

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Novos Materiais Condutores para Estudos Biomecânicos: Produção de Misturas Físicas Poliméricas Constituídas por Polianilinas e Borracha de EPDM

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SUSANA CRISTINA DOMENECH

FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2002

Novos Materiais Condutores para Estudos Biomecânicos: Produção de Misturas Físicas Poliméricas Constituídas por Polianilinas e Borracha de EPDM


SUSANA CRISTINA DOMENECH

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. CÉSAR VITÓRIO FRANCO - ORIENTADOR




Prof. VALDIR SOLDI – CO-ORIENTADOR



Prof. DACHAMIR HOTZA - COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA



Dr. VALDIR SOLDI - PRESIDENTE



Dr.- Ing. DACHAMIR HOTZA



Dr. BLUMA GUENTHER SOARES



Dr. ALUISIO OTÁVIO VARGAS ÁVILA



Ph. D. ISOLDA COSTA

“What I see in Nature is a magnificent structure that we can comprehend only very imperfectly, and that must fill a thinking person with a feeling of humility. This is a genuinely religious feeling that has nothing to do with mysticism. All our science, measured against reality, is primitive and childlike - and yet it is the most precious thing we have”

Albert Einstein

A Marcelo, com amor.

*A mi familia, especialmente a mi madre, que siempre
serán mi fuerza y ejemplo de vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. C. V. Franco, pela orientação e oportunidade em realizar o doutorado.

Ao prof. V. Soldi e seu grupo de pesquisa, pela orientação e auxílio desde o começo deste trabalho.

Ao prof. Aluísio O. V. Ávila e ao grupo de biomecânica da UDESC, pelo apoio e incentivo a esta pesquisa

À prof. Isolda Costa, pelas grandes contribuições em eletroquímica.

À prof. Graça Nascimento, por seus esclarecimentos em química orgânica.

Ao Professor Dr.- Ing. H. -J. Radusch por mais uma vez, proporcionar a oportunidade de trabalhar na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, especialmente a Dr. T. Lüpke, Dr. R. Androsch, Dr. A. Wutzler e Dipl. Ing. S. Illisch, pela valiosa orientação e auxílio durante os trabalhos experimentais e aos colegas e amigos da Bulgária, Dr. D. Tomova e Dipl. Chem. S. Fragov.

Ao Professor Dr. W. Gronski, minha gratidão por sua confiança e orientação durante a realização desta pesquisa, e por ter concedido a oportunidade de realizar este trabalho na Albert-Ludwigs Universität Freiburg e aos colegas Frank Schön e Brigitte, Steffen Geppert, e Mathias Krause, pela grande ajuda e amizade. À Gabriela Savin, pelo prazer de sua companhia e amizade.

Ao Dr. Thömann, pela grande colaboração nas análises de TEM e AFM.

Ao Professor Dr. W. Burchard pelo seu apoio e auxílio nos ensaios de espalhamento de luz estático.

A todos aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram na produção deste trabalho, em especial aos amigos e colegas do LEC-LSI, Merlin, Ilana, Marlon, Marcos, Ana, Eduardo, Rogaciano e Franci.

À Patrícia B. Prates e família, pela sua companhia inseparável e amizade tão sincera.

À Janaina H. Bortoluzzi, por sua dedicação incansável na iniciação científica e amizade, meus agradecimentos. Às acadêmicas Vanessa Schmidt, Luana Pértile e Renata Pereira, pelo auxílio durante os trabalhos experimentais.

A Rafaela Reinaldo e Heitor Camargo, amigos sempre presentes.

Aos amigos Marco Zimmol e Anke Sieland, que fazem as distâncias parecerem tão pequenas.

À querida Betina P. Ferreira, por tanto otimismo e incentivo.

A Dalton Damoulis, Mario Negrello, Helton e Rosângela Netto, Aluísio e Tanira Lopes, Jorge, Helen e Sandra Beckert, meus agradecimentos.

Aos amigos de Florianópolis, em especial a Eduardo Portela, Fred Amorim, Etney Neves, João “Pará”. Fred e Ciomara Mattos, César Vinadé, Cristiano Ferreira, Alex Pizzato, Cinthia Spricigo, Valner Brusamarello e todos os amigos do Ceará, Bahia e Pará, por tantos momentos felizes.

A Renate Sudhaus, Lúcia Carpena, Ellen Klohs, Carmem R. I. Gomes, José Segura, Lorena e Enrique Garrido, Luciene Chodorowski, Carla Pires, Gabriela Tavolara, Claudia Panarotto, Daniela e Denise Teixeira, queridos amigos de sempre.

A Eliane, Augusto, Beto, Flávia, Paulo, Maurício, Vera, Gabriela, Guga, Eveline, Felipe, Rodrigo, Matheus, Débora e toda esta grande e querida família.

A minha família, por tanto carinho e incentivo.

À Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg e à Albert-Ludwigs Universität Freiburg, pelo apoio durante o doutoramento sandwich.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que sempre incentivaram a curiosidade inata de, mesmo sabendo que nunca terminaremos de descobrir o mundo e a matéria, vencer nossos limites e dar nossa pequena e humilde contribuição.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE QUADROS.....	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xiii
SIMBOLOGIA.....	xxv
BIOGRAFIA DO AUTOR.....	xxx
RESUMO.....	xxxii
ABSTRACT.....	xxxiii
 Capítulo 1	
1. Introdução e objetivos.....	1
1.1. Utilização de blendas elastoméricas condutoras em sensores biomecânicos.....	1
1.2. Considerações Gerais.....	3
1.3. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI).....	7
1.3.1. Conceito e estrutura química.....	7
1.3.2. Modelos de condução para polímeros orgânicos condutores eletrônicos.....	8
1.3.3. O fenômeno da dopagem.....	12
a) Dopagem redox ²¹	13
b) Dopagem ácido/base ⁵	14
1.4. A Poli(anilina).....	14
1.4.1. Conceito e mecanismo de polimerização.....	14
1.4.2. Composição e estrutura das diferentes fases.....	18
1.4.2.1. A base de leucoesmeraldina.....	18
1.4.2.2. O sal de leucoesmeraldina.....	19
1.4.2.3. A base de esmeraldina.....	19
1.4.2.4. O sal de esmeraldina.....	19
1.4.2.5. A pernigranilina.....	20
1.4.3. Métodos de síntese.....	21
1.4.3.1. Síntese eletroquímica.....	22
1.4.3.2. Síntese química.....	22
1.4.3.3. Processabilidade.....	24
1.5. Misturas físicas constituídas de polímeros condutores intrínsecos e polímeros convencionais.....	27
1.5.1 Misturas físicas com copolímeros de etileno-propileno e PCI.....	28

Capítulo 2

2. Síntese e caracterização dos homopolímeros.....	29
2.1. Materiais e métodos.....	29
2.1.1. Reagentes e soluções.....	29
2.1.2. Síntese química dos polímeros condutores intrínsecos.....	31
2.1.3. Obtenção dos complexos poliméricos.....	32
2.1.4. Reação de enxerto de anidrido maleico na borracha de EPDM ¹¹¹	33
2.1.5. Caracterização dos homopolímeros.....	33
2.1.5.1. Espalhamento de luz estático.....	33
2.1.5.2. Difração de Raios X de baixo ângulo (SAXS) e de ângulo largo (WAXS).....	33
2.1.5.3. Espectrometria no UV-Vis.....	34
2.1.5.4. Microscopia de força atômica (AFM).....	35
2.1.5.5. Análise térmica.....	35
2.1.5.6. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica <i>in situ</i>	35
2.1.5.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	39
2.2. Resultados.....	40
2.2.1. Otimização das condições de síntese química dos PCI.....	40
2.2.2. Análise por espalhamento de luz estático, SAXS, WAXS e AFM.....	46
2.2.3. Espectrometria no UV-Vis.....	50
2.2.4. Análise térmica.....	53
2.2.5. Voltametria cíclica dos PCI dispersos em meio eletroquímico.....	58
2.2.6. Voltametria cíclica e medidas de condutividade elétrica <i>in situ</i> de eletrodos modificados com filmes de PCI.....	64
2.2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	72
2.2.8. Conclusões.....	76

Capítulo 3

3. Produção de misturas físicas constituídas de poli(anilina) e borracha de EPDM por incorporação de agentes oxidantes e exposição a vapores do monômero.....	77
3.1. Materiais e métodos.....	77
3.1.1. Reagentes e soluções.....	77
3.1.2. Preparação das misturas poliméricas.....	78
3.1.3. Caracterização das misturas poliméricas.....	79
3.1.3.1. Microscopia ótica.....	79

3.1.3.2. Análise térmica.....	79
3.1.3.3. Espectroscopia no infravermelho.....	79
3.1.3.4. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica <i>in situ</i>	79
3.2. Resultados.....	80
3.2.1. Monitoramento gravimétrico da sorção de anilina e formação de poli(anilina) em matrizes de borracha de EPDM contendo agente oxidante e dopante ácido.....	80
3.2.2. Microscopia ótica.....	82
3.2.3. Análise térmica.....	86
3.2.4. Espectroscopia no infravermelho.....	90
3.2.5. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica de <i>in situ</i> de eletrodos modificados com misturas poliméricas.....	97
3.3. Conclusões.....	108
Capítulo 4	
4. Produção de misturas físicas constituídas de EPDM/Poli(anilina) e de EPDM/Poli(2-metilanilina) em solvente comum.....	109
4.1. Material e métodos.....	110
4.1.1. Reagentes e soluções.....	110
4.1.2. Síntese química dos polímeros condutores intrínsecos.....	111
4.1.3. Obtenção dos complexos poliméricos.....	111
4.1.4. Reação de enxerto de anidrido maleico na borracha de EPDM ¹¹¹	111
4.1.5. Preparação das misturas poliméricas.....	111
4.1.6. Reação de vulcanização.....	112
4.1.6.1. Etapa de ativação.....	113
4.1.6.1.1. Ativação com halogenetos metálicos.....	113
4.1.6.1.2. Formação de metilquinona.....	114
4.1.6.2. Formação da rede.....	115
4.1.6.3. Metodologia de vulcanização.....	115
4.1.7. Caracterização das misturas poliméricas.....	117
4.1.7.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força atômica (AFM). ..	117
4.1.7.2. Análise térmica (DSC e TGA).....	118
4.1.7.3. Espectroscopia no infravermelho.....	118
4.1.7.4. Análise termodinâmico-mecânica (DMTA).....	118
4.1.7.5. Ensaios de tensão-deformação e de histerese.....	118

4.1.7.6. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica dc <i>in situ</i> de eletrodos modificados com misturas poliméricas.....	119
4.1.7.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	119
4.2. Resultados.....	120
4.2.1. Otimização da reação de vulcanização das misturas poliméricas.....	120
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia de Força Atômica.....	126
4.2.3. Análise térmica.....	130
4.2.4. Espectroscopia no infravermelho.....	140
4.2.5. Ensaio mecânicos.....	147
4.2.5.1. Análise mecânicodinâmico-térmica (DMTA)	147
4.2.5.2. Ensaio de tensão-deformação e ensaio de histerese.....	158
4.2.6. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica dc <i>in situ</i> de eletrodos modificados com misturas poliméricas.....	164
4.2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	173
4.3. Conclusões.....	177
Capítulo 5	
5. Conclusões Finais.....	179
6. Referências bibliográficas.....	180
Anexo I.....	192
Anexo II.....	197
Anexo III.....	206
Anexo IV.....	208

LISTA DE QUADROS

	Pág.
Capítulo 1	
Quadro 1. Valores n_e para alguns agentes oxidantes ⁵⁵	23
Capítulo 2	
Quadro 2. Planejamento dos experimentos de síntese de poli(anilina).....	41
Quadro 3. Planejamento dos experimentos de síntese de poli(anilina).....	44
Quadro 4. Valores calculados do grau de oxidação de PAni.DBSA e poli(2-metilanilina).....	53
Quadro 5. Valores de Tg e ΔC_p obtidos dos termogramas da Figura 33-A.....	54
Quadro 6. Valores de Tg e ΔC_p obtidos dos termogramas da Figura 33-B.....	55
Quadro 7. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} em função do número de ciclos para poli(anilina) e poli(2-metilanilina). Velocidade de varredura: 5 mV/s. * pico mal definido.....	67
Quadro 8. Parâmetros EIE de PAni.DBSA em HCl 1 mol/L+LiCl 0,5 mol/L.....	73
Quadro 9. Parâmetros EIE de poli(2-metilanilina).DBSA em HCl 1 mol/L+LiCl 0,5 mol/L....	74
Capítulo 3	
Quadro 10. Valores de Tg e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 57-A e 57-B...	91
Quadro 11. Bandas de absorção no infravermelho para borrachas de EPDM e EPDM-g-MAH ¹¹¹	93
Quadro 12. Bandas de absorção no infravermelho para PAni.DBSA ^{55, 80}	93
Quadro 13. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para poli(anilina) pura (preparada pela mistura de 5 phr de agente oxidante e HDBSA, exposta por 24 h aos vapores de anilina). Velocidade de varredura: 1 mV/s. *pico mal definido.....	99
Quadro 14. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA. Velocidade de varredura: 1 mV/s. *pico mal definido.....	102
Capítulo 4	
Quadro 15. Parâmetros reométricos: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), diferença de torque (ΔM), torque a 90% de reação (M_{90}), tempo para torque máximo (t_{MH}) e tempo a 90% de reação (t_{90}) para o processo de vulcanização de borracha de EPDM e de blendas de EPDM/PAni.DBSA com diferentes quantidades relativas de PAni.DBSA / [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM). Temperatura reacional: 160 °C. (Valores referentes à Figura 71)	122

Quadro 16. Parâmetros reométricos: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), diferença de torque (ΔM), torque a 90% de reação (M_{90}), tempo para torque máximo (t_{MH}) e tempo para 90% de reação (t_{90}) para o processo de vulcanização de borracha de EPDM e de blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA com diferentes quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA/ [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM). Temperatura reacional: 160 °C. (Valores referentes à Figura 72).....	123
Quadro 17. Valores de Tg e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 82-A e 82-B...	138
Quadro 18. Valores de Tg e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 83-A e 83-B...	139
Quadro 19. Valores de Tg e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 84-A e 84-B...	141
Quadro 20. Valores de Tg e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 85-A e 85-B...	142
Quadro 21. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para misturas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA; EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA; EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA. Veloc. de varredura: 1 mV/s.*pico mal definido.....	168
Quadro 22. Parâmetros EIE de filme de EPDM/PAni.DBSA.....	175
Quadro 23. Parâmetros EIE de filme de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA.....	176

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Capítulo 1	
FIGURA 1. Sistema F-Scan: A) Palmilha sensorizada; B) Sistema de aquisição de dados ³	1
FIGURA 2. Detalhes da construção do sensor. A) circuito-base; B) palmilha conectada a placa de interface; C) programa de aquisição de dados.....	2
FIGURA 3. Situação atual de consumo de diferentes classes de materiais ¹³	5
FIGURA 4. Estrutura geral de alguns polímeros condutores intrínsecos ²⁰	8
FIGURA 5. Condutividades elétricas para diversos materiais ²¹	9
FIGURA 6. Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores segundo a Teoria das Bandas ¹⁵	10
FIGURA 7. Relação entre o nível de dopagem e a formação de polarons e bipolarons em polímeros conjugados ¹⁵	11
FIGURA 8. Estruturas polaron e bipolaron formadas no poli(pirrol) ¹⁵	11
FIGURA 9. Diferenças estruturais entre poli(acetileno) e poli(pirrol) ¹⁵	11
FIGURA 10. Propagação de um polaron através de um polímero conjugado ¹⁵	12
FIGURA 11. Mecanismo de polimerização da anilina segundo Wei <i>et. al.</i> ⁶⁶	15
FIGURA 12. Diagrama das fases de poli(anilina) ^{6, 55}	18
FIGURA 13. Perfil do potencial de circuito aberto (E_{oc} ECS) vs tempo para síntese química de poli(anilina) ⁵	24
FIGURA 14. Dopagem secundária. Relação entre a viscosidade de PANi dopada com CSA em soluções de clorofórmio e <i>m</i> -cresol e seu espectro eletrônico (UV-Vis), condutividade elétrica específica, difratogramas de raios-X e modelo de conformação proposto ⁶²	26
Capítulo 2	
FIGURA 15. Montagem da célula eletroquímica empregada para os experimentos de síntese dos polímeros condutores.....	31
FIGURA 16. Razão da área integral dos picos A(4eV) e A(2eV) vs (1-y) para: A) PANi.DBSA; B) poli(2-metilanilina).DBSA em soluções de NMP.....	35
FIGURA 17. Montagem da célula eletroquímica empregada para os experimentos de voltametria cíclica e medida de condutividade elétrica <i>in situ</i> dos PCI ⁸⁴	36
FIGURA 18. Diagrama esquemático para medidas de condutividade elétrica <i>in situ</i> . Largura do eletrodo: 5 μ m, largura do gap: 5 μ m ⁸⁴	37

FIGURA 19. Montagem da célula eletroquímica empregada nos experimentos de EIE.....	39
FIGURA 20. Voltamograma cíclico genérico de um filme de PANi ou poli(2-metilân timerina)....	40
FIGURA 21. Influência da concentração de monômero e de agente oxidante, tipo de agente oxidante e tempo de reação sobre o rendimento da reação de polimerização de anilina. Condições de síntese: Meio HCl 1 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , B) KIO ₃	42
FIGURA 22. Influência da concentração de monômero e de agente oxidante, tipo de agente oxidante e tempo de reação sobre o rendimento da reação de polimerização de anilina. Condições de síntese: Meio H ₂ SO ₄ 1 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , B) KIO ₃	43
FIGURA 23. Curvas E _{oc} vs tempo da síntese química de poli(anilina), segundo as condições do Quadro 3. Condições de síntese: Meio HCl 1 mol/L, anilina 0,22 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , B) KIO ₃	44
FIGURA 24. Curvas E _{oc} vs tempo da síntese química de poli(anilina), segundo as condições do Quadro 3. Condições de síntese: Meio H ₂ SO ₄ 1 mol/L, anilina 0,22 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , B) KIO ₃	44
FIGURA 25. Influência da razão monômero/oxidante e do tipo de oxidante sobre o rendimento da reação de polimerização de anilina. Condições de síntese: concentração de monômero: 0,22 mol/L, tempo de reação: 1h, temperatura: 0 °C, sob agitação. Meio: A) HCl 1 mol/L; B) H ₂ SO ₄ 1 mol/L.....	45
FIGURA 26. Micrografia de força atômica da superfície de um filme de PANi.DB SA (dopado em <i>p</i> -xileno).....	47
FIGURA 27. Difratomogramas SAXS dos complexos de polímeros condutores dopados com HDBSA em solventes de diferente natureza.....	48
FIGURA 28. Difratomogramas WAXS dos complexos de polímeros condutores dopados com HDBSA em solventes de diferente natureza.....	49
FIGURA 29. Difratomogramas WAXS de borrachas de EPDM.....	49
FIGURA 30. Micrografia de força atômica da seção transversal de borracha de: A) EPDM; B) EPDM-g-MAH _{0,5}	50
FIGURA 31. Espectros no UV-Vis de PANi.DB SA dispersa em: A) CHCl ₃ ; B) <i>p</i> -xileno.....	51

FIGURA 32. Espectros no UV-Vis de poli(2-metilnilina).DBSA dispersa em: A) CHCl ₃ ; B) <i>p</i> -xileno.....	52
FIGURA 33. Curvas DSC para: A) borrachas EPDM; B) complexos de PAni.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA dopados em solventes de diferente natureza.....	54
FIGURA 34. Curvas termogravimétricas para: A) borrachas EPDM; B) complexos de PAni.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA dopados em solventes de diferente natureza.....	57
FIGURA 35. Dependência com a ciclagem de PAni.DBSA dopada em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: CH ₃ CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF ₆ , $v = 1$ mV/s.....	59
FIGURA 36. Dependência com a ciclagem de poli(2-metilnilina).DBSA dopada em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: CH ₃ CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF ₆ , $v=1$ mV/s.....	60
FIGURA 37. Dependência com a velocidade de varredura do complexo PAni.DBSA dopado em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: CH ₃ CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF ₆ ,	61
FIGURA 38. Dependência com a velocidade de varredura do complexo poli(2-metilnilina).DBSA dopado em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: CH ₃ CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF ₆	62
FIGURA 39. Gráficos de: A) I_{pa} vs v e B) I_{pa} vs $v^{1/2}$ construídos a partir dos voltamogramas de PAni.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA dopados em solventes de diferente natureza.....	63
FIGURA 40. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica <i>in situ</i> de eletrodo de Pt modificado com PAni.DBSA dopada em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L. $v= 5$ mV/s.....	65
FIGURA 41. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica <i>in situ</i> de eletrodo de Pt modificado com poli(2-metilnilina).DBSA dopada em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L. $v= 5$ mV/s.....	66
FIGURA 42. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica <i>in situ</i> de eletrodo de Pt modificado com PAni.DBSA dopada em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.....	68
FIGURA 43. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica <i>in situ</i> de eletrodo de Pt modificado com poli(2-metilnilina).DBSA dopada em: A) CHCl ₃ e B) <i>p</i> -xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.....	69
FIGURA 44. Logaritmo da corrente de pico anódica (primeiro processo de oxidação) vs logaritmo da velocidade de varredura para PAni.DBSA e Poli(2-metilnilina).DBSA dopadas em meios diferentes.....	70

FIGURA 45. Condutividade elétrica específica em função da: A) ciclagem; B) velocidade de varredura, calculada para amostras de PAni.DBSA e de Poli(2-metil-anilina).DBSA dopadas em meios diferentes.....	71
FIGURA 46. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com filme de PAni.DBSA dopada em <i>p</i> -xileno polarizada em: A) P1: 0,00 V _{SCE} ; B) P2: 0,42 V _{SCE} ; C) P3: 0,75 V _{SCE} ; D) P4: 0,62 V _{SCE} ; E) P5: 0,31 V _{SCE} ; F) P6: 1,02 V _{SCE}	73
FIGURA 47. Circuito equivalente proposto para o sistema eletrólito/polímero condutor.....	73
FIGURA 48. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com filme de poli(2-metil-anilina).DBSA dopada em <i>p</i> -xileno polarizada em: A) P1: 0,00 V _{SCE} ; B) P2: 0,40 V _{SCE} ; C) P3: 0,80 V _{SCE} ; D) P4: 0,64 V _{SCE} ; E) P5: 0,51 V _{SCE} ; F) P6: 1,02 V _{SCE}	74
Capítulo 3	
FIGURA 49. Esquema da preparação das blendas poliméricas.....	78
FIGURA 50. Sorção de anilina em matrizes de EPDM contendo 25 phr de: (- - -) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ; (—) KIO ₃ em função do tempo de exposição ao monômero.....	81
FIGURA 51. Fração em massa de poli(anilina) em blendas de EPDM contendo inicialmente 25 phr de: (- - -) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ; (—) KIO ₃ em função do tempo de polimerização.....	81
FIGURA 52. Microscopia ótica da superfície de matrizes constituídas de borracha de EPDM (100 phr), HDBSA e diferentes quantidades de agente oxidante (indicados nas micrografias): A, B, C, D) antes da exposição aos vapores de anilina; A', B', C', D') após 24h de exposição aos vapores de anilina.....	83
FIGURA 53. Microscopia ótica da superfície de matrizes constituídas de borracha de EPDM-g-MAH _{0,5} (100 phr), HDBSA e diferentes quantidades de agente oxidante (indicados nas micrografias): A, B, C, D) antes da exposição aos vapores de anilina; A', B', C', D') após 24h de exposição aos vapores de anilina.....	84
FIGURA 54. Microscopia ótica da superfície de matrizes constituídas de borracha de EPDM-g-MAH _{1,9} (100 phr), HDBSA e diferentes quantidades de agente oxidante (indicados nas micrografias): A, B, C, D) antes da exposição aos vapores de anilina; A', B', C', D') após 24h de exposição aos vapores de anilina.....	85
FIGURA 55. Curvas termogravimétricas de A): (—) EPDM; (— x) PAni; matrizes de EPDM (100 phr) contendo HDBSA e: (- - -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ após a polimerização da anilina; B): (—) EPDM; (— x) PAni; matrizes de EPDM (100 phr) contendo HDBSA e: (- - -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de KIO ₃ após a polimerização da anilina..	87

- FIGURA 56. Curvas termogravimétricas de A: (—) EPDM-g-MAH_{1,9}; (— x) PAni; matrizes de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr) contendo HDBSA e: (- -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈ após a polimerização da anilina; B: (—) EPDM; (— x) PAni; matrizes de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr) contendo HDBSA e: (- -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de KIO₃ após a polimerização da anilina..... 88
- FIGURA 57. Calorimetria diferencial de varredura para: A) matrizes de EPDM (100 phr) contendo HDBSA e: (—) 5; (- -) 15; (• •) 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈ após a polimerização da anilina; B): matrizes de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr) contendo HDBSA e: (—) 5; (- -) 15; (• •) 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈ após a polimerização da anilina..... 91
- FIGURA 58. Espectros no infravermelho de: A) PAni.DBSA, B) borracha de EPDM; C) blenda EPDM/PAni.DBSA (preparada com 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈)..... 95
- FIGURA 59. Espectros no infravermelho de: A) PAni.DBSA, B) borracha de EPDM-g-MAH_{1,9}; C) blenda EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA (preparada com 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈).... 95
- FIGURA 60. Dependência com a ciclagem de filme de PAni.DBSA preparado a partir da exposição de HDBSA e 5 phr de: A) KIO₃, B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, v = 1 mV/s..... 99
- FIGURA 61. Dependência com a ciclagem de blendas de EPDM/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO₃; B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, v = 1 mV/s.... 100
- FIGURA 62. Dependência com a ciclagem de blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO₃; B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, v = 1 mV/s..... 101
- FIGURA 63. Dependência com a velocidade de varredura de filme de PAni.DBSA preparado a partir da exposição de HDBSA e 5 phr de: A) KIO₃, B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L..... 103
- FIGURA 64. Dependência com a velocidade de varredura de blendas de EPDM/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO₃ ;B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L..... 104
- FIGURA 65. Dependência com a velocidade de varredura de blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO₃; B)(NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L..... 105

FIGURA 66. Logaritmo da corrente de pico anódica (primeiro processo de oxidação) vs logaritmo da velocidade de varredura para PAni.DBSA e para misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA preparadas com diferentes tipos e concentrações de agentes oxidantes.....	106
FIGURA 67. Condutividade elétrica dc específica em função da: A) ciclagem; B) velocidade de varredura, calculada para amostras de PAni.DBSA e de blendas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA de diferentes composições.....	107
Capítulo 4	
FIGURA 68. Esquema do equipamento utilizado na preparação de misturas poliméricas em solvente comum.....	111
FIGURA 69. Esquema de curva reométrica para a reação de vulcanização de borrachas ¹²⁴	116
FIGURA 70. Geometria e dimensões de amostras para ensaios de tensão-deformação e de histerese ¹³⁰	119
FIGURA 71. Cinética de vulcanização para borracha de EPDM e para misturas de EPDM/PAni.DBSA. As concentrações relativas de PAni.DBSA/ [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM) e temperatura de reacional, são indicadas na Figura.....	122
FIGURA 72. Cinética de vulcanização para borracha de EPDM e para misturas de EPDM/Poli(2-metilanilina). As concentrações relativas de poli(2-metilanilina)/ [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM), juntamente com a temperatura de reação, são indicadas na Figura.....	123
FIGURA 73. Torque mínimo (ML) vs concentração relativa de polímero condutor em blendas preparadas com 100 phr de EPDM e: (-□-) 5, (-●-) 10 phr de [®] Vulcaresen PA 510.....	124
FIGURA 74. Micrografias de força atômica de matriz de borracha de: A) EPDM; B) EPDM-g-MAH _{1,9} contendo 5 phr de [®] Vulcaresen PA 510, após a reação de vulcanização.....	127
FIGURA 75. Micrografia eletrônica de transmissão de uma mistura de EPDM/PAni.DBSA contendo quantidades relativas de 45 phr de PAni.DBSA e 15 phr de [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM) antes da reação de vulcanização.....	127
FIGURA 76. Micrografias eletrônicas de transmissão de blendas de EPDM/PAni.DBSA contendo concentrações relativas de PAni.DBSA e [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM): A) 5/5; B) 45/15; e blendas de EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA contendo concentrações relativas de PAni.DBSA e [®] Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM-g-MAH _{1,9}): C) 5/5; D) 45/15 após a reação de vulcanização.....	128

FIGURA 77. Micrografias eletrônicas de transmissão de blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA) contendo concentrações relativas de poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM): A) 5/5; B) 45/15; e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina) contendo concentrações relativas de poli(2-metilnilina) e [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): C) 5/5; D) 45/15 após a reação de vulcanização..... 129

FIGURA 78. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) PAni.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (- -) 5; (...) 15; (-.) 25; (-..) 35; (-o-) 45 phr de PAni.DBSA, e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) PAni.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): (- -) 5; (...)15; (-.) 25; (-..) 35; (-o-) 45 phr de PAni.DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização..... 132

FIGURA 79. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) Poli(2-metilnilina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (- -) 5; (...) 15; (-.) 100/25; (-..) 100/35; (-o-) 100/45 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA, e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) Poli(2-metilnilina).DBSA (dopada em clorofórmio)e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): (- -) 5; (...)15; (-.) 25; (-..) 35; (-o-) 45 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização..... 133

FIGURA 80. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) PAni.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (- -) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-..) 35/15; (-o-) 45/15; e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) PAni.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (- -) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-..) 35/15; (-o-) 45/15. Amostras vulcanizadas..... 135

- FIGURA 81. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) Poli(2-metilnilina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (— —) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-..) 35/15; (-o-) 45/15; e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) Poli(2-metilnilina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (— —) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-..) 35/15; (-o-) 45/15. Amostras vulcanizadas..... 136
- FIGURA 82. Calorimetria diferencial de varredura para blendas de: A) EPDM/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (— —) 5; (...) 15; (-.) 25; (-..) 35 e (- o -) 45 phr de PAni.DBSA, e de B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) e: (— —) 5; (...) 15; (-.) 25; (-..) 35 e (- o -) 45 phr de PAni.DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização..... 138
- FIGURA 83. Calorimetria diferencial de varredura para blendas de: A) EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (— —) 5; (...) 15; (-.) 25; (-..) 35 e (- o -) 45 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA, e de: B) EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) e: (— —) 5; (...) 15; (-.) 25; (-..) 35 e (- o -) 45 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização..... 139
- FIGURA 84. Calorimetria diferencial de varredura para blendas de: A) EPDM/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (— —) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-..) 35/15 e (- o -) 45/15, e de: B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (— —) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-..) 35/15 e (- o -) 45/15. Amostras vulcanizadas..... 141

- FIGURA 85. Calorimetria diferencial de varredura para blendas de: A) EPDM/Poli(2 metilanilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) quantidades relativas de Poli(2 metilanilina).DBSA e $\text{\textcircled{R}}$ Vulcaresen PA510 (phr): (—) 5/5; (...) 15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15 (- o -) 45/15, e de: B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g MAH_{1,9}) quantidades relativas de Poli(2-metilanilina).DBSA e $\text{\textcircled{R}}$ Vulcaresen PA510 (phr): (-) 5/5; (..) 15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15 e (- o -) 45/15. Amostra vulcanizadas..... 142
- FIGURA 86. Espectros no infravermelho de: A) PAni.DBSA, B) borracha de EPDM; C) blenda de EPDM/PAni.DBSA com quantidades relativas de PAni.DBSA/ $\text{\textcircled{R}}$ Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM) 25/10, amostra vulcanizada..... 145
- FIGURA 87. Espectros no infravermelho de: A) PAni.DBSA; B) borracha de EPDM-g-MAH_{1,9}; C) blenda de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA com quantidades relativas de PAni.DBSA/ $\text{\textcircled{R}}$ Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): 25/10, amostra vulcanizada..... 145
- FIGURA 88. Espectros no infravermelho de: A) Poli(2-metilanilina).DBSA; B) borracha de EPDM; C) blenda de EPDM/Poli(2-metilanilina).DBSA com quantidades relativas de Poli(2-metilanilina).DBSA/ $\text{\textcircled{R}}$ Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM) 25/10, amostra vulcanizada..... 146
- FIGURA 89. Espectros no infravermelho de: A) Poli(2-metilanilina).DBSA, B) borracha de EPDM-g-MAH_{1,9}; C) blenda de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanilina).DBSA com quantidades relativas de Poli(2-metilanilina).DBSA/ $\text{\textcircled{R}}$ Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): 25/10, amostra vulcanizada..... 146
- FIGURA 90. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) Tan δ vs temperatura para: (—) EPDM; (-□-) PAni.DBSA e blendas de EPDM/PAni.DBSA (phr) contendo: (—) 5; (...)15 e (-) 25 phr de PAni.DBSA. Amostras não vulcanizadas..... 150
- FIGURA 91. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) Tan δ vs temperatura para: (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) PAni.DBSA e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA (phr) contendo: (—)5; (...)15 e (-) 25 phr de PAni.DBSA. Amostras não vulcanizadas..... 151

- FIGURA 92. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: (—) EPDM; (-□-) Poli(2-metilnilina).DBSA e blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo: (—)5; (...)15 e (-.) 25 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA. Amostras não vulcanizadas..... 152
- FIGURA 93. A) Módulo de armazenamento (E') vs. Temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) Poli(2-metilnilina).DBSA e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA (phr) contendo: (—)5; (...)15 e (-.) 25 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA. Amostras não vulcanizadas..... 153
- FIGURA 94. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blendas de EPDM/PAni.DBSA contendo quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (...)15/10 e (-.) 25/10. Amostras vulcanizadas..... 154
- FIGURA 95. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (...)15/10; (-.) 25/10; (-.) 35/15. Amostras vulcanizadas..... 155
- FIGURA 96. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (...)15/10 e (-.) 25/10. Amostras vulcanizadas..... 156
- FIGURA 97. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (...)15/10 e (-.) 25/10. Amostras vulcanizadas..... 157
- FIGURA 98. Tensão de resistência máxima e deformação na ruptura de blendas de: A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA, com diferentes concentrações relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas..... 159
- FIGURA 99. Tensão de resistência máxima e deformação na ruptura de blendas de: A) EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA, com diferentes concentrações relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas..... 160

FIGURA 100. Histerese e tensão a 200 % de alongamento para blendas de: A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA, com diferentes concentrações relativas de PAni.DBSA e [®] Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas.....	162
FIGURA 101. Histerese e tensão a 200 % de alongamento para blendas de: A) EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA; B) EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA, com diferentes concentrações relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®] Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas.....	163
FIGURA 102. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica dc <i>in situ</i> de blendas de A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA; 45/15 phr de PAni.DBSA/ [®] Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura: 1 mV/s.....	166
FIGURA 103. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica dc <i>in situ</i> de blendas de A) EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA; B) EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA; 45/15 phr de Poli(2-metilnilina)/ [®] Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura: 1 mV/s.....	167
FIGURA 104. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica dc <i>in situ</i> de blendas de A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA; 45/15 phr de PAni.DBSA/ [®] Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.....	169
FIGURA 105. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica dc <i>in situ</i> de blendas de A) EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA; B) EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA; 45/15 phr de Poli(2-metilnilina)/ [®] Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.....	170
FIGURA 106. Logaritmo da corrente de pico anódica (segundo processo de oxidação) vs logaritmo da velocidade de varredura para blendas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA; EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA. Blendas contendo quantidades relativas de polímero condutor e [®] Vulcaresen PA510 (phr) 45/15.....	171

FIGURA 107. Condutividade elétrica de específica em função da: A) ciclagem; B) velocidade de varredura, calculada para amostras de blendas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA, EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA. Blendas contendo quantidades relativas de polímero condutor e [®] Vulcaresen PA510 (phr) 45/15.....	172
FIGURA 108. Diagrama Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com filme de EPDM.....	173
FIGURA 109. Circuito equivalente proposto para o sistema eletrólito/EPDM.....	174
FIGURA 110. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com blenda de EPDM/PAni.DBSA (contendo quantidades relativas de PAni.DBSA e [®] Vulcaresen PA 510 (phr): 45/15) polarizada em: A) P1: 0,00 V _{SCE} ; B) P2: 0,42 V _{SCE} ; C) P3: 0,75 V _{SCE} ; D) P4: 0,62 V _{SCE} ; E) P5: 0,31 V _{SCE} ; F) P6: 1,02 V _{SCE} . Meio: HCl 1 mol/L+LiCl 0.5 mol/L.....	175
FIGURA 111. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com blenda de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA (contendo quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®] Vulcaresen PA 510 (phr): 45/15) polarizada em: A) P1: 0,00 V _{SCE} ; B) P2: 0.42 V _{SCE} ; C) P3: 0,75 V _{SCE} ; D) P4: 0,62 V _{SCE} ; E) P5: 0,31 V _{SCE} ; F) P6: 1,02 V _{SCE} . Meio: HCl 1 mol/L+LiCl 0,5 mol/L.....	176

SIMBOLOGIA

- A – área do eletrodo [cm^2]
ABS – copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
AFM – Microscopia de força atômica
Ag – prata
BR – borracha butílica
C – capacitância [$\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$]
CSA – ácido *d,l*-cânforsulfônico
C.E. – contra-eletrodo
 c_{ox}^* - concentração da substância [$\text{mol}.\text{L}^{-1}$]
CPE – elemento de fase constante [$\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$]
CV – voltametria cíclica
d – espessura do filme polimérico [μm]
dc – corrente contínua
DMF – Dimetilformamida
DMTA – análise termodinâmico-mecânica
 D_{ox} – Coeficiente de difusão (para o processo de oxidação do polímero) [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$]
DSC – calorimetria diferencial de varredura
DTG – termogravimetria derivativa
 E' – módulo de armazenamento [Pa]
 E'' – módulo de perda [Pa]
EB – base de esmeraldina
ECS – eletrodo de calomelano saturado de cloreto de potássio
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ENH – Eletrodo normal de hidrogênio (padrão)
 E_{oc} – Potencial de circuito aberto [V]
 E_{ox} – Potencial de oxidação [V]
 E_{pa} – Potencial de pico anódico [V]
 E_{pc} – Potencial de pico catódico [V]
EPDM – terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno (borracha de EPDM)
EPDM-g-MAH_{0,5} – borracha de EPDM enxertada com 0,5 % de anidrido maleico
EPDM – borracha de EPDM enxertada com 1,9 % de anidrido maleico

- ER- Espectroscopia Raman
- E.R. – eletrodo de referência
- ES – sal de esmeraldina
- E.T. – eletrodo de trabalho
- F – constante de Faraday [96500 C.mol⁻¹]
- F_c - ferroceno
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
- G_{pol} – condutância do filme polimérico
- HDBSA – Ácido dodecilbenzeno sulfônico
- HDPE – Poli(etileno) de alta densidade
- I – corrente [A]
- i_F – corrente faradaica [A]
- i_Ω - corrente ôhmica [A]
- I_{pa} – corrente de pico anódica [μA]
- I_{pc} – corrente de pico catódica [μA]
- K – razão molar monômero/agente oxidante
- l – comprimento de uma trilha no microcircuito de platina [mm]
- LDPE – poli(etileno) de baixa densidade
- LEB – base de leucoesmeraldina
- LED – diodo emissor de luz
- LLDPE – poli(etileno) linear de baixa densidade
- LPPP- poli(*p*-fenileno) substituído
- m₁ – peso da amostra imediatamente após a retirada da imersão [g]
- m₂ - peso da amostra após 24h da retirada imersão [g]
- M₉₀ – torque a 90% de reação completa [N.m]
- MAH – anidrido maleico
- MEH-PPV - poli(2-metóxi- 5-(2-etil-hexóxi)1,4-fenileno vinileno
- MH – torque máximo [N.m]
- ML – torque mínimo [N.m]
- \overline{M}_w - peso molecular ponderal médio [g.mol⁻¹]
- n – número de elétrons que participam do processo de oxi-redução

- n - número de trilhas do circuito do microeletrodo de platina
- n_{an} - número de moles de anilina
- n_e - número de elétrons necessários para reduzir uma molécula de agente oxidante
- NMP - *N*-metil pirrolidinona
- n_{ox} - número de moles de agente oxidante
- NR - borracha nitrílica
- PADPA - *p*-aminodifenilamina
- PAni - poli(anilina)
- PAni.DBSA - complexo de polianilina dopado com ácido dodecilbenzeno sulfônico
- PB - pernigranilina
- PCE - Polímeros Condutores Extrínsecos
- PCI - Polímeros Condutores Intrínsecos
- PE - poli(etileno)
- PEDOT - poli(etileno dióxítiofeno)
- PHT - poli(heptadieno)
- P3HT - poli(3-hexil tiofeno)
- phr - partes de substância adicionadas a cada 100 partes de borracha na blenda polimérica
- PITN - poli(isotionaftaleno)
- PMMA - poli(metacrilato de metila)
- Poli(2-metilanilina).DBSA - poli(2-metilanilina) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico
- PP - poli(propileno)
- PPP - poli(*p*-fenileno)
- PPS - poli(*p*-sulfeto de fenileno)
- PPSA - ácido poli(estireno sulfônico)
- PPV - poli(*p*-fenileno vinileno)
- PS - poli(estireno)
- Pt - platina
- PVA - poli(álcool vinílico)
- PVC - poli(cloreto de vinila)
- PVS - ácido poli(vinil sulfônico)
- Q - grau de inchamento
- R - constante dos gases [8,3143 JK⁻¹mol⁻¹]
- R₁ - resistência de alta frequência no diagrama de impedância [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

- R_2 e R_3 – resistências de média e baixa frequência no diagrama de impedância [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
- R_o – resistor empregado na construção da célula de medida de condutividade elétrica [Ω]
- R_{pol} – resistência do polímero [Ω]
- R_{tot} – resistência total [Ω]
- R_{zw} – média das resistências em paralelo [Ω]
- R_m – Resistência medida [Ω]
- RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear no carbono 13
- R_s – resistência do eletrólito [Ω]
- SBS – copolímero de estireno-butadieno-estireno
- SAXS – Difração de raios-X de baixo ângulo
- Semi-IPN – semi-redes interpenetrantes
- T – temperatura [K]
- t_{90} – tempo para 90% de reação completa [min]
- $\tan \delta$ - tangente de perda (razão entre os valores de E'' e E')
- TBSA – ácido tetrapropilbenzeno sulfônico
- TBuPF₆ – tetrabutyl hexafluorofosfato
- TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- T_g – temperatura de transição vítrea [$^{\circ}\text{C}$]
- TGA – análise termogravimétrica
- THF – Tetrahidrofurano
- t_{MH} – tempo para torque máximo [min]
- U_m – tensão medida [V]
- UV-Vis – Espectrometria no UV-Vis
- V – velocidade de varredura [mV/s]
- Vulcaresen PA 510 – resina fenólica empregada como agente de vulcanização
- W – largura do espaçamento entre as trilhas do circuito [μm]
- WAXS – Difração de raios-X de ângulo largo
- X – fração molar [%]
- ΔC_p – calor específico [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
- ΔE – diferença entre E_{pa} e E_{pc} [V]
- ΔM – diferença entre torque máximo e torque mínimo [N.m]
- γ - rendimento aparente da reação de polimerização [%]

λ - comprimento de onda [nm]

σ - condutividade elétrica específica [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]

BIOGRAFIA DO AUTOR

Nascida na cidade de Mendoza (Argentina) em 1970. Mudou-se para a cidade de Porto Alegre (Brasil) em 1979, onde cursou a maior parte dos estudos primário e secundário, no Instituto Porto Alegre (IPA).

