

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE ESTUDO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS - POLIMAT**

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE BLENDS CONSTITUÍDAS DE POLIANILINA
E BORRACHAS DE EPDM**

VANESSA SCHMIDT

ORIENTADOR: PROF. DR. VALDIR SOLDI

FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 2003.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE ESTUDO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS - POLIMAT**

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE BLENDS CONSTITUÍDAS DE POLIANILINA
E BORRACHAS DE EPDM**

VANESSA SCHMIDT

Monografia de estágio supervisionado apresentada como requisito para a disciplina QMC5510 – estágio supervisionado - Curso de Graduação Química (Habitação Bacharelado) – Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina .

ORIENTADOR: PROF. DR. VALDIR SOLDI

FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 2003.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Grupo de Estudo de Matérias Poliméricas (POLIMAT), situado no laboratório 202 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sob orientação do Prof. Dr. Valdir Soldi e com apoio do CNPq/PIBIC através da concessão de uma bolsa de iniciação científica.

- Ao Prof. Valdir Soldi pela amizade, confiança, orientação e dedicação.
- Ao Prof. Eduardo Pinheiro, à Marly e à Susana pelo apoio durante a realização deste trabalho.
- Aos Professores do Departamento de Química pela contribuição à minha formação como um todo e à UFSC.
- À minha família pelo incentivo e compreensão.
- Ao Cristiano pelo apoio constante.
- Aos amigos e colegas do POLIMAT pelo companheirismo.
- Aos colegas de curso pelos bons momentos compartilhados.
- Ao PIBIC/CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIACÕES	iii
RESUMO	iv
1. Introdução	1
2. Objetivo	5
2.1. Objetivo geral.....	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. Parte Experimental.....	6
3.1. Preparação dos complexos PANI(DBSA)	6
3.2. Preparação das blendas	6
3.3. Análise Térmica	7
3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	7
4. Resultados e Discussão	8
4.1. Estabilidade térmica e parâmetros cinéticos	8
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	14
5. Conclusão	21
Referências bibliográficas	22

LISTA DE ABREVIACOES

DTG – Derivada primeira da curva de análise térmica (do inglês: *Derivative Thermal Gravimetric Analysis*)

E – Energia de ativação

EPDM – terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno

EPDM-g-AM_{1.9} – terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno enxertado com 1.9 %_{p/p} de anidrido maleico

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*)

HDBSA – cido 4-dodecilbenzenosulfônico

PANI – Polianilina

PANI(DBSA) – Polianilina dopada com ácido 4-dodecilbenzenosulfônico

PANI(DBSA)/EPDM – Blenda constituída de EPDM e Polianilina dopada com ácido 4-dodecilbenzenosulfônico

phr – partes por cem (do inglês: *parts per hundred*)

PIC – Polímero Intrinsecamente Condutor

TGA – Análise Termogravimétrica (do inglês: *Thermal Gravimetric Analysis*)

T_{MAX} – Temperatura onde ocorre a máxima velocidade de degradação da amostra

α – Fração de perda de massa

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a estabilidade térmica de blendas de Polianilina (PANI) dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico (HDBSA) (PANI(DBSA)) e um terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno (EPDM) preparadas por evaporação a partir de solventes orgânicos. A investigação acerca das propriedades destas blendas foi realizada através de análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em atmosfera de nitrogênio. Os resultados de TGA mostraram, em geral, três etapas de degradação (I: 145 – 345 °C; II: 390 – 530 °C e III: 700 – 744 °C) para o complexo PANI(DBSA) e para as blendas de PANI(DBSA)/EPDM, sendo que a segunda etapa é a mais importante. Aparentemente, esta etapa compreende a degradação simultânea do dopante ligado, da PANI e do elastômero. A energia de ativação (E) para este processo foi de 150-210 kJ mol⁻¹. Estes valores foram inferiores aos registrados para blendas semelhantes, porém vulcanizadas (180-250 kJ mol⁻¹). O teor de PANI nas blendas, assim como a reação de enxerto, não exerce influência significativa nos processos de degradação verificados neste trabalho. Em adição, os valores de E sugerem que o mecanismo de degradação envolve a quebra randômica das cadeias dos constituintes da blenda.

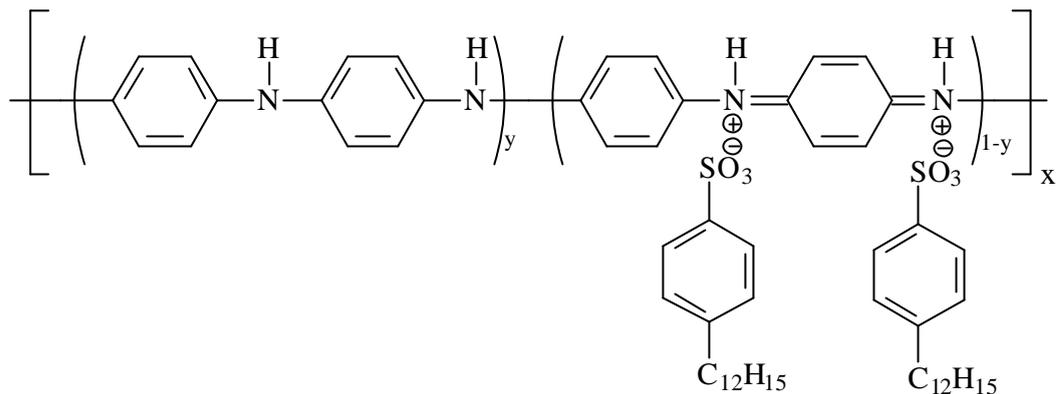
O processo de degradação das blendas PANI(DBSA)/EPDM foi investigado por FTIR afim de acompanhar o aparecimento e/ou desaparecimento de grupos funcionais em função do estágio de degradação da amostra. Para este estudo, as blendas foram submetidas a diferentes temperaturas na faixa de degradação e, em seguida, obtiveram-se os espectros de FTIR para os resíduos sólidos e produtos gasosos coletados a partir de um forno tubular. Os espectros referentes aos produtos gasosos formados exibiram bandas de absorção características de hidrocarbonetos saturados e insaturados, água, dióxido de carbono e nitrogênio.

1. Introdução

O desenvolvimento de polímeros intrinsecamente condutores (PIC) tem sido objeto de grande atenção por parte da comunidade científica devido ao potencial tecnológico destes materiais, como por exemplo: baterias recarregáveis [1-3], revestimentos protetores contra corrosão [4-6], dispositivos eletrocromáticos [7-8], sensores [9], capacitores eletrolíticos [10], eletrodos para eletrocatalise [11], músculos artificiais [12], etc.

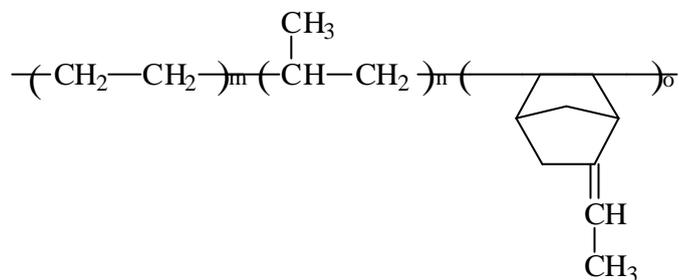
A Polianilina (PANI) e seus derivados (como a Poli(*o*-metoxianilina)) apresentam as propriedades necessárias para estas finalidades tais como: eletroatividade, eletrocromismo, excelente condutividade, estabilidade, facilidade de síntese e, principalmente, viabilidade econômica [13-15]. Os avanços mais importantes com relação a PANI foram revisados por Mac Diarmid [16]. Entretanto, a PANI teve, durante vários anos, seu potencial limitado por sérias desvantagens, as quais compreendem insolubilidade, infusibilidade, baixa estabilidade térmica e propriedades mecânicas pobres [17-19], impedindo seu processamento por métodos convencionais. Conseqüentemente, várias estratégias para melhorar a processabilidade da PANI e dos PIC, em geral, foram desenvolvidas, como por exemplo a síntese de novas estruturas poliméricas, dopagem (introdução de grupos doadores ou aceptores de elétrons) por ácidos funcionalizados [15,17,20-27] ou desenvolvimento de compósitos [6,28-30] e blendas [31-34] formados a partir de polímeros conhecidos.

A solubilidade e a estabilidade térmica da PANI na presença de dopantes foram caracterizadas em trabalhos publicados anteriormente [15,17,20-27]. Os autores constataram que o uso de ácidos protônicos funcionalizados, tais como o ácido 4-dodecilbenzenosulfônico (HDBSA), proporciona solubilidade ao complexo de PANI resultante (PANI(DBSA)) (esquema 1) em diversos solventes orgânicos. Este tipo de estratégia - adição de dopantes - tem possibilitado, por conseguinte, a produção e a manipulação industrial da PANI.



