uma oxidação remove elétrons do topo da banda de valência e uma redução adiciona elétrons na banda de condução [SU et al., 1979]. Isso forma bandas semipreenchidas, como no caso dos metais. No entanto, esse modelo não explica o fato de que a condutividade está associada aos portadores de carga de spin zero e não a elétrons deslocalizados [BREDAS, STREET, 1985].

Da mesma forma que em qualquer sólido, em um polímero, o processo de ionização resulta na criação de uma lacuna no topo da banda de valência. Neste caso, três observações podem ser feitas:

1. Pela definição exata do processo nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica.
2. A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda a cadeia polimérica.
3. A presença da lacuna (nível desocupado) no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo.

Contudo, em sólidos unidimensionais, dos quais os polímeros condutores fazem parte, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter ao redor dessa carga uma distorção local do retículo (relaxação) –

Teorema de Peierls. Esse processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior da “band-gap”.

Considerando-se o caso da oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, há a formação de um cátion radical (também chamado de *polaron* em química dos sólidos). Esta pode ser interpretada como a redistribuição de elétrons  $\pi$ , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. Em termos químicos, um *polaron* consiste em um íon radical com carga unitária e  $\text{spin} = \frac{1}{2}$ , associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no “band-gap” (figura 1.3). No processo de formação do *polaron*, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no “band-gap”.

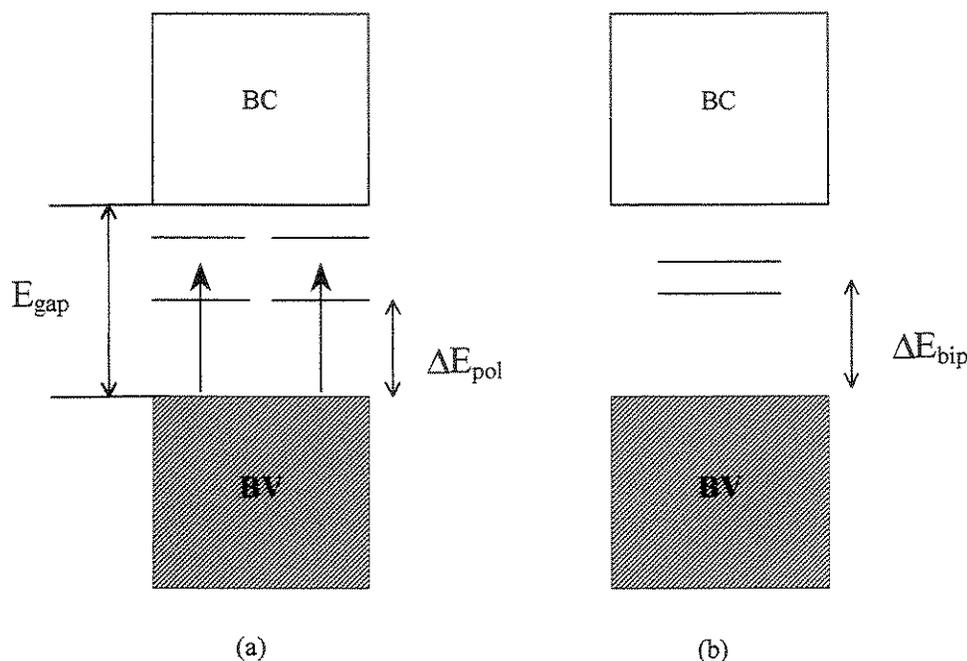


Figura 1.3. Modelo de bandas para um polímero condutor: (a) *polareons* e (b) *bipolarons*.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, pode-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais de um estado *polaron* ou é removido do estado *polaron* já existente. No último caso, ocorre a formação

de um *bipolaron*, que é definido como um par de cargas iguais (dicátion com  $\text{spin} = 0$ , associado a uma forte distorção do retículo). A formação de um *bipolaron* é favorecida em relação à formação de dois *polarons*, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal.

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os *polarons* e *bipolarons*, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero. Pelo menos três elementos contribuem para a mobilidade dos portadores: o transporte intramolecular, governado pelo deslocamento dos *polarons* e *bipolarons* na cadeia polimérica, o transporte intermolecular (ou intercadeia) e o contato entre partículas, governados pelos saltos dos portadores [FAEZ et al., 2000].

Na maioria dos polímeros condutores, como polipirrol e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga. Os mais conhecidos aceptores e doadores de elétrons, incluindo-se agentes fortes e fracos, são:  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BF}_3$ , HF, Li, Na e K, respectivamente. O processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência de carga.

A polianilina e seus derivados formam uma outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. Ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. Os estados de oxidação da polianilina são discutidos no próximo item.

#### 1.4. ESTRUTURA E MORFOLOGIA DA POLIANILINA

A polianilina pode existir sob vários estados de oxidação, dependendo da maneira como é sintetizada. De uma maneira geral, a polianilina pode ser representada pela figura 1.4, contendo  $y$  unidades repetitivas na forma reduzida e  $(1-y)$  unidades oxidadas. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo

somente nitrogênio amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênio imina) [MACDIARMID, EPSTEIN, 1989; HUANG, HUMPHREY, MACDIARMID, 1986].

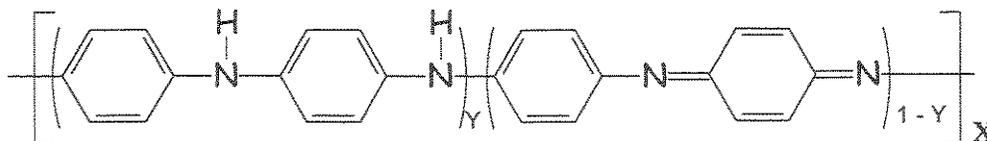


Figura 1.4- Unidade repetitiva da polianilina.

A polianilina forma uma outra classe de polímeros condutores, porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra mudança do número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica [MATTOSO, 1996]. Portanto, os nitrogênios imínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A polianilina apresenta-se através de três formas básicas, sendo a leucoesmeraldina a forma totalmente reduzida do polímero, com  $y = 1,0$  (figura 1.5 (a)), a esmeraldina (figura 1.5 (b)) que é o estado de oxidação com 25 % das formas amina transformadas em imina ( $y = 0,5$ ) e a pernigranilina (figura 1.5 (c)), quando o polímero está na sua forma totalmente oxidada, com  $y = 0$  (50 % das aminas convertidas em iminas). Outros dois estados intermediários também são citados na literatura, a protoesmeraldina ( $y = 0,75$ ) e a nigranilina ( $y = 0,25$ ) [MATTOSO, 1996].

O estado de oxidação esmeraldina (figura 1.5 (b)) é a forma na qual a polianilina após a dopagem, passa de isolante (base esmeraldina) para condutora (sal esmeraldina), alcançando dessa forma os maiores valores de condutividade [MATTOSO, 1996]. A condutividade da polianilina depende principalmente do pH da solução da síntese, do estado de oxidação do polímero e do conteúdo de umidade presente no sistema [FREITAS, 2000]. Quando a esmeraldina entra em contato com um ácido de Brønsted HX (dopagem), alguns átomos de nitrogênio são protonados, criando cargas positivas que se deslocizam na cadeia conjugada (figura 1.6). O fenômeno de condução eletrônica é observado principalmente neste estado de oxidação. O processo de dopagem é reversível, bastando o

contato do sal esmeraldina com uma base de Brønsted em solução aquosa para que ocorra a desprotonação (figura 1.6).

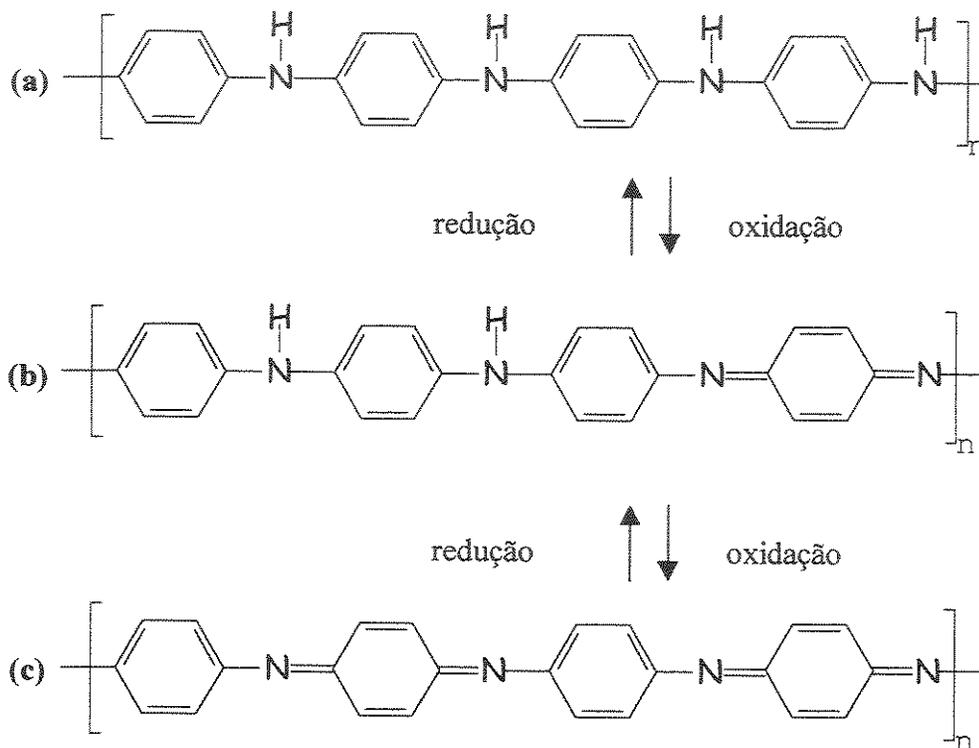


Figura 1.5- Fórmulas moleculares estruturais dos três estados de oxidação mais importantes da polianilina: (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina e (c) pernigranilina.

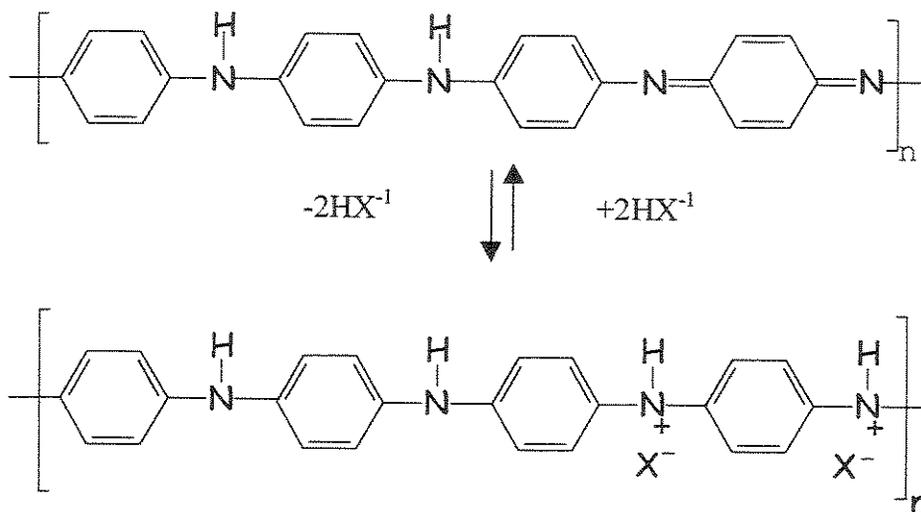


Figura 1.6- Dopagem da polianilina.

Na verdade, a estrutura indicada na figura 1.6 como o sal esmeraldina 50 % protonado não condiz com o fato desse material ser paramagnético. O dicátion (*bipolaron*) mostrado deveria ser diamagnético, mas os muitos estudos magnéticos revelam o contrário [MACDIARMID, EPSTEIN, 1989]. A estrutura proposta então para o polímero protonado é um cátion radical polisemiquinônico, consistindo de dois *polarons* separados, conforme mostra a figura 1.7.

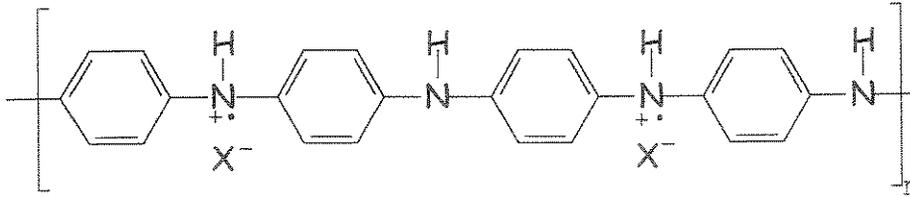


Figura 1.7- Fórmula proposta para a polianilina dopada.

A estrutura e morfologia da PANi dependem não só do método de síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) e das condições de processamento do polímero. Desta forma, um número grande de estruturas amorfas e cristalinas e morfologias podem ser obtidas devido à variedade de métodos de síntese e dopantes existentes [MATTOSO, 1996].

A investigação da morfologia da superfície da PANi tem sido realizada predominantemente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, mostrando ser dependente das condições de síntese, dopagem e processamento [MATTOSO, 1996]. Estudos em polianilina sintetizada por via química (em pó) identificaram uma morfologia granular, para amostras dopadas e não dopadas. Contudo, o tamanho de grão apresentou-se maior para o polímero dopado. Mais tarde também foi observada uma morfologia fibrilar para filmes de PANi e derivados [HUANG, HUMPHREY, MACDIARMID, 1986; MANTOVANI et al., 1990].

## 1.5. APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Há anos os polímeros condutores atraem cientistas de todo o mundo, que logo encontraram extraordinárias aplicações para esses materiais. Uma das aplicações que tem

vido pesquisada desde a década de 70 é para blindagem contra interferência eletromagnética e absorção de radiação na faixa de radares (RAM ou “radar absorbing material”). A primeira aplicação prática de um RAM foi o revestimento de um avião invisível aos radares - o caça norte americano F-117 Stealth, usado na Guerra do Golfo [FARIA, 2002]. Outra foi a blindagem de equipamentos eletrônicos [FARIA, 2002]. Ao contrário do que se pensava, não foi a alta condutividade, mas as propriedades semicondutoras, obtidas pela interrupção do processo de dopagem logo na fase inicial, que aumentaram o potencial de mercado desses polímeros. Pelas propriedades optoeletrônicas, esses polímeros conduzem eletricidade e também emitem luz se estimulados por corrente elétrica ou radiação luminosa [FARIA, 2002].

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas para os polímeros condutores (figura 1.8) a fim de combinar suas principais características: leveza, processabilidade e condutividade elétrica e, em especial para a polianilina que se apresenta como líder nessa área. Isso se deve às suas propriedades únicas como já discutidas anteriormente, ressaltando sua estabilidade química, facilidade de síntese e dopagem, além da processabilidade aliada à sua condutividade elétrica.

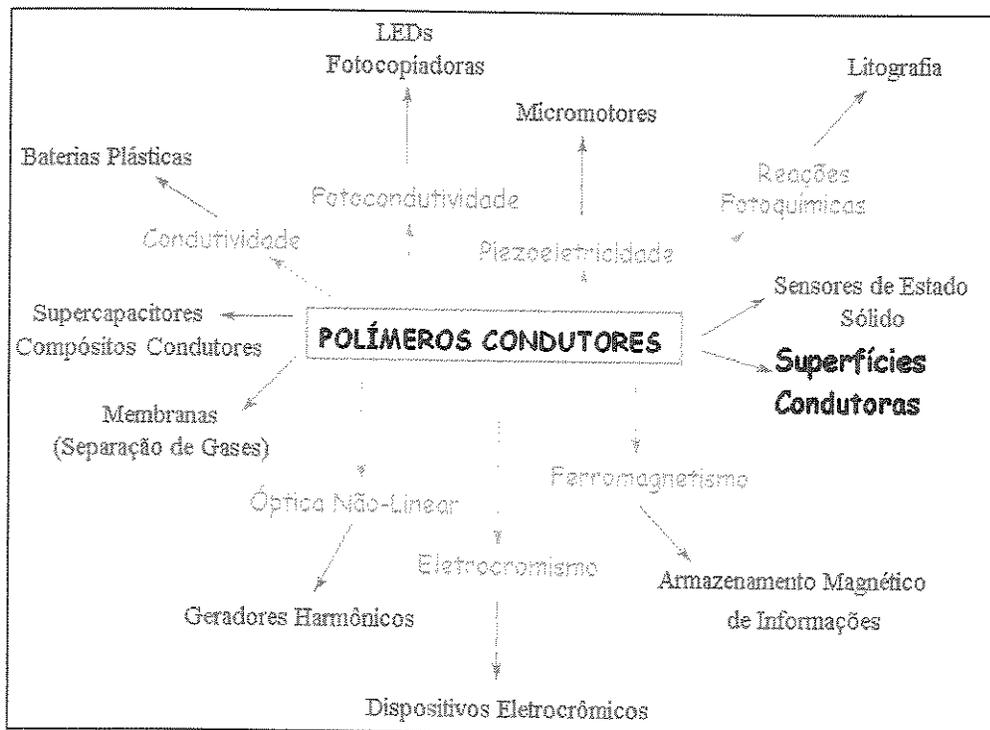


Figura 1.8.- As diversas possibilidades de aplicação dos polímeros condutores.

## 1.6. PROCESSABILIDADE DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Apesar das vastas aplicações tecnológicas desses materiais, os polímeros condutores ainda não são largamente explorados comercialmente e poucos são os exemplos de sua utilização comercial, dentre os quais pode-se citar a produção da polianilina (PAni) e algumas de suas blendas pela Neste Chemicals (Finlândia) [IKKALA et al., 1995], Allied Chemicals (Estados Unidos da América) e Zipperling & Kessler (Alemanha).

A polianilina é um dos polímeros condutores mais estudado nos últimos tempos, devido à inúmeras razões [HEEGER, 1993]: baixo custo do monômero (anilina), uma ampla faixa de aplicações, facilidade de síntese e reação de polimerização com alto rendimento. Além do mais, suas propriedades elétricas podem ser reversivelmente controladas por transferência de carga (dopagem) e por protonação. Suas propriedades elétricas, eletroquímicas e ópticas associadas em uma ampla faixa [ZIEMELIS, 1998], acoplada com boa estabilidade, tornam a polianilina potencialmente atrativa para aplicações como um material eletroativo, para revestimento antiestático, proteção anti-corrosiva, etc [MATTOSO, 1996].

Embora os polímeros condutores representem uma importante área de pesquisa, atualmente esses ainda apresentam muitos problemas referentes ao processamento (insolubilidade e infusibilidade). Por processamento entende-se aqui os métodos usualmente empregados nas indústrias de plásticos.

A polianilina não pode ser processada por métodos comumente empregados nas indústrias de plásticos, devido ao início da sua degradação às temperaturas acima da temperatura de amolecimento ou fusão (acima de 150°C) de alguns polímeros [CAO, SMITH, HEEGER, 1993]. Além do mais, a polianilina apresenta propriedades mecânicas de um material frágil e quebradiço. Todavia, alguns métodos têm sido reportados a fim de melhorar a processabilidade dos polímeros condutores, especialmente a polianilina. Redopagem da PAni com ácidos orgânicos funcionalizados, tais como ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) [CAO, SMITH, HEEGER, 1993], ácido paratoluenosulfônico (APTS) [SHACKLETTE, HAN, LULY, 1993] e o ácido canforsulfônico (ACS) [XIA et al., 1995], ambos por evaporação da solução de solventes orgânicos não polares e moderadamente polares [CAO, SMITH, HEEGER, 1993] e por processamento

por fusão [IKKALA et al., 1995], resultam na PANi dopada com processabilidade e estabilidade térmica melhoradas. A figura 1.9 apresenta os principais ácidos dopantes.

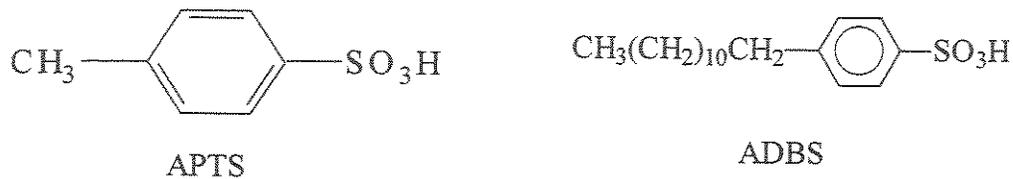


Figura 1.9. Estruturas químicas de alguns ácidos sulfônicos funcionalizados.

Um outro método de dopagem foi estudado [TITELMAN et al., 1997], onde o complexo PANi(ADBS) foi preparado na ausência de solventes por aquecimento a temperaturas elevadas (140 a 150 °C, dependendo da razão PANi-ADBS), resultando na dopagem térmica. A presença do excesso de DBSA, somente misturado fisicamente com a PANi, conduziu a uma dispersão de partículas de PANi no ADBS, formando uma pasta. O aquecimento causou a solidificação da pasta, e a PANi(ADBS) tornou-se eletricamente condutora (tipicamente de 1 a 10 S cm<sup>-1</sup>). Recentemente, métodos termo-mecânicos foram usados para o processamento da PANi sem solventes auxiliares ou polímeros. Contudo, a dopagem foi realizada durante o processamento, eliminando várias etapas do processamento. Este método é conhecido por “*processamento reativo*” [FREITAS, DE PAOLI, 1999 e 2000].

Uma alternativa para processar os polímeros condutores é a obtenção de blendas e/ou compósitos envolvendo polímeros convencionais e condutores [DE PAOLI, 1997]. O objetivo é produzir materiais que mantenham as propriedades mecânicas, a processabilidade e a estabilidade dos polímeros usuais, aliadas às propriedades elétricas dos polímeros intrinsecamente condutores.

## 1.7. POLIESTIRENO COMO MATRIZ POLIMÉRICA

O poliestireno (PS) é um polímero não-polar, quimicamente inerte, resistente à água e de fácil polimerização. Suas principais qualidades são baixo custo e boa processabilidade e apresenta como desvantagens para muitas aplicações a sua fragilidade e baixa resistência a solventes. Possui diversas aplicações em eletrônica, medicina,

embalagens de alimentos e dispositivos, sendo assim comercialmente de grande interesse [MARK et al., 1985]. A figura 1.10 exemplifica as aplicações do PS no mercado Brasileiro [Plástico Moderno, 1997].

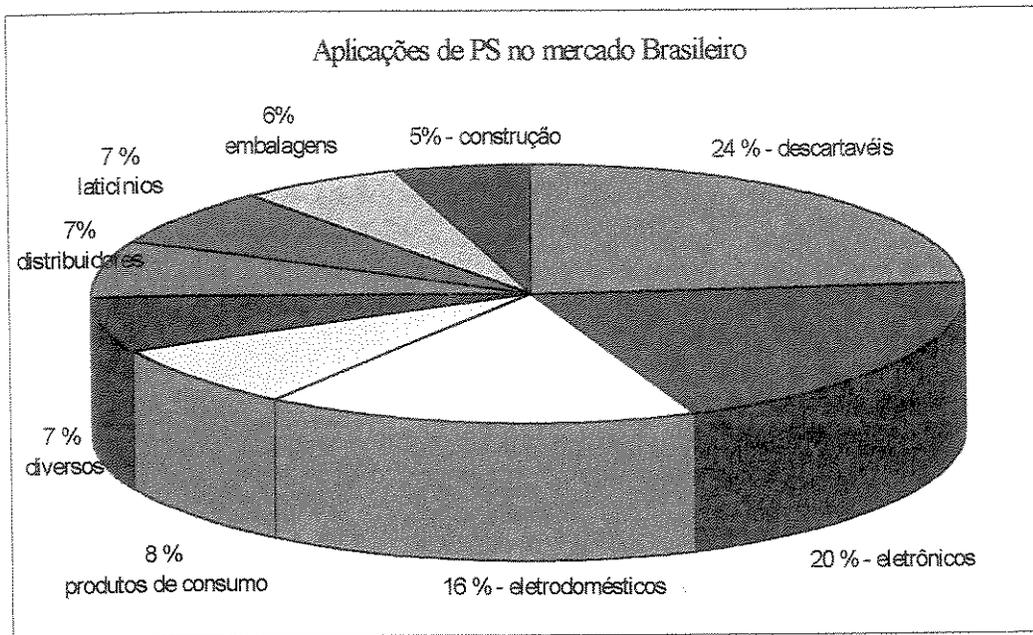


Figura 1.10- Aplicações do PS no mercado Brasileiro [Plástico Moderno, 1997].

## 1.8. TERMOPLÁSTICOS CONDUTORES DE POLIESTIRENO

Vários trabalhos envolvendo polímeros condutores, em especial a PANi, e o termoplástico PS são descritos na literatura. Por outro lado, a produção destes termoplásticos condutores por técnicas convencionais utilizadas nas indústrias de plásticos ainda não são muito relatadas.

TERLEMEZYAN, MIHAILOV, IVANOVA [1992] prepararam blendas de PS e PANi por diferentes métodos: (a) polimerização oxidativa *in situ* da anilina em dispersão aquosa do látex de poliestireno; (b) coagulação do látex de PS (obtido pela polimerização em emulsão *via* radical livre, usando persulfato de potássio como iniciador) na dispersão ácida onde a PANi tem sido preliminarmente obtida e (c) por mistura física dos pós de PANi (obtida pela polimerização oxidativa da anilina em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> usando persulfato de amônio como oxidante, seguida de filtração, lavagem e secagem) e de PS (coagulação do látex de PS por um eletrólito, seguido de filtração, lavagem e secagem). Estes estudos

revelaram que a blenda PS/PAni apresentou melhores resultados de condutividade ( $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , < 10 % m de PAni) para o método de polimerização *in situ*, onde as interações intermoleculares entre os constituintes da blenda foram sugeridos ser mais fortes do que em outros sistemas estudados.

JOUSSEAUME et al. [1998] prepararam blendas de PAni dopadas com DIOHP (diéster de ácido fosfórico) e ACS (ácido canforsulfônico) com PS através da co-dissolução dos componentes em m-cresol, obtendo-se filmes após evaporação do solvente. Apesar deste método proporcionar a preparação de filmes com altos valores de condutividade e boas propriedades mecânicas, tem como grande dificuldade a eliminação total do solvente, o que pode modificar as propriedades dos materiais com o tempo.

ROICHMAN et al. [1999] estudaram a síntese da PAni sob diferentes condições seguida da desdopagem, redopagem com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e mistura com PS. A PAni foi redopada com ADBS com o intuito de induzir a processabilidade em xileno e promover compatibilidade com PS; esse método de preparação de blendas é conhecido por “casting”. O limite de percolação neste caso está na faixa de 2-6 % m/m de PAni-ADBS e a condutividade acima deste limite é tão alta quanto  $1 \text{ S cm}^{-1}$ . Os diferentes estágios na preparação das blendas PS/PAni-ADBS influenciaram as propriedades finais da blenda e por conseqüência, as condições de síntese da anilina empregada também tiveram fortes influências nas morfologia e propriedade das blendas.

ZILBERMAN et al. [1997 e 1998] prepararam termoplásticos condutores de PS com a PAni dopada através de mistura mecânica em um misturador Brabender. Diferentes ácidos dopantes (APTS e ADBS) foram utilizados para protonar a PAni BE por processamento reativo. Posteriormente, as blendas PS/PAni(APTS) e PS/PAni(ADBS) foram preparadas por processamento no fundido. O complexo PAni(ADBS) comparado ao complexo PAni(APTS), exibe um moderado parâmetro de solubilidade, resultando em blendas condutoras com PS, devido à uma melhor dispersão das partículas de PAni(ADBS) na matriz de PS. Por outro lado, o complexo PAni(APTS) por exibir um alto parâmetro de solubilidade ( $\delta = 23,9 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$ ), produz blendas condutoras com outras matrizes (por exemplo copoliamida, CoPA,  $\delta = 24,2 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$ ) por apresentar parâmetros de solubilidades similares) e blendas isolantes com PS ( $\delta = 19,5 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$ ) e polietileno (PE,  $\delta = 16,8 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$ ).

## 1.9- ESTADO DA ARTE DO PROCESSAMENTO DE BLENDDAS CONDUTORAS NO LABORATÓRIO DE POLÍMEROS CONDUTORES E RECICLAGEM (LPCR)

O Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem representado pela sigla LPCR, localizado no Instituto de Química da UNICAMP vêm atuando em pesquisa de polímeros condutores desde 1984, quando DE PAOLI et al. [1984,1985] prepararam pela primeira vez blendas de PVC e polipirrol. Desde então, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesta área de pesquisa no IQ/Unicamp, sob a supervisão do Prof. Marco-Aurelio De Paoli, inclusive esta tese de doutorado. Obviamente, as aplicações destes materiais são muito excitantes para muitos pesquisadores que atuam nesta área, o que fez expandir a pesquisa em polímeros condutores em um grande número de centro de pesquisas no Brasil [FAEZ et al., 2000].

De um modo geral, procura-se relatar nesta seção as principais blendas de termoplásticos e/ou elastômeros preparadas com a polianilina, através de técnicas convencionais de processamento realizadas no LPCR.

VALLIM, FELISBERTI, DE PAOLI [1999] estudaram blendas de borracha nitrílica (NBR) com polianilina. NBR contendo 29 ou 45 % (m) de acrilonitrila foram misturadas com a polianilina dopada com diferentes ácidos (clorídrico, docecilbenzeno sulfônico, tetrapropilbenzeno sulfônico e p-tolueno sulfônico). As blendas NBR/PAni foram preparadas por mistura mecânica em um moinho de rolos (calandra) e vulcanizadas em uma prensa a quente. Os resultados revelaram que a concentração da polianilina afeta significativamente o comportamento das blendas; aumentando a concentração de PAni de 50 para 100 phr<sup>1</sup>, observou-se um aumento da condutividade elétrica de  $10^{-10}$  para  $10^{-8}$  S. cm<sup>-1</sup>.

MITZAKOFF, DE PAOLI [1999] utilizando plásticos de engenharia<sup>2</sup>, descreveram um método para obtenção de blendas que pudessem ser processadas em equipamentos utilizados em escala comercial, como extrusoras e injetoras. Foram preparadas blendas de PAni dopada com ácido p-tolueno sulfônico (APTS) e poli(tereftalato) de etileno (PET) por

<sup>1</sup> Phr – partes por cem em peso.

<sup>2</sup> Plásticos de engenharia – são definidos como plásticos que podem substituir materiais comumente utilizados em aplicações de engenharia, como metais ou madeira, melhorando as propriedades do produto e tornando os

mistura mecânica usando uma câmara de mistura do tipo “brabender”. Foram obtidas blendas PET/PAni com condutividade da ordem de  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> para concentrações a partir de 5 % v de PAni. Também foram estudadas blendas de Noryl®<sup>3</sup>/PAni [MITZAKOFF, DE PAOLI, 1999] através de mistura mecânica apresentando valores de condutividade da ordem de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>.

FAEZ, GAZOTTI, DE PAOLI [1999], FAEZ, DE PAOLI [2001] preparam elastômeros condutores de EPDM com polianilina através de mistura mecânica. Diferentes métodos de preparação da PAni foram utilizados (*via* úmida, maceração em almofariz e processamento reativo) para a preparação destes elastômeros mostrando-se bastante eficientes. Foi possível obter blendas condutoras com propriedades mecânicas de artefatos de borracha, ou seja, de EPDM reforçado e reticulado e filmes elásticos com alta condutividade elétrica. Estas blendas foram patenteadas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética [REZENDE et al., 2000].

Dentre todos esses avanços torna-se ainda mais estimulante otimizar as condições de processamento e dopagem dos polímeros condutores com o intuito de produzir blendas com alto desempenho tecnológico no mercado industrial.

---

custos finais menores; estes possuem resistência à altas temperaturas e resistência a agentes químicos como ácidos, bases ou solventes.

<sup>3</sup> Noryl®- é uma blenda composta pelos polímeros poli(2,6-dimetil-1,4-oxifenileno)- PPO e o poliestireno de alto impacto – HIPS (poliestireno modificado com polibutadieno (PB)).

## 1.10- OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho constituem-se em:

- Obtenção e caracterização da blenda condutora por métodos convencionais de processamento (misturador interno e extrusora), empregando-se o termoplástico Poliestireno (PS) e o polímero condutor, a Polianilina (PAni).
- Aplicação do termoplástico condutor (PS/PAni) como material absorvedor de radiação eletromagnética, na faixa de frequência de 8-12 GHz.

A estratégia utilizada foi:

- Síntese e caracterização do ácido poli(estireno) sulfonado, PSS, que foi utilizado como dopante e como agente dispersante.
- Preparação de um complexo de PAni com o ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS).
- Preparação das blendas usando diferentes formulações, formas de processamento e de adição ao equipamento de processamento.

# CAPÍTULO 2

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO SULFONADO

### ÍNDICE

2.1. Introdução	22
2.2. Parte Experimental	23
2.3. Resultados e Discussão	26
2.4. Considerações finais	37



## 2.1. INTRODUÇÃO

A sulfonação do poliestireno (PS) foi estudada por muitos pesquisadores [MAKOWSKI, LUNDBERG, SINGHAL, 1975; TURBAK, 1962; KUCERA, JANCAR, 1996], todavia, pouco tem sido reportado sobre estas reações de sulfonação e também das propriedades térmicas do produto final. A sulfonação é definida como sendo uma reação de substituição usada para ligar o grupo  $\sim\text{SO}_3\text{H}$  em uma molécula de um composto orgânico *via* ligação química ao carbono ou, menos freqüentemente, a um átomo de nitrogênio. Em geral, a sulfonação nos polímeros pode ser realizada por uma reação heterogênea, isto é, o polímero sulfonado e o agente de sulfonação apresentam-se em fases diferentes; ou por uma reação homogênea em hidrocarbonetos ou solventes clorados. Compostos tais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{SO}_3$  são comumente usados como agentes de sulfonação para vários polímeros, principalmente para o PS.

Os primeiros estudos da sulfonação de polímeros de alta massa molar, tal como o PS, foram publicados antes da 2ª Guerra Mundial [KUCERA, JANCAR, 1998]. TURBAK [1962] sulfonou o PS em uma fase homogênea *via* reação com complexos de trietil fosfato e trióxido de enxofre em diclorometano. MAKOWSKI, LUNDBERG, SINGHAL [1975] também prepararam poliestireno parcialmente sulfonado pela utilização de complexos de acetilsulfato como reagentes de sulfonação em uma solução de dicloroetano. Nesta reação, as funcionalidades iônicas ao longo das cadeias poliméricas foram geradas sem significante degradação ou reticulação do produto obtido. Este método de sulfonação homogênea é o mais utilizado na literatura.

Ionômeros sulfonados [KUCERA, JANCAR, 1998] foram definidos como compostos macromoleculares contendo grupos sulfônicos  $\sim\text{SO}_3\text{H}$ . Estes compostos são muito utilizados devido as suas interessantes propriedades químicas e mecânicas. Pode-se citar diversas aplicações industriais, por exemplo: produção de blendas compatíveis de polímeros não miscíveis; materiais de troca iônica; membranas para osmose reversa e ultrafiltração; plastificantes para concreto, livre de defeitos macroscópicos e em compósitos condutores [FU, WEISS, 1997]. Geralmente, a sulfonação de polímeros de alta massa

molar, segundo o método para ionômeros sulfonados apresenta os seguintes aspectos: (a) distribuição aleatória dos grupos  $\sim\text{SO}_3\text{H}$  inseridos ao longo da cadeia do poliestireno; (b) um mínimo de heterogeneidade cadeia-cadeia; (c) a sulfonação ocorre sem nenhum sinal de degradação polimérica e (d) a caracterização do poliestireno sulfonado (PSS) pode ser simplificada pelo uso de polímeros de distribuição de massa molar estreita [FU, WEISS, 1997]. Desde então, a utilização de polímeros sulfonados vem crescendo bastante nos últimos anos em várias aplicações industriais, domésticas e médicas.

A sulfonação do PS com grupos ácidos sulfônicos também é um caminho efetivo para compatibilizar o poliestireno com vários polímeros contendo nitrogênio (por exemplo, poliamidas, polímeros condutores: polianilina) [MOLNÁR, EISENBERG, 1992]. Nestes casos foi observado durante a mistura no fundido (“melt blending”) que a adição de PS- $\text{SO}_3\text{H}$  aos polímeros conduz a um aumento do torque (misturador interno “Brabender”) devido às fortes interações. Além disso, o perfil da curva de torque do PS- $\text{SO}_3\text{H}$  puro não pode ser obtido, uma vez que estes reticulam-se a altas temperaturas [MOLNÁR, EISENBERG, 1992].

Embora existam numerosas referências na literatura à patente de MAKOWSKI, LUNDBERG, SINGHAL [1975], esta patente não fornece muitos detalhes sobre o procedimento experimental. Neste capítulo foi estudado as reações, as propriedades térmicas e físicas e, principalmente, as interações apresentadas no poliestireno sulfonado quando comparado com o PS puro. Algumas discussões sobre reticulação do PS- $\text{SO}_3\text{H}$  também foram descritas neste capítulo.

## 2.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.2.1. Reagentes

O polímero de partida foi um PS atático (Piramidal Termoplásticos) com  $\overline{M}_n = 33.000$  g/mol e  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 4,9$  e foi usado como recebido. Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-97 %, Merck), anidrido acético ( $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , Synth p.a.), diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Synth, p.a.), 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , Synth, p.a.), hidróxido de sódio (NaOH, Vetec), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Synth, p.a.) e biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , Qeel) foram usados como recebidos, sem prévia purificação.

### 2.2.2. Sulfonação homogênea do PS

O poliestireno foi sulfonado em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 40 °C com acetilsulfato segundo processo patenteado [MARTINS, DE PAOLI, 2001]. Este novo procedimento é similar ao procedimento patenteado por MAKOWSKI, LUNDBERG, SINGHAL [1975] de preparação do poliestireno sulfonado; a diferença reside na etapa de solubilização do termoplástico amorfo usando um solvente diferente. Neste trabalho, a síntese foi feita em escala pré-piloto, usando condições menos drásticas e portanto, minimizando o consumo de energia.

A solução de acetilsulfato foi preparada em um béquer, adicionando quantidades fixas de diclorometano e ácido acético. A solução foi resfriada à 0 °C e a solução de ácido sulfúrico (95-97 %) foi adicionada cuidadosamente. A agitação foi mantida até obtenção de uma solução clara e homogênea à temperatura ambiente. Durante a preparação, um excesso de anidrido acético foi usado para eliminar qualquer traço de água residual. O acetilsulfato foi preparado antes de cada reação de sulfonação.

Para a reação de sulfonação, diferentes quantidades de PS foram dissolvidas em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (diferentes volumes, tabela 2.1) em um balão de três bocas (6 L) equipado com agitação mecânica, termômetro e um funil de separação. O balão contendo a solução foi aquecido à 40 °C a fim de obter total solubilização do PS e purgado com nitrogênio por 30 min. Em seguida, a solução de acetilsulfato foi gotejada através do funil de separação à solução de PS em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A mistura foi aquecida e agitada por 2 h nesta temperatura. A solução tornou-se amarela clara depois da adição do agente de sulfonação. A reação foi interrompida pela adição de um excesso de 2-propanol, agitação por mais 30 min e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida o polímero sulfonado foi isolado.

O método de isolamento do PS-SO<sub>3</sub>H foi dependente do grau de sulfonação. Na tabela 2.1 são mostrados os diferentes graus de sulfonação. O PS-SO<sub>3</sub>H foi coagulado pelo gotejamento da solução de síntese em um grande volume de água quente, seguido da lavagem por várias vezes em água (para eliminar o solvente e hidrolizar o acetilsulfato presente na solução). Depois, o produto foi filtrado e seco a vácuo por alguns dias até massa constante. O PS-SO<sub>3</sub>H foi estocado em dessecador com CaCl<sub>2</sub>, devido a sua natureza extremamente higroscópica.

O grau de sulfonação das amostras de PS-SO<sub>3</sub>H foi determinado por titulação volumétrica com uma solução padronizada de NaOH (0,01 mol L<sup>-1</sup>) em metanol. Todas as titulações foram realizadas pela dissolução do PS-SO<sub>3</sub>H (150 mg) em uma solução de metanol (15 mL). O grau de sulfonação (x) é expresso como mol % das unidades repetitivas de estireno sulfonado, PS-xSO<sub>3</sub>H.

### 2.2.3. Processamento do poliestireno sulfonado em misturador interno

O processamento do PS-20SO<sub>3</sub>H foi realizado no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios nas seguintes condições: (a) 180 °C, 40 rpm e 50 min; (b) 160 °C, 40 rpm e 10 min e (c) 140 °C, 40 rpm e 10 min. A capacidade do misturador interno é de 48,3 cm<sup>3</sup> de volume de material, sendo que a câmara de mistura deve estar preenchida com aproximadamente 70 % do volume líquido (69 cm<sup>3</sup>, *volume líquido*, que pode ser definido como sendo o volume da câmara subtraído do volume dos rotores). O volume da amostra foi estimado com base no resultado de densidade do PS-19,7SO<sub>3</sub>H (d = 1,23 g cm<sup>-3</sup>).