Cursou Química e Licenciatura em Química na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (Porto Alegre – RS) no período de 1988 a 1992. No ano de 1990 realizou estágio no Laboratório de Análises Toxicológicas do Instituto de Pesquisas Biológicas (Porto Alegre – RS). No ano de 1991 estagiou na Escola Estadual Dom João Becker, em licenciatura em química.

Iniciou em 1992 como bolsista CAPES o curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre – RS) sob orientação do Prof. Carlos Arthur Ferreira, na área de materiais poliméricos (polímeros condutores eletrônicos), concluído em 1997.

Realizou estágio no Centro de Pesquisa em Materiais, na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (Alemanha), de 1995 a 1996.

Trabalhou em pesquisa na área de eletroquímica, corrosão e revestimentos poliméricos condutores como bolsista DTI- CNPq de 1996 a 1998, na Universidade de Caxias do Sul (RS).

Iniciou doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (ênfase em materiais poliméricos) na Universidade Federal de Santa Catarina (Florianópolis - SC) em 1998 sob orientação do prof. César V. Franco e co-orientação do prof. Valdir Soldi, como bolsista CNPq. Nos anos 2000 e 2001, realizou doutoramento-sandwich na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg e Albert-Ludwigs Universität Freiburg (Alemanha) sob orientação dos professores Hans-Joachim Radusch e Wolfram Gronski, concluído em 2002.

RESUMO

O presente trabalho trata da preparação de misturas de poli(anilina), um polímero condutor eletrônico, e borracha de EPDM, um terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno. Os materiais foram preparados por vários métodos. Obtiveram-se blendas de EPDM/PAni a partir da incorporação mecânica do oxidante e do dopante à borracha e exposição a vapores de anilina. Testou-se também o uso anidrido maleico, enxertado à borracha de EPDM, como agente compatibilizante. As blendas obtidas desta forma apresentam eletroatividade e condutividade elétrica. Porém são imiscíveis e apresentam uma série de limitações, como a ocorrência de ligações secundárias, ou sobreoxidação do polímero condutor ocasionadas pela presença do agente oxidante na matriz de borracha, a inibição da ação do anidrido maleico na compatibilização dos componentes pelo agente oxidante e a diminuição da estabilidade térmica das misturas. A segunda metodologia, consistiu na dissolução da borracha de EPDM e do polímero condutor já sintetizado, em um solvente comum. Esta técnica permite a obtenção de filmes de espessura controlável, os quais podem ser vulcanizados sem a necessidade da adição de aditivos iniciadores ou estabilizantes. Por outro lado, estes materiais apresentam condutividade elétrica suficiente e propriedades mecânicas semelhantes às de um elastômero, características importantes para serem empregados como sensores para uso em estudos ortopédicos.

ABSTRACT

In this work, blends of poly(aniline), a conductive polymer, and EPDM rubber, an ethylene-propylene-5-ethylidene-2-norbornene terpolymer were prepared by various methods. Blends of EPDM/PAni were obtained starting from the mechanical incorporation of the oxidant and of the dopant into the rubber and exposure to aniline vapor. The use of maleic anhydride, grafted into the EPDM rubber, was tested as a compatibilizer. The blends obtained by this route present electroactivity and electrical conductivity. However, they are immiscible and present some limitations, as the occurrence of secondary reactions or overoxidation of the conductive polymer, the inhibition of the components compatibilization and the decrease of the thermal stability of the mixtures caused by the presence of the oxidant in the rubber matrix. The second methodology consisted of the dissolution of the EPDM rubber and of the already synthesized conductive polymer in a common solvent. This technique allows the production of films with controllable thickness, which can be vulcanized without the need of initiators or stabilizers. These materials present enough electrical conductivity and mechanical properties similar to an elastomer. Such properties are important in the use of these materials as sensors for orthopaedic studies.

1. Introdução e objetivos

1.1. Utilização de blendas elastoméricas condutoras em sensores biomecânicos

A análise da marcha é uma das linhas de investigação da biomecânica, a qual possui caráter interdisciplinar na sua interdependência com a física, medicina, fisioterapia, engenharia mecânica e engenharia de materiais, entre outras. A análise detalhada do movimento humano pode revelar problemas neurológicos e ortopédicos, bem com distinguir parâmetros importantes no estudo tanto do indivíduo normal quanto daquele com algum distúrbio. A marcha pode ser avaliada por vídeo, plantigrafia, ou sensores conectados à planta dos pés. Vários estudos têm sido realizados¹⁻² no intuito de desenvolver novos materiais, técnicas de manufatura de calçados e sensores eficientes, que reduzam a pressão plantar, prevenindo danos e dor a indivíduos com doenças como a diabetes, a doença de Hansen e artrite reumatóide. Alguns destes sensores são produzidos industrialmente e permitem monitorar a pressão plantar em tempo real (Figura 1).

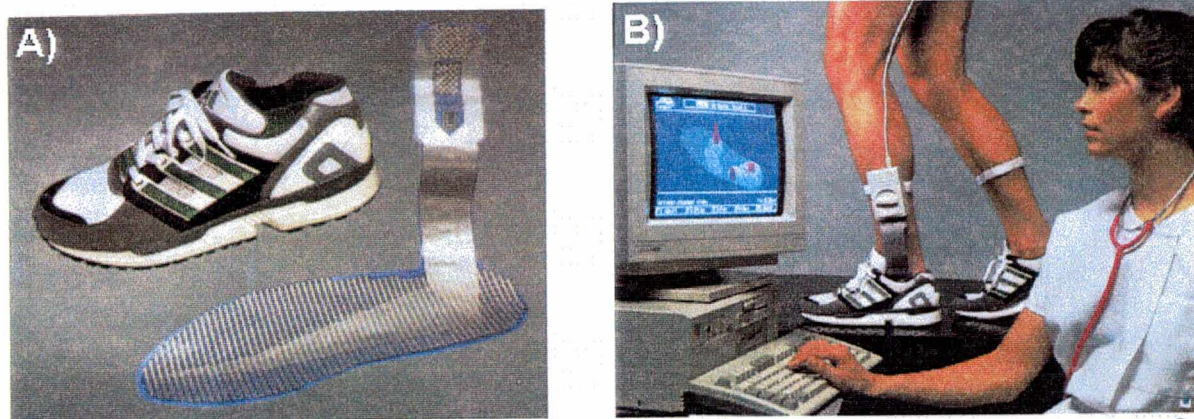


FIGURA 1. Sistema F-Scan: A) Palmilha sensorizada; B) Sistema de aquisição de dados³.

A produção destes sensores é realizada através da deposição de trilhas condutoras de Ag (solução coloidal) sobre duas lâminas de poliéster flexíveis (uma, com trilhas na direção horizontal, e outra, na direção vertical) por um processo semelhante à serigrafia (Figura 2-A). A seguir, as trilhas de Ag são recobertas com grafite em pasta, ou um polímero extrinsecamente condutor (termoplástico carregado com negro de fumo). Por último, as duas lâminas são coladas, de modo que o lado condutor de cada lâmina esteja em contato, formando então uma grade. A palmilha sensorizada é conectada através de uma placa de interface (Figura 2-B) a um computador. As variações de condutividade elétrica ocorridas com as diferenças de pressão (exercidas pelo pé no sensor), são medidas nos pontos de intersecção das trilhas condutoras do sensor e relacionadas a um código de cores (Figura 2-C).



FIGURA 2. Detalhes da construção do sensor. A) circuito-base; B) palmilha conectada a placa de interface; C) programa de aquisição de dados.

Entretanto, este tipo de dispositivo apresenta uma série de limitações, como a complexidade operacional, pouca exatidão, inabilidade em reproduzir as variações de pressão a baixa velocidade, corrosão do circuito-base, propriedades mecânicas pobres, aliado ao curto tempo de vida útil e alto custo dos dispositivos sensores, entre outros. O desenvolvimento de materiais alternativos para sua utilização como sensores ortopédicos é atualmente um desafio.

Sob o ponto de vista tecnológico, o uso de polímeros condutores intrínsecos na substituição de parte dos materiais semicondutores usualmente empregados (carbono grafite, PCE) na construção de palmilhas sensorizadas, é apresentado neste estudo como alternativa no intuito de minimizar as limitações acima descritas. O uso de blindas poliméricas com PCI (que apresentem características elastoméricas e ao mesmo tempo, condutividade elétrica) na forma de filmes depositados sobre o substrato de poliéster/prata do circuito-base do sensor, poderia atender tanto os requerimentos mecânicos (flexibilidade, reversibilidade) quanto elétricos, necessários ao bom funcionamento do sensor. Estaria-se com isso, protegendo o circuito-base de prata contra a corrosão, aumentando o tempo de vida útil dos dispositivos. Ao mesmo tempo, a simplicidade do projeto e construção, bem como o baixo custo dos monômeros de PCI têm um papel fundamental na relação custo-benefício dos sensores.

Sob âmbito acadêmico, optou-se neste estudo pela investigação da síntese química e/ou mistura da poli(anilina) e de seu derivado – a poli(2-metilanilina) – em matrizes de borracha de EPDM (um terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno) na obtenção de um material condutor com propriedades mecânicas de um elastômero, por métodos em solução. Além disso, o método deveria permitir a produção em forma de filmes, em larga escala, a fim de utilizá-los como materiais alternativos para a fabricação de sensores de pressão, acima descritos.

A borracha de EPDM apresenta elevada estabilidade à oxidação térmica, atmosférica, à erosão, ao ozônio e à hidrólise, associada com ótimas propriedades mecânico-dinâmicas. Esta borracha é particularmente de grande importância tecnológica por suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e baixa densidade⁴.

A poli(anilina) e seus derivados, apresentam monômeros com baixo custo, excelente estabilidade ao ar e à água na sua forma condutora, e, ao contrário de outros polímeros condutores, são facilmente preparados a partir de soluções aquosas. A polimerização de anilina é efetuada diretamente obtendo alto rendimento e altos níveis de condutividade elétrica⁵⁻⁶. Combinar estes polímeros, aliando boas propriedades mecânicas com condutividade elétrica mensurável foi a meta principal deste trabalho. A adição de agentes compatibilizantes tais como anidrido maleico ou ácido metacrílico é um método amplamente utilizado para promover compatibilidade em misturas poliméricas⁷⁻¹¹. Neste estudo, o enxerto de borracha de EPDM com anidrido maleico foi empregado como estratégia para compatibilização entre componentes.

No Capítulo 2, é abordada a síntese, os processos de dopagem empregados e caracterização dos homopolímeros: poli(anilina) e poli(2-metil anilina). Também são descritos a caracterização da borracha de EPDM e o método de enxertia de anidrido maleico à cadeia principal da borracha. Os Capítulos 3 e 4 descrevem a produção das misturas poliméricas propriamente ditas.

O Capítulo 3 trata da preparação e caracterização de materiais compostos de poli(anilina) e borracha de EPDM a partir da mistura mecânica de um agente oxidante e um ácido funcionalizado (que irá exercer a função de dopante do polímero condutor) à matriz de borracha. A poli(anilina) é formada após a exposição das matrizes aos vapores do monômero.

No Capítulo 4, será abordada uma metodologia diferente. O polímero condutor (poli(anilina)) será sintetizado quimicamente em meio ácido aquoso, logo desdopado, e finalmente dopado com um ácido protônico funcionalizado, o qual torna o polímero solúvel em solventes orgânicos e termicamente estável. Um derivado da poli(anilina) - a poli(2-metilanilina) – foi também empregada a fim de observar a influência da presença do grupo metila na estrutura do polímero condutor, sobre as propriedades finais da mistura polimérica. A borracha de EPDM e o polímero condutor (no estado dopado) serão solubilizados em um solvente comum, juntamente com um agente de vulcanização. Filmes das misturas poliméricas serão produzidos por “casting” (deposição da solução sobre um substrato e evaporação do solvente). A reação de vulcanização será otimizada segundo a composição das misturas. O produto final será então caracterizado por diversas técnicas, quanto à morfologia, estrutura, propriedades mecânicas e elétricas.

1.2. Considerações Gerais

A ciência dos materiais surgiu para atender às necessidades mundiais de uma economia na qual novos materiais suplantem a demanda ou futura escassez de recursos naturais. Tais necessidades, não são exclusivas dos países de primeiro mundo, detentores em primazia de

fontes geradoras de tecnologia. O Brasil, país rico em recursos naturais e industrializados, deve desenvolver conhecimentos na área de ciência dos materiais, que adaptem os próprios recursos às tecnologias globalizadas, para atender as prioridades básicas de autogeração de tecnologias. Neste sentido, o presente estudo apresenta o fruto de alguns anos de investigação e tem como objetivo primordial engajar-se nos aspectos acadêmicos e tecnológicos de uma tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais e gerar ao mesmo tempo, uma contribuição ao conhecimento na área de materiais poliméricos.

De um âmbito histórico, os polímeros sintéticos tiveram excelente aceitação desde a década de 40, devido ao seu baixo custo, baixa densidade e fácil processamento. Os polímeros sintéticos passaram a exercer a função não só de substitutos de materiais tradicionais, mas de matéria-prima essencial na produção de inúmeros produtos industrializados. Atualmente, o faturamento da indústria de polímeros nos países avançados é três vezes maior que o de metais, incluindo os ferrosos, alumínio e cobre¹². O grande interesse atual no desenvolvimento de pesquisas em polímeros pode ser explicado com base em dois fatores: o crescente emprego dos polímeros convencionais, especiais e de engenharia e a possibilidade de melhorar e modificar amplamente suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, óticas e outras designadas na categoria de propriedades gerais.

No Brasil, o consumo dos materiais poliméricos (plásticos, borrachas, fibras, tintas, adesivos e espumas) cresce atualmente a um índice anual médio de 10%, recorde dificilmente igualável por qualquer outra categoria de material¹³. Esta evolução de demanda tem caráter mundial e não obstante a flutuações de preço do petróleo, do qual a grande maioria dos polímeros sintéticos é derivada, pode-se afirmar que neste século os materiais básicos de consumo serão os polímeros e os aços. Uma pesquisa realizada pelo governo da Holanda^{Apud 13} apresentada na Figura 3, mostra a atual situação da utilização de diversos materiais e o grande crescimento de consumo per capita de polímeros.

Na década de 80, com o crescimento da indústria eletrônica, artefatos plásticos contendo aditivos como o negro de fumo e fibras metálicas passaram a ser investigados¹⁴⁻¹⁸. A condutividade elétrica (da ordem de 10 S.cm^{-1}) e o baixo custo de produção desses materiais possibilitaram sua utilização para proteção antiestática de circuitos eletrônicos e blindagem contra interferência eletromagnética. A adição de partículas metálicas ou semicondutoras, com o intuito de conferir condutividade elétrica a polímeros convencionais processáveis é uma técnica industrial amplamente empregada na atualidade. Estes materiais são denominados *polímeros condutores extrínsecos (PCE)*¹⁵⁻¹⁶.

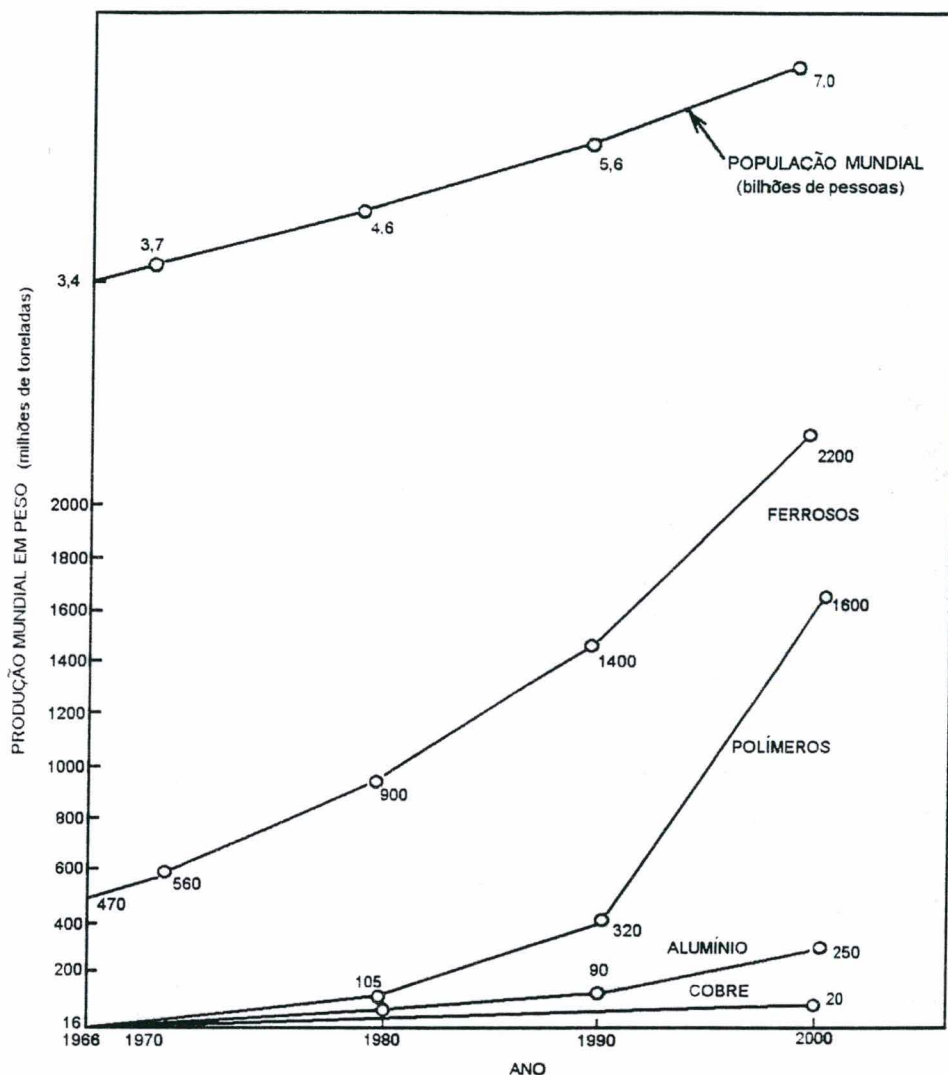


FIGURA 3. Situação atual de consumo de diferentes classes de materiais¹³.

Entretanto, desde a década de 70, uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, com singular habilidade em conduzir corrente elétrica: os *polímeros condutores intrínsecos (PCI)*, os quais tornaram-se alvo do setor industrial e acadêmico. O grande número de artigos publicados e patentes focalizando esta área confirma o interesse em um melhor entendimento entre estrutura química/propriedades e em abranger o espectro de aplicações possíveis, o que culminou no reconhecimento mundial dos três principais pesquisadores na área: Hideki Shirakawa¹⁹, Allan Heeger²⁰ e Alan MacDiarmid²¹ com o prêmio Nobel em química do ano 2000 (Nobel Foundation, Suécia).

O grande interesse na obtenção destes materiais encontra-se na sua facilidade de fabricação a partir de reagentes comerciais sobre eletrodos inertes ou oxidáveis, por técnicas relativamente simples. Além disso, apresentam boa estabilidade ao ar e uma série de propriedades interessantes, como a eletroatividade, capacidade de armazenamento de carga, eletrocromismo,

catálise e a possibilidade de controlar a condutividade elétrica variando-se o estado de oxidação, entre outras²². Parte desta grande classe de materiais, os denominados “*metais sintéticos*”, já está sendo desenvolvida para diversas aplicações, tais como baterias recarregáveis²³⁻²⁷, capacitores eletrolíticos²⁸, dispositivos electrocrômicos^{21, 23, 29-33}, eletrodos para electrocatálise^{22, 34}, sensores³⁵⁻³⁶, revestimentos protetores contra a corrosão³⁷⁻⁴² e músculos artificiais⁴³, entre outras. A maior parte ainda é foco de investigações por apresentarem grande potencial para futuras aplicações científicas e tecnológicas.

A pesquisa extensiva, especialmente em métodos de processamento acelera a utilização destes novos materiais e alguns produtos já estão sendo comercializados nos Estados Unidos e Europa. Como exemplos, citam-se os diodos emissores de luz (LED) produzidos pela UNIAX Corp./USA⁴⁴⁻⁴⁵, que utilizam poli(2-metóxi-5-(2-etil-hexoxi)-1,4-fenileno vinileno (MEH-PPV) como material eletroluminiscente e poli(anilina) como eletrodo injetor de carga positiva. A Zipperling Kessler Co.⁴⁶ produz filmes de poli(anilina) com resinas epóxi para proteção contra a corrosão de aços, a Milliken Co./USA⁴⁷⁻⁴⁸, comercializa produtos têxteis condutores a base de fibra de vidro, poliéster e náilon para absorção de microondas, a Hitachi, Maxwell, IBM⁴⁴ e a Neste^{45, 49} empregam PCI para eliminação de carga estática em microeletrônica.

Alguns grupos de pesquisa no Brasil^{12, 50-51} realizam pesquisas junto a algumas indústrias na produção de blindagens condutoras para blindagem eletromagnética. A Allied Signal Corp.⁵² produz poli(anilina) em pó e blindagens de poli(anilina) com 27% de poli(cloreto de vinila) denominados comercialmente Versicon[®] e Incoblend[®]. Várias outras indústrias (AMERICHEM, BASF, Delco, Polaroid Corp., 3M, Toyota, General Motors, Mitsubishi, Electric Corp., Westinghouse, entre outras) vem desenvolvendo aplicações e atuando no mercado de polímeros condutores⁵⁵. Em 1989, nos Estados Unidos, o mercado de produtos a base de polímeros condutores intrínsecos movimentou 430 milhões de dólares¹².

No entanto, as maiores limitações dos PCI foram por muito tempo a insolubilidade e infusibilidade e suas propriedades mecânicas pobres, que dificultavam seu processamento. Tais limitações vem sendo superadas com o desenvolvimento de técnicas de solubilização e processamento, as quais permitiram a produção de blindagens e compósitos com PCI e polímeros convencionais. Previamente à apresentação do trabalho experimental da presente pesquisa, torna-se necessária uma descrição mais detalhada sobre os aspectos teóricos fundamentais dos polímeros condutores intrínsecos, em especial a poli(anilina) e seus derivados, a produção de misturas físicas condutoras com polímeros convencionais e suas possibilidades de aplicação na produção de sensores para biomecânica, aos quais este trabalho está destinado.

1.3. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI)

Os materiais hoje incluídos na categoria dos PCI foram sintetizados há mais de 100 anos. Em 1862, Letheby⁵³ obteve a poli(anilina) a partir da oxidação do monômero em solução de ácido sulfúrico diluído. O material formado sobre o eletrodo de platina era frágil e insolúvel em água e álcool. A comunidade científica só voltou a se interessar por estes materiais após 1977, com a descoberta do poli(acetileno).

Shirakawa e colaboradores⁵⁴ observaram que a exposição do poli(acetileno) na sua forma isolante (10^{-8} S.cm⁻¹) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores tornava-o condutor elétrico intrínseco (10^2 S.cm⁻¹). O polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante. Desde então, outros polímeros vêm sendo estudados, entre eles o poli(pirrol), o poli(tiofeno), o poli(*p*-fenileno) e a poli(anilina) (PAni), tanto pela importância na compreensão das relações existentes entre estrutura química/propriedades quanto pelo seu potencial em aplicações tecnológicas.

1.3.1. Conceito e estrutura química

Os polímeros orgânicos que combinam as propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e óticas dos metais e semicondutores inorgânicos e as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais são denominados de *polímeros intrinsecamente condutores* ou metais sintéticos²¹. Intrínsecas, são suas propriedades quando se encontra no estado *dopado*. Nestes materiais, propriedade da condutividade elétrica é inerente a sua estrutura química, o que os faz diferir dos polímeros condutores extrínsecos.

Os polímeros intrinsecamente condutores mais conhecidos, são o poli(acetileno), poli(*p*-fenileno), poli(sulfeto de fenileno), poli(pirrol), poli(tiofeno) e a poli(anilina), os quais possuem extensos sistemas π conjugados, isto é, ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica principal (Figura 4). Neste grupo, os três últimos são os mais investigados, devido a sua alta estabilidade ao ar sem perda significativa de suas propriedades.

As questões fundamentais que estão em pauta atualmente dizem respeito ao mecanismo de polimerização, à estrutura destes materiais nos diferentes estados de oxidação, aos mecanismos de oxi-redução, aos mecanismos de condução iônica e eletrônica, ao papel dos íons dopantes, dos prótons, da água residual e da solvatação. Com respeito ao comportamento eletroquímico, a interpretação dos efeitos capacitivos e interações eletrostáticas é de suma importância⁵⁵. A relação existente entre a estrutura química dos PCI e o fenômeno de dopagem, será descrita a seguir. Uma descrição mais detalhada, será dedicada à poli(anilina).

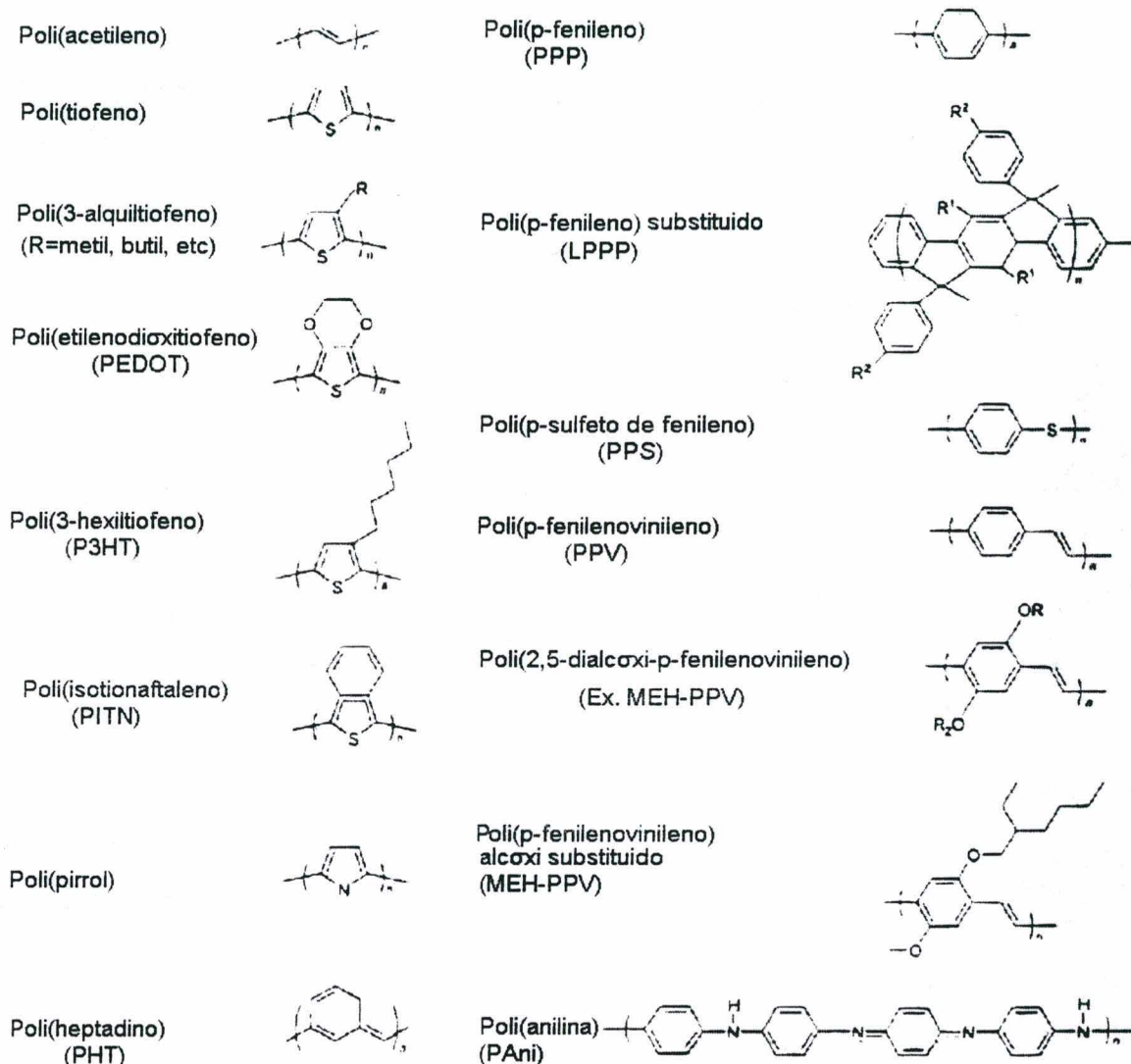


FIGURA 4. Estrutura geral de alguns polímeros condutores intrínsecos²⁰.

1.3.2. Modelos de condução para polímeros orgânicos condutores eletrônicos.

O maior obstáculo no desenvolvimento dos PCI é a compreensão dos mecanismos de condução elétrica. Neste sentido, torna-se necessário o conhecimento das relações existentes entre sua estrutura química e suas propriedades elétricas⁵⁶.

A condutividade elétrica dos materiais quando submetidos a um campo elétrico externo pode assumir os mais diversos valores, como é apresentado na Figura 5. Em relação aos PCI, esta propriedade depende do tipo de polímero, condições de síntese e dopagem. As propriedades elétricas de qualquer material são determinadas pela sua estrutura eletrônica. A teoria que mais razoavelmente explica a estrutura eletrônica dos materiais é a Teoria das Bandas¹⁵. No estado sólido, os orbitais atômicos de cada átomo se sobrepõem com os mesmos orbitais de seus átomos vizinhos em todas as direções para produzir orbitais moleculares semelhantes àqueles de pequenas moléculas.

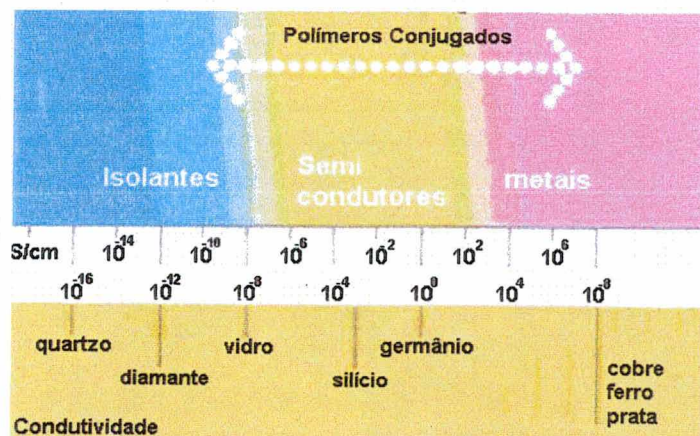


FIGURA 5. Condutividade elétrica para diversos materiais²¹.

Nos sólidos, o número de orbitais atômicos é cerca de 10^{22} por cm^3 , logo, o número de orbitais moleculares seria aproximadamente o mesmo¹⁵. Quando estes orbitais encontram-se próximos em uma dada escala de energias, forma-se o que se denomina de *bandas contínuas de energia*. O número de elétrons que estas bandas possuem, bem como onde estão localizadas a banda ocupada mais energética (*banda de valência*) e a banda desocupada menos energética (*banda de condução*) depende de quantos elétrons os orbitais atômicos originais contêm e qual a energia desses orbitais. O espaçamento energético entre a banda de valência e a banda de condução é denominado *gap*.

O grau de condutividade de um material pode ser explicado pelo número de portadores de carga que estejam livres para deslocar-se em resposta a um campo elétrico aplicado. A alta condutividade dos metais é devido a bandas parcialmente ocupadas: uma banda de condução parcialmente preenchida e uma banda de valência parcialmente desocupada, ou seja, as diferenças entre os níveis de energia mais altos ocupados por elétrons e os mais próximos ainda vazios são infinitesimais, ou seja, o *gap* é igual a zero. Quando as bandas são totalmente ocupadas ou vazias, não ocorre condução eletrônica e o material é dito isolante uma vez que o *gap* de banda é bastante largo. Nos semicondutores clássicos, o *gap* de banda é estreito, logo, a excitação térmica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução ocasiona a condutividade (Figura 6).

Os polímeros intrinsecamente condutores são peculiares por conduzirem corrente elétrica sem apresentarem bandas parcialmente preenchidas ou vazias. Logo, a Teoria das Bandas falha no entendimento da condutividade destes materiais. A fim de explicar alguns dos fenômenos eletrônicos nestes polímeros orgânicos, conceitos advindos da física, como os *solitons*, *polarons* e *bipolarons* têm sido empregados desde a década de 80^{15, 19-21}. Quando um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero conjugado, cria-se uma vacância, ou seja, um

radical-cátion que não deslocaliza completamente (como seria esperado pela teoria das bandas clássica). Ocorre somente uma deslocalização parcial, que se estende sobre muitas unidades monoméricas que são deformadas estruturalmente. O nível de energia associado a este radical-cátion é maior que a energia da banda de valência, sendo assim, encontra-se no gap entre a banda de valência e a banda de condução. Este radical-cátion é denominado em física do estado sólido de polaron e estabiliza-se por si mesmo, polarizando o meio circundante¹⁵.

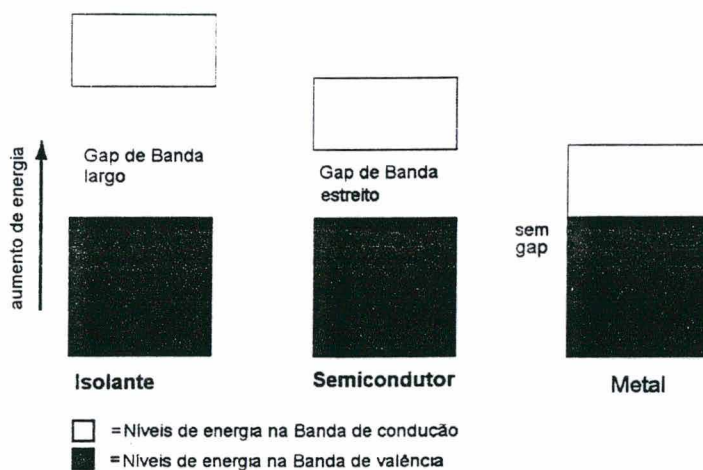


FIGURA 6. Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores segundo a Teoria das Bandas¹⁵.

Se outro elétron é removido de um polímero já oxidado contendo o polaron, dois fenômenos podem ocorrer: o elétron pode provir de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando outro polaron independente, ou, pode provir do primeiro nível polarônico (removendo o elétron desemparelhado) criando um dicátion, denominado bipolaron¹⁵. O bipolaron também provoca uma deformação estrutural. As duas cargas positivas do bipolaron não são independentes, mas atuam como um par. Segundo Chance *et. al.*⁵⁷ o polaron é mais facilmente ionizável do que a cadeia polimérica, produzindo-se assim mais bipolarons. Conforme vários autores^{15, 5, 57} baixos níveis de dopagem, tendem a gerar polarons, enquanto que altos níveis de dopagem, produzem bipolarons, como ilustrado na Figura 7.

Se um grande número de bipolarons é gerado a partir de um alto grau de dopagem, uma sobreposição de energias pode ocorrer, gerando bandas bipolarônicas estreitas no gap. No poli(pirrol), baixos níveis de dopagem geram polarons paramagnéticos e à medida que a dopagem aumenta, convertem-se em bipolarons, os quais se estendem em cerca de quatro anéis pirrólicos¹⁵ (Fig. 8). O bipolaron pode também dissociar-se em dois cátions independentes, denominados solitons. Porém, estas estruturas só se formam em polímeros que possuem formas ressonantes idênticas, como o poli(acetileno), não sendo possíveis portanto, em polímeros como o poli(pirrol), poli(tiofeno) e poli(p-fenileno) (Fig. 9).

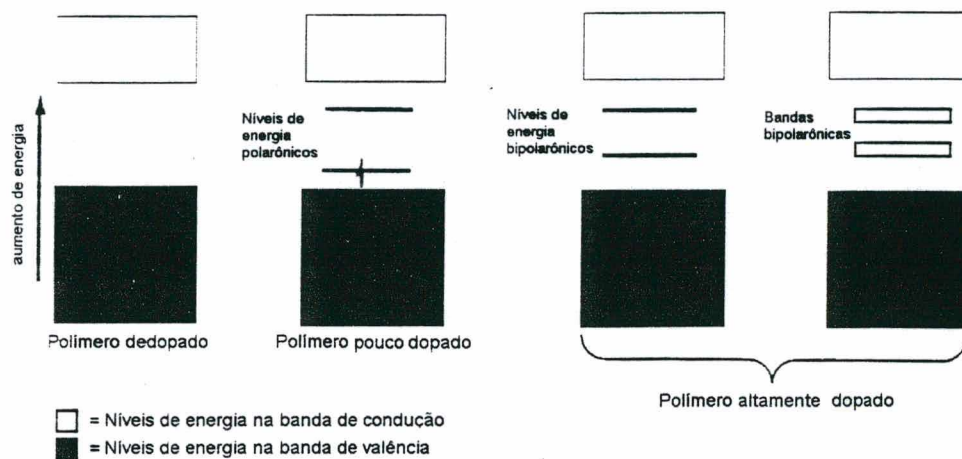


FIGURA 7. Relação entre o nível de dopagem e a formação de polarons e bipolarons em polímeros conjugados¹⁵.

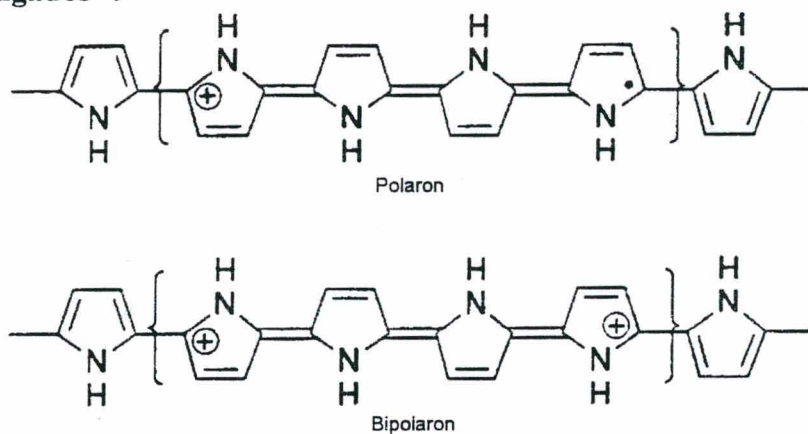
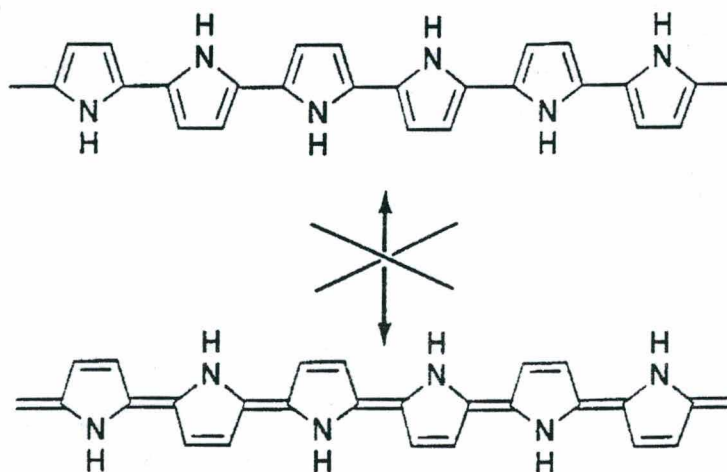


FIGURA 8. Estruturas polaron e bipolaron formadas no poli(pirrol)¹⁵.



Formas ressonantes do poli(pirrol) (aromática e quinóide)

FIGURA 9. Diferenças estruturais entre poli(acetileno) e poli(pirrol)¹⁵.

Atualmente, considera-se que condução por polarons e bipolarons é o mecanismo dominante de transporte de cargas em polímeros que não possuem formas ressonantes idênticas. Estes conceitos também explicam as variações na absorção ótica observadas nestes polímeros após a dopagem⁵. Há controvérsias na literatura sobre como ocorre a transferência de elétrons entre polarons e bipolarons. Ambos poderiam mover-se unidimensionalmente pelo rearranjo de ligações duplas e simples no sistema conjugado, como ocorre em um campo elétrico¹⁵ (Fig. 10).