Esquema 1: Estrutura da PANI dopada com HDBSA [27].

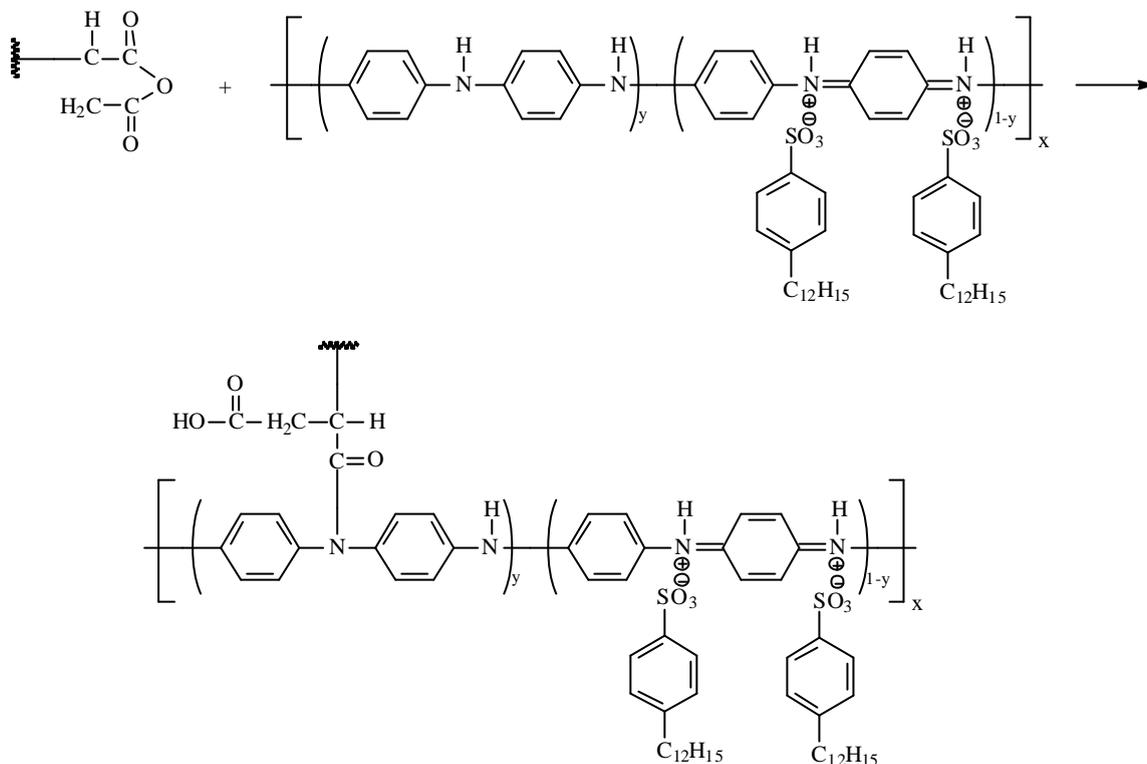
A possibilidade de obter elastômeros condutores – borrachas que conduzem corrente elétrica – vai igualmente de encontro às necessidades tecnológicas citadas acima, especificamente, no que diz respeito à obtenção de blendas que combinam condutividade elétrica e força mecânica. A mistura de PANI e EPDM (um terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno, mostrado no esquema 2) – que apresenta boa resistência térmica, à luz, ao oxigênio e a meios ácidos – é um caso de sucesso na tentativa de preparar tais blendas.



Esquema 2: Estrutura da borracha de EPDM.

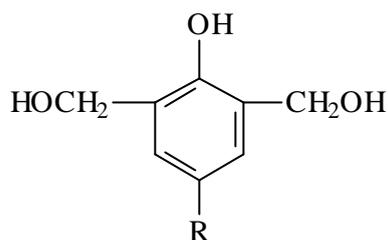
Vários grupos têm descrito a produção de blendas PANI/EPDM por mistura mecânica e por fusão [8,35]. Os produtos finais resultaram em misturas imiscíveis com condutividade elétrica específica de no máximo 10^{-6} S/cm [35]. Neste caso, aparece um problema de fronteira: blendas com separação total de fase entre PANI e EPDM – isto notadamente tem ocorrido para altos teores do polímero condutor – apresentam queda da condutividade, ao passo que a miscibilidade completa também não contribui de forma favorável a esta propriedade [35-37]. Surge, então, um método amplamente utilizado para

promover a compatibilização em misturas poliméricas, a adição de um agente compatibilizante, tal como, ácido metacrílico ou anidrido maleico (AM) [38-41]. O esquema 3 mostra a compatibilização entre a PANI e a borracha de EPDM pela reação com anidrido maleico.



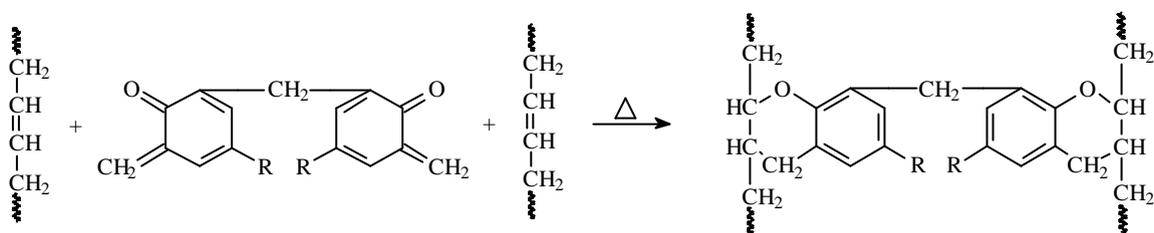
Esquema 3: Reação de compatibilização entre a PANI e a borracha de EPDM pela adição de anidrido maleico [27].

As propriedades deste tipo de material podem também ser aprimoradas através de processos de vulcanização, onde se promove a formação de ligações cruzadas na matriz polimérica. Existem várias metodologias propostas neste sentido, porém elas envolvem, frequentemente, métodos caros e com resultados aquém daqueles esperados em termos de condutividade. Uma metodologia alternativa tem sido desenvolvida na qual a blenda PANI/EPDM é produzida na presença de uma resina fenólica (esquema 4) em um solvente comum a todos os componentes [37]. Os filmes desta blenda podem, então, ser obtidos através da evaporação do solvente.



Esquema 4: Vulcaresen PA510 utilizada como agente de vulcanização.

O esquema 5 ilustra a reação de formação de ligações cruzadas entre a borracha de EPDM e o agente de vulcanização.



Esquema 5: Reação de formação de ligações cruzadas entre o elastômero (EPDM) e o agente de vulcanização (Vulcaresen PA510) [27].

Embora o comportamento térmico do complexo de PANI com ácido 4-dodecilbenzenosulfônico (PANI(DBSA)) [17,18,21,42] e a borracha de EPDM [41-46] são conhecidos, a estabilidade térmica das blends PANI(DBSA)/EPDM vulcanizadas [35-42] ainda não foi descrita na literatura especializada. O estudo do comportamento térmico e do mecanismo de degradação destes materiais (intuito deste trabalho) é fundamental tendo em vista o interesse no desenvolvimento de novos materiais e a consequente contribuição para o aumento da qualidade de vida da população.

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste estudo está centrado na investigação da estabilidade térmica de blendas formadas a partir de misturas de PANI(DBSA) com EPDM.

2.2. Objetivos específicos

Especificamente, este trabalho busca determinar a estabilidade térmica relativa das blendas PANI(DBSA)/EPDM contendo diferentes teores do polímero condutor (Polianilina) em comparação aos seus componentes puros, bem como a influência da reação de enxerto e do processo de vulcanização. Os principais parâmetros considerados para alcançar este objetivo foram o intervalo de temperatura em que ocorre degradação das amostras, a temperatura de máxima velocidade de degradação e os valores da energia de ativação (E) dos processos, a partir dos quais buscou-se, adicionalmente, sugerir um mecanismo de degradação. Objetivou-se, igualmente, um detalhamento mais significativo no que diz respeito aos produtos (sólidos e gasosos) da degradação térmica das blendas PANI(DBSA)/EPDM com base na investigação de grupos funcionais através de análise de espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3. Parte Experimental

3.1. Preparação dos complexos PANI(DBSA)

Um estudo detalhado acerca da síntese química da PANI foi conduzido anteriormente por Domenech [27]. Neste trabalho, o procedimento experimental para síntese do polímero condutor com maior rendimento foi empregado, o qual compreende: uma solução aquosa de HCl 1.0 mol L⁻¹ (Quimex) contendo (NH₄)₂S₂O₈ 0.1 mol L⁻¹ (Vetec) foi disposta sob agitação magnética durante 10 min a 0 °C. Em seguida, uma solução aquosa de HCl 1.0 mol L⁻¹ contendo 0.22 mol L⁻¹ de anilina (Aldrich) (bi-distilada em argônio a 0.1 MPa) foi adicionada lentamente e agitada por um período de 120 min a 0 °C. A PANI resultante foi, na seqüência, lavada com excesso de HCl 1.0 mol L⁻¹ e água destilada e secada durante 24 - 48 h em vácuo dinâmico. Em seguida, o produto da reação foi neutralizado com uma solução aquosa de NH₄(OH) 1.0 mol L⁻¹ (Grupo Química) e novamente seco durante 24 - 48 h em vácuo dinâmico. Finalmente, a PANI foi dopada através da agitação em uma solução de ácido dodecilbenzenosulfônico (HDBSA) (Fluka Chemica) 2.0 mol L⁻¹ durante 24 h utilizando *p*-xileno (Nuclear) como solvente, obtendo-se como produto a PANI dopada com HDBSA (PANI(DBSA)).