### 2.2.4. Caracterização do Poliestireno sulfonado

Espectros infra-vermelho foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 1600. O PS foi analisado através de um filme moldado por compressão (180 °C, 5 min a 4,5 MPa) e as amostras de PS-SO<sub>3</sub>H foram obtidas por misturas em KBr. Foram realizadas 64 varreduras com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. Os espectros FT-IR foram usados para indicar a presença do grupo ~SO<sub>3</sub>H qualitativamente.

A estabilidade térmica do PS e do PS-SO<sub>3</sub>H foi estudada por termogravimetria (TGA) em um analisador térmico DuPont 951, de 25 a 500 °C (velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>) sob atmosfera de argônio com aproximadamente 10 mg de amostra. Todas as amostras foram previamente aquecidas a 100 °C por 5 min para eliminar água residual (umidade).

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados em um equipamento Differential Scanning Calorimeter DuPont – modelo 910, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Todas as amostras foram submetidas a um aquecimento (30 a 250 °C), seguido de uma isoterma de 5 min à 250 °C,

resfriamento à 30 °C, isoterma de 5 min à 30 °C e um segundo aquecimento (30 a 250 °C) para que fossem avaliadas as transições irreversíveis. A leitura da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi efetuada no segundo aquecimento.

A morfologia da superfície do pó e do filme prensado de PS-SO<sub>3</sub>H foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento JEOL Model JSM T-300, operando a 20 kV. O filme também foi fraturado sob nitrogênio líquido para registrar a micrografia da superfície de fratura. As amostras foram metalizadas em ouro antes da análise.

Os difratogramas de raios-X do PS e dos pós de PS-SO<sub>3</sub>H foram realizados no equipamento Shimadzu XD-3A, com uma fonte de CuK $\alpha$ , potencial de 40 kV e corrente de 30 mA. Utilizou-se varredura de  $2\theta$  de 5 a 50° a 1° min<sup>-1</sup>.

### 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os graus de sulfonação obtidos estão listados na tabela 2.1. Para graus de sulfonação próximos de 15 mol %, não foram encontrados problemas para isolar o polímero. Para graus de sulfonação maiores do que 30 mol % (neste trabalho, obteve-se o PS-40SO<sub>3</sub>H), o polímero foi completamente solúvel em água e foi isolado após evaporação do solvente orgânico e depois, separado por agitação (após tratamento da solução aquosa com grande quantidade de NaCl). No caso das amostras obtidas com um outro grau de sulfonação (18 a 22 mol %), uma fina dispersão em água foi obtida, a qual pôde ser separada por filtração (porém, por vários períodos). A fim de obter o PS-SO<sub>3</sub>H em escala pré-piloto, utilizou-se quantidades similares da solução de acetilsulfato e poliestireno.

Tabela 2.1- Resultados da sulfonação homogênea do PS preparados neste trabalho.

Amostras	x-SO <sub>3</sub> H (mol %) <sup>a</sup>	Solução de acetilsulfato (mL)	PS (g)	Solvente CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Produto final (g)	Rendimento (%)
PS-15SO <sub>3</sub> H	15	15	30	375	32	95
PS-18SO <sub>3</sub> H	18	45	60	550	44	65
PS-40SO <sub>3</sub> H	40	20	22	350	12	42
PS-20SO <sub>3</sub> H	20	50	65	600	40	54
PS-21SO <sub>3</sub> H	21	276	366	4000	396	91
PS-22SO <sub>3</sub> H	22	276	366	4000	415	97

<sup>a</sup> x = grau de sulfonação

As reações envolvidas na sulfonação homogênea do PS são mostradas na figura 2.1. A reação de sulfonação também pode ser acompanhada da formação de sulfona sucedida pela reação de reticulação entre dois grupos sulfônicos de diferentes unidades de PS-SO<sub>3</sub>H, seja por mecanismo inter ou intramacromolecular. O mecanismo mais provável da reação de reticulação é mostrado na figura 2.2. A tendência para que ocorra a reação de reticulação é provavelmente aumentada com o aumento do conteúdo de grupos sulfônicos, com o aumento da concentração do agente de sulfonação na solução polimérica e também com o aumento da temperatura de reação. Recentes estudos [KUCERA, 2001] revelaram que o rendimento de aproximadamente 30 % de sulfona foi observado para reações nas faixas de temperatura de 70 a 80 °C e o conteúdo de sulfona resultou em aproximadamente 50 %, quando a reação foi conduzida no intervalo de 150 a 200 °C. O rendimento da sulfona foi reduzido pela sulfonação com SO<sub>3</sub> líquido a - 10 °C, ou pela adição de ácido acético [KUCERA, 2001].

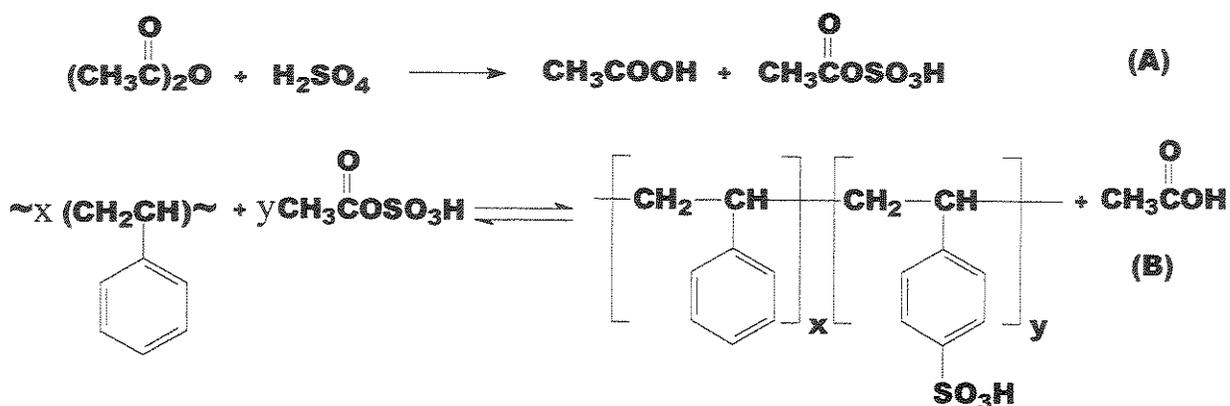


Figura 2.1- Esquema da reação de sulfonação homogênea: (a) formação de acetilsulfato e (b) sulfonação do PS (copolímero aleatório).

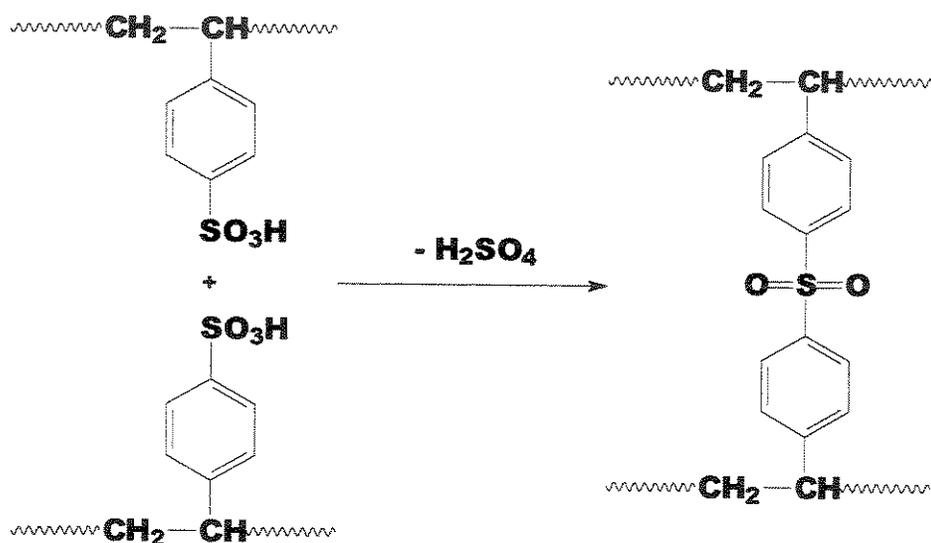


Figura 2.2- Reação de reticulação do PS-SO<sub>3</sub>H.

Os espectros FT-IR dos pós de PS-SO<sub>3</sub>H foram obtidos de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> (figura 2.3 (a)), mas para a análise dos grupos sulfônicos, os espectros também foram mostrados na faixa de 800 e 1400 cm<sup>-1</sup> (figura 2.3 (b)). Dados da literatura relatam que os picos típicos dos grupos sulfonados no PS aparecem em aproximadamente 1040 e 1180 cm<sup>-1</sup> [KUCERA, JANCAR, 1998]. KUCERA [2001] estudou as características dos espectros do PS-SO<sub>3</sub>H e

sugeriu a ligação de grupos sulfônicos no PS aromático (picos de deformação fora do plano  $\gamma$  ( $C_{ar}$ -H) do anel aromático substituído na faixa de 830 à 850  $cm^{-1}$ ). A absorção em 1040  $cm^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico dos grupos  $SO_3H$  e a absorção em 1127  $cm^{-1}$  é atribuída à formação do ânion sulfonato ligado ao anel fenil. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura [KUCERA, 2001; WEISS et al., 1991]. Pode-se verificar que a vibração de  $\nu_{as}(S-O)$  em 1180  $cm^{-1}$  aparece dentro de uma banda na região de 1100  $cm^{-1}$  – 1350  $cm^{-1}$ . As setas indicam as posições de maior absorção do polímero sulfonado que podem ser vistas claramente nos diferentes espectros.

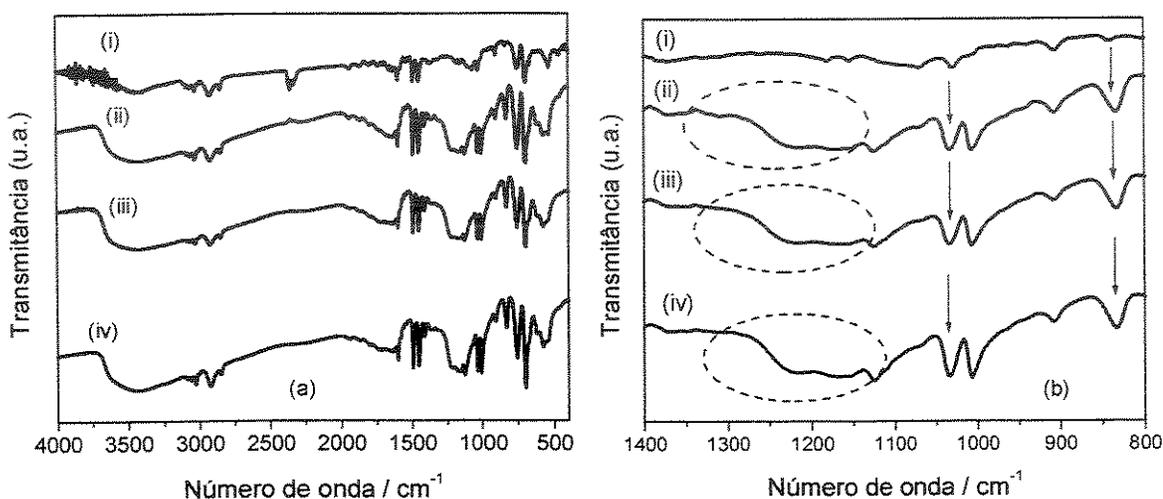


Figura 2.3- Espectros de IV do: (i) PS, (ii) PS-18 $SO_3H$ , (iii) PS-40 $SO_3H$  e (iv) PS-22 $SO_3H$ . As setas indicam as absorções devido a sulfonação.

A estabilidade térmica do PS e PS- $SO_3H$  foi estudada em atmosfera de argônio por TGA (figura 2.4(a)). O PS puro apresentou um processo de perda de massa com início da decomposição à aproximadamente 350  $^{\circ}C$ ; por outro lado, o poliestireno sulfonado apresentou uma perda de massa começando a 200  $^{\circ}C$ . Entretanto, esta diminuição não afeta o uso do PS- $SO_3H$  no processamento do fundido com outros polímeros, desde que o processamento seja realizado a temperaturas de até 180  $^{\circ}C$ . Na figura 2.4 (b) processo de degradação em uma única etapa do PS- $SO_3H$  é melhor visualizado. A temperatura de

velocidade máxima de degradação aumentou para o PS-SO<sub>3</sub>H, provavelmente pela reticulação adicional imposta pelo equipamento. Resultados similares foram observados para amostras com outros graus de sulfonação.

As curvas de DSC são mostradas na figura 2.5. A amostra de PS-SO<sub>3</sub>H apresenta um pico endotérmico a 130 °C no primeiro aquecimento, que pode ser atribuído aos grupos sulfonados presentes na cadeia polimérica. Este pico não pode ser atribuído à fusão cristalina devido a análise de difração de raios-X, que indica que o PS-SO<sub>3</sub>H é amorfo (figura 2.6). Este comportamento também não pode ser atribuído à fusão do PS, porque ele é amorfo. Esta transição é irreversível, como é mostrado na figura 2.5(b) durante o segundo aquecimento. Por outro lado, a temperatura de transição vítrea do PS-SO<sub>3</sub>H é significativamente deslocada para maiores temperaturas, quando comparada com a do PS puro (de 100 a 140 °C).

Neste caso, para elucidar este fenômeno calculou-se a variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ , tabela 2.2) [LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001]. A diminuição da  $\Delta C_p$  observada durante a transição vítrea para estas amostras pode ser atribuída ao aumento da rigidez estrutural dos materiais que poderia ser atribuída à reticulação deste material em função da introdução dos grupos sulfônicos.

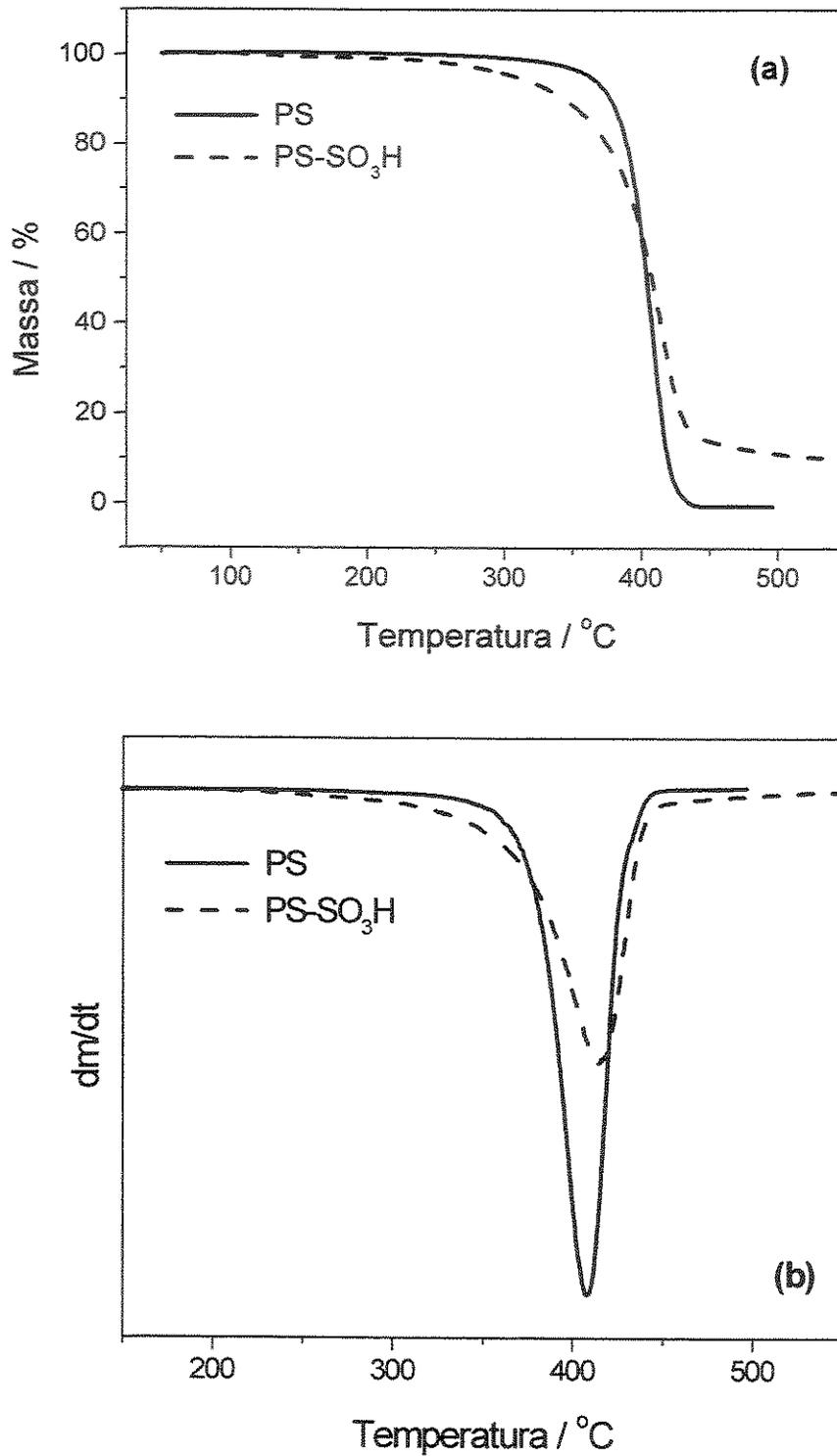


Figura 2.4- (a) Curvas TGA e (b) primeira derivada das curvas TGA para o PS e PS-22SO<sub>3</sub>H (10 °C min<sup>-1</sup>, argônio).

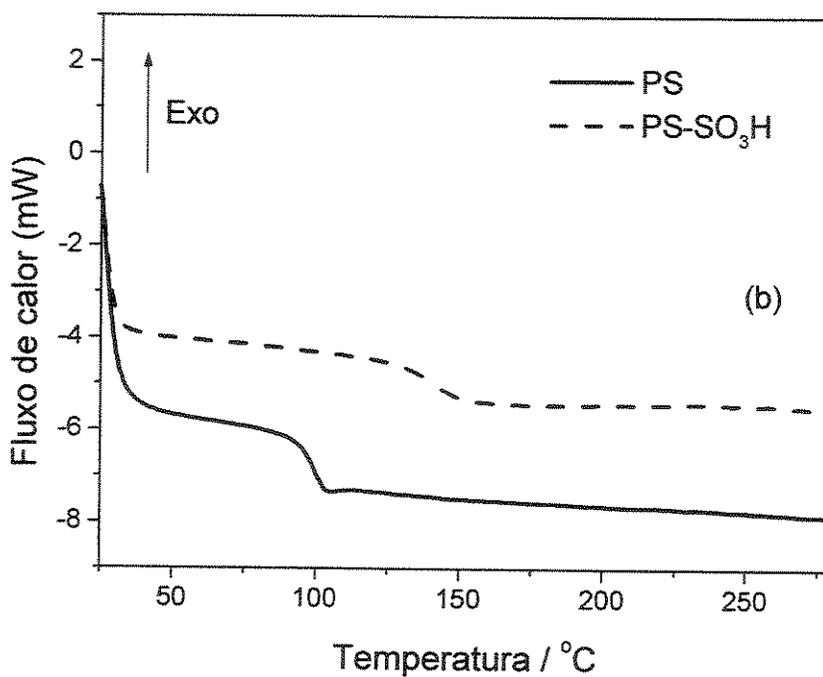
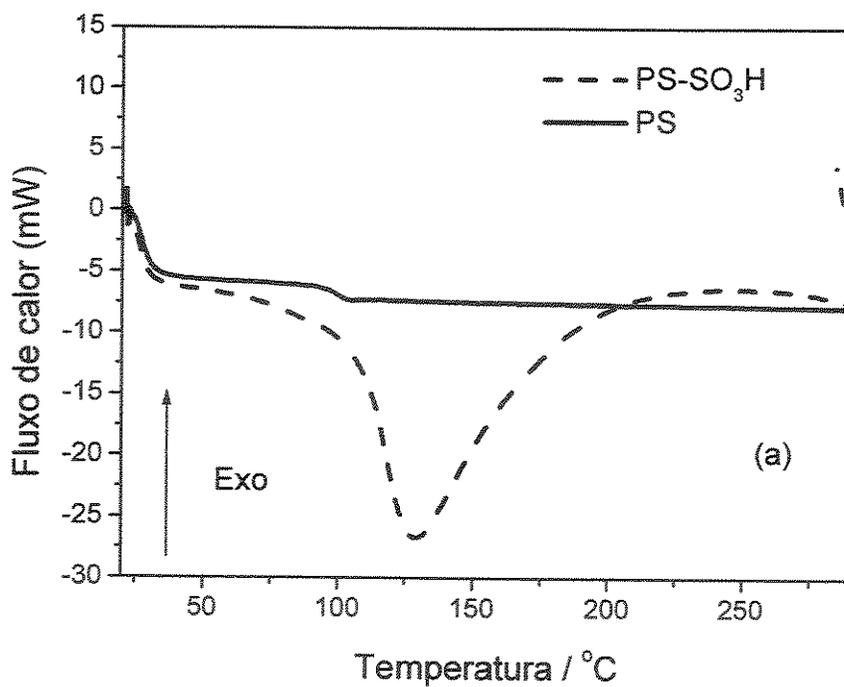


Figura 2.5- Curvas DSC para o PS and PS-22SO<sub>3</sub>H: (a) do primeiro aquecimento e (b) segundo aquecimento.

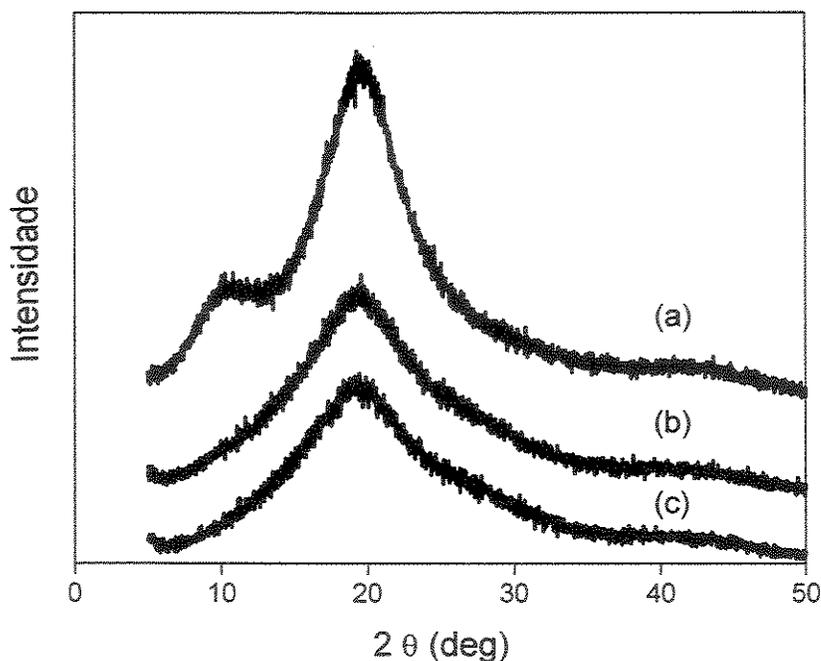


Figura 2.6- Difractogramas de raios-X para (a) PS puro e (b) e (c) PS-22SO<sub>3</sub>H e PS-20SO<sub>3</sub>H, respectivamente.

Tabela 2.2- Principais resultados de DSC para as amostras de PS e PS-21SO<sub>3</sub>H.

Amostras	Tg <sup>a</sup> / °C	C <sub>p</sub> (abaixo <sup>b</sup> ) / J/g °C <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> (acima <sup>b</sup> ) / J/g °C <sup>-1</sup>	ΔC <sub>p</sub> <sup>a</sup> / J/g °C <sup>-1</sup>
PS	98	1,2	1,9	0,3
PS-22SO <sub>3</sub> H	140	0,9	1,5	0,2

<sup>a</sup> calculado do segundo aquecimento (Curva DSC)

<sup>b</sup> calculado a partir do fluxo de calor abaixo e acima da transição vítrea segundo a norma ASTM E 1269-95.

Foram realizados alguns experimentos para se estimar a quantidade ideal de preenchimento do PS-20SO<sub>3</sub>H no misturador interno. Os ensaios preliminares do processamento deste material, ocupando o volume de 48,3 cm<sup>3</sup> (capacidade do misturador

interno), conduziram ao enrijecimento do material nos rotores, dificultando assim a retirada do mesmo.

Inicialmente utilizou-se temperaturas mais altas (180 °C) para o processamento do PS-20SO<sub>3</sub>H, considerando a temperatura de processamento do termoplástico PS. Realizou-se o estudo da curva de torque e temperatura em função do tempo de processamento do PS-20SO<sub>3</sub>H, no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios à 180 °C, 40 rpm e 50 min (figura 2.7). O PS-20SO<sub>3</sub>H foi adicionado a cada 2 min de processamento, empregando-se uma massa equivalente de 5 g de material. A câmara de mistura era aberta a cada adição e fechava-se para a realização do processamento.

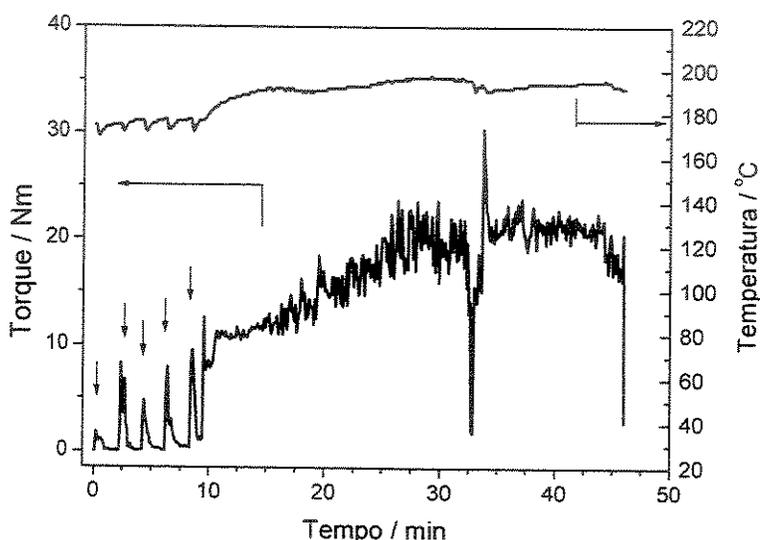


Figura 2.7- Curva de torque e temperatura em função do tempo de processamento para o PS20SO<sub>3</sub>H (180 °C, 40 rpm e 50 min).

Pode-se verificar que, a partir de 10 min, ou seja, a câmara preenchida com 25 g de PS-20SO<sub>3</sub>H, o torque e a temperatura da mistura aumentaram durante o processamento. Neste ponto foi possível observar o aspecto do PS-20SO<sub>3</sub>H dentro do misturador e o produto começava a enrijecer nos rotores. Continuou-se o experimento por mais alguns minutos para verificar o comportamento do material. Este aumento do torque seguido do aumento da temperatura pode ser atribuído a um processo de reticulação [KUCERA, 2001] das cadeias do ácido polimérico, devido ao processamento à alta temperatura.

Na figura 2.8, verifica-se o comportamento do PS-20SO<sub>3</sub>H processado à 160 °C, 40 rpm e 10 min, com a adição de 25 g de material. Observou-se também através da curva de temperatura em função do tempo de processamento, uma reação exotérmica (aumento da temperatura), com indícios de enrijecimento do material nos rotores.

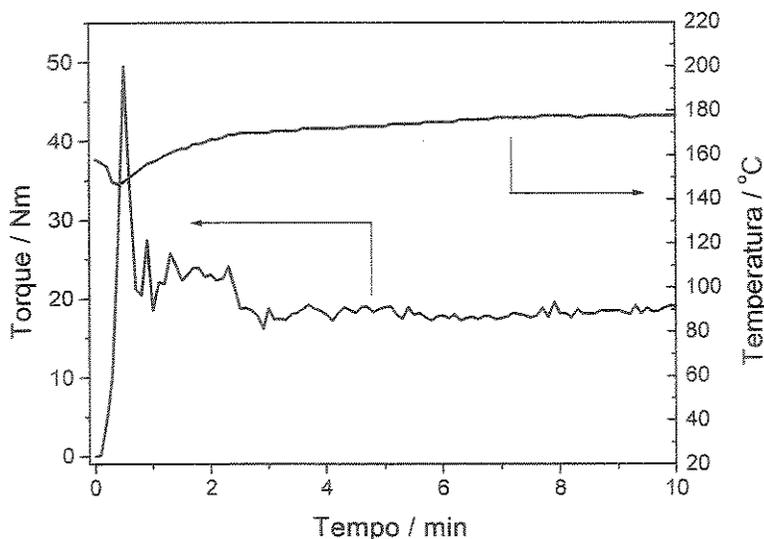
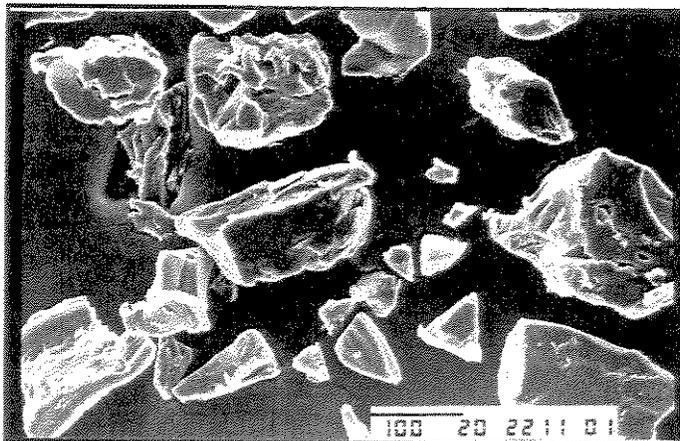


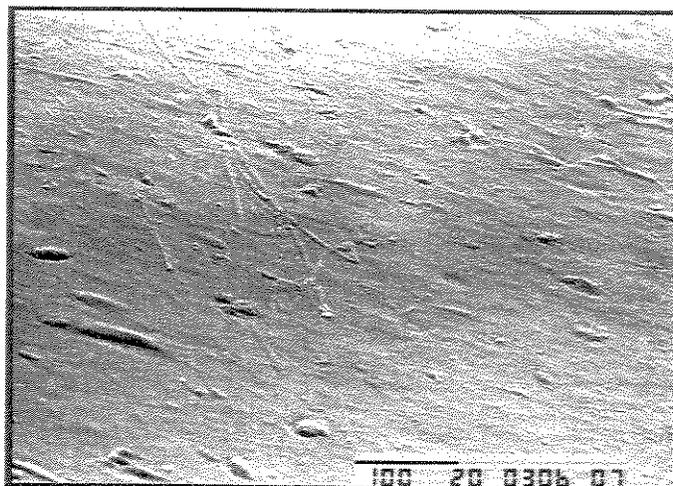
Figura 2.8- Curva de torque e temperatura em função do tempo de processamento para o PS-20SO<sub>3</sub>H (160 °C, 40 rpm e 10 min).

Realizou-se então, o processamento do PS-20SO<sub>3</sub>H em condições mais brandas (140 °C, 40 rpm e 10 min, 25 g), sendo possível obter o material sem causar enrijecimento deste nos rotores dentro da câmara de mistura.

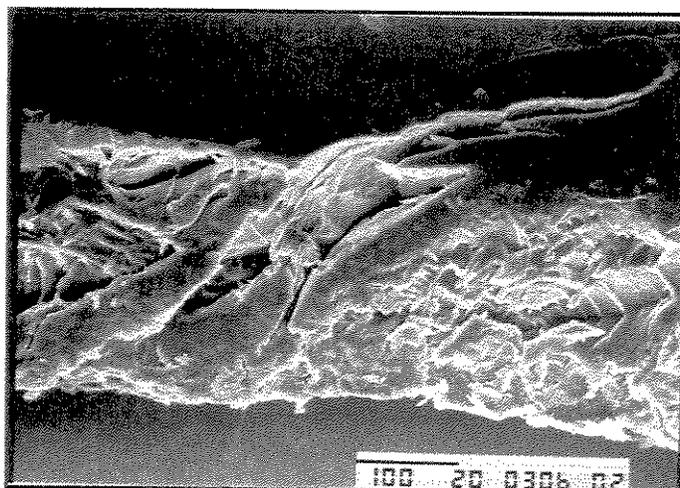
As micrografias da amostra PS-22SO<sub>3</sub>H são mostradas na figura 2.9. A micrografia do pó PS-22SO<sub>3</sub>H (figura 2.9.(a)) apresenta uma morfologia com partículas sólidas distribuídas na superfície. A micrografia de fratura (figura 2.9.(c)), é similar ao do termoplástico PS, com presença de estrias. A micrografia de superfície (figura 2.9.(b)) é caracterizada pela presença de imperfeições provavelmente devido ao processo de termoformagem utilizado para obtenção do filme.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.9- Micrografias MEV: (a) e (b) da superfície do PS<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, material sob a forma de pó e filme prensado a 140 °C, 3,5 MPa por 5 min, respectivamente e (c) superfície de fratura do filme prensado.

## 2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O poliestireno é relativamente fácil de ser funcionalizado com grupos sulfônicos para produção de PS-SO<sub>3</sub>H contendo até 20 % mol de ~SO<sub>3</sub>H. A reação de sulfonação em escala pré-piloto usando condições menos drásticas foi possível e isso permitiu obter o polímero PS-SO<sub>3</sub>H sem problemas na etapa de isolamento. O grau de sulfonação dependeu da razão da solução de acetilsulfato e quantidades do polímero. Isto ocorreu devido a reatividade do anel aromático no PS à medida que a reação de sulfonação se propagava.

# CAPÍTULO 3

## SÍNTESE DA PANI E DOPAGEM

### ÍNDICE

3.1. Introdução	40
3.2. Parte Experimental	41
3.3. Resultados e Discussão	45
3.4. Considerações Finais	56



### 3.1. INTRODUÇÃO

A síntese química convencional da PANi tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molar e elevada pureza, com a obtenção da PANi diretamente no estado dopado, na forma de um pó verde [MANOHAR et al., 1991]. Desta maneira, a PANi é mais facilmente manipulada, facilitando o estudo de suas propriedades físicas.

Conforme apresentado anteriormente (cap.1), a descoberta dos ácidos dopantes cujos contra-íons melhoram a processabilidade da polianilina, possibilitou melhoras no estudo das propriedades térmicas da polianilina [WANG et al., 1995].

FU, WEISS [1997] prepararam blendas de poliestireno parcialmente sulfonado com a polianilina (HSPS/PAni). Esse ácido polimérico (HSPS) que possui características termoplásticas, foi escolhido como matriz polimérica devido à aleatoriedade dos grupos sulfônicos nas cadeias de poliestireno, comportando-se como um ácido diluído. Este ácido polimérico protona os sítios imínicos da polianilina, promovendo, desta forma, a processabilidade do polímero condutor. Em consequência, estudaram a protonação da PANi através dos grupos sulfônicos presentes no HSPS (5,3 mol %) em solução e verificaram sua dependência nesse ambiente solúvel. Essa protonação promoveu compatibilidade entre a polianilina e o poliestireno e simultaneamente transformou a forma isolante da polianilina (PANi BE) na forma condutora, favorecendo desse modo a formação de blendas condutoras. O uso de dopantes poliméricos melhora significativamente a estabilidade das blendas condutoras resultantes, pois os grupos sulfônicos do ácido polimérico (dopante) tende a migrar para fora da matriz polimérica.

Com estes avanços, o processamento da PANi na forma condutora por métodos que possam ser utilizados nas indústrias de plásticos (misturador interno do tipo “brabender”, extrusão, injeção ou termoformagem) tornou-se viável [FREITAS, DE PAOLI, 1999]. Recentemente, métodos termo-mecânicos foram usados para processar a PANi, sem o uso de solventes auxiliares ou polímeros. Com este método, a dopagem foi conduzida durante o processamento, eliminando várias etapas do processamento; denominado aqui como processamento reativo [FREITAS, DE PAOLI, 2000].

Neste capítulo o objetivo foi investigar as melhores condições de se obter um complexo condutor de PAni baseado no uso dos ácidos dopantes ADBS e PSS.

### 3.2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.2.1. Reagentes

A anilina (Bann Química, p.a.) foi previamente destilada antes da reação de polimerização. Os reagentes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (persulfato de amônio, Synth, 98 % de pureza), HCl (ácido clorídrico, Solvay, p.a.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônio, Synth, p.a.), NaCl (cloreto de sódio, Merse, p.a.), ADBS (ácido dodecilbenzeno sulfônico, Chemco, comercial), ZnEs (estearato de zinco, Quimesp, comercial), foram utilizados como recebidos. O ácido poliestireno sulfonado (PSS) foi preparado como descrito no capítulo 2.

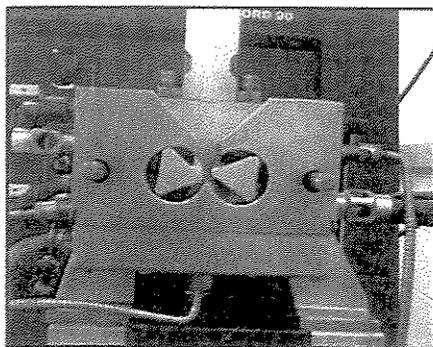
#### 3.2.2. Síntese da Polianilina

A polianilina foi sintetizada quimicamente em escala pré-piloto [FREITAS, 2000] em reator encamisado de 14 L. Uma solução de refrigeração contendo 40 % de glicerina e 60 % de água foi resfriada por um banho termostaticado, mantendo-se a temperatura do meio reacional aproximadamente entre  $-10$  e  $-5$  °C. Foi preparada uma solução de anilina ( $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em solução aquosa de HCl ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e NaCl ( $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Esta solução foi adicionada ao reator e mantida sob agitação constante. O agente oxidante,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi dissolvido em solução HCl ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e NaCl ( $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ), e adicionado ao reator por gotejamento através de um funil de adição por um período de 1 h. A solução foi mantida sob agitação por 2 h e filtrada em seguida.

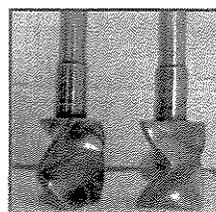
O sólido obtido, polianilina dopada com HCl (PAni-HCl) foi neutralizado em uma solução aquosa  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Esta reação foi mantida sob agitação por 24 h, e o produto foi em seguida filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa à  $90$  °C até obter massa constante. Este produto (pó preto azulado) corresponde à polianilina base esmeraldina (PAni BE).

### 3.2.3. Dopagem da Polianilina base esmeraldina (PANi BE)

O método empregado para dopar a polianilina base esmeraldina (PANi BE) foi o “*processamento reativo*”. Este método também é conhecido como dopagem térmica, onde a reação de protonação ou dopagem ocorre simultaneamente durante o processamento do polímero no misturador interno (figura 3.1).



(a)



(b)

Figura 3.1. Equipamento de processamento utilizado (a) vista frontal do misturador interno Haake e (b) modelo dos rotores, específicos para termoplásticos.

Diversos experimentos foram realizados para processar a PANi BE e obter uma PANi dopada com bons resultados de condutividade elétrica. Estes foram divididos em:

#### (a) Processamento reativo da PANi BE com o ácido poliestireno sulfonado

Mistura da PANi BE e PSS no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios, 140 °C e 40 rpm por 10 min. A razão molar de PANi-PSS foi 1:2, considerando-se que a razão 1:1 seja a relação entre 4 unidades monoméricas da cadeia de PANi com uma molécula de ácido dopante, considerando também o grau de sulfonação do PSS. Neste caso empregou-se o PS-20SO<sub>3</sub>H. O produto obtido foi denominado PANi(PSS)<sub>2</sub>.

#### (b) Processamento reativo da PANi BE com os ácidos PSS e ADBS

Mistura da PANi BE com os ácidos PSS e ADBS no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios, 140 °C e 40 rpm por 10 min. A razão molar de PANi-PSS-ADBS foi 1:2:1. Neste caso empregou-se o PS-20SO<sub>3</sub>H. O produto obtido foi denominado PANi(PSS)<sub>2</sub>(ADBS).

**(c) Processamento reativo da PANi-ADBS com o ácido poliestireno sulfonado**

Mistura da PANi BE e ADBS no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios, a 150 °C e 25 rpm por 20 min, nas razões molares 1:1 e 1:2 ( PANi(ADBS) e PANi(ADBS)<sub>2</sub>, respectivamente). O produto obtido foi moído em um moinho de facas (Quimis A10) e reprocessado com o ácido PSS (1:1:1 - PANi(ADBS)(PSS) e 1:2:1 - PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS), respectivamente) nas mesmas condições de processamento. Neste caso empregou-se o PS-22SO<sub>3</sub>H.

**(d) Processamento reativo da PANi-ADBS (1:2) em presença de estearato de zinco (ZnEs) e empregando diferentes concentrações do PSS**

Mistura da PANi BE com ADBS e PSS no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios, a 150 °C e 25 rpm por 8 min, nas razões molares 1:2:0,03:0,5 - PANi(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,5</sub> e 1:2:0,03:0,25 - PANi(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub>, respectivamente. Neste processamento utilizou-se estearato de zinco, ZnEs, como plastificante e o ácido PSS foi adicionado após 3,5 min da mistura PANi-ADBS-ZnEs. Neste caso empregou-se o PS-22SO<sub>3</sub>H.