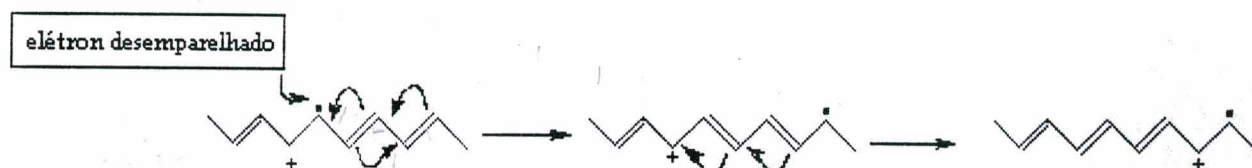


FIGURA 10. Propagação de um polaron através de um polímero conjugado¹⁵.

ou, pelo modelo de segregação de fases da poli(anilina), mencionado em muitos trabalhos recentes^{5, 58-61}, os elétrons se propagariam tridimensionalmente por tunelamento entre “ilhas metálicas” (ou “condutoras”, completamente protonadas) e as “ilhas isolantes” (não protonadas) do polímero. Com este modelo, introduziu-se a idéia de uma protonação não-homogênea, o que parece ser mais próximo da realidade. As ilhas condutoras possuiriam um formato particular e cada ilha seria composta por uma cadeia polimérica. A PANi apresenta a propriedade singular de possuir cadeias condutoras isoladas quase ideais⁵. Em uma dada cadeia protonada, polarons são formados mediante injeção de carga. Em altos níveis de dopagem, tendem a combinar-se em bipolarons, porém na PANi, a formação de bipolarons é impedida pela desordem ou efeitos de final de cadeia.

As estruturas reais da maioria dos PCI (tanto no estado dopado como dedopado), o grau de polimerização, bem como a homogeneidade da dopagem são desconhecidas, sendo que muitos destes possuem um grande número de defeitos.

1.3.3. O fenômeno da dopagem

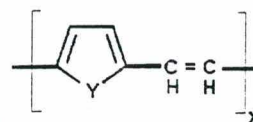
O conceito de dopagem é o único tema, fenomenologicamente fundamentado, central e unificador, que distingue os PCI de todos os outros tipos de polímeros. No campo dos polímeros condutores, um *dopante químico* é uma substância que em quantidades relativamente pequenas, provoca mudanças drásticas nas propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e/ou estruturais de um polímero, as quais são acompanhadas por um grande aumento na condutividade elétrica⁶²⁻⁶³.

Atualmente, há dois tipos básicos de dopagem bem estabelecidos na área de polímeros condutores: a dopagem redox, que pode ocorrer em presença de íons dopantes (oxidação e

redução) ou em ausência dos mesmos (fotodopagem e por injeção de carga), e a *dopagem ácido/base*.

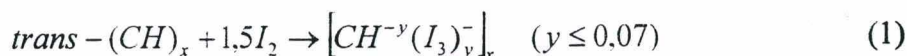
a) Dopagem redox²¹

Polímeros como poli(fenileno vinileno), poli(pirrol), poli(tiofeno), poli(*p*-fenileno),

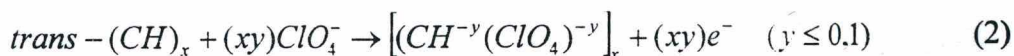


poli(furano), poli(anilina) e polímeros heterocíclicos do tipo NR, S, O), podem sofrer dopagem “tipo p” ou “tipo n” por processos químicos e/ou eletroquímicos, através dos quais o número de elétrons associados à cadeia polimérica é modificado.

Na dopagem “tipo p”, ocorre uma oxidação parcial da cadeia carbônica de um polímero orgânico. Esta pode ocorrer por *via química*, como no caso do poli(acetileno) quando em presença de iodo, sofre um acréscimo na condutividade elétrica de 10^{-5} S.cm⁻¹ para 10^3 S.cm⁻¹:



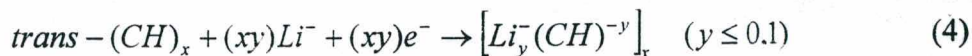
ou por *via eletroquímica*, como por exemplo, a oxidação anódica de um filme de poli(acetileno) em meio LiClO₄ e carbonato de propileno:



Na dopagem redox “tipo n”, a redução parcial da cadeia polimérica pode ser efetuada *quimicamente*, a exemplo o poli(acetileno) em um meio redutor, como o naftaleno de sódio:



O sistema TM antiligante é parcialmente ocupado nesse processo, com simultâneo aumento na condutividade elétrica até 10^3 S.cm⁻¹. Analogamente à dopagem “tipo p” este processo também pode ocorrer eletroquimicamente, como por exemplo, na redução de um filme de poli(acetileno) em uma solução de LiClO em tetrahydrofurano:



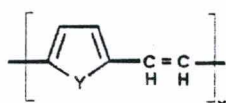
Ao contrário dos anteriores, os outros tipos de dopagem redox ocorrem em ausência de contra-íons (que exercem a função de estabilizar a cadeia polimérica carregada). Quando uma radiação (cuja energia é maior que o gap de banda) é aplicada a um polímero (por ex. poli(acetileno)) provoca-se o movimento de elétrons através do gap de banda, que se denomina *fotodopagem*²¹. Sob determinadas condições experimentais, formam-se nesse caso, solitons positivos ou negativos, os quais estendem-se sob aproximadamente 15 grupamentos CH. O movimento de elétrons pára tão logo a radiação é cessada. A formação de uma tensão pela

exposição à radiação, leva a uma separação entre elétrons e vacâncias e conseqüentemente, à condutividade fotoelétrica.

A *dopagem por injeção de carga*²¹ por sua vez ocorre em um sistema ordenado no qual um metal e um polímero condutor são separados por uma fina camada isolante. Uma voltagem adequada aplicada na direção da cadeia polimérica induzirá ao carregamento de uma camada na superfície.

b) Dopagem ácido/base⁵

Neste caso, mais conhecido como *protonação* ou *dopagem por ácidos protônicos*, o número de elétrons associados à cadeia polimérica permanece inalterado⁵. Polímeros



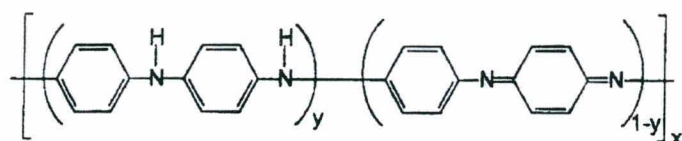
heterocíclicos do tipo $\left[\text{Y} \text{---} \text{C}_4 \text{H}_3 \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \right]_x$ (Y = NH, NR, S, O), podem sofrer protonação. O exemplo mais importante é a poli(anilina). Os nitrogênios imina de sua estrutura (em forma de base) podem ser parcialmente ou totalmente protonados para se obter um polímero na forma de sal (forma dopada).

Os tipos de dopagem descritos até então são definidos como *dopagem primária*. Uma *dedopagem*, é acompanhada pelo retorno às propriedades originais do polímero no seu estado não-dopado. Recentemente, um novo conceito foi introduzido por MacDiarmid *et. al.*⁶¹⁻⁶², denominado *dopagem secundária*. Um *dopante secundário* é uma substância aparentemente inerte, que, quando empregada em um polímero dopado com um dopante primário, induz a variações adicionais nas propriedades do polímero, incluindo um novo aumento na condutividade elétrica. Este difere de um dopante primário, pelo fato que as mudanças ocorridas nas propriedades devem persistir mesmo que em pequena extensão (dependendo da combinação dopante primário/secundário) mesmo após completa remoção do dopante secundário. Este novo conceito é sumamente importante no que tange ao desenvolvimento de métodos de processamento de PCI, os quais serão descritos em maiores detalhes nos itens subseqüentes.

1.4. A Poli(anilina)

1.4.1. Conceito e mecanismo de polimerização

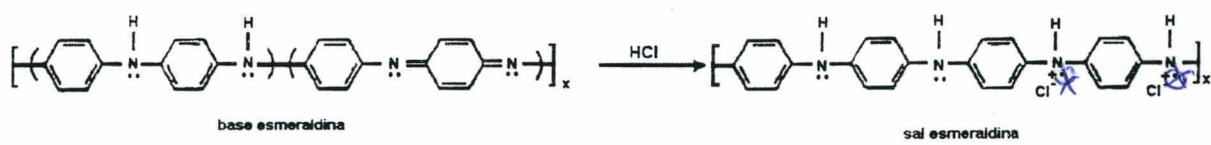
O termo poli(anilina) refere-se a uma classe de polímeros consistindo de 1000 ou mais unidades repetitivas (anel-nitrogênio)^{5, 15, 21, 55, 61-62, 64-65}, com a seguinte fórmula geral (em forma de base dedopada):



(5)

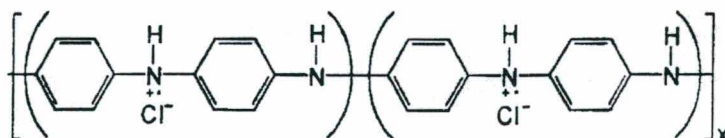
contendo y unidades repetitivas reduzidas e $1-y$ unidades repetitivas oxidadas⁵⁻⁶. O valor de y pode variar de 1 (polímero completamente reduzido) a zero (polímero completamente oxidado).

A PANi pode existir em diferentes graus de oxidação, designados pelos termos *leucoesmeraldina* (poli (*p*-fenileno amina)), *protoesmeraldina*, *esmeraldina* (poli (*p*-fenileno amina imina)), *nigranilina* e *pernigranilina* (poli (*p*-fenileno imina)), quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente, os quais possuem diferentes colorações, propriedades e condutividade elétrica (10^{-11} a 10 S.cm⁻¹)⁶. O estado esmeraldina oxidado ($y = 0,5$) consiste de unidades reduzidas e oxidadas, distribuídas alternadamente. É a forma na qual após dopagem, a PANi alcança os maiores valores de condutividade. A poli(anilina) difere dos outros PCI pelo fato que a dopagem pode ser realizada por protonação, sem que haja alteração do número de elétrons associados à cadeia polimérica. A dopagem química da poli(anilina) no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento na condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza ($1-5$ S.cm⁻¹) em relação à sua forma não dopada²¹, processo pelo qual forma-se o dicátion (o bipolaron):



(6)

Entretanto, estudos recentes indicam que o polímero protonado é um radical-cátion polisemiquinona: uma forma ressonante consistindo de dois polarons separados^{5-6, 56, 61, 65}:

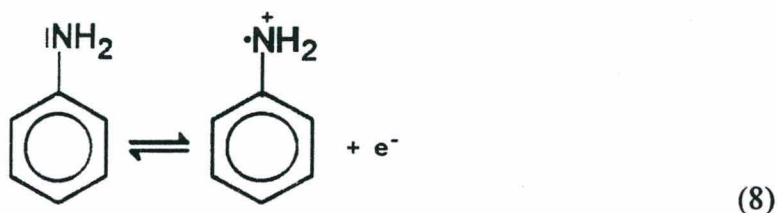


(7)

A insolubilidade da maioria dos PCI tem tornado a determinação de pesos moleculares uma tarefa árdua. Entretanto, pesos moleculares de algumas formas isolantes de PANi, as quais são solúveis em solventes orgânicos polares, tem sido determinada. O peso molecular médio da fração solúvel em dimetil formamida (DMF) é aproximadamente 80000 g/mol^{Apud 55}. MacDiarmid *et. al.*^{5-6, 55} observaram, através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) com calibração em poli(estireno) monodisperso que a porção de PANi solúvel em tetrahidrofurano (THF) registrou uma distribuição bimodal de peso molecular, correspondendo a duas frações de pesos moleculares 2900 e 282000 g/mol, enquanto que no cromatograma obtido a partir de

soluções em *N*-metil pirrolidinona (NMP) (da porção de PANi insolúvel em THF) foi observada uma fração com 13000 g/mol e outra com 335000 g/mol. Esta distribuição resulta de uma polimerização oxidativa dual, onde um caminho é a polimerização radical-cátion regular, produzindo uma forma oxidada (a pernigranilina), e outro, a oxidação da anilina pela pernigranilina produzindo a fração de baixo peso molecular. Geniès *et al.*^{Apud 55} observaram da mesma forma que a esmeraldina quimicamente oxidada, também possuía duas frações: 4500 e 130000 g/mol. Estas diferenças poderiam ser ocasionadas pela maior dificuldade em controlar o potencial elétrico na síntese química do que na eletroquímica.

A grande variedade de métodos empregados para a preparação de poli(anilina) leva à formação de produtos cuja natureza e propriedades diferem grandemente. Como resultado, uma multiplicidade de mecanismos de polimerização tem sido proposta por diversos autores. Segundo Geniès *et al.*^{Apud 55}, o primeiro passo da oxidação da anilina é a formação do radical-cátion, o qual independe do pH do meio de síntese, é estabilizado por ressonância e é o fator governante da reação de polimerização:



Estes autores afirmam que a oxidação de anilina em meio ácido (pH 2-5) é uma sucessão de reações eletroquímicas-químicas-eletroquímicas, resultando principalmente em acoplamento na posição *para*. Não obstante, o acoplamento na posição orto também pode ocorrer, levando à formação de outros produtos, com baixo rendimento.

A polimerização da anilina é descrita então através da formação de um produto intermediário: a *p*-aminodifenilamina (PADPA). Como este produto é mais facilmente oxidado que a anilina (como ocorre geralmente nos casos de dimerização), os passos intermediários levariam à oxidação da PADPA, obtendo-se o radical-cátion e a formação subsequente de um dicátion quinona. Por estas reações serem mais favorecidas que a oxidação da anilina (uma vez que a taxa de reação de formação do dímero a partir da anilina é bem menor que a de consumo de dímero na formação do polímero) a oxidação da anilina seria a reação determinante que governa a cinética e o processo de polimerização. Os próximos passos na polimerização da PADPA são rápidos e o processo ocorreria com a formação do octâmero, o qual se polimeriza resultando em um polímero cuja estrutura básica é a esmeraldina. Entretanto, as reações de polimerização química e eletroquímica a partir da PADPA diferem das reações a partir da

anilina, originando produtos com propriedades marcadamente diferentes da PANi, o que leva a crer que a suposição de um mecanismo de acoplamento sucessivo não é o mais adequado.

Por outro lado, Wei *et. al.*⁶⁶ sugere que a anilina neutra seria incorporada ao dímero para formar o trímero, isto é, a anilina é incorporada ao polímero crescente. A forma diimina (completamente oxidada) da PADPA seria solúvel em HCl 1 mol/L e o acoplamento homogêneo dos dímeros na forma de radical-cátion ocorreria diretamente para formar o tetrâmero. O dímero também poderia ser incorporado ao polímero crescente, principalmente no final da polimerização. Sendo assim, o mecanismo proposto assumindo-se que as polimerizações química e eletroquímica possuem mecanismos similares é mostrado na Figura 11.

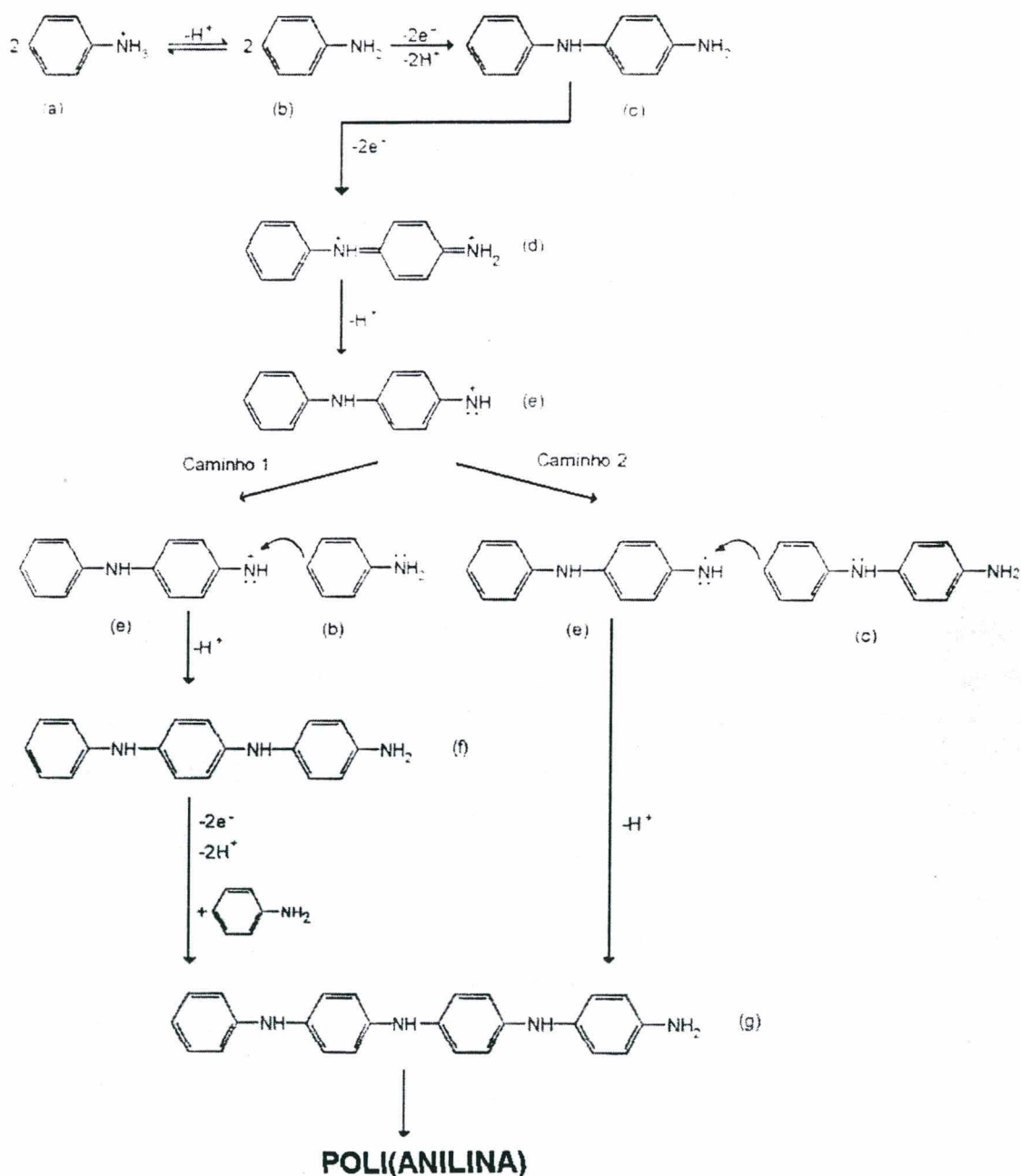


FIGURA 11. Mecanismo de polimerização da anilina segundo Wei *et. al.*⁶⁶

Neste mecanismo, a etapa determinante é a formação do dímero através da oxidação da anilina. Uma vez formado, o dímero é oxidado facilmente à forma diimina quinóide (estrutura d, Fig. 11) por um único passo, envolvendo a retirada de 2 elétrons devido ao seu potencial de oxidação ser mais baixo em relação à anilina. Após a formação do cátion nitrenium (estrutura e, Fig. 11), dois passos competitivos levam ao polímero. O caminho 1 é consistente com os resultados do estudo de cinética de polimerização da anilina, cuja velocidade de polimerização é de primeira ordem em relação à concentração de anilina e à quantidade de polímero formado. No começo da polimerização, o caminho 1 é predominante pois a concentração de anilina é alta e há enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero crescente. O caminho 2 é particularmente importante nos últimos estágios da polimerização, uma vez que nesta etapa a anilina já foi consumida na sua totalidade.

1.4.2. Composição e estrutura das diferentes fases

A estrutura e morfologia da poli(anilina) dependem não só do método de síntese que determina a pureza e a 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 grande número de estruturas e morfologias pode ser obtida devido à variedade de métodos de síntese e dopantes existentes. A PANi foi considerada por muito tempo um polímero amorfo, porém estudos recentes de difração de raios-X indicaram um grau de cristalinidade de até 50 %⁵.

A PANi pode apresentar-se em cinco fases principais, em relação ao equilíbrio ácido-base ou protonação-deprotonação (linhas verticais) e ao equilíbrio redox (linhas horizontais):

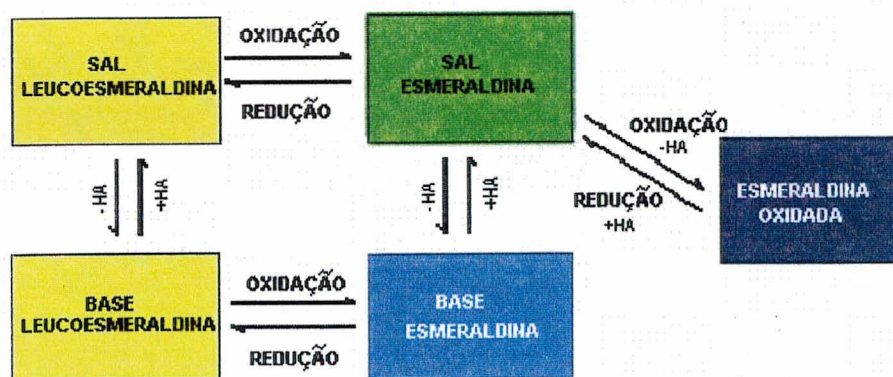
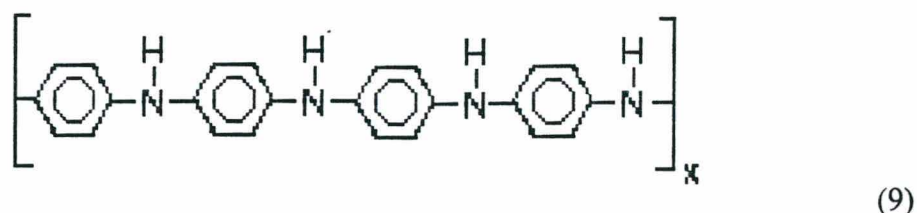


FIGURA 12. Diagrama das fases de poli(anilina)^{6, 55}.

1.4.2.1. A base de leucoesmeraldina

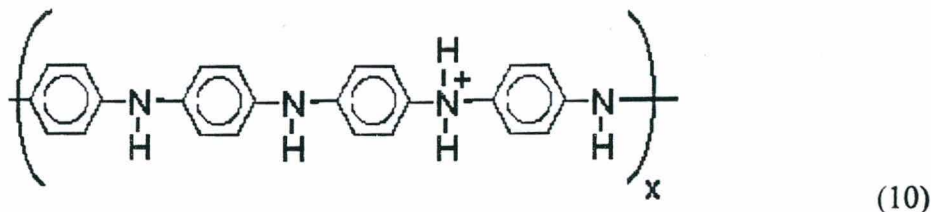
A base de leucoesmeraldina, a forma completamente reduzida da poli(anilina) de cor amarelo-clara e isolante, é o mais simples dos compostos desta classe, sintetizado pela primeira vez em 1910⁵³. Análises de difração de raios-X revelam que este composto é parcialmente

cristalino⁶. Sua composição e estrutura foram bem estabelecidas através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)¹³C de alta resolução, por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman (ER), como sendo um composto formado somente por unidades amino-fenileno^{6, 65}:



1.4.2.2. O sal de leucoesmeraldina

O espectro RMN ¹³C deste composto, também isolante e com coloração amarelo-clara, é idêntico ao da base de leucoesmeraldina⁶⁵. Entretanto, análises de titulação de amostras de sal de leucoesmeraldina tratadas com soluções de pH 0 revelaram que 25 % dos grupos NH são convertidos em NH₂⁺, com pKa=2,5. Estes resultados são confirmados por análises de Espectroscopia Raman, revelando a seguinte estrutura⁶⁵:



1.4.2.3. A base de esmeraldina

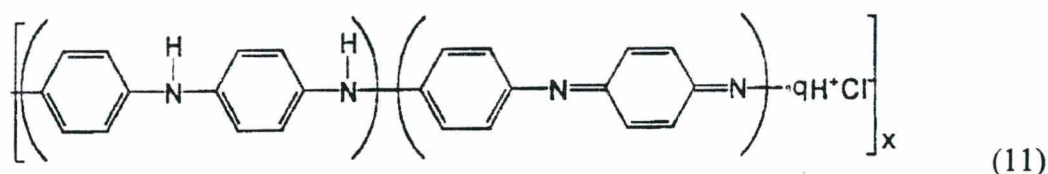
Este composto isolante apresenta coloração azul escura (pela irradiação da luz) com brilho metálico de cor cobre^{6, 65}. Nesta forma, tanto as análises de RMN ¹³C quanto as de espectroscopia Raman revelaram a existência de duas unidades repetitivas: amino-fenileno e imino-quinona, previamente ilustrada na equação (5) (item 1.4.1)⁶. O estado esmeraldina refere-se a um material consistindo de igual número de partes reduzidas e oxidadas ($y = 0,5$), podendo variar de 0,4 a 0,6 dependendo do método de preparação⁶¹.

1.4.2.4. O sal de esmeraldina

A forma condutora da poli(anilina) denominada sal de esmeraldina possui usualmente cor verde⁶. O espectro RMN ¹³C deste composto apresenta picos largos e mal resolvidos, mesmo empregando-se técnicas de alta resolução. O polímero existe primeiramente na forma de radical polisemiquinona (equação (7)), o qual sofre protonação competitiva dos grupamentos amina (sp³), levando ao aparecimento de espécies NH₂⁺ na cadeia. Entretanto, os nitrogênios imina (sp²) tendem a ser protonados preferencialmente em relação aos nitrogênios amina devido à

ampla força motriz em direção à formação de iminas protonadas⁶². Além disso, desde que a formação de unidades semiquinona a partir das iminas também requer consumo de amina, somente a ocorrência de uma pequena população de sítios de amina protonadas (3,6 %) é previsível em comparação com os sítios semiquinona NH^+ a valores de pH próximos a zero.

Segundo MacDiarmid *et al.*^{6, 61} a composição empírica da poli(anilina) condutora é um sal de esmeraldina 42 % protonado, isto é, 42 % dos átomos de nitrogênio do polímero encontram-se protonados, independentemente se estes são grupamentos imina ou amina. Uma vez que um sal polimérico protonado a 50 % pode ser descrito como um hidrocloreto de esmeraldina com valor $q = 2$, o sal protonado a 42 % possui $q = 1,68$:



É importante destacar os estudos de MacDiarmid *et al.*^{6, 61} da estrutura da PANi, distinguindo fases cristalinas múltiplas deste polímero no estado esmeraldina, que se dividem em duas classes. A *classe I* consiste de materiais sintetizados pelos métodos convencionais de síntese química⁶¹, na forma de sal de esmeraldina (ES) protonado, formando polímeros insolúveis e semicristalinos com estrutura monoclinica (ES-I). A desprotonação do ES-I produz a base de esmeraldina solúvel, amorfa e isolante (EB-I). A *classe II*, consiste na preparação da poli(anilina) pela dissolução da EB-I em *N*-metil-pirrolidinona, a subsequente evaporação deste solvente, produz filmes de base de esmeraldina EB-II, com até 50 % de cristalinidade. O sal hidrocloreto de esmeraldina (ESII) é produzido pela dopagem da EB-II com HCl 1 mol/L, o qual é parcialmente cristalino e possui estrutura diferente do ES-I. A solubilidade destes polímeros diminui com o aumento do grau de cristalinidade e dopagem.

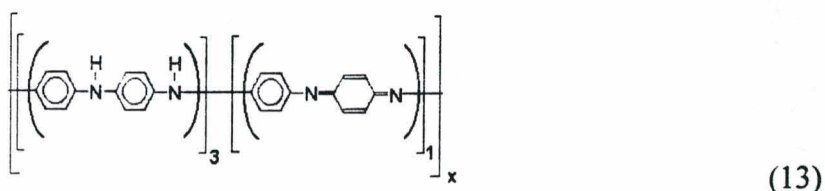
1.4.2.5. A pernigranilina

A estrutura deste composto isolante, parcialmente cristalino e de coloração púrpura-escura, é ainda desconhecida. Atribui-se este processo redox a uma degradação do material, e por sua vez, esta fase é muito sensível à degradação por hidrólise em meio aquoso^{6, 64}. Chiang *et al.*⁶⁵ discutiram alternativamente, que somente as unidades previamente oxidadas do sal de esmeraldina são oxidadas em um segundo estágio, levando à formação de cátions nitrenium $-\text{N}^+$. A pernigranilina seria então constituída de 3 partes: amino-fenileno, imino-quinona e cátions nitrenium. Entretanto, na fórmula mais aceita, os nitrogênios amino-fenileno que

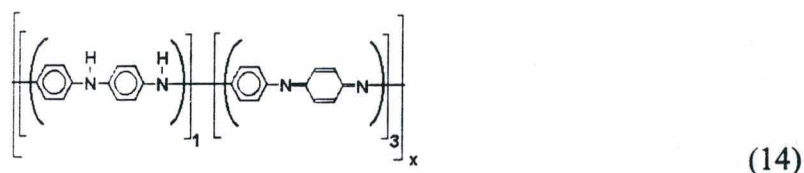
permanecem no sal de esmeraldina são oxidados enquanto as cadeias sofrem uma desprotonação completa, produzindo então a pernigranilina, ou seja, poli(*p*-fenileno imina)⁶⁵:



Pode-se ainda encontrar denominações intermediárias, de acordo com o nível de oxidação⁶⁴⁻⁶⁵. A base de protoesmeraldina (com grau de oxidação 0,4, maior que o da leucoesmeraldina), de cor violeta:



e a base de nigranilina (com grau de oxidação > 0,4, menor que o da pernigranilina), de cor azul-escura:



De fato, existe um gradiente de estados de oxidação, variando da forma leucoesmeraldina (completamente reduzida) à pernigranilina (completamente oxidada). Uma vez que o grau de protonação não é conhecido para todas essas espécies em ácidos de forças variadas, somente a composição da base não protonada é mostrada nas fórmulas químicas da protoesmeraldina e nigranilina acima. Todas as espécies entretanto, são protonadas até um determinado grau, ou seja, os átomos de nitrogênio imina, em qualquer das espécies podem ser protonados por inteiro ou parcialmente, obtendo-se os sais correspondentes. O grau de protonação depende do estado de oxidação e do pH da solução ácida⁶⁵.

1.4.3. Métodos de síntese

A produção de materiais com alto peso molecular e controlável é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois com isso, várias propriedades dos materiais podem ser melhoradas. Para a maioria dos autores, as propriedades dos PCI dependem das condições de síntese^{5-6, 15, 21, 27, 53-57, 61}. Nos PCI em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o peso molecular.

1.4.3.1. Síntese eletroquímica

Polímeros condutores intrínsecos podem ser eletroquimicamente gerados por oxidação do monômero em um solvente apropriado em presença de um eletrólito. As técnicas usualmente empregadas são a cronoamperometria, cronopotenciometria e a voltametria cíclica, e ocorre pela incorporação de um contra-íon (do eletrólito) à cadeia polimérica e a precipitação do polímero sobre a superfície do ânodo, que pode ser inerte (Pt, Au, carbono vítreo, ITO) ou oxidável (Fe, Al, Cu, Zn, entre outros) ^{6, 43, 52, 67-75}. A formação do filme ocorre quando o monômero é conduzido a seu potencial de oxidação (para anilina, $E_{ox} \sim +0,7 V_{ECS}$). A espessura dos filmes eletrogerados pode ser controlada pela densidade de carga consumida no processo ^{55, 67}. Na técnica galvanostática, a densidade de corrente aplicada não deve ultrapassar 15 mA.cm^{-2} ⁵. Na potenciostática, o potencial aplicado pode variar de 0,7 a $1,2 V_{ECS}$ e na voltametria cíclica, de -0,2 a $1,2 V_{ECS}$ com velocidades de varredura de até 100 mV.s^{-1} . A síntese eletroquímica apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos ⁵. O produto resultante é “limpo”, ou seja, não é necessária a extração de resíduos de oxidante no produto final. Além disso, este método permite a caracterização *in situ* por várias técnicas, tais como FTIR, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), ER, elipsometria e outras.

1.4.3.2. Síntese química

Esta técnica é ideal para a produção em larga escala e tem a vantagem de permitir a síntese de polímeros com alto peso molecular e alta pureza, diretamente no estado dopado ⁵. Os principais métodos para obter polímeros intrinsecamente condutores por síntese química são a exposição a vapores do monômero de uma matriz contendo o agente oxidante ^{12, 50-51} e a polimerização química oxidativa ^{5-6, 55, 61, 64-65} (síntese química clássica). Esta última consiste na remoção de elétrons do sistema π do monômero pela ação de um agente oxidante, cujo produto final encontra-se em forma de pó.

A reação de polimerização de PANi pode ser conduzida em meios aquosos, com pH entre 0 e 2^{5-6} empregando ácidos inorgânicos (clorídrico (HCl), sulfúrico (H_2SO_4), H_3PO_4 , perclórico (HClO_4), HPF_6 , HNO_3), poliácidos (poli(vinilsulfônico) (PVS), poli(estirenosulfônico) (PPSA)) e ácidos funcionalizados ^{5,62} (*d,l*-cânforsulfônico (CSA), benzenosulfônico, dodecilbenzenosulfônico (HDBSA), tetrapropilbenzenosulfônico (TBBSA) e *p*-toluenosulfônico). A concentração de monômero pode variar de 0,001 a 4 mol/L ⁵⁵.

Os oxidantes usualmente empregados são o persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), iodato de potássio (KIO_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), perclorato de

potássio (KClO₃), persulfato de potássio, óxido de manganês (MnO₂), óxido de cromo (Cr₂O₄), nitrato cérico e sulfato cérico^{5, 61}.

As reações de oxidação mais estudadas envolvem pares redox, os quais diferem no número de elétrons associados com a redução do agente oxidante. Deste modo, introduziu-se por razões comparativas, a razão molar anilina/agente oxidante, já utilizada em estudos recentes^{5, 55}. Assume-se por simplicidade, que a reação de oxidação da anilina gera poliesmeraldina. Assim, essa reação envolve em média a retirada de 2,5 elétrons de cada anel de anilina durante o processo de síntese do polímero. A razão molar anilina/agente oxidante normalizada (parâmetro K), é então calculada por:

$$K = \frac{2.5n_{an}}{n_e n_{ox}} \quad (15)$$

onde: n_{an} : número de moles de anilina; n_{ox} : número de moles de agente oxidante; n_e : número de elétrons necessários para reduzir uma molécula de agente oxidante. Os valores de n_e mais empregados estão apresentados no Quadro 1. Com a utilização destes agentes oxidantes e de vários valores de parâmetro K, chegou-se a algumas conclusões sobre a condutividade apresentada pelo polímero e do rendimento da reação de polimerização⁵⁵. O excesso de agente oxidante aumenta o rendimento, porém produz um polímero menos condutor.

Quadro 1. Valores n_e para alguns agentes oxidantes⁵⁵.

Agente oxidante	Reação redox	E_{ox} (V _{ECS})	n_e
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	S ₂ O ₈ ²⁻ +2e ⁻ = 2SO ₄ ²⁻	1,76	2
KIO ₃	IO ₃ ⁻ +6H ⁺ +6e ⁻ = I ⁻ +6H ₂ O	0,84	6
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺ +6e ⁻ = 2Cr ³⁺ +7H ₂ O	1,09	6
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ = 2H ₂ O	1,53	2

O método desenvolvido por MacDiarmid *et. al.*^{6, 61} emprega um excesso de anilina com uma razão molar oxidante/monômero de 0,25, produzindo poli(anilina) 99 % analiticamente pura (sal de esmeraldina). Esta técnica foi desenvolvida monitorando o potencial de circuito aberto (E_{oc}) da reação de polimerização química vs tempo de reação. Na Figura 13, pode ser observado que os valores de E_{oc} alcançam um máximo a 0,75 V_{ECS} (ponto A), quando o polímero encontra-se no estado pernigranilina analiticamente pura. Entre os pontos A e B ocorre a precipitação de todo o polímero obtido. A pernigranilina age como oxidante polimerizando o monômero residual e ao mesmo tempo, sofre redução ao estado esmeraldina.

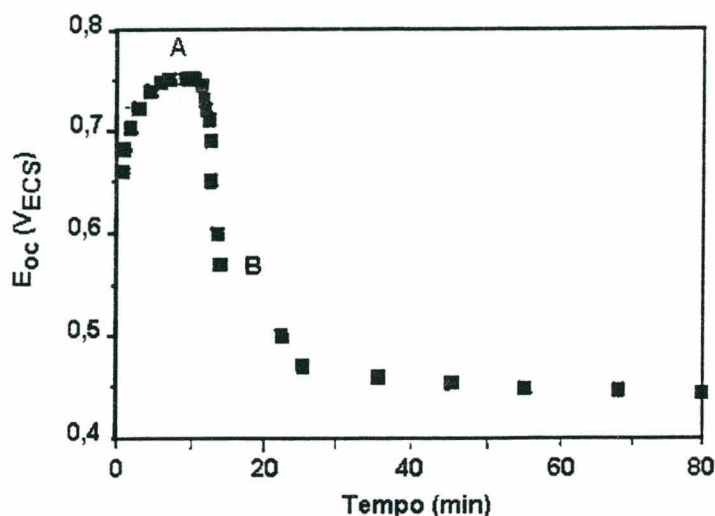


FIGURA 13. Perfil do potencial de circuito aberto (E_{oc}) vs tempo para a síntese química de poli(anilina)⁵.

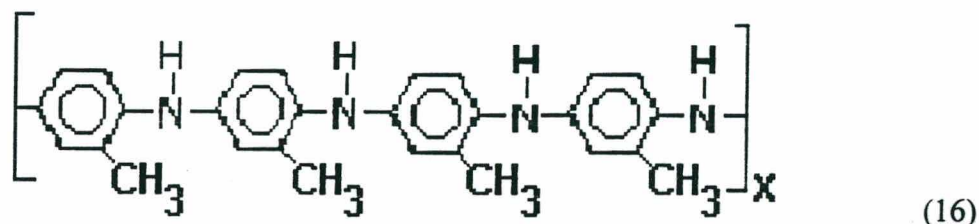
A PANi e seus derivados podem ser preparados para possuírem propriedades desejadas, segundo as condições de síntese empregadas. O HCl aquoso é usualmente empregado, visto que, ao contrário de outros ácidos, é volátil e seu excesso no polímero pode ser facilmente removido por secagem a vácuo.

1.4.3.3. Processabilidade

Uma das grandes vantagens dos polímeros é sua facilidade de processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, característica essencial para viabilizar aplicações tecnológicas. Isto requer polímeros que possam ser solubilizados e/ou fundidos e sejam termicamente estáveis. Por muitos anos os PCI foram considerados materiais intratáveis, devido a sua insolubilidade e instabilidade térmica, o que inviabilizava seu processamento. Uma das tentativas em superar estas dificuldades foi a preparação de PCI em presença de estabilizantes poliméricos, tais como a metilcelulose, poli(acetato de álcool vinílico), poli(vinil pirrolidona), poli(vinilpiridina-co-butil metacrilato) e poli(óxido de etileno)⁷⁶⁻⁷⁸. Outros autores descrevem a modificação da estrutura da cadeia de poli(anilina) através de co-polimerização com grupos hidrofílicos ou alquila. Derivados e copolímeros, tais como a poli(2-propilanilina), poli(*N*-fenilanilina), poli(*N*-etililanilina) e poli(2-metililanilina)⁷⁸⁻⁸¹ ou formas sulfonadas da PANi, denominados “PCI auto-dopados”^{27, 82-84} foram produzidos por técnicas que objetivavam a produção dos denominados “PCI solúveis”.

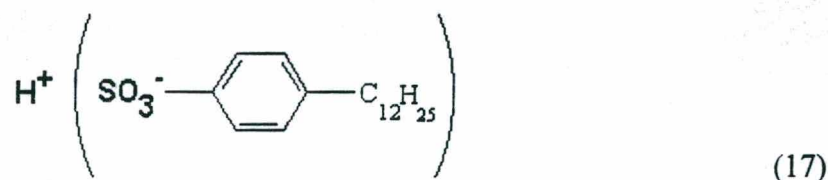
A síntese de derivados de poli(anilina), com a introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila longos e flexíveis ligados quimicamente à cadeia principal do polímero, têm sido aplicada com êxito para polímeros derivados do tiofeno⁸⁴ e da anilina⁵. As poli(anilinas) substituídas no anel benzênico ou no átomo de nitrogênio, podem ser sintetizadas por via

química ou eletroquímica, de maneira análoga à poli(anilina), sendo que dentre estas se destacam as *orto*- substituídas no anel por grupos alquila e alcoila⁵. A síntese química realizada com os isômeros *orto*- com grupos substituintes menos volumosos (*o*-metil), como por exemplo, a poli(2-metil anilina)^{5, 80-81} (também denominada ou poli(*o*-toluidina)), cuja estrutura na forma completamente reduzida é:



apresentam maior rendimento na polimerização (70%) e levam a polímeros com encadeamento do tipo cabeça-cauda mais regulares que os isômeros *para*- ou as anilinas com grupos mais volumosos (*o*-etil e *o*-propil). Além disso, é interessante ressaltar que certos derivados de poli(anilina) – as poli(alcóxi anilinas) - podem ser, inclusive, solúveis em água⁵ no estado dopado, em concentrações de até 10%. Estes polímeros funcionam como policátions, possibilitando a formação de filmes com camadas de poliânion (por ex. ácido poli(vinil sulfônico)) pela técnica de automontagem (self-assembly)⁵.