3.2. Preparação das blendas

Para a preparação das blendas contendo o elastômero, duas borrachas foram empregadas; EPDM (EP57 Nitriflex terpolímero contendo etileno/propileno na proporção 73/27 e 5 %_{p/p} de norborneno); b) EPDM-g-AM_{1,9} (EP57 Nitriflex, enxertado com 1,9 %_{p/p} de anidrido maleico (AM) (Merck) segundo procedimento descrito na literatura [41]. Este componente das blendas foi dissolvido em clorofórmio ou *p*-xileno sob agitação durante 120 min a 60 °C. Na seqüência, uma dispersão do complexo PANI(DBSA) foi adicionada e a mistura resultante permaneceu sob agitação durante 30 min a 25 °C. Finalmente, uma solução contendo Vulcaresen® PA 510 – Hoechst (agente de vulcanização) foi adicionada ao sistema, o qual permaneceu sob agitação magnética durante 30 min a 25 °C. O produto final foi então disposto em uma placa de vidro em um ambiente cuja atmosfera encontra-se saturada pelo solvente durante 120 h. Blendas contendo diferentes quantidades de PANI(DBSA) (de 5 a 45 partes por cem (phr, do inglês *parts per hundred*)) e agente de vulcanização (de 5 a 15 phr) foram obtidas e estocadas em um dessecador.

3.3. Análise Térmica

A degradação das blendas de PANI(DBSA)/EPDM foi estudada empregando-se um analisador termogravimétrico TGA 50 da Shimadzu. Os experimentos não-isotérmicos foram conduzidos na faixa de temperatura de 25 a 900 °C em diferentes taxas de aquecimento (de 10 a 40 °C min⁻¹) para cada amostra. Durante os experimentos manteve-se um fluxo de nitrogênio (50 cm³ min⁻¹) através do sistema.

Os dados obtidos a partir dos termogramas registrados foram analisados através do método de Osawa [47], e os parâmetros foram determinados usando o software associado.

Segundo Ozawa [47] α – a fração de perda de massa da etapa de degradação (definida por:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f}$$

onde m_i , m e m_f são a massa inicial, a massa residual após um determinado tempo t e a massa final da amostra, respectivamente) independe da taxa de aquecimento e a equação de Arrhenius (eq. 1) pode ser rearranjada fornecendo a relação expressa pela eq. 2:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (1)$$

$$-\log f_1 - 0,4567 \frac{Ea}{RT_1} = -\log f_2 - 0,4567 \frac{Ea}{RT_2} = \dots \quad (2)$$

onde ϕ é a taxa de aquecimento, Ea é a energia de ativação da etapa de degradação, R é a constante universal dos gases e T é temperatura absoluta.

Assim, construindo-se um gráfico de $\log \phi$ vs. $1/T$, considerando-se cada valor de α , obtém-se Ea como coeficiente angular da reta.

3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram registrados empregando-se um espectrômetro Perkin Elmer modelo 16PC com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Utilizando este equipamento, os resíduos sólidos assim como os produtos gasosos formados a partir de amostras submetidas à degradação térmica em um forno tubular a uma determinada temperatura foram analisados em atmosfera de nitrogênio (fluxo: 25 cm³ min⁻¹) para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os resíduos sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e os respectivos espectros de FTIR foram registrados à temperatura ambiente usando um suporte de KBr ou filme. Os resíduos gasosos foram coletados em uma célula durante o processo de degradação térmica em um forno tubular para as análises de FTIR.

4. Resultados e Discussão

4.1. Estabilidade térmica e parâmetros cinéticos

A Figura 1 mostra os termogramas obtidos para os componentes puros das blendas (A), para as blendas PANI(DBSA)/EPDM (B) e para as blendas PANI(DBSA)/EPDM vulcanizadas (C). Na Figura 1A, três etapas principais de degradação para o complexo PANI(DBSA) podem ser observadas (I: 145–244 °C, II: 400–535 °C e III: 653–810 °C), enquanto que os elastômeros EPDM e EPDM-g-AM exibem curvas com perfis similares, apresentando somente uma etapa de degradação. A massa residual ao final da análise foi de cerca de 25 % para PANI(DBSA) e praticamente zero para as borrachas. Para a EPDM, o comportamento verificado neste trabalho está de acordo com resultados reportados anteriormente na literatura [35,42,44,48]. Três etapas de degradação foram igualmente evidenciadas para as blendas PANI(DBSA)/EPDM (5, 25 e 45 phr) e PANI(DBSA)/EPDM-g-AM (25 phr), de acordo com a Figura 1B. Entretanto, embora as curvas termogravimétricas mostradas na Figura 1B assemelhem-se com aquelas referentes ao complexo PANI(DBSA) e a EPDM ou EPDM-g-AM, uma diferença clara e significativa com relação à etapa de degradação I pode ser observada. Enquanto que para o complexo PANI(DBSA) (Figura 1A) o primeiro estágio de degradação ocorre em temperaturas inferiores à 250 °C, para as blendas (Figura 1B) a faixa de temperatura associada à etapa I foi 225 – 350 °C.

As curvas termogravimétricas registradas para as blendas de PANI(DBSA)/EPDM vulcanizadas (Figura 1C) exibiram um perfil distinto daqueles destacados anteriormente nas Figuras 1A e 1B. A primeira etapa de degradação – a qual ocorre em temperaturas de até 350 °C nas Figuras 1A e 1B – desaparece na Figura 1C, sugerindo uma estabilidade maior para as blendas submetidas ao processo de vulcanização. Por outro lado, praticamente não foram observadas mudanças em relação à etapa II de decomposição (veja Tabela 1), o que está de acordo com os resultados descritos por Zilberman e col. [18], que sugeriram que o excesso de HDBSA (dopante) presente na matriz polimérica induz a degradação do agente de vulcanização, inibindo o processo de formação de radicais livres responsáveis pela reação de vulcanização. Os resultados experimentais sugerem ainda que a PANI obtida neste trabalho é altamente dopada, proporcionando um sistema de maior estabilidade térmica.

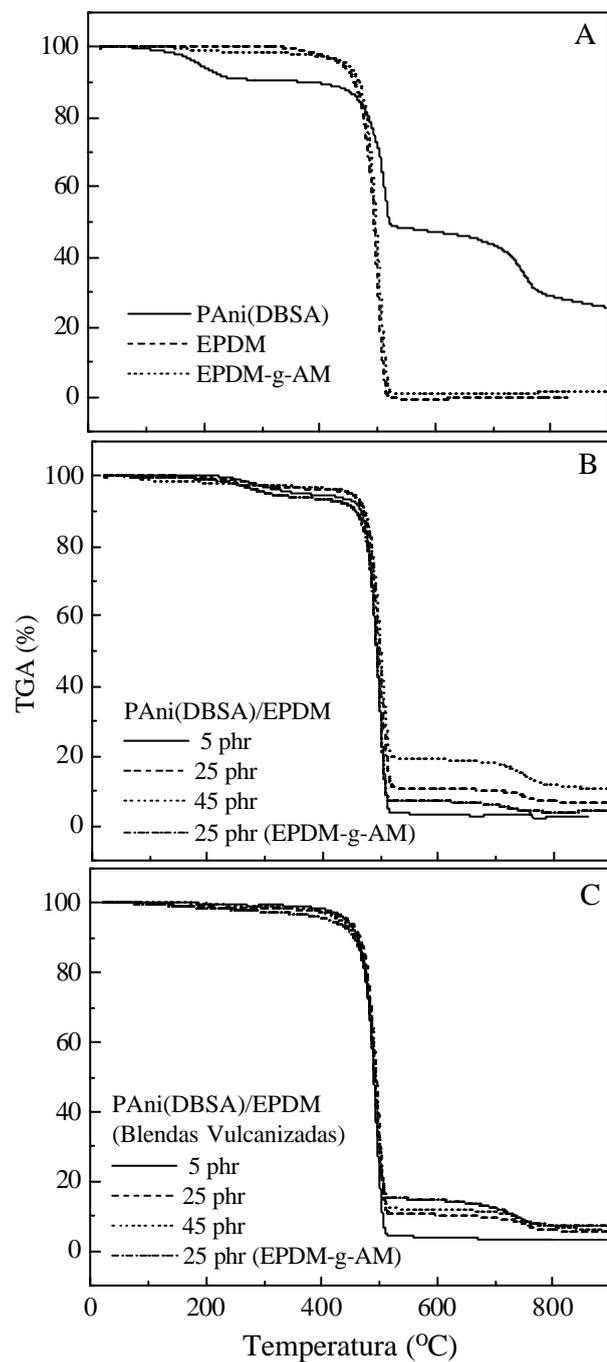


Figura 1. Curvas termogravimétricas para: (A) componentes puros, (B) blendas PANI(DBSA)/EPDM e (C) blendas PANI(DBSA)/EPDM vulcanizadas registradas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