Foi realizado também o processamento reativo com adição simultânea dos ácidos dopantes, isto é, realizou-se uma mistura prévia dos componentes da mistura (1:2:0,03:0,25 - PANi(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub>) e esta foi adicionada diretamente no misturador interno nas mesmas condições de processamento.

**3.2.4. Caracterização das PANi dopadas**

Espectros infra-vermelho foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 1600. A amostra de PSS foi caracterizada como descrita no cap. 2 e os complexos de PANi foram medidos em dispersão de nujol. Foram realizadas 64 varreduras com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

Os ensaios termogravimétricos (TGA) foram realizados em um analisador térmico Du Pont 951, em uma faixa de 25 a 900 °C, utilizando-se argônio como gás de arraste e velocidade de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> (para as amostras que não contêm PANi a análise foi realizada até 500 °C). Todas as amostras foram aquecidas a 100 °C por 5 min para garantir a perda de água residual (umidade).

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas empregando-se o método de 4 Pontas. Como pode ser observado na figura 3.2, utilizou-se um medidor de 4 Pontas Cascade Microtech C4S-64 acoplado a uma fonte de tensão Keithley 617 (onde foi aplicado um potencial constante, em volts), ligada em série com um multímetro (onde foi medida a corrente nas pontas externas, em amperes) e com um multímetro ET-2500 Minipa (onde foi medido o potencial nas pontas internas, em volts). Todas as medidas foram realizadas em 2 replicatas, sendo calculada a média da resistividade [GIROTTI, SANTOS, 2002]. Nesta medida empregou-se uma faixa de potenciais de 0,05 a 2,5 V.

As amostras foram moídas (moinho de facas, Quimis A10) e prensadas em um pastilhador de KBr por 2 min (sendo que 1 min foi para compactação do material e mais 1 min para aplicação da pressão 4,5 MPa). Foram utilizadas massas em torno de 160 mg para controlar a espessura das pastilhas (~ 1-1,2 mm de espessura).

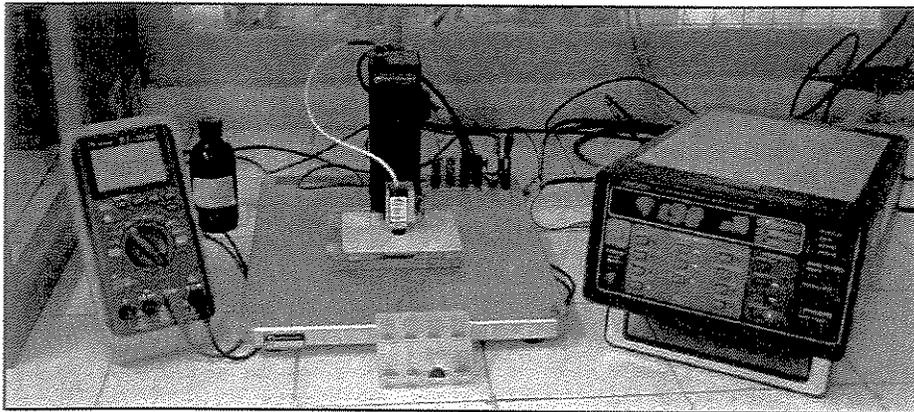


Figura 3.2- Foto do sistema de medidas de condutividade pelo método de 4 Pontas.

Para os estudos morfológicos das PANi dopadas, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), JEOL JSM-T300 Scanning Microscope. Para tanto, estas amostras foram previamente metalizadas em um metalizador Sputter Coater SCD 050 Valtec, usando Au por 150 s a 11,3 mA.

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foi apresentado no cap. 2, a capacidade do misturador interno é de 48,3 cm<sup>3</sup>, sendo que a câmara de mistura deve estar preenchida com aproximadamente 70 % do volume líquido (69 cm<sup>3</sup>). Foi verificado também que, para o processamento do PSS puro, a quantidade máxima de material foi de 25 g, para preencher a câmara de mistura sem causar enrijecimento do PSS nos rotores. Portanto, trabalhou-se nessa faixa, para a preparação dos complexos de PANi BE com os ácidos dopantes.

#### 3.3.1. Processamento reativo da PANi BE com os ácidos PSS e ADBS

Este ensaio foi realizado com o intuito de verificar a dopagem da PANi BE com o PSS e em presença de um segundo ácido dopante (ADBS).

O produto do processamento da PANi BE com o PSS, na proporção molar PANi(PSS)<sub>2</sub> apresentou resultados de condutividade muito baixos, sendo impossível registrar a medida, devido à faixa limite do equipamento ( $< 10^{-12}$  S.cm<sup>-1</sup>). Por outro lado, quando se realizou o processamento da PANi com o PSS e o ADBS, na proporção molar PANi(PSS)<sub>2</sub>(ADBS), foi possível medir a condutividade do material, porém, os resultados obtidos não foram muito bons. A condutividade desta amostra foi da ordem de 10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup>. Verificou-se, portanto, que os resultados não foram satisfatórios, pois mesmo o PSS ocupando 50 % dos sítios imínicos da PANi BE, e em presença de excesso do ácido ADBS, o complexo PANi(PSS)<sub>2</sub>(ADBS) não produziu boa condutividade. Isto revelou que o PSS dificilmente atuaria como dopante da PANi BE, utilizando o método por processamento reativo. Segundo GENG et al. [1995], é possível produzir o complexo PANi-PSS em solução de N-metil-pirrolidona (NMP) com condutividades na faixa de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>, por variar a concentração de PANi e do grau de sulfonação do PSS.

#### 3.3.2. Processamento reativo da PANi-ADBS com o ácido poliestireno sulfonado

A preparação do complexo PANi(ADBS) por processamento reativo têm sido estudada por alguns pesquisadores [TITELMAN et al., 1997; FREITAS, DE PAOLI, 1999]. Desta forma investigou-se a dopagem deste complexo com um terceiro componente reativo, o poliestireno sulfonado PSS. Ressalta-se que este experimento foi realizado com total preenchimento da câmara de mistura, ou seja, adição de 50 g da PANi com os ácidos.

A dopagem da PANi BE com o ADBS e o reprocessamento deste complexo com o PSS foram realizados no misturador interno. Mudanças nas curvas de torque e temperatura foram monitoradas em função do tempo de processamento (figura 3.3). A dopagem da PANi com o ADBS apresentou uma transição de fase de um material pastoso para um material semi-sólido. Essa transição de fase depende do tempo, da temperatura e da concentração do dopante. A reação de dopagem inicia-se à temperatura ambiente, podendo ser acelerada a temperaturas superiores à 130°C, conduzindo a dopagem completa da PANi BE [TITELMAN et al., 1997].

A figura 3.3 apresenta as curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento dos complexos PANi(ADBS)<sub>2</sub> e PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS). Observou-se que a reação de dopagem pode ser acompanhada pela geração de calor devido ao cisalhamento provocado pelos rotores e concentrações do complexo PANi(ADBS). Também foi observado um aquecimento similar após a adição do PSS na mistura, indicando que o PSS está tendo uma maior afinidade com o complexo PANi(ADBS). Por outro lado, o complexo PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) apresentou uma viscosidade maior, resultando em um marcante aumento de torque. Este aumento pode ser atribuído também a possíveis reações de reticulação no PSS [KUCERA, 2001].

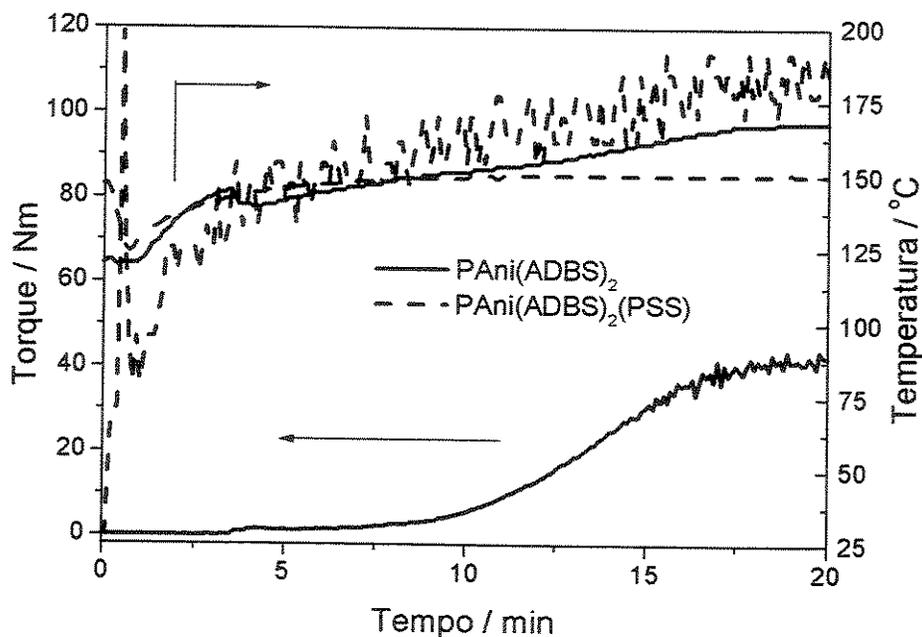


Figura 3.3.- Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento dos complexos PANi(ADBS)<sub>2</sub> e PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS), nas condições 150°C, 25 rpm e 20 min.

Os produtos da reação também foram caracterizados por espectroscopia FT-IR, figura 3.4. O espectro do PSS puro apresenta absorções em  $1040\text{ cm}^{-1}$  e  $1180\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença dos grupos sulfônicos ( $\sim\text{SO}_3\text{H}$ ), figura 3.4 (a) e (b). Os espectros (i), (iii) e (iv) na figura 3.4 (a) e (b) correspondem a PANi BE, ao complexo PANi(ADBS) e PANi(ADBS)<sub>2</sub> e, PANi(ADBS)(PSS) e PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS), respectivamente.

A partir de  $1700\text{ cm}^{-1}$  até o infravermelho próximo ocorre a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, característica de semicondutores. As polianilinas devem apresentar absorções entre  $1600$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento da ligação C-N dos anéis benzênicos ou quinônicos [HWANG et al., 1998; FREITAS, 2000]. O estiramento do anel aromático nas formas quinônica e benzênica aparecem respectivamente em  $1585$  e  $1493\text{ cm}^{-1}$  na PANi BE (figura 3.4 (i)).

A presença do pico de absorção em  $830\text{ cm}^{-1}$  na PANi BE e nas amostras de PANi(ADBS) e PANi(ADBS)(PSS) é característica da deformação C-H fora do plano do anel benzênico e a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , a deformação fora do plano dos anéis aromáticos presentes na PANi dopada [HWANG et al., 1998]. As polianilinas dopadas com ADBS apresentaram também bandas referentes às deformações da ligação S=O entre  $1350$ - $1342$ ,  $1050$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  [LEVON et al., 1995].

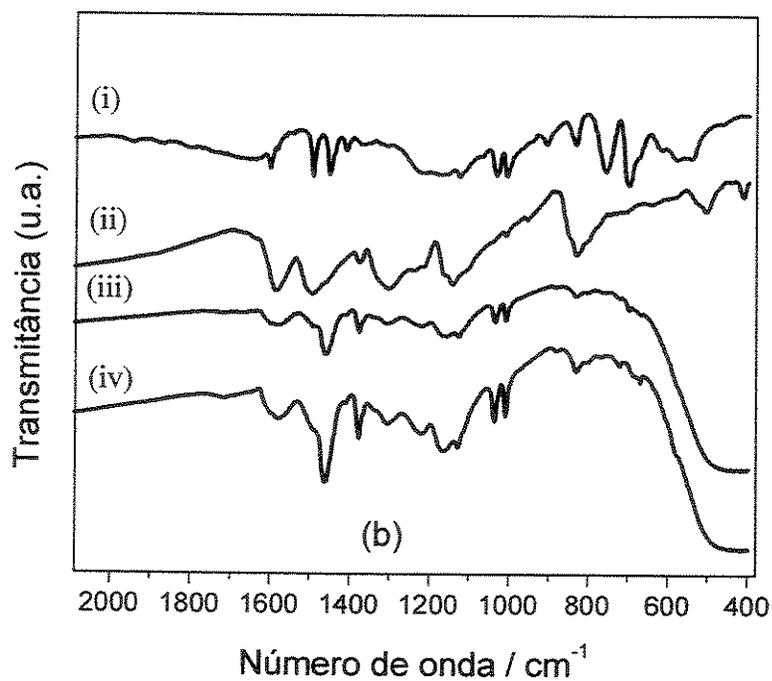
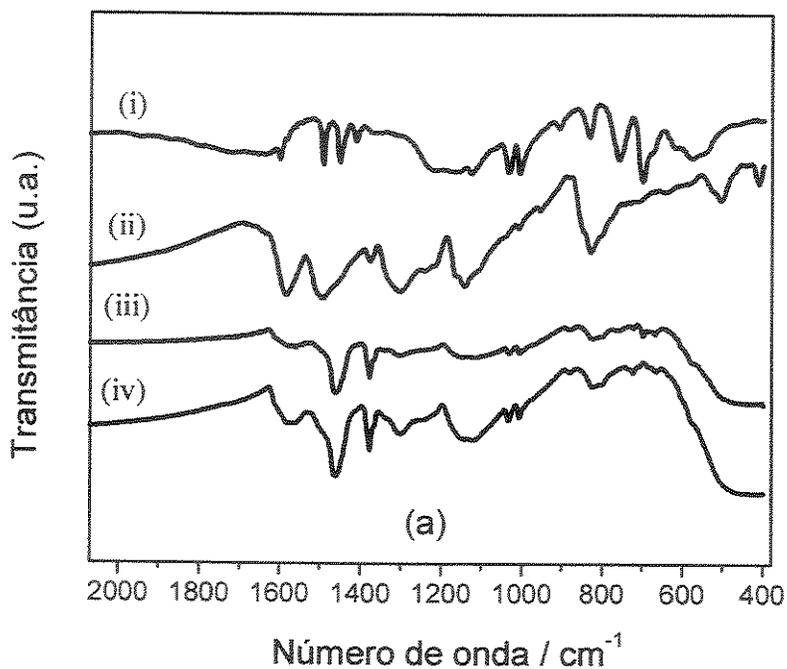


Figura 3.4- (a) Espectros de FT-IR para: (i) PANi BE, (ii) PSS, (iii) PANi(ADBS)(PSS) e (iv) PANi(ADBS) e (b) espectros de FT-IR para: (i) PANi BE, (ii) PSS, (iii) PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) e (iv) PANi(ADBS)<sub>2</sub>.

A tabela 3.1 mostra as condutividades elétricas dos complexos dopados, obtidas pelo método de 4 Pontas. Todos os complexos dopados PANi(ADBS), PANi(ADBS)(PSS), PANi(ADBS)<sub>2</sub> e PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) são mais condutores do que a PANi BE (condutividade  $< 10^{-12}$  S.cm<sup>-1</sup>). A variação da condutividade para as diferentes concentrações do ácido ADBS utilizado, produziu um efeito que era esperado. O complexo PANi(ADBS)<sub>2</sub> está mais protonado, sendo portanto mais condutor devido aos sítios imínicos da PANi estarem totalmente preenchidos com este ácido. Os resultados da condutividade elétrica obtidos para o complexo PANi(ADBS) são comparáveis aos descritos na literatura [FREITAS, 2000].

Foi possível observar que a presença do PSS produziu no complexo PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) um aumento na condutividade de aproximadamente 1 ordem de grandeza quando comparado ao complexo PANi(ADBS)(PSS). Isto foi atribuído a concentração de 50 % de ADBS na PANi (1:2) que produz um material mais condutor do que o complexo com 25 % de ADBS na PANi (1:1). Isto confirma que o PSS não atua como dopante. Por outro lado, ele está tendo uma maior afinidade com a matriz de PANi(ADBS), melhorando as interações do complexo PANi(ADBS).

Tabela 3.1.- Resultados das medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 Pontas.

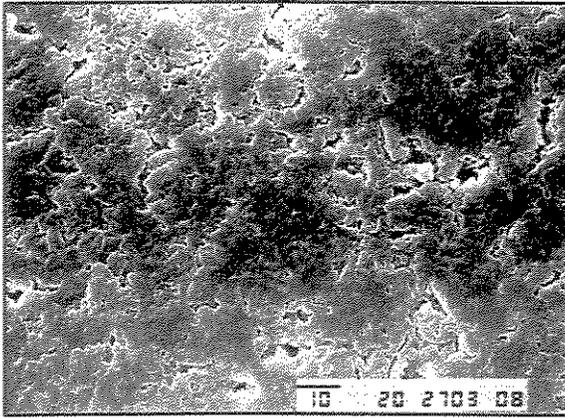
Amostras	Método de 4 Pontas
	( $\sigma$ , S.cm <sup>-1</sup> )
PAni(ADBS)	$(1,81 \pm 0,02).10^{-2}$
PAni(ADBS) <sub>2</sub>	$(4,32 \pm 0,08).10^{-2}$
PAni(ADBS)(PSS)	$(1,56 \pm 1,10).10^{-4}$
PAni(ADBS) <sub>2</sub> (PSS)	$(2,98 \pm 0,01).10^{-3}$

A investigação da morfologia da superfície da PANi tem sido realizada predominantemente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, mostrando ser dependente das condições de síntese, dopagem e processamento [MATTOSO, 1994]. Estudos em polianilina sintetizada por via química (em pó) identificaram uma morfologia granular, para amostras dopadas e não dopadas. Contudo, o tamanho de grão apresentou-se maior para o polímero dopado [MATTOSO, 1994].

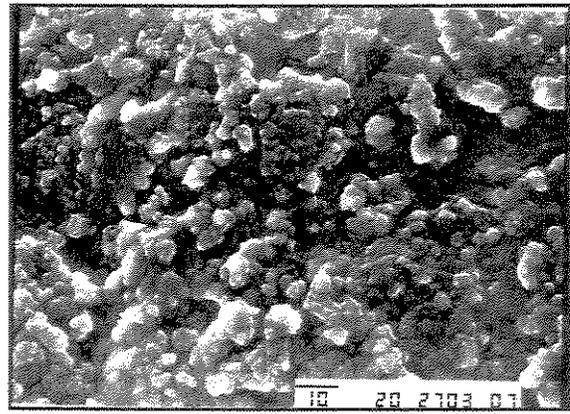
Segundo ZILBERMAN et al. [1997], a PANi BE é constituída de finas partículas (diâmetros  $\sim 10\text{-}20\ \mu\text{m}$ ) agregadas em cadeias, com uma morfologia que pode ser caracterizada como esferas dentro de esferas (estas com diâmetros ainda menores, da ordem de  $0,2\text{-}0,5\ \mu\text{m}$ ). Uma morfologia similar a esta também foi descrita por SHACKLETTE et al. [1993], para a PANi VERSICON™, porém apresentou partículas ainda menores ( $0,05\text{--}0,2\ \mu\text{m}$ ).

As morfologias das superfícies dos complexos de PANi dopada são apresentadas na figura 3.5. O processamento reativo provoca a redução das partículas de PANi dopada devido ao cisalhamento provocado pelos rotores. Esta diminuição do tamanho de partículas favorece a dispersão da PANi melhorando a condutividade elétrica dos complexos formados. Comparando-se os complexos PANi(ADBS) e PANi(ADBS)<sub>2</sub>, fig. 3.5. (a) e (b) respectivamente, observou-se uma morfologia com maior formação de partículas arredondadas dispersas na matriz quando dopadas na razão 1:2 (figura 3.5(b)), pois a PANi(ADBS)<sub>2</sub> está totalmente protonada com o ácido ADBS e portanto, é mais condutora. Isto é atribuído à combinação dos fatores de mistura intensiva, geração de tensões e aquecimento durante o processamento, causado pela reação de dopagem.

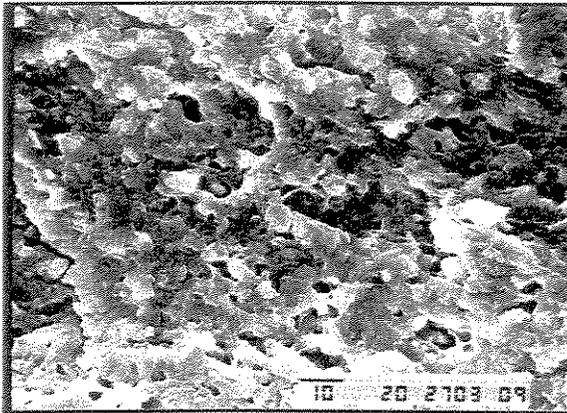
Com o reprocessamento dos complexos PANi-ADBS em presença do PSS, verifica-se um comportamento distinto. O PSS presente no complexo PANi(ADBS), ocupando os outros 25 % da PANi BE, produziu uma morfologia com defeitos, falhas na superfície (fig. 3.5 (c)). Na figura 3.5 (d), observa-se uma morfologia mais lisa com poucas partículas segregadas. Por outro lado, a morfologia é mais homogênea (lisa) em virtude da presença do PSS, que em excesso no complexo PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) atua como compatibilizante.



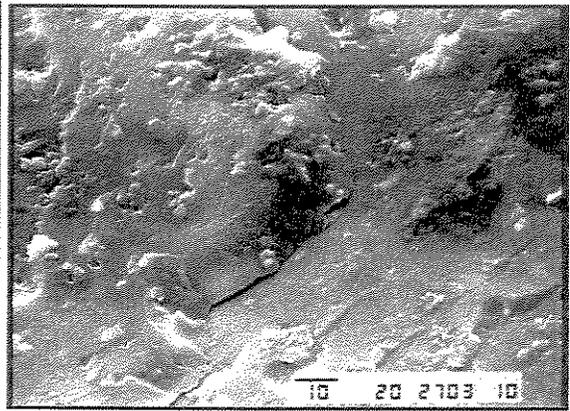
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.5- Micrografias MEV das superfícies dos filmes da PANi BE misturada com os ácidos no misturador interno: (a) PANi(ADBS); (b) PANi(ADBS)<sub>2</sub>; (c) PANi(ADBS)(PSS); (d) PANi(ADBS)<sub>2</sub>(PSS).

### 3.3.3. Processamento reativo da PANi-ADBS (1:2) em presença de ZnEs e empregando diferentes concentrações do PSS

Como apresentado anteriormente, a dopagem completa da PANi(ADBS)<sub>2</sub> ocorre a temperaturas superiores a 130 °C, produzindo um produto final plastificado [IKKALA et al., 1995]. Por outro lado, um tempo maior de processamento, acima da temperatura de reação de dopagem (verificado pela temperatura inicial da mistura, geração de calor dentro do equipamento devido à reação de dopagem e cisalhamento provocado pelos rotores) produz um produto ainda mais plastificado, porém, com condutividade menor [TITELMAN et al., 1997]. Desta maneira, nesta etapa, trabalhou-se com tempos de processamento inferiores a 10 min e o complexo PANi(ADBS)<sub>2</sub>, na proporção 1:2, foi utilizado por ter apresentado melhores resultados de condutividade em presença do PSS.

FREITAS, DE PAOLI [2000] estudaram o processamento da PANi(ADBS)<sub>2</sub> em presença de estearato de zinco, observando-se que a incorporação de pequenas quantidades deste plastificante (~8 % m) resultava em produtos com melhor condutividade. Esta melhora foi atribuída à plastificação causada pelo ZnEs.

Empregou-se diferentes concentrações do PSS (0,25 e 0,50 % m) a fim de melhorar a interação com a PANi(ADBS)<sub>2</sub>. O processamento foi realizado em duas etapas:

- (a) adição inicial da PANi previamente misturada com ADBS e ZnEs no misturador interno e após 3,5 min, adicionou as diferentes concentrações do PSS;
- (b) adição simultânea da PANi com os ácidos ADBS e PSS em presença de ZnEs do produto que obteve melhor condutividade na etapa (a).

A figura 3.6 mostra a curva de torque e temperatura em função do tempo de processamento dos complexos de PANi. Neste experimento verifica-se apenas o aumento do torque, sendo atribuído à interação da PANi BE com os ácidos dopantes. Todavia, esse aumento também foi atribuído ao início de uma reação de reticulação do PSS (0,50 %). Não foi possível discutir de forma mais aprofundada as interações, pois a câmara de mistura não estava totalmente preenchida em virtude da presença do PSS.

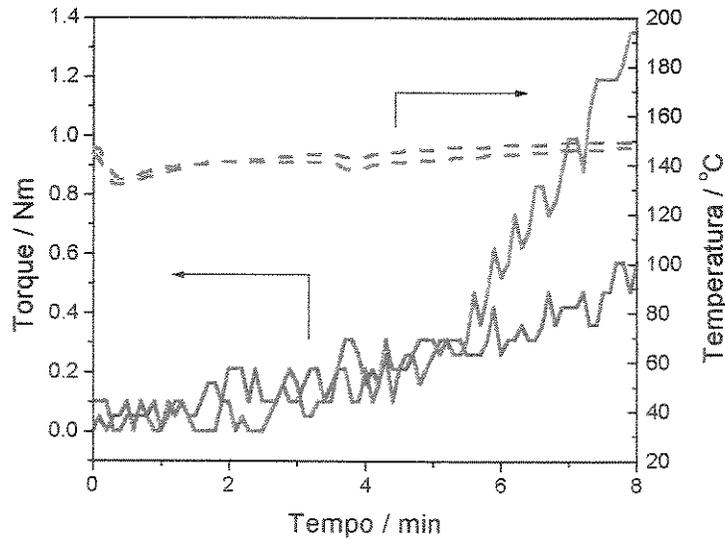


Figura 3.6- Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento para: (—)  $\text{PAni(ADBS)}_2(\text{ZnEs})_{0,03}(\text{PSS})_{0,50}$  e (---)  $\text{PAni(ADBS)}_2(\text{ZnEs})_{0,03}(\text{PSS})_{0,25}$ , nas condições: 150 °C, 25 rpm e 8 min.

As figuras 3.7 e 3.8 mostram as curvas termogravimétricas da PANi BE, ADBS, PSS, plastificante ZnEs e das misturas dos complexos de PANi dopada. O ácido ADBS apresenta um processo de decomposição à temperatura próxima de 160 °C, com uma queda acentuada, levando à uma redução de aproximadamente 75 % em massa [Wang et al., 1995] e a 300 °C, ocorre mais 10 % de perda [FREITAS, 2000]. A PANi BE, por outro lado, apresenta um único processo de perda de massa a temperatura próxima de 400 °C, sendo atribuído à decomposição do polímero [WEI et al., 1992]. O ácido PSS apresenta o início da sua decomposição a partir de 200 °C (cap. 2). O plastificante utilizado é estável até 220 °C [DIECKMANN, 1991]. Os complexos de PANi dopada apresentaram comportamentos de decomposição semelhantes, sendo ambos menos estáveis termicamente, quando comparados com a PANi BE. A decomposição térmica dos complexos inicia-se por volta de 230 °C; entre 230 e 490 °C, o complexo  $\text{PAni(ADBS)}_2(\text{ZnEs})_{0,03}(\text{PSS})_{0,50}$  apresenta 60 % de perda de massa e o  $\text{PAni(ADBS)}_2(\text{ZnEs})_{0,03}(\text{PSS})_{0,25}$  com 68 % de perda massa, figuras 3.7 e 3.8, respectivamente. Essas perdas de massa foram atribuídas à decomposição dos ácidos ADBS

e PSS presentes nos complexos, devido às modificações químicas causadas pelo processamento e em temperaturas superiores a 400 °C, atribui-se à degradação da PANi BE.

De acordo com WALDMAN, DE PAOLI [1998], os efeitos das interações entre os componentes de uma mistura polimérica podem ser melhor visualizados pela comparação das curvas experimentais dos polímeros puros, da curva da mistura e das curvas calculadas, obtidas através da média das curvas dos polímeros puros. Essas interações podem retardar ou acelerar o processo de degradação. Se não ocorrer interação entre os componentes da mistura, a curva calculada sobrepõe-se sobre a curva experimental. Desta forma, podemos verificar que ambos os complexos de PANi estudados, apresentaram modificações na curva calculada (em vermelha). Essas modificações foram atribuídas às interações físicas e também químicas entre os ácidos ADBS e PSS com PANi BE, durante o processamento reativo. A não sobreposição da curva experimental (em verde) com relação à curva calculada para os complexos dopados confirmam a existência de interações da PANi BE com os ácidos ADBS e PSS.

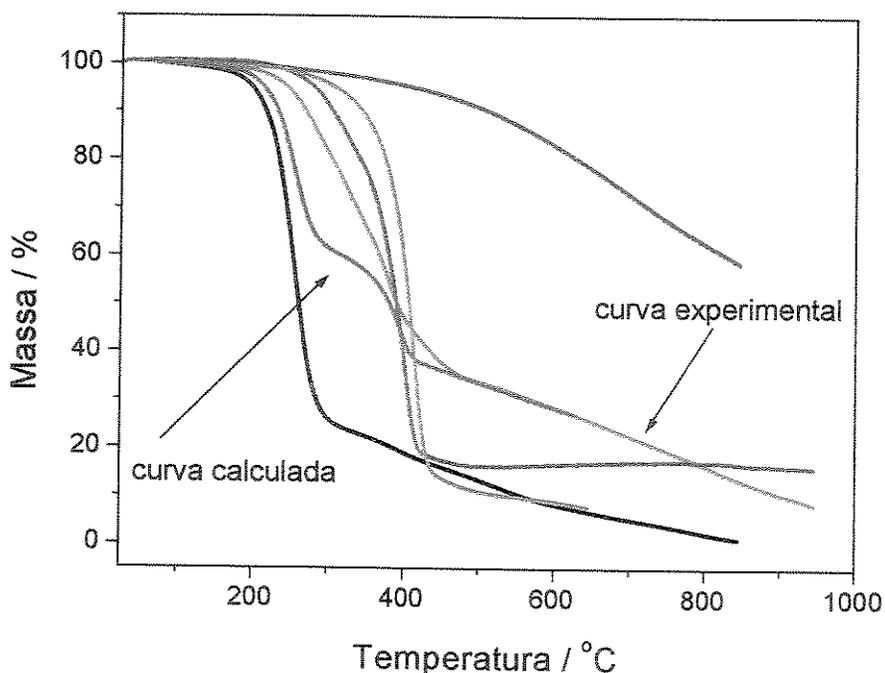


Figura 3.7- Curvas TGA para: (—) PANi BE; (—) ADBS; (—) ZnEs; (—) PSS, (—) PANi(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub> (PSS)<sub>0,50</sub> e (—) curva calculada da mistura da PANi dopada (atmosfera inerte).

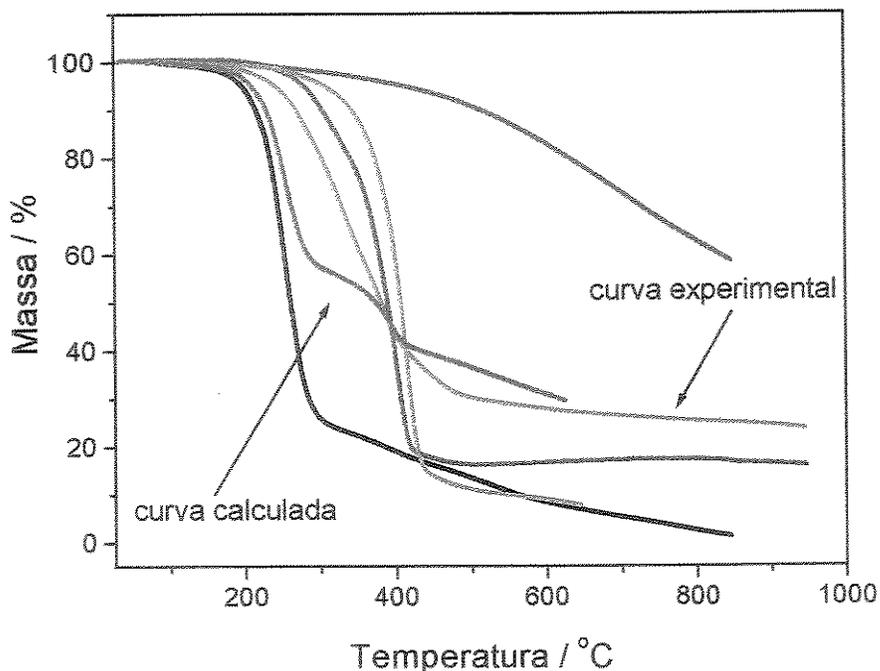


Figura 3.8- Curvas TGA para: (—) PANi BE; (—) ADDBS; (—) ZnEs; (—) PSS, (—) PANi(ADDBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub> (PSS)<sub>0,25</sub> e (—) curva calculada da mistura da PANi dopada (atmosfera inerte).

A tabela 3.2 mostra a condutividade elétrica medida para os complexos dopados em função da concentração do PSS e da forma de adição no misturador interno. Verificou-se que com a utilização da razão molar de 0,25 % de PSS foi possível obter complexos com melhores valores de condutividade elétrica, quando comparados ao de razão 0,50 % PSS. Isto comprova que a condutividade elétrica nos polímeros condutores é influenciada pela composição do complexo condutor e do grau de dopagem [VIRTANEN et al., 1997]. Desta forma pode-se atribuir que o PSS está interagindo melhor com a PANi, permitindo que o ADDBS migre para a fase da PANi, aumentando a condutividade elétrica.

Tabela 3.2- Resultados das medidas de condutividade elétrica das PANi dopadas pelo método de 4 Pontas.

Amostras	% molar	Forma de adição	Método de 4 Pontas ( $\sigma$ , S.cm <sup>-1</sup> )
PAni(ADBS) <sub>2</sub> (ZnEs) <sub>0,03</sub> (PSS) <sub>0,5</sub>	0,50	Seqüencial	3,73 .10 <sup>-3</sup>
PAni(ADBS) <sub>2</sub> (ZnEs) <sub>0,03</sub> (PSS) <sub>0,25</sub>	0,25	Seqüencial	3,86 .10 <sup>-3</sup>
PAni(ADBS) <sub>2</sub> (ZnEs) <sub>0,03</sub> (PSS) <sub>0,25</sub>	0,25	simultânea	6,85.10 <sup>-3</sup>

### 3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processamento reativo é um método conveniente para dopar os polímeros intrinsecamente condutores, permitindo desta forma trabalhar na ausência de solventes. O processo de dopagem ocorre simultaneamente durante o processamento no misturador interno. Preparou-se um complexo condutor PAni(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) e observou-se que, a presença do ácido polimérico PSS não melhora a condutividade do complexo PAni(ADBS)<sub>2</sub>, portanto não atuou como dopante. Isto demonstra que este ácido atuou como um agente dispersante, melhorando a interação com o complexo PAni(ADBS)<sub>2</sub>, facilitando o processamento da PANi no misturador interno.

Neste trabalho o PSS foi usado como um terceiro componente reativo na reação de dopagem. Diferentes concentrações e formas de adição deste ácido foram estudadas. Verificou-se que a sua presença nos complexos PAni(ADBS)<sub>2</sub> em presença de ZnEs, produziu complexos com bons resultados de condutividade. Por isso, acredita-se que este complexo PAni(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub> possibilitará estudar blendas com termoplásticos, neste caso o poliestireno (PS), onde o PSS poderá ser usado como compatibilizante. Esses estudos serão relatados no próximo capítulo.

# CAPÍTULO 4

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS PS/PANI

### ÍNDICE

4.1. Introdução	59
4.2. Parte Experimental	59
4.3. Resultados e Discussão	62
4.4. Considerações Finais	72





## 4.1. INTRODUÇÃO

As principais exigências para um polímero condutor ser susceptível ao processamento em uma matriz termoplástica são: dispersibilidade nas matrizes e estabilidade térmica suficiente para resistir à mistura durante a fusão do polímero termoplástico [SHACKLETTE, HAN, LULY, 1993].

Existem diversas maneiras de se preparar blendas de termoplásticos condutores: por codissolução [DAVIES et al., 1995; MATTOSO et al., 1998], por termoformagem [LASKA et al., 1995], por mistura mecânica [VALLIM, FELISBERTI, DE PAOLI, 1999; MITZAKOFF, DE PAOLI, 1999; FAEZ, GAZOTTI, DE PAOLI, 1999].

Neste capítulo, uma blenda condutora foi preparada por processamento reativo em um misturador interno [GOODRICH, PORTER, 1967] empregando o PS como matriz termoplástica. Entende-se aqui por “processamento reativo”, a reação de dopagem da PAni conduzida simultaneamente ao processamento da matriz termoplástica.

## 4.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Reagentes

O poliestireno, PS atático (Piramidal Termoplásticos) com  $\overline{M}_n = 33.000$  g/mol e  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 4,9$ , MFI= 2,3 g.10 min<sup>-1</sup>, massa específica = 1,05 g.cm<sup>-3</sup>, foi usado como recebido. Os demais reagentes estão descritos nos Capítulos 2 e 3.

### 4.2.2. Preparação da PAni-ADBS-PSS em presença de ZnEs

O processamento reativo da PAni-ADBS-PSS em presença de ZnEs foi realizado conforme descrito no Capítulo 3. A razão molar empregada para preparação das blendas com o termoplástico PS foi 1:2:0,03:0,25 - PAni(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub>, através da *adição simultânea*, por apresentar melhores resultados de condutividade elétrica. Para facilitar a compreensão dos resultados, adotou-se a partir deste capítulo, o termo “PAni dopada” como sendo a PAni(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub>.

### 4.2.3. Preparação das blendas com o termoplástico PS

#### 4.2.3.1. Adição da “PAni dopada” processada

Nesta etapa, a “PAni dopada” obtida por processamento reativo no misturador interno (150 °C, 25 rpm e 8 min) foi moída e reprocessada com o poliestireno (PS), a 180 °C, 50 rpm e 8 min.

As blendas contendo PS e “PAni dopada” foram preparadas no misturador interno na seqüência: (a) adição de PS (*pellets*) e fechamento da câmara de mistura; (b) 2,5 min após estabilização da temperatura, adição da “PAni dopada” processada e moída e (c) fechamento da câmara de mistura e acompanhamento do torque até valor constante. Foram obtidas blendas de PS/PAni nas seguintes proporções: 90/10 e 70/30 (% m/m de PS/PAni dopada, respectivamente). Estas serão denominadas de blendas “-pc” (processadas). Não foi preparada a blenda com a formulação 50/50, devido ao baixo valor de condutividade elétrica obtido para a blenda de formulação 70/30.

#### 4.2.3.2. Adição da “PAni dopada” previamente misturada

Nesta etapa a “PAni dopada” foi previamente misturada com os *pellets* de PS e adicionadas simultaneamente no misturador interno de dois rotores contra-rotatórios, e em seguida foram processadas a 180 °C, 50 rpm e 8 min. Foram obtidas blendas de PS/PAni nas seguintes proporções: 90/10, 70/30 e 50/50 (% m/m de PS/PAni, respectivamente). Estas serão denominadas de blendas “-pm” (previamente misturada).

### 4.2.4. Caracterização das blendas

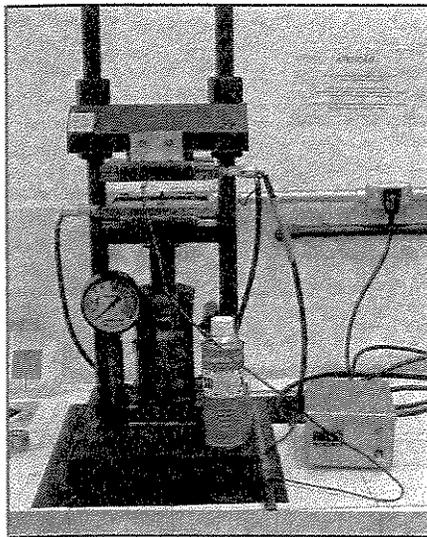
Os ensaios termogravimétricos (TGA) foram realizados conforme descrito no capítulo 3.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados em um equipamento Differential Scanning Calorimeter DuPont – modelo 910, atmosfera inerte N<sub>2</sub>, velocidade de aquecimento e resfriamento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. Todas as amostras foram submetidas a um aquecimento (30 a 250 °C), seguido de uma isoterma de 5 min a 250 °C, resfriamento a 30 °C, isoterma de 5 min a 30 °C e um segundo aquecimento (30 a 250 °C)

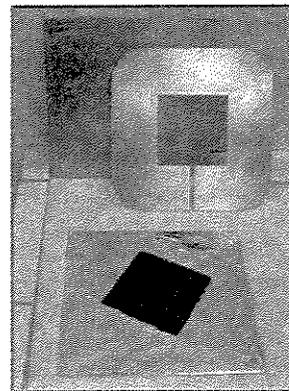
para que fossem avaliadas as transições irreversíveis. O valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi obtido do segundo aquecimento.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pelo método de 4 Pontas como descrito no Capítulo 3. A preparação das amostras foi modificada e está descrita a seguir.