Grandes avanços foram advindos do desenvolvimento de novas técnicas de dissolução e processamento da poli(anilina) sem modificar sua estrutura molecular empregando *ácidos protônicos funcionalizados*, os quais simultaneamente exercem a função de dopante e conferem ao complexo de PANi resultante, solubilidade em solventes orgânicos^{62, 85-94}. Um *ácido protônico funcionalizado*⁸⁶ é um composto com fórmula geral $\text{H}^+(\text{M}^-\text{R})$. Os contra-íons (M^-) ligados ao grupo funcional (R), são cuidadosamente escolhidos para serem compatíveis com líquidos orgânicos apolares ou levemente polares. Alguns exemplos são o CSA, ácido *p*-toluenosulfônico e ácido dodecilbenzenosulfônico (HDBSA). Este último é denotado como:



A longa cadeia alquila do grupo funcional dodecilbenzeno confere solubilidade em solventes comuns, como o tolueno, xileno, decalino e clorofórmio, tornando a poli(anilina) solúvel e processável no estado sal de esmeraldina condutor. MacDiarmid *et. al.*^{62, 94} descrevem que filmes de poli(anilina) não orientados preparados a partir de dissolução em solventes, como xileno, *m*-cresol ou ácido fórmico, apresentam maior condutividade elétrica específica e

estabilidade térmica que filmes dopados pelo método convencional, com HCl aquoso. Estes autores, afirmam que a melhora nas propriedades e processabilidade da substância formada da mistura de PANi e HDBSA, denominada *complexo PANi.DBSA*, não se deve apenas à natureza do dopante ácido empregado, mas também de uma adequada combinação dopante-solvente. A introdução da combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promovendo mudanças conformacionais de uma estrutura enovelada para estendida, acompanhadas por um acréscimo na condutividade elétrica e na cristalinidade, denomina-se dopagem secundária (anteriormente citada no item 1.3.3)^{62, 94}. A Figura 14 ilustra a influência da natureza do solvente, na conformação e demais propriedades de uma amostra de poli(anilina) dopada com CSA.

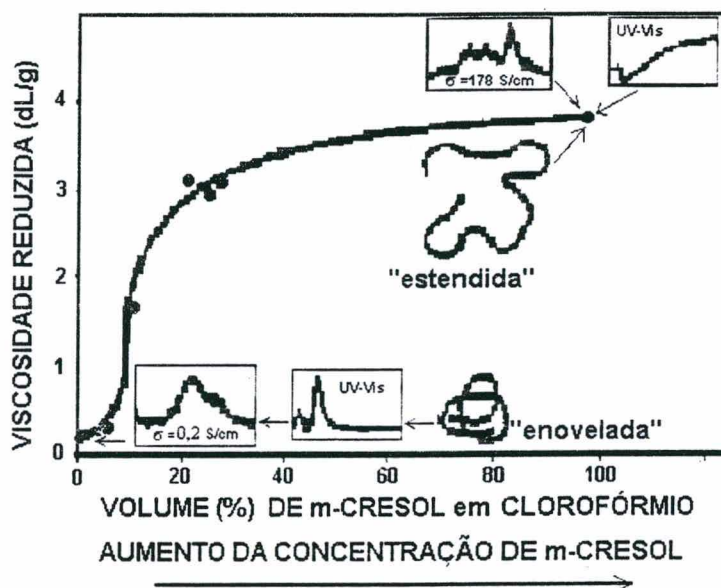


FIGURA 14. Dopagem secundária. Relação entre a viscosidade de PANi dopada com CSA em soluções de clorofórmio e *m*-cresol e seu espectro eletrônico (UV-Vis), condutividade elétrica específica, difratogramas de raios-X e modelo de conformação proposto⁶².

O aumento da concentração de *m*-cresol na solução de PANi dopada com CSA provoca mudanças conformacionais que por sua vez, ocasionam os seguintes efeitos: a) aumento na viscosidade da solução; b) diminuição da energia de transição eletrônica (UV-Vis) com a formação de transportadores de carga livre deslocalizados (deslocalização do polaron); c) aumento na cristalinidade; d) aumento na condutividade elétrica do filme polimérico. Estes resultados são coerentes com a produção de cadeias mais estendidas (e organizadas).

Os efeitos observados com uma dada combinação de dopante primário/secundário são também altamente sensíveis a pequenas mudanças na composição da poli(anilina) ocasionadas por substituição no anel. MacDiarmid *et. al.*⁶² observaram que a poli(2-metil-anilina) comporta-se de forma oposta à poli(anilina) quando ambos polímeros são dopados primariamente com ácido

d,l-cânforsulfônico e subseqüentemente tratados com *m*-cresol ou clorofórmio. As possíveis causas destas diferenças marcantes no comportamento dos polímeros estão relacionadas com o princípio básico: “espécies semelhantes tendem a interagir com espécies semelhantes”. Ou seja, grupos apolares interagem com outros apolares, e vice-versa. Logo, a presença de grupos metela (apolares e covalentes) na cadeia polimérica polar dopada da poli(*o*-toluidina) fará com que o polímero tenha maior tendência a interagir com o solvente menos polar (clorofórmio) do que com o mais polar (*m*-cresol), provocando em conseqüência, as mudanças conformacionais para cadeias estendidas⁶². Por outro lado, o *m*-cresol interage mais facilmente com a cadeia polar da poli(anilina), ocasionando uma expansão no anel.

O interesse na produção de complexos de PANi condutores e solúveis abrem a possibilidade da produção de uma grande gama de misturas físicas (blendas) com polímeros convencionais. Desde que a *processabilidade induzida pelos contra-íons* permite a produção de PANi solúvel na sua forma protonada, tanto a PANi quanto as misturas com polímeros convencionais podem ser processadas diretamente na forma condutora, não sendo necessários tratamentos químicos posteriores.

1.5. Misturas físicas constituídas de polímeros condutores intrínsecos e polímeros convencionais

A preparação de compósitos^{41-42, 47-48, 95-97} e blendas^{12, 45, 49-52, 98-107} condutoras contendo poli(anilina) ou qualquer tipo de PCI tornou-se desde a década de 80, um método prático e viável de melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos. Estes materiais apresentam algumas vantagens quando comparados aos polímeros extrinsecamente condutores. Nestes últimos, é necessário controlar a taxa de adição de carga condutora a fim de evitar o fenômeno da agregação das partículas. A condutividade elétrica é função da transferência eletrônica interpartícula e usualmente, grandes quantidades da carga condutora são necessárias (15-30 %_{p/p}) para observar níveis moderados de condutividade elétrica, o que eleva os custos e a densidade do produto final¹⁴. Em comparação, o emprego de PCI oferece uma grande gama de métodos de síntese em matrizes de natureza variada. Em condições específicas, é possível obter-se transferência intra e interpartícula e em alguns casos, 2 %_{p/p} do polímero condutor são suficientes para obter produtos com condutividade elétrica específica relativamente alta ($\sim 1 \text{ S.cm}^{-1}$)⁸⁶.

Com o descobrimento do método de dopagem com ácidos protônicos funcionalizados, desenvolveram-se técnicas de preparação de blendas com PCI e polímeros convencionais^{49, 85-86, 102-107}. Usualmente, prefere-se a polimerização química ou eletroquímica do monômero em uma matriz isolante. A síntese química oferece uma série de vantagens, por permitir a produção em

larga escala de pós do polímero condutor. Por outro lado, a preparação eletroquímica de blendas de PANi com poli(etileno) (PE)⁹⁸; e náilon 6⁴⁸ ou copolímeros de poli(anilina-co-N-(4-sulfofenil)anilina)⁸¹, anilina com o-toluidina⁸⁰ e borracha nitrílica⁹⁹⁻¹⁰⁰ empregando um ácido orgânico como eletrólito, são descritas em literatura. Outras técnicas extensivamente estudadas são o processamento por fusão de PANi com poli(etileno) de alta densidade (HDPE)⁴⁹, poli(etileno) de baixa densidade (LDPE)⁴⁹, poli(propileno) (PP)⁴⁹, poli(estireno) (PS)^{49, 103}, poli(cloreto de vinila) (PVC)⁴⁹, poli(metacrilato de metila) (PMMA)⁹¹, poli(etileno) linear de baixa densidade (LLDPE)¹⁰³ e copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS)⁹¹, a preparação de compósitos pela polimerização oxidativa de anilina sobre poli(álcool vinílico)⁹⁷ e PP¹⁰⁸, e a preparação de blendas em solução de PANi com PMMA^{85-86, 101}, PE^{85-86, 98, 102}, poli(etileno) de peso molecular ultra alto^{85, 104}, poli(etileno tereftalato)⁹⁸, náilon 6⁸⁵⁻⁸⁶, policarbonato⁸⁵⁻⁸⁶, PS⁸⁵, PP⁸⁵, poli(acetato de vinila)⁸⁶, PVC⁸⁶, e ABS^{85-86, 102}.

1.5.1. Misturas físicas com copolímeros de etileno-propileno e PCI

Poucos trabalhos envolvendo copolímeros de etileno-propileno e PCI são descritos. Inicialmente, blendas constituídas de poli(acetileno) e borracha de EPDM foram preparadas por dissolução do elastômero em uma solução contendo catalisador Ziegler-Natta. Borbulhando-se acetileno na solução foi possível obter blendas na forma de gel ou filme, que após exposição aos vapores de I₂, apresentaram condutividade elétrica na faixa de 10 a 90 S.cm⁻¹ Apud¹². Zoppi *et. al.*^{12, 50-51} relataram a polimerização do pirrol quimicamente em matrizes de borracha de EPDM contendo FeCl₃ ou CuCl₂ como agentes oxidantes, reticuladas com peróxido de dicumila, obtendo condutividade elétrica específica de no máximo 10⁻⁵ S.cm⁻¹. Estes materiais seriam empregados para blindagem eletromagnética.

Recentemente, Faez *et. al.*¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ produziram blendas de poli(anilina) dopada com ácidos funcionalizados e borracha de EPDM por fusão. Os produtos finais resultaram em misturas imiscíveis, com condutividades elétricas específicas de no máximo 10⁻⁶ S.cm⁻¹. Os estudos desenvolvidos até o momento, demonstram que misturas físicas entre borracha de EPDM e polímeros condutores intrínsecos, resultam em materiais que, apesar de eletroativos e com certo grau de condutividade elétrica, apresentam imiscibilidade e incompatibilidade entre os componentes poliméricos. Isto ocorre porque a borracha de EPDM é isenta de grupos funcionais que poderiam de alguma forma, interagir com as cadeias do polímero condutor.

2. Síntese e caracterização dos homopolímeros

No capítulo 1 foram descritos os conceitos, métodos de síntese e aplicações envolvendo a utilização de misturas de PCI e polímeros convencionais. Previamente à produção das blendas poliméricas propriamente ditas, realizou-se a síntese dos polímeros condutores empregados para tal (poli(anilina) e poli(2-metilanilina)). Adicionalmente, a caracterização estrutural, morfológica, bem como os aspectos relativos à cristalinidade, grau de oxidação e propriedades eletroquímicas dos homopolímeros foram investigados como embasamento na posterior interpretação e avaliação das propriedades finais das blendas produzidas por três técnicas diferentes.

Como anteriormente mencionado, polímeros condutores da família da poli(anilina) são passíveis de dopagem com ácidos funcionalizados (tal como o HDBSA) que permite a produção de complexos solúveis, termicamente estáveis e processáveis. Apesar dos esforços em elucidar a estrutura química e propriedades destes complexos, é evidente que esta melhoria das propriedades varia de acordo com as condições de síntese e método de dopagem. Alguns aspectos, contudo, ainda permanecem obscuros no que tange aos reais efeitos da dopagem secundária, o que levanta algumas questões: i) seriam a afinidade polímero-solvente e a presença das longas cadeias alquila do contra-íon suficientes para eliminar as fortes interações entre as cadeias do polímero, permitindo a formação de soluções reais ou trata-se apenas de dispersões coloidais; ii) qual seria a influência da natureza do solvente no tamanho de partícula do PCI quando disperso em um solvente; iii) se haveria diferenças nas propriedades eletroquímicas dos PCI quando dispersos em um dado solvente ou quando depositados como filmes sobre um eletrodo.

Uma solução e uma dispersão coloidal apresentam diferenças essenciais em muitos aspectos, principalmente no que tange à dinâmica reológica, estabilidade e outras propriedades importantes. Tendo em vista sua posterior aplicação na produção de misturas com borrachas de EPDM em um solvente comum, pretende-se neste capítulo elucidar as questões acima formuladas através de um trabalho sistemático cuja metodologia será descrita a seguir.

2.1. Materiais e métodos

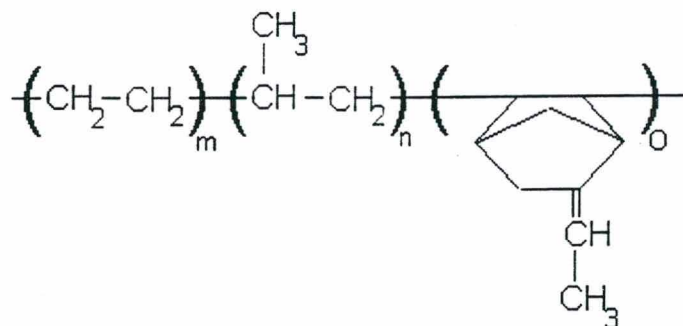
2.1.1. Reagentes e soluções

Os monômeros anilina e 2-metilanilina (Aldrich) foram bidestilados separadamente em atmosfera de argônio comercial a pressão atmosférica e após, estocados sob proteção da luz a

uma temperatura de 0-2°C. Zinco granulado foi adicionado aos monômeros para reduzir sua taxa de oxidação. Nas reações de otimização das condições de síntese dos PCI, foram empregados de 0,22 a 0,44 mol/L de monômero, soluções aquosas de HCl (Quimex) e H₂SO₄ (Reagen) 1,0 mol/L como meios ácidos e persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) (Vetec) e iodato de potássio (KIO₃) (Vetec) de 0,05 a 0,2 mol/L, como agentes oxidantes. A lavagem e filtragem dos PCI foram efetuadas com a mesma solução ácida da síntese (1,0 mol/L) e água bidestilada. A dedopagem dos PCI foi conduzida com solução aquosa de NH₄OH (Grupo Química) 1,0 mol/L. Uma solução de ácido 4-dodecilbenzeno sulfônico (HDBSA) (Fluka Chemical) 2,0 mol/L em *p*-xileno ou clorofórmio foi empregada na dopagem secundária dos PCI.

As borrachas empregadas foram: a) EPDM *EP57 Nitriflex* (terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno, com 73 %_{p/p} de etileno, 27 %_{p/p} de propileno, 5 %_{p/p} norborneno); b) EPDM-g-MAH_{0,5} *Royaltuf 485 Uniroyal Chemical* (borracha de EPDM enxertada com 0,5 %_{p/p} de anidrido maleico (MAH), com peso molecular (M_n) 117000 g/mol. A concentração de etileno, propileno e norborneno não foram fornecidas pelo fabricante); c) EPDM-g-MAH_{1,9} (*EP57 Nitriflex*, enxertada em laboratório com 1,9 %_{p/p} de MAH). As borrachas de EPDM empregadas neste estudo são terpolímeros estatísticos.

A borracha de EPDM possui a seguinte fórmula geral:



(18)

Na reação de enxerto foram empregados: anidrido maleico (Merck) e peróxido de benzoíla (Vetec), recristalizados em clorofórmio e etanol, respectivamente. No Anexo I, encontram-se algumas informações técnicas a respeito de borrachas de EPDM.

Para as análises de espalhamento de luz estático e espectrometria no UV-VIS, os complexos PAni.DBSA e poli(2-metilanilina).DBSA foram dispersos separadamente em *p*-xileno e CHCl₃ (1-5 mg/mL).

Cloreto de rutênio (RuCl₃) (Merck) e NaOCl (Merck) foram empregados para permitir o contraste das amostras para análise TEM.

A voltametria cíclica dos PCI dispersos no meio eletroquímico foi conduzida com 20 %_{p/p} do polímero condutor dispersos em uma solução de acetonitrila + HDBSA 2,0 mol/L + TBuPF₆

0,1 mol/L. As análises de voltametria cíclica, condutividade elétrica *in situ* dos filmes de PCI e as análises de EIE foram conduzidas em uma solução de HCl 1,0 mol/L, contendo LiCl 0,5 mol/L como eletrólito suporte. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada e todos os reagentes foram de pureza analítica.

2.1.2. Síntese química dos polímeros condutores intrínsecos

Para a reação de síntese química dos polímeros condutores, uma solução de ácido + monômero foi colocada em uma célula a 0°C, sob agitação magnética. Uma segunda solução, contendo o mesmo ácido e o agente oxidante também foi adicionada lentamente à primeira, mantendo a temperatura da reação a 0°C, sob agitação magnética (FISATOM) sob um tempo de 1-2 h. Durante a síntese, medidas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) foram efetuadas para obter curvas E_{oc} vs tempo. A síntese foi conduzida em uma célula eletroquímica (Figura 15) com capacidade de 400 mL, com volume de solução de 250 mL. O E_{oc} da reação foi monitorado por um potenciostato/galvanostato PAR 273 A (EG&G) conectado a um computador através de placa de interface GPIB NI 488 para programação automática e aquisição de dados através do software M352 *Softcorr* (EG&G).

Uma placa de platina de $2 \times (2,5 \times 0,7) = 3,5 \text{ cm}^2$ (área exposta à solução: $3,08 \text{ cm}^2$) e outra de $2 \times (5,7 \times 2,5) = 28,5 \text{ cm}^2$ (área exposta $27,5 \text{ cm}^2$) foram empregadas como eletrodo de trabalho (E.T) e contra-eletrodo (C.E) respectivamente, dispostos a 0,5 cm entre si. Um eletrodo de calomelano saturado de potássio (E_{ECS} : 241 mV vs ENH) foi utilizado como referência (E.R). Como a platina é um eletrodo inerte, as medidas referem-se ao potencial redox da reação.

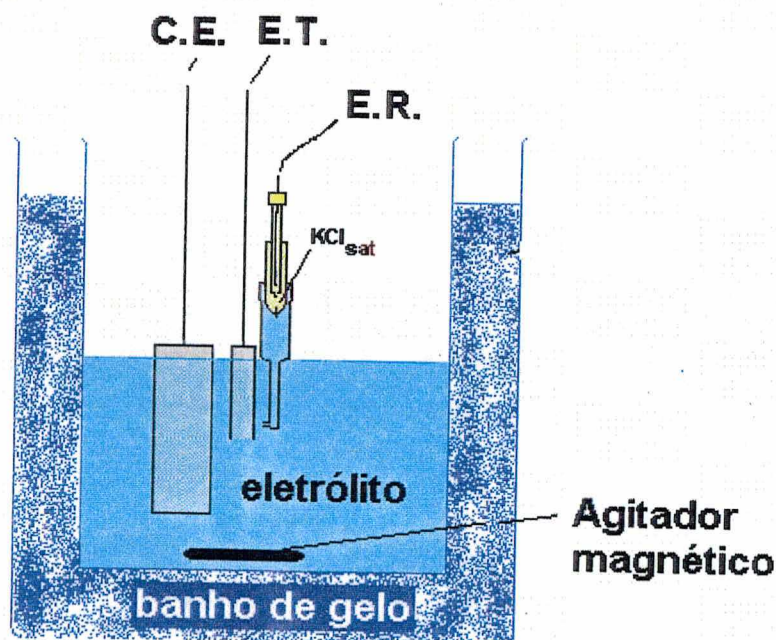


FIGURA 15. Montagem da célula eletroquímica empregada para os experimentos de síntese dos polímeros condutores.

Após a polimerização, o produto obtido (poli(anilina) ou poli(2-metilanilina)) foi então lavado e filtrado com solução ácida 1 mol/L (de mesma natureza que a usada na síntese) e água bidestilada (excesso) para retirar os resíduos de oxidante. O material dopado apresentou cor esverdeada (característica da PANi na forma de sal de esmeraldina) foi então seco em vácuo dinâmico por 24-48 h, e após, pesado em balança analítica CA 210 P (SARTORIUS) com 0,0001g de precisão.

O cálculo do rendimento aparente da reação de polimerização (3) foi realizado em relação à massa de polímero obtida se a reação ocorresse estequiometricamente, ou seja, se toda a quantidade de monômero reagisse para formar o polímero. Nesse caso, haveria 100% de rendimento. O termo “aparente” é usado, pois durante a reação de síntese, formam-se oligômeros solúveis, que não são coletados na filtragem (cuja massa não é incluída no cálculo)¹¹⁰. Considerou-se para fins de cálculo, que os contra-íons (cloreto ou sulfato) são incorporados na razão 2:4 na cadeia polimérica⁵⁵. Isto é, 2 ânions são incorporados em cada unidade repetitiva do polímero, formada por 4 anéis de anilina (ou 2-metilanilina), como mostrado na equação 7. A massa de hidrogênio perdida pelo monômero durante a polimerização é pequena quando comparada à massa molecular do polímero e pode ser desprezada. Logo, 3 é calculado por⁵⁵:

$$3 = \frac{\text{massa do pó de polímero seco (g)}}{\text{massa do monômero (g) + massa do contra-íon* (g)}} \times 100 \quad [\%] \quad (19)$$

* Quantidade máxima de contra-íons que podem ser incorporados no polímero: 50% dos moles iniciais do monômero⁵⁵

A dedopagem foi conduzida dissolvendo 5g do polímero condutor em 400 mL de solução aquosa de NH₄OH 1 mol/L mantendo sob agitação magnética por 24 h. A seguir, o polímero foi lavado com água bidestilada e deionizada em excesso e seco em vácuo dinâmico por 24-48 h. O produto apresentou cor azul-escura, característica da poli(anilina) (ou poli(2-metilanilina)) em forma de base dedopada.

2.1.3. Obtenção dos complexos poliméricos

Os pós dos polímeros dedopados foram então macerados em graal e então dispersos em solução de HDBSA 2,0 mol/L dissolvido em *p*-xileno ou CHCl₃. A dispersão foi preparada considerando uma razão polímero/HDBSA 1:2. Visto que a poli(anilina) e a poli(2-metilanilina) são bases fracas e o HDBSA é por sua vez um ácido fraco, um excesso de ácido é necessário para garantir uma dopagem adequada, pois trata-se de uma típica reação ácido-base. A dispersão foi agitada magneticamente por 24 h, a 25 °C. Após a evaporação do solvente, o polímero foi seco em estufa a vácuo, por 24 h, a 25°C. Os produtos finais foram os complexos poliméricos poli(anilina).DBSA e poli(2-metilanilina).DBSA dopados.

2.1.4. Reação de enxerto de anidrido maleico na borracha de EPDM*

A borracha de EPDM (2g) foi colocada em um balão com clorobenzeno (50 mL) e aquecida a 80°C sob agitação mecânica. O MAH (0,8129 g) dissolvido em 5 mL de clorobenzeno foi adicionado à solução de borracha. A seguir, foram adicionados 0,15 g de peróxido de benzoíla previamente dissolvidos em 5 mL de clorobenzeno. Manteve-se a mistura a 80°C sob agitação por mais 3 h. A borracha enxertada foi então precipitada com metanol, filtrada com acetona e mantida a vácuo a 40°C por 24h. Para determinação do teor de MAH enxertado na borracha, um filme foi então preparado pela dissolução da mesma em CHCl_3 , mantendo sob agitação mecânica até dissolução. A seguir, foi depositada sobre uma placa de Petri e secada em vácuo dinâmico. Após a evaporação do solvente, o filme foi analisado em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer 16PC e o espectro comparado a uma curva de calibração determinada segundo o método de Barra *et.al.*¹¹¹.

2.1.5. Caracterização dos homopolímeros

2.1.5.1. Espalhamento de luz estático**

Os complexos poli(anilina).DBSA e poli(2-metil-anilina).DBSA foram dispersos em CHCl_3 e em *p*-xileno separadamente, em diferentes concentrações (1-5 mg/mL), e analisados por espalhamento de luz estático em um equipamento Sofica Blau. As amostras foram analisadas sem filtragem, a 20 °C em um comprimento de onda de 488 nm. No Anexo II, encontram-se descritos os princípios teóricos básicos da técnica de espalhamento de luz estático.

2.1.5.2. Difração de Raios X de baixo ângulo (SAXS) e de ângulo largo (WAXS)***

Análises de raios-X foram conduzidas em um equipamento URD 63 (FPM-Seifert), operado com 40 kV e 40 mA. Como radiação incidente, empregou-se CuK α filtrado com Ni, com comprimento de onda de 1,5418 Å, proveniente de uma fonte de ânodo rotatório equipada com um monocromador. O software APX 63, em “step mode” (step-size) foi utilizado para aquisição de dados. As análises WAXS foram realizadas por reflexão, de 10° a 40°, a $2\theta/\omega$, e as análises SAXS foram conduzidas por transmissão, de 0° a 6°. As amostras secas de complexos poliméricos foram prensadas a 25 °C em filmes de área 1,0 cm² e 1.0 mm de espessura. As amostras de borracha foram prensadas sob aquecimento (moldagem por compressão) em filmes de mesma área aquecendo a 180 °C por 3 min sem aplicação de pressão e logo após aplicando-se 25 bar, por 5 min.

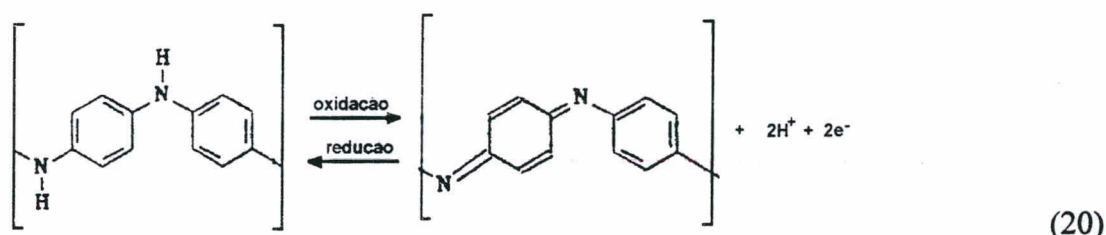
* Ensaios realizados no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos – UFSC

** Ensaios realizados na Albert-Ludwigs Universität Freiburg – Alemanha

*** Ensaios realizados na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg – Alemanha

2.1.5.3. Espectrometria no UV-Vis**

A espectrometria no UV-Vis foi conduzida em um equipamento Perkin-Elmer $\lambda 2$, a 480 nm/min, em atmosfera não desaeurada e a 25 °C, para determinar as transições eletrônicas dos complexos poli(anilina).DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA. Os complexos foram dispersos em diferentes concentrações, em clorofórmio e em *p*-xileno separadamente e submetidos à radiação UV-Vis após 24 h da preparação. A medida do estado de oxidação foi realizada através do método de Albuquerque *et. al.*¹¹². Como anteriormente mencionado, os estados reduzidos e oxidados da poli(anilina) e seus derivados, são representados por (y) unidades repetitivas reduzidas e (1-y) unidades repetitivas oxidadas (eq. 5). As formas da PANi: base de leucoesmeraldina (LEB) onde (1-y=0); base de esmeraldina (EB) (1-y=0,5); e pernigranilina (PB) (1-y=1) podem ser interconvertidas umas nas outras através de reações de oxi-redução¹¹²:



O método consiste na montagem de uma curva de calibração partindo-se do polímero na forma dedopada EB. Preparam-se 11 soluções de EB em NMP (1 mg/mL) em atmosfera ambiente. Quatro destas soluções, são reduzidas adicionando-se quantidades calculadas de ácido ascórbico e as seis soluções restantes, são oxidadas pela adição de quantidades de calculadas de persulfato de amônio. As reações correspondentes são:



As amostras são então submetidas à radiação UV-Vis, na qual podem ser identificadas as principais absorções da PANi (e derivados)^{55,112}: uma com máximo a 634 nm (1,96 eV) e outra, a 320 nm (3,75 eV). À medida que a EB é reduzida, a absorção a 634 nm tende a desaparecer. Por outro lado, à medida que a EB é oxidada, esta absorção é substituída por outra com máximo (partindo-se de (1-y=0,5)) em 600 nm (2,07eV), chegando a 570 nm (2,18 eV) (quando 1-y=0,9). O pico de transição em 320 nm aparece tanto nas espécies oxidadas quanto reduzidas. A Figura 16 mostra o gráfico da razão $A(4 \text{ eV})/A(2 \text{ eV})$ vs (1-y), onde $A(4 \text{ eV})$ é a área integral da transição de menor comprimento de onda e $A(2 \text{ eV})$ a área do pico de maior comprimento de onda. Esta razão é linear tanto nas espécies oxidadas quanto nas reduzidas, e sua intersecção é

** Ensaios realizados na Albert-Ludwigs Universität Freiburg – Alemanha

muito próxima a $1-y=0,5$; ou seja, o valor ideal para a EB. Conhecendo-se a equação da reta obtida a partir da curva de calibração, pode-se estimar o grau de oxidação das amostras.

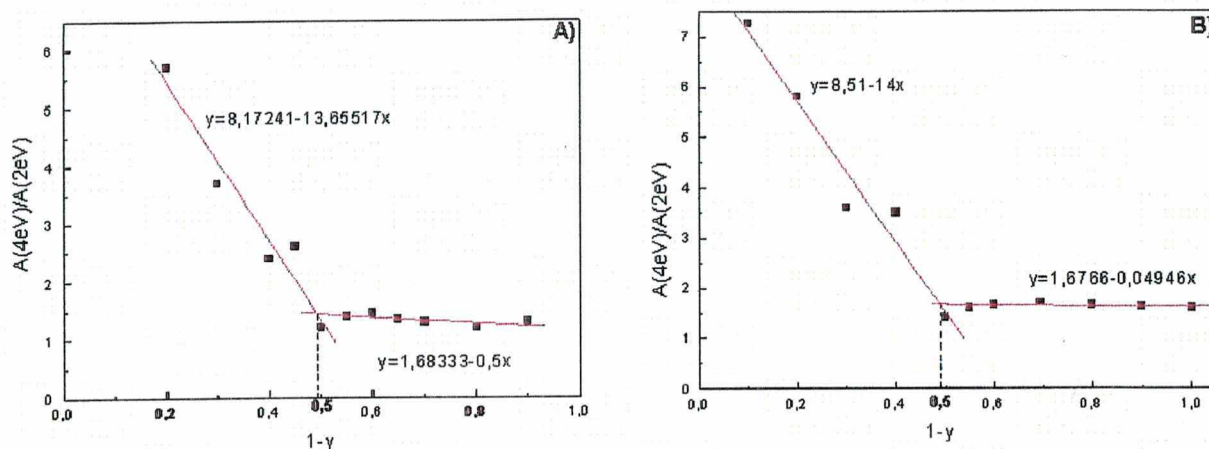


FIGURA 16. Razão da área integral dos picos A(4eV) e A(2eV) vs (1-y) para: A) PANi.DBSA; B) poli(2-metilanelina).DBSA em soluções de NMP.

2.1.5.4. Microscopia de força atômica (AFM)**

Para observar a morfologia dos complexos poliméricos, depositaram-se 10 μL de uma dispersão 20 %_{p/p} em CHCl_3 ou *p*-xileno por “dip-coating” sobre uma placa de vidro. Após a evaporação do solvente, analisou-se a superfície do filme formado. As amostras de borracha foram congeladas a $-140\text{ }^\circ\text{C}$, e cortadas em um ultramicrotomo (Leica Ultracut UCT) equipado com uma criocâmara (Leica EMFCS) e um dispositivo de corte de diamante (Diatome). A morfologia da superfície de borracha cortada foi analisada. Empregou-se um Nanoscope III Scanning Probe Microscope – AFM (Digital Instruments).

2.1.5.5. Análise térmica***

As transições térmicas dos complexos poliméricos condutores e das borrachas de EPDM foram determinadas por um equipamento DSC 820 (Mettler Toledo), de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $180\text{ }^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). A estabilidade térmica dos homopolímeros foi observada com um TGA/SDTA 851 (Mettler Toledo) de 25°C a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Ambas técnicas foram conduzidas em atmosfera de N_2 (80 ml/min).

2.1.5.6. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica *in situ***

Nos experimentos de voltametria cíclica dos PCI dispersos no meio eletrolítico, o E.T. consistiu de um microcircuito de platina depositada por “sputtering” sobre uma placa de vidro. A espessura da camada de platina neste circuito é de 200 nm, com um gap de 5 μm . Na voltametria

** Ensaios realizados na Albert-Ludwigs Universität Freiburg – Alemanha

*** Ensaios realizados na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg – Alemanha

cíclica e medida de condutividade elétrica de *in situ* dos filmes de PCI, 30 μL de 20 %_{p/p} do polímero condutor (poli(anilina).DBSA ou poli(2-metilanilina).DBSA) dispersos em CHCl_3 ou *p*-xileno foram depositados por “dip-coating” sobre a superfície do microcircuito.

A espessura final dos filmes de PCI (10 μm) foi determinada com um perfilômetro Alpha Step 200 (Tencor Instruments). Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e medida de condutividade elétrica *in situ* foram conduzidos em uma célula totalmente desaezada com argônio, contendo uma coluna de alumina ativada para secagem interna⁸⁴ (Figura 17).

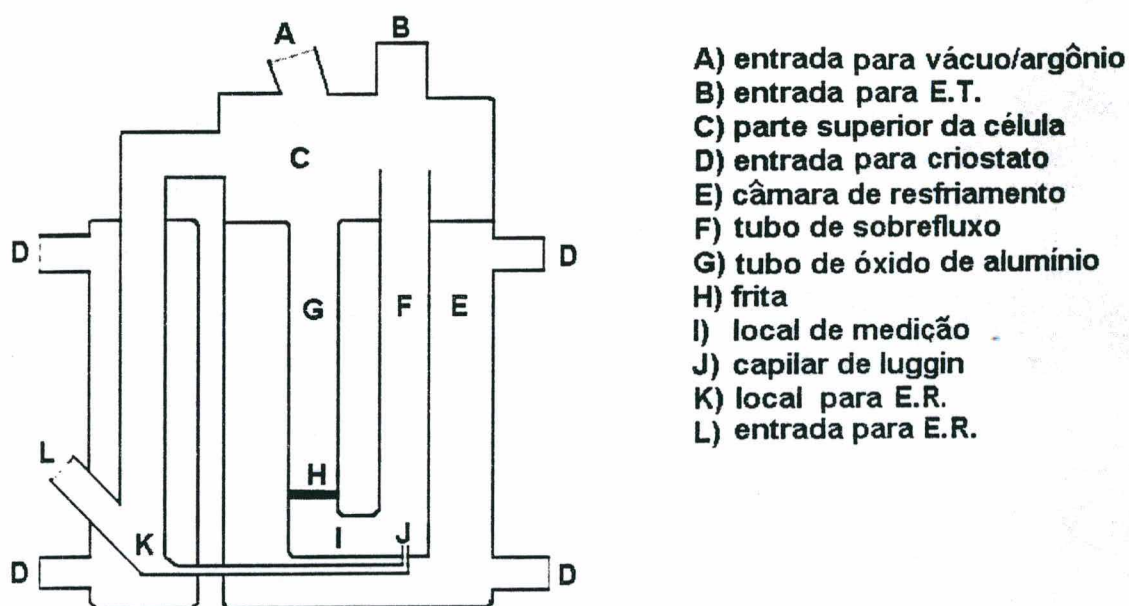


FIGURA 17. Montagem da célula eletroquímica empregada para os experimentos de voltametria cíclica e medida de condutividade elétrica *in situ* dos PCI⁸⁴.

Um fio de Pt, colocado a uma distância de 0,5 cm do E.T. foi empregado como C.E.. Como E.R., foi empregado um fio de Ag. Os potenciais foram calibrados com ferroceno (F_c) ($E_{1/2}^+(F_c/F_c^+) = 0,38 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{aq}}$). O ajuste foi controlado por um potenciostato AMEL 553 e as varreduras de potencial foram conduzidas em um potenciostato PAR 175 (EG&G). Os E.T. foram separados pelo potenciostato por dois resistores (R_o) de 1 $\text{k}\Omega$ (Fig. 18). Uma diferença de potencial de 10 mV foi aplicada ao microcircuito e a um terceiro resistor de 1 $\text{k}\Omega$ (R_m) no qual o potencial foi medido. A condutividade elétrica de *in situ* foi calculada de acordo com as leis ôhmicas. O limite de condutividade mínimo mensurável dos filmes poliméricos foi determinado pela condutividade do solvente. Os dados para o cálculo da condutividade elétrica dos filmes poliméricos foram medidos segundo o esquema da Figura 18. O E.T. foi dividido em duas partes: uma, foi usada para a medida da condutividade elétrica, e a segunda, para medida do voltamograma cíclico. Devido à simetria na segunda parte, a primeira

não é influenciada, e, devido à pequena diferença de tensão na primeira parte, sua influência sobre a coleta de dados no voltamograma é pequena.

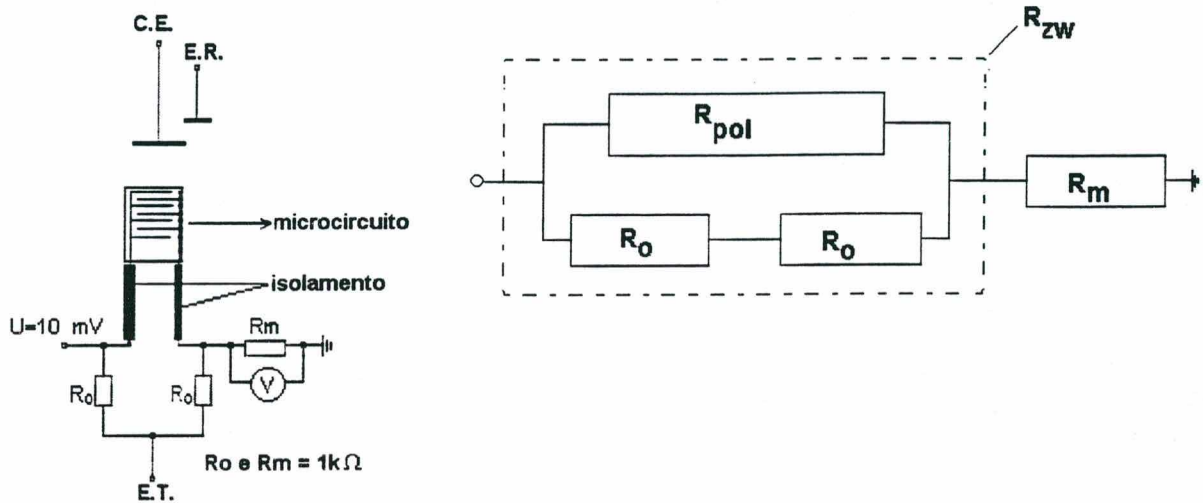


FIGURA 18. Diagrama esquemático para medidas de condutividade elétrica *in situ*. Largura do eletrodo: $5 \mu\text{m}$, largura do gap: $5 \mu\text{m}$ ⁸⁴.

No circuito em que os resistores estão conectados em série, a resistência total (R_{tot}) é a soma das resistências separadas:

$$R_{tot} = R_{zw} + R_m \quad (23)$$

Já no circuito em que os resistores estão conectados em paralelo, a média da resistência total (R_{zw}) é a soma da média das resistências separadas:

$$\frac{1}{R_{zw}} = \frac{1}{R_{pol}} + \frac{1}{2R_o} \quad (24)$$

$$\frac{1}{R_{zw}} = \frac{2R_o + R_{pol}}{2R_{pol}R_o} \quad (25)$$

$$R_{zw} = \frac{2R_{pol}R_o}{2R_o + R_{pol}} \quad (26)$$

Logo, substituindo o termo R_{zw} na equação 23 pelo da equação 26, tem-se:

$$R_{tot} = \frac{2R_{pol}R_o}{2R_o + R_{pol}} + R_m \quad (27)$$

Em um circuito em série, os remanescentes de tensão iriam ter a mesma resistência que os resistores individuais. Portanto,

$$\frac{U_o}{U_m} = \frac{R_{tot}}{R_m} \quad (28)$$

$$R_{tot} = R_m \frac{U_o}{U_m} \quad (29)$$

Igualando-se as equações 27 e 29, a condutância do filme polimérico (G_{pol}) pode ser derivada:

$$\frac{2R_{pol}R_o}{2R_o + R_{pol}} + R_m = R_m \frac{U_o}{U_m} \quad (30)$$

$$\frac{2R_{pol}R_o}{2R_o + R_{pol}} = R_m \frac{U_o}{U_m} - R_m \quad (31)$$

$$2R_{pol}R_o = \left[R_m \frac{U_o}{U_m} - R_m \right] [2R_o + R_{pol}] \quad (32)$$

$$2R_{pol}R_o = 2R_oR_m \frac{U_o}{U_m} + R_{pol}R_m \frac{U_o}{U_m} - 2R_oR_m - R_{pol}R_m \quad (33)$$

$$2R_{pol}R_o - R_{pol}R_m \frac{U_o}{U_m} + R_{pol}R_m = 2R_oR_m \frac{U_o}{U_m} - 2R_oR_m \quad (34)$$

$$R_{pol} \left[2R_o - R_m \frac{U_o}{U_m} + R_m \right] = 2R_oR_m \left[\frac{U_o}{U_m} - 1 \right] \quad (35)$$

$$R_{pol} = \frac{2R_oR_m \left[\frac{U_o}{U_m} - 1 \right]}{2R_o - R_m \left[\frac{U_o}{U_m} - 1 \right]} \quad (36)$$

$$G_{pol} = \frac{1}{R_{pol}} = \frac{2R_o - R_m \left[\frac{U_o}{U_m} - 1 \right]}{2R_oR_m \left[\frac{U_o}{U_m} - 1 \right]} \quad (37)$$

$$G_{pol} = \frac{1}{R_m \left[\frac{U_o}{U_m} - 1 \right]} - \frac{1}{2R_o} \quad (38)$$

2.1.5.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As propriedades eletroquímicas dos polímeros condutores e das borrachas de EPDM foram observadas pela técnica de EIE, em uma célula de três eletrodos, com 20 mL de capacidade. O volume de solução utilizado foi de 15 mL (Fig. 19). Como eletrodo de referência (E.R.) foi empregado um eletrodo de calomelano saturado de cloreto de potássio e como contra-eleto-rodo (C.E.), uma placa de Pt de $2 \times (2,5 \times 0,7) = 3,5 \text{ cm}^2$ (área exposta: $3,08 \text{ cm}^2$). O eletrodo de trabalho (E.T.) consistiu de uma placa de Pt ($2,0 \times 0,5$) = $1,0 \text{ cm}^2$ (área exposta: $0,28 \text{ cm}^2$) com uma das faces recoberta pelo filme polimérico. O filme de polímero condutor foi preparado pela deposição (por “dip-coating”) de $30 \mu\text{L}$ de uma dispersão 20%_{p/p} de PANi.DBSA ou poli(2-metil-anilina).DBSA em *p*-xileno sobre a superfície do E.T.. A espessura final do filme de polímero condutor (medida com um perfilômetro Alpha Step 200, Tencor Instruments) foi 10 μm . Previamente ao experimento de impedância, as amostras foram polarizadas em potencial constante por 20 minutos. A seguir, o ensaio de EIE foi conduzido sob polarização, no mesmo potencial em que a amostra foi polarizada. Este procedimento foi realizado em diferentes potenciais (P1 a P6) tendo em vista os diferentes processos de oxi-redução da PANi (ou da poli(2-metil-anilina)) como mostrado no voltamograma cíclico genérico da Figura 20.