A partir das curvas termogravimétricas (Figura 1) e da função derivada primeira das mesmas (curvas não mostradas) determinou-se a temperatura onde se registra a máxima velocidade de degradação (T_{MAX}) para as principais etapas de degradação dos componentes puros, assim como das blendas. Estes dados estão sumarizados na Tabela 1.

Para os elastômeros EPDM e EPDM-g-AM e para as blendas somente o principal processo de degradação (processo II) está descrito. A primeira perda de massa que pode ser observada para o complexo PANI(DBSA) ocorre em 145 – 244 °C (Tabela 1) e deve estar relacionada à perda de água, solvente (p-xileno; p.e. 143 °C) e oligômeros de baixo peso molecular. Entretanto, a etapa mais importante de perda de massa (52 %) ocorre na faixa de temperatura de 400 - 535 °C ($T_{MAX} = 514$ °C) e está associada ao complexo PANI(DBSA), isto foi evidenciado pelos espectros de FTIR discutidos na seqüência. Em comparação com resultados reportados anteriormente ([17-19,21], os quais indicam que a degradação do dopante ocorre na faixa de temperatura de 300 - 335 °C, o complexo PANI(DBSA) preparado neste trabalho parece demonstrar maior estabilidade térmica. Para PANI(DBSA), a etapa III (faixa de temperatura de 650 – 810 °C) está aparentemente relacionado à espécies formadas anteriormente durante a degradação térmica.

A perda de massa verificada na faixa de 225 – 350 °C (etapa I) para as blendas de PANI(DBSA)/EPDM com 5 e 25 phr (Figura 1B, tabela 1) pode ser atribuída à reação de perda do dopante e também a degradação de moléculas livres de HDBSA [21]. Contudo, um comportamento térmico semelhante (em relação à etapa I) para o complexo PANI(DBSA) e para a blenda PANI(DBSA)/EPDM (45 phr) pode ser constatado. Este fato pode também estar relacionado ao início do processo de separação de fase entre os componentes da blenda (PANI(DBSA) e EPDM) [35]. Conforme foi anteriormente destacado, o processo de degradação I praticamente não foi observado para as blendas vulcanizadas, o que sugere uma estabilidade térmica maior destes sistemas. A principal etapa de degradação (etapa II) observada na faixa de temperatura de 380 - 520 °C para as blendas vulcanizadas e não vulcanizadas, está associada à degradação simultânea do dopante ligado, da PANI e do elastômero. Para estas blendas, somente o estágio de maior importância foi considerado na análise dos parâmetros cinéticos, como apresentado na seqüência.

A Figura 2 mostra a variação da energia de ativação (E) em função da fração de perda de massa (α) para os componentes puros (A) e para as blendas PANI(DBSA)/EPDM não vulcanizadas (B) e para as blendas vulcanizadas (C).

Para o complexo PANI(DBSA) (Figura 2A), a energia de ativação foi determinada considerando-se as etapas II ($\alpha < 0.5$) e III ($\alpha > 0.5$) de degradação térmica. Para $\alpha \approx 0.5$ o valor de E situa-se na faixa de 170 – 190 kJ mol⁻¹, entretanto, para $\alpha > 0.5$ E aumenta para 210 kJ mol⁻¹, sugerindo um processo randômico de cisão das cadeias em degradação para este sistema. Este mecanismo e os valores de E são consistentes com a degradação do dopante e do polímero sugerida neste estágio de degradação térmica (400 – 535 °C). Os valores de E para a borracha de EPDM pura (Figura 2A) estão situados na faixa de 155 – 180 kJ mol⁻¹. No entanto, o elastômero de EPDM enxertado (EPDM-g-AM) demonstrou aproximadamente os mesmos valores (valor médio de 180 kJ mol⁻¹) com o aumento da fração de perda de massa. Estes resultados estão de acordo com as conclusões reportadas por Vieira e col. [48].

A Figura 2B mostra a variação de E em função de α para as blendas de PANI(DBSA)/EPDM. Como pode ser observado, o valor de E permanece aproximadamente constante conforme α aumenta para todas as proporções estudadas. Este comportamento indica que os valores de E para este sistema estão associadas principalmente com o componente da blenda em maior quantidade (EPDM), e que ocorre somente um mecanismo de degradação. Entretanto, se o conteúdo de PANI(DBSA) for considerado, o valor médio de E aumenta de aproximadamente 160 para 220 kJ mol⁻¹ quando a concentração do complexo polimérico muda de 5 para 25 phr. Porém, para 45 phr de PANI(DBSA), o valor médio de E foi 180 kJ mol⁻¹, o qual é semelhante àquele registrado para a borracha de EPDM pura. Este fato está, provavelmente, associado ao fenômeno de separação de fases entre o complexo de PANI(DBSA) e o elastômero, fenômeno este que conhecidamente ocorre quando o teor de PANI(DBSA) na blenda é elevado [35]. Para a blenda enxertada (PANI(DBSA)/EPDM-g-AM 25 phr) o valor médio de E foi 195 kJ mol⁻¹.

O efeito do processo de vulcanização sobre a estabilidade térmica das blendas é mostrado na Figura 2C. Como pode ser observado, um valor para E similar (200 kJ mol⁻¹) foi encontrado para as blendas vulcanizadas com 25 e 45 phr de PANI(DBSA). Entretanto, um incremento significativo é observado quando o teor de PANI(DBSA) é 5 phr. O valor médio de E foi, neste caso, 240 kJ mol⁻¹, sugerindo uma estabilidade térmica maior para esta blenda, estando de acordo com a faixa de temperatura 490-510 °C (Tabela 1) associada com a etapa II de degradação para este sistema.