As amostras foram moídas em moinho de facas (Quimis A10), peneiradas em peneira de 24 *mesh* e prensadas em uma prensa hidráulica, por compressão a quente, durante 20 min a 190 °C (sendo que 10 min foram para compactação do material e mais 10 min para aplicação da pressão 4,5 MPa e confecção da placa), figura 4.1 (a). Foram utilizadas para confecção dos filmes um molde de três placas de Al (15 x 15 cm<sup>2</sup>), sendo a placa intermediária vazada (6,5 x 6,5 x 0,2 cm). As placas externas foram cobertas com folhas de Al e posteriormente com desmoldante à base de silicone (Silimax, 100 % silicone), figura 4.1 (b). Foram utilizadas massas em torno de 9,5 g de material (espessuras de ~ 2,0 mm). As amostras poliméricas puras seguiram o mesmo tempo de prensagem para ter o mesmo histórico termomecânico.



(a)



(b)

Figura 4.1- Foto ilustrativa: (a) equipamento de prensagem a quente e (b) molde utilizado na confecção das placas, para medidas de condutividade elétrica.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 4.1 mostra a composição das blendas PS/PAni preparadas no misturador interno.

Tabela 4.1.-Composição das blendas PS/PAni dopada processadas no misturador interno.

Blendas PS/PAni	PS (g)	PAni dopada (g)
90/10	45	5
70/30	35	15
50/50	25	25

As figuras 4.2 e 4.3 mostram as curvas de torque e temperatura *versus* tempo de processamento, para o PS puro e para as formulações das blendas PS/PAni, processadas por 8 min a 180 °C e 50 rpm no misturador interno, com adição da PAni(-pc) e PAni(-pm), respectivamente. O pico ocorre no carregamento do material, correspondendo ao aumento da resistência a livre rotação dos rotores devido à introdução dos *pellets* de PS (ou pó da PAni dopada), *região (i)*. Quando esta resistência inicial é superada, o torque necessário para que os rotores possam girar a uma velocidade fixa diminui e atinge rapidamente um estado estacionário. O torque aumenta novamente devido ao processo de amolecimento da superfície dos grânulos que, por sua vez, coalescem. Quando a transferência de calor é suficiente para que o núcleo das partículas esteja totalmente fundido, a mistura passa a ser mais facilmente realizada, conduzindo a diminuição do torque e novamente estabilização, podendo ocorrer posteriormente a degradação (diminuição do torque) ou reticulação da mistura (aumento do torque). Na prática, a diferença entre o pico de carregamento e o pico de fusão (ou amolecimento) é pequena e raramente observada. As curvas indicam que a composição do polímero condutor influencia no comportamento reológico do termoplástico PS. O processamento reativo corresponde ao processo de dopagem, que ocorre durante a mistura, homogeneização e reação entre os componentes durante o processamento (*região (ii)*). A *região (iii)* corresponde à estabilização do torque até o término do processamento.

Segundo TITELMAN et al. [1997] a reação de dopagem térmica é verificada por mudanças da temperatura durante o processamento, onde são observados dois processos, reação química exotérmica atribuída à dopagem e ao cisalhamento provocado pelos rotores

na mistura (geração de calor). Esses processos são observados nas curvas de temperatura *versus* tempo de processamento, figuras 4.2 e 4.3. A reação de dopagem é mostrada na figura 4.4. Propôs-se a hipótese de que a reação química ocorre preferencialmente nos sítios imínicos da polianilina dopada. Neste caso, também considerou-se que, cada unidade repetitiva de PAni possui 4 unidades monoméricas, sendo duas destas propícias à reação de protonação, ou seja, ao processamento reativo com o ácido ADBS.

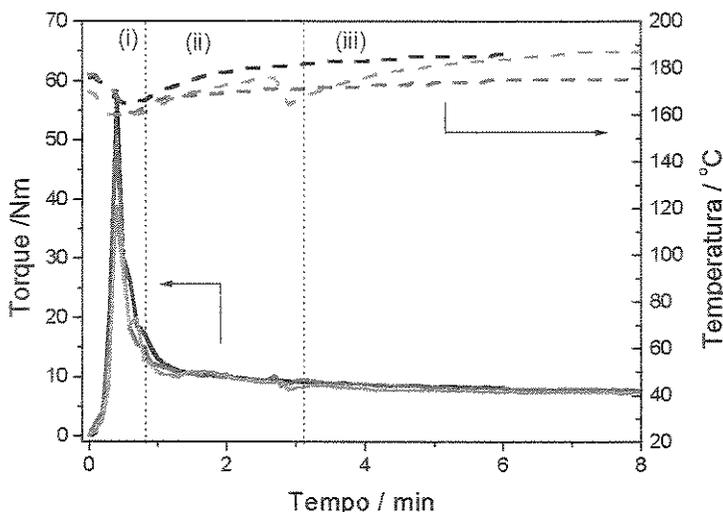


Figura 4.2- Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento para: (—) PS puro e as blends obtidas com a “PAni dopada” processada (-pc): (—) 90/10-pc e (---) 70/30-pc, em 180 °C, 50 rpm e 8 min.

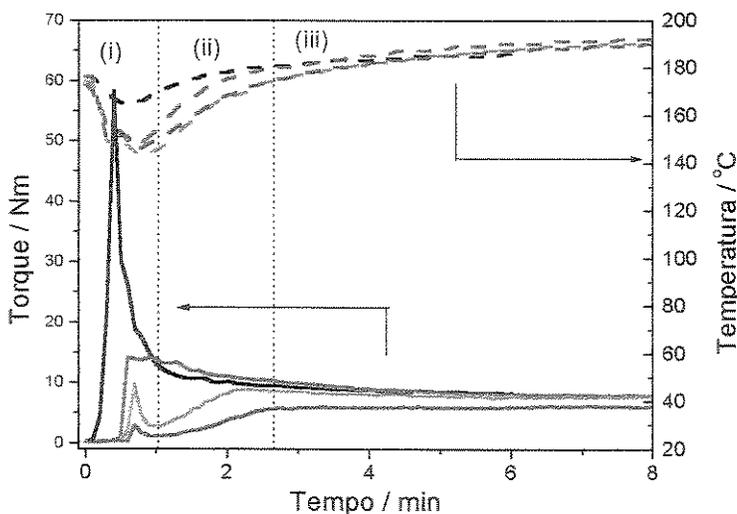


Figura 4.3- Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento para: (—) PS puro e as blends obtidas com a “PAni dopada” previamente misturada (-pm): (—) 90/10-pm, (---) 70/30-pm e (—) 50/50-pm, em 180 °C, 50 rpm e 8 min.

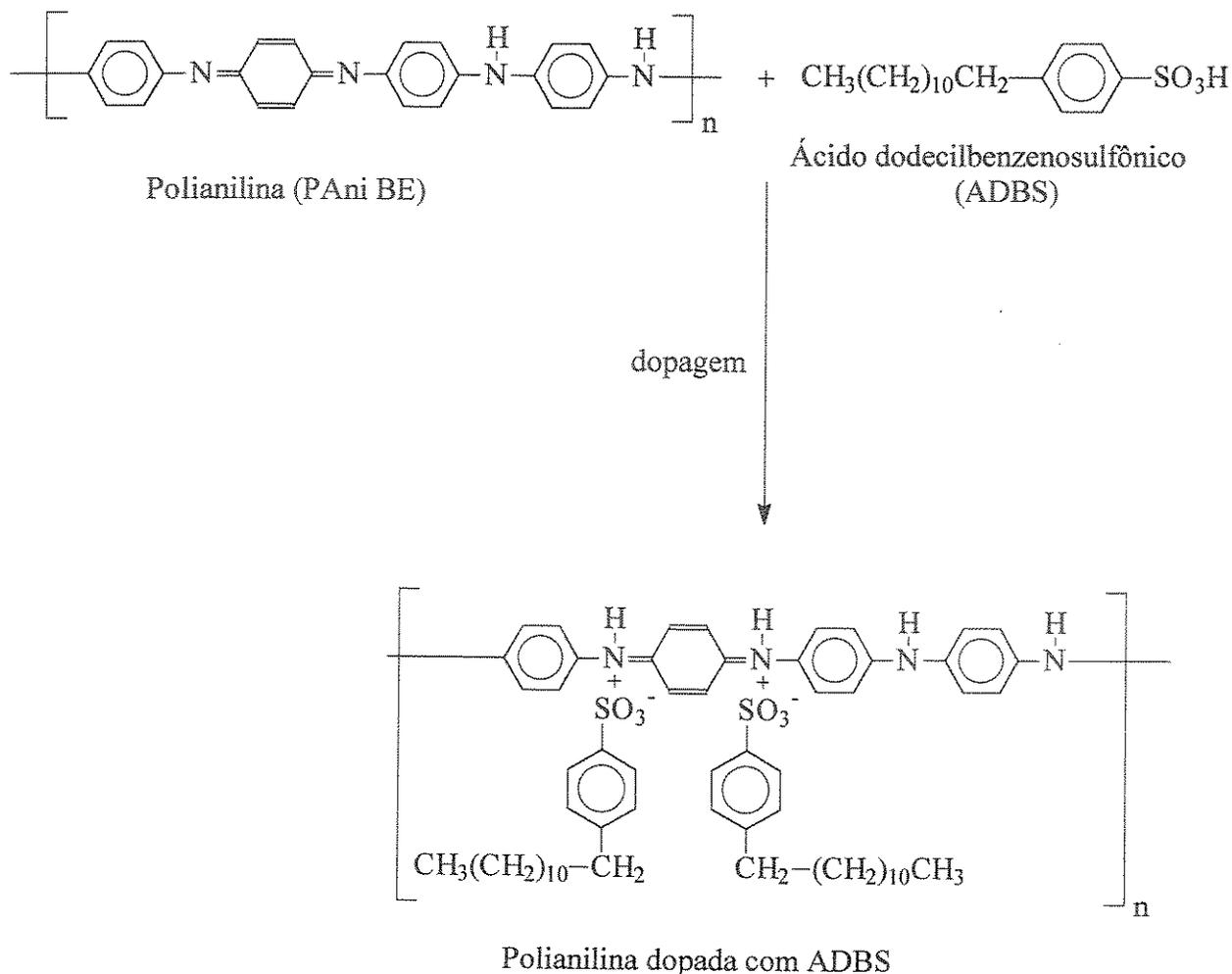


Figura 4.4- Mecanismo de dopagem proposto para a Pani dopada com ADBS.

A análise termogravimétrica também é empregada para estudar a degradação dos polímeros. Para polímeros que despolimerizam, o processo de degradação ocorre através de clivagem aleatória da cadeia, seguida de despolimerização. Este processo é caracterizado por rendimentos elevados de monômero nos produtos de degradação e decréscimo lento da massa molar do polímero [LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001].

A degradação térmica do PS ocorre por despolimerização, via reações de radicais livres e o produto volátil principal é o monômero estireno. Apenas 40 % do estireno é formado da degradação do PS, devido à ocorrência de transferência de cadeia intramolecular, resultando em uma grande quantidade de oligômeros. A transferência de cadeia intermolecular resulta na terminação de radicais formados no final da cadeia e inibe

a despolimerização. Benzeno e tolueno também são gerados, porém em quantidades muito menores [LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; MARTINS, 2000; DE PAOLI, 1998].

A figura 4.5 mostra as curvas termogravimétricas e a primeira derivada destas curvas para o PS puro e suas blendas PS/PAni em diferentes composições. Aparentemente todas as blendas apresentam o mesmo processo de perda de massa, iniciando por volta de 260 °C (figura 4.5 (a)). A blenda 50/50 apresenta um acentuado processo de perda de massa entre 230 e 400 °C, devido à maior concentração de ácidos ADBS e PSS na PAni (figura 4.5 (b)). Verifica-se também que a temperatura de velocidade máxima de degradação aumenta com a concentração de PAni.

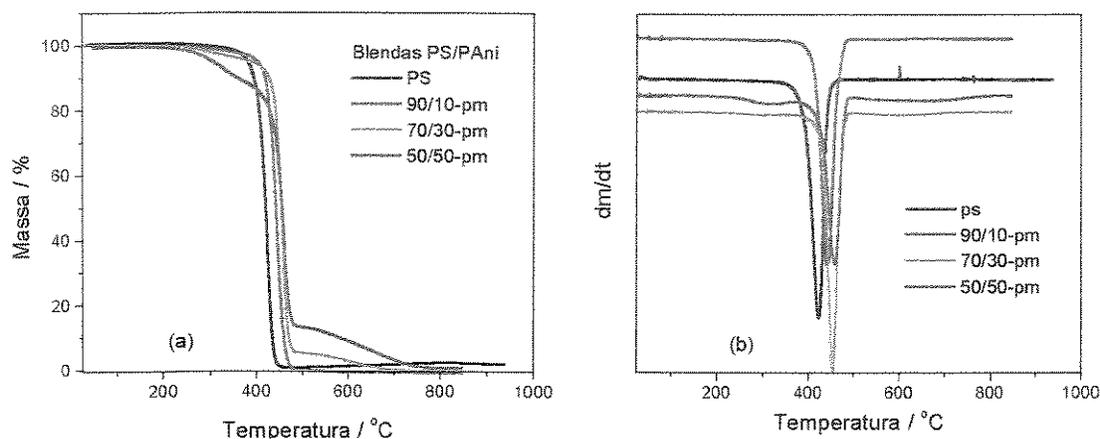


Figura 4.5- (a) Curvas TGA e (b) primeira derivada das curvas TGA para o PS puro (—) e suas blendas PS/PAni: (---) 90/10-pm; (····) 70/30-pm e (-·-·)50/50-pm.

A figura 4.6 mostra as curvas de DSC do PS puro e das blendas PS/PAni para diferentes composições. Observa-se que a única transição observada foi referente à matriz termoplástica, PS, apresentando uma transição vítrea próxima de 100 °C. Verifica-se que não ocorreu nenhuma variação significativa da  $T_g$  do PS nas blendas com a PAni, evidenciando, então, a formação de um sistema imiscível.

Os resultados obtidos das curvas de DSC para as blendas PS/PAni estão apresentados na tabela 4.2. A variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_{p,rel}$ ) pode indicar a presença ou não de um certo grau de entrelaçamento entre as diferentes fases (PS e PAni), uma vez que este está relacionado com a mobilidade relativa das cadeias, sendo portanto

estudada aqui. Pode-se verificar que a temperatura de transição vítrea do PS diminui com a presença de PAni e que a variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_{p_{rel}}$ ) relativa à transição vítrea varia entre as composições das blendas. Isso indica que ocorre uma interação entre os componentes da blenda, porém muito pequena, limitando desta forma a mobilidade das cadeias. Desta forma, as blendas PS/PAni representam um sistema imiscível.

Tabela 4.2- Análise das curvas de DSC das blendas PS/PAni, velocidade de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Blendas PS/PAni	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta C_{p_{rel}}$ ( $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
PS	104	0,49
90/10	102	0,25
70/30	101	0,20
50/50	99	0,11

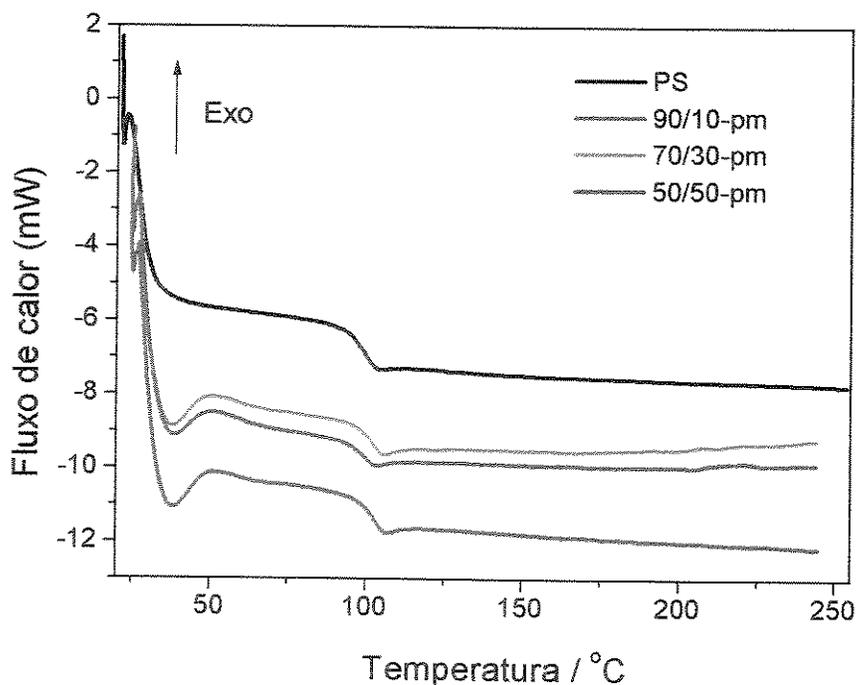


Figura 4.6- (a) Curvas DSC do PS puro (—) e das blendas PS/PAni: (—) 90/10-pm; (---) 70/30-pm e (—) 50/50-pm.

A condutividade elétrica das blendas com polímeros condutores depende de vários fatores, dentre eles: a composição do complexo condutor; o grau de dopagem, temperatura de processamento e tensões de cisalhamento [VIRTANEN et al., 1997].

A figura 4.7 mostra a variação do logaritmo da condutividade em função da concentração da “PAni dopada” (% m/m) para os diferentes métodos de adição no misturador interno. Baseando-se nos resultados obtidos, verificou-se que as formas de preparação e adição do complexo condutor também alteram as propriedades elétricas do polímero condutor. As blendas preparadas com a “PAni dopada” processada (-pc) apresentaram valores de condutividade elétrica menores, quando comparadas com as blendas de “PAni dopada” previamente misturada (-pm).

O limite de percolação é definido como sendo a quantidade mínima de carga, necessária para se chegar ao “limiar de aumento de condutividade”. Estudos teóricos mostram que, para cargas inorgânicas, o limiar é alcançado quando se usa 16 % (v/v) de carga [ZALLEN, 1993]. Para blendas de polímeros condutores os valores chegam a ser 13 vezes menores [FAEZ, GAZOTTI, DE PAOLI, 1999; GAZOTTI, FAEZ, DE PAOLI, 1999]. Desta forma, são necessárias pequenas quantidades de polímero condutor para se obter valores de condutividade suficientes para o seu uso em blindagem de interferência eletromagnética - EMI ( $10^{-3} - 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ , tipicamente em proteção antiradar) e proteção antiestática - ESD ( $10^{-6} - 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ), o qual não modifica as propriedades mecânicas e a densidade do polímero isolante [LASKA, ZAK, PRÓN, 1997].

O limite de percolação observado na figura 4.7 ocorre abaixo de 10 % m/m do polímero condutor. Observa-se que neste limite é possível obter uma blenda PS/PAni (90/10) condutora ( $\sim 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ), devido à formação de caminhos condutores de “PAni dopada” dentro da matriz PS. Acima deste limiar de percolação, a condutividade aumenta gradativamente com o aumento da concentração da “PAni dopada”. Isto é verificado com o resultado da condutividade elétrica da blenda PS/PAni (70/30), a qual atribuiu-se a formação de uma rede condutora de maior interação ( $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ). Estes resultados confirmam os estudos relatados na literatura com outras composições do polímero condutor [ZILBERMAN et al., 1997].

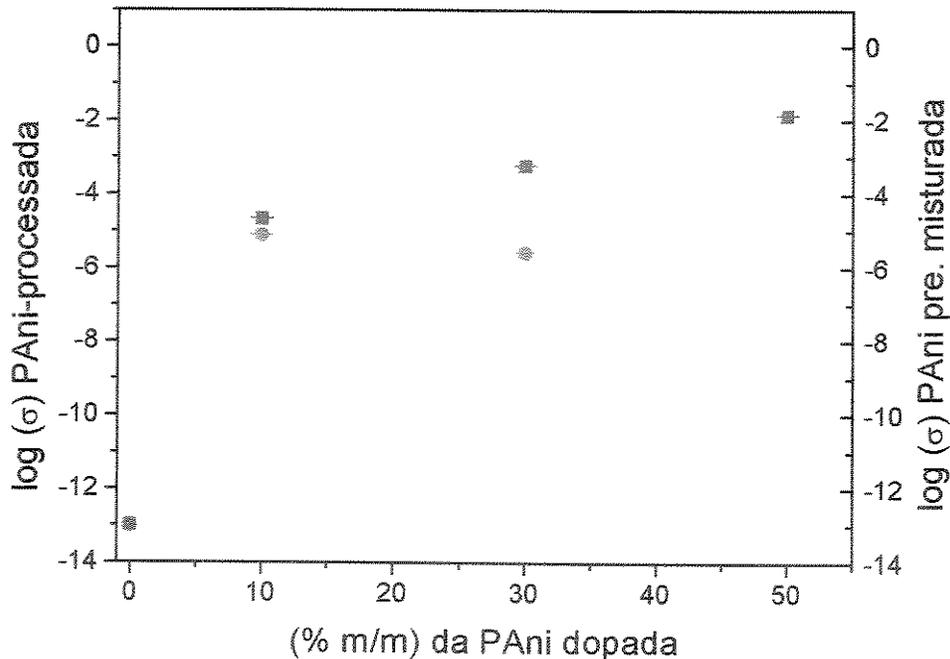


Figura 4.7- Variação do logaritmo da condutividade elétrica para as blendas PS/PAni em função da concentração da “PANi dopada” (% m/m) para os dois métodos de adição no misturador interno: (\*) PANi processada e (■) PANi previamente misturada.

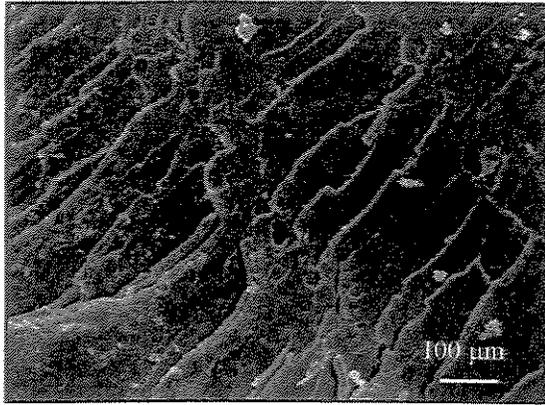
As micrografias de superfície de fratura do termoplástico puro, da PANi dopada e suas respectivas blendas de PS/PAni, preparadas com a adição de PANi (-pm) são apresentadas nas figuras 4.8 e 4.9, em magnitudes de 150x e 500x, respectivamente.

A polianilina é constituída de agregados de partículas com uma morfologia que pode ser caracterizada pela presença de esferas e estas, ainda podem existir sob a forma de microesferas dentro de si mesmas [SHACKLETTE et al., 1993]. Pode-se assim, atribuir uma morfologia similar à estudada nesse trabalho, “PANi dopada” (PANi(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub>) apresentada nas fig. 4.8 (b) e 4.9 (b).

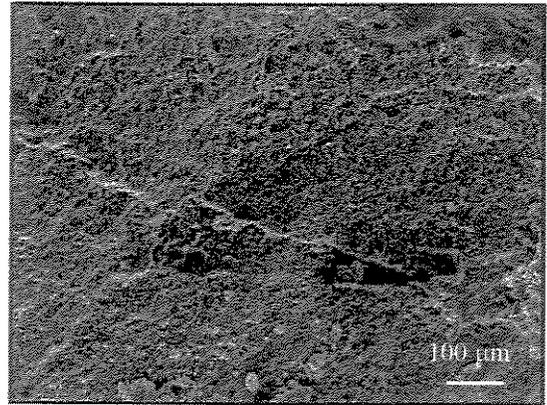
A morfologia da matriz termoplástica é mostrada nas figuras 4.8 e 4.9 (a). O PS apresenta uma morfologia lisa típica de um material frágil, com estrias e escamas [ZILBERMAN et al., 1997]. Verifica-se também que, com o aumento da concentração da PANi dopada nas composições das blendas, fig.4.8 (c)-(d) e 4.9 (c)-(d), uma melhora na dispersão das fases ocorreu, com uma morfologia caracterizada pela co-continuidade das

fases (fig. 4.9 (e)). Isto pode ser atribuído a dois fatores: (i) o processamento no misturador interno provoca redução do tamanho de partículas do polímero condutor, devido ao cisalhamento. Conseqüentemente, esta diminuição favorece a dispersão do polímero condutor na matriz termoplástica. Este resultado é similar ao observado por ZILBERMAN et al. [1997]. Isso não pôde ser visualizado pelas análises de MEV, mas acredita-se que essa dispersão favoreceu a obtenção dos bons resultados de condutividade elétrica conforme descritos anteriormente. O segundo fator (ii) é a presença de um agente dispersante no sistema, que também favorece à dispersão [SHACKLETTE et al., 1993]. Isto foi observado nas fig.4.8 e 4.9 (c)-(d), onde se atribui à presença do ácido polimérico, o poliestireno sulfonado (PSS), que atuou também como um compatibilizante na matriz de PS. Entretanto, observou-se macroscopicamente que as blendas PS/PAni obtidas apresentaram irregularidades na superfície (falhas, buracos), indicando um aspecto quebradiço e frágil.

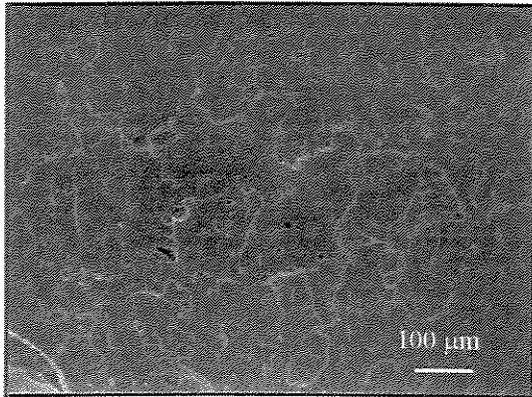
ZILBERMAN et al. [1997] prepararam blendas de PS e polietileno (PE) com a PAni dopada com ADBS por processamento reativo. Observaram que, para uma mesma composição de PAni-ADBS (20 % m/m), os resultados da condutividade elétrica variaram em função da matriz isolante (PS,  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> e PE,  $10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup>). Os autores atribuíram esta diferença à melhor dispersão da PAni-ADBS na matriz de PS. A presença de anéis aromáticos no PS contribui para melhorar a interação com a PAni, o que leva a um alto nível de fratura das partículas de PAni melhorando a dispersão, e isso não ocorre para o polietileno. Observou-se resultados bastante semelhantes quando comparados com complexo de PAni dopada (PAni(ADBS)<sub>2</sub>(ZnEs)<sub>0,03</sub>(PSS)<sub>0,25</sub>) utilizado para produção das blendas com PS.



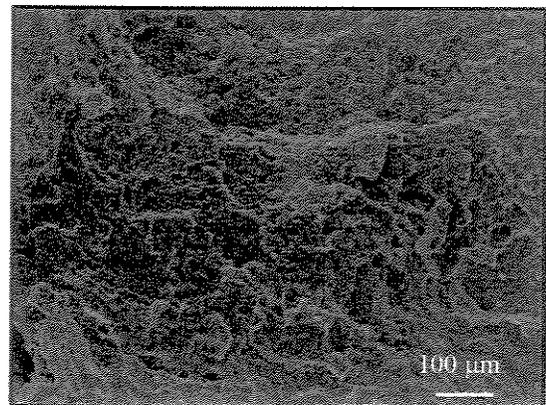
(a)



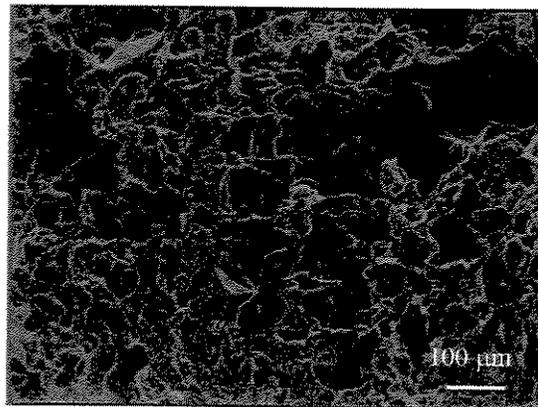
(b)



(c)

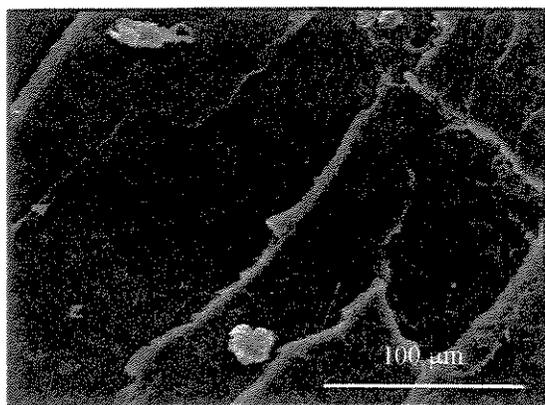


(d)

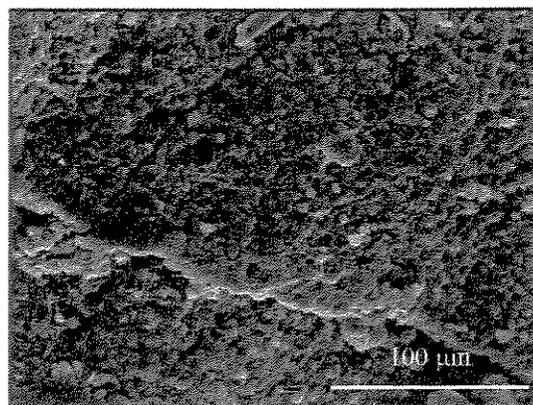


(e)

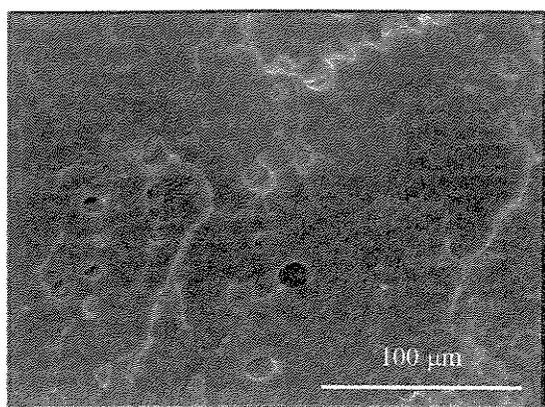
Figura 4.8- Micrografias MEV da superfície de fratura do (a) PS puro; (b) PANi dopada e das blendas PS/PAni processadas no misturador interno: (c) 90/10-pm, (d) 70/30-pm e (e) 50/50-pm. (aumento de 150x).



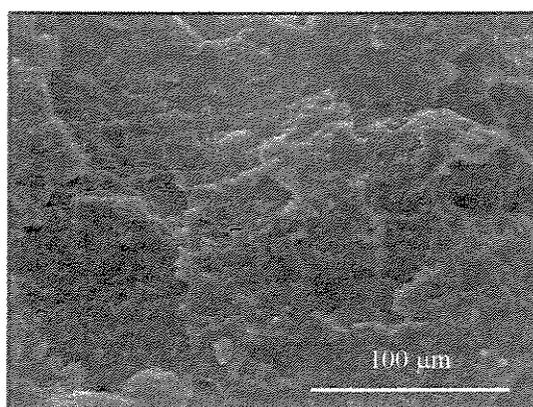
(a)



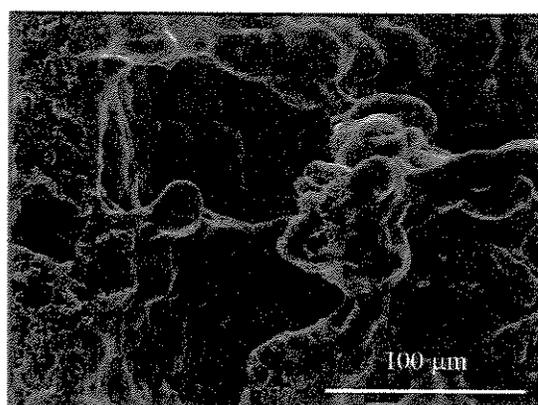
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.9- Micrografias MEV da superfície de fratura do (a) PS puro; (b) PANi dopada e das blendas PS/PAni processadas no misturador interno: (c) 90/10-pm, (d) 70/30-pm e (e) 50/50-pm. (aumento de 500x).

#### 4.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se que a preparação e a adição do complexo condutor, PAni dopada, influenciou os resultados de condutividade elétrica. A presença do ácido PSS atuou como compatibilizante, promovendo uma maior afinidade entre a PAni(ADBS), e com isso favoreceu uma melhor dispersão da fase PAni na matriz. Isso pôde ser confirmado com o aumento da condutividade em função da composição do polímero condutor na matriz termoplástica. Por outro lado, uma análise macroscópica (olho nú) revelou que a superfície das blendas condutoras PS/PAni apresentou uma morfologia com irregularidades na superfície de fratura, indicando um aspecto quebradiço e frágil.

# CAPÍTULO 5

## PROCESSAMENTO NA PRESENÇA DO COMPATIBILIZANTE SBS

### ÍNDICE

5.1. Introdução	75
5.2. Parte Experimental	76
5.3. Resultados e Discussão	79
5.4. Considerações Finais	93



## 5.1. INTRODUÇÃO

Em uma mistura polimérica, os constituintes podem interagir entre si, a nível molecular, resultando em uma única fase (sistema miscível), ou interagir somente na interface, ocorrendo mais de uma fase (sistema imiscível), com compatibilidade parcial ou total incompatibilidade entre os seus componentes. Quando a afinidade química é muito pequena, a adição de um terceiro componente de ação compatibilizante é fundamental [MANO, 1991].

A compatibilidade entre os componentes das misturas poliméricas imiscíveis é de grande importância para o desempenho da mistura [MANO, MENDES, 1999]. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca e é o local onde ocorre a falha do material. O processamento tem grande papel na distribuição das fases e nas propriedades das misturas poliméricas imiscíveis. Baixa difusão é consequência de imiscibilidade; daí resultam interfaces definidas e pouca resistência na junção entre a matriz e as partículas dispersas. A estabilização da morfologia das fases nas misturas imiscíveis é conseguida pela adição de um compatibilizante.

Nas misturas miscíveis de dois polímeros predominantemente amorfos, as propriedades variam progressivamente com a composição da mistura. Entretanto, quando os componentes da mistura polimérica são imiscíveis, uma situação totalmente diferente é criada. Algumas das propriedades da mistura são melhoradas, ao mesmo tempo que outras são pioradas, porém não linearmente, ao contrário do que se observa nas misturas miscíveis.

Nas misturas imiscíveis, as dimensões das partículas e o grau de dispersão de uma fase na outra são de grande importância para o desempenho tecnológico. Por exemplo, se quisermos melhorar a resistência ao impacto de polímeros rígidos, dispersamos nestes polímeros um componente macio, borrachoso, cujas partículas atuam como regiões de distribuição de tensões, minimizando as forças aplicadas, evitando que as fraturas maiores se propaguem, aumentando, assim, a resistência ao impacto. Outro fator importante é a ancoragem de cada fase, uma na outra, causada pela adesão interfacial. Este efeito pode ser verificado pela adição de uma substância que tenha afinidade química por ambas as fases da mistura polimérica, podendo ser ou não de natureza macromolecular; e também pode

resultar de incorporação à massa de polímeros que tenham em sua estrutura segmentos em bloco de cada um dos tipos de mero, tanto na cadeia principal quando sob a forma de ramificações pendentes (enxertia ou “grafting”) [PAUL, NEWMAN, 1978].

Neste capítulo, o objetivo foi estudar a incorporação de um compatibilizante (SBS, copolímero de estireno-butadieno-estireno, figura 5.1) na blenda PS/PAni, a fim de alterar a morfologia apresentada no Capítulo anterior. A utilização do SBS foi estudada através de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> e as blendas PS/PAni/SBS foram processadas no misturador interno.

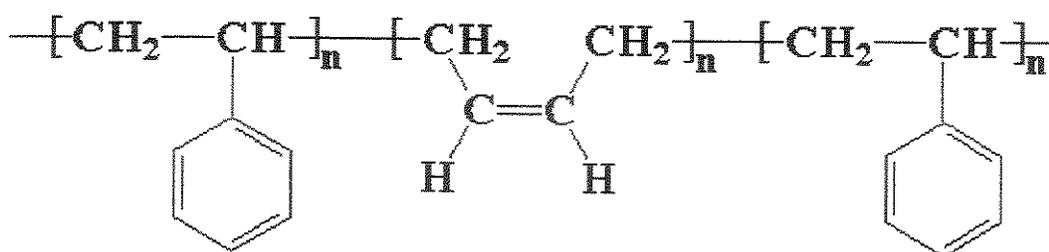


Figura 5.1. Estrutura química do copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS).

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1. Reagentes

O PS foi utilizado como recebido e a PAni dopada foi preparada conforme descrito no Cap.4.

O compatibilizante estudado foi do tipo Coperflex TR, um elastômero termoplástico (tipo SBS) produzido por um processo de polimerização em solução, usando um iniciador da série alquil-lítio. A especificação do compatibilizante utilizado é TR-1061 (Petroflex, tabela 5.1), sendo definido como um copolímero linear, formado por estireno e butadieno, que apresenta uma estrutura tribloco (SBS) com um teor em estireno de 30 % em massa, contendo um estabilizante não manchante.

Tabela 5.1- Limites de especificação do Coperflex TR-1061 [PETROFLEX, 2001].

Propriedade do Coperflex TR-1061	Estireno combinado (% em massa)	Índice de Fluidez (g/10 min) (200 °C/ 5,0 kg)	Compostagem por extrusão
Especificação	28,0 – 32,0	3,0 – 9,0	140-180 °C

### 5.2.2. Preparação das blendas em presença do compatibilizante

As blendas PS/PAni/SBS foram preparadas em um misturador interno de dois rotores contra-rotatórios acoplado a um reômetro de torque Haake Rheocord 90, a 180 °C e 50 rpm durante 8 min. O carregamento do misturador com os componentes da blenda foi realizado simultaneamente, seguido do fechamento da câmara de mistura, homogeneização dos componentes de mistura e registro do torque em função do tempo até valor constante. Essas blendas foram preparadas usando um planejamento fatorial  $2^3$  envolvendo três variáveis: concentração de PS, concentração de SBS e concentração da PAni dopada. O objetivo deste estudo foi verificar quais variáveis seriam significantes para a condutividade da blenda.

### 5.2.3. Caracterização das blendas

Os ensaios térmicos TGA e DSC foram realizados conforme descrito nos Capítulos 3 e 4, respectivamente. Para os ensaios de DSC, em atmosfera inerte de  $N_2$ , com velocidade de aquecimento e resfriamento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , modificou-se a faixa de temperatura para análise. Todas as amostras sofreram um aquecimento (-150 a 250 °C), isoterma de 5 min, resfriamento (até -150 °C), isoterma de 5 min e um segundo aquecimento (até 250 °C) para que fossem avaliadas as transições irreversíveis. Os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) foram obtidos do segundo aquecimento.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) das blendas PS/PAni/SBS foi realizada em um aparelho TA Instruments – DMA 938 Dynamic Mechanical Analyser, a uma frequência constante de 1 Hz e a uma deformação senoidal com amplitude de 0,1 mm, na faixa de temperatura de - 150 a 180 °C. A taxa de aquecimento foi de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para todas as amostras. As dimensões aproximadas das amostras foram 5,3 x 2,0 x 4,8 mm. As curvas

dos módulos de perda e de armazenamento foram normalizadas através da divisão de cada valor da ordenada pela somatória de todos os pontos da ordenada para as curvas do módulo de perda e, através da divisão pelo valor máximo para as curvas do módulo de armazenamento. Esta metodologia foi adotada com o objetivo de minimizar erros inerentes à técnica e ao equipamento.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pelo método de 4 Pontas como descrito no Capítulo 3. As amostras foram preparadas como descrito no Capítulo 4, modificando-se apenas a temperatura de prensagem do material (140 °C). As mesmas placas obtidas por compressão também foram medidas por um segundo método, sendo este denominado método ASTM D257-66. Neste caso, foi utilizado uma fonte de tensão Keithley 617 (onde foi aplicado um potencial constante), ligada em série com um multímetro (onde foi medida a corrente) acoplado a um adaptador de resistividade Keithley modelo 6105, onde são colocadas as placas para a realização das medidas (figura 5.2). Por este método, é possível medir a resistividade superficial e volumétrica de uma amostra na forma de disco com diâmetro de 5,72 mm e espessura de 1,59 a 6,35 mm. As medidas superficiais foram realizadas nas duas faces da placa (superior e inferior), sendo calculada a média da resistividade. Nesta medida aplicou-se uma faixa de potenciais de 10 a 30 V.

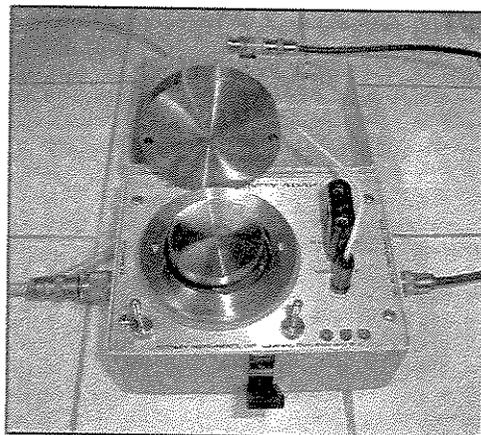


Figura 5.2- Foto ilustrativa do adaptador de resistividade Keithley modelo 6105, utilizado pelo método ASTM D-257-66.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das blendas PS/PAni/SBS foram feitas conforme descrito no cap.3.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O SBS é utilizado como modificador de plástico por apresentar suficiente compatibilidade, permitindo obter uma dispersão fina e uniforme, melhorando todos os requisitos para reforço de vários plásticos de engenharia tais como poliestireno, polietileno e polipropilenos. Sua incorporação, numa proporção máxima de 10 %, em plásticos de engenharia, melhora a resistência ao impacto, a resiliência e a elasticidade.