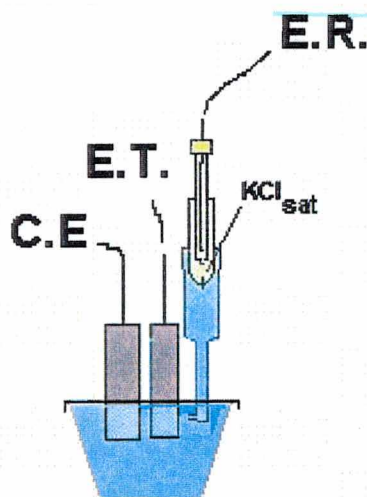


FIGURA 19. Montagem da célula eletroquímica empregada nos experimentos de EIE.

A PANi e a poli(2-metil-anilina) apresentam dois pares de processos redox⁵. Porém, a diferença de potencial entre os dois processos redox subsequentes nesta última é menor. Este efeito se deve à diminuição da estabilidade do estado de oxidação intermediário (esmeraldina) provavelmente pela maior distorção das cadeias poliméricas⁵.

No ponto P1, o polímero encontra-se totalmente reduzido, no estado leucoesmeraldina e no P2, ocorre a interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina e esmeraldina. O outro par redox no potencial mais anódico P3, está associado à interconversão entre os estados

esmeraldina e pernigranilina. No ponto P4, mais catódico, ocorre novamente a interconversão de pernigranilina a esmeraldina, e no ponto P5, de esmeraldina a leucoesmeraldina.

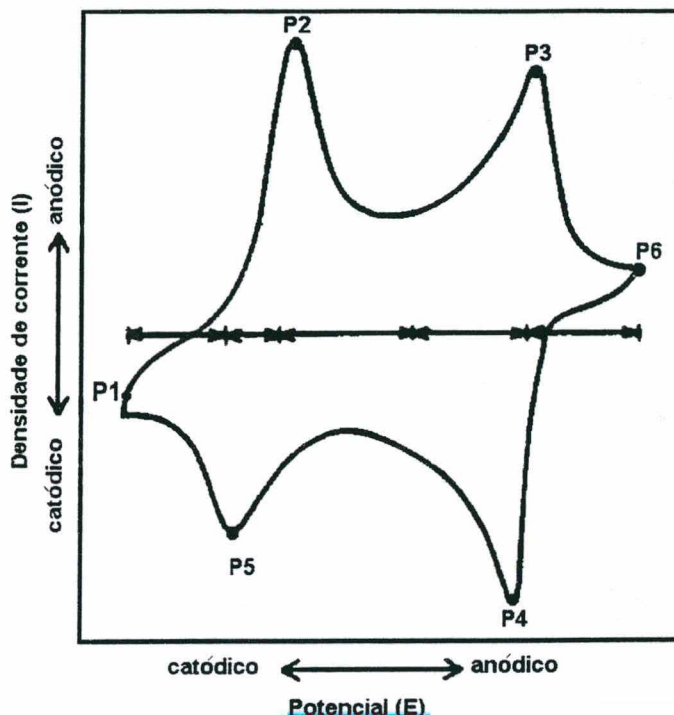


FIGURA 20. Voltamograma cíclico genérico de um tinte de anil ou poli(2-metil-anilina).

O ponto P6, indica um estado no qual o polímero está sujeito a reações de sobre-oxidação e degradação. Os potenciais dos pontos P1 a P6 empregados nos ensaios de EIE foram determinados por voltamogramas cíclicos. Um analisador de resposta e frequência (Solartron SI 1255) acoplado a um potenciostato/galvanostato PAR 273A (EG&G) foi empregado para tal. Os experimentos foram conduzidos em uma perturbação sinusoidal de 20 mV, em uma escala de frequências de 100 kHz a 10 mHz, a 25 °C e em atmosfera não dessecada. O programa Zplot foi empregado para modelamento de circuitos equivalentes. No Anexo III, encontram-se algumas informações adicionais a respeito da técnica de EIE.

2.2. Resultados

2.2.1. Otimização das condições de síntese química dos PCI

Primeiramente, foi planejado um conjunto de experimentos visando otimizar as melhores condições de síntese dos polímeros condutores, tendo em vista um bom rendimento de reação. Para tanto, foram escolhidos cinco *parâmetros controláveis* na reação de polimerização (tipo de ácido, tipo de oxidante, concentração de oxidante, concentração de monômero e tempo de reação) e normalizados a dois níveis. Foram mantidos fixos a temperatura de reação (0° C) e a concentração de ácido (1 mol/L). Os ensaios de síntese foram conduzidos com 3 repetições para cada condição, conforme o planejamento do Quadro 2.

Quadro 2. Planejamento dos experimentos de síntese de poli(anilina).

			Concentração de monômero (mol/L)			
			0,22		0,44	
			Conc. de oxidante (mol/L)		Conc. de oxidante (mol/L)	
Tipo de dopante	Tempo (h)	Tipo de oxidante	0,05	0,10	0,05	0,10
			HCl	1	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Exp 1
		KIO ₃	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
	2	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Exp 9	Exp 10	Exp 11	Exp 12
		KIO ₃	Exp 13	Exp 14	Exp 15	Exp 16
H ₂ SO ₄	1	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Exp 17	Exp 18	Exp 19	Exp 20
		KIO ₃	Exp 21	Exp 22	Exp 23	Exp 24
	2	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Exp 25	Exp 26	Exp 27	Exp 28
		KIO ₃	Exp 29	Exp 30	Exp 31	Exp 32

Após a realização dos ensaios de síntese, o rendimento aparente da reação de polimerização (3) (eq. 18) foi calculado para cada condição de síntese efetuando-se uma média aritmética da massa de polímero obtida nas repetições. Nos experimentos realizados em meio HCl (Figura 21), pode ser observado que 3 é de uma maneira geral maior quando o agente oxidante empregado é o persulfato de amônio. Também pode ser observado que os valores de 3 aumentam com o aumento da concentração de agente oxidante, com a diminuição da concentração de monômero e com o aumento do tempo de reação, chegando a um máximo de 61 % para a síntese realizada em meio HCl 1 mol/L, persulfato de amônio 0,10 mol/L e anilina 0,22 mol/L. em um tempo de 2 h.

Da mesma maneira, nas sínteses realizadas em meio H₂SO₄ (Figura 22), os valores de 3 aumentam com o aumento da concentração de agente oxidante, com a diminuição da concentração de monômero e com o aumento do tempo de reação. Os maiores valores de rendimento médio são de 75%, para a síntese realizada em meio H₂SO₄ 1 mol/L, persulfato de amônio 0,10 mol/L, e anilina 0,22 mol/L, em um tempo de 2h.

Em uma segunda etapa, realizou-se outra série de ensaios de síntese de poli(anilina), para verificar a influência do parâmetro K (razão monômero/agente oxidante, eq.15) sobre o rendimento da reação. Por simplificação, foram mantidos fixos a concentração de monômero em 0,22 mol/L, a concentração de dopante em 1 mol/L e o tempo de reação em 1h. Os demais parâmetros foram controlados segundo as condições de síntese do Quadro 3.

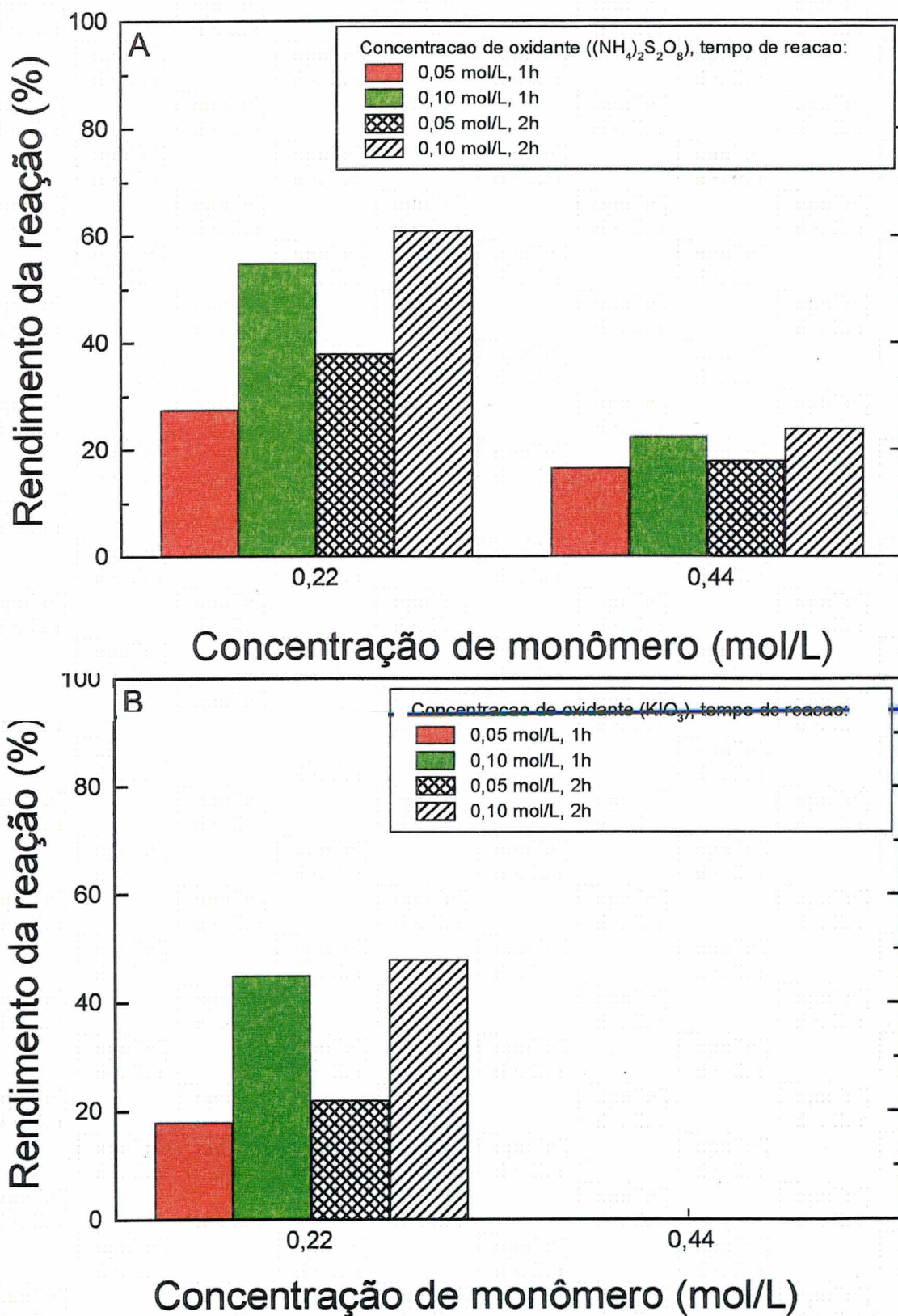
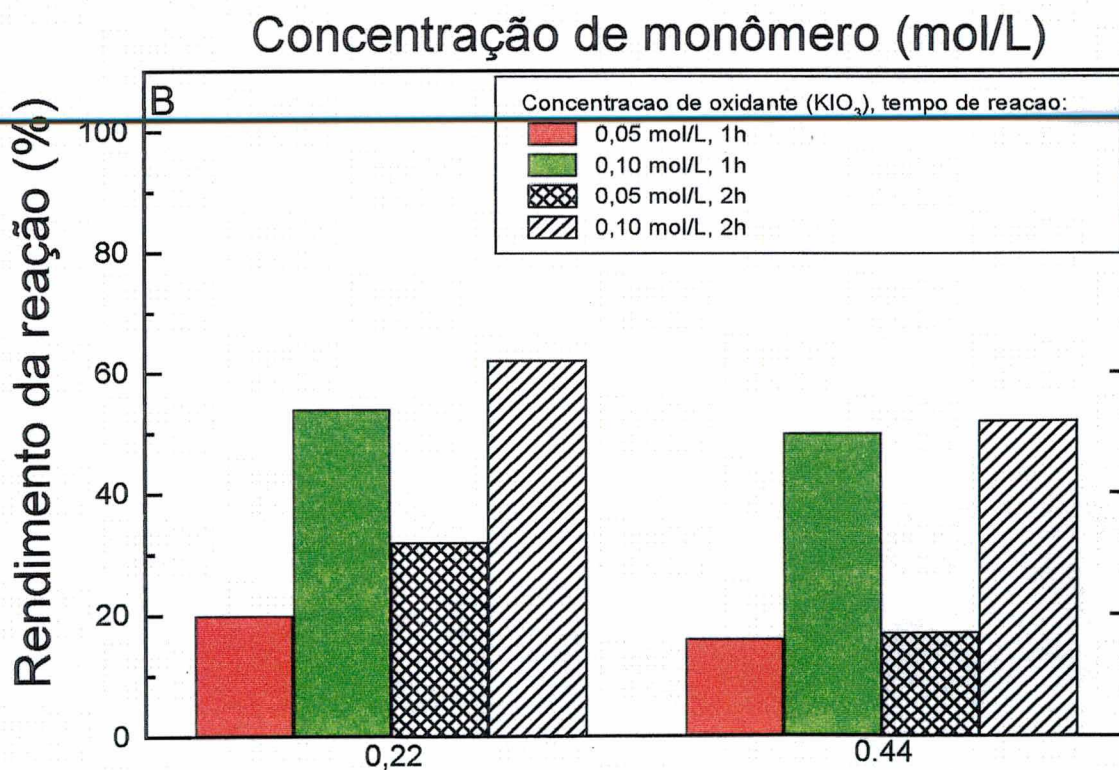
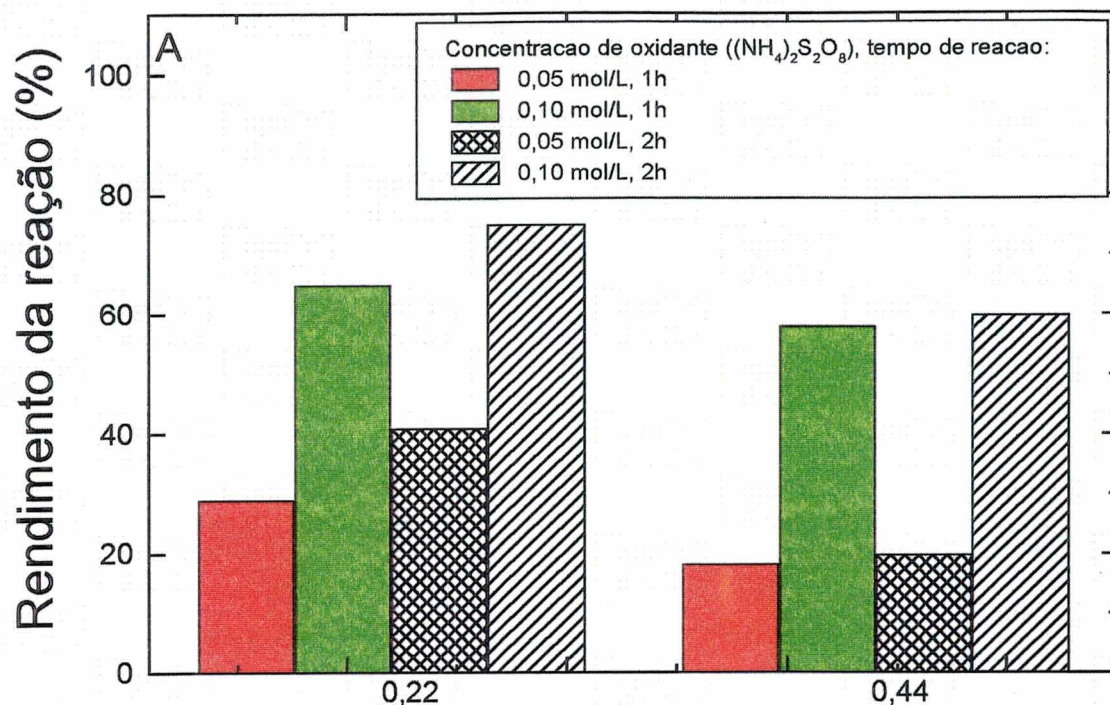


FIGURA 21. Influência da concentração de monômero e de agente oxidante, tipo de agente oxidante e tempo de reação sobre o rendimento da reação de polimerização de anilina. Condições de síntese: Meio HCl 1 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH₄)₂S₂O₈, B) KIO₃.



Concentração de monômero (mol/L)

FIGURA 22. Influência da concentração de monômero e de agente oxidante, tipo de agente oxidante e tempo de reação sobre o rendimento da reação de polimerização de anilina. Condições de síntese: Meio H₂SO₄ 1 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH₄)₂S₂O₈, B) KIO₃.

Quadro 3. Planejamento dos experimentos de síntese de poli(anilina).

Parâmetro K	Tipo de dopante			
	HCl		H ₂ SO ₄	
	Tipo de oxidante		Tipo de oxidante	
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	KIO ₃	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	KIO ₃
1,38	exp33	exp38	exp43	exp48
2,75	exp34	exp39	exp44	exp49
4,12	exp35	exp40	exp45	exp50
5,50	exp36	exp41	exp46	exp51
6,87	exp37	exp42	exp47	exp52

Nas Figuras 23 e 24 são mostradas as curvas E_{oc} vs tempo da síntese de poli(anilina).

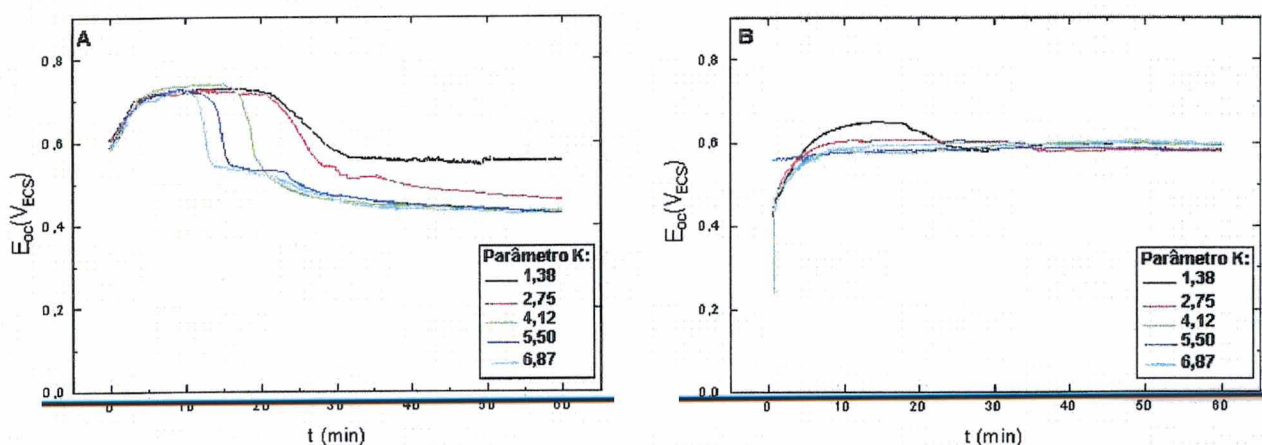


FIGURA 23. Curvas E_{oc} vs tempo da síntese química de poli(anilina), segundo as condições do Quadro 3. Condições de síntese: Meio HCl 1 mol/L, anilina 0,22 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH₄)₂S₂O₈, B) KIO₃.

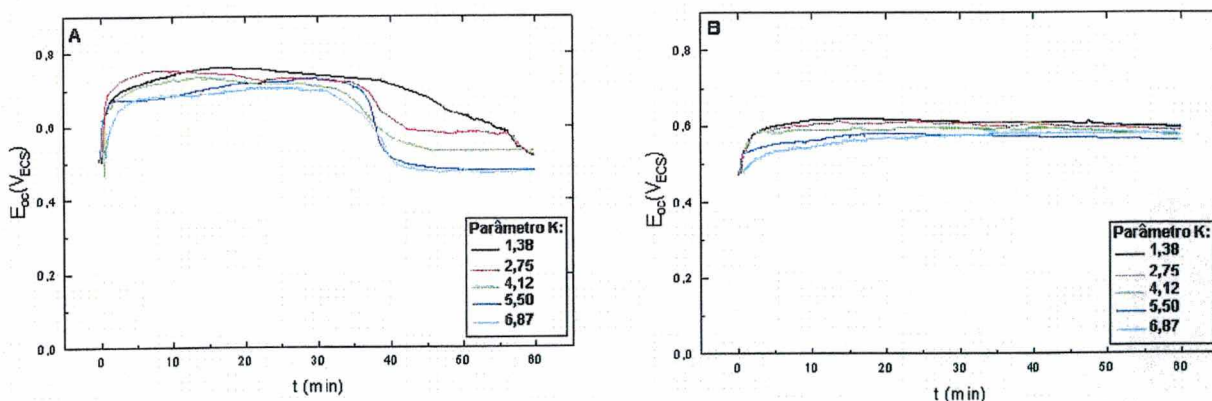


FIGURA 24. Curvas E_{oc} vs tempo da síntese química de poli(anilina), segundo as condições do Quadro 3. Condições de síntese: Meio H₂SO₄ 1 mol/L, anilina 0,22 mol/L, 0 °C, sob agitação. Agente oxidante: A) (NH₄)₂S₂O₈, B) KIO₃.

Ao empregar-se persulfato de amônio como agente oxidante (Fig 23-A e 24-A), pode-se constatar que a faixa de potencial máximo de $\sim 0,70$ - $0,75$ V_{ECS} (na qual ocorre a oxidação do monômero) é atingida em 3 minutos quando a síntese é realizada em meio HCl (Fig. 23-A), e instantaneamente em meio H₂SO₄ (Fig. 24-A). Um comportamento similar é observado ao

empregar-se KIO_3 como agente oxidante (Fig. 23-B e 24-B), porém, os potenciais máximos atingidos durante a síntese são menores ($\sim 0,55\text{-}0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$), devido ao fato deste agente oxidante não ser tão forte quanto o persulfato de amônio.

As curvas de rendimento de reação médio vs parâmetro K, (Fig. 25) ilustram claramente que o rendimento da reação de síntese de anilina decresce exponencialmente com o aumento da razão monômero/oxidante, atingindo um máximo de 89-90% quando a razão aproxima-se da unidade. Nestas condições, o rendimento mantém-se praticamente nos mesmos valores, independentemente do tipo de ácido empregado na dopagem e do tipo de oxidante.

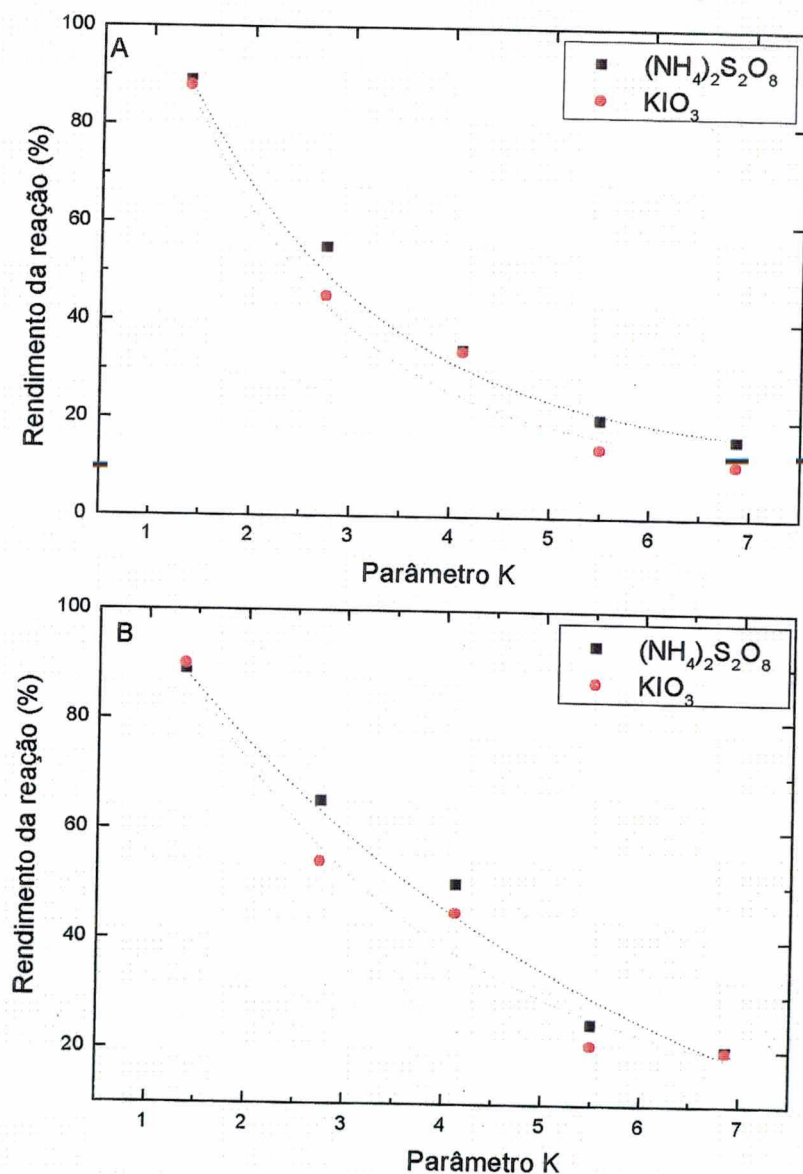


FIGURA 25. Influência da razão monômero/oxidante e do tipo de oxidante sobre o rendimento da reação de polimerização de anilina. Condições de síntese: concentração de monômero: 0,22 mol/L, tempo de reação: 1h, temperatura: 0 °C, sob agitação. Meio: A) HCl 1 mol/L; B) H_2SO_4 1mol/L.

Tendo em vista estes resultados, as condições de síntese de poli(anilina) empregadas neste estudo, de acordo com as condições ótimas de rendimento, de acordo com as condições ótimas de rendimento de reação (80-89 %) foram: Meio HCl 1 mol/L (devido a este ácido ser menos higroscópico que o H₂SO₄ e de mais fácil lavagem, não deixando resíduos no polímero), agente oxidante persulfato de amônio, concentração de monômero 0,22 mol/L, concentração de agente oxidante 0,196 mol/L (K=1,38), temperatura 0°C, tempo de reação 2h, sob agitação magnética. Os ensaios realizados com o monômero 2-metilanilina mostraram comportamento semelhante, e as mesmas condições ótimas de síntese para a poli(2-metilanilina).

2.2.2. Análise por espalhamento de luz estático, SAXS, WAXS e AFM

A técnica de espalhamento de luz estático é usualmente empregada para dispersões diluídas, tais como poli(anilina) estabilizada com sílica coloidal em H₂SO₄¹¹³ muito diluído, ou compósitos de poli(anilina) com tamanho de partícula ultra-estreito¹¹⁴, entre outros. Considerando que a reação de dopagem da poli(anilina) e seus derivados com ácidos funcionalizados do tipo HDBSA permite a formação de um complexo polimérico o qual pode ser solúvel em solventes orgânicos, empregou-se a técnica de espalhamento de luz estático com os complexos poli(anilina).DBSA e poli(2-metilanilina).DBSA dispersos em meios de diferente natureza, visando responder às seguintes questões: i) se estes complexos são realmente solúveis nestes solventes formando soluções ou somente dispersões; ii) o tamanho de partícula dos polímeros dispersos; iii) o peso molecular (p.m.) dos mesmos; iv) a afinidade entre as moléculas de polímero/solvente.

Previamente aos ensaios de espalhamento de luz, dispersões dos polímeros 1 %_{p/p} em CHCl₃ ou *p*-xileno foram filtradas em dois diferentes filtros: de #0,45 µm e de #5 µm. Entretanto, devido à dificuldade que estas dispersões apresentaram em serem totalmente filtradas, a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel não foi possível de ser empregada para determinar o peso molecular. Esta constatação leva a supor que estes polímeros formam dispersões com agregados de grande diâmetro e não soluções. Por esta razão, as amostras foram analisadas por espalhamento de luz estático **sem** filtragem prévia.

Os polímeros poli(anilina) e poli(2-metilanilina) foram dispersos separadamente nas concentrações de 1-5 mg/mL em *p*-xileno e em CHCl₃ (o mesmo solvente em que foram dopados). Foi observado que estes materiais apresentam cadeias agregadas em ambos solventes. Tais agregados possuem maiores dimensões em CHCl₃, o que leva a crer que o *p*-xileno é melhor solvente para ambos os polímeros. A Figura 26 mostra a morfologia da superfície de um filme de PANi.DBSA dopada em *p*-xileno. Aparentemente, pode-se imaginar que o filme obtido pela

evaporação do solvente é resultado da união das partículas poliméricas (agregados, ou *clusters*) em pequenas distâncias ocasionando um arranjo amorfo, tendo estas partículas por sua vez características cristalinas, como pode ser visto nos dados de dispersão de raios-X (Figuras 27 e 28). Não há a ocorrência de lamelas, usualmente observadas em polímeros altamente cristalinos, como o poli(etileno). Há na verdade, blocos cristalinos aleatoriamente arranjados em *clusters*, que possuem grandes dimensões como pode ser visto na micrografia de força atômica do filme polimérico (Fig. 26), na qual pode-se estimar um diâmetro de 2-3 μm . O *cluster* apresenta estruturas menores, com diâmetro na ordem de 0,5 μm , o que também foi constatado nos resultados de espalhamento de luz estático. Estas estruturas podem ser separadas em *p*-xileno em partículas individuais de 0,4-0,5 μm de diâmetro. A poli(2-metilanelina) apresentou morfologia e tamanho de partícula semelhantes.

Entretanto, o peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w) destes polímeros não pôde ser determinado com exatidão, devido ao contraste entre o polímero e o solvente ser insuficiente. Uma estimativa do \overline{M}_w das cadeias destes polímeros encontra-se entre 73000 – 80000 g/mol; entretanto, estes valores possuem um erro intrínseco, devido à dificuldade em determinar o índice de refração do polímero e efetuar as correções necessárias nas medidas de espalhamento de luz.

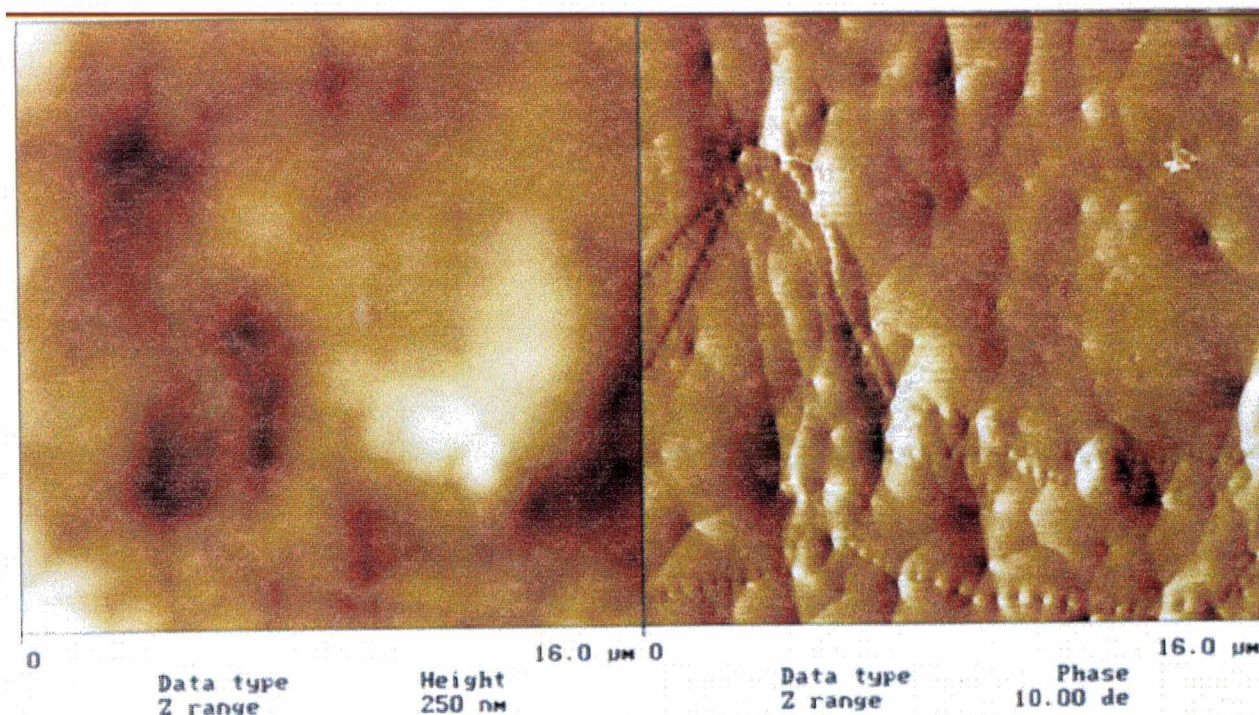


FIGURA 26. Micrografia de força atômica da superfície de um filme de PANi.DBSA (dopado em *p*-xileno).

Na Figura 27, são mostrados os difratogramas SAXS dos complexos poli(anilina).DBSA e poli(2-metil-anilina) dopados em solventes de diferente natureza. Poli(etileno) (o qual é muito cristalino) foi empregado como referência, para evitar erros de interpretação.

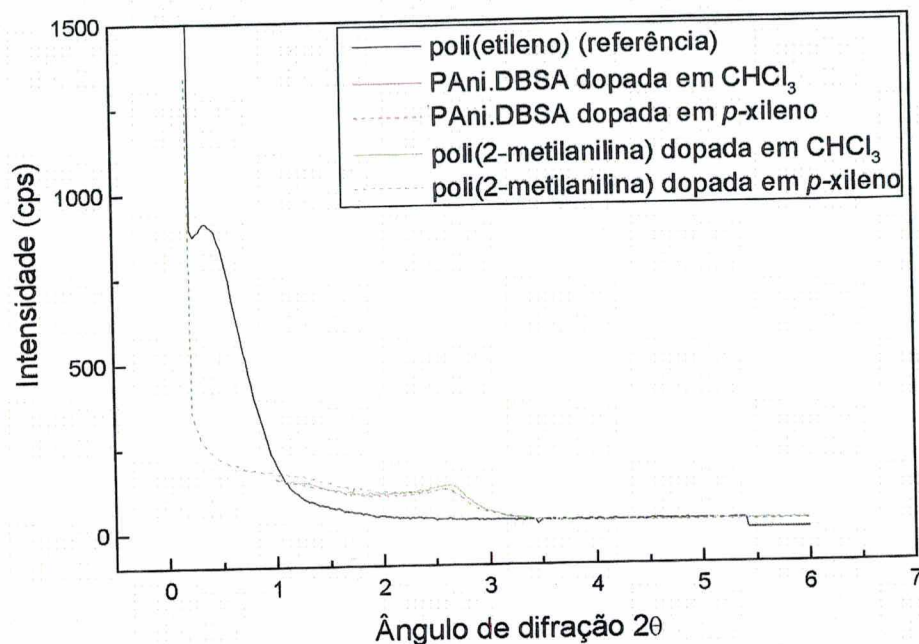


FIGURA 27. Difratogramas SAXS dos complexos de polímeros condutores dopados com HDBSA em solventes de diferente natureza.

Estudos de difração de raios-X de baixo ângulo (SAXS) de complexos de poli(anilina) e derivados dopados com HDBSA^{88,115} descrevem a existência de um pico com máximo a $\sim 2,7^\circ$, com espaçamento-d 3,3 nm relacionado às cadeias alifáticas do HDBSA. Estes autores sugerem que quando a PAni (ou derivado) é dopada quimicamente com HDBSA, parte do ácido permanece sem reagir devido a sua molécula ser muito volumosa. Uma dopagem adicional ocorre com o passar do tempo ou por tratamento térmico, observando-se então um deslocamento do pico para graus menores. Na Fig. 27, o pico observado a $\sim 2,7^\circ$ indica a presença de HDBSA como dopante. Tanto a PAni.DBSA quanto a poli(2-metil-anilina).DBSA apresentam diagramas parecidos, o que significa que ambos polímeros podem estar em níveis de dopagem muito próximos, o que será confirmado por análises de UV-Vis.

Na Figura 28, são mostrados os difratogramas WAXS (difração de raios-X de ângulo largo) dos complexos poliméricos dopados em diferentes meios. Os espectros de ambos polímeros representam estruturas multifásicas, de caráter cristalino, independentemente do tipo de solvente empregado na dopagem. Os principais picos relacionados à PAni.DBSA e à poli(2-metil-anilina).DBSA encontram-se a 19° , 23° , 25° e 29° . Estes resultados estão em concordância com os descritos em literatura^{64, 103} para PAni dopada com H_2SO_4 e complexos de PAni.DBSA

dopados por mistura mecânica (em ausência de solvente). Pequenos deslocamentos destes picos e o aparecimento dos picos em ângulos acima de 30° são provavelmente ocasionados pelos diferentes solventes empregados na dopagem.

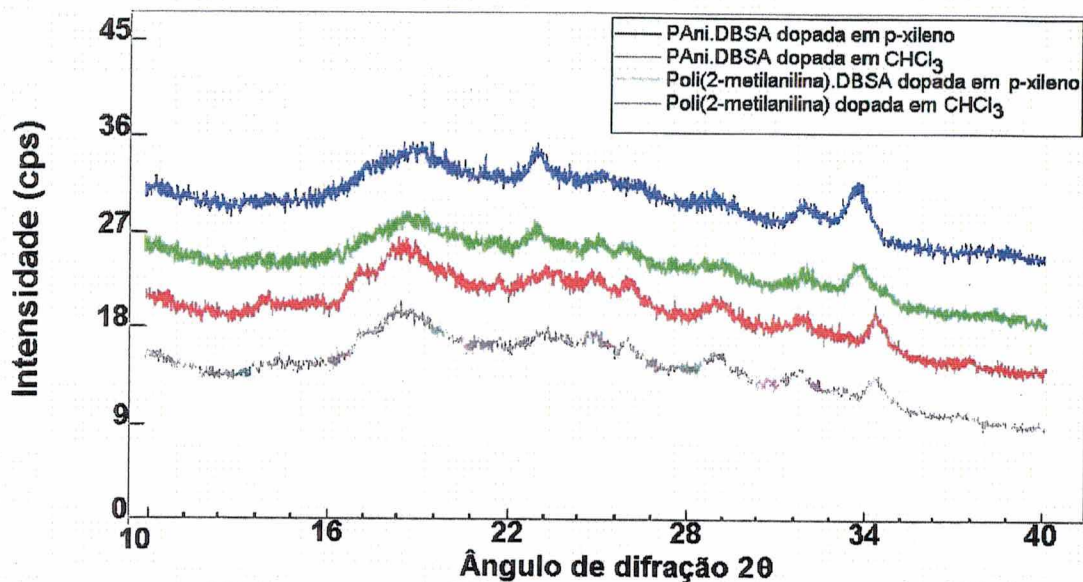


FIGURA 28. Difratomogramas WAXS dos complexos de polímeros condutores dopados com HDBSA em solventes de diferente natureza.

As amostras de borracha de EPDM também foram analisadas por WAXS, para determinar sua estrutura (Fig. 29). Pelos espectros de raios-X pode-se constatar que trata-se de materiais essencialmente amorfos, com grau de cristalinidade muito baixo ($< 5\%$) apresentando cristais muito pequenos (~ 300 nm de comprimento) (Fig 30).

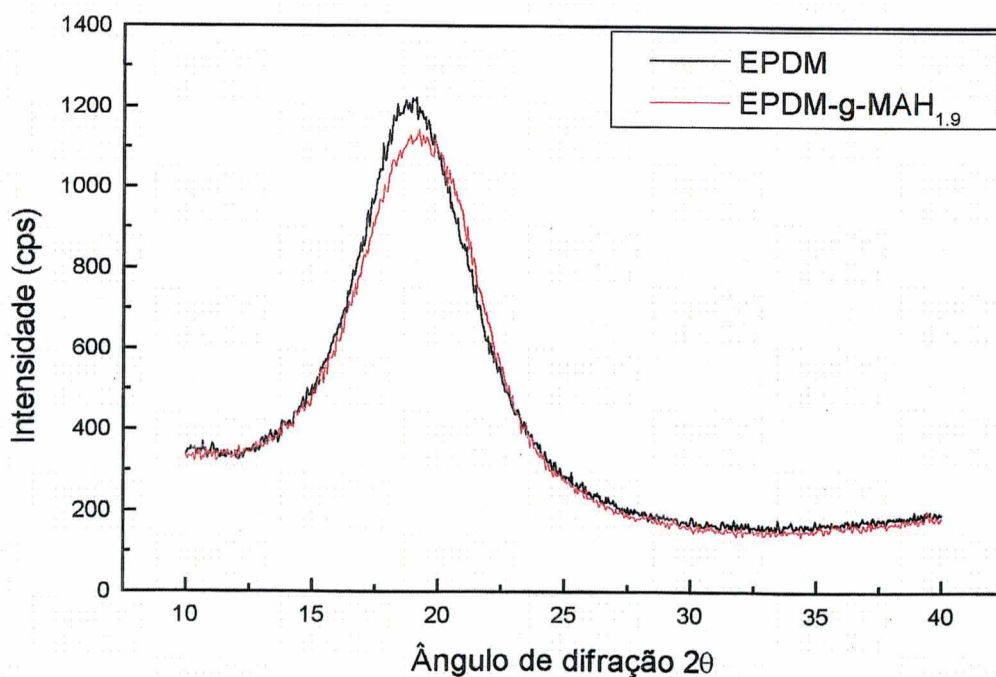


FIGURA 29. Difratomogramas WAXS de borrachas de EPDM.