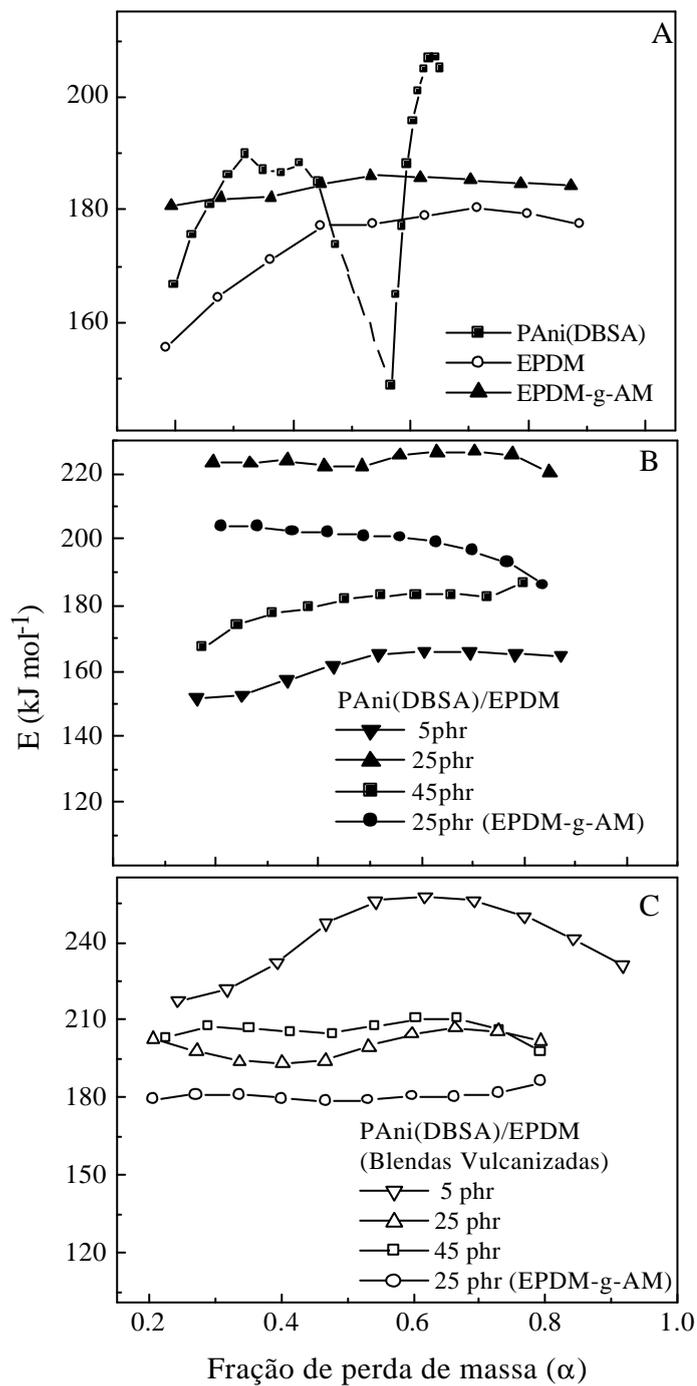


Figura 2. Variação da energia de ativação (E) em função da fração de perda de massa (α) para: (A) componentes puros, (B) blendas PANI(DBSA)/EPDM e (C) blendas PANI(DBSA)/EPDM vulcanizadas registradas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

Em resumo, a energia de ativação (Figura 2) e as temperaturas de degradação (tabela 1) indicam claramente uma maior estabilidade térmica das blendas em relação aos componentes puros. Outrossim, notou-se uma tendência à estabilidade mais elevada quando as blendas são submetidas ao processo de vulcanização, especialmente se nós considerarmos os sistemas com 5 e 45 phr de PANI(DBSA). Em termos de mecanismo de degradação, os resultados de *E* sugerem um processo de cisão randômica das cadeias poliméricas.

Tabela 1. Parâmetros termogravimétricos da degradação térmica dos componentes puros e das blendas PANI(DBSA)/EPDM.

Sistemas	Etapa	Faixa de Temperatura (° C)	T_{MAX}^a (° C)	Degradação (%)
PANI(DBSA)	I	145-244	-	9
	II	400-540	514	51
	III	650-810	753	71
EPDM	II	330-520	498	99
EPDM- g-AM	II	395-525	500	99
PANI(DBSA)/EPDM				
5 phr	II	420-520	496	96
25 phr	II	425-520	500	89
45 phr	II	415-520	498	80
PANI(DBSA)/EPDM-g-AM				
25 phr	II	415-515	498	92
PANI(DBSA)/EPDM ^b				
5 phr	II	390-510	490	95
25 phr	II	390-515	498	89
45 phr	II	380-520	496	88
PANI(DBSA)/EPDM-g-AM ^b				
25 phr	II	390-520	491	85

^aDados extraídos das curvas de DTG; ^bBlendas vulcanizadas

4.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram registrados em diferentes temperaturas com a finalidade de correlacionar as informações acerca dos produtos de degradação térmica (produtos de reação) com os resultados da análise térmica. Tendo em vista as características do complexo PANI(DBSA) empregado e sintetizado neste trabalho, os espectros de FTIR dos resíduos sólidos obtidos quando uma amostra deste complexo foi aquecida à diferentes temperaturas na faixa de degradação térmica (25 - 700 °C - Figura 1) foram inicialmente estudados (Figura 3).

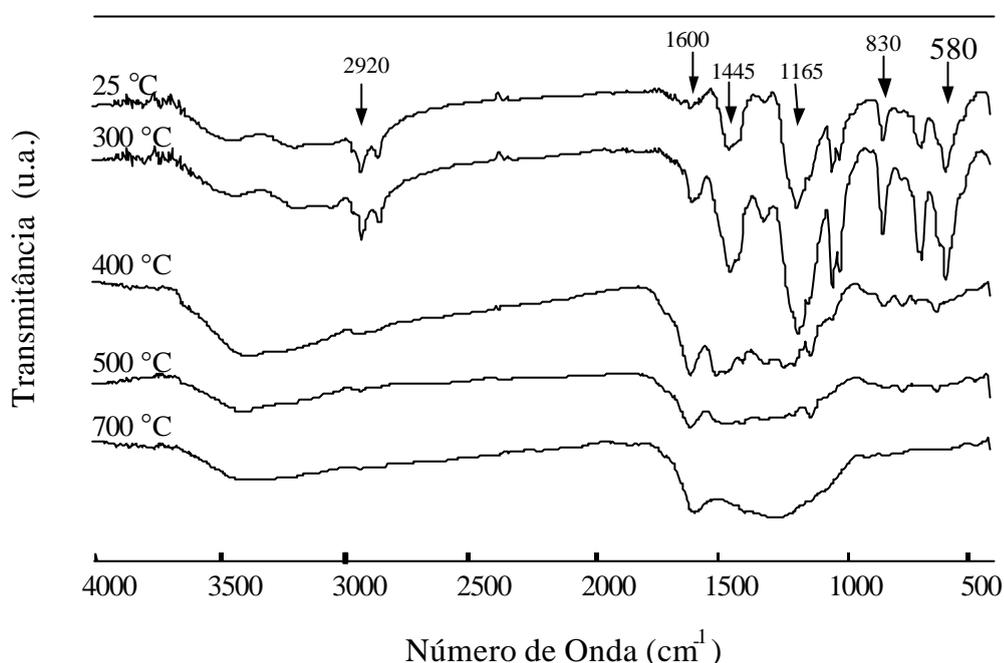


Figura 3. Espectros FTIR para os resíduos sólidos formados durante a degradação térmica do complexo PANI(DBSA) em diferentes temperaturas.

Um estudo detalhado da atribuição das bandas presentes nestes espectros, com os respectivos modos vibracionais, foi reportado por Lu e col. [19]. O principal interesse neste momento é estabelecer a relação entre as variações do espectro de FTIR com a temperatura associada à perda do dopante. Como pode ser constatado na Figura 3, os espectros registrados para os resíduos sólidos de uma amostra não tratada (25 °C) e de uma amostra tratada em 300 °C são praticamente coincidentes, exibindo um pico de alta intensidade em ca. 1165 cm^{-1} , relacionado ao grupo SO_3 . A intensidade desta banda pode ser interpretada

como uma medida do nível de dopagem do complexo [21], e, portanto, sua presença em alta intensidade sugere que o complexo PANI(DBSA) usado neste trabalho é de fato, altamente dopado, e não decompõe-se em temperaturas de até 300 °C. No entanto, quando a amostra é submetida a temperatura de 400 °C as bandas típicas do DBSA em ca. 1040 e 1006 cm^{-1} (relacionadas ao estiramento S=O), assim como em ca. 1165 cm^{-1} (SO_3), exibem um decréscimo acentuado de intensidade devido à degradação do dopante (DBSA). Este comportamento está de acordo com a Figura 1, na qual o segundo estágio de degradação ocorre na faixa de temperatura de 400 – 550 °C.

Considerando que o elastômero de EPDM é a matriz polimérica da blenda de PANI(DBSA)/EPDM, analisou-se os espectros de FTIR dos produtos gasosos formados quando esta borracha é submetida à temperaturas na faixa de 250 – 600 °C (Figura 4). As principais bandas de absorção para a borracha de EPDM em temperatura ambiente, segundo estudos anteriores [41,50], estão relacionadas com estiramento C–H (2925 e 2580 cm^{-1}), estiramento C=C (1630 cm^{-1}), deformação angular CH_2 (1460 e 720 cm^{-1}) e CH_3 (1375 cm^{-1}). O tratamento térmico deste elastômero origina resíduos sólidos cujas bandas de absorção são características de hidrocarbonetos saturados (para temperaturas de até 400 °C) e insaturados (para temperaturas acima de 400 °C) [48]. De fato, de acordo com as curvas de perda de massa (Figura 1), as bandas associadas aos compostos voláteis de EPDM somente apareceram significativamente quando a temperatura for superior a 400 °C. Por exemplo, em 500 °C, que é a temperatura de máxima velocidade de degradação (linhas pontilhadas nas Figuras 4A e 4B), bandas vibracionais típicas de estruturas saturadas (CH_3 e CH_2 em ca. 2925 e 2850 cm^{-1}) e instauradas ($=\text{CH}_2$ em ca. 3080, 990, 910 e 670 cm^{-1}) foram observadas. Além disso, a formação de dióxido de carbono também ocorre (banda em ca. 2360 cm^{-1}) em 500 °C ou em temperaturas superiores.

As Figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, os espectros de FTIR registrados para os resíduos sólidos e produtos gasosos obtidos após o tratamento térmico da blenda PANI(DBSA)/EPDM 45 phr vulcanizada. No que diz respeito aos produtos de reação as blendas não vulcanizadas demonstraram essencialmente o mesmo comportamento e, por esta razão, estes dados não estão mostrados. Na Figura 5, nota-se que as bandas são coincidentes para amostras à temperatura ambiente ou submetidas à temperatura de até 300 °C. É interessante ressaltar que um certo grau de dificuldade aparece na interpretação específica de cada banda pois este espectro contém simultaneamente

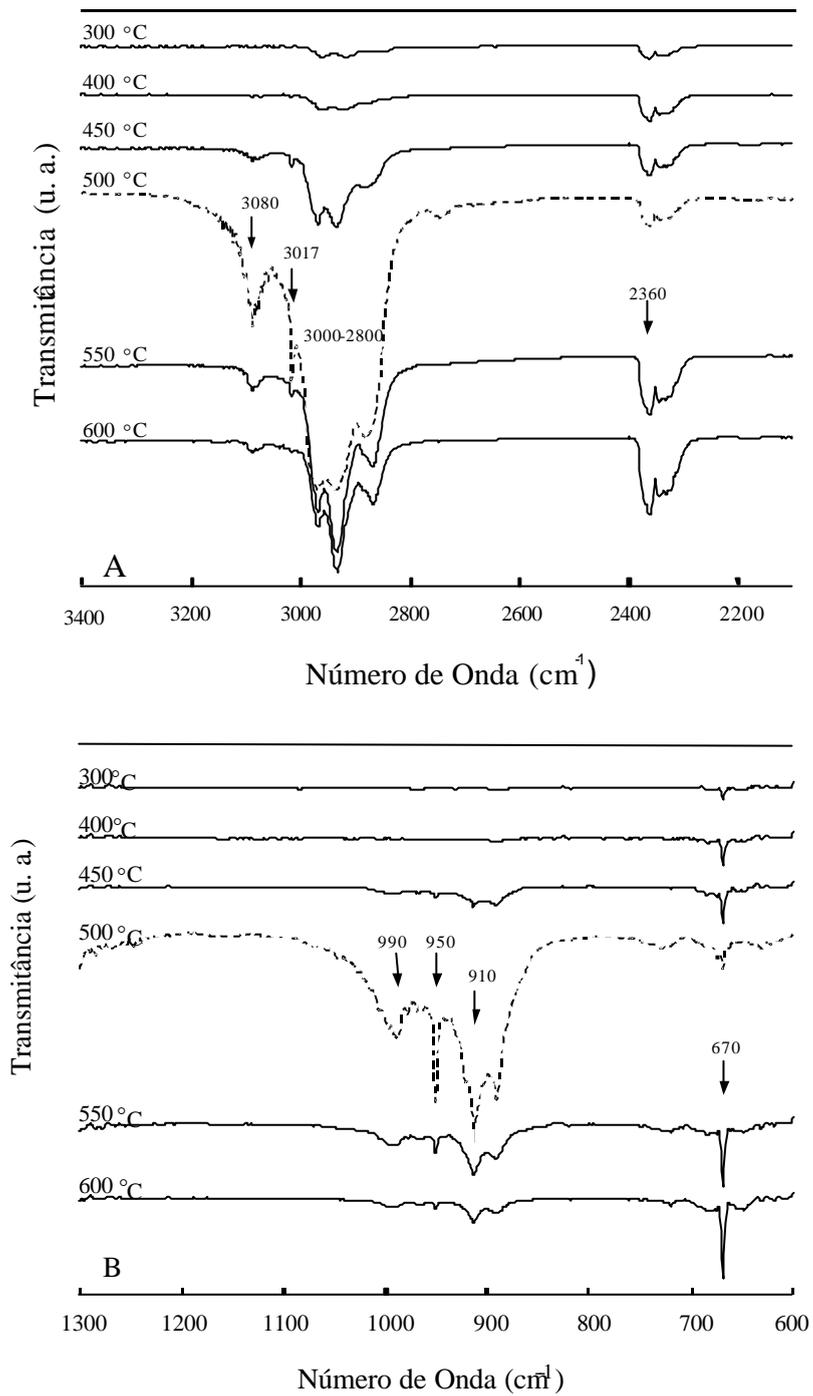


Figura 4. Espectros FTIR dos produtos gasosos obtidos durante a degradação térmica da borracha de EPDM em diferentes temperaturas: (A) 3400-2100 cm⁻¹ e (B) 1300-600 cm⁻¹.

as informações referentes à PANI, ao dopante (DBSA), à borracha de EPDM e ao agente de vulcanização. Para temperatura de até 300 °C, uma banda larga na faixa de 3700 – 2700 cm^{-1} relacionada aos estiramentos C—H e OH ligado e/ou livre pode ser vista. Entre 1800 e 500 cm^{-1} , bandas típicas de C—H em ca. 1600, 1455 e 720 cm^{-1} aparecem. Com o acréscimo da temperatura (400-450 °C) as bandas relacionadas às vibrações C—H (hidrocarbonetos saturados) e água livre aparecem com maior clareza. Para as amostras tratadas entre 500 e 700 °C foram observadas, sobretudo, bandas características de hidrocarbonetos insaturados (bandas em ca. 1600 cm^{-1}) e de grupos OH livres.

O estudo dos produtos gasosos formados durante o processo de aquecimento das amostras da blenda PANI(DBSA)/EPDM vulcanizada está sumarizado na Figura 6. Em consonância com a Figura 5, a formação de produtos gasosos começa a partir de 400 °C. Na faixa de 400 – 500 °C, bandas de absorção características de alcanos, alcenos (estiramento e deformação angular CH em ca. 3080, 2965, 1470 e 910 cm^{-1}) e água (estiramento OH em ca. 3425 e 1650 cm^{-1}), podem ser visualizadas. Vibrações moleculares referentes à água ligada foram anteriormente identificadas para outros sistemas [49,50] e, neste trabalho, verifica-se claramente que as bandas em ca. 1650 e 3425 cm^{-1} (estiramento OH) desaparecem na mesma faixa de temperatura, confirmando que as mesmas estão relacionadas à água ligada. Provavelmente, em adição à água ligada, modos vibracionais típicos de grupos N—H também aparecem tendo em vista a degradação da PANI, fato este que pode ser responsável pelo deslocamento da banda típica de água ligada reportada em outros sistemas [49,50]. Na faixa de temperatura de 550 – 600 °C, as bandas relacionadas às vibrações de grupos C—H (ca. 2965 e 1470 cm^{-1}) da borracha de EPDM tem sua intensidade diminuída, sendo que estes espectros também apresentam bandas referentes à liberação de dióxido de carbono (ca. 2360 e 2340 cm^{-1}) formado a partir da degradação da PANI. A banda em ca. 670 cm^{-1} que aparece a partir de 550 °C e está relacionada à deformação angular fora do plano de =CH₂ dos anéis da PANI, indica que estruturas insaturadas formam-se nesta faixa de temperatura. A degradação do elastômero ocorre preferencialmente até 600 °C. Acima deste valor de temperatura, as bandas relacionadas à água adsorvida desaparecem e somente as bandas de CO₂, CO (ca. 2170 cm^{-1}) e =CH₂ permanecem, sugerindo que a estrutura da PANI degrada-se também nesta temperatura e acima.

A Figura 7 mostra os espectros de FTIR para os resíduos gasosos condensados coletados para cada sistema. As bandas observadas concordam com aquelas verificadas durante o processo de degradação da borracha de EPDM, estando associadas basicamente a alcanos e alcenos.