Como verificado no capítulo anterior, as blendas de PS/PAni foram imiscíveis e a presença do ácido polimérico (PSS) como compatibilizante não foi suficiente para promover uma boa dispersão das fases na mistura. Para solucionar esse problema, utilizou-se um terceiro componente na blenda, o SBS. Com isso testou-se o efeito compatibilizante do SBS. Desta maneira, experimentos usando 10 % m de SBS na blenda PS/PAni foram realizados no misturador interno nas mesmas condições de processamento (180 °C, 50 rpm e 8 min, figura 5.3) e seus resultados de condutividade elétrica das placas prensadas são mostrados na tabela 5.2. O aumento do torque a partir de 2 min evidencia a reação de dopagem da PAni nas blendas com PS em presença de compatibilizante (figura 5.3).

Tabela 5.2- Formulações utilizando SBS e resultados das medidas de condutividade elétrica (método de 4 Pontas) para as blendas PS/PAni. As concentrações são indicadas em % m/m.

Blendas	PS (%)	SBS (%)	PAni (%)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
A	80	10	10	$(1,1 \pm 1,6).10^{-11}$
B	60	10	30	$(2,9 \pm 1,4).10^{-7}$
C	40	10	50	$(2,2 \pm 6,3).10^{-5}$

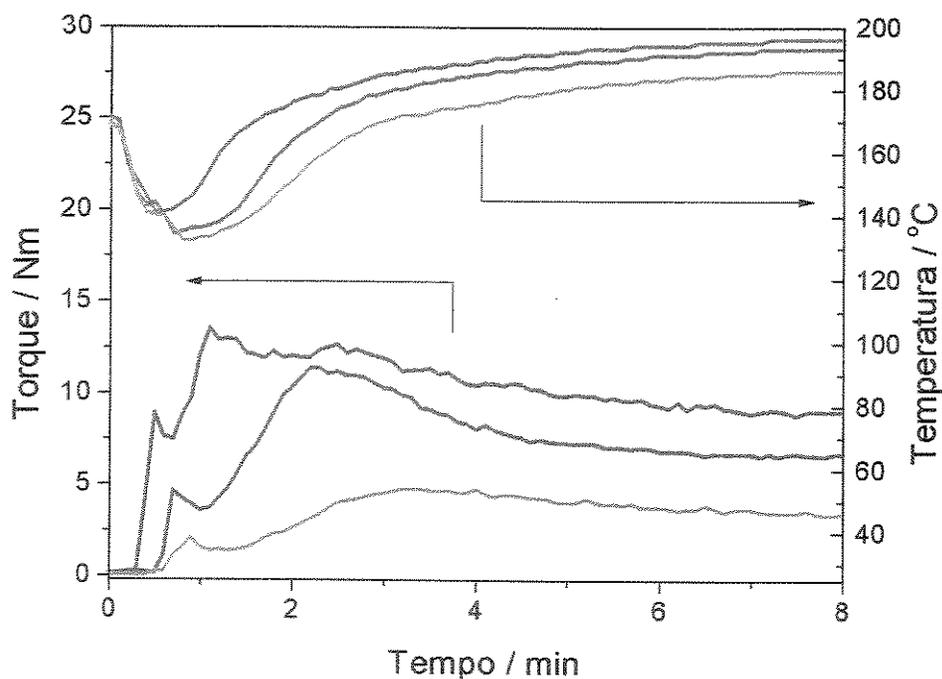


Figura 5.3- Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento para as blendas PS/PAni/SBS para várias formulações: (—)A (80/10/10); (---) B (60/30/10) e (—) C (40/50/10).

Com base nos resultados destes experimentos decidiu-se estudar a faixa de concentrações entre 30 e 50 % m/m de PAni em relação a blenda, pois o resultado da blenda contendo 10 % do polímero condutor não mostrou nenhum aumento significativo na condutividade em relação ao PS puro. Assim, utilizou-se 60 e 40 % m/m de PS no planejamento fatorial  $2^3$  e no caso do compatibilizante, 3 e 6 % m/m de SBS. O planejamento fatorial empregado para preparar as blendas PS/PAni/SBS é mostrado na tabela 5.3 [BARROS, B.N., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., 1995]. Como mencionado anteriormente, aqui a PAni representa o complexo  $\text{PAni(ADBS)}_2(\text{ZnEs})_{0,03}(\text{PSS})_{0,25}$ .

Tabela 5.3.- Planejamento fatorial  $2^3$  para as blendas PS/PAni/SBS [BARROS, B.N., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., 1995].

Formulação	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
<b>Blenda</b>								
Concentração PS (% m/m)	57	66	55	46	64	55	44	53
Concentração SBS (% m/m)	4	3	7	3	6	3	6	5
Concentração PAni (% m/m)	39	31	38	51	30	42	50	42

O comportamento das blendas PS/PAni em presença do compatibilizante pode ser analisado a partir das curvas de torque em função da temperatura, figura 5.4. Verifica-se a partir de 2 min, um aumento do torque em ambos os processamentos, indicando que a dopagem do polímero está ocorrendo simultaneamente com a mistura dentro do equipamento [TITELMAN et al., 1997].

A figura 5.5 mostra as curvas de temperatura *versus* tempo durante o processamento das blendas, indicando a temperatura de amolecimento. Verificou-se também que, as blendas em presença do compatibilizante apresentaram um processo endotérmico (figura 5.5) comparado com as blendas sem compatibilizante apresentadas no capítulo 4 (processo exotérmico), evidenciando desta maneira o efeito da compatibilização do SBS nas blendas PS/PAni.

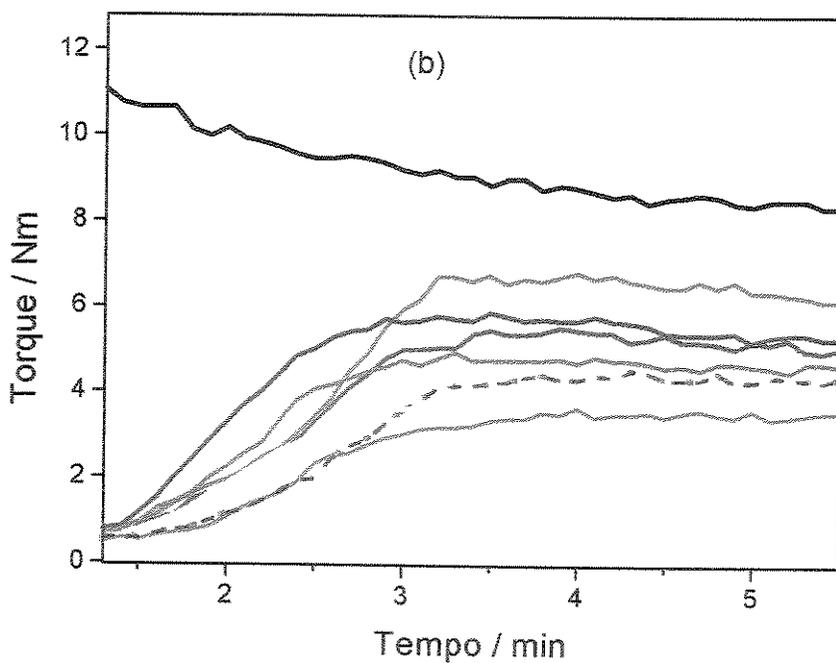
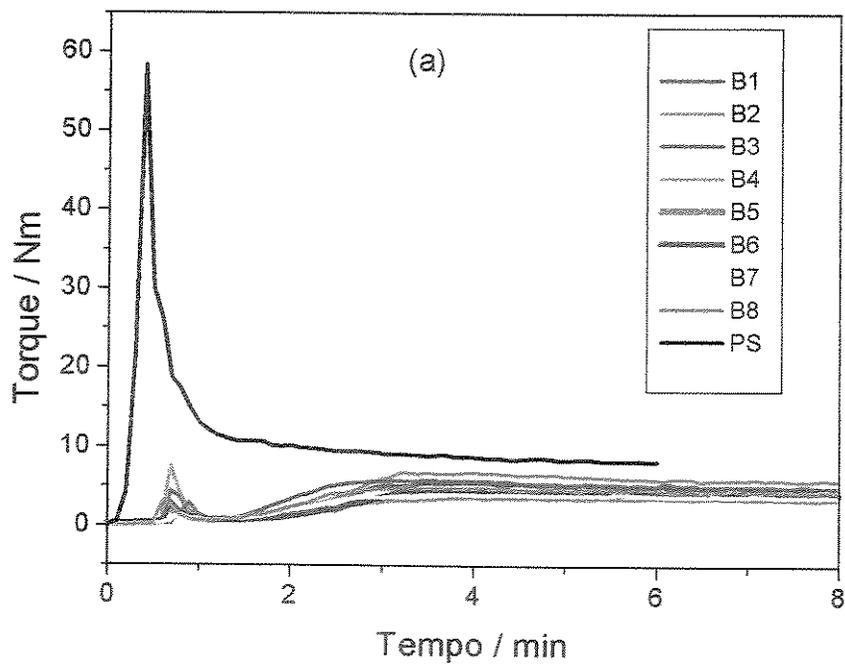


Figura 5.4- (a) Curvas de torque em função do tempo de processamento para o PS e as blendas PS/PAni/SBS e (b) curvas expandidas do torque *versus* tempo.

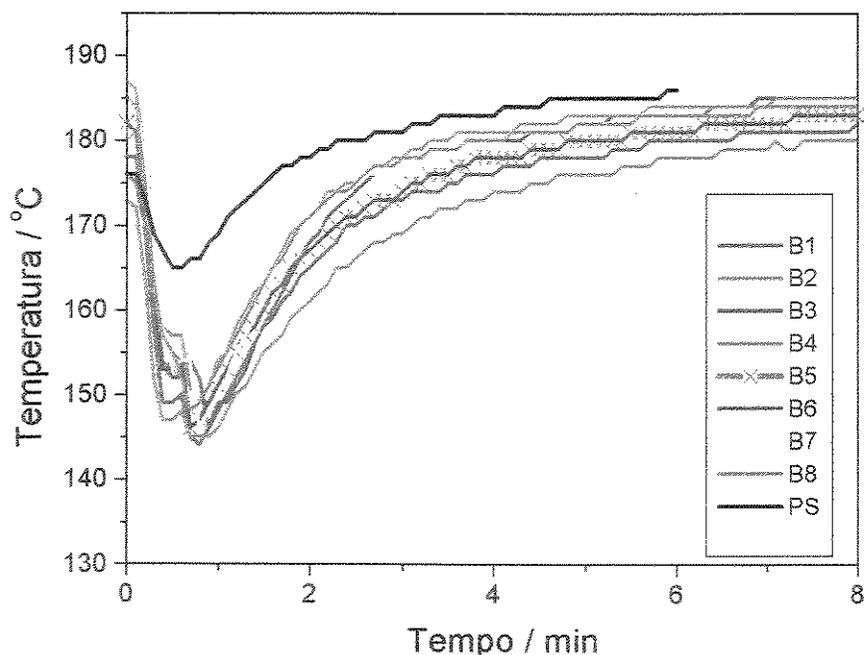


Figura 5.5- Curvas de temperatura em função do tempo de processamento para o PS e as blendas PS/PAni/SBS.

As curvas de TGA e suas primeiras derivadas para as blendas PS/PAni/SBS são mostradas na figura 5.6. O compatibilizante empregado nas blendas apresenta uma boa estabilidade térmica e sua decomposição aparentemente apresenta um único processo. Observou-se que as blendas apresentaram os mesmos processos de perda de massa, independente da concentração da PAni e do SBS (figura 5.6 (a) e (b)). Por outro lado, verifica-se em todas as blendas, um processo de decomposição nos intervalos de temperaturas próximas de 230-400 °C. Essa perda de massa é atribuída à decomposição dos ácidos ADBS e PSS presentes na PAni dopada, devido às modificações químicas causadas pelo processamento.

No caso das blendas, a degradação térmica depende da interação entre as fases e da morfologia. Desta forma, para observar melhor o tipo de interação entre as fases da blenda, realizou-se um estudo mais detalhado das curvas de TGA. As temperaturas de degradação correspondentes à perda de massa de 5 e 50 % são apresentadas na tabela 5.4. Nesta tabela pode-se observar que as blendas compatibilizadas iniciam sua degradação antes da matriz termoplástica e que a concentração da PAni dopada influencia na temperatura inicial de

perda de massa ( $T_{i5\%}$ ). Essa temperatura de perda de massa foi calculada a partir da primeira derivada da curva de TGA das blendas PS/PAni/SBS.

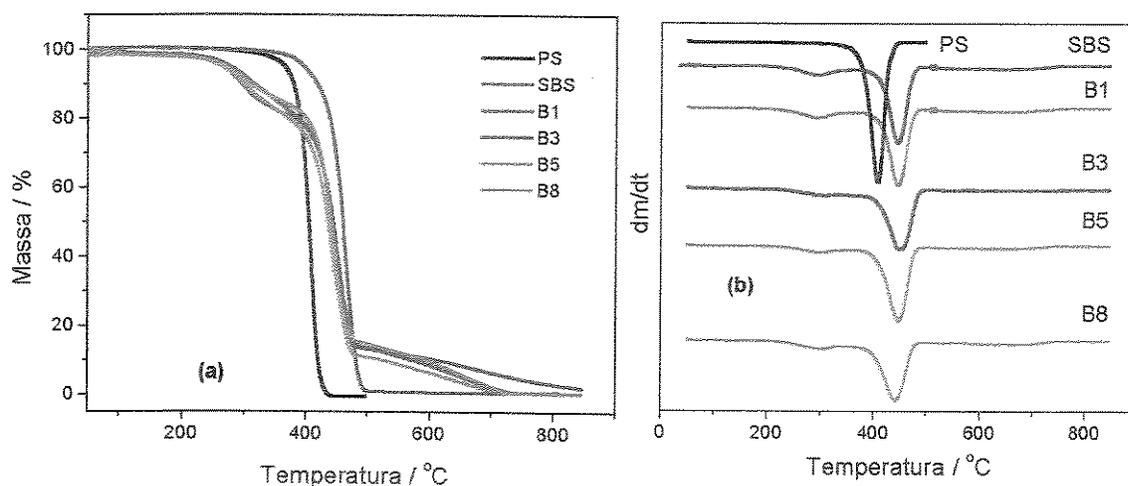


Figura 5.6- (a) Curvas TGA e (b) primeira derivada das curvas TGA para as blendas PS/PAni/SBS nas formulações: (—)PS 100/0/0; (—)SBS 0/100/0; (—)B1 (57/39/4); (—)B3 (55/38/7); (—)B5 (64/30/6) e (—)B8 (53/42/5).

Tabela 5.4- Resultados dos ensaios termogravimétricos para as blendas obtidas no misturador interno (atmosfera de argônio e  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Blendas	$T_{i(5\%)} (^{\circ}\text{C})$	$T_{(50\%)} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	CR ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (%)
PS	334	403	402	0,00
SBS	368	459	460	0,42
B1	219	441	450	0,65
B3	215	444	450	0,35
B5	130	441	440	0,28
B8	136	435	438	0,63

$T_i$ : temperatura de 5 % de decomposição

$T_{(50\%)}$ : temperatura de 50 % de decomposição

$T_{\text{max}}$ : temperatura máxima de decomposição

CR: massa residual a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) é usada para caracterizar a miscibilidade dos componentes na blenda. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada formulação das blendas (B1, B3, B5 e B8) foram determinadas por DSC e as curvas estão ilustradas na figura 5.7. As outras blendas mostraram comportamento similar. A curva de DSC do PS puro é mostrada na figura 5.7 e revela a sua transição vítrea por volta de 100 °C. Também é ilustrada na figura 5.7 a curva do SBS puro, que mostra a transição vítrea dos blocos do polibutadieno à - 87 °C. A transição vítrea destes blocos dificilmente é detectada devido à sua baixa concentração neste copolímero. Também verificou-se que o polímero condutor não interage com o termoplástico, uma vez que os valores da  $T_g$  não foram alterados, indicando imiscibilidade dos componentes da blenda. Nenhum deslocamento significativo da  $T_g$  do SBS foi observado nas blendas. Acredita-se que é difícil detectar as  $T_g$  do SBS nas blendas devido à pequena quantidade deste componente na blenda.

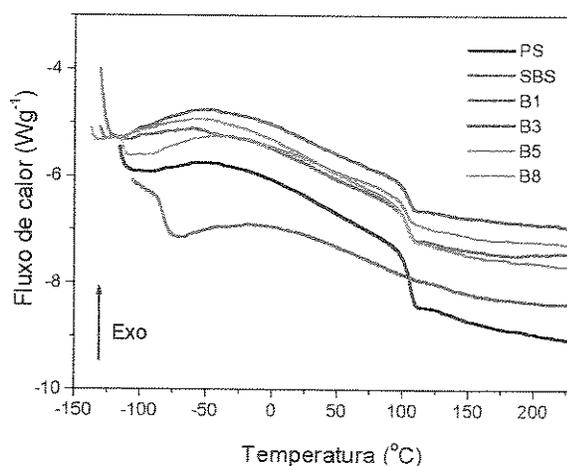


Figura 5.7- Curvas DSC das blendas PS/PAni/SBS para várias formulações: (—)PS 100/0/0; (—)SBS 0/100/0; (—)B1 (57/39/4); (—)B3 (55/38/7); (—)B5 (64/30/6) e (—)B8 (53/42/5).

A variação da capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) relativa à transição vítrea das blendas PS/PAni/SBS foi analisada e é apresentada na tabela 5.5. Como verificado para as blendas PS/PAni (cap.4), o  $\Delta C_p$  relativo à transição vítrea varia entre as composições das blendas,

indicando que uma pequena interação entre os componentes da blenda pode está ocorrendo. Entretanto, a blenda PS/PAni/SBS ainda representa um sistema imiscível [LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001].

Tabela 5.5- Análise das curvas de DSC dos termoplásticos condutores, velocidade de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Blendas PS/PAni/SBS	Tg (°C)	$\Delta C_{p_{rel}}$ (J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
PS	104	0,49
SBS	- 81	0,10
B1	103	0,21
B3	103	0,22
B5	103	0,26
B8	103	0,20

As mudanças no comportamento viscoelástico das blendas PS/PAni/SBS foram analisadas por ensaios dinâmico-mecânico (DMA). Através desta técnica obtém-se uma descrição do comportamento dinâmico-mecânico do material durante transições termodinâmicas de primeira ordem, tais como fusão e a cristalização e, pseudo-segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das transições secundárias [LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001].

A figura 5.8 mostra a curva normalizada dos parâmetros módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  em função da temperatura, para os polímeros puros e para as blendas PS/PAni/SBS. Verifica-se que não houve alteração na temperatura de transição vítrea (Tg) do PS, sugerindo que as misturas são imiscíveis, curva  $\tan \delta \times T$  (figura 5.8 (e)-(f)). Observa-se para as blendas, um abaixamento da curva E' x T quando comparadas com a matriz pura. Isso pode ser atribuído à presença do compatibilizante, confirmando o seu efeito, como foi observado nos estudos morfológicos. O valor da Tg da PAni ainda não está muito bem esclarecido na literatura, mas alguns autores tentam explicar o processo de relaxação molecular nas cadeias da PAni [VIKKI, IKKALA, 1995].

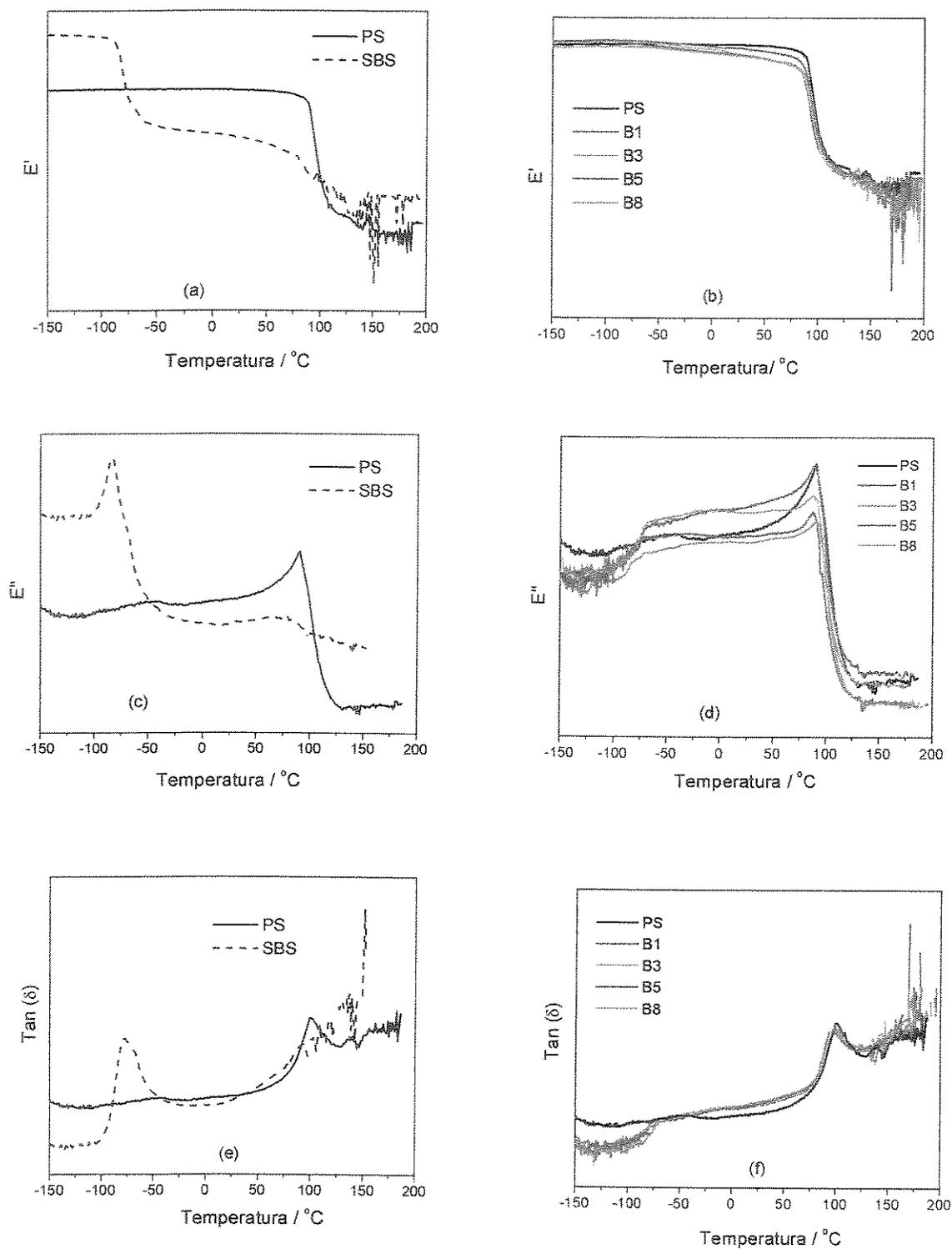


Figura 5.8- Curvas normalizadas dos ensaios de DMA para os polímeros puros e para as blendas PS/PAni/SBS do: (a) e (b) módulo de armazenamento; (c) e (d) módulo de perda e (e) e (f)  $\tan \delta$ .

Os efeitos da concentração de SBS na condutividade elétrica das blendas PS/PAni/SBS foram observados por dois métodos diferentes: Quatro Pontas (figura 5.9) e ASTM D257-66 (figura 5.10). Foram usadas as mesmas placas para os dois métodos.

Os valores de condutividade das blendas PS/PAni/SBS contendo 5% e 6% m/m de SBS (B8 e B5, respectivamente) aumentaram com a presença deste compatibilizante. O SBS favoreceu uma melhor dispersão das fases da PAni na matriz termoplástica durante o processamento. Isso foi verificado para os dois métodos. Verificou-se também que, a adição de 50% em massa de PAni melhorou sua dispersão na matriz PS sem diminuir a condutividade. Desta forma, acredita-se que quantidades menores de PAni poderão ser usadas para produzir uma boa dispersibilidade nas blendas PS/SBS.

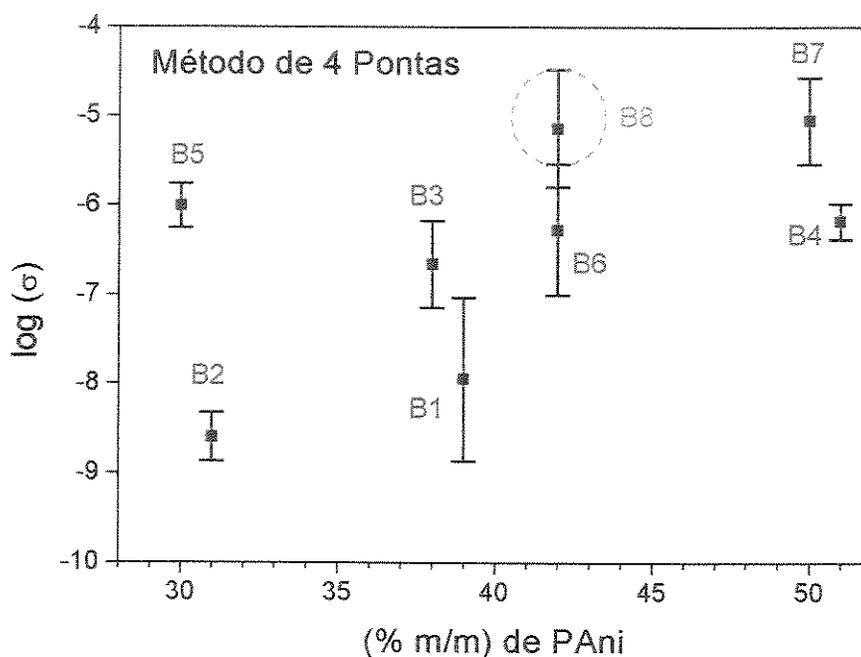


Figura 5.9- Variação do logaritmo da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em função da % m/m da PAni dopada nas blendas PS/SBS obtidas pelo método de 4 Pontas. As barras de erro correspondem a 4 replicatas.

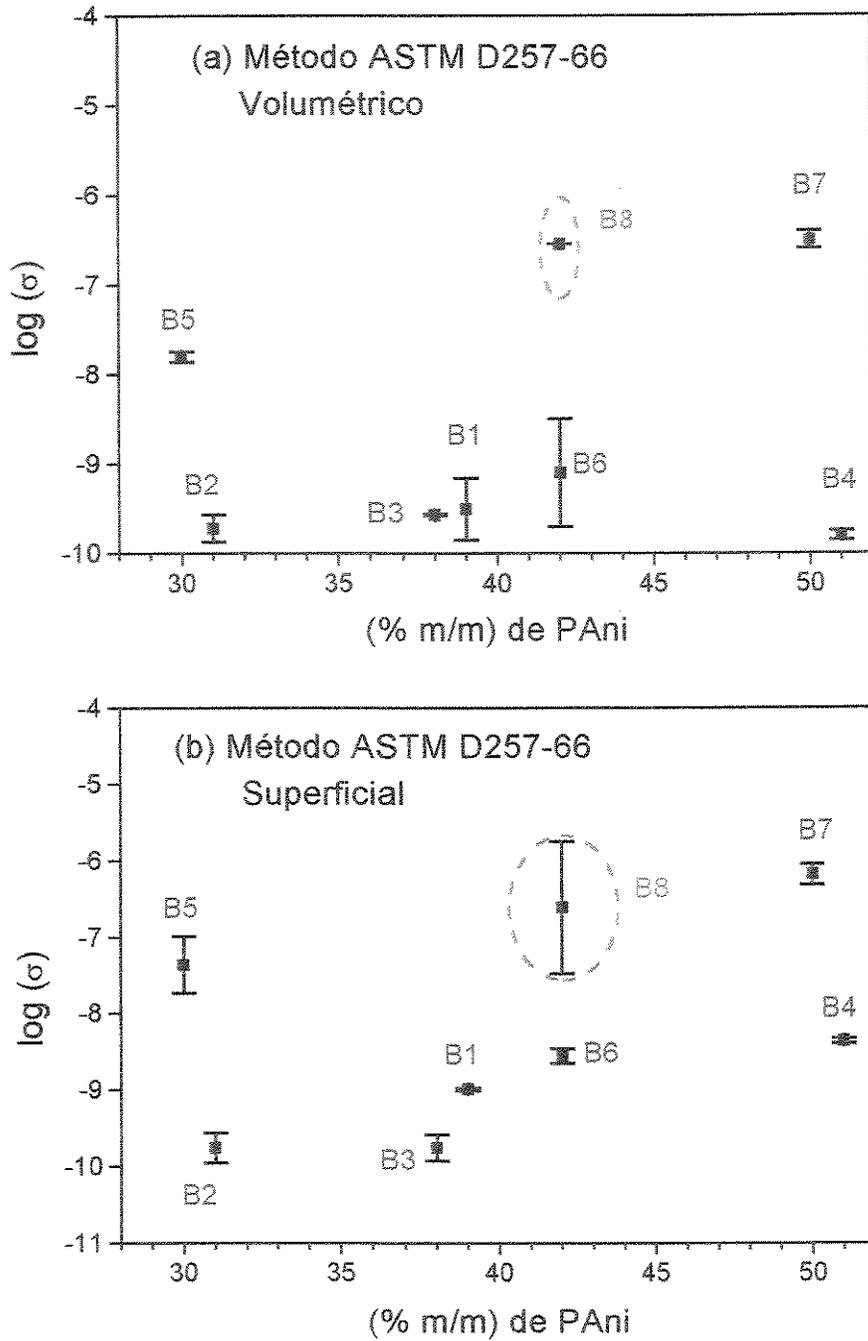


Figura 5.10- Variação do logaritmo da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em função da % m/m da PANi nas blendas PS/SBS obtidas pelo método ASTM D257-66: (a) e (b) medidas volumétrica e superficial, respectivamente. As barras de erro correspondem as faces das amostras.

As micrografias do PS puro, da PAni dopada e das blendas PS/PAni em presença do compatibilizante SBS, são mostradas nas figuras 5.11 e 5.12, em magnitude de 150x e 500x, respectivamente. A morfologia da matriz termoplástica é mostrada nas fig. 5.11 e 5.12 (a). A morfologia da PAni dopada como discutida anteriormente, é caracterizada pela presença de agregados esféricos [SHACKLETTE et al., 1993]. Isso pode ser melhor visualizado através da figura 5.12 (b).

As mudanças da morfologia da superfície podem sugerir uma compatibilização dos constituintes da blenda [PAUL, NEWMAN, 1978]. A presença do compatibilizante SBS promoveu uma diminuição da segregação de fases nas blendas PS/PAni, permitindo uma melhor dispersão na matriz termoplástica com o processamento (fig. 5.11 (c-g) e 5.12 (c-g)). A aparência visual das placas moldadas à quente apresentaram-se homogêneas, devido ao aumento da adesão interfacial favorecida pela presença do compatibilizante. Isso também foi verificado pelos resultados de condutividade elétrica.

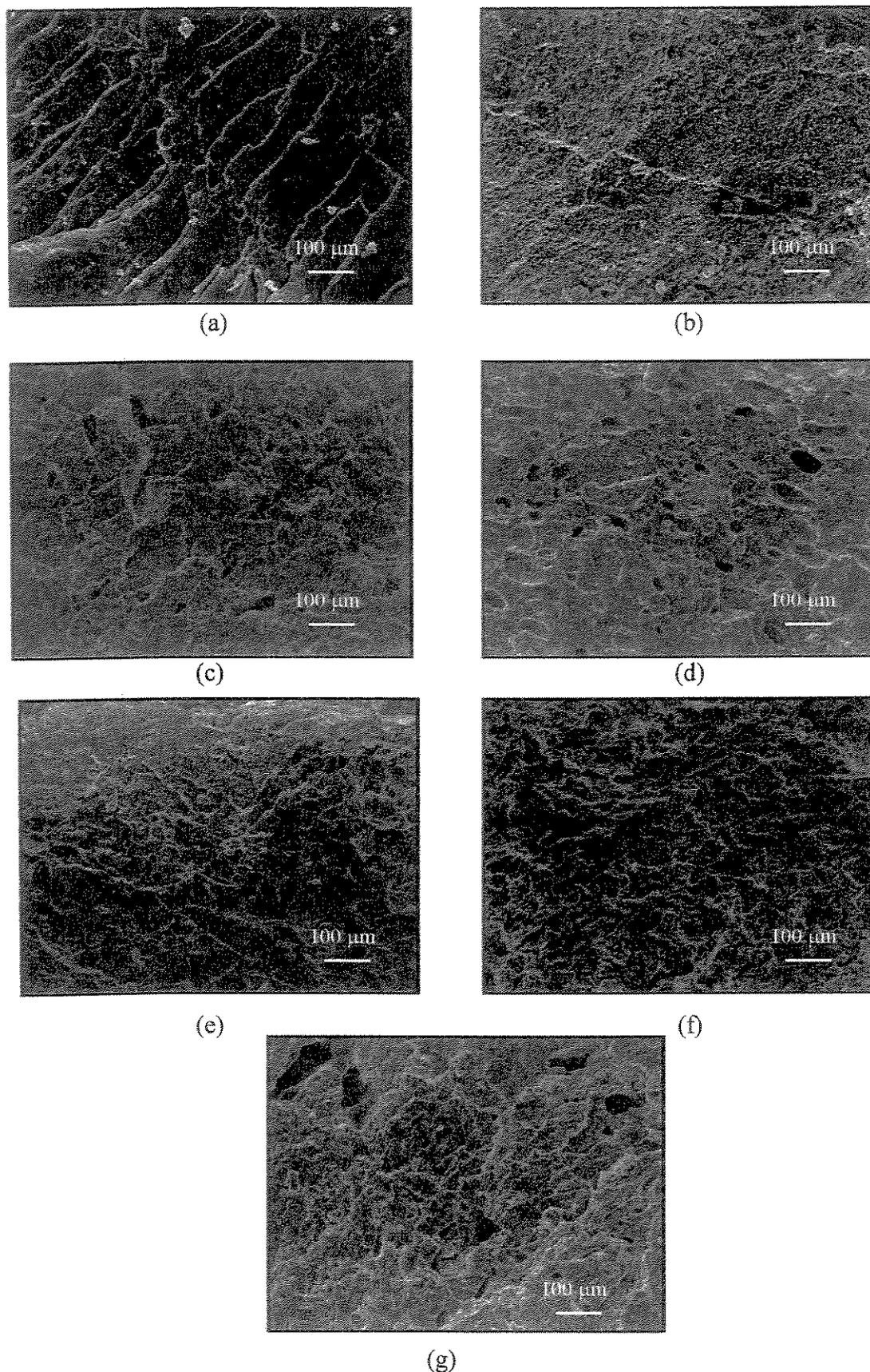
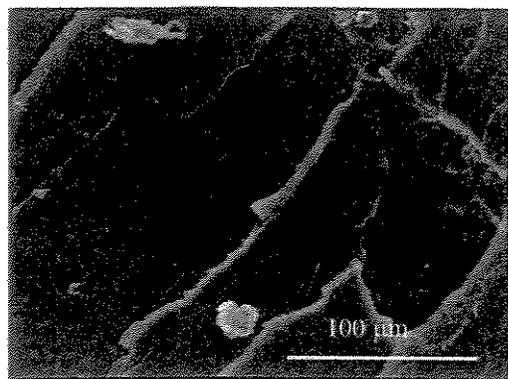
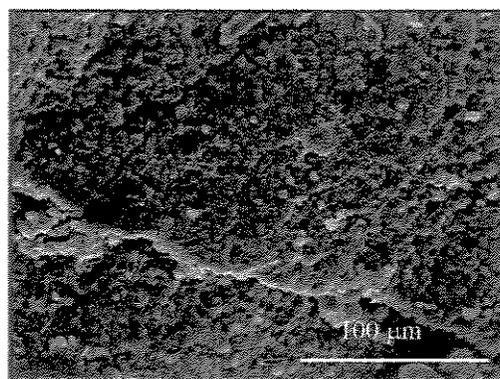


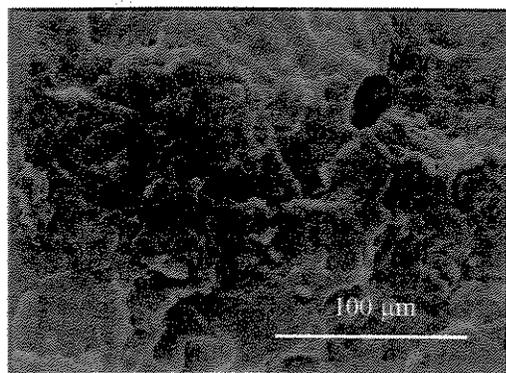
Figura 5.11- Micrografias MEV das superfícies de fratura das blends PS/PAni/SBS processadas no misturador interno: (a) PS puro (100/0/0); (b) PAni dopada (0/100/0); (c) B1 (57/39/4); (d) B3 (55/38/7); (e) B5 (64/30/6); (f) B7 (44/50/6) e (g) B8 (53/42/5). (ampliação 150x).



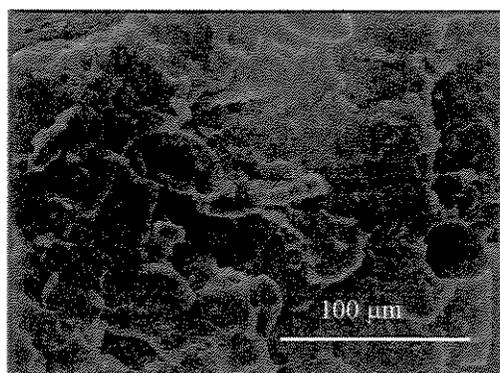
(a)



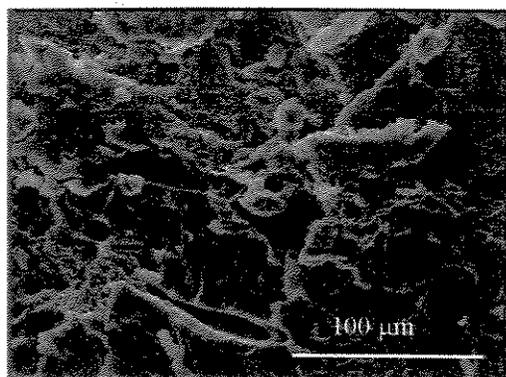
(b)



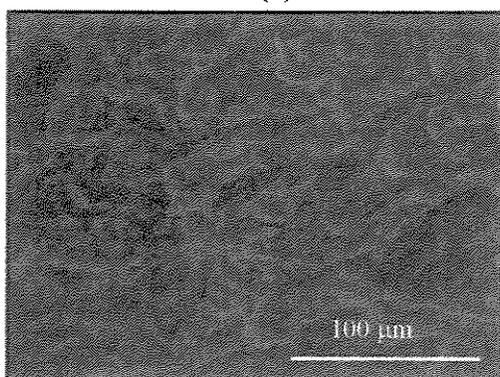
(c)



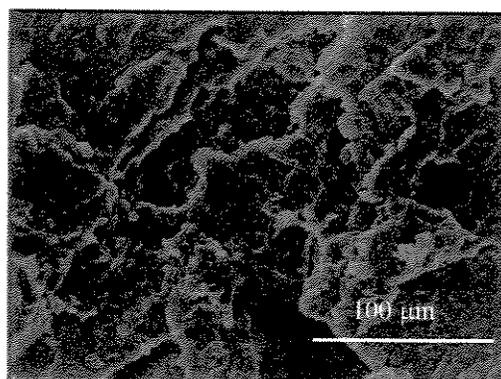
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 5.12- Micrografias MEV das superfícies de fratura das blendas PS/PAni/SBS processadas no misturador interno: (a) PS puro (100/0/0); (b) PAni dopada (0/100/0); (c) B1 (57/39/4); (d) B3 (55/38/7); (e) B5 (64/30/6); (f) B7 (44/50/6) e (g) B8 (53/42/5). (ampliação 500x).

#### 5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível preparar uma blenda termoplástica condutora por processamento reativo, usando o elastômero SBS como compatibilizante. O material apresentou razoável adesão interfacial entre os componentes, devido a presença do compatibilizante. Este apresentou melhor afinidade química em ambas as fases da mistura polimérica, melhorando assim, a dispersão da fase PAni na matriz termoplástica. Isso pode ser verificado com a produção de placas mais homogêneas durante o processo de moldagem.

Os maiores valores de condutividade para as blendas contendo 5 a 6 % m/m de SBS indicam que houve uma melhor interação entre os constituintes das blendas e uma melhor compatibilidade. Com base nesses resultados, acredita-se que esses materiais possam ser considerados como promissores para aplicações de blindagem contra radiação eletromagnética.