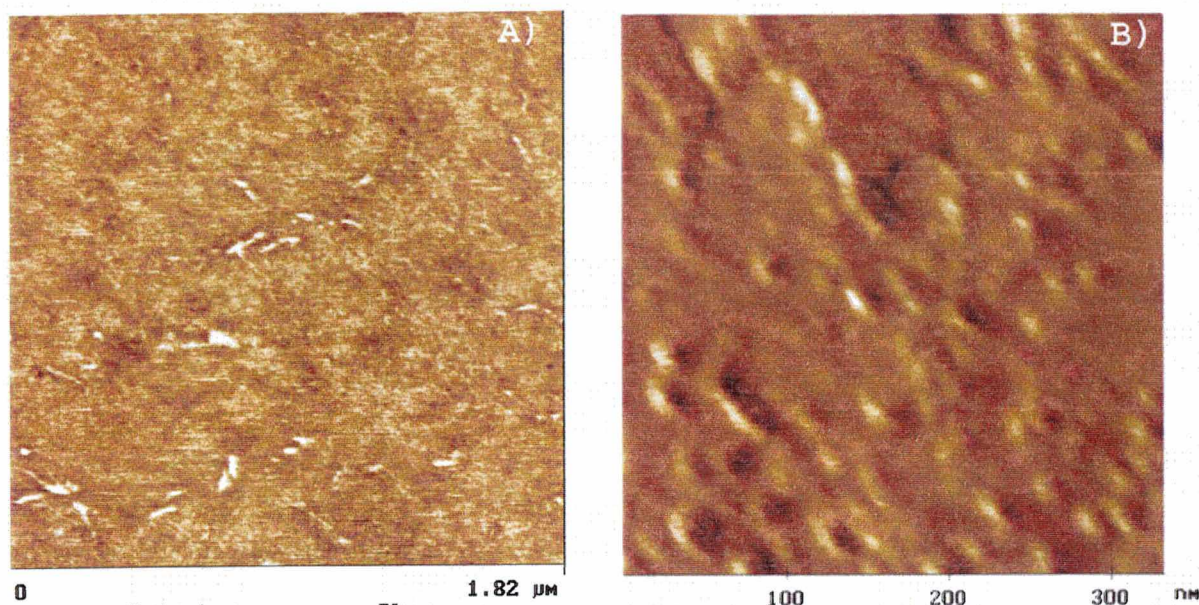


FIGURA 30. Micrografias de força atômica da seção transversal de borracha de: A) EPDM; B) EPDM-g-MAH_{0.5}.

2.2.3. Espectrometria no UV-Vis

Como mencionado nos itens anteriores, o espectro da base de esmeraldina em solução de NMP é descrito por vários autores^{62, 76, 85, 94, 112} como tendo duas bandas de absorção principais: uma a $\lambda = 320$ nm (transição $\pi-\pi^*$) e outra com $\lambda_{\text{máximo}}$ entre 400 e 800 nm. Entretanto, a origem desta última absorção no espectro da EB é diferente da observada na PB (poli(anilina) 100% oxidada). Um exciton molecular associado com a estrutura diimina quinóide é responsável por esta absorção no espectro da EB¹¹².

É postulado por Albuquerque et. al.¹¹² que a transferência integral de elétrons entre os orbitais p_z de nitrogênios e carbonos dos anéis benzênicos, gera a banda de valência ao longo das cadeias poliméricas. Considerando que a intensidade de transferência integral é influenciada pelo comprimento da ligação CN e o ângulo entre os orbitais p_z , o nível de oxidação é um parâmetro importante na estrutura eletrônica das poli(anilinas) porque quanto mais reduzido é o polímero, maiores são as ligações CN e mais flexível é a cadeia. Logo, mudanças significativas nos graus de liberdade de rotação do anel, as quais influenciam a estrutura eletrônica das moléculas de PANi e seu espectro ótico, são no mínimo em parte geradas pelo seu estado de oxidação.

No estado sólido, a estrutura eletrônica também sofre interações intercadeia contribuindo nos ângulos de torção do anel e conseqüentemente, modificando suas características de transição ótica. As Figuras 31 e 32 mostram os espectros no UV-Vis da PANi.DBSA e da poli(2-metil-anilina).DBSA dispersas em diferentes solventes, os quais apresentam duas absorções principais: a 760-770 nm e a 280 nm em CHCl_3 , e a 735-739 nm e 293 nm em *p*-xileno.

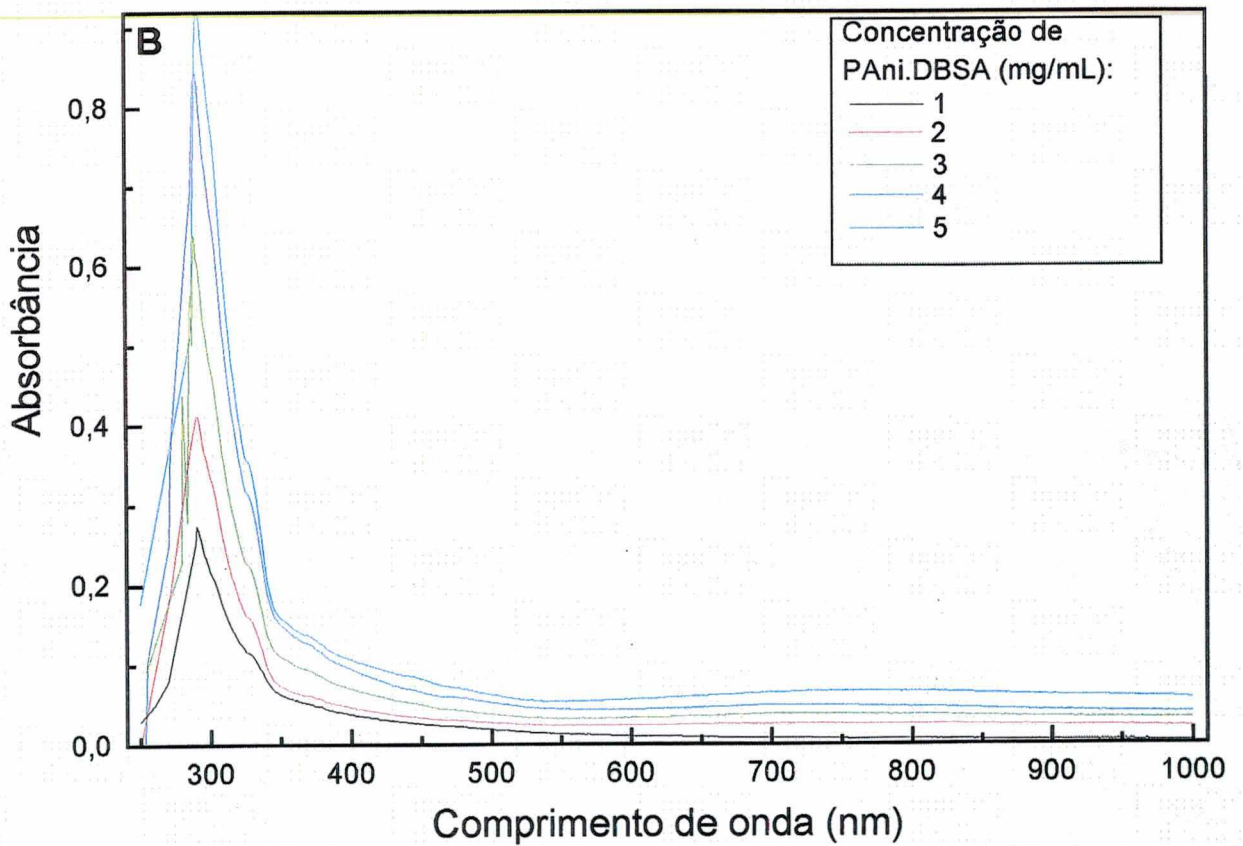
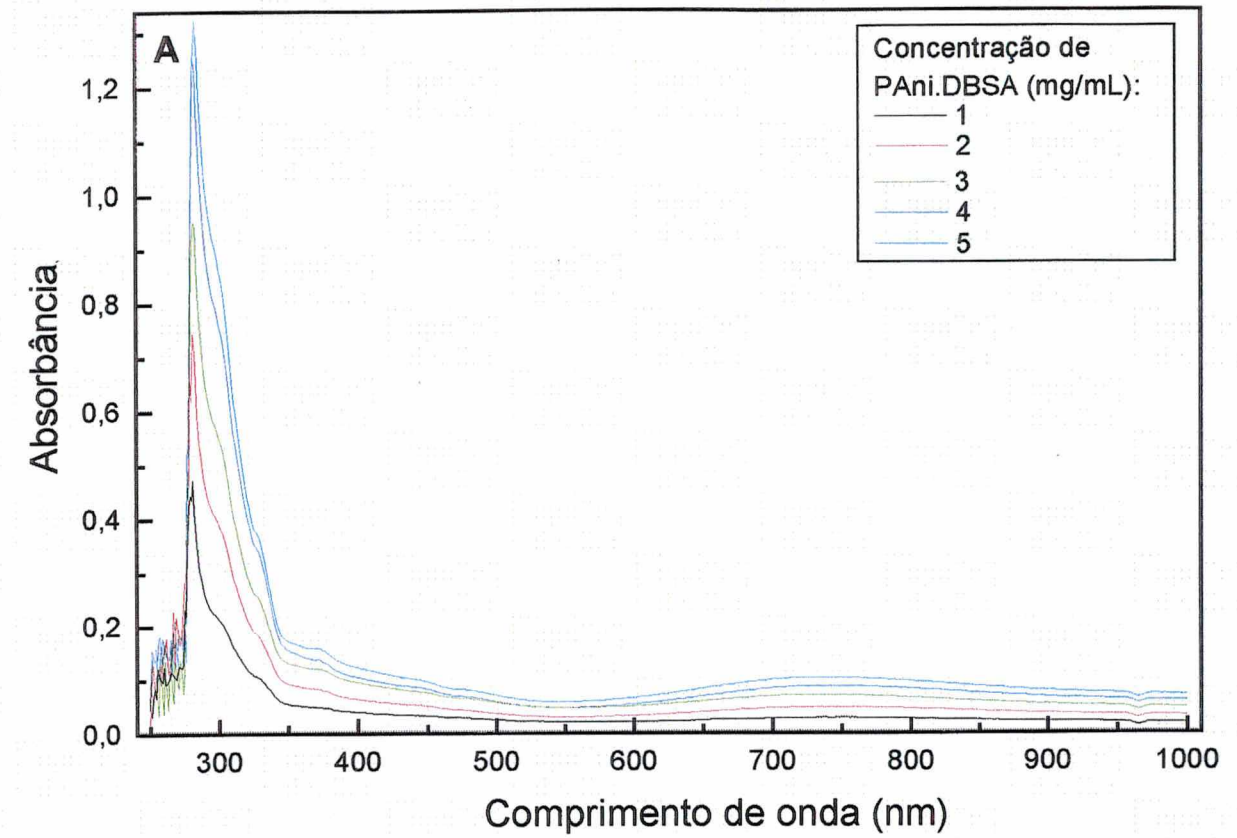


FIGURA 31. Espectros no UV-Vis de PANi.DBSA dispersa em: A) CHCl_3 ; B) *p*-xileno.

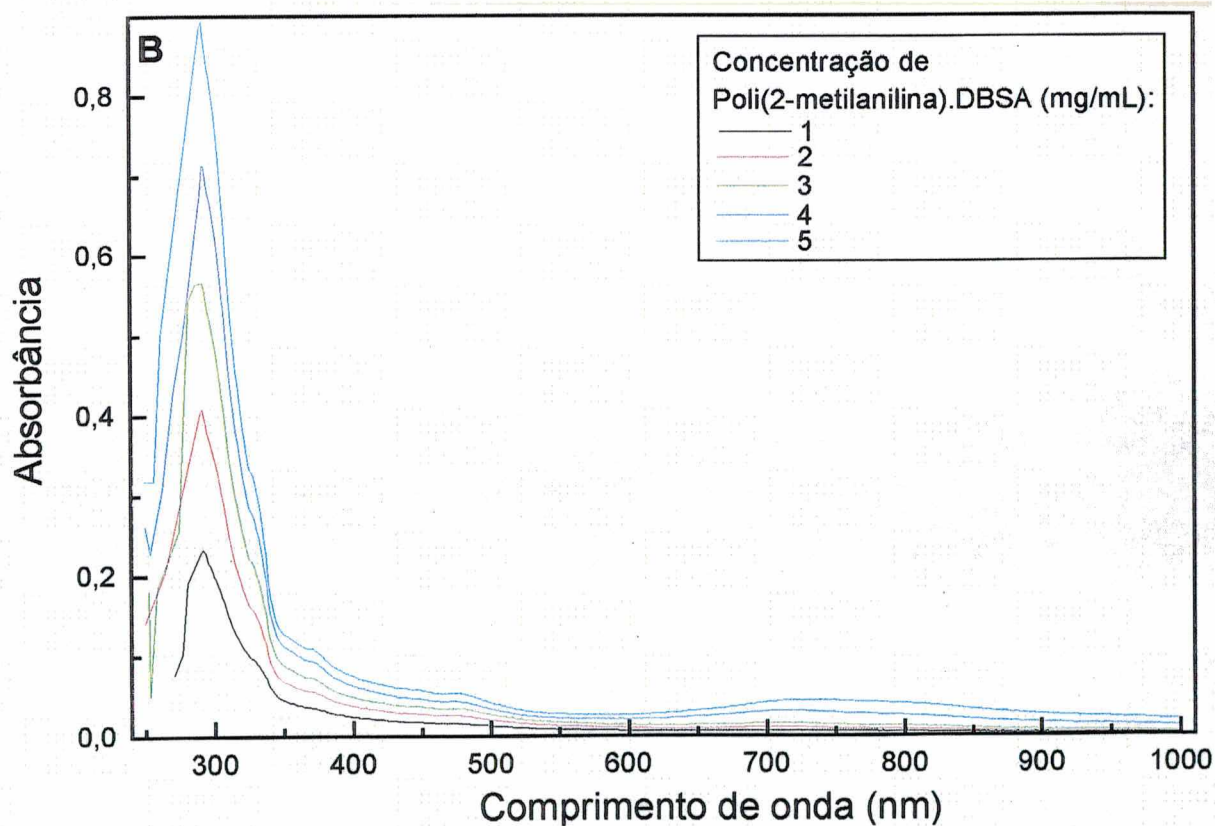
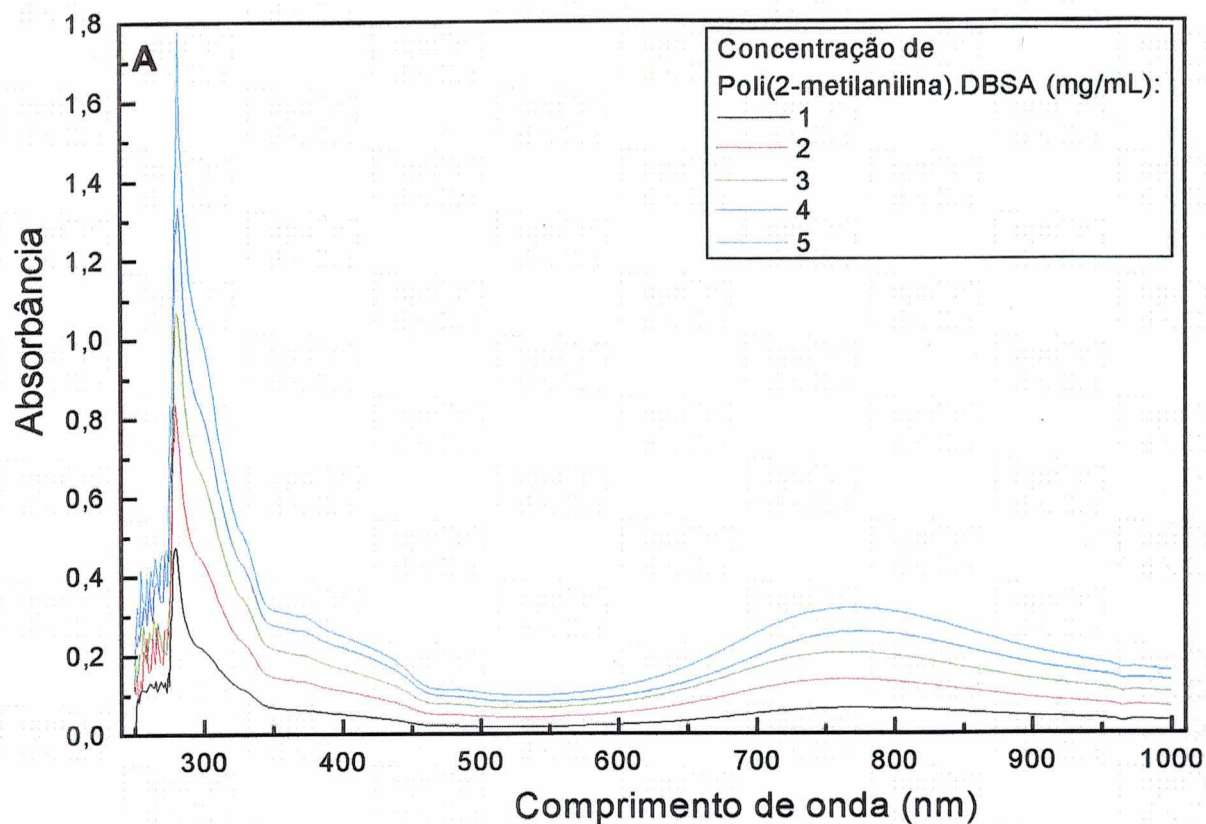


FIGURA 32. Espectros no UV-Vis de poli(2-metilanelina).DBSA dispersa em: A) CHCl_3 ; B) *p*-xileno.

A intensidade da absorbância nos picos aumenta com o aumento da concentração do polímero, como observado em espectros de outros derivados de PANi¹¹², o que leva a supor que ambos os polímeros apresentam estruturas similares, como será confirmado posteriormente nos ensaios eletroquímicos.

Determinando-se a área integral dos picos, calculou-se a razão $A(4\text{ eV})/A(2\text{ eV})$ para ambos os polímeros, nos dois tipos de solvente. O valor da razão foi substituído na equação da reta (Fig. 16) como esquematizado no Quadro 4. Portanto, pode-se concluir que estes polímeros encontram-se no estado esmeraldina (50% oxidado).

Quadro 4. Valores calculados do grau de oxidação de PANi.DBSA e poli(2-metilaniilina).

Polímero	Área do pico (a ~ 280 nm)	Área do pico (a ~ 760 nm)	Razão $A(4\text{ eV})/A(2\text{ eV})$	Equação	Grau de oxidação (1-y)
PAni.DBSA (em CHCl_3)	22.8226	10.9088	2.0921	$y=8.17241-13.65517x$	0.445
PAni.DBSA (em <i>p</i> -xileno)	19.0902	9.6401	1.9803	$y=8.17241-13.65517x$	0.453
Poli(2-metilaniilina) (em CHCl_3)	23.7895	10.6713	2.2293	$y=8.51-14x$	0.448
Poli(2-metilaniilina) (em <i>p</i> -xileno)	14.5398	6.4962	2.2382	$y=8.51-14x$	0.447

2.2.4. Análise térmica

Os principais processos térmicos das borrachas de EPDM, bem como dos complexos PANi.DBSA e poli(2-metilaniilina).DBSA são mostrados na Figura 33 (termograma referente à segunda corrida de aquecimento). Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e calor específico (ΔC_p) calculados nos termogramas da Figura 33-A para as borrachas de EPDM são mostrados no Quadro 5.

A temperatura de transição vítrea das borrachas encontra-se em torno de -42°C . O termograma DSC da borracha EPDM-g-MAH_{0,5} apresenta algumas diferenças quando comparado com os termogramas da borracha de EPDM e EPDM-g-MAH_{1,9}, pois trata-se de um produto comercial, provavelmente contendo diferentes quantidades relativas de meros (etileno, propileno e norborneno), o que pode estar ocasionando o deslocamento na T_g . Além disso, a borracha EPDM-g-MAH_{1,9} é a borracha de EPDM enxertada em laboratório com anidrido maleico, possuindo, portanto, as mesmas proporções relativas de meros que o EPDM.

Dois ou três processos endotérmicos foram observados na primeira corrida de aquecimento destes componentes (não mostrada na Fig. 33) referentes à fusão dos cristais formados no terpolímero, nas temperaturas (máximo dos picos) de $0,9^\circ\text{C}$ e $29,0^\circ\text{C}$ para EPDM, a $10,0^\circ\text{C}$; $37,0^\circ\text{C}$ e $49,0^\circ\text{C}$ para EPDM-g-MAH_{0,5} e a $8,0^\circ\text{C}$ e $21,0^\circ\text{C}$ para EPDM-g-MAH_{1,9}, respectivamente. Entretanto, estes picos aparecem na segunda corrida de aquecimento (Fig 33-A) como um único pico endotérmico largo, após o processo de transição vítrea.

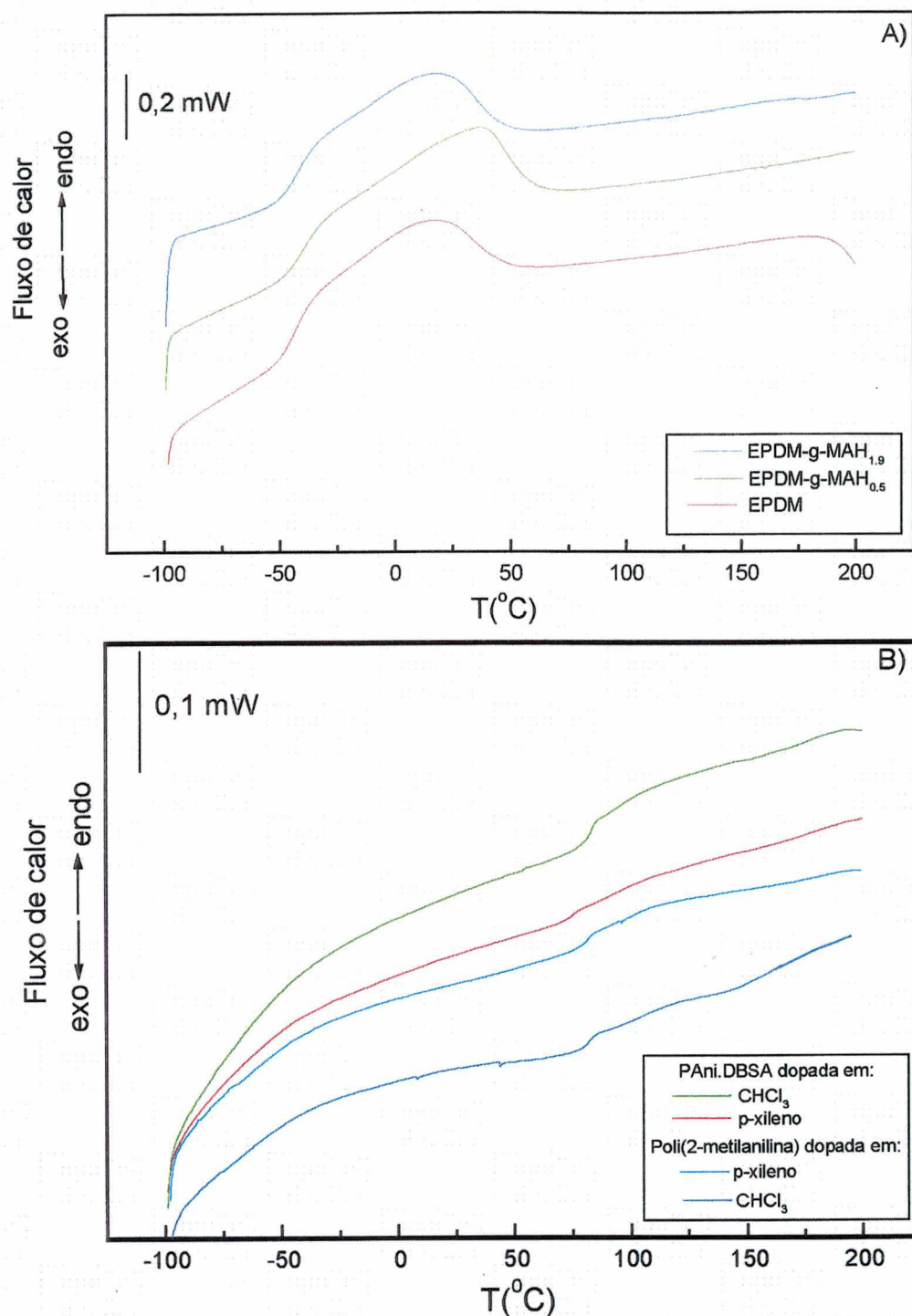


FIGURA 33. Curvas DSC para: A) borrachas EPDM; B) complexos de PANi.DBSA e poli(2-metilaniлина).DBSA dopados em solventes de diferente natureza.

Quadro 5. Valores de Tg e ΔC_p obtidos dos termogramas da Figura 33-A.

Amostra	Tg		ΔC_p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
	Onset (°C)	Ponto médio (°C)	
EPDM	-50,2	-43,4	0,703
EPDM-g-MAH _{0,5}	-48,9	-41,6	0,649
EPDM-g-MAH _{1,9}	-50,0	-43,3	0,626

Este comportamento deve-se a que na segunda corrida de aquecimento, a distribuição dos cristais na amostra é mais homogênea e as diferenças entre o tamanho dos cristais diminuem devido à eliminação da história térmica. O grau de cristalinidade das borrachas não foi determinado por DSC devido ao pico de fusão encontrar-se muito próximo à Tg. Considerando que a borracha de EPDM é um copolímero estatístico (possui 3 meros diferentes na cadeia principal em uma seqüência aleatória), tende a ter dificuldade no empacotamento e, portanto, de gerar cristalinidade. A borracha de EPDM, apesar de conter meros que produzem homopolímeros cristalinos (PE e PP) é essencialmente amorfa, pois o tipo de conformação de cristalização em cada caso é diferente (zigue-zague planar para o PE e helicoidal para o PP)¹¹⁶. Portanto, apesar de apresentar um processo de fusão cristalina no termograma DSC, estes são materiais essencialmente amorfos, com baixo grau de cristalinidade, como anteriormente confirmado pelas análises WAXS e AFM. Os valores de Tg e ΔC_p não sofrem variações marcantes com o aumento da concentração de MAH na borracha. A presença deste componente não afeta significativamente o grau de cristalinidade devido provavelmente à sua baixa concentração nas cadeias após o enxerto ($< 2\%$).

As curvas DSC (segunda corrida de aquecimento) dos complexos poliméricos PAni.DBSA e poli(2-metilnilina) dopados em diferentes solventes são mostradas na Figura 33-B. Resultados preliminares demonstraram que o ácido HDBSA não apresenta nenhuma transição térmica específica na escala de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes resultados concordam com os termogramas DSC de HDBSA descritos em literatura⁹⁰. Na primeira corrida de aquecimento, foram observados picos endotérmicos a $55,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $84,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $107,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para PAni.DBSA dopada em CHCl_3 , e a $54,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $87,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $121,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para PAni.DBSA dopada em *p*-xileno. Por outro lado, observaram-se picos a $31,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $83,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $137,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ para poli(2-metilnilina).DBSA dopada em CHCl_3 e a $41,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; $84,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $140,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ para poli(2-metilnilina).DBSA dopada em *p*-xileno. Como estes picos não estão presentes na segunda corrida de aquecimento, assume-se que são relacionados à perda de água, solvente ou oligômeros de baixo peso molecular presentes na amostra. Os valores de Tg e ΔC_p destes polímeros observados na segunda corrida de aquecimento são mostrados no Quadro 6.

Quadro 6. Valores de Tg e ΔC_p obtidos dos termogramas da Figura 33-B.

Amostra	Tg		ΔC_p ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
	Onset ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto médio ($^{\circ}\text{C}$)	
PAni.DBSA dopada em CHCl_3	74,2	83,3	0,339
PAni.DBSA dopada em <i>p</i>-xileno	72,7	75,3	0,005
Poli(2-metilnilina) dopada em CHCl_3	77,9	78,6	0,009
Poli(2-metilnilina) dopada em <i>p</i>-xileno	78,0	78,8	0,009

Segundo a literatura⁸⁹⁻⁹⁰ o complexo PANi.DBSA apresenta uma transição de fase de um material “pastoso” (com condutividade iônica) a um material “semi-sólido” (com condutividade elétrica) durante o processo de dopagem. Esta transição é uma função do tempo, temperatura e grau de dopagem. O nível de dopagem mínimo necessário para o seu processamento é de 70 % (PANi(DBSA)_{x=0,7})⁹⁰. Os mesmos autores afirmam que para $1,5 > x > 0,7$ o complexo PANi.DBSA apresenta uma Tg abaixo dos 150,0 °C e esta diminui quando o valor de “x” aumenta. Por exemplo, para $x=0,7$ e $x=1,5$, a Tg foi de 133,0 °C e 65,0 °C, respectivamente. Para $x < 0,7$ o valor de Tg aumentou.

Correlacionando estas afirmações com os valores de Tg observados no presente estudo para PANi.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA, pode-se dizer que ambos polímeros apresentam um bom grau de dopagem e este é favorecido pelo uso de *p*-xileno como solvente. Estes resultados reafirmam os de espalhamento de luz estático, nos quais observou-se a formação de agregados de cadeias poliméricas de menor diâmetro quando este solvente foi empregado. Por outro lado, nos cálculos de grau de oxidação por UV-Vis, também confirmam que os polímeros encontram-se no estado esmeraldina dopado. Como não se observam processos de fusão nos termogramas acredita-se que a temperatura de fusão cristalina é maior que a temperatura de decomposição do dopante⁸⁹⁻⁹⁰. Na Figura 34-A são ilustradas as curvas TGA para as borrachas de EPDM e na 34-B, para os complexos PANi.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA dopados em diferentes solventes.

Nas curvas de TGA das borrachas de EPDM, é observado um processo de perda de massa em uma única etapa. Este processo tem Ponto médio a 489 °C (98,9 %); 486 °C (97,7%) e 415°C (95,9%), para as borrachas EPDM, EPDM-g-MAH_{0,5} e EPDM-g-MAH_{1,9} respectivamente, e está relacionado com a perda de hidrocarbonetos voláteis. Estes oligômeros são formados inicialmente por radicais livres ocorrendo na cadeia principal durante o aquecimento¹⁰⁶. A curva DTG também revelou a presença de um único processo e a diminuição da estabilidade térmica nas borrachas enxertadas deve-se à presença de anidrido maleico.

Nos termogramas dos complexos PANi.DBSA e Poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 34-B), três processos de perda de massa são observados. O primeiro, entre 100-120 °C, corresponde à perda de água, solvente ou oligômeros de baixo peso molecular, o que concorda com estudos de Zilberman *et. al.*¹⁰³ sobre o comportamento térmico dos complexos de poli(anilinas) dopados com HDBSA.

O segundo processo, entre 330-335 °C, refere-se à perda do dopante. Kim *et. al.*⁷⁹ afirmam que esta perda de massa deve-se à decomposição da cadeia alifática do HDBSA, que ocorre em ~

250 °C, o que sugere que PANi.DBSA (ou seu derivado) não é uma simples mistura do polímero e do ácido. Pode-se afirmar, portanto, que a formação de um complexo (i.e. reação de dopagem) ocorre parcialmente. O último processo, na faixa de 480-500 °C é também descrito por Zilberman *et. al.*¹⁰³ como correspondendo a mudanças ocorridas na estrutura polimérica, como formação de ligações cruzadas, seguido da degradação (decomposição estrutural da cadeia polimérica). Não foram observadas diferenças significativas na estabilidade térmica dos complexos, quando dopados em diferentes solventes.

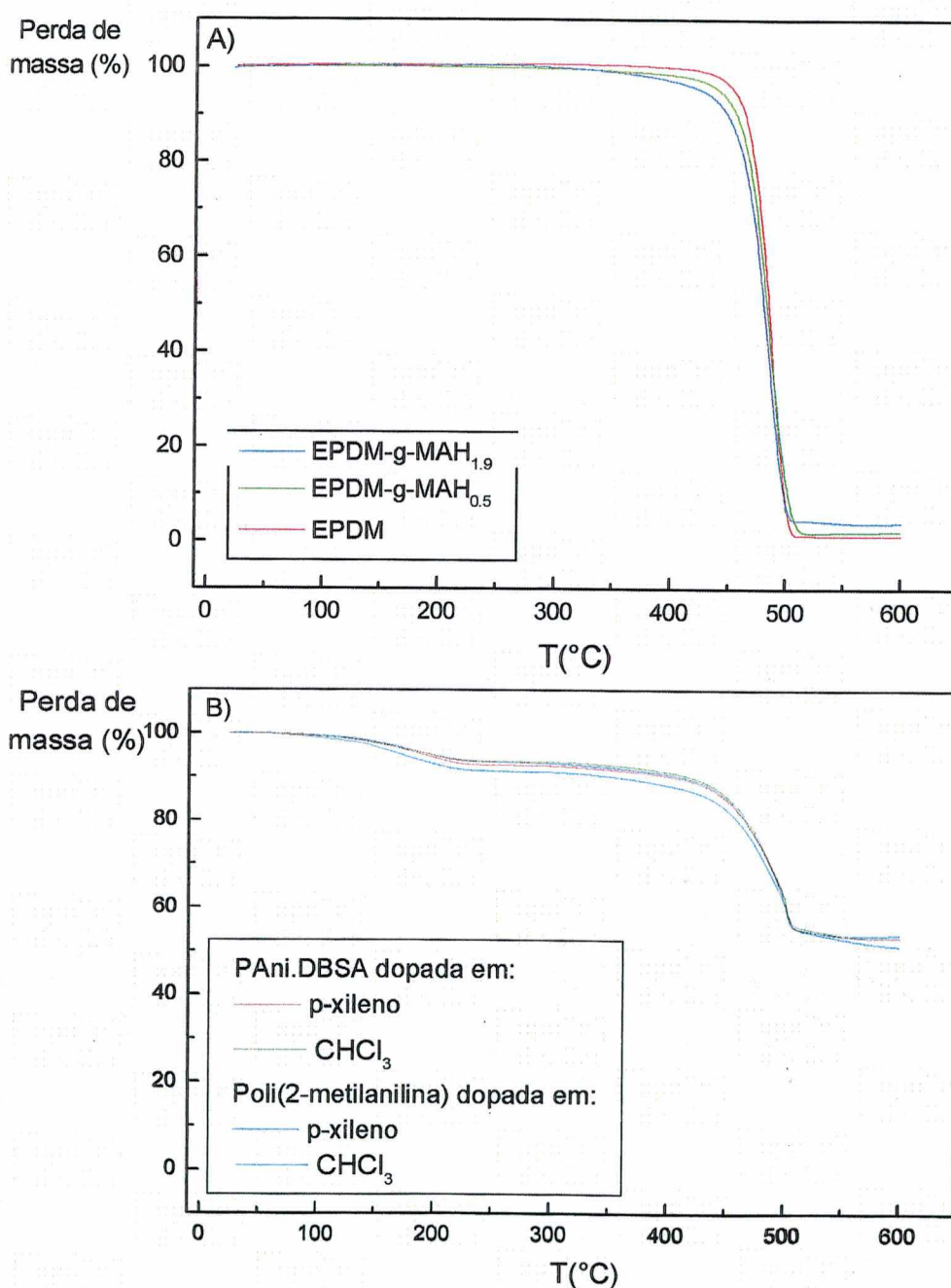


FIGURA 34. Curvas termogravimétricas para: A) borrachas EPDM; B) complexos de PANi.DBSA e poli(2-metilanelina).DBSA dopados em solventes de diferente natureza.

2.2.5. Voltametria cíclica dos PCI dispersos em meio eletroquímico

A voltametria cíclica e as medidas de condutividade elétrica de *in situ* de eletrodos modificados com polímeros condutores tais como β,β oligotiofenos dissubstituídos sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodos de Pt⁸⁴, poli(anilina) eletrogerada sobre eletrodos de ouro¹¹⁷ ou ainda filmes de LiMn₂O₄ sobre Pt¹¹⁸ foram descritos por alguns autores. Entretanto, o uso destas técnicas para caracterizar complexos dopados de poli(anilina) e seus derivados, seu comportamento eletroquímico quando dispersos em meio orgânico ou em forma de filmes sobre substratos inertes é até então desconhecido. Neste estudo, a técnica de voltametria cíclica foi conduzida com os PCI dispersos no meio eletrolítico visando observar suas propriedades eletroquímicas.

As Figuras 35 e 36 ilustram a dependência com a ciclagem dos complexos PANi.DBSA e poli(2-metilanelina).DBSA, respectivamente. Nos voltamogramas da PANi.DBSA dispersa em ambos solventes (Fig. 35-A e 35-B), podem ser observados dois processos anódicos e dois catódicos, aparentemente similares àqueles observados em voltamogramas cíclicos de eletrodos recobertos com filmes deste polímero. A resposta eletroquímica apresenta praticamente as mesmas características, independentemente do tipo de solvente empregado no processo de dopagem. O primeiro processo anódico, com máximo em 0,53-0,56 V_{Ag/AgCl}, é provavelmente relacionado à adsorção do polímero sobre a superfície do eletrodo e o observado em potenciais mais anódicos, corresponde provavelmente a processos difusionais. Um comportamento similar pode ser observado nos voltamogramas da poli(2-metilanelina).DBSA (Fig. 36-A e 36-B).

As Figuras 37 e 38 ilustram a dependência da resposta eletroquímica com a velocidade de varredura (v) de PANi.DBSA e poli(2-metilanelina).DBSA, respectivamente. Gráficos de I_{pa} vs v (Fig. 39-A) e de I_{pa} vs $v^{1/2}$ (Fig. 39-B) foram construídos a partir dos voltamogramas das Fig. 37 e 38 (I_{pa} corresponde à corrente no máximo do pico anódico a 0,53-0,56 V_{Ag/AgCl}). O gráfico da Fig. 39-A apresenta comportamento linear, enquanto que no da Fig 39-B, um comportamento não linear é observado na escala de velocidade de varredura testadas. Este fato confirma as suposições que o pico anódico observado em 0,53-0,56 V_{Ag/AgCl} nos voltamogramas representa um processo de adsorção do polímero condutor sobre a superfície do eletrodo e não um processo controlado por difusão.

Considerando-se os voltamogramas cíclicos dos polímeros condutores dispersos no meio eletrolítico, o coeficiente de difusão " D_{ox} " do processo eletroquímico foi calculado, conforme a equação de Nicholson-Shain^{119, 120}, forma deduzida da equação de Cottrell^{121,122}.

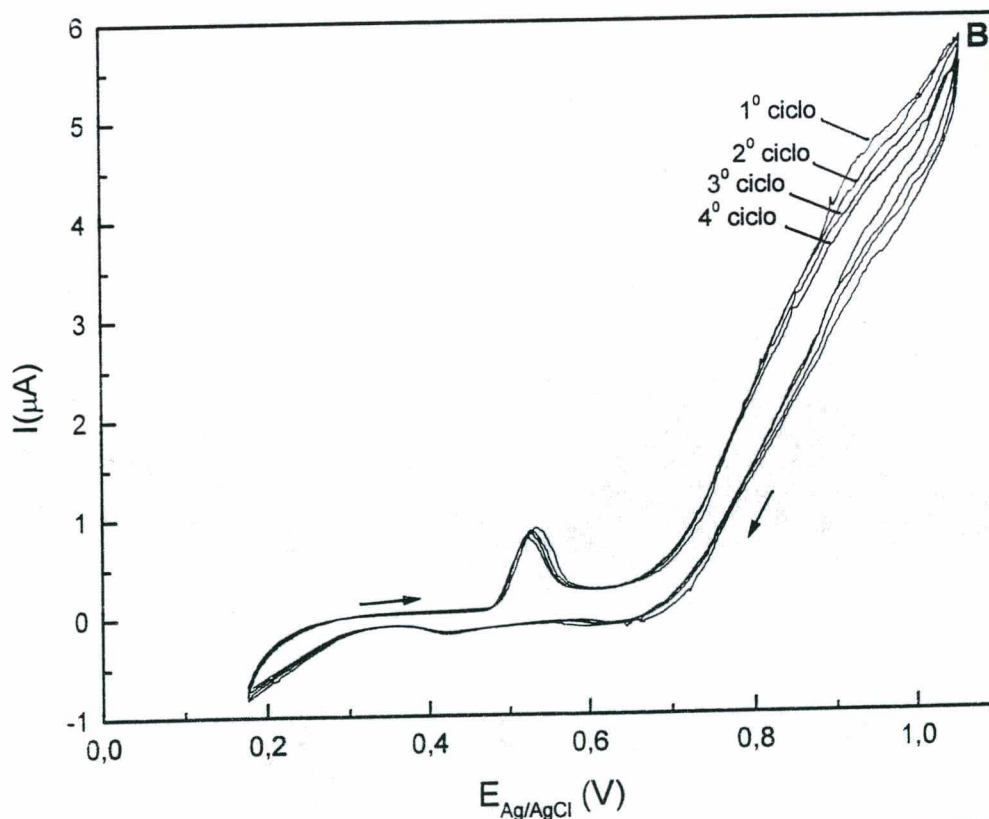
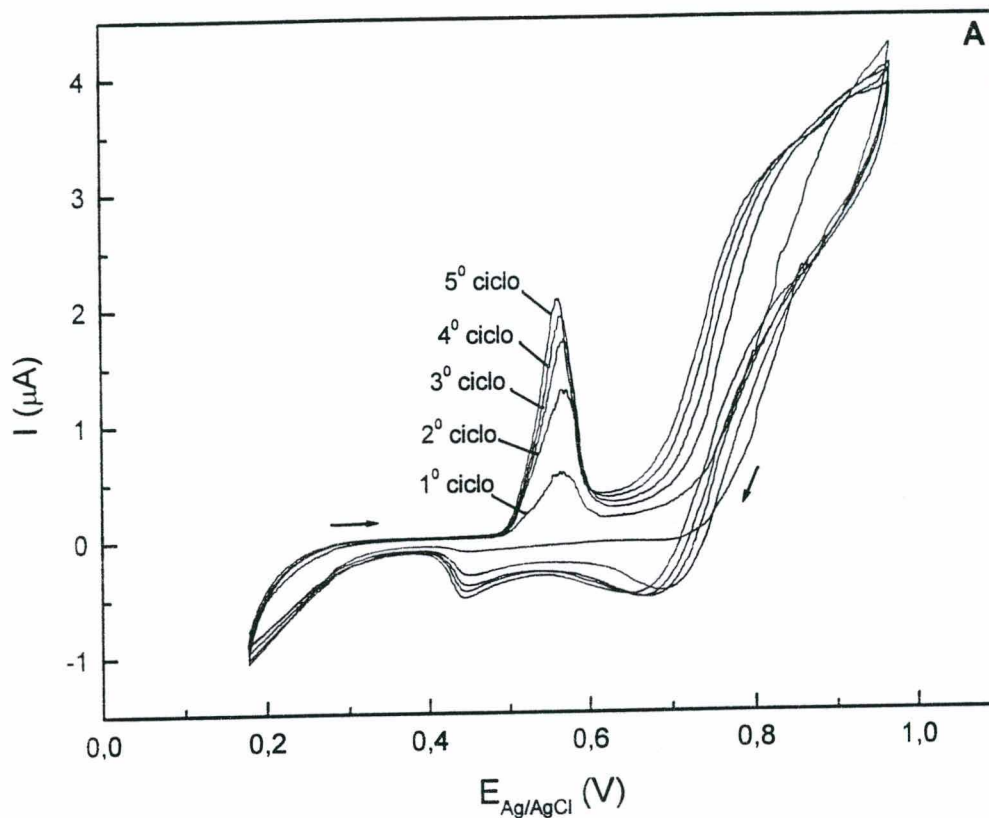


FIGURA 35. Dependência com a ciclagem de PANi.DBSA dopada em: A) CHCl_3 e B) p -xileno. Meio: $\text{CH}_3\text{CN} + 1 \text{ mol/L HDBSA} + 0,1 \text{ mol/L TBuPF}_6$, $v = 1 \text{ mV/s}$.