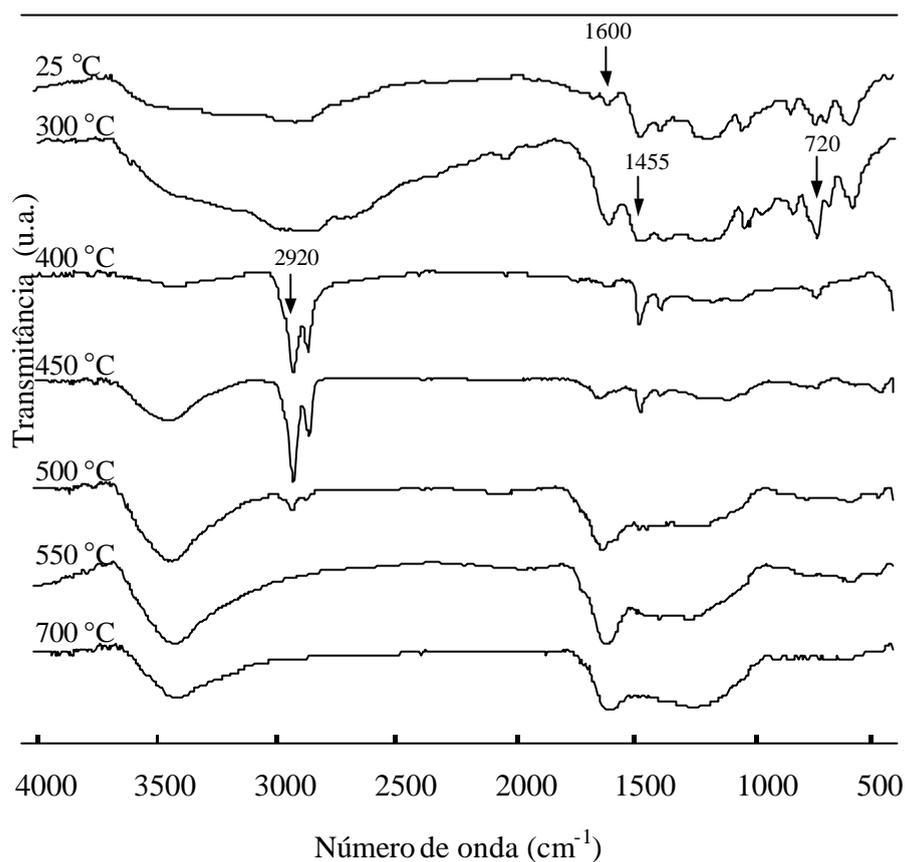


Figura 5. Espectros de FTIR para os resíduos sólidos da blenda PANI(DBSA)/EPDM (45 phr) vulcanizada formados durante a degradação térmica em diferentes temperaturas.

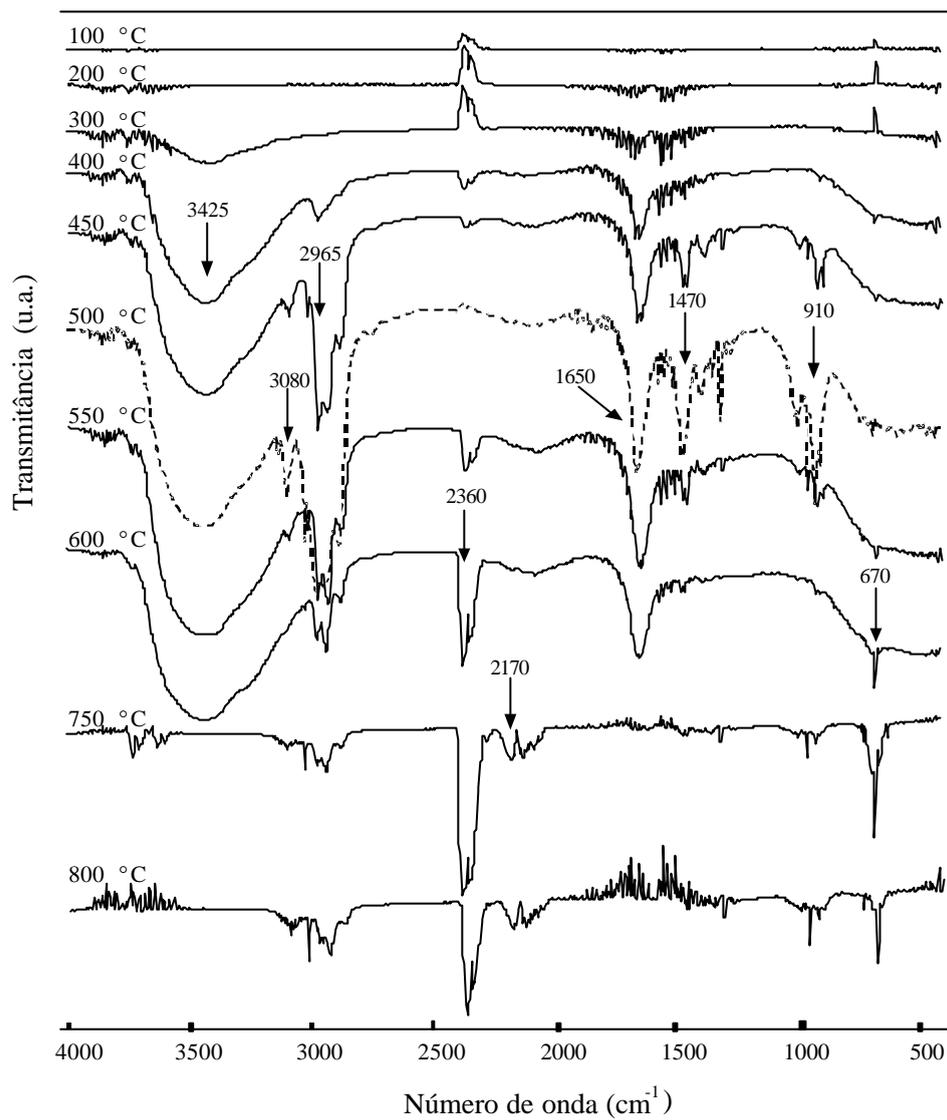


Figura 6. Espectros FTIR dos compostos voláteis formados durante o processo de decomposição térmica em diferentes temperaturas da blenda PANI(DBSA)/EPDM (45 phr).

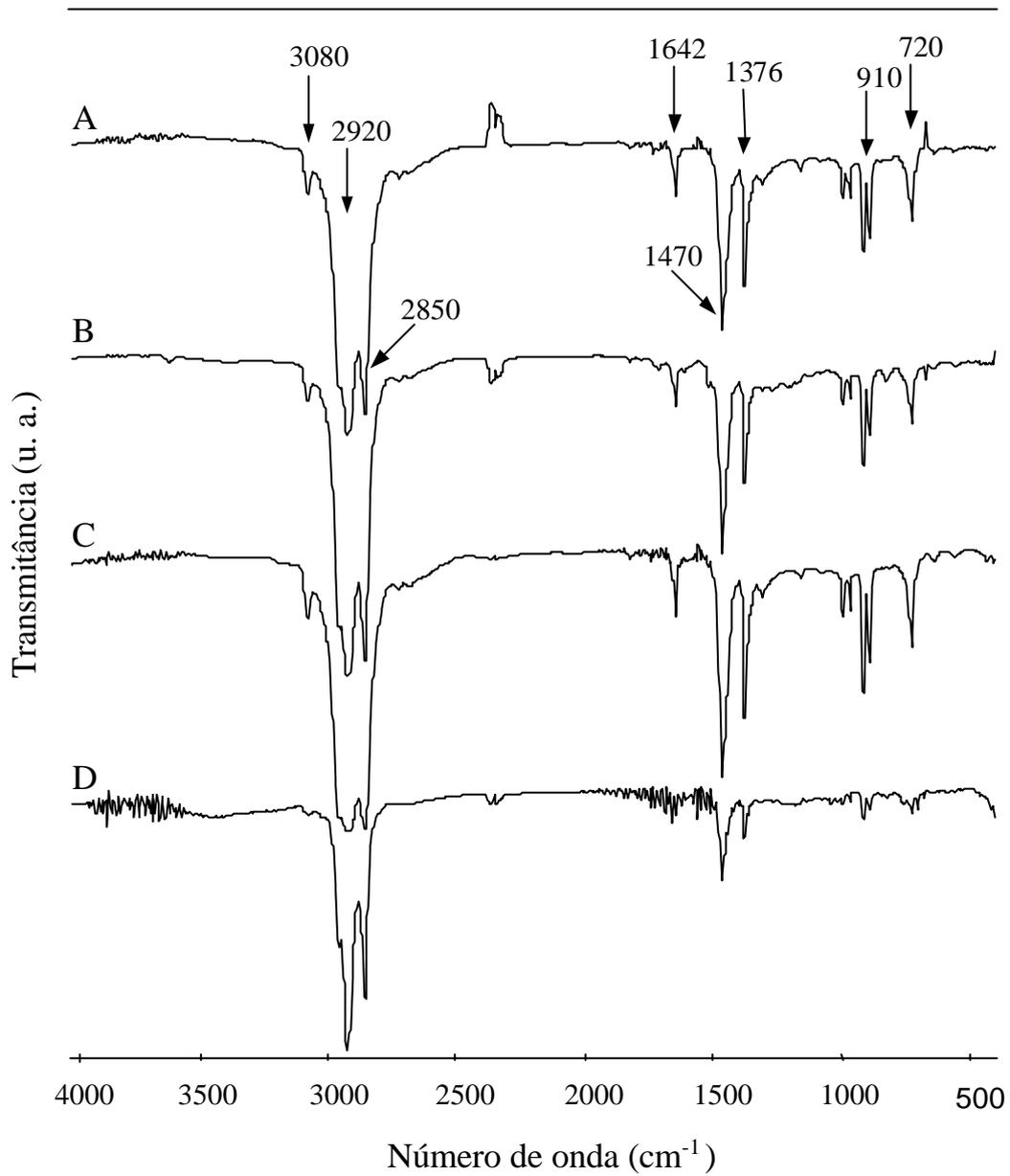


Figura 7. Espectros FTIR dos resíduos condensados formados durante a degradação térmica em diferentes temperaturas de (A) EPDM, (B) EPDM vulcanizada, (C) PANI(DBSA)/EPDM (45 phr) e (D) PANI(DBSA)/EPDM (45 phr) vulcanizada.