# CAPÍTULO 6

## PROCESSAMENTO DO TERMOPLÁSTICO

### CONDUTOR NA

### EXTRUSORA DUPLA-ROSCA

#### ÍNDICE

6.1. Introdução	96
6.2. Parte Experimental	98
6.3. Resultados e Discussão	101
6.4. Considerações Finais	114



## 6.1. INTRODUÇÃO

Devido ao grande interesse em se produzir materiais com alto desempenho mecânico e condutor, blendas condutoras [VIRTANEN et al., 1997; LASKA, ZAK, PRÓN, 1997] com polímeros convencionais, também estão sendo produzidas de forma contínua em equipamentos de processamento industrial, como a extrusora. Durante o processo de extrusão, o material é exposto às condições de altas temperaturas e taxas de cisalhamento, as quais causam degradação, ocorrendo a combinação de degradação térmica, mecânica e química [RAUWENDAAL, 1996].

O perfil de temperatura de mistura, o desenho da rosca e a velocidade de rotação são variáveis que devem ser ajustadas de acordo com os polímeros a serem misturados. A temperatura deve ser suficientemente alta para permitir um bom fluxo dos polímeros fundidos, porém suficientemente baixa para evitar degradação térmica. O desenho da rosca é vital para operação de uma extrusora, diferentes roscas são usadas com diferentes plásticos e deverá produzir uma zona de mistura suficientemente longa e com o menor tempo de residência possível. De um modo geral, as roscas possuem três zonas: (1) a zona de alimentação que funciona como uma rosca de conversão; (2) uma zona de compressão em que o plástico é convertido em um fundido homogêneo, totalmente compactado à temperatura uniforme e (3) uma zona de fusão que distribui este fundido numa matriz (molde) à velocidade e pressão constante [OGORKIEWICZ, 1970]. A rotação das lâminas do misturador ou da rosca da extrusão deve ser ajustada para permitir uma mistura adequada dos componentes e evitar a degradação por cisalhamento. A otimização destes parâmetros diminui a degradação térmica e cisalhante e aumenta a produtividade.

As configurações da extrusão tanto podem ser de rosca simples ou dupla, mas a rosca dupla sobressai sobre a rosca simples, sendo as razões principais: maior controle da distribuição do tempo de residência e da mistura e capacidade de aquecimento superior e transferência de massa. A extrusora de rosca simples é adequada para trabalhos mais simples tais como: fusão, plastificação e descarregamento do fundido para a produção de filmes, tubos, etc. A extrusora de rosca dupla pode desenvolver tarefas mais complexas tais como: homogeneização, dispersão de pigmentos e aditivos, misturas de metais (ligas),

mistura reativa, concentração, degasagem, polimerização, etc. A maior diferença entre a extrusora de rosca simples e a dupla é o mecanismo de conversão. A de rosca simples é adequada para fluidos altamente viscosos e capazes de operar a altas pressões e temperaturas, conseqüentemente necessárias para processar polímeros de alta massa molar em seu estado termoplástico. Já a rosca dupla é adequada para processos de reação e viscosidades diferentes. Elas diferem na geometria, mecanismo de fusão, mistura e bombeamento [STEVENS, COVAS, 1995].

Algumas extrusoras apresentam dupla roscas (“twin-screw extruders”) que podem ser do tipo co-rotação ou contra-rotação (Figura 6.1) As roscas co-rotatórias (“co-rotating”) apresentam cisalhamento radial e as roscas contra-rotatórias (“counter-rotating”) apresentam cisalhamento axial e efeito plastificante.

As roscas co-rotatórias possuem rotação na mesma direção, o material é transportado de uma rosca para outra. Isto resulta em uma boa dispersão e por causa da alta velocidade tem-se um alta taxa de cisalhamento; a conversão é similar à rosca simples através de um canal de abertura. Do mesmo modo, ambos os comportamentos de devolatilização e alimentação podem ser retardados quando necessários, para obter o produto final desejado. Cabe ressaltar que, a elevada velocidade na extrusora de rosca co-rotacional resulta em uma produção alta, muito maior do que a de uma extrusora contra-rotacional.

As roscas contra-rotatórias giram em direções contrárias e o produto é movido para a frente axialmente e é parcialmente misturado em uma abertura de mistura como em um moinho de rolos. Para obter boa mistura longitudinal, o sistema é dividido em zonas com filetes de grande abertura (folga) e em outros elementos com cisalhamento especial. Embora cada tipo de extrusora de dupla rosca tenha uma certa referência dos ingredientes, tipo de reação e polímero produzido e apesar de nenhuma configuração da extrusora (contra ou co-rotação) produzir a solução completa, extrusoras de rosca dupla de co-rotação interpenetrante têm sido desenvolvidas para serem adequadas aos processos de extrusão reativa. Nesta configuração particular, as roscas duplas são montadas lado a lado com uma abertura entre elas. A crista de uma rosca limpa completamente os filetes e o canal de uma outra. Esta característica de auto-limpeza elimina regiões mortas onde o material pode estagnar durante o processo. Devido ao desenho das roscas co-rotatórias, altas velocidades,

maiores forças de cisalhamento e alta produção podem ser obtidas. Com as roscas girando na mesma direção, o material é transferido de uma rosca para outra e passa por uma mistura constante. Este fenômeno é de importância especial para mistura homogênea e moderada.

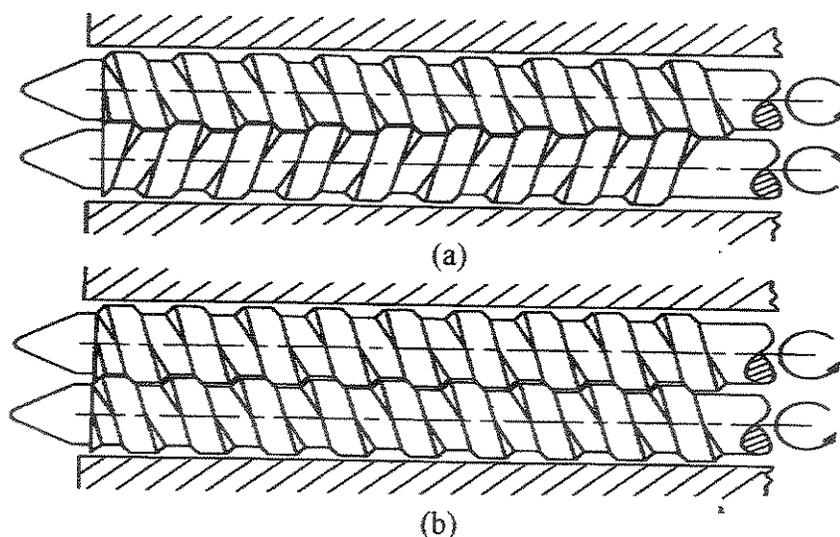


Figura 6.1- Configuração das duplas-roscas: (a) contra-rotatórias e (b) co-rotatórias interpenetrantes [Griskey, 1995].

Neste capítulo o objetivo foi produzir blendas PS/PAni/SBS a partir do processamento contínuo em extrusora dupla-rosca. As blendas obtidas no Capítulo 5 por processo em batelada (misturador interno) que alcançaram melhores resultados de condutividade elétrica foram processados em extrusora dupla-rosca. As blendas obtidas foram caracterizadas por MEV e também puderam ser obtidas em formato de fitas para serem avaliadas as propriedades mecânicas.

## 6.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.2.1.Extrusão

Material: Poliestireno atático (PS), índice de fluidez  $2,5g\ 10\ min^{-1}$ , fornecidos pela Piramidal Termoplásticos Ltda. SBS (Petroflex, Copeflex TR- 1061) e PAni previamente misturada com os ácidos ADBS e PSS, em presença do plastificante ZnEs, conforme descrito no Cap.4.

Equipamento: Extrusora dupla rosca corotatória e interpenetrante Modelo APV MPC/V30DE, figura 6.2 (a).

## 6.2.2. Metodologia

### 6.2.2.1. Configuração das roscas

O perfil da rosca é sem dúvida um parâmetro fundamental para o desempenho do processamento da blenda. O perfil utilizado neste trabalho (figura 6.2 (b)) não pôde ser modificado devido ao número de usuários do equipamento, utilizando sempre o mesmo perfil de rosca. Por outro lado, não fazia parte deste projeto o estudo sistemático do efeito do perfil da rosca nas propriedades da blenda.

### 6.2.2.2. Condições de processo

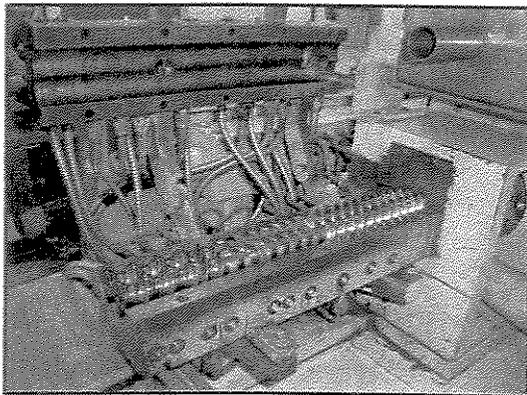
Perfil de temperatura do barril (canhão) dividido em 4 zonas iniciando-se na alimentação: 160-170-180-190 °C, 70 % de alimentação e velocidade de rotação da rosca: 130 a 135 rpm.

### 6.2.2.3. Metodologia de processamento

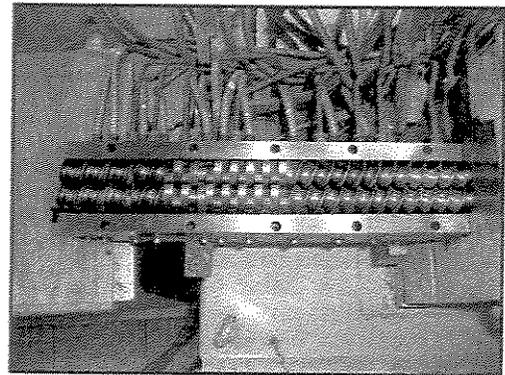
O poliestireno em *pellets* foi alimentado na extrusora dupla-rosca para obtenção do PS extrudado puro, sob a forma de fita. Para tanto, utilizou-se uma matriz para fitas (figura 6.2(c)), a fim de se avaliar as propriedades mecânicas do material diretamente nessa forma, eliminando a etapa de injeção. A preparação das blendas foi realizada a partir da mistura prévia dos componentes, seguida da adição simultânea no equipamento e obtenção do produto final em forma de fitas. A composição das blendas é apresentado na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Composição das blendas PS/Pani/SBS processadas na extrusora e obtidas sob a forma de fitas.

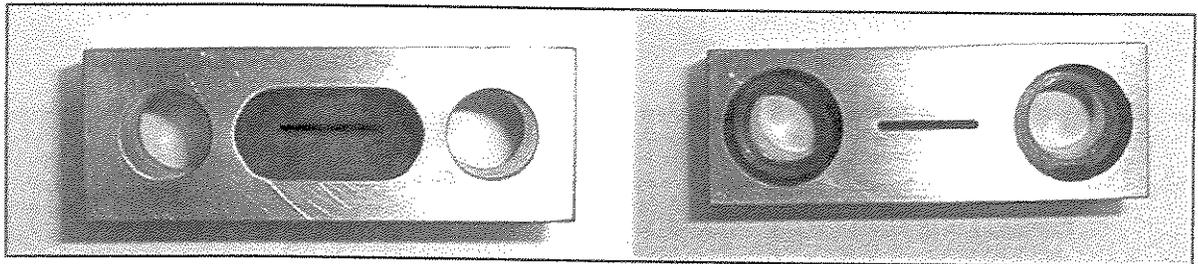
Blendas (forma de fitas)	PS (% m)	PAni dopada (% m)	SBS (% m)
PS puro	100	-	-
B5	64	30	6
B7	44	50	6
B8	53	42	5



(a)



(b)



(c)

Figura 6.2- Equipamentos de processamento utilizados: (a) vista lateral da extrusora dupla-rosca aberta ;(b) vista frontal da extrusora evidenciando o modelo das roscas (duplas rosca co-rotatória interpenetrantes) e (c) matriz para fitas.

### 6.2.2. Caracterização das blendas

Os ensaios térmicos (TGA e DSC) das fitas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora foram realizados conforme descrito no Capítulo 5.

Os ensaios dinâmico-mecânico (DMA) das fitas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora foram realizados conforme descrito no Capítulo 5.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pelo método de 4 Pontas como descrito no Capítulo 3. Utilizou-se as amostras sob a forma de fitas (espessuras variando de 1 a 2 mm) e as medidas foram tomadas nas duas direções da fita: transversal e longitudinal.

Os ensaios mecânicos de tensão-deformação foram realizados diretamente nas amostras obtidas sob a forma de fitas. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 usando célula de carga e 500 N e velocidade de deslocamento de  $12,5 \text{ mm min}^{-1}$ , segundo a norma ASTM D-882-95. Para todas as medidas, foram ensaiados pelo menos 10 corpos-de-prova, sendo utilizados para o cálculos dos parâmetros, os 6 resultados com o menor desvio.

Os estudos morfológicos foram feitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fitas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora conforme descrito no Capítulo 3.

## 6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TGA e suas primeiras derivadas para as blendas PS/PAni/SBS, processadas na extrusora sob a forma de fitas, são apresentadas na figura 6.3. Resultados semelhantes foram obtidos quando comparadas com as blendas obtidas no misturador interno (cap.5). Verifica-se em todas as blendas, um processo de decomposição à temperatura próxima de 230-400 °C. Essa perda de massa é atribuída à decomposição dos ácidos ADBS e PSS presentes na PAni dopada.

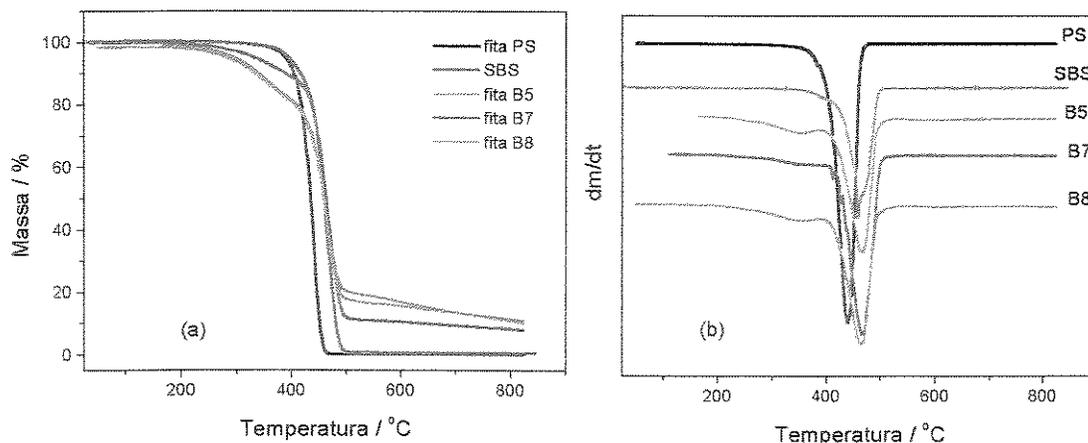


Figura 6.3- (a) Curvas TGA e (b) primeira derivada das curvas TGA para as blendas PS/PAni/SBS processadas na extrusora dupla-rosca, sob a forma de fitas, nas formulações: (—) PS (100/0/0); (—) SBS (0/0/100); (—) B5 (64/30/6); (—) B7 (44/50/6) e (—) B8 (53/42/5).

As curvas de DSC e os resultados da análise das blendas obtidas na extrusora sob a forma de fitas são mostradas na figura 6.4 e tabela 6.2.

Verifica-se que os resultados apresentados no Cap. 5 são similares a estes realizados com o material processado na dupla rosca. Por outro lado, a  $\Delta C_{p_{rel}}$  destas blendas foram menores quando comparadas com as obtidas por processamento no misturador interno. A variação na temperatura de transição vítrea do PS puro quando comparadas com as blendas não apresentaram mudanças significativas, levando à confirmação de que as blendas não são compatíveis.

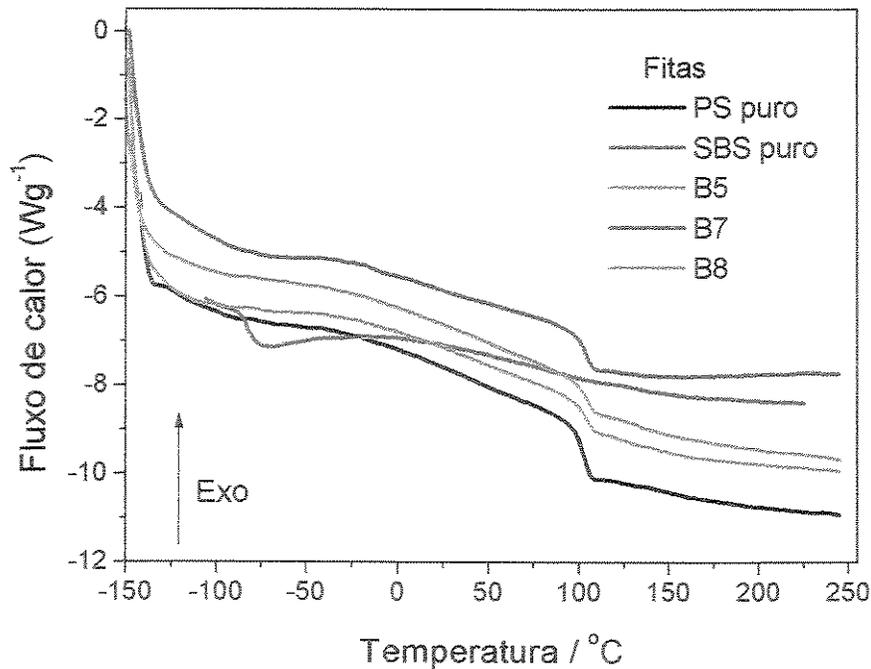


Figura 6.4- Curvas DSC das blendas PS/PAni/SBS processadas na extrusora dupla-rosca, sob a forma de fitas, nas formulações: (—) PS (100/0/0); (—) SBS (0/0/100); (—) B5 (64/30/6); (—) B7 (44/50/6)e (—)B8 (53/42/5).

Tabela 6.2- Análise das curvas de DSC das fitas de PS/PAni/SBS, velocidade de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Blendas PS/PAni/SBS (Fitas)	Tg (°C)	$\Delta C_{p,rel}$ (J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
PS	102	0,38
SBS	- 81	0,10
B5	104	0,16
B7	104	0,13
B8	104	0,14

As curvas de DMA normalizadas para o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ), e  $\tan \delta$  em função da temperatura, para o PS, SBS e as blendas PS/PAni/SBS são mostradas respectivamente na figura 6.5 (a, b e c). Da mesma forma, esses resultados mostraram-se coerentes com os apresentados no cap.5. Não houve uma modificação significativa na  $T_g$  do PS nas blendas PS/PAni/SBS, sugerindo que as blendas são imiscíveis, curva  $\tan \delta \times T$  (figura 6.5 (c)).

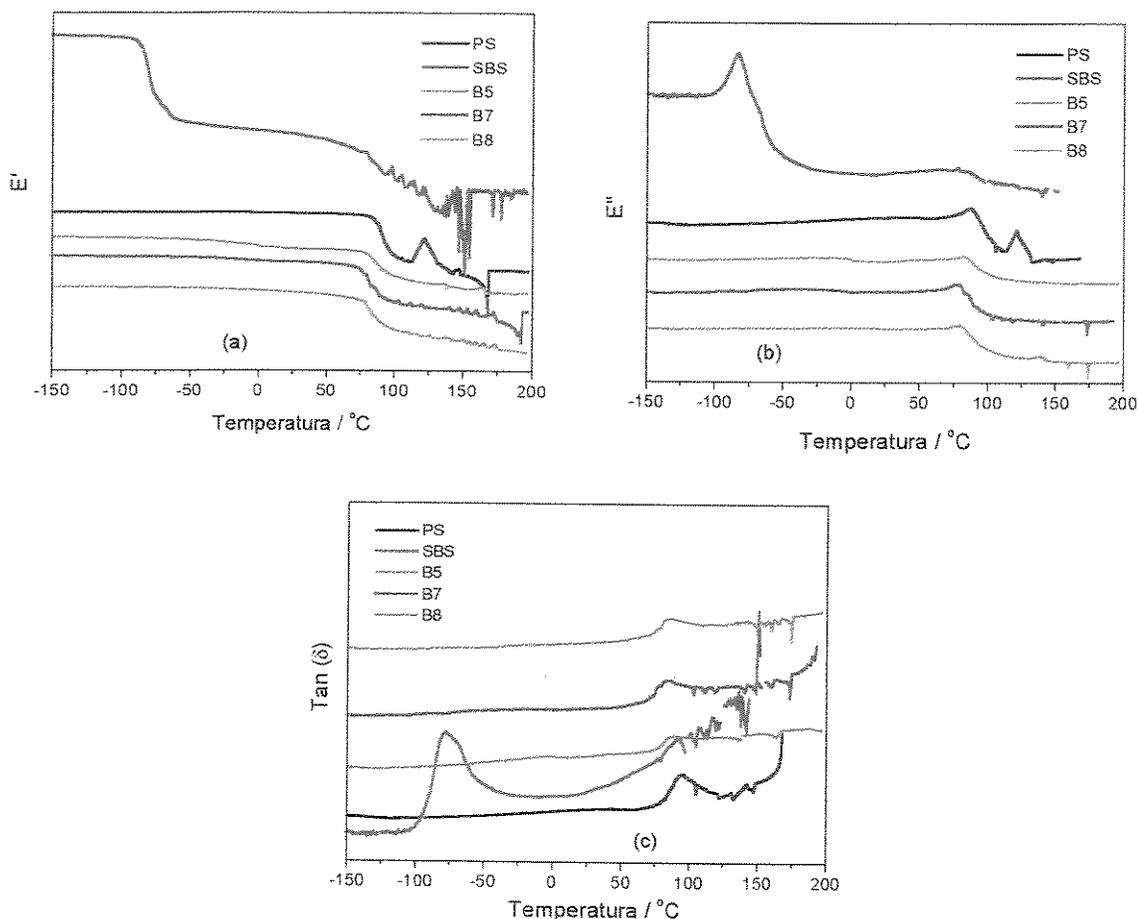


Figura 6.5- Curvas normalizadas do (a) módulo de armazenamento ( $E'$ ); (b) módulo de perda ( $E''$ ) e (c)  $\tan \delta$ , em função da temperatura, para o PS, SBS e as blendas PS/PAni/SBS. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.

Segundo estudos da literatura [MANO, MENDES, 1999], durante o estiramento, as dobras das cadeias são progressivamente afrouxadas e desmanchadas, passando à forma de cadeias estendidas, que se alinham segundo a direção da força de tração. Nessa direção,

a resistência mecânica do material se torna muito maior; por outro lado, a resistência na direção perpendicular à força se torna muito menor [MANO, MENDES, 1999].

Em geral, o grau de cristalinidade não muda durante o estiramento; se a cristalização tiver sido bem conduzida antes, somente muda o arranjo dos cristalitos. No entanto, se a porção não estirada era amorfa ou mal cristalizada, após a tração, provavelmente ocorrerá um aumento da cristalinidade nos polímeros. Mesmo em polímeros que não cristalizam, como o poliestireno (PS), há considerável orientação molecular após o estiramento, a temperaturas próximas e superiores à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [MANO, MENDES, 1999].

A figura 6.6 mostra o resultado de um ensaio de tensão-deformação das blendas. Inicialmente, todos os corpos-de-prova ensaiados apresentaram um deslocamento na curva com relação à deformação específica. Isto foi atribuído ao deslizamento das fitas nas garras. Entretanto, isso não prejudicou a realização do ensaio de tração. O PS puro é um termoplástico que apresenta boa processabilidade mas ao mesmo tempo suas propriedades mecânicas são baixas, devido à sua fragilidade. Observa-se então, para o PS uma curva típica de material frágil e quebradiço. Verifica-se que, o comportamento da curva tensão-deformação das blendas PS/PAni/SBS varia com a concentração da PAni, indicando uma tendência, embora não muito significativa, de um comportamento mais mole.

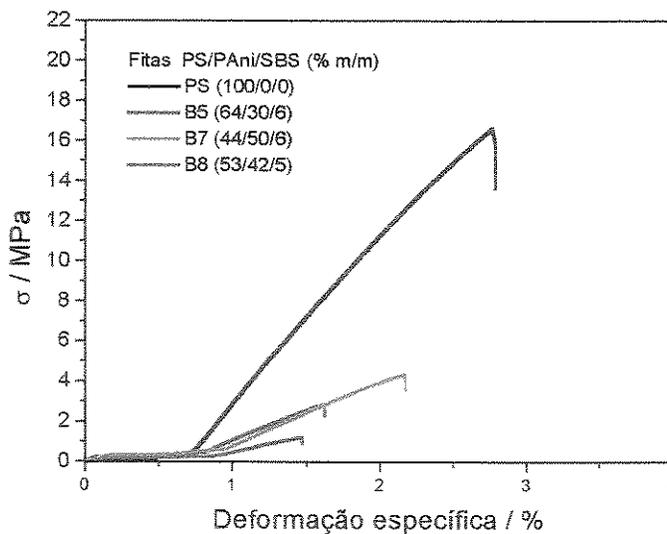


Figura 6.6- Curva tensão versus deformação do PS puro e das blendas.

A figura 6.7 mostra as curvas obtidas pelo ensaio de tração das blendas PS/PAni/SBS em função da concentração de PAni para: (a) deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ); (b) resistência máxima à ruptura ( $\sigma_r$ ) e (c) Módulo de Elasticidade (E). Em todas as blendas estudadas verificou-se que a deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) da blenda diminui bastante com a adição de polianilina. A diminuição das forças de coesão entre as moléculas causadas pela introdução do polímero condutor reflete-se diretamente na deformação na ruptura (fig. 6.7 (b))

O módulo de Young (E) é obtido através da inclinação da curva a baixas deformações, até 0,2 % de deformação. Da mesma forma, observa-se também que o E diminui com o aumento da concentração do polímero condutor.

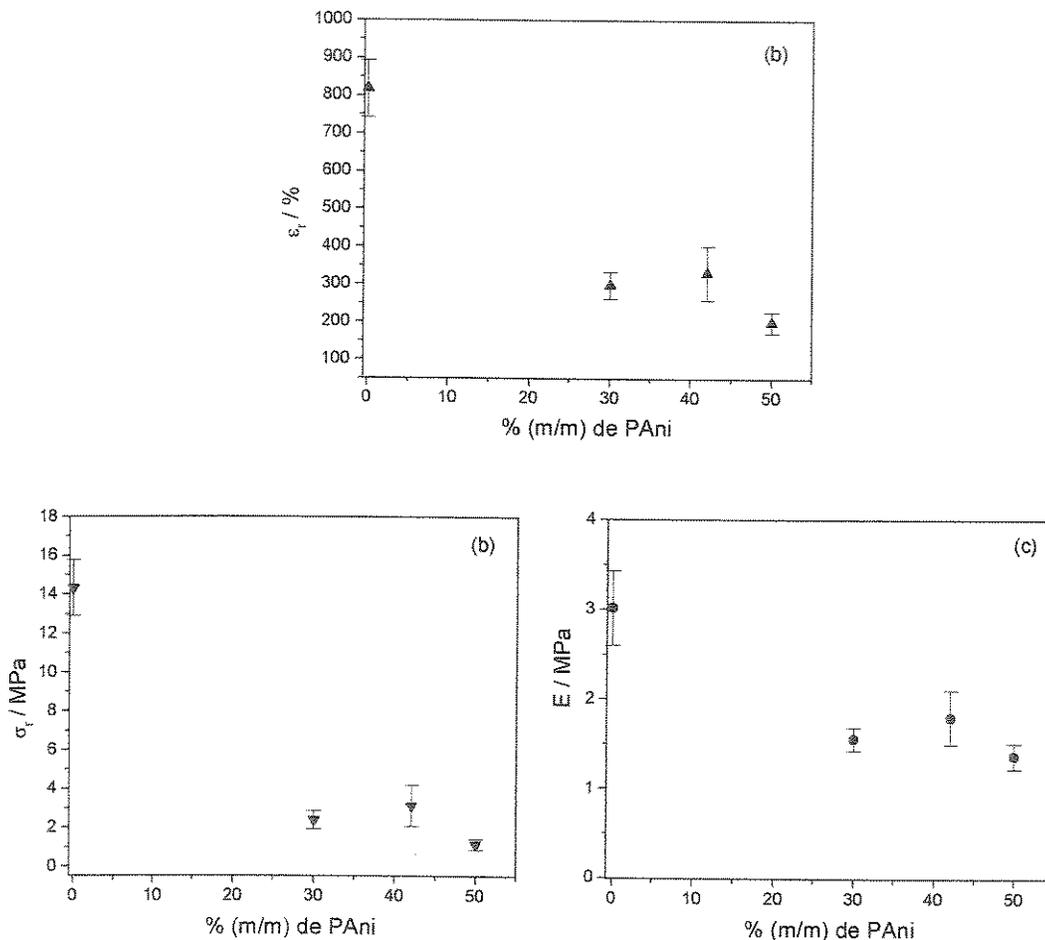


Figura 6.7- Propriedades mecânicas das blendas PS/PAni/SBS em função da concentração da PAni (%m/m): (a) Módulo de Elasticidade (E); (b) resistência máxima à ruptura ( $\sigma_r$ ) e (c) deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ).

Analisando-se os valores de resistência máxima à ruptura ( $\sigma_r$ ) verifica-se também que a resistência diminui com o aumento da concentração do polímero condutor.

A figura 6.8 apresenta os resultados da variação do logaritmo da condutividade elétrica em função da % (m/m) da PANi nas blendas PS/PAni/SBS, obtidas na extrusora, sob a forma de fitas e, medidas nas direções transversal e longitudinal. Como pode ser verificado, as blendas PS/PAni/SBS (fita B8 de composição (53/42/5) e B5 (64/30/6) apresentaram melhores resultados de condutividade elétrica, em ambas as direções, quando comparadas com a blenda B7 (44/50/6). Um aumento significativo da condutividade elétrica da blenda B5 (de  $10^{-6}$  para  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) foi observado em função da direção da fita. Este resultado foi atribuído ao aumento do grau de orientação, ou seja, da orientação molecular das cadeias poliméricas, adquiridas após o processamento na extrusora. Consequentemente, este aumento da condutividade também foi atribuído à presença do compatibilizante (SBS), que promoveu uma dispersão mais estável da fase condutora (PANi). Isso foi comprovado através dos estudos morfológicos (fig. 6.9 (b) e 6.10 (b)).

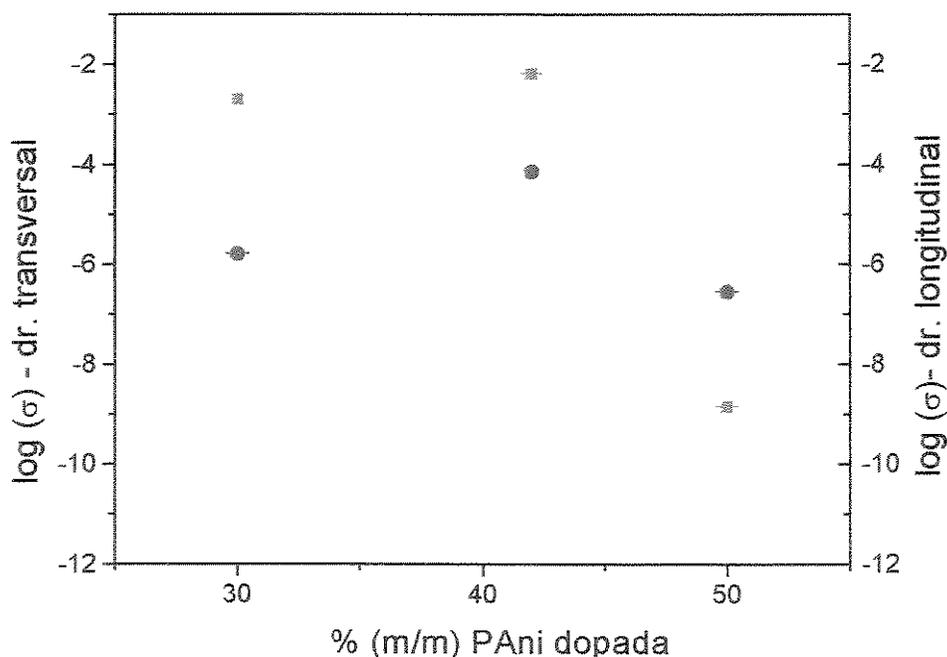


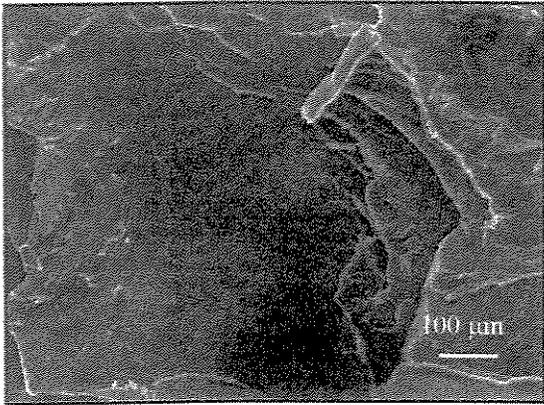
Figura 6.8- Variação do logaritmo da condutividade elétrica ( $\sigma = \text{S cm}^{-1}$ ) em função da % (m/m) da PANi nas blendas PS/PAni/SBS, obtidas na extrusora sob a forma de fitas e medidas nas direções: (\*) transversal e (≡) longitudinal.

A morfologia das blendas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora, sob a forma de fitas, foram visualizadas por MEV, em função da direção do estiramento, transversal e longitudinal, e sempre comparadas com a matriz termoplástica pura. As micrografias das blendas na direção transversal são mostradas nas figuras 6.9 e 6.10, em diferentes magnitudes, 150x e 500x, respectivamente. Para as blendas na direção longitudinal, as micrografias são apresentadas nas figuras 6.11, 6.12 e 6.13, em magnitudes de 75x, 150x e 500x, respectivamente.

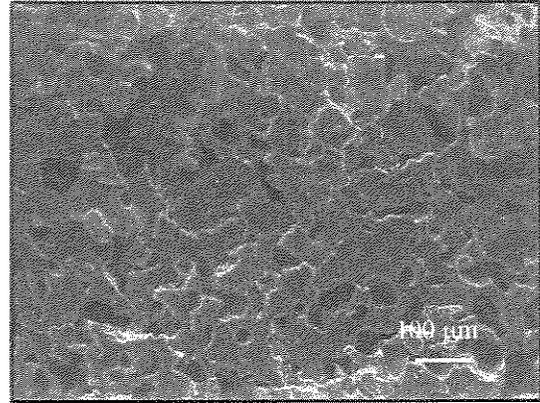
A micrografias mostradas nas figuras 6.9 e 6.10 fornecem evidências da dispersão da PAni na matriz termoplástica. Verifica-se que, o processamento das blendas PS/PAni/SBS na extrusora provocou mudanças na morfologia, quando comparadas com as blendas de mesma composição, no misturador interno (cap.5). Foi possível visualizar através das micrografias, na direção transversal, a presença de agregados esféricos que foram atribuídas à PAni dopada (fig. 6.10 (c) e (d)). Verificou-se que a morfologia da blenda B5 (64/30/6) apresentou-se mais dispersa do que as outras blendas (fig. 6.10 (b)). Isso é atribuído ao efeito de compatibilização, provocado pela presença do SBS na matriz termoplástica.

Segundo YANG et al. [1998] ao prepararem blendas de polietileno de baixa densidade com polianilina dopada com diésteres alifáticos de ácido fosfórico, em presença de ésteres de ácido gálico como compatibilizantes (LDPE/LG/PAni), em uma extrusora dupla-rosca (130 a 150 °C, velocidade de rotação 100 rpm e 10 min), verificaram mudanças na morfologia das blendas. Estas apresentaram uma morfologia fibrilar na matriz polimérica, que, por sua vez, provocaram alguma orientação da fase de polianilina. Eles sugeriram que tal morfologia poderia dar evidências do aspecto das partículas da fase condutora na matriz polimérica.

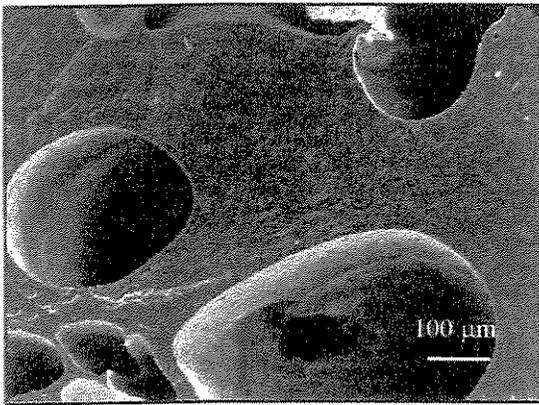
Esse tipo de morfologia fibrilar também foi verificado para as blendas PS/PAni/SBS estudadas (fig. 6.11, 6.12 e 6.13). Por outro lado, a aparência visual dessas blendas (fitas) não foram muito interessantes, pois a adesão interfacial foi prejudicada pelo alto cisalhamento na extrusora. A fita B5 foi a que apresentou melhor uniformidade e compatibilidade durante o processamento na extrusora.



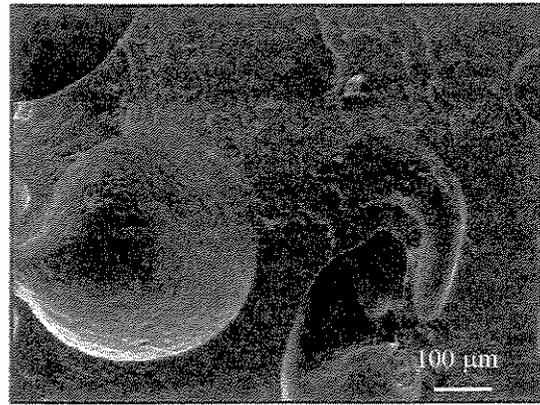
(a)



(b)

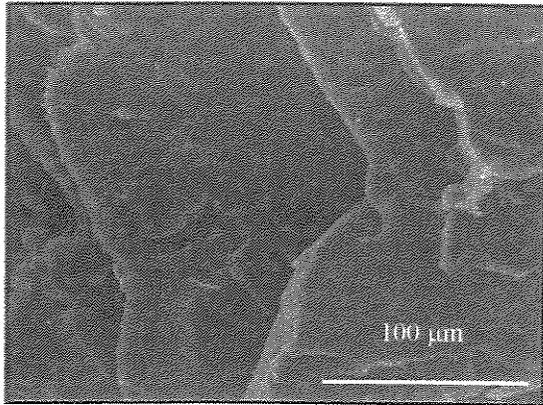


(c)

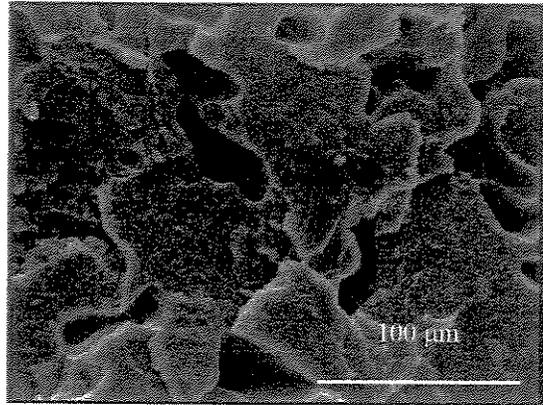


(d)

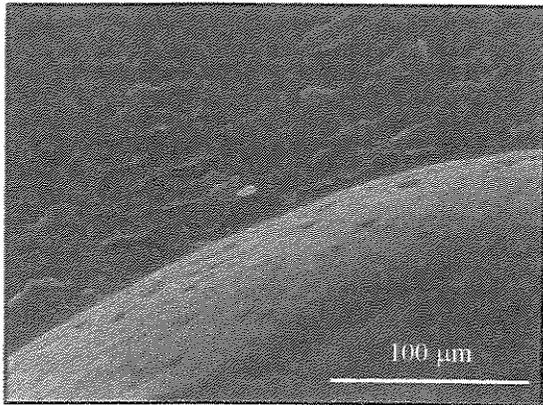
Figura 6.9- Micrografias MEV das blendas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora duplamosca sob a forma de fitas, na direção transversal: (a) PS puro (100/0/0); (b) B5 (64/30/6); (c) B7 (44/50/6) e (d) B8 (53/42/5). (ampliação 150x).