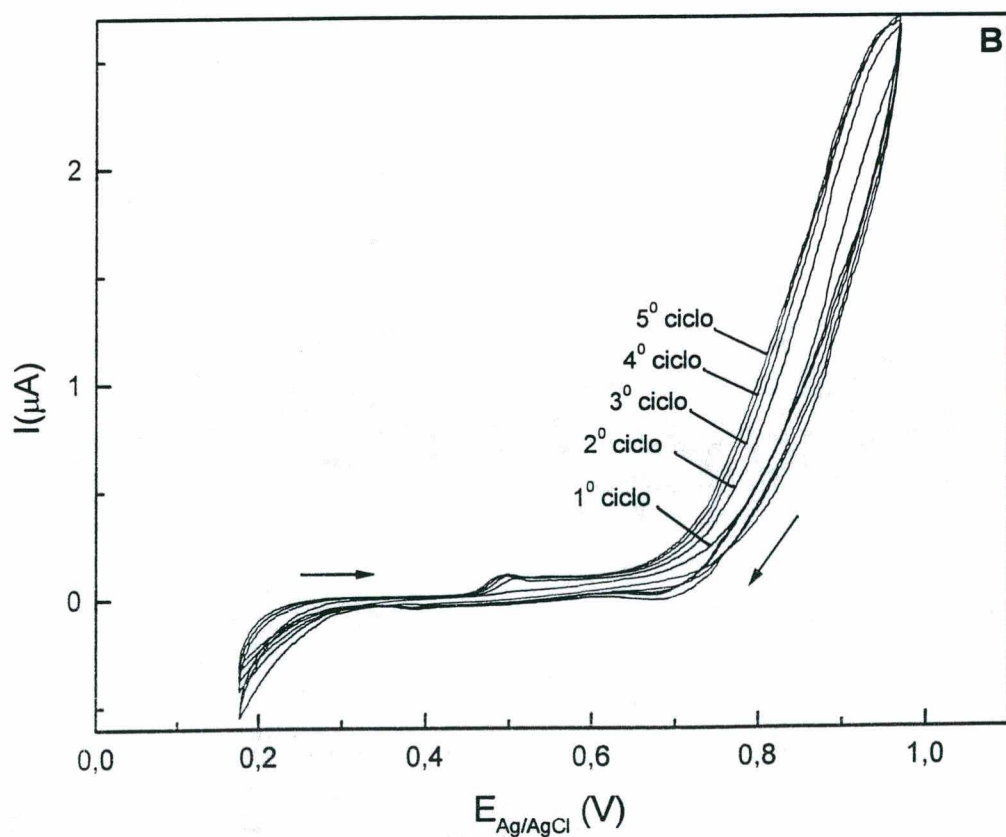
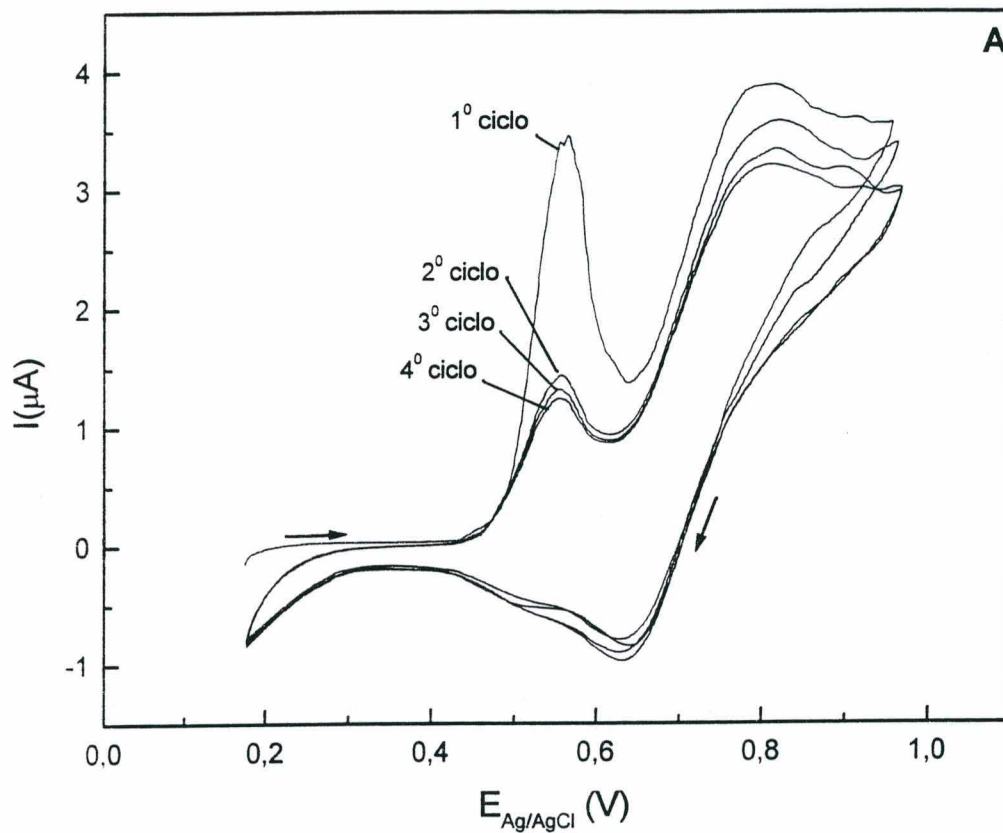


FIGURA 36. Dependência com a ciclagem de poli(2-metilanilina).DBSA dopada em: A) CHCl₃ e B) *p*-xileno. Meio: CH₃CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF₆, $v = 1$ mV/s.

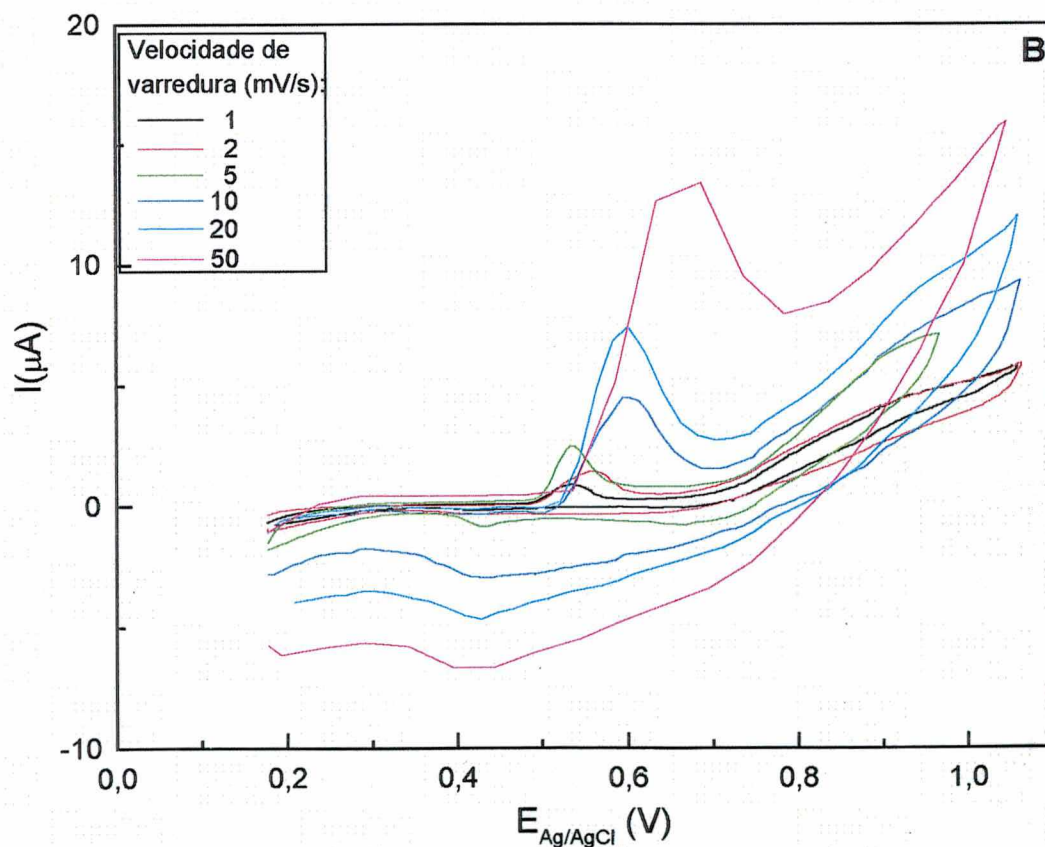
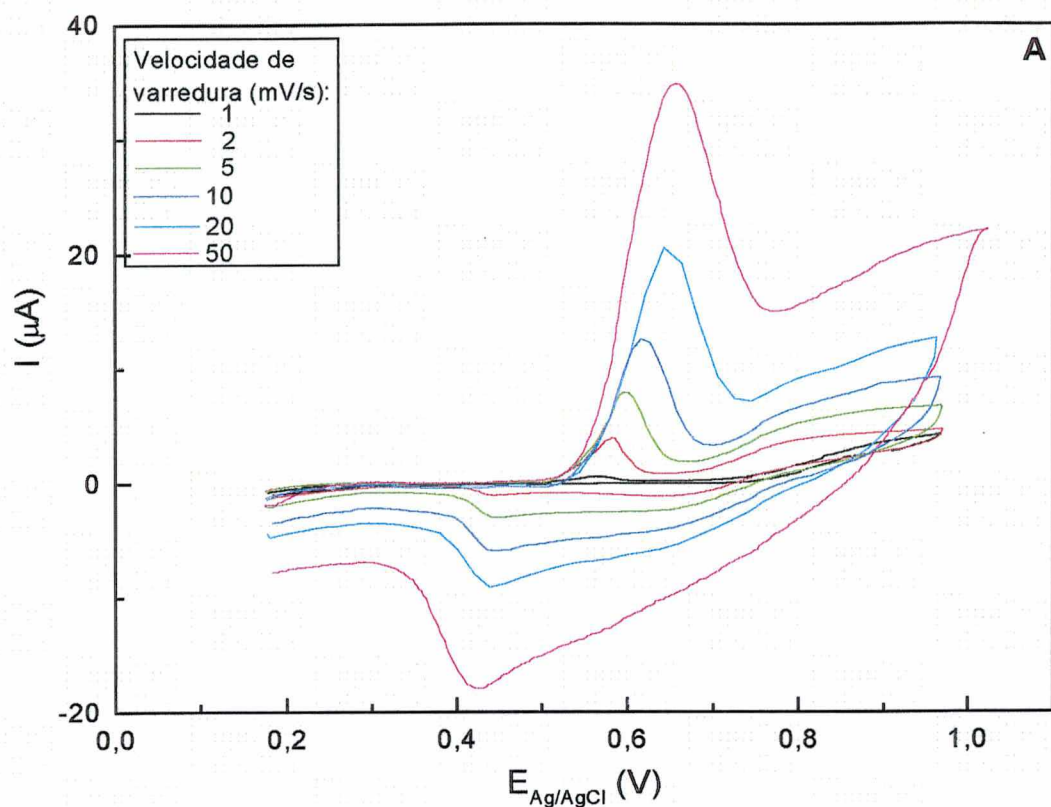


FIGURA 37. Dependência com a velocidade de varredura do complexo PANi.DBSA dopado em: A) CHCl_3 e B) *p*-xileno. Meio: CH_3CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF_6 .

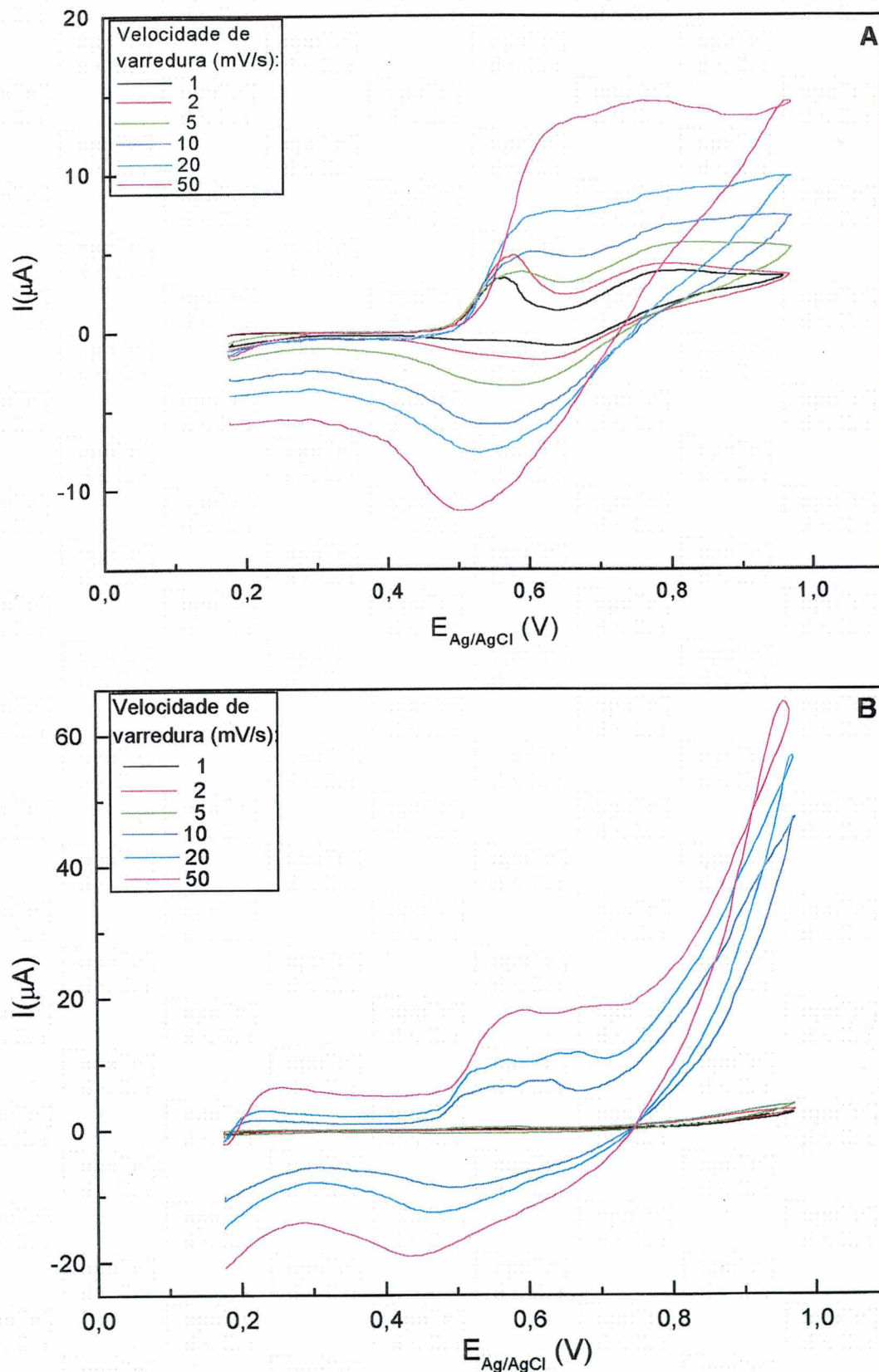


FIGURA 38. Dependência com a velocidade de varredura do complexo poli(2-metil-anilina).DBSA dopado em: A) CHCl_3 e B) *p*-xileno. Meio: CH_3CN + 1 mol/L HDBSA + 0,1 mol/L TBuPF_6 .

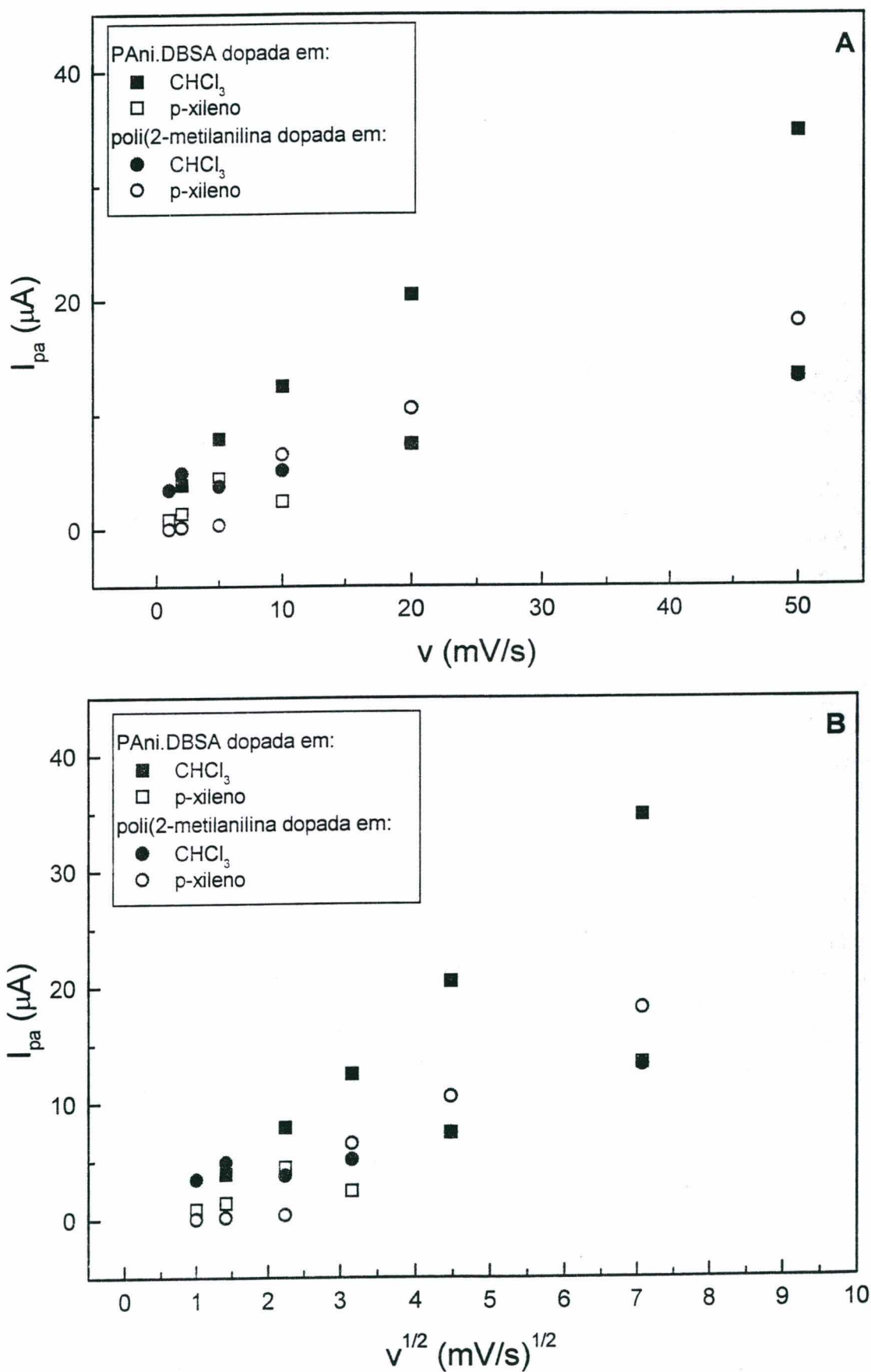


FIGURA 39. Gráficos de: A) I_{pa} vs v e B) I_{pa} vs $v^{1/2}$ construídos a partir dos voltamogramas de PAni.DBSA e poli(2-metilanilina).DBSA dopados em solventes de diferente natureza.

$$D_{ox} = \left(\frac{I_{pa}}{0.4463nFAc_{ox}^*a^{1/2}} \right)^2 \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (39)$$

onde: I_{pa} é a corrente anódica (máximo do pico a 0,53-0,56 $V_{Ag/AgCl}$); n é o número de elétrons que participam do processo de oxi-redução (teórico); F é a constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹); A é a área do eletrodo (cm^2); c_{ox}^* é a concentração da substância (mol.l⁻¹); e:

$$a = \frac{nF}{RT} v \quad (40)$$

Onde R : constante dos gases (8,3143 J.K⁻¹.mol⁻¹); T : temperatura [K] e v : velocidade de varredura [V/s].

Considerando que não foi possível determinar o peso molecular real dos polímeros, o parâmetro de concentração da substância não foi incluído no cálculo do coeficiente de difusão. Desta forma, o produto ($D_{ox}^{1/2} c_{ox}^*$) calculado a partir do voltamograma a $v = 1$ mV/s, foi $1,9 \times 10^{-9}$ mol/(cm².s^{1/2}) para PAni.DBSA dopada em CHCl₃, $3,0 \times 10^{-9}$ mol/(cm².s^{1/2}) para PAni.DBSA dopada em *p*-xileno, $1,4 \times 10^{-9}$ mol/(cm².s^{1/2}) para poli(2-metilnilina).DBSA dopada em CHCl₃ e $3,0 \times 10^{-10}$ mol/(cm².s^{1/2}) para poli(2-metilnilina).DBSA dopada em *p*-xileno. Os baixos valores do produto $D_{ox}^{1/2} c_{ox}^*$ obtidos para o pico observado a $\sim 0,55 V_{Ag/AgCl}$ nos voltamogramas das Fig. 37 e 38, reafirmam a suposição que agregados de cadeias poliméricas de grande tamanho são formados quando o polímero é disperso no meio eletrolítico ocorrendo uma adsorção destas partículas sobre a superfície do eletrodo durante a voltametria cíclica.

2.2.6. Voltametria cíclica e medidas de condutividade elétrica *in situ* de eletrodos modificados com filmes de PCI

A técnica de voltametria cíclica foi conduzida concomitantemente com medidas de condutividade elétrica *in situ* em eletrodos de Pt recobertos com filmes depositados por “dip-coating” visando observar o comportamento eletroquímico e sua condutividade elétrica em tempo real quando sujeitos a polarização. A dependência com a ciclagem dos filmes de PAni.DBSA e de poli(2-metilnilina).DBSA é mostrada nas Figuras 40 e 41, respectivamente. É importante notar que o pico de oxidação observado a $\sim 0,28 V_{Ag/AgCl}$ e a correspondente redução a $\sim 0,09 V_{Ag/AgCl}$ observados nas Fig. 40-A e 42-A correspondem aos processos de oxi-redução da Ag (dissolução do E.R.) devendo ser desconsiderados. Os valores de corrente de pico anódica (I_{pa}), corrente de pico catódica (I_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}) obtidos nos voltamogramas das Figuras 40 e 41 são mostrados no Quadro 7.

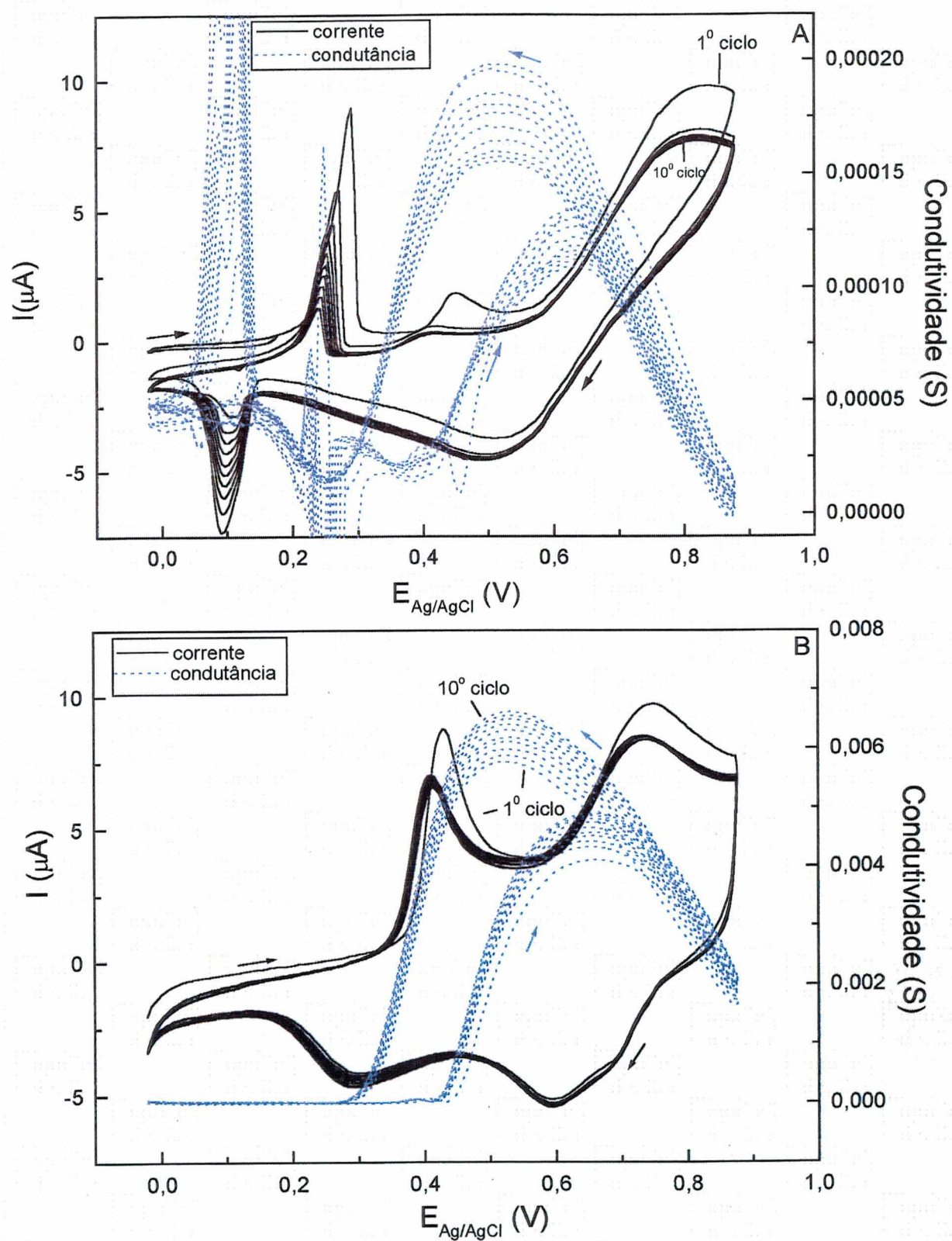


FIGURA 40. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica *in situ* de eletrodo de Pt modificado com PANi.DBSA dopada em: A) CHCl_3 e B) *p*-xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, $v = 5$ mV/s.

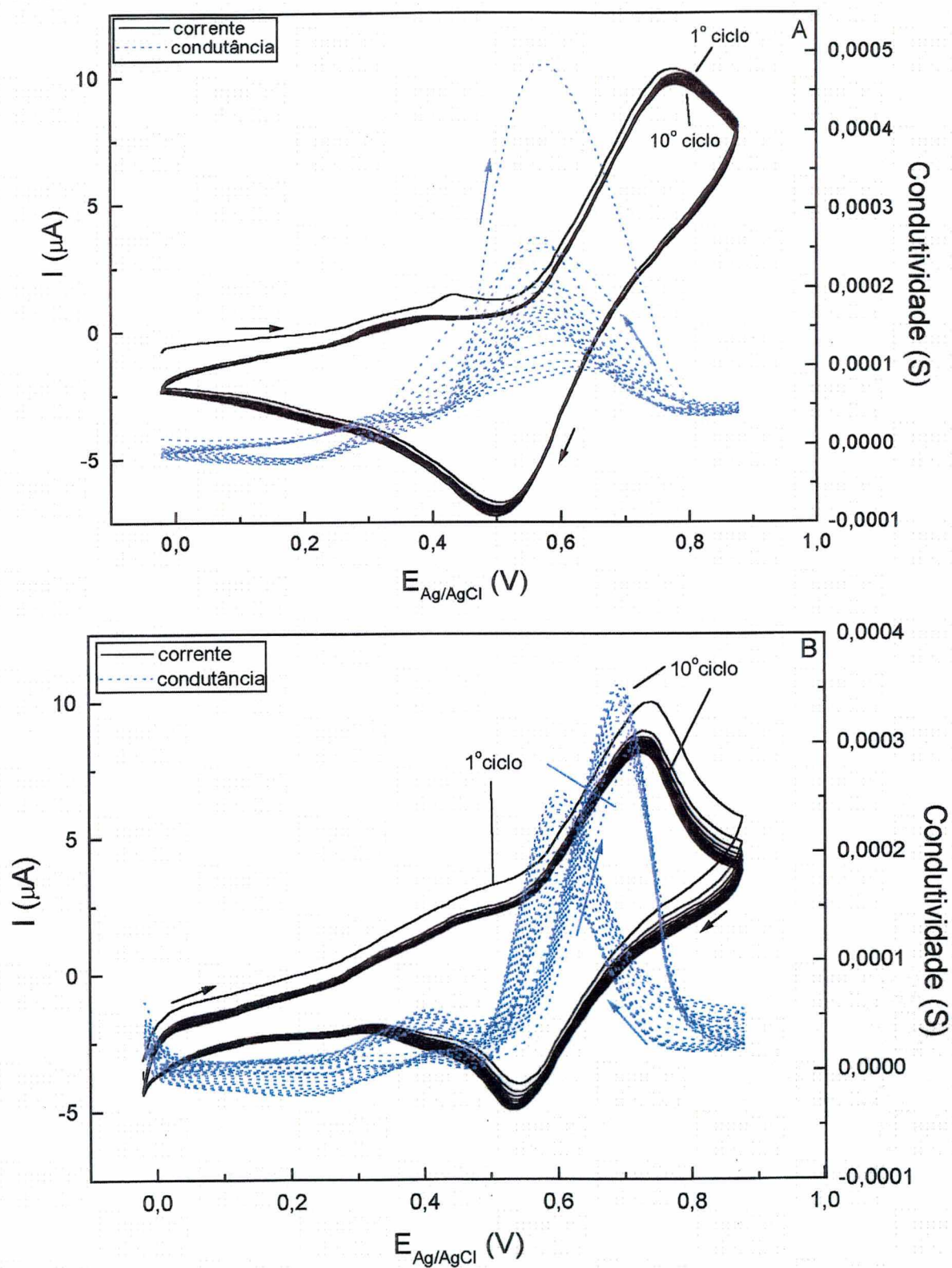


FIGURA 41. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica *in situ* de eletrodo de Pt modificado com poli(2-metilanilina).DBSA dopada em: A) $CHCl_3$ e B) p -xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, $v = 5$ mV/s.

Quadro 7. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para poli(anilina) e poli(2-metilnilina). Velocidade de varredura: 5 mV/s. *pico mal definido.

Amostra	Ciclo	I_{pa1} (:A)	E_{pa1} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{pa2} (:A)	E_{pa2} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{pc1} (:A)	E_{pc1} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{pc2} (:A)	E_{pc2} ($V_{Ag/AgCl}$)
PAni.DBSA Dopada em $CHCl_3$ (Fig. 40-A)	1º	1.40	0.44	3.82	0.78	-1.36	0.54	*	*
	3º	0.55	0.40	2.80	0.78	-0.72	0.52	*	*
	5º	0.55	0.40	2.71	0.78	-0.68	0.52	*	*
	7º	0.55	0.40	2.71	0.78	-0.68	0.52	*	*
	9º	0.55	0.40	2.71	0.78	-0.68	0.52	*	*
PAni.DBSA Dopada em p-xileno (Fig. 40-B)	1º	7.64	0.44	4.35	0.74	-1.72	0.59	-0.78	0.27
	2º	6.33	0.41	3.83	0.73	-1.72	0.59	-0.78	0.27
	3º	6.26	0.41	3.82	0.73	-1.72	0.59	-0.78	0.27
	4º	6.26	0.41	3.83	0.73	-1.72	0.59	-0.78	0.27
	5º	6.26	0.41	3.83	0.73	-1.72	0.59	-0.78	0.27
Poli(2-metilnilina).DBSA Dopada em $CHCl_3$ (Fig. 41-A)	1º	1.14	0.43	8.11	0.77	-4.49	0.51	*	*
	2º	0.57	0.37	7.58	0.75	-4.50	0.51	*	*
	3º	0.57	0.37	7.58	0.75	-4.50	0.51	*	*
	4º	0.57	0.37	7.58	0.75	-4.50	0.51	*	*
	5º	0.57	0.37	7.58	0.75	-4.50	0.51	*	*
Poli(2-metilnilina).DBSA Dopada em p-xileno (Fig. 41-B)	1º	1.35	0.45	5.38	0.74	-4.25	0.56	*	*
	2º	1.28	0.44	4.05	0.71	-4.20	-0.54	*	*
	3º	1.28	0.44	4.05	0.71	-4.20	-0.54	*	*
	4º	1.28	0.44	4.05	0.71	-4.20	-0.54	*	*
	5º	1.28	0.44	4.05	0.71	-4.20	-0.54	*	*

As amostras apresentam eletroatividade na composição analisada, independentemente do meio em que os polímeros foram dopados. A diferença de potencial entre os dois processos redox subsequentes encontra-se entre 0,4 e 0,3 $V_{Ag/AgCl}$ para os filmes de PAni.DBSA e entre 0,38 e 0,27 $V_{Ag/AgCl}$ para os filmes de Poli(2-metilnilina).DBSA. Os menores valores observados em poli(anilinas) substituídas deve-se a uma diminuição da estabilidade do estado de oxidação intermediário (esmeraldina)⁵. A diferença entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e do potencial de pico catódico (E_{pc}), denominada $\dot{C}E$, mantém-se praticamente constante com a ciclagem independentemente do tipo de polímero ou solvente empregado na dopagem. As correntes de pico anódica e catódica, também mostram valores praticamente constantes com a ciclagem, indicando que estes materiais são eletroquimicamente estáveis.

Nas Figuras 42 e 43 é mostrada a dependência com a velocidade de varredura e a condutividade elétrica *in situ* dos filmes de PAni.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA. Os processos redox que ocorrem acima de 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ são dificilmente visualizados provavelmente por serem deslocados a potenciais mais anódicos (que os da escala da medida) ao trabalhar em diferentes velocidades de varredura. A expressão para corrente de pico anódica como função da velocidade de varredura, v , mostrou uma relação do tipo:

$$I_{pa} = Bv^x \quad (41)$$

Onde B é uma constante de proporcionalidade.

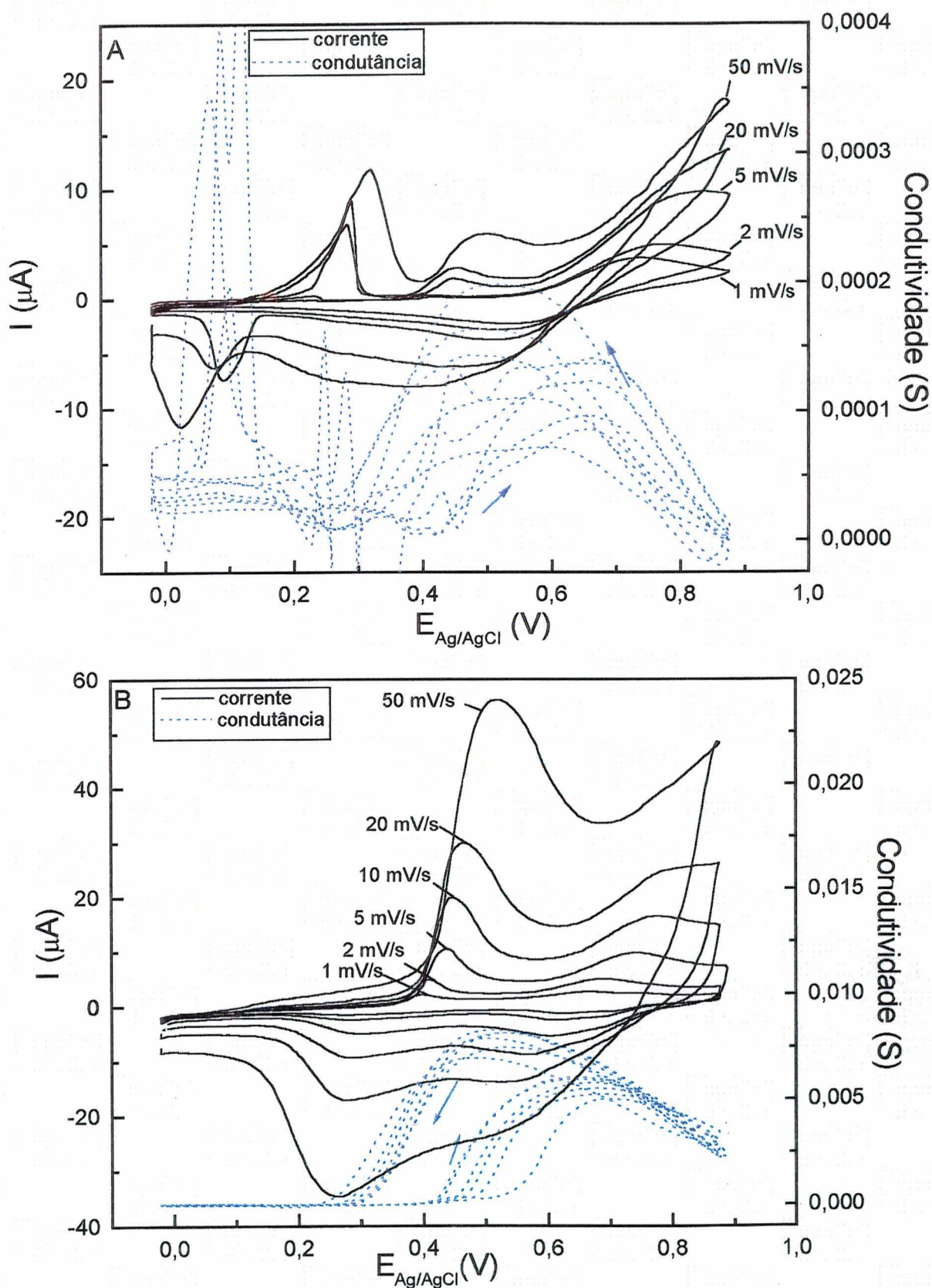


FIGURA 42. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica *in situ* de eletrodo de Pt modificado com PANi.DBSA dopada em: A) CHCl_3 e B) p -xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

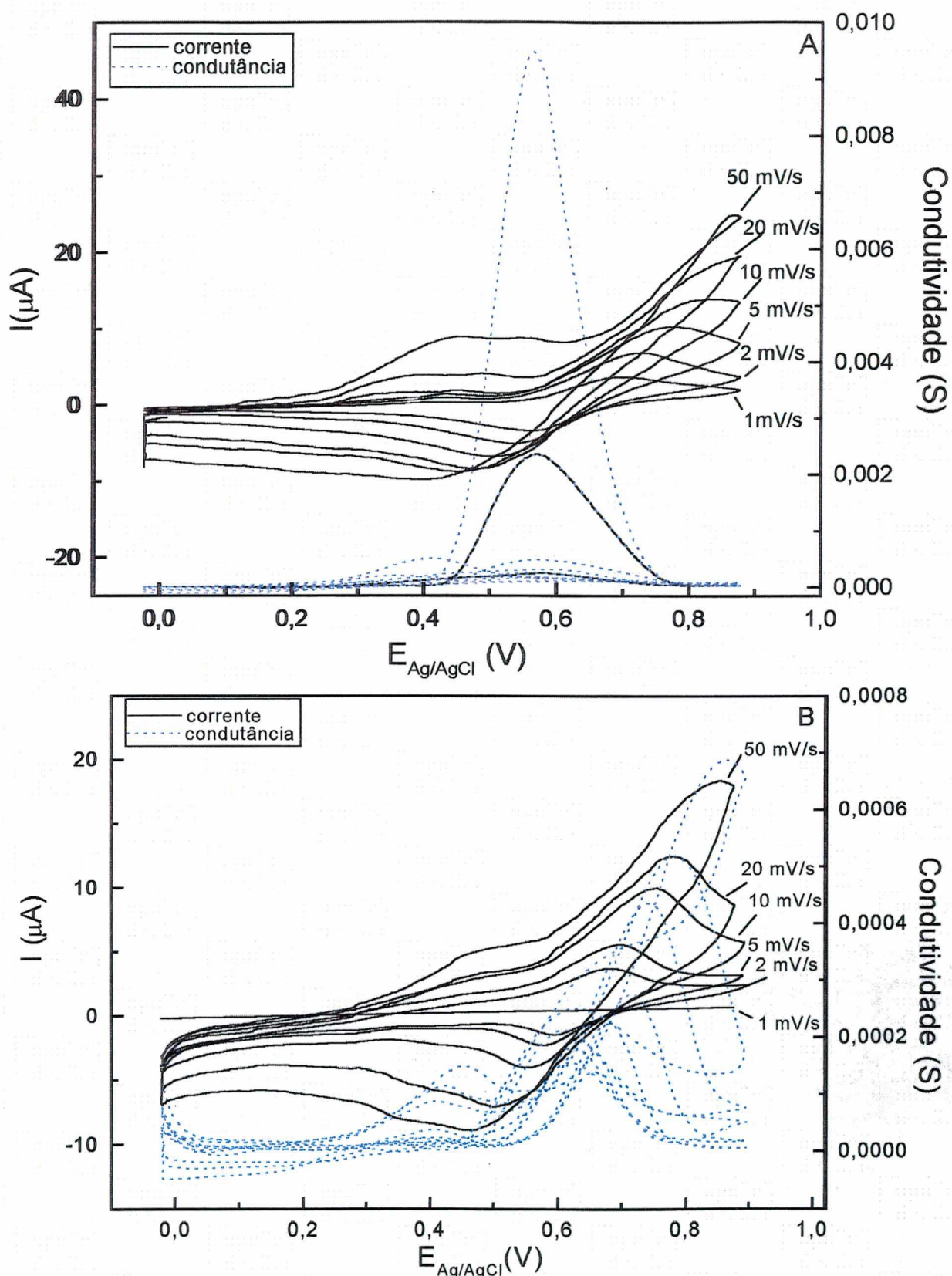


FIGURA 43. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica *in situ* de eletrodo de Pt modificado com poli(2-metil-anilina).DBSA dopada em: A) CHCl₃ e B) *p*-xileno. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

Conforme mostrado na Figura 44, o expoente x (curvatura do polinômio) assumiu valores próximos de $(1,07 \pm 0,13)$ no caso do filme de PANi.DBSA preparado com clorofórmio, e $(0,86 \pm 0,05)$ para aquele dopado em *p*-xileno. Para as amostras de poli(2-metilnilina).DBSA, os valores de x ficaram em torno de $(0,80 \pm 0,07)$ e $(0,75 \pm 0,07)$ para aquelas dopadas em clorofórmio e *p*-xileno, respectivamente. Estes resultados demonstram que praticamente para todos os filmes poliméricos, ocorre transporte de massa temporal (também denominado difusão em camada fina)³⁶.