5. Conclusão

A partir dos resultados de TGA verificou-se que os elastômeros EPDM e EPDM-g-AM exibem somente uma etapa de degradação térmica, estando este comportamento de acordo com aqueles anteriormente reportados na literatura [48]. Entretanto, para o complexo PANI(DBSA) e para as blendas PANI(DBSA)/EPDM três etapas de degradação foram identificados. A segunda etapa (II: 380 – 520 °C) é a mais importante e corresponde à degradação do dopante ligado, da PANI e do elastômero, no caso das blendas.

Os valores de energia de ativação determinados neste trabalho demonstraram que a estabilidade térmica das blendas vulcanizadas é maior em comparação às blendas não vulcanizadas, particularmente aquelas contendo 5 phr de PANI(DBSA). Para as blendas vulcanizadas, a E situa-se na faixa de 180 – 250 kJ mol⁻¹, estes valores são superiores àqueles obtidos para os componentes puros e blendas não vulcanizadas (150 – 210 kJ mol⁻¹). Os valores de E também indicaram que o efeito do teor do complexo PANI(DBSA) na blenda, bem como a reação de enxerto, não é significativo em relação aos valores encontrados para os componentes puros. A variação de E em função da fração de perda de massa sugere que o mecanismo de degradação das blendas ocorre através de cisão randômica das cadeias.

Os espectros de FTIR obtidos para os resíduos sólidos e produtos voláteis do tratamento térmico de amostras da blenda PANI(DBSA)/EPDM vulcanizada mostraram absorções típicas associadas a hidrocarbonetos saturados e insaturados, água, dióxido de carbono e, provavelmente, compostos contendo nitrogênio. Os hidrocarbonetos identificados tanto nos resíduos sólidos como nos produtos gasosos estão relacionados principalmente com a borracha de EPDM.

Referências bibliográficas

1. MacDiarmid AG, Kaner RB. Handbook of Conducting Polymers, Stkotheim TA (Ed), Marcel Dekker, New York, Vol.1, 1986, p. 265.
2. Satoh A, Takami N, Ohsaki T., Solid State Ionics 1995; 80:291-298.
3. Takami N, Satoh A, Hara M, Ohsaki T., J Electrochem Soc 1995;142:371-378.
4. Schirmeisen M, Beck F., J Appl Electrochem 1989;19:401-409.
5. Beck F, Michaelis R., J Coating Technol 1992;64:59-67.
6. Ferreira CA, Domenech SC, Lacaze PC., J Appl Electrochem 2001;31:49-56.
7. Gazard M. Handbook of Conducting Polymers, Stkotheim TA (Ed), Marcel Dekker, Vol.1, 1986, p. 673.
8. Gustafsson G, Cao Y, Treacy GM, Klavetter F, Colaneri N, Heeger AJ., Nature 1992;357:477-479.
9. Contractor AQ, Sureshkumar TN, Narayanan R, Sukeerthi S, Lal R, Srinivasa RS. , Electrochim Acta 1994;39:1321-1324.
10. Park Y-S, Takeoka S, Yamamoto K, Tsuchida E., Mol Cryst Liq Cryst 1993;227:219-229.
11. Soga K, Ikeda S. Handbook of Conducting Polymers, Stkotheim TA (Ed), Marcel Dekker, New York, Vol.1, 1986, p. 661.
12. Otero TF. Conducting Polymers, Electrochemistry and Biomimicking Processes. Modern Aspects of Electrochemistry. White et al. (Ed), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Vol. 33, 1999, p.307.
13. Kanatzidis MG., Chem Eng News 1990;68:36-54.
14. Mattoso LHC, Química Nova 1996;19:388-399.
15. Heeger AJ., Synthetic Met 1993;57:3471-3482.
16. MacDiarmid AG. "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture), Angew Chem Int Edit 2001;40:2581-2590.
17. Titelman GI, Zilberman M, Siegmann A, Haba Y, Narkis M., J Appl Polym Sci 1997;66:2199-2208.
18. Zilberman M, Titelman GI, Siegmann A, Haba Y, Narkis M, Alperstein DJ., J Appl Polym Sci 1997;66:243-253.
19. Narkis M, Zilberman M, Siegmann A., Polym Advan Technol 1997;8:525-528.

20. Cao Y, Smith P, Heeger AJ., *Synthetic Met* 1993;57:3514-3519.
21. Kim S, Ko JM, Chung JJ., *Polym Advan Technol* 1996;7:599-603.
22. Ahlskog M, Isotalo H, Ikkala O, Laakso J, Stubb H, Österholm J-E., *Synthetic Met* 1995;69:213-214.
23. Ikkala OT, Lindholm TM, Ruohonen H, Seläntaus M, Väkiparta K., *Synthetic Met* 1995;69:135-136.
24. Davies SJ, Ryan TG, Wilde CJ, Beyer G., *Synthetic Met* 1995;69:209-210.
25. Silva JEP, Faria DLA, Torresi SIC, Temperini MLA., *Macromolecules* 2000;33:3077-3083.
26. Kababya S, Appel M, Haba Y, Titelman GI, Schmidt A., *Macromolecules* 1999;32:5357-5364.
27. Domenech SC. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
28. Gregory RV, Kimbrell WC, Kuhn HH., *Polymer Preprints* 1998;30(1):165-165.
29. DePaoli MA, Waltman RJ, Diaz AF, Bargon J., *J Chem Soc Chem Comm* 1984;15:1015-1016.
30. Morita M, Hashida I., *J Polym Sci Pol Phys* 1991;29:1567-1571.
31. Passiniemi P, Väkiparta K., *Synthetic Met* 1995;69:237-238.
32. Ikkala OT, Laakso J, Väkiparta K, Virtanen E, Ruohonen H, Järvinen H, Taka T, Passiniemi P., *Synthetic Met* 1995;69:97-100.
33. Zoppi RA, DePaoli MA., *Polymer* 1996;37(10):1999-2009.
34. Domenech SC, Bortoluzzi JH, Soldi V, Franco CV., *J Appl Polym Sci* 2003;87:535-547.
35. Faez R, Gazotti WA, De Paoli M-A., *Polymer* 1999;40:5497-5503.
36. Faez R, Schuster RH, DePaoli MA., *Eur Polym J* 2002 ;38 :2459-2463.
37. Domenech SC, Bortoluzzi JH, Soldi V, Franco CV, Gronski W, Radosch HJ. *J Polym Sci Polym Phys* 2003, Submitted.
38. Ide F, Hasegawa A., *J Appl Polym Sci* 1974;18:963-974.
39. Phan TTM, De Nicola AJJr, Schadler LS., *J Appl Polym Sci* 1998;68:1451-1472.
40. Tomova D, Kressler J, Radosch H-J., *Polymer* 2000;41:7773-7783.
41. Barra GMO, Crespo JS, Bertolino JR, Soldi V, Pires NA., *J Braz Chem Soc* 1999;10(1):31-34.
42. Faez R, DePaoli MA., *Eur Polym J* 2001; 37:1139-1143.

43. Rajeev RS, De SK, Bhowmick AK, John B., *Polym Degrad Stab* 2003;79:449-463.
44. Gamlin C, Dutta N, Roy-Choudhury N, Kehoe D, Matisons J., *Thermochim Acta* 2001;367:185-193.
45. Zaharescu T, Jipa S, Podina C., *Polymer Testing* 1998;17(2):99-106.
46. Zaharescu T, Giurginca M, Mihalcea I., *Polym Degrad Stab* 1995;48:151-154.
47. Severgnini VLS, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina*, 2002.
48. Vieira I, Severgnini VLS, Mazera DJ, Soldi MS, Pinheiro EA, Pires ATN, Soldi V., *Polym Degrad Stab* 2001;74:151-157.
49. Fang JM, Fowler PA, Tomkinson J, Hill CAS., *Carbohydr Polym* 2002;47(3):245-52.
50. Berwig E, Severgnini VLS, Soldi MS, Bianco G, Pinheiro EA, Pires ATN, Soldi V., *Polym Degrad Stab* 2003;79(1):93-98.