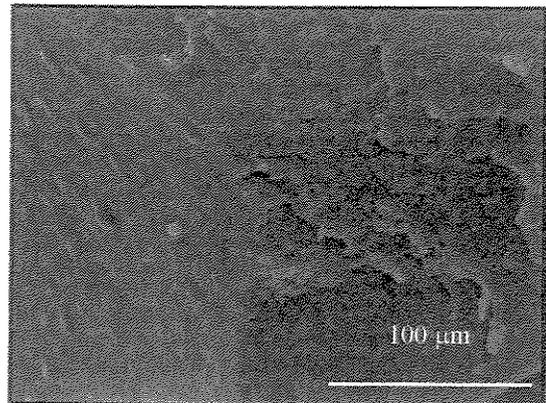
(a)



(b)

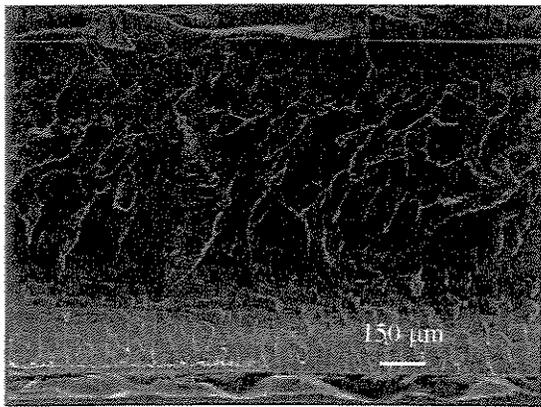


(c)

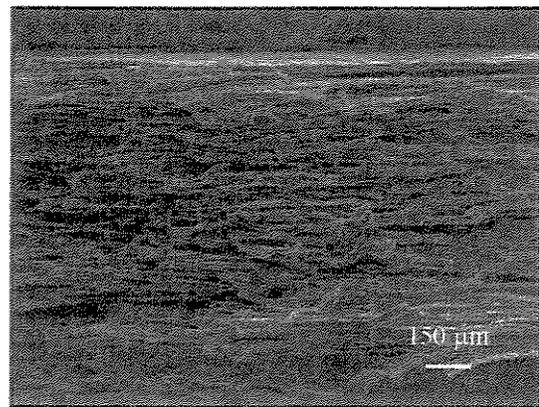


(d)

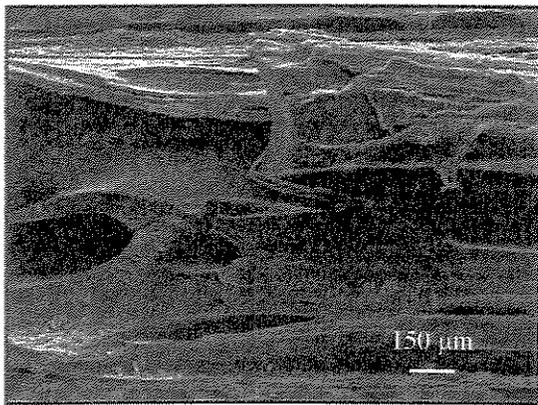
Figura 6.10- Micrografias MEV das blendas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora dupla-rosca sob a forma de fitas, na direção transversal: (a) PS puro (100/0/0); (b) B5 (64/30/6); (c) B7 (44/50/6) e (d) B8 (53/42/5). (ampliação 500x).



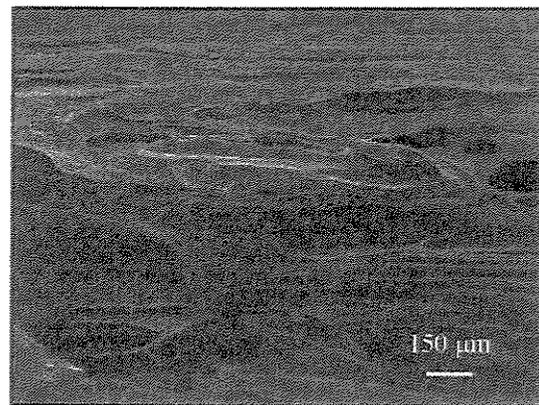
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.11- Micrografias MEV das blendas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora dupla-rosca sob a forma de fitas, na direção longitudinal: (a) PS puro (100/0/0); (b) B5 (64/30/6); (c) B7 (44/50/6) e (d) B8 (53/42/5). (ampliação 75x).

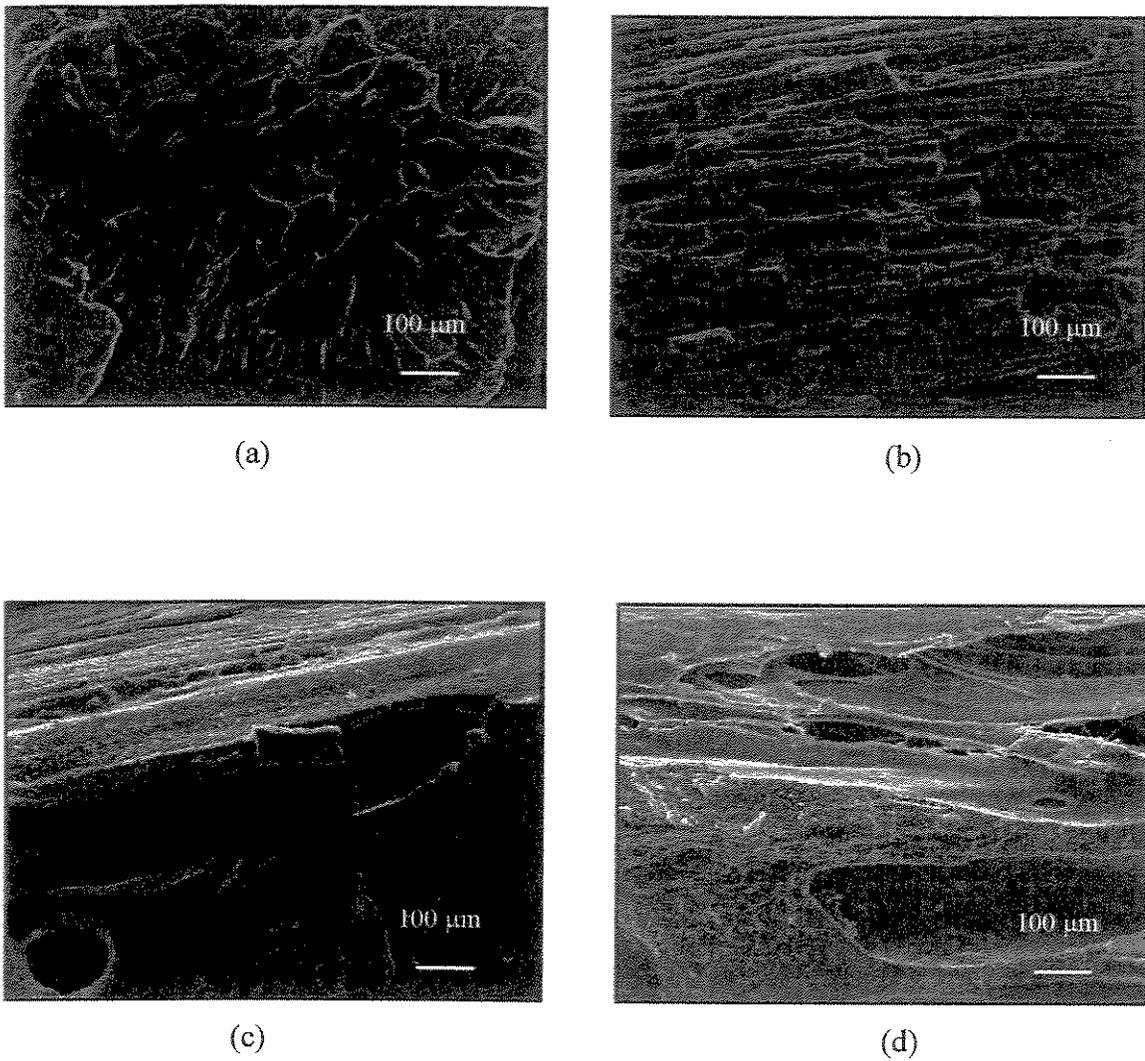
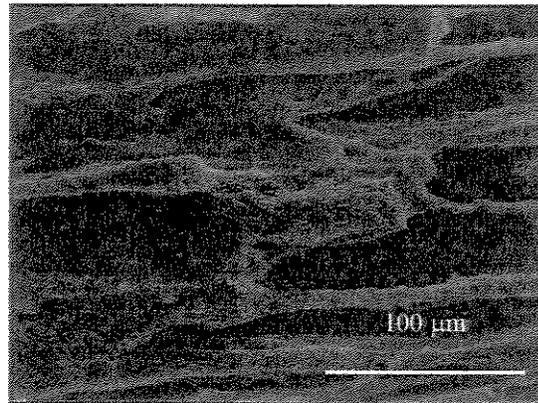
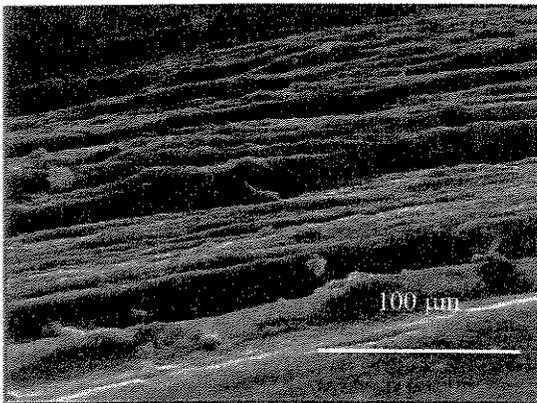


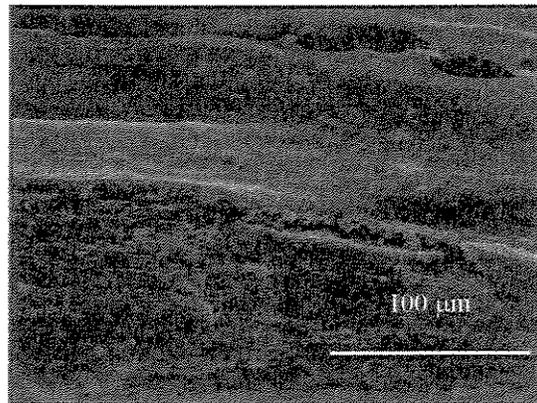
Figura 6.12- Micrografias MEV das blendas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora dupla-rosca sob a forma de fitas, na direção longitudinal: (a) PS puro (100/0/0); (b) B5 (64/30/6); (c) B7 (44/50/6) e (d) B8 (53/42/5). (ampliação 150x).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.13- Micrografias MEV das blendas PS/PAni/SBS obtidas na extrusora dupla-rosca sob a forma de fitas, na direção longitudinal: (a) B5 (64/30/6); (b) B7 (44/50/6) e (c) B8 (53/42/5). (ampliação 500x).

#### 6.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se que a morfologia das blendas é modificada com o processamento na extrusora dupla-rosca e que essa mudança provoca uma orientação das cadeias no sentido do estiramento. A condutividade também apresentou melhores resultados nessa direção, supondo-se então que um caminho condutor foi criado. Por outro lado, as propriedades mecânicas foram baixas mesmo em presença do compatibilizante (SBS), apresentando ainda um aspecto de material frágil e quebradiço, indicando desta forma a incompatibilidade entre os polímeros. Isto pode ser devido às condições de processamento que não foram muito ajustadas.

# CADÚTIL

## APLICAÇÃO COMO MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO

### ÍNDICE

7.1. Introdução	117
7.2. Parte Experimental	119
7.3. Resultados e Discussão	122
7.4. Considerações Finais	130

## 7.1. INTRODUÇÃO

A procura por novos materiais que possuam propriedades magnéticas e dielétricas adequadas ao uso em absorvedores de radiação eletromagnética é de grande importância. Dentre os materiais em estudo, os polímeros condutores têm sido aplicados como centros de absorção de radiação [OLMEDO, HOUQUERBIE, JOUSSE, 1997; FAEZ et al., 2002], sendo esta pesquisa um avanço no processamento de materiais absorvedores de radiação. Os materiais que absorvem radiação eletromagnética na faixa de 8 a 12 GHz, que corresponde à faixa mais comum de frequência dos radares, podem ter aplicações em diversos setores civis e militares. Estes materiais são conhecidos como MARE (Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética).

De maneira simplificada, pode-se dizer que, os materiais absorvedores de radiação promovem a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica [GUERREIRO, 2000], devido às características intrínsecas de determinados constituintes. Alguns tipos de materiais com essas características podem ser citados: alguns materiais carbonosos (negro de fumo, grafite e fibras de carbono), *polímeros condutores*, determinadas ferritas [DIAS et al., 1999] e alguns metais em pó, como o cobre. Esses materiais, quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm a estrutura molecular excitada e a energia incidente é convertida em calor. Exemplos de uso bem-sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves e na fabricação de artefatos utilizados na área de telecomunicações. Pode-se, citar, ainda a proteção eletromagnética de telefones celulares, edifícios e câmaras anecóicas (ambiente equivalente ao espaço livre, que simula um ambiente de testes livre de radiações espúrias e interferentes), em programas de vigilância, na indústria de eletroeletrônicos, na segurança de fornos de microondas, no monitoramento inteligente de camuflagem e na blindagem de equipamentos utilizados na área médica [GUERREIRO, 2000].

Um comportamento bastante interessante dos polímeros condutores é a variação da condutividade com a frequência das ondas incidentes. Por apresentar esse comportamento é

possível utilizar os polímeros condutores como absorvedores de radiação [FAEZ et al., 2001; COTEVIEILLE, MÉHAUTE, CHALLIOUI, 1998]. O desenvolvimento dos polímeros condutores para esta aplicação implica no conhecimento de algumas características físicas, tais como: permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) e permeabilidade magnética ( $\mu$ ) em função da frequência da radiação incidente. O valor de  $\epsilon$  é utilizado para quantificar o comportamento de um material dielétrico quando este é submetido a um campo eletromagnético. Conhecendo-se este parâmetro físico é possível inferir sobre as propriedades de absorção, além de se poder variar a formulação do material para se obter maiores ou menores valores da constante dielétrica ( $\epsilon$ ).

A principal característica dessa análise é tentar separar a condutividade estática ( $\sigma_{dc}$ ) e a condutividade que aparece após a incidência de uma radiação com uma dada frequência ( $\sigma_{ac}$ ). Para uma frequência angular  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ), a condutividade é:  $\sigma(\omega) = (\sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega))$ . Da mesma forma, quando os resultados são expressos em termos de permissividade  $\epsilon^*$  ( $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ), a contribuição dos mecanismos de polarização e condução podem ser separados. O valor de  $\epsilon'$  está relacionado com a capacidade do material em armazenar energia e  $\epsilon''$  expressa a habilidade do material perder energia como calor. Um fator importante no estudo de materiais com potencialidade para aplicação como absorvedores é o conhecimento da tangente de perda ( $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ ). Por exemplo, em um material ideal, homogêneo e isotrópico, a constante dielétrica  $\epsilon$  e a condutividade  $\sigma_{dc}$  são constantes em toda a faixa de frequências. No entanto, em um material real como nos polímeros condutores, a condutividade e, portanto, a constante dielétrica, varia com a frequência da radiação incidente. Por exemplo, altos valores de  $\epsilon$  para baixas frequências estão relacionadas com a heterogeneidade dos materiais (a condutividade varia ao longo dos caminhos condutores) criando fenômenos de polarização. A um nível macroscópico MATVEEVA [1996] sugere que a condutividade nos polímeros condutores seja governada pelos transportes intermolecular (ou intercadeia), intramolecular e interpartículas. A dopagem destes polímeros fornece muitos portadores de carga em potencial, que precisam se mover para contribuir com a condutividade. O fator limitante no processo de condução de um polímero dopado é, portanto, a mobilidade dos portadores. Sendo assim, qualquer mudança estrutural na cadeia polimérica afetará as propriedades condutoras.

A faixa de frequência em que os absorvedores de radiação trabalham é de 10 MHz a 100 GHz. A absorção ocorre porque estes materiais têm a propriedade de trocar energia eletromagnética por energia térmica. Desta maneira, podem ocorrer relaxações na cadeia do polímero para que ele possa fazer esta conversão de energia. É por estas razões que as propriedades físico-químicas e estruturais dos polímeros condutores têm grande influência na evolução de suas propriedades dielétricas [OLMEDO, HOUQUERBIE, JOUSSE, 1997]. Levando-se em consideração a faixa de condutividade específica dos polímeros condutores ( $100$  a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>) é necessário diluir a fase condutora para se obter materiais com condutividade apropriada para uso em absorvedores de radiação [FAEZ et al., 2000].

Existem muitos trabalhos na literatura sobre a caracterização das propriedades dielétricas dos polímeros condutores na faixa de 1 MHz a 20 GHz, incluindo o estudo das propriedades de transporte desses materiais [PINTO, SINHA, ALIEV, 1998; SINGH et al., 1999].

Neste capítulo foram realizados testes preliminares em colaboração ao Laboratório da Divisão de Materiais, do Instituto de Aeronáutica e Espaço, do Centro Técnico Aeroespacial, em São José dos Campos para verificar a possibilidade de uso dos termoplásticos condutores, preparados nos Capítulos 4, 5 e 6 como materiais absorvedores de radiação eletromagnética, na faixa de frequência de 8-12 GHz.

## 7.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 7.2.1. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram obtidos segundo o procedimento descrito no item 4.2. As placas planas de dimensões 65 x 65 x 2 mm foram preparadas por termoformagem por compressão a 190 °C (para as blendas PS/PAni -pm) e a 140 °C (para as blendas PS/PAni/SBS), ambas preparadas no misturador interno com 4,5 MPa de pressão durante 20 min em uma prensa a quente. Para a realização dos ensaios de refletividade, tiras estreitas (20 x 7 mm) foram cortadas das placas planas. Essas dimensões foram adotadas segundo especificação do molde empregado no guia de ondas (figura 7.2 (c)) empregado para estas medidas. As blendas PS/PAni/SBS processadas na extrusora foram obtidas na forma de fitas e nesta forma foram feitos os ensaios.

### 7.2.2. Medidas de refletividade

As medidas de refletividade das blindas foram realizadas no Laboratório da Divisão de Materiais, do Instituto de Aeronáutica e Espaço, do Centro Técnico Aeroespacial, em São José dos Campos, utilizando-se o método de guia de ondas (figura 7.1). Este equipamento foi acoplado a um gerador de sinais da Agilent 83752A e um analisador de redes HP 8757A, ambos configurados para a faixa de frequências de 8,0 a 12,0 GHz, à temperatura ambiente (figura 7.1). As amostras foram posicionadas no porta-amostra conforme ilustrado na figura 7.2 (b).

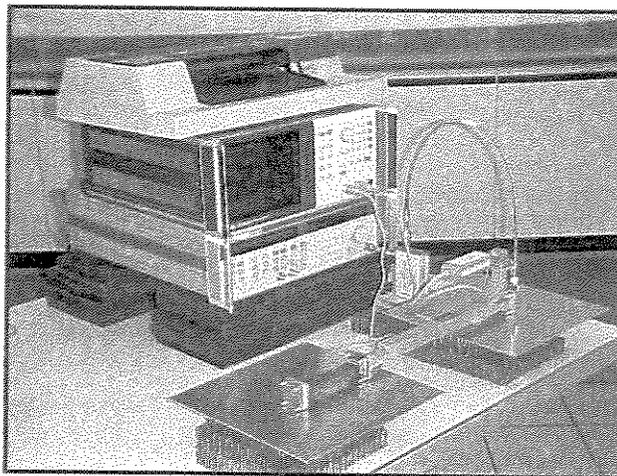


Figura 7.1.- Foto ilustrativa do guia de ondas utilizado nas medidas de refletividade.

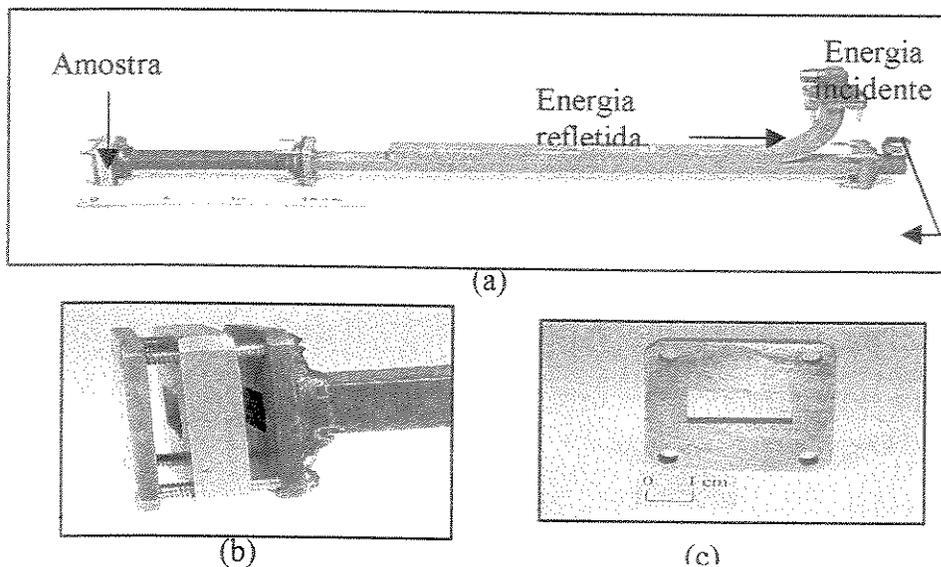


Figura 7.2.- Fotos ilustrativas: (a) do acoplador direcional; (b) e (c) ampliação do suporte de amostra.

A atenuação da radiação (refletividade) é calculada a partir da diferença das curvas atenuadas e uma curva de referência. Essa curva é obtida através do uso de uma placa de alumínio, que corresponde a 100 % da radiação refletida, uma vez que o metal se comporta como um refletor, quando incidido por uma radiação eletromagnética na faixa de frequência de 8 a 12 GHz.

O valor da refletividade é dado em decibéis (db), segundo a equação 7.1 apresentada abaixo:

$$refletividade (dB) = 10 \log \frac{W_{ref}}{W_{inc}} \quad (7.1.)$$

onde  $W_{ref}$  = energia eletromagnética refletida;

$W_{inc}$  = energia eletromagnética incidente;

A tabela 7.1 apresenta a relação entre a atenuação da radiação (refletividade) de um absorvedor e a porcentagem de energia absorvida [LEE, 1991].

Tabela 7.1- Relação entre a atenuação da refletividade e a porcentagem de energia absorvida [LEE, 1991].

Atenuação da refletividade (dB)	Energia Absorvida (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

### 7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de refletividade de radiação eletromagnética foram realizadas para as blendas PS/PAni processadas no misturador interno (com e sem compatibilizante, SBS) e para as blendas PS/PAni/SBS processadas na extrusora dupla rosca, a fim de se avaliar a atenuação da radiação incidente nas blendas condutoras.

#### 7.3.1. Refletividade das blendas obtidas no misturador interno

##### 7.3.1.1. *Blendas PS/PAni sem compatibilizante*

As medidas de refletividade da radiação eletromagnética, na faixa de 8 a 12 GHz, realizadas para as blendas PS/PAni sem compatibilizante (-pm) são apresentadas nas figuras 7.3, 7.4 e 7.5. Empregou-se diferentes espessuras (2 mm; 4 mm e 6 mm) para cada formulação da blenda estudada. Ressalta-se aqui, que a tiras apresentavam espessuras de aproximadamente 2 mm e foi realizada a adição de mais 2 tiras para obtenção das espessuras de 4 e 6 mm, respectivamente (como um “sanduíche” de camadas).

A figura 7.3. mostra os resultados obtidos para a blenda PS/PAni (-pm), na proporção 90/10 (% m/m) com diferentes espessuras. Pode-se observar que essa formulação apresenta baixos valores de atenuação, e com o aumento da espessura (6 mm, figura 7.3 (c)), a blenda apresentou uma pequena atenuação da radiação, em torno de 0,9 dB, na faixa de frequência de 9,2 a 10 GHz. Este resultado pode ser atribuído aos baixos valores de condutividade obtidos para essa blenda (cap.4), pois sendo menos condutores, apresentaram-se pouco eficientes na atenuação da radiação eletromagnética incidente.

Uma pequena modificação da atenuação é verificada para a blenda PS/PAni (-pm) na proporção 70/30 (% m/m), com espessura de 6 mm (figura 7.4.(c)). Esta apresentou uma atenuação em torno de 2 dB na faixa de 11,4 a 12 GHz, que equivale a uma absorção de aproximadamente 33 % da radiação incidente [LEE, 1991].

Para a formulação da blenda PS/PAni (50/50-pm, % m/m), observam-se resultados de atenuação bastante distintos em função da espessura das tiras (figura 7.5). Para as tiras com espessura de 2mm, observou-se uma ampla faixa de atenuação (1,5 a 3,5 dB), que equivale a uma faixa de absorção de 25 a 58 % de radiação incidente. Esta maior atenuação pode ser atribuída a maior concentração de PAni nas blendas, tornando-as mais condutoras

e por isso, atuam como centros absorvedores de radiação mais eficientes [DIAS, 2000]. A micrografia da superfície de fratura desta blenda mostrou uma distribuição mais homogênea da PANi na matriz de PS (fig. 4.8 (e)), que favorece a perda ôhmica da radiação incidente dentro das regiões de PANi.

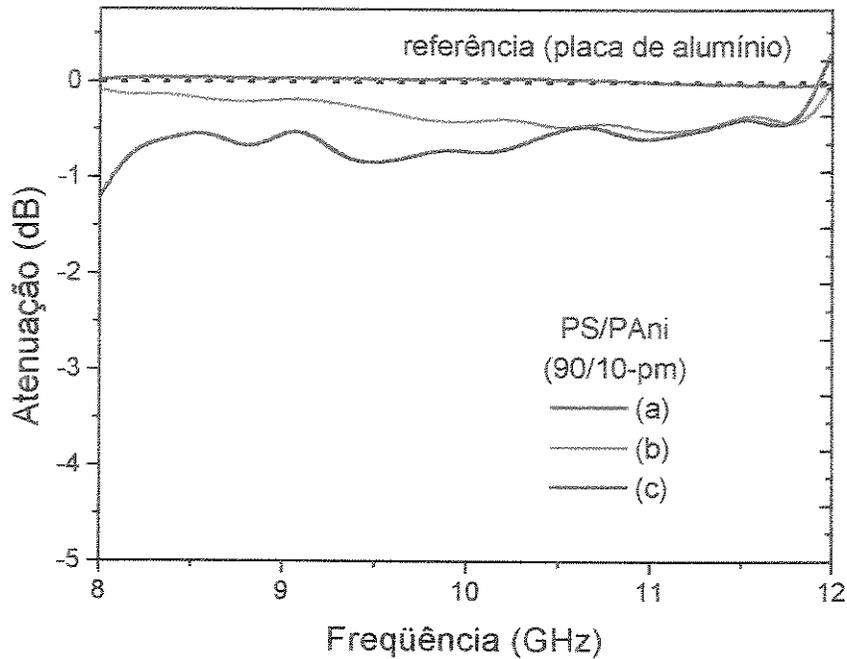


Figura 7.3- Curvas de refletividade em função da frequência da blenda PS/PAni (-pm), na proporção 90/10 (% m), com diferentes espessuras: (a)  $2,0 \pm 1,4$  mm; (b)  $4,0 \pm 1,4$  mm e (c)  $6,0 \pm 1,4$  mm.

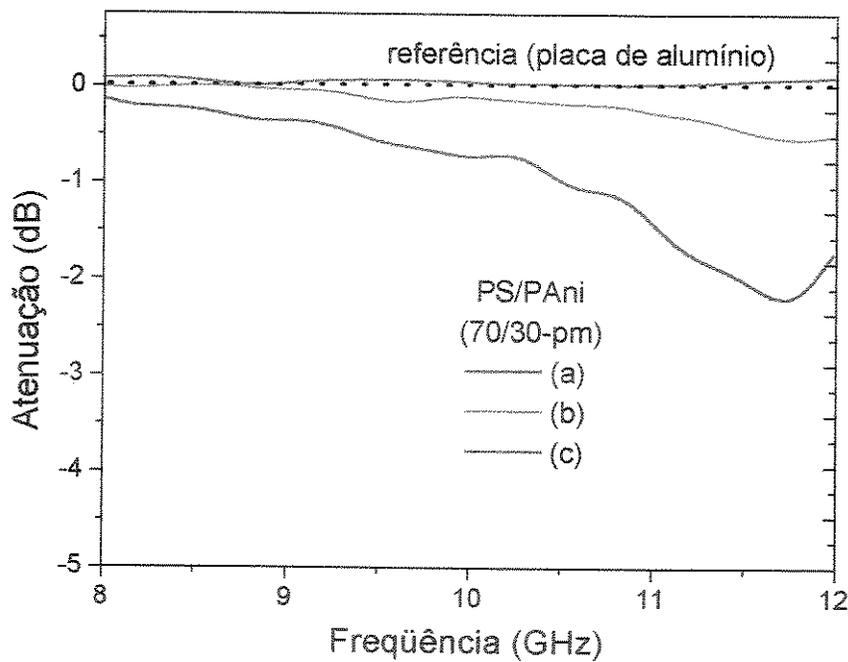


Figura 7.4- Curvas de refletividade em função da frequência da blenda PS/PAni (-pm), na proporção 70/30 (% m), com diferentes espessuras: (a)  $2,0 \pm 1,3$  mm; (b)  $4,0 \pm 1,3$  mm e (c)  $6,0 \pm 1,3$  mm.

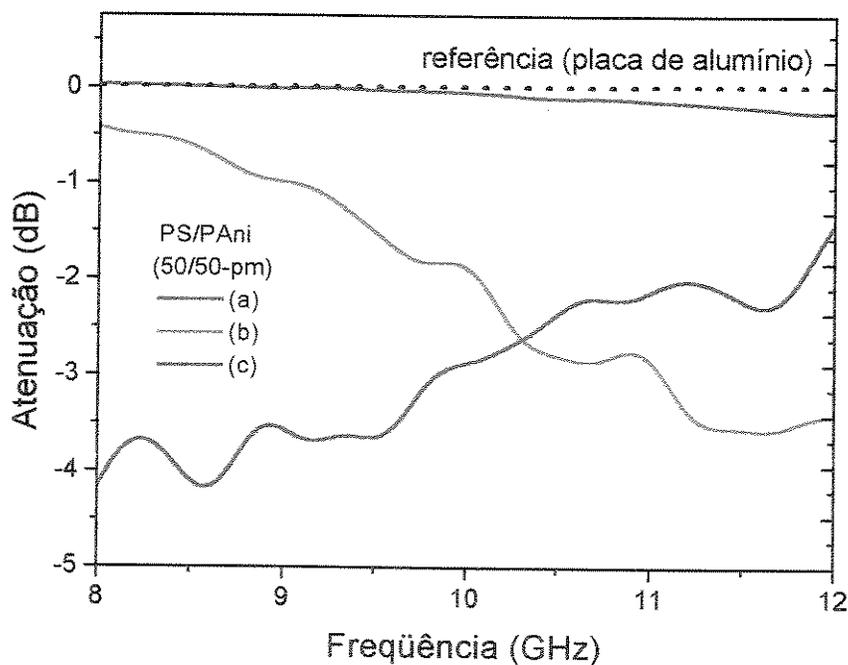


Figura 7.5- Curvas de refletividade em função da frequência da blenda PS/PAni (-pm), na proporção 50/50 (% m), com diferentes espessuras: (a)  $2,0 \pm 1,2$  mm; (b)  $4,0 \pm 1,2$  mm e (c)  $6,0 \pm 1,2$  mm.

### 7.3.1.2. Blendas PS/PAni em presença do compatibilizante SBS

Os termoplásticos condutores baseados em PS/PAni/SBS também foram avaliados como materiais absorvedores de microondas. As figuras 7.6., 7.7. e 7.8. mostram a atenuação das blendas com 30, 42 e 50 % (m/m) de PAni em função da frequência para diferentes espessuras das tiras. Para as blendas PS/PAni/SBS com 2 mm de espessura, figura 7.6., nós observamos baixos valores de atenuação da radiação eletromagnética, independentemente da concentração da PAni, na faixa de frequência de 11 a 12 GHz. Contudo, se a espessura da tira for aumentada para 4 mm, uma maior modificação nas curvas de atenuação é observada (figura 7.7.). Uma maior atenuação da radiação é observada para a blenda contendo 50 % de PAni. Além disso, maiores valores de atenuação da radiação, principalmente para concentrações de 42 e 50 % de PAni, observadas na faixa de frequência de atenuação máxima, também apresentam modificações, mostrando um comportamento ressonante a 8,7 GHz. Este comportamento é discutido na literatura em termos de casamento de impedância, onde se observa um aumento da atenuação. Espessuras maiores (6 mm) exibem um comportamento de atenuação diferente, mostrando uma banda estreita na faixa de frequência de 8 - 11,5 GHz (figura 7.8). Essas diferenças na atenuação em função da espessura são explicadas baseadas nas características físicas da polianilina conhecida como  $\lambda/4$  ( $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação). Neste caso uma espessura de aproximadamente  $\lambda/4$  “matching layer” [CHATTERTON, HOULDEN, 1992] ocorre, ou seja, a espessura da amostra coincide com o comprimento de onda inserido e anula qualquer reflexão do material (o material se comporta com absorvedor da radiação incidente). Esse comportamento foi também observado em alguns trabalhos recentes [OLMEDO, HOURQUEBIE, JOUSSE, 1997; HOURQUEBIE, OLMEDO, 1994].

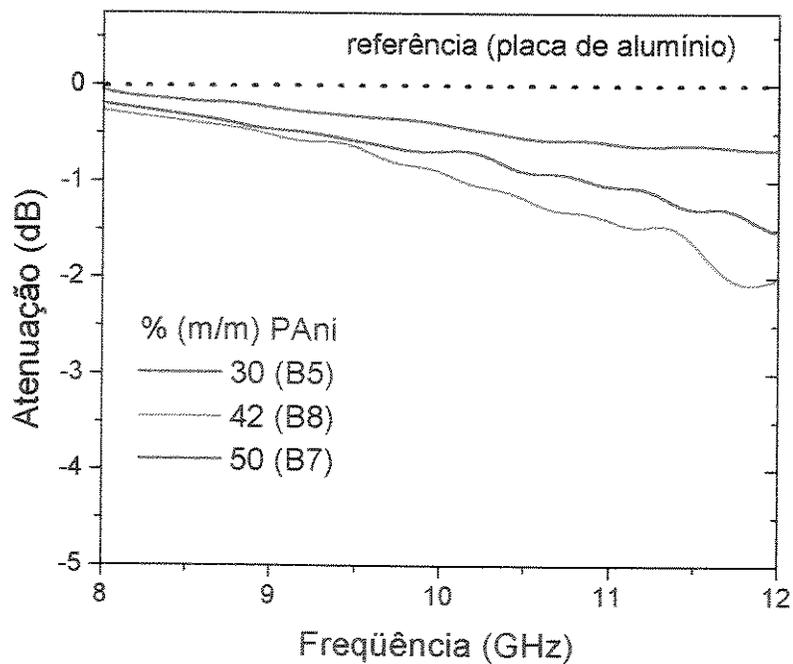


Figura 7.6- Curvas de refletividade em função da frequência das blendas PS/PAni/SBS (obtidas no misturador interno) com diferentes concentrações da PAni dopada com  $2,0 \pm 0,13$  mm de espessura.

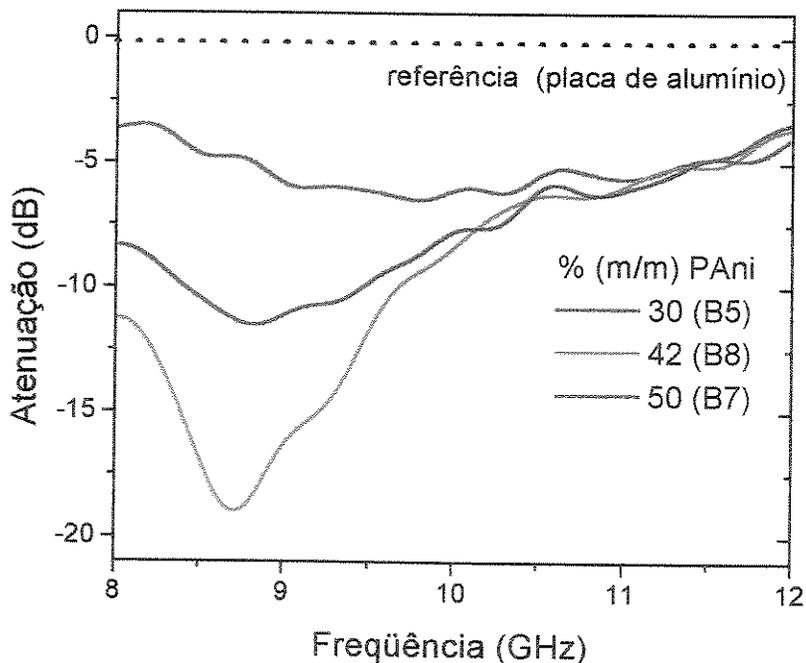


Figura 7.7.- Curvas de refletividade em função da frequência das blendas PS/PAni/SBS (obtidas no misturador interno) com diferentes concentrações da PAni dopada com  $4,0 \pm 0,13$  mm de espessura.

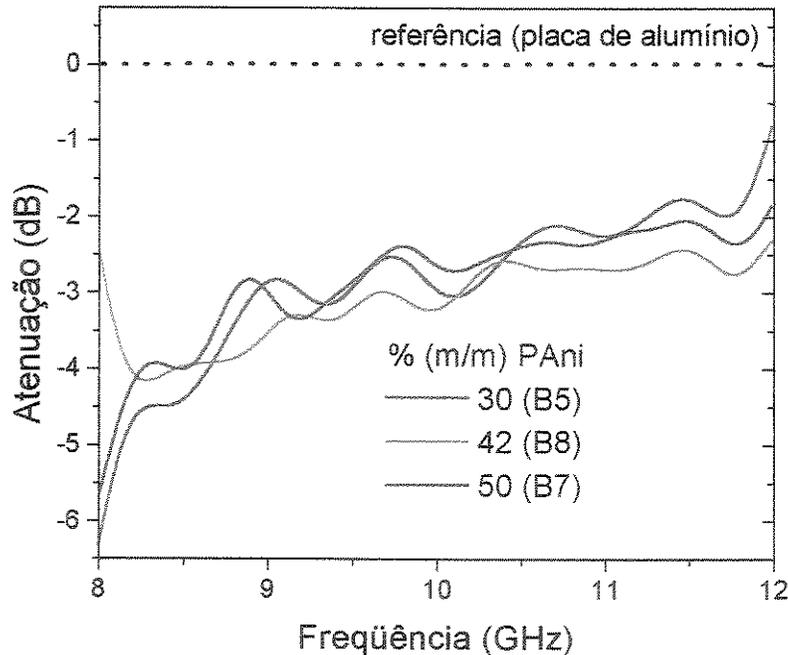


Figura 7.8.- Curvas de refletividade em função da freqüência das blendas PS/PAni/SBS (obtidas no misturador interno) com diferentes concentrações da PAni dopada com  $6,0 \pm 0,13$  mm de espessura.

### 7.3.2. Refletividade das blendas obtidas na extrusora dupla-roscas

As medidas de refletividade da radiação eletromagnética, na faixa de 8 a 12 GHz, realizadas para as blendas PS/PAni/SBS processadas na extrusora dupla-roscas são apresentadas nas figuras 7.9, 7.10 e 7.11. Neste caso, as tiras eram as próprias fitas obtidas diretamente do processamento na extrusora. Não foi possível controlar a espessura da fita em função das formulações estudadas. Portanto, empregou-se diferentes espessuras para cada formulação da blenda. Do mesmo modo foram realizadas adições de fitas (“sanduíche” de camadas) para se avaliar a influência da espessura nas análises de refletividade.

As figuras 7.9 e 7.11 (fitas B5 e B8) apresentaram baixas atenuações de aproximadamente 1,5 dB na faixa de freqüências de 10,5 a 11,5 GHz e 0,8 dB na faixa de freqüências de 9,5 a 10,2 GHz, respectivamente, para as espessuras (c) e (d). Estes resultados se devem, provavelmente, aos baixos valores de condutividade elétrica obtidos

para estas blindas (apresentados no cap.6), ainda que a fita B5 apresente bons resultados de condutividade, na direção longitudinal. Desta forma, sugere-se que, a morfologia (apresentada no Cap. 6) também afete os resultados de refletividade, pois não foram observadas mudanças nas atenuações das blindas analisadas na faixa de frequência de 8 a 12 GHz. No caso da figura 7.10 (fita B7) o comportamento é semelhante devido ao baixo valor de condutividade elétrica desta blinda (cap.6).

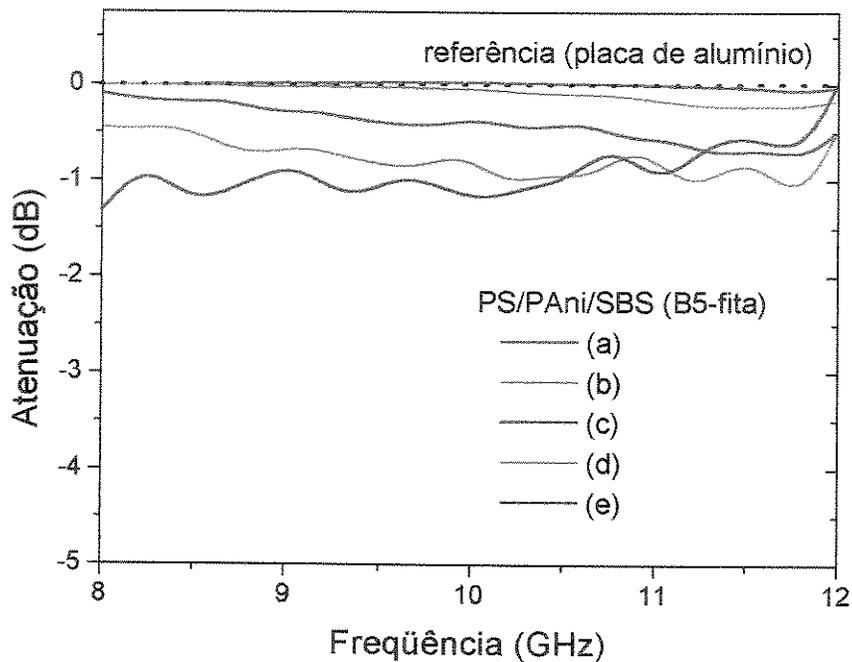


Figura 7.9- Curvas de refletividade em função da frequência da blinda PS/PAni/SBS (B5-fita), na proporção 64/30/6 (% m), com diferentes espessuras: (a)  $0,91 \pm 0,03$  mm; (b)  $1,82 \pm 0,03$  mm ; (c)  $2,73 \pm 0,03$  mm; (d)  $3,64 \pm 0,03$  mm e (e)  $4,55 \pm 0,03$  mm.

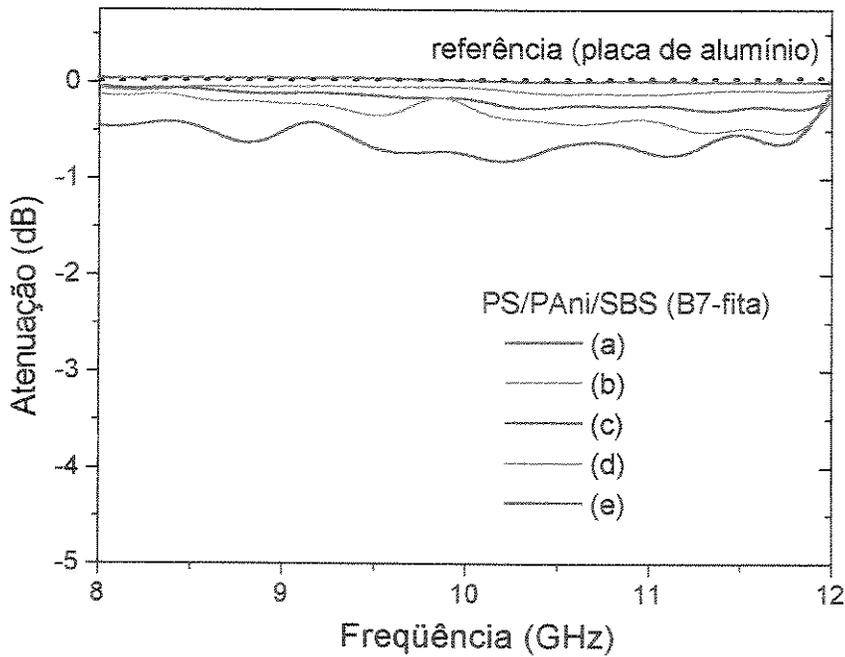


Figura 7.10.- Curvas de refletividade em função da frequência da blenda PS/PAni/SBS (B7-fita), na proporção 44/50/6 (% m), com diferentes espessuras: (a)  $1,23 \pm 0,41$  mm; (b)  $2,46 \pm 0,41$  mm ; (c)  $3,69 \pm 0,41$  mm; (d)  $4,92 \pm ,41$  mm e (e)  $6,15 \pm 0,41$  mm.

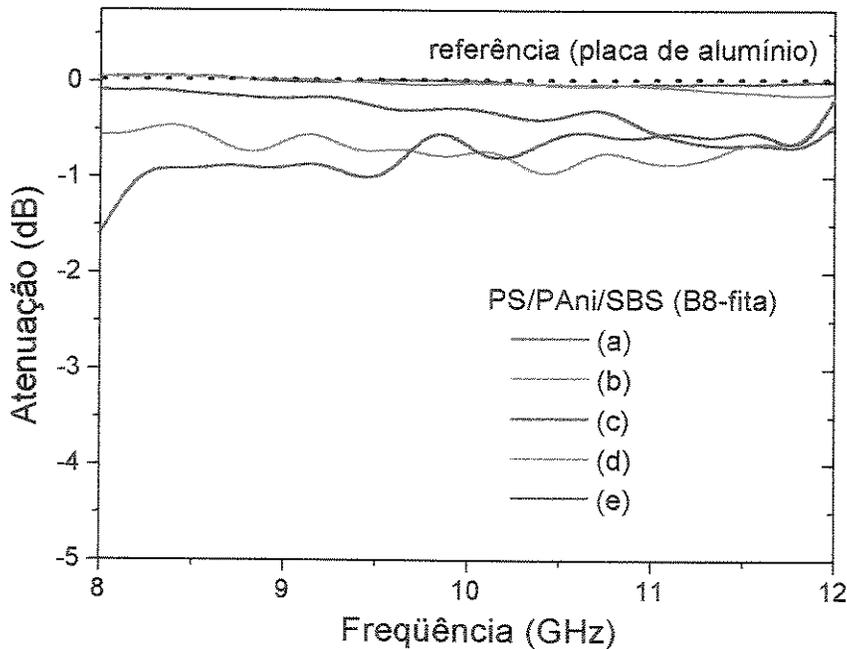


Figura 7.11.- Curvas de refletividade em função da frequência da blenda PS/PAni/SBS (B8-fita), na proporção 53/42/5 (% m), com diferentes espessuras: (a)  $1,78 \pm 0,52$  mm; (b)  $3,56 \pm 0,52$  mm ; (c)  $5,34 \pm 0,52$  mm; (d)  $7,12 \pm 0,52$  mm e (e)  $8,9 \pm 0,52$  mm.

#### 7.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Resultados preliminares da eficiência da absorção da radiação eletromagnética usando as blendas PS/PAni/SBS indicaram que esse termoplástico condutor é um material promissor em aplicações, tais como: materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE). Foi observado que esta atenuação da absorção é influenciada pela concentração da PAni dopada e também pela espessura da blenda.

Observou-se que, as formulações das blendas PS/PAni (-pm) sem compatibilizante apresentaram uma menor absorção da radiação e que a presença do compatibilizante SBS favoreceu na atenuação da radiação eletromagnética para as blendas PS/PAni/SBS, preparadas no misturador interno. Isto foi atribuído a maior interação promovido pela presença do SBS entre as fases da matriz polimérica e do polímero condutor, resultando em blendas mais condutoras.

Um fator importante que influenciou nos resultados das medidas de refletividade foi a espessura das blendas estudadas, visto que para cada faixa de frequências utilizada, o comprimento de onda mudava consideravelmente. Outro fator que deve ser levado em consideração foi a forma de processamento das blendas, pois elas definiram aspectos morfológicos diferentes nas blendas, modificando portanto, os resultados das medidas de refletividade.

CONCLUSÕES

GERAIS

## CONCLUSÕES

- O processamento reativo foi um método promissor para promover a dopagem da polianilina com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) durante o processamento no misturador interno. Este método permitiu trabalhar na ausência de solventes e a reação de dopagem ocorreu simultaneamente com a matriz termoplástica (PS) durante o processamento. Foi possível também empregar o processamento reativo do polímero condutor em extrusora dupla-rosca, obtendo parâmetros para caracterização das propriedades mecânicas das blendas.
- A obtenção de termoplásticos condutores, baseados em poliestireno (PS) e polianilina (PAni), através do processamento reativo, na presença do compatibilizante SBS mostrou-se viável pela boa estabilidade térmica, condutividade elétrica e, em alguns casos, pelo bom desempenho como material absorvedor de radiação eletromagnética, na faixa de frequências de 8-12 GHz.
- Estudos realizados indicaram que a forma de adição e preparação do complexo condutor influenciaram os resultados de condutividade elétrica para as blendas PS/PAni. Verificou-se que a presença do ácido poliestireno sulfonado (PSS) promoveu um melhor dispersão da PAni na matriz termoplástica. A adição simultânea dos componentes do complexo condutor com a matriz termoplástica propiciaram melhores resultados de condutividade elétrica ( $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>).
- O tipo de processamento das blendas PS/PAni/SBS causou modificações na morfologia do produto final, conseqüentemente, as propriedades elétricas também sofreram mudanças com as condições de processamento estudadas. Essas mudanças influenciaram a atuação das blendas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), uma vez que o desempenho tecnológico desses materiais está correlacionado à condutividade elétrica e morfologia.

## REFERÊNCIAS

- BANKA, E., LUZNY, W. Structural properties of polyaniline protonated with camphorsulfonic acid. *Synthetic Metals*, v.101, p.715-716, 1999.
- BARROS, B.N., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Editora da UNICAMP, Campinas, 1995.
- BREDAS, J.L., STREET, G.B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.*, v. 18, p. 309-315, 1985.
- CANTO, E.L. *Plástico: bem superfúlo ou mal necessário ?*. Ed. Moderna, São Paulo, 1995.
- CAO, Y., SMITH, P., HEEGER, A.J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, v.55-57, p.3514-3519, 1993.
- CHATTERTON P.A., HOULDEN M.A., "EMC – Electromagnetic theory to practical design". Ed. John Wiley & Sons. West Sussex, England, 1992.
- COTTEVIEILLE, D., MÉHAUTÉ, A. LE, CHALLIOUI, C. Applications industrielles de la polyaniline. *J. Chem. Phys*, v.95, p. 1502-1505, 1998.
- DAVIES, S.J., RYAN, T.G., WILDE, C.J., BEYER, G. Processable forms of conductive polyaniline. *Synthetic Metals*, v. 69, p. 209-210, 1995.
- DE PAOLI, M.-A. *Conductive blends*. In Handbook of Organic Conductive Molecules and polymers, v.2, Nalwa H. S. (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1997.
- DE PAOLI, M.-A. Apostila do Curso de Estabilização e Degradação de Polímeros, IQ, Unicamp, 1998.
- DE PAOLI, M.-A., WALTMAN, R.J., DIAZ, A.F., BARGON, J. An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci, Poly. Chem. Ed.*, v. 23, p. 1687-1698, 1985.

DE PAOLI, M.-A., WALTMAN, R.J., DIAZ, A.F., BARGON, J. Conductive composites from poly(vinyl chloride) and polypyrrole. *J. Chem. Soc., Chem Commun*, v. x, p. 1015-1016, 1984.

DIAS, J. C. Obtenção de revestimentos absorvedores de radiação *eletromagnética* (8-12 GHz). 2000. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos.

DIAS J. C., REZENDE, M. C., MARTIN, I. M., SILVA, F. S. Processamento de ferritas à base de bário (Ba), chumbo (Pb), cobalto (Co), cromo (Cr), escândio (Sc), manganês (Mn), níquel (Ni), Titânio (Ti) e Zinco (Zn), pelo processo de metalurgia do pó, visando aplicações de blindagem eletromagnética na faixa de 2-40 G Hz, nas áreas aeroespacial e afins, Patente Brasileira nº PI 9907616-0 (1999).

DIECKMANN, D. Fatty acids and their derivatives. In: EDENBAUM, J. *Plastics additives and modifiers handbook*. EUA, p. 859-867, 1991.

FAEZ R., MARTIN I.M., DE PAOLI M.-A., REZENDE M.C. Influence of processing time and composition in the microwave absorption of EPDM/PAni blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, p. 1568-1575, 2002.

FAEZ R., MARTIN I.M., DE PAOLI M.-A., REZENDE M.C. Microwaves properties of EPDM/PAni-ADBS blends. *Synthetic Metals*, v. 119, p. 435-436, 2001.

FAEZ R., MARTIN I.M., DE PAOLI M.-A., REZENDE M.C. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. X, p.130-137, 2000.

FAEZ, R., DE PAOLI, M.-A. A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 1139-1143, 2001.

FAEZ, R., DE PAOLI, M.-A. Elastic polyaniline with EPDM and dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 17681775, 2001.

- FAEZ, R., GAZOTTI, W.A., DE PAOLI, M.-A. An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. *Polymer*, v. 40, p. 5497-5503, 1999.
- FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P.S., KOSIMA, O.K., RUGGERI, G., DE PAOLI, M.-A. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola*, v. 11, p. 13-18, 2000.
- FARIA, R.M. Revista Pesquisa Fapesp. *Polímeros Condutores sob Controle*, v. 60, p.56-59, 2000.
- FRANCHITTO M. *Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas*. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos.
- FREITAS, P.S. *Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento*. 2000. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)- Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FREITAS, P.S., DE PAOLI, M.A. Processamento reativo da polianilina. Patente Brasileira PI 3408-8, 2000.
- FREITAS, P.S., DE PAOLI, M.A. Reactive processing of polyaniline in a banbury mixer. *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1012-1013, 1999.
- FU, Y., WEISS, R.A. In situ polymerization of aniline within lightly sulfonated polystyrene. *Synthetic Metals*, v. 84, p.129-130, 1997.
- FU, Y., WEISS, R.A. Protonation of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene. *Synthetic Metals*, v. 84, p. 103-104, (1997).
- FU, Y., WEISS, R.A. Protonation of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene. *Synthetic Metals*, v. 84, p.103-104, 1997.
- GENG, Y.-H., WANG, X.-H., WANG, L.-X., JING, X.-B., WANG, F.-S. Macromolecular complex of polyaniline with sulfonated polystyrene. *Synthetic Metals*, v. 69, p.163-164, 1995.

- GIROTTO, E. M., SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, p.639-647, 2002.
- GRISKEY, R.G. "Polymer Processes: Extrusion" in *Polymer Process Engineering*, Chapman & Hall, p.278-310,1995.
- GOODRICH, J.E., PORTER, R.S. A rheological interpretation of torque-rheometer data. *Polymer engineering and science*, p. 45-51, 1967.
- GUERREIRO, A.R. Materiais compostos melhoram o desempenho de aeronaves. *Plástico industrial*, p. 86-89, 2000.
- HEEGER, A.J. Polyaniline with surfactant counterions: conducting polymer materials which are processible in the conducting form. *Synthetic Metals*, v. 55-57, p. 3471-3482, 1993.
- HOURQUEBIE P., OLMEDO L. Influence of structural parameters of conducting polymers on their microwave properties. *Synthetic Metals*, v. 65, p. 19-26, 1994.
- HUANG, W.-S., HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer - morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 82, p. 2385, 1986.
- HWANG, G.-H., WU, K.-Y., HUA, M.-Y., LEE, H.-T, CHEN, S.-A. *Synthetic Metals*, v. 92, p. 46, 1998.
- IKKALA, O.T., LAAKSO, J., VÄKIPARTA, K., VIRTANEN, E., RUOHONEN, H., JÄRVINEN, H., TAKA, T., PASSINIEMI, P., ÖSTERHOLM, J-E., CAO, Y., ANDREATTA, A., SMITH, P., HEEGER, A.J. Counter-ion induced processibility of polianiline: Conducting melt processible polymer blends, *Synthetic Metals*, v.69, p.97-100, 1995.
- JOUSSEAUME, V., MORSLI, M., BONNET, A., LEFRANT, S. Electronic structure of conducting polyaniline blends. *Optical Materials*, v. 9, p.480-483, 1998.

- JOUSSEAUME, V., MORSLI, M., BONNET, A., LEFRANT, S. X-Ray photoelectron spectroscopy of conducting polyaniline and polyaniline-polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, p.1209-1214, 1998.
- JOUSSEAUME, V., MORSLI, M., BONNET, A., TESSON, O., LEFRANT, S. Electrical properties of polyaniline-polystyrene blends above the percolation threshold. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, p.1205-1208, 1998.
- KANATZIDIS, M.G. Conductive Polymers. *New Chemical & Engineering*, v. 3, p. 36-54, 1990.
- KUCERA, F., *Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polystyrene*. 2001. Tese (Doutorado em Química Macromolecular)- BRNO University of Technology, Faculdade de Química, Czech Republic.
- KUCERA, F., JANCAR, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. *Polymer Engineering and Science*, v.38, p.783-792, 1998.
- KUCERA, F., JANCAR, J. Preliminary study of sulfonation of polystyrene by homogeneous and heterogeneous reaction. *Chem. Papers*, v.50, p.224-227, 1996.
- LASKA, J., PRON, A., ZAGORSKA, M., LAPKOWSKI, S., LEFRANT, S. Thermally processable conducting polyaniline. *Synthetic Metals*, v. 69, p. 113-115, 1995.
- LASKA, J., ZAK, K., PRÓN, A. Conducting blends of polyaniline with conventional polymer. *Synthetic Metals*, v. 84, p. 117-118, 1997.
- LEE, S.M. *International Encyclopedia of Composites*, v. 6. VHC Publishers, New York, USA, 1991.
- LEVON, K., HO, K.-H., ZHENG, W.-Y., LAAKSO, J., KARNA, T., TAKA, T., OSTERHOLM, J.-E. Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid without auxiliary solvents. *Polymer*, v. 36, p. 2733-2738, 1995.

- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E. in Caracterização de Polímeros Determinação de peso molecular e análise térmica, E-papers, Rio de Janeiro (2001).
- MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines – a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions*, v. 88, p. 317, 1989.
- MAKOWSKI, H.S., LUNDBERG, R.D., SINGHAL, G.H. Flexible polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0.2 to about 10 mole % sulfonate. U.S. Patent 3,870, 841 (1975).
- MANO, E.B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1991.
- MANO, E.B., MENDES, L.C. *Introdução a polímeros*. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1999.
- MANOHAR, S.K., MacDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J. Polyaniline: Pernigraniline, na Isolable Intermediate in the Convencional Chemical Synthesis of Esmeraldine, *Synthetic Metals*, v.41-43, p.711-714, 1991.
- MANTOVANI, J.G., WARMACK, R.J., ANNIS, B.K., MACDIARMID, A.G., SCHERR, E.. J. Appl. Polym. Sci., v. 40, p. 1693, 1990.
- MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>a</sup>ed., Ed. Jonh Wiley & Sons, New York, 1985.
- MARTINS, C.R. Monografia “Degradação do Poliestireno”, apresentada no Curso de Estabilização e Degradação de Polímeros, IQ, Unicamp, junho, 1999.
- MARTINS, C.R., DE PAOLI, M-A. Síntese do Poli(estireno) Sulfonado em escala pré-piloto. Patente Privilégio de inovação nº PI 101700-4. 04 de maio de 2001 (Depósito).
- MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, p.388-399, 1996.

MATTOSO, L.H.C., FARIA, R.M., BULHÕES, L.O.S., MACDIARMID, A.G.. J. Polym. Sci.: Polym. Chem., v. 32, p. 2147, 1994.

MATTOSO, L.H.C., MALMONGE, L.F., MANTOVANI, G.L., MACDIARMID, A.G. Blends of poluaniline and derivatives with conventional polymers. *Current Trends in Polymer Science*, v. 3, p. 99-115, 1998.

MATVEEVA, E.S. Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline. The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network. *Synthetic Metals*, v. 79, p. 127-139, 1996.

MITZAKOFF, S., DE PAOLI, M-A. Blends of polyaniline and engineering plastics. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 1791-1798, 1999.

MOLNÁR, A., EISENBERG, A. Miscibility of polyamide-6 and polystyrene functionalized with sulfonic acid groups. *Polymer Engineering and Science*, v.32, p.1665-1677, 1992.

NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. The nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, Sweden. Disponível em: <<http://www.kva.se>>. Acesso em: 24 julho 2000.

OLMEDO L., HOURQUEBIE P., JOUSSE F. *Microwave properties of conductive polymers*. In : Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, ed. H.S. Nalwa, John Wiley & Sons, New York, Vol. 3, 1997.

PAUL, N., NEWMAN, S. POLYMER BLENDS, academis press, London, v.2 1978.

PETROFLEX, disponível em <http://www.petroflex.com.br>, acessado em 27/04/2001

PINTO N. J., SINHA, G.P., ALIEV, F. M. Frequency-dependent conductivity and dielectric permittivity of emeraldine base and weakly doped poly(o-toluidine). *Synthetic Metals*, v.94, p.199-xxx, 1998.

*Plástico Moderno*, v.xx, p. 27, 1997.

- RAUWENDAAL, C. Polymer extrusion. Hanser Publishers, Munich, 1996.
- REZENDE, M. C., MARTIN, I. M., DE PAOLI, M. -A., FAEZ, R., FREITAS, P. S. Preparação e caracterização de materiais absorvedores de radiação de microondas, baseados na mistura de elastômeros e polímeros intrinsecamente condutores, Patente Brasileira nº PI 0004575-6 (2000).
- ROCHA-FILHO, R.C. Nobel 2000 Polímeros Condutores: descoberta e aplicações. *Química Nova na escola*, v. 12, p. 11-14, 2000.
- ROICHMAN, Y., TITELMAN, G.I., SILVERSTEIN, M.S., SIEGMANN, A., NARKIS, M. Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene. *Synthetic Metals*, v. 98, p. 201-209, 1999.
- SHACKLETTE, L.W., HAN, C.C., LULY, M.H. Polyaniline Blends in Thermoplastics, *Synthetic Metals*, v.55-57, p.3532-3537, 1993.
- SINGH, R., ARORA, V., TANDON, R.P., MANSINGH, A., CHANDRA, S. Dielectric spectroscopy of doped polyaniline. *Synthetic Metals*, v. 104, p. 137-144, 1999.
- SU, W.P., SCHRIEFFER, J.R., HEEGER, J.A. Phys. Rev. Lett., v. 42, p. 1698, 1979.
- TERLEMEZYAN, L., MIHAILOV, M., IVANOVA, B. Electrically conductive polymer blends comprising polyaniline. *Polymer Bulletin*, v. 29, p. 283-287, 1992.
- TITELMAN, G.I., ZILBERMAN, M., SIEGMANN, A., HABA, Y., NARKIS, M. Thermal dynamic processing of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 66, P. 2199-2208, 1997.
- TURBAK, A. F.. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1 (1962) 275.
- VALLIM, M.R., FELISBERTI, M.I., DE PAOLI, M.-A. Blends of polyaniline with nitrilic rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 75, p. 677-684, 1999.
- VIKKI, T., IKKALA, O.T. On the dynamic-mechanical relaxations of polyaniline (dodecylbenzene sulphonic acid) –salt. *Synthetic Metals*, v. 69, p. 235-236, 1995.

VIRTANEN, E., LASKSO, J., RUOHONEN, H., VAKIPARTA, K., JARVINEN, H., JUSSILA, M., PASSINIEMI, P., OSTERHOLM, J.-E. Electrically conductive compositions based on processible polyanilines - PANIPOL™. *Synthetic Metals*, v. 84, p. 113-114, 1997.

WALDMAN, W.R., DE PAOLI, M.-A. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, p.301-308, 1998.

WANG, X.-H., GENG, -H., WANG, L.-X., JING, X.-B., WANG, F.-S. Thermal behaviors of doped polyaniline, *Synthetic Metals*, v.69, p.265-266, 1995.

WEI, Y., JANG, G.-Y., HSUEH, K.F., SCHERR, E.M., MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J. Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. *Polymer*, v. 33, p. 314-322, 1992.

WEISS R.A., ASHISH S., WILLIS C.L., POTTICK L.A. Block copolymer ionomers: 1. Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene). *Polymer*, v.32, p.1867-1874, 1991.

XIA, Y., WIESINGER, J.M., MacDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J. Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Esmerldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet /Visible/ Near-Infrared Spectroscopic Method, *Chemistry of Materials*, v.7, p.443-445, 1995.

YANG, J.P., RANNOU, P., PLANÈS, J., PRÓN, A., NECHTSCHHEIN, M. Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion. *Synthetic Metals*, v. 93, p. 169-173, 1998.

ZALLEN, R. *The Physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons, New York, 1983.

ZIEMELIS, K. Putting it on plastic. *Nature*, v. 393, p. 619-620, 1998.

ZILBERMAN, M., SIEGMANN, A., NARKIS, M. Melt-processed electrically conductive polymer/polyaniline blends. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, v. 37, p. 301-308, 1998.

ZILBERMAN, M., TITELMAN, G.I., SIEGMANN, A., HABA, Y., NARKIS, M., ALPERSTEIN, D. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 66, p. 243-253, 1997.

## Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)

Tabela – Amostra PAni(PSS)<sub>2</sub>(ADBS)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,30E-02	5,30E-11	1,60E+08	6,25E-09
0,50	1,40E-02	6,10E-11	1,50E+08	6,68E-09
1,00	2,50E-02	1,16E-09	1,41E+07	7,12E-08
1,50	3,00E-03	1,45E-09	1,35E+06	7,41E-07
2,00	1,40E-02	1,72E-09	5,33E+06	1,88E-07
2,50	-	-	-	-

Tabela – Amostra PAni(PSS)<sub>2</sub>(ADBS) (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,80E-02	4,70E-11	1,61E+08	6,22E-09
0,50	2,10E-02	6,85E-10	1,29E+07	7,77E-08
1,00	3,60E-02	1,09E-09	1,38E+07	7,23E-08
1,50	3,30E-02	1,43E-09	9,68E+06	1,03E-07
2,00	3,00E-03	1,83E-09	6,88E+05	1,45E-06
2,50	--	--	--	--

Tabela – Amostra PAni(ADBS)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	7,50E-02	6,00E-03	8,94E+00	1,12E-01
0,50	9,20E-02	2,00E-03	3,60E+01	2,80E-02
1,00	4,28E-01	6,00E-03	5,22E+01	1,90E-02
1,50	2,93E-01	5,00E-03	4,54E+01	2,20E-02
2,00	1,87E+00	2,00E-03	5,96E+02	2,00E-03
2,50	3,53E+00	4,00E-03	6,17E+02	2,00E-03

Tabela – Amostra PAni(ADBS) (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	5,30E-02	1,17E-05	3,35E+03	2,98E-04
0,50	3,00E-02	3,35E-06	6,65E+03	1,50E-04
1,00	3,89E-01	5,00E-03	6,21E+01	1,60E-02
1,50	3,68E-01	4,00E-03	6,17E+01	1,60E-02
2,00	2,26E+00	3,00E-03	6,50E+02	2,00E-03
2,50	4,11E+00	5,00E-03	6,55E+02	2,00E-03

## Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)

Tabela – Amostra PAni(ADBS)<sub>2</sub>

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	8,00E-02	6,00E-03	6,73E+00	1,49E-01
0,50	7,52E-01	6,00E-03	6,43E+01	1,60E-02
1,00	1,52E+00	6,00E-03	1,27E+02	8,00E-03
1,50	2,29E+00	5,00E-03	2,41E+02	4,00E-03
2,00	3,11E+00	4,00E-03	3,76E+02	3,00E-03
2,50	3,79E-01	4,00E-03	4,84E+01	2,10E-02

Tabela – Amostra PAni(ADBS)<sub>2</sub> (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	7,10E-02	1,00E-02	3,56E+00	2,81E-01
0,50	6,76E-01	6,00E-03	5,98E+01	1,70E-02
1,00	1,37E+00	5,00E-03	1,28E+02	8,00E-03
1,50	2,08E+00	5,00E-03	2,14E+02	5,00E-03
2,00	2,76E+00	5,00E-03	2,95E+02	3,00E-03
2,50	3,34E+00	4,00E-03	4,23E+02	2,00E-03

Tabela – Amostra PAni(ADBS)(PSS)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,06E+00	1,52E-05	4,16E+04	2,41E-05
0,50	6,96E+00	4,07E-06	1,02E+06	9,81E-07
1,00	1,08E+01	6,39E-06	1,01E+06	9,92E-07
1,50	1,39E+01	8,20E-06	1,01E+06	9,87E-07
2,00	1,65E+01	9,73E-06	1,01E+06	9,89E-07
2,50	1,79E+01	1,05E-05	1,02E+06	9,84E-07

Tabela – Amostra PAni(ADBS)(PSS) (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	8,88E-01	1,38E-05	3,83E+04	2,61E-05
0,50	4,31E+00	1,19E-05	2,16E+05	4,63E-06
1,00	1,25E+01	3,00E-03	2,22E+03	4,51E-04
1,50	2,12E+01	6,00E-03	2,18E+03	4,58E-04
2,00	2,92E+01	8,00E-03	2,21E+03	4,53E-04
2,50	3,51E+01	1,00E-02	2,20E+03	4,55E-04

## Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)

Tabela – Amostra PAni(ADBS)<sub>2</sub>(PSS)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,97E+00	2,00E-03	4,38E+02	2,00E-03
0,50	2,14E+01	2,00E-03	5,46E+03	1,83E-04
1,00	2,54E+01	2,00E-03	5,74E+03	1,74E-04
1,50	2,85E+01	3,00E-03	6,02E+03	1,66E-04
2,00	7,19E+00	7,00E-03	6,03E+02	2,00E-03
2,50	1,00E+01	9,00E-03	6,07E+02	2,00E-03

Tabela – Amostra PAni(ADBS)<sub>2</sub>(PSS) (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	5,12E-01	6,00E-03	4,44E+01	2,30E-02
0,50	2,64E+00	2,00E-03	5,71E+02	2,00E-03
1,00	3,56E+01	3,00E-03	6,07E+03	1,65E-04
1,50	4,28E+00	4,00E-03	6,24E+02	2,00E-03
2,00	6,83E+00	6,00E-03	6,36E+02	2,00E-03
2,50	1,13E+01	9,00E-03	6,32E+02	2,00E-03

Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)  
Blendas PS/PAni no misturador interno

Tabela – Blenda PS/PAni (-pc), formulação 90/10

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	9,96E+00	1,10E-09	5,34E+09	1,87E-10
0,50	6,95E+00	1,33E-09	3,07E+09	3,25E-10
1,00	8,20E+00	9,76E-09	4,94E+08	2,03E-09
1,50	2,10E+00	1,14E-08	1,08E+08	9,24E-09
2,00	1,22E+01	2,85E-06	2,52E+06	3,97E-07
2,50	3,38E+01	8,36E-06	2,38E+06	4,20E-07

Tabela – Blenda PS/PAni (-pc), formulação 90/10 (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	3,56E+00	1,10E-09	1,91E+09	5,24E-10
0,50	2,93E+00	3,88E-09	4,44E+08	2,25E-09
1,00	8,86E+00	2,47E-06	2,12E+06	4,73E-07
1,50	1,03E+01	2,38E-06	2,56E+06	3,90E-07
2,00	1,56E+01	2,05E-06	4,46E+06	2,24E-07
2,50	2,98E+01	3,38E-06	5,20E+06	1,92E-07

Tabela – Blenda PS/PAni (-pc), formulação 70/30

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,71E-01	1,14E-05	8,58E+03	1,16E-04
0,50	3,55E-01	1,27E-05	1,60E+04	6,24E-05
1,00	7,41E-01	5,13E-06	8,29E+04	1,21E-05
1,50	7,24E-01	6,29E-06	6,60E+04	1,51E-05
2,00	7,21E-01	5,98E-06	6,92E+04	1,45E-05
2,50	2,86E+00	5,38E-06	3,05E+05	3,28E-06

Tabela – Blenda PS/PAni (-pc), formulação 70/30 (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,29E+00	7,43E-06	1,02E+05	9,83E-06
0,50	2,23E+00	1,40E-04	9,34E+03	1,07E-04
1,00	5,17E+00	7,54E-06	4,01E+05	2,49E-06
1,50	6,25E+00	9,60E-06	3,80E+05	2,63E-06
2,00	9,50E+00	1,48E-05	3,76E+05	2,66E-06
2,50	2,09E+01	4,00E-03	3,49E+03	2,86E-04

## Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)

## Blendas PS/PAni no misturador interno

Tabela – Blenda PS/PAni (-pm), formulação 90/10

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	2,18E+01	7,97E-09	1,62E+09	6,16E-10
0,50	1,97E+01	9,92E-09	1,18E+09	8,47E-10
1,00	1,44E+01	2,29E-06	3,72E+06	2,69E-07
1,50	2,25E+01	2,42E-06	5,52E+06	1,81E-07
2,00	3,50E+01	7,42E-06	2,80E+06	3,57E-07
2,50	5,34E+00	9,72E-06	3,26E+05	3,07E-06

Tabela – Blenda PS/PAni (-pm), formulação 90/10 (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,41E+01	6,44E-09	1,35E+09	7,41E-10
0,50	1,35E+01	6,25E-09	1,32E+09	7,56E-10
1,00	8,43E+00	6,87E-09	7,55E+08	1,32E-09
1,50	7,30E+00	8,36E-09	5,37E+08	1,86E-09
2,00	1,09E+01	2,06E-06	3,24E+06	3,08E-07
2,50	8,28E+00	2,98E-06	1,71E+06	5,85E-07

Tabela – Blenda PS/PAni (-pm), formulação 70/30

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	2,89E+00	1,15E-05	1,48E+05	6,74E-06
0,50	3,19E+00	1,32E-05	1,43E+05	6,99E-06
1,00	7,71E+00	4,26E-06	1,07E+06	9,34E-07
1,50	5,85E+00	2,91E-06	1,19E+06	8,39E-07
2,00	7,39E+00	4,04E-06	1,08E+06	9,24E-07
2,50	1,07E+01	5,82E-06	1,09E+06	9,21E-07

Tabela – Blenda PS/PAni (-pm), formulação 70/30 (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	2,84E+00	1,25E-05	1,34E+05	7,49E-06
0,50	4,88E+00	1,66E-05	1,73E+05	5,78E-06
1,00	2,12E+01	9,64E-06	1,29E+06	7,73E-07
1,50	3,27E+01	1,53E-05	1,25E+06	7,98E-07
2,00	4,13E+00	2,00E-03	1,22E+03	8,17E-04
2,50	7,47E+00	4,00E-03	1,18E+03	8,46E-04

## Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)

Tabela – Blenda PS/PAni (-pm), formulação 50/50

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	9,74E-01	6,85E-06	7,64E+04	1,31E-05
0,50	1,94E+00	1,46E-05	7,14E+04	1,40E-05
1,00	8,48E+00	7,00E-03	6,58E+02	2,00E-03
1,50	1,19E+01	9,00E-03	7,21E+02	1,00E-03
2,00	1,54E+01	1,30E-02	6,47E+02	2,00E-03
2,50	2,06E+01	1,60E-02	6,77E+02	1,00E-03

Tabela – Blenda PS/PAni (-pm), formulação 50/50 (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	6,82E-01	1,94E-05	2,02E+04	4,94E-05
0,50	1,36E+00	1,32E-05	5,89E+04	1,70E-05
1,00	6,49E+00	6,00E-03	5,85E+02	2,00E-03
1,50	1,12E+01	1,10E-02	5,88E+02	2,00E-03
2,00	1,43E+01	1,40E-02	5,80E+02	2,00E-03
2,50	1,66E+01	1,70E-02	5,72E+02	2,00E-03

Resultados das medidas de Condutividade Elétrica (Método de 4 Pontas)  
Blendas PS/PANI/SBS obtidas por processamento contínuo

Tabela – Fita B5 – direção transversal

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,30E-04	5,98E-13	9,58E+07	1,04E-08
0,50	1,00E-02	3,35E-13	9,34E+09	1,07E-10
1,00	1,00E-02	3,56E-13	1,06E+10	9,42E-11
1,50	7,00E-02	4,87E-13	6,06E+10	1,65E-11
2,00	7,00E-02	6,74E-13	4,77E+10	2,10E-11
2,50	1,40E-01	9,41E-13	6,38E+10	1,57E-11

Tabela – Fita B5 – direção transversal (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	1,30E-01	6,10E-09	9,02E+06	1,11E-07
0,50	7,80E-01	2,50E-09	1,37E+08	7,29E-09
1,00	8,30E-01	3,61E-09	1,01E+08	9,86E-09
1,50	7,00E-01	5,11E-09	6,08E+07	1,64E-08
2,00	7,50E-01	7,11E-09	4,67E+07	2,14E-08
2,50	1,43E+00	9,51E-09	6,64E+07	1,51E-08

Tabela – Fita B5 – direção longitudinal

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	3,00E-02	4,28E-05	3,2E+02	3,00E-03
0,50	4,00E-02	3,92E-05	4,2E+02	2,00E-03
1,00	4,00E-02	3,96E-05	4,3E+02	2,00E-03
1,50	5,00E-02	3,39E-05	7,1E+02	1,00E-03
2,00	1,00E-01	3,03E-05	1,4E+03	7,04E-04
2,50	1,00E-01	3,24E-05	1,4E+03	7,18E-04

Tabela – Fita B5 – direção longitudinal (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	3,01E-01	3,87E-04	3,4E+02	3,00E-03
0,50	3,34E-01	4,05E-04	3,6E+02	3,00E-03
1,00	4,28E-01	4,09E-04	4,6E+02	2,00E-03
1,50	5,71E-01	3,47E-04	7,2E+02	1,00E-03
2,00	1,02E+00	2,98E-04	1,5E+03	6,63E-04
2,50	1,06E+00	3,37E-04	1,4E+03	7,23E-04

Resultados das medidas de Condutividade Elétrica ( Método de 4 Pontas)  
Blendas PS/PANI/SBS obtidas por processamento contínuo

Tabela – Fita B7 – direção transversal

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	-	-	-	-
0,50	0,08	6,90E-14	5,94E+11	1,68E-12
1,00	0,07	1,53E-13	2,54E+11	3,94E-12
1,50	0,08	3,40E-13	1,24E+11	8,10E-12
2,00	0,08	5,61E-13	7,10E+10	1,41E-11
2,50	0,07	7,25E-13	4,95E+10	2,02E-11

Tabela – Fita B7 – direção transversal (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	-	-	-	-
0,50	1,20E-01	5,40E-11	1,12E+09	8,95E-10
1,00	6,90E-01	1,34E-09	2,69E+08	3,72E-09
1,50	5,40E-01	3,11E-09	8,97E+07	1,11E-08
2,00	1,36E+00	4,85E-09	1,46E+08	6,86E-09
2,5	2,11E+00	6,01E-09	1,82E+08	5,49E-09

Tabela – Fita B7 – direção longitudinal

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	--	--	--	--
0,50	5,00E-02	2,35E-14	1,14E+12	8,81E-13
1,00	7,00E-02	1,98E-13	1,73E+11	5,79E-12
1,50	8,00E-02	3,50E-13	1,20E+11	8,31E-12
2,00	3,00E-02	5,84E-13	2,37E+10	4,23E-11
2,50	4,50E-02	7,23E-13	-4,84E+11	2,05E-11

Tabela – Fita B7 – direção longitudinal (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05			--	--
0,50	5,00E-01	2,57E-10	1,02E+09	9,84E-10
1,00	1,14E+00	2,87E-09	2,08E+08	4,82E-09
1,50	9,90E-01	5,70E-09	9,04E+07	1,11E-08
2,00	9,50E-01	7,61E-09	6,49E+07	1,54E-08
2,50	1,06E+00	1,07E-08	5,15E+07	1,94E-08

Resultados das medidas de Condutividade Elétrica ( Método de 4 Pontas)  
Blendas PS/PANI/SBS obtidas por processamento contínuo

Tabela – Fita B8 – direção transversal

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	-	-	-	--
0,50	2,85E+00	6,35E-06	3,20E+05	3,12E-06
1,00	7,86E-01	3,48E-09	1,61E+08	6,21E-09
1,50	3,04E+00	4,42E-09	4,90E+08	2,04E-09
2,00	1,03E+00	5,00E-09	1,46E+08	6,84E-09
2,50	3,46E+00	5,49E-09	4,48E+08	2,23E-09

Tabela – Fita B8 – direção transversal (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	-	-	-	-
0,50	3,04E+00	7,78E-06	2,78E+05	3,59E-06
1,00	9,84E-01	2,52E-09	2,78E+08	3,59E-09
1,50	2,56E+00	3,41E-09	5,35E+08	1,87E-09
2,00	9,77E-01	4,90E-09	1,42E+08	7,04E-09
2,50	3,76E+00	6,34E-09	4,22E+08	2,37E-09

Tabela – Fita B8 – direção longitudinal

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	8,69E-01	6,00E-03	1,24E+01	8,10E-02
0,50	2,17E+00	6,00E-03	3,10E+00	3,23E-01
1,00	2,19E+00	6,00E-03	1,56E+00	6,41E-01
1,50	1,96E+00	6,00E-03	9,32E-01	1,07E+00
2,00	2,19E+00	6,00E-03	7,80E-01	1,28E+00
2,50	1,84E+00	6,00E-03	5,23E-01	1,91E+00

Tabela – Fita B8 – direção longitudinal (replicata)

V aplicado (V)	V medido (V)	I medida (A)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,05	2,50E+00	5,00E-03	3,90E+02	3,00E-03
0,50	5,95E-01	5,00E-03	9,32E+01	1,10E-02
1,00	1,22E+00	5,00E-03	1,90E+02	5,00E-03
1,50	1,41E+00	4,00E-03	2,30E+02	4,00E-03
2,00	1,86E+00	4,00E-03	3,18E+02	3,00E-03
2,50	1,95E+00	4,00E-03	3,32E+02	3,00E-03