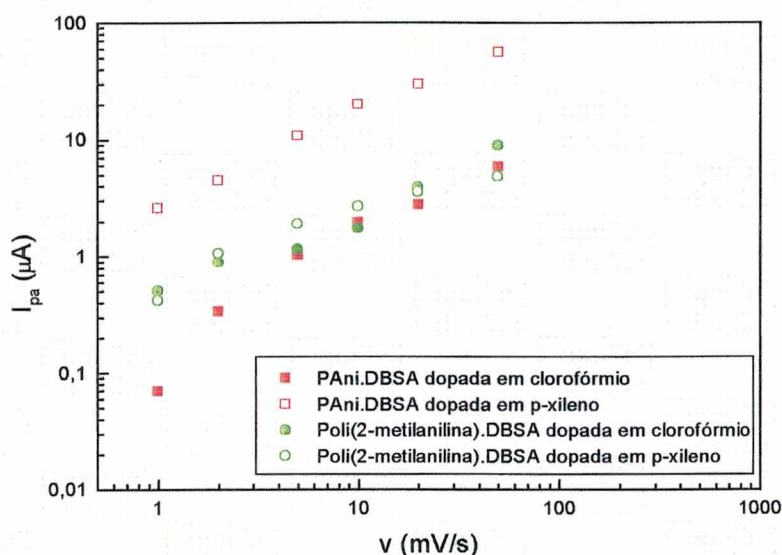


FIGURA 44. Logaritmo da corrente de pico anódica (primeiro processo de oxidação) vs logaritmo da velocidade de varredura para PANi.DBSA e Poli(2-metilnilina).DBSA dopadas em meios diferentes.

As Figuras 40 a 43 mostram as respostas eletroquímicas obtidas nos eletrodos modificados com os filmes poliméricos. Estes dados contêm tanto corrente faradaica (i_F) quanto corrente ôhmica (i_Ω) fluindo através do filme. Ao assumir-se que as magnitudes de i_F são iguais em ambos eletrodos devido à pequena ΔV (10 mV), os valores de i_Ω e i_F podem ser extraídos da corrente total por¹¹⁸:

$$i_\Omega = \frac{(i_2 - i_1)}{2} \quad (42)$$

$$i_F = \frac{(i_2 + i_1)}{2} \quad (43)$$

a condutividade elétrica específica do filme é então calculada por¹¹⁸:

$$\sigma = \frac{i_\Omega w}{n l d \Delta V} \quad [S.cm^{-1}] \quad (44)$$

onde w é a largura do espaçamento (gap) entre as trilhas do circuito ($5 \mu\text{m}$); n o número total de trilhas; l o comprimento de uma trilha (mm); e d a espessura do filme.

As Figuras 45-A e 45-B ilustra a condutividade elétrica específica dos filmes no ponto máximo de condutância observado nas Fig. 40 a 43, foi calculada pela eq. 44. Os resultados mostram que os maiores valores de condutividade elétrica específica são encontrados para PANi.DBSA e para polímeros dopados em *p*-xileno. A condutividade elétrica específica aumenta linearmente com a ciclagem. Em relação à velocidade de varredura, provoca um aumento nos valores de condutividade elétrica, formando uma curva que se assemelha a um polinômio raiz quadrada. Nos próximos capítulos será mostrado que esta tendência acompanha tanto os filmes de polímeros condutores quanto as blendas poliméricas por estes constituídas.

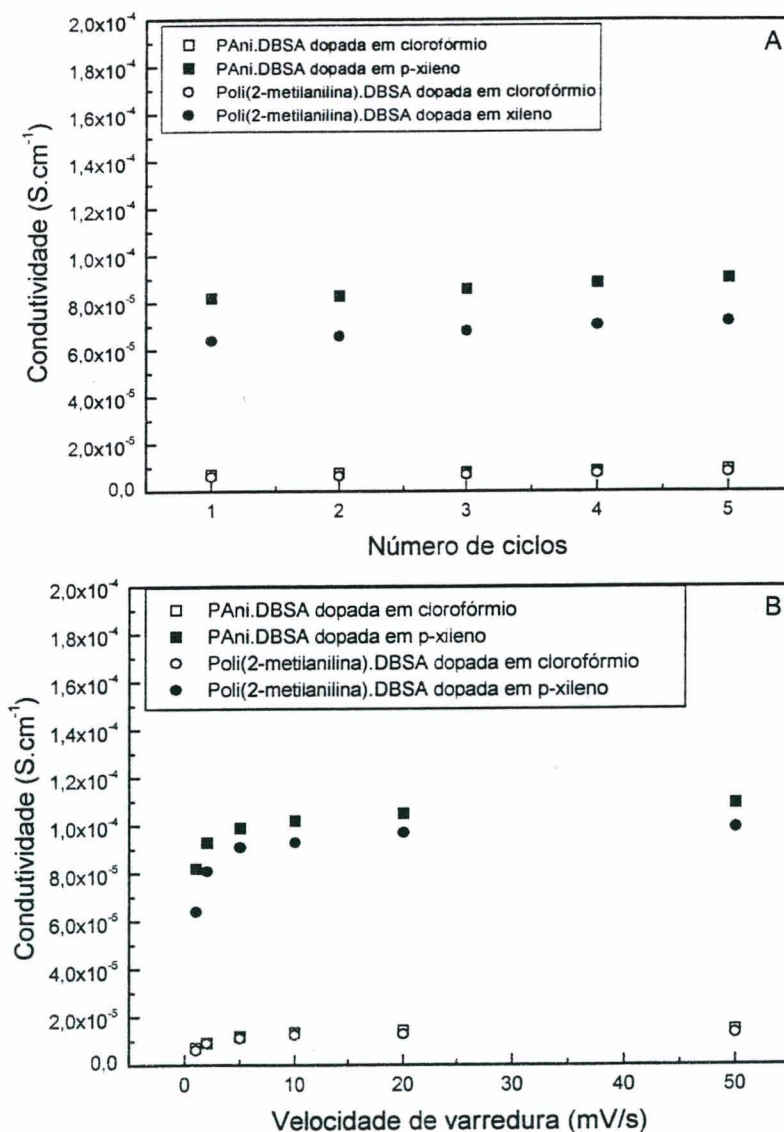


FIGURA 45. Condutividade elétrica de específica em função da: A) ciclagem; B) velocidade de varredura, calculada para amostras de PANi.DBSA e de Poli(2-metilaniilina).DBSA dopadas em meios diferentes.

2.2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de EIE foi empregada para avaliar o comportamento dos filmes de PCI em diferentes estados de oxidação, a fim de verificar se o comportamento elétrico do filme é dependente de sua “história” anterior. Os experimentos foram conduzidos com amostras sob polarização em diferentes potenciais (E_{ap}), denominados P1 a P6 (como mostrado na Fig. 20, item 2.1.5.7.). Estes potenciais foram escolhidos de acordo com os voltamogramas cíclicos de filmes de PAni.DBSA (Fig. 40-B) e de poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 41-B), em meio HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L a 5 mV/s. Durante a voltametria cíclica, observa-se de uma forma geral que no sentido da varredura catódico \Rightarrow anódico, o filme passa do estado reduzido (“isolante”) a oxidado (“condutor”) e no sentido anódico \Rightarrow catódico o filme passa de oxidado a reduzido. Estudos de EIE de filmes de poli(pirrol) e blendas de poli(pirrol) e borracha de EPDM^{12, 51} descrevem que de fato, o fenômeno de histerese é observado, ou seja, há uma dependência do comportamento elétrico do filme em função a seu estado anterior à medida. No caso dos PCI, este fenômeno é atribuído a mudanças conformacionais na cadeia durante o processo de dopagem e dedopagem¹¹⁷, movimentos do solvente e do eletrólito no interior do filme¹¹⁷, e variação da condutividade do polímero entre os estados reduzido e oxidado⁸⁴.

Os resultados obtidos por EIE são apresentados na forma de diagramas de Nyquist (parte imaginária em função da parte real da impedância), ilustrados na Figura 46, para um filme de PAni.DBSA. De uma forma geral, observa-se nos diagramas Nyquist um semicírculo que é característico de uma resistência de alta frequência, denominada R1, em paralelo com uma capacitância (elemento de fase constante CPE1). O ponto de intersecção deste arco com o eixo real fornece a resistência do eletrólito (R_s). R1 é dada pela distância entre os dois pontos de intersecção do semicírculo com o eixo real. A capacitância CPE1 é calculada a partir da frequência do ponto máximo do semicírculo. A região de médias (ou baixas) frequências dos diagramas é caracterizada por outro semicírculo, com resistência R2 e capacitância CPE2. Através do modelamento dos dados obtidos nos experimentos EIE para os filmes de PCI propõe-se o circuito equivalente mostrado na Figura 47. O Quadro 8 resume os parâmetros relevantes obtidos dos diagramas Nyquist para PAni.DBSA através de modelamento de circuito equivalente.

Da mesma forma que para a PAni.DBSA foram conduzidos ensaios EIE para poli(2-metilnilina) em polarizações positivas e negativas (Fig. 48) e os parâmetros pertinentes ao modelamento por circuito equivalente são mostrados no Quadro 9.

Analisando os parâmetros de impedância dos quadros 8 e 9, pode observar-se que R_s manteve-se constante (~ 15 a 20Ω) em todos os experimentos.

Numa polarização P1 (Fig. 46-A e 48-A) observa-se um semicírculo largo apresentando um grande valor de resistência (da ordem de $k\Omega$), o que confirma a natureza isolante destes polímeros no seu estado reduzido.

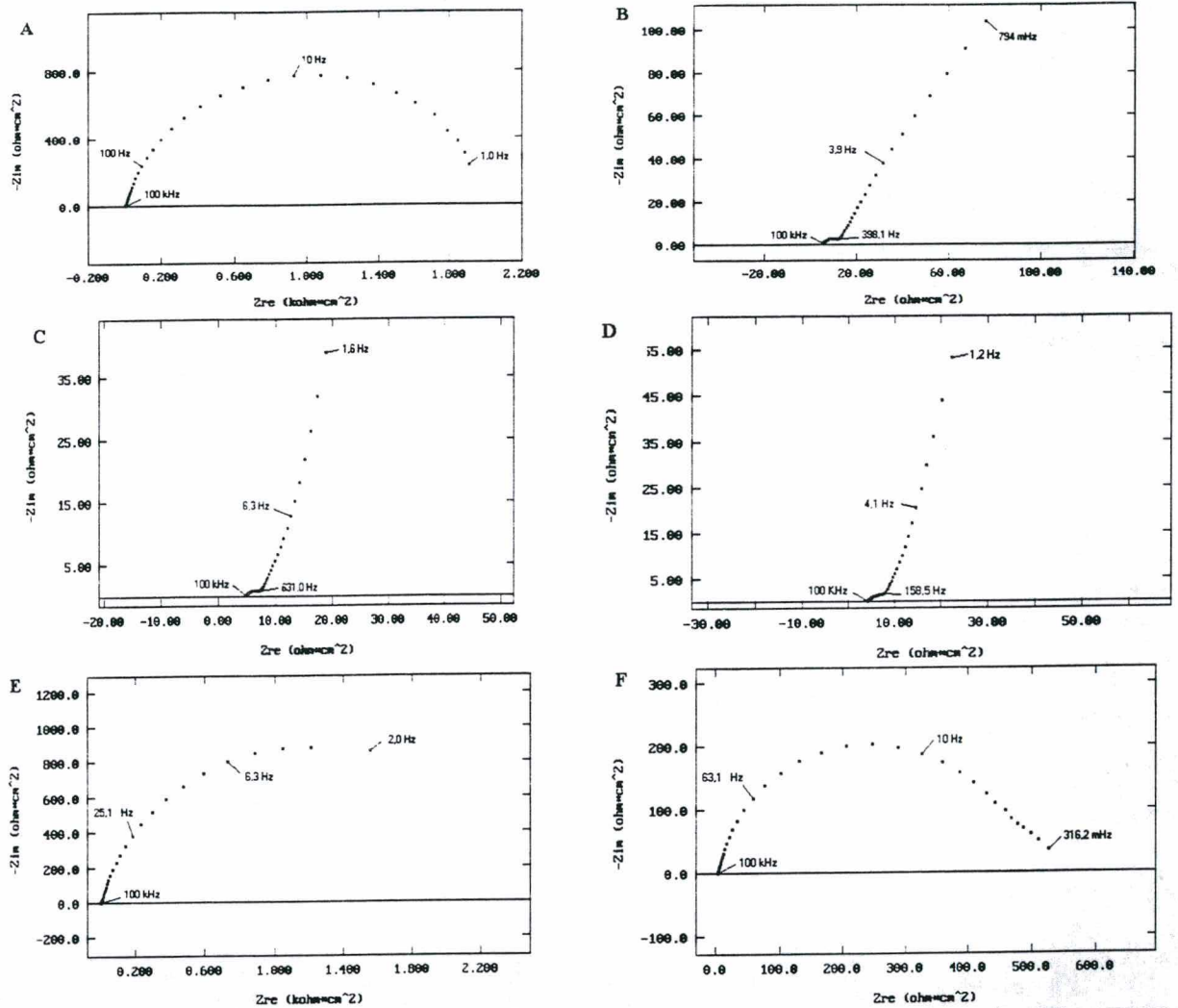


FIGURA 46. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com filme de PANi.DBSA dopada em *p*-xileno polarizada em: A) P1: 0,00 V_{SCE} ; B) P2: 0,42 V_{SCE} ; C) P3: 0,75 V_{SCE} ; D) P4: 0,62 V_{SCE} ; E) P5: 0,31 V_{SCE} ; F) P6: 1,02 V_{SCE} .

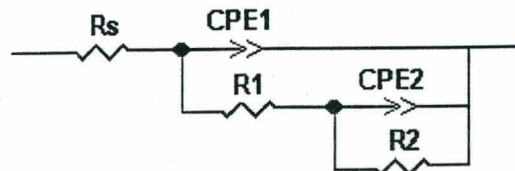


FIGURA 47. Circuito equivalente proposto para o sistema eletrólito/polímero condutor.
Quadro 8. Parâmetros EIE de PANi.DBSA em HCl 1mol/L+LiCl 0,5 mol/L.

E_{ap} (V_{SCE})	R_s (Ω)	Erro (%)	C_1 ($\mu F/cm^2$)	Erro (%)	R_1 ($\Omega \cdot cm^2$)	Erro (%)	C_2 (mF/cm^2)	Erro (%)	R_2 ($k\Omega \cdot cm^2$)	Erro (%)
P1: 0.00	22.73	0.98	17.60	1.87	2024.40	0.99	--	--	--	--
P2: 0.42	19.02	1.17	71.69	10.88	7.14	1.41	2.47	1.41	1.76	11.99
P3: 0.75	17.42	2.60	318.84	12.22	3.33	5.30	0.30	9.75	1.17	16.58
P4: 0.62	15.68	1.98	393.54	8.30	4.69	4.30	2.57	10.18	10.07	19.44
P5: 0.31	15.91	0.74	35.53	3.49	88.45	11.41	0.00135	31.19	2.316	1.29
P6: 1.02	14.82	1.40	41.82	3.35	512.96	1.16	--	--	--	--

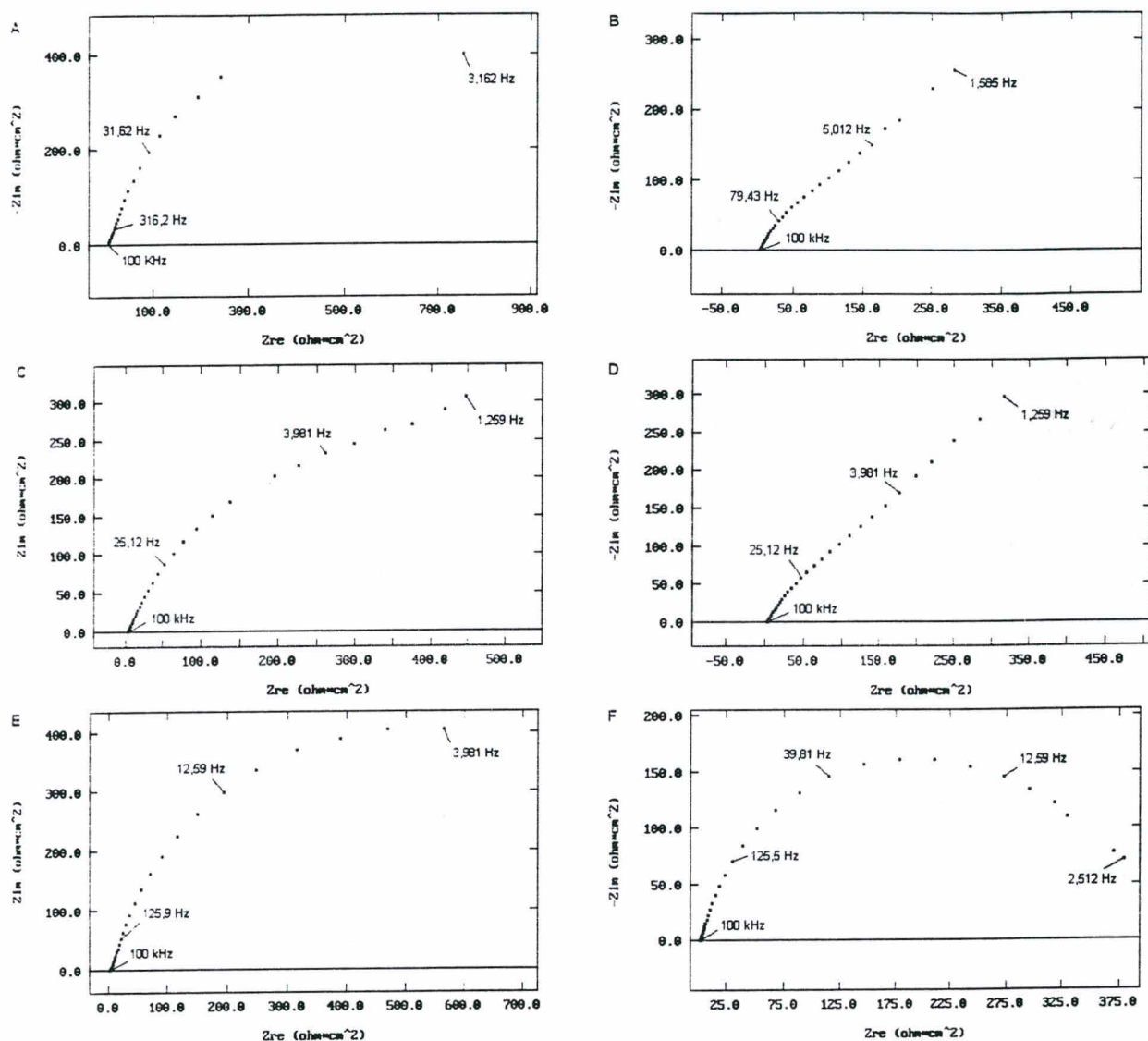


FIGURA 48. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com filme de poli(2-metilanelina).DBSA dopada em *p*-xileno polarizada em: A) P1: 0,00 V_{SCE} ; B) P2: 0,40 V_{SCE} ; C) P3: 0,80 V_{SCE} ; D) P4: 0,64 V_{SCE} ; E) P5: 0,51 V_{SCE} ; F) P6: 1,02 V_{SCE} .

Quadro 9. Parâmetros EIE de poli(2-metilanelina).DBSA em HCl 1 mol/L+LiCl 0,5 mol/L.

E_{ap} (V_{SCE})	R_1 (Ω)	Erro (%)	C_1 ($\mu F/cm^2$)	Erro (%)	R_2 ($\Omega \cdot cm^2$)	Erro (%)	C_2 (mF/cm^2)	Erro (%)	R_3 ($k\Omega \cdot cm^2$)	Erro (%)
P1: 0.02	15.49	1.19	39.16	17.22	121.40	37.11	0.01	8.60	0.98	4.05
P2: 0.40	13.80	0.59	200.89	2.91	298.49	4.97	0.45	4.27	1.43	6.23
P3: 0.80	13.00	1.27	181.97	3.88	714.56	7.35	1.03	9.33	1.08	16.10
P4: 0.64	12.11	1.25	208.94	6.74	252.31	12.32	0.38	5.89	1.42	5.90
P5: 0.51	12.03	1.05	36.76	26.27	34.66	33.81	0.02	48.98	0.98	1.35
P6: 1.02	11.71	1.24	37.46	3.07	407.12	1.31	---	---	---	---

Submetendo-se a uma polarização mais anódica (processo P2, Fig. 46-B e 48-B), os diagramas de impedância $Z''-Z'$ complexos apresentam um semicírculo estreito a altas frequências, com uma resistência baixa (7,14 Ω para PANi.DBSA e 298,49 Ω para poli(2-metilanelina)), seguido de outro semicírculo largo, com alta resistência (1,76 $k\Omega$ para PANi.DBSA e 1,43 $k\Omega$ para poli(2-metilanelina).DBSA), a baixas frequências. A uma polarização mais anódica (processo P3, Fig. 46-C e 48-C) ou a uma moderada polarização

catódica (processo P4 Fig. 46-D e 48-D) é também visível à presença dos dois semicírculos, porém, os valores de resistência variam conforme o estado de oxidação do polímero. Nas polarizações P2, P3 e P4, observa-se a presença de processos difusionais em baixas frequências, os quais podem estar influenciando no formato do último arco capacitivo. O modelamento de um circuito equivalente incluindo uma constante de tempo do tipo Warburg, a qual estaria presente em série com o elemento de fase constante a baixas frequências, não foi possível devido a limitações do programa.

A uma polarização mais catódica (processo P5, Fig. 46-E e 48-E) o eletrodo assume novamente uma característica altamente resistiva e uma condição eletroquimicamente inativa típica do estado reduzido, apresentando somente uma constante de tempo, com alta resistência elétrica (2.5 k Ω). A dependência da resistência à transferência de carga com o potencial aplicado pode ser confirmada na Fig. 46-F e 48-F. Quando a PAni.DBSA é extremamente oxidada (processo P6), a resposta de impedância mostra um único arco capacitivo com alta resistência (512 Ω), demonstrando que processos de sobre-oxidação podem provocar degradação do polímero, diminuindo sua condutividade elétrica.

Os resultados de EIE obtidos em diferentes polarizações, levam a crer que os filmes de ambos polímeros condutores comportam-se como se fossem formados por 2 fases distintas. A primeira, constituída por agregados de cadeias longas, mais cristalinas e com maior condutividade, seria mais susceptível a mudanças de condutividade elétrica quando submetida à polarização. A segunda, formada por agregados de cadeias mais curtas, menos condutoras, seria menos susceptível a mudanças de condutividade elétrica quando submetida à polarização. Desta forma, ao realizar-se os ensaios de EIE obtêm-se uma resposta que representa um conjunto das respostas de ambas as fases. Quando o polímero encontra-se totalmente reduzido (processos P1 e P5) ou sobre-oxidado (processo P6), possui caráter essencialmente resistivo. Logo, as respostas de impedância de ambas as fases somam-se num único arco capacitivo, o qual apresenta alta resistência à transferência de carga. Quando o polímero é submetido a uma polarização anódica (processos P2 e P3), ou moderada polarização catódica (processo P4) a resposta de impedância desmembra-se em dois arcos capacitivos. A fase do polímero mais condutora, susceptível a polarizações, estaria apresentando uma maior contribuição em altas frequências, observando-se então, um arco estreito, com pequena resistência. Já a fase menos condutora, menos susceptível à polarização, apresenta sua contribuição a menores frequências.

Estas observações estão em concordância com as medidas de espalhamento de luz dos PCI dispersos em diferentes solventes (item 2.2.2.) nas quais observou-se a formação de agregados

de diferentes dimensões, juntamente com afirmações da literatura, as quais relatam uma distribuição bimodal de peso molecular para a poli(anilina)^{5, 6, 65} que confirmam a hipótese da existência de cadeias com diferente condutividade elétrica, devido provavelmente à presença de cadeias com pesos moleculares diferentes, as quais podem estar sujeitas a uma dopagem não homogênea, apresentando uma resposta complexa no diagrama de impedância.

2.3. Conclusões

O rendimento aparente da reação de síntese química de poli(anilina) ou poli(2-metilanilina) depende do tipo de dopante, tipo de agente oxidante, da concentração de agente oxidante, da concentração de monômero, e do tempo reacional, e da razão monômero/oxidante. As melhores condições de síntese dos polímeros condutores, visando condições ótimas de rendimento (80-90 %) foram: HCl 1 mol/L (dopante), persulfato de amônio 0,196 mol/L (agente oxidante), concentração de monômero 0,22 mol/L, tempo de reação 2 h, temperatura 0 °C, sob agitação magnética.

A partir da dopagem com ácido dodecilbenzeno sulfônico em meios de diferente natureza, foi possível obter complexos de polímeros condutores. Observou-se que estes complexos são parcialmente solúveis tanto em clorofórmio quanto em *p*-xileno, apresentando agregados, cujas dimensões são maiores quando dispersos em clorofórmio. Uma estimativa do peso molecular ponderal médio destes polímeros encontra-se na faixa de 73000 a 80000 g/mol. Os complexos de polímeros condutores apresentam-se semicristalinos, com caráter multifásico. Estes materiais apresentam grau de oxidação 0,45. Quanto à estabilidade térmica, observaram-se perdas de massa em três estágios: perda de solvente, água ou oligômeros de baixo peso molecular, decomposição do dopante e degradação da cadeia principal do polímero. A T_g encontra-se em torno de 75-80°C, não sendo visível o processo de fusão, o qual deve encontrar-se acima da temperatura de degradação do polímero.

Os ensaios eletroquímicos demonstram que os complexos de polímeros condutores são eletroativos, apresentando condutividade elétrica específica da ordem de 10⁻⁴-10⁻⁶ S/cm⁻¹. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica revelam que estes polímeros apresentam diferentes respostas quando polarizados em diferentes potenciais, sendo estas o resultado da resposta eletroquímica das diferentes fases do polímero condutor.

A borracha de EPDM apresenta estrutura essencialmente amorfa, com baixo grau de cristalinidade. Este polímero sofre degradação térmica em uma única etapa. A presença de anidrido maleico diminui a estabilidade térmica. As borrachas de EPDM e EPDM enxertado com anidrido maleico apresentam T_g em torno de -42 °C seguida do processo de fusão cristalina.

3. Produção de misturas físicas constituídas de poli(anilina) e borracha de EPDM por incorporação de agentes oxidantes e exposição a vapores do monômero.

No Capítulo 2, abordou-se a síntese química, a dopagem dos complexos de polímeros condutores – PANi.DBSA e poli(2-metil-anilina).DBSA - e sua caracterização por diversas técnicas. Também foram submetidos à caracterização vários tipos de borracha de EPDM, com a finalidade de obter-se um conjunto de dados referentes aos homopolímeros empregados na produção das blendas poliméricas.

Procedeu-se então, à produção de misturas poliméricas constituídas por PCI e por diferentes tipos de borracha de EPDM. A primeira metodologia de mistura empregada no presente trabalho (descrita neste capítulo), foi baseada em estudos de Zoppi *et. al.*^{12, 50-51}, da produção de blendas contendo poli(pirrol) e borracha de EPDM e de Morita *et. al.*⁹⁷, da produção de filmes compósitos de poli(anilina) e poli(álcool vinílico) (PVA). A primeira (Zoppi *et. al.*^{12, 50-51}) consiste basicamente em incorporar mecanicamente o agente oxidante à matriz de borracha, como se faz com cargas de reforço. Tais blendas são fabricadas a partir da mistura de soluções da borracha e do oxidante (CuCl_2 ou FeCl_3). Após a evaporação do solvente, as matrizes são expostas aos vapores de pirrol. A segunda (Morita *et. al.*⁹⁷) trata da produção de uma membrana líquida - através da imersão de ITO (Indium Tin Oxide coated glass) numa solução aquosa de PVA (0,5%) contendo 0,006 mol/L NaIO_3 (oxidante) e 0,5 mol/L de HCl - a qual é posteriormente exposta a vapores de anilina a 30 °C. Em ambos casos, obtinham-se matrizes homogêneas, eletroquimicamente ativas.

No presente trabalho, realizou-se uma adaptação destes métodos, incorporando-se não só o agente oxidante, mas também o ácido à matriz de borracha, já que a dopagem da poli(anilina) e seus derivados, diferentemente dos outros PCI, é realizada por protonação. Foram testados dois tipos de agente oxidante, adicionados no estado sólido à solução de borracha. Concomitantemente, empregou-se anidrido maleico enxertado na cadeia principal da borracha, para verificar seu desempenho na compatibilização entre os polímeros.

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Reagentes e soluções

Na preparação das blendas poliméricas, empregaram-se os seguintes reagentes e soluções: anilina (Aldrich) foi utilizada como monômero, sem purificação prévia; persulfato de amônio

((NH₄)₂S₂O₈) (Vetec) e iodato de potássio (KIO₃) (Vetec) como agentes oxidantes; como dopante da PAni utilizou-se ácido 4-dodecilbenzeno sulfônico (HDBSA) (Fluka Chemical); e como solventes, *p*-xileno e clorofórmio. Os três tipos de borrachas e os reagentes empregados na reação de enxerto de anidrido maleico à borracha de EPDM, bem como a solução utilizada nas análises de voltametria cíclica e condutividade elétrica de *in situ* dos eletrodos modificados com as blendas poliméricas encontram-se descritos no item 2.1.1. (Cap. 2). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada e todos os reagentes foram de pureza analítica.

3.1.2. Preparação das misturas poliméricas

Primeiramente, a borracha foi congelada com N₂ líquido (White Martins) e moída em moinho analítico (Janke & Junkel Type A10 – IKA Labortechnik). O agente oxidante foi macerado em graal e mantido em dessecador a vácuo até o uso. As matrizes de borracha contendo o dopante e o agente oxidante foram preparadas pela dissolução de 0,2 g da borracha em 15 mL do solvente (clorofórmio na dissolução do EPDM e EPDM-g-MAH_{0,5} e *p*-xileno para a dissolução do EPDM-g-MAH_{1,9}), sob agitação magnética (MQAME-100-MI - Microquímica) a 40 °C, até completa dissolução da borracha. Uma solução 2 mol/L de HDBSA usando o mesmo solvente foi então adicionada à solução de borracha e mantida sob agitação até completa dissolução. A seguir, o agente oxidante foi adicionado, submetendo à agitação magnética por ~ 30 minutos. Matrizes contendo 5, 15 e 25 phr de cada tipo de oxidante foram preparadas com 100 phr de cada tipo de borracha. A solução final contendo a borracha, o dopante e o oxidante foram então depositadas (por “dip-coating”) sobre uma placa de vidro (2,0 x 8,0 = 16,0 cm) previamente colocada em ambiente saturado com o solvente, para permitir evaporação lenta do mesmo (no mínimo, por 24h). Filmes de 100 µm de espessura foram obtidos empregando um “fio-guia” de náilon com diâmetro conhecido ($\phi = 0,6$ mm) (como ilustrado na Figura 49).

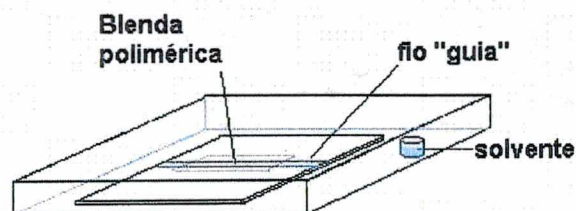


FIGURA 49. Esquema da preparação das blendas poliméricas.

Uma vez secas, as matrizes foram expostas aos vapores do monômero em ambiente saturado por 24h, para proceder à polimerização da anilina nas matrizes. As matrizes preparadas em clorofórmio foram posteriormente expostas aos vapores de *p*-xileno durante 5h, para verificar seu efeito como dopante secundário em fase vapor. A seguir, as amostras foram estocadas em vácuo por no mínimo 48h ou até sua caracterização.

3.1.3. Caracterização das misturas poliméricas

3.1.3.1. Microscopia ótica *

A distribuição geral do polímero condutor nas matrizes de borracha e o aspecto superficial dos filmes das blendas poliméricas (com espessura de 100 μm) depositadas sobre as placas de vidro foram observados com um Microscópio Ótico Jenaval – Carl Zeiss.

3.1.3.2. Análise térmica***

Os equipamentos e as condições de análise utilizados para observar as transições térmicas e a estabilidade térmica das blendas poliméricas foram os mesmos empregados com os homopolímeros e encontram-se descritos no item 2.1.5.5. (Cap.2).

3.1.3.3. Espectroscopia no infravermelho***

A estrutura química dos homopolímeros bem como das blendas poliméricas foi determinada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier através de um equipamento Perkin-Elmer 2000 com suporte de diamante (ATR -SPACAC). As amostras de polímeros condutores (PAni.DBSA e poli(2-metilanilina) foram prensadas em pastilhas e mantidas a vácuo antes da análise. Os filmes das borrachas e das blendas poliméricas (espessura 100 μm) foram destacados do substrato de vidro. Todas as amostras foram analisadas em modo de reflexão total.

3.1.3.4. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica *in situ***

A célula eletroquímica, solução eletrolítica, eletrodos e equipamentos utilizados nos ensaios de voltametria cíclica e condutividade elétrica *in situ* foram descritos no item 2.1.5.6. (Cap. 2), bem como a metodologia para o cálculo da condutividade elétrica específica, no item 2.2.6 (Cap. 2). A única variante neste caso é a preparação do eletrodo de trabalho. Foram depositados sobre a superfície do microcircuito de platina, 50 μl de uma solução contendo 1 mol/L de HDBSA e 5 phr do agente oxidante (persulfato de amônio ou iodato de potássio) para análise da poli(anilina), ou 60 μl da solução de borracha + dopante + agente oxidante para análise das misturas poliméricas. Após a evaporação do solvente, as amostras foram expostas aos vapores de monômero, por 24h. As matrizes preparadas em clorofórmio foram expostas aos vapores de *p*-xileno, por 5h. A espessura final dos filmes de Pani.DBSA (16 μm) e das misturas poliméricas (30-33 μm) foi determinada com um perfilômetro Alpha Step 200 (Tencor Instruments).

* Ensaios realizados no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos – UFSC

** Ensaios realizados na Albert-Ludwigs Universität Freiburg – Alemanha

*** Ensaios realizados na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg – Alemanha

3.2. Resultados

3.2.1. Monitoramento gravimétrico da sorção de anilina e formação de poli(anilina) em matrizes de borracha de EPDM contendo agente oxidante e dopante ácido

Primeiramente incorporou-se o agente oxidante ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou KIO_3) a soluções contendo a borracha de EPDM e o dopante HDBSA, as quais foram depositadas em placas de Petri, previamente pesadas. Após a secagem em ambiente fechado, os filmes foram mantidos em vácuo dinâmico por 72 h, e novamente pesados. A seguir, as matrizes contendo 25 phr de oxidante foram expostas aos vapores de monômero. As quantidades de anilina sorvida (Fig. 50) e de poli(anilina) formada (Fig. 51) foram monitoradas gravimetricamente. Para acompanhar a sorção as matrizes foram pesadas imediatamente após a exposição à anilina, e para acompanhar a polimerização, a pesagem foi conduzida após secagem a vácuo. Observa-se que o equilíbrio de sorção do vapor de anilina de 14,1-17,8 % é alcançado após ~ 60 h de exposição. Porém, na matriz contendo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, X_{PAni} é aproximadamente três vezes maior para o mesmo tempo de polimerização. Uma vez que a diferença entre o número de moles inicial de ambos agentes oxidantes (para 1,0 g (25 phr) de oxidante adicionado à matriz de borracha equivale a $n(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,0044$ moles e $n\text{KIO}_3 = 0,0046$ moles) é muito pequena, e que o número de moles incorporado é praticamente o mesmo para ambos oxidantes, conclui-se que o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é mais eficiente na polimerização da anilina. Considerando que esta reação envolve a redução dos agentes oxidantes, o resultado obtido é coerente.

Como visto anteriormente no Quadro 1, o persulfato de amônio possui potencial de oxidação praticamente duas vezes maior que o iodato de potássio, logo, mostrou um comportamento oxidante mais enérgico na polimerização da anilina do que este último. Por outro lado, o número de elétrons necessários para reduzir uma molécula de oxidante é três vezes menor para o persulfato de amônio. Ou seja, se considerarmos que a reação de oxidação da anilina envolve em média, a retirada de 2,5 elétrons de cada anel de anilina durante o processo de síntese do polímero, tendo-se inicialmente o mesmo número de moles de ambos agentes oxidantes e o monômero em excesso, a reação de polimerização de anilina e a redução do oxidante será muito mais favorável com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, que com KIO_3 . Logo, a quantidade de PANi formada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é três vezes maior que a quantidade formada com KIO_3 , fato confirmado empiricamente na Figura 51.

Valores comparáveis foram encontrados por Zoppi *et. al.*^{12, 50, 51}, na produção de blendas de poli(pirrol) e EPDM obtidas por incorporação mecânica de 9%_{p/p} FeCl_3 ou CuCl_2 . Neste caso, para um número de moles inicial de ambos oxidantes de ~ 0,055 e pirrol em excesso, o número

de elétrons disponíveis para a oxidação do pirrol com CuCl_2 é duas vezes maior que com FeCl_3 , logo, a quantidade de poli(pirrol) (fração em massa) formada nas matrizes após 72 h de exposição aos vapores de pirrol foi de 2,5 % para matrizes com FeCl_3 , e 5,5 % para matrizes com CuCl_2 . Considerando-se que o tipo e a percentagem de oxidante nesse caso é menor que a empregada neste estudo, os resultados são aparentemente coerentes.

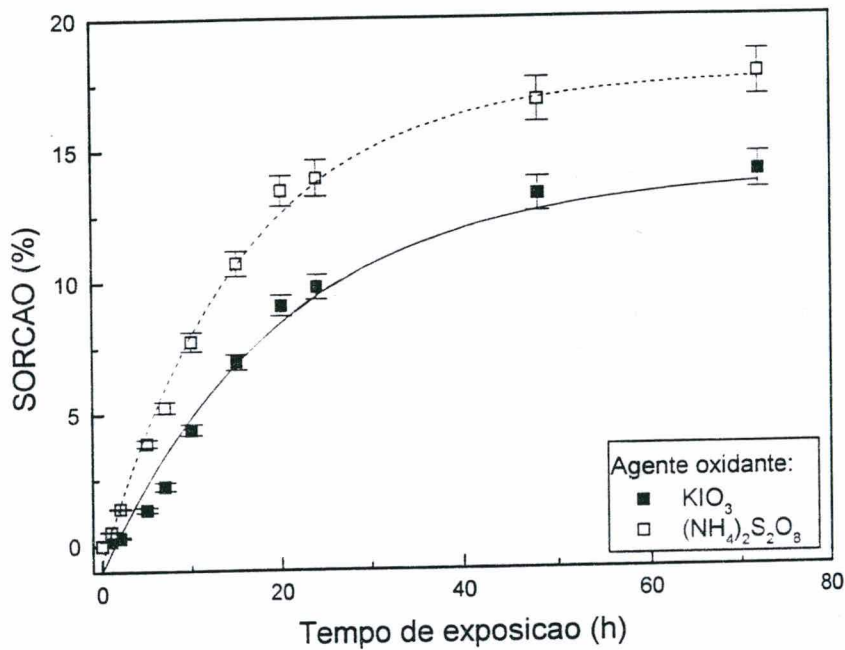


FIGURA 50. Sorção de anilina em matrizes de EPDM contendo 25 phr de: (- - -) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; (—) KIO_3 em função do tempo de exposição ao monômero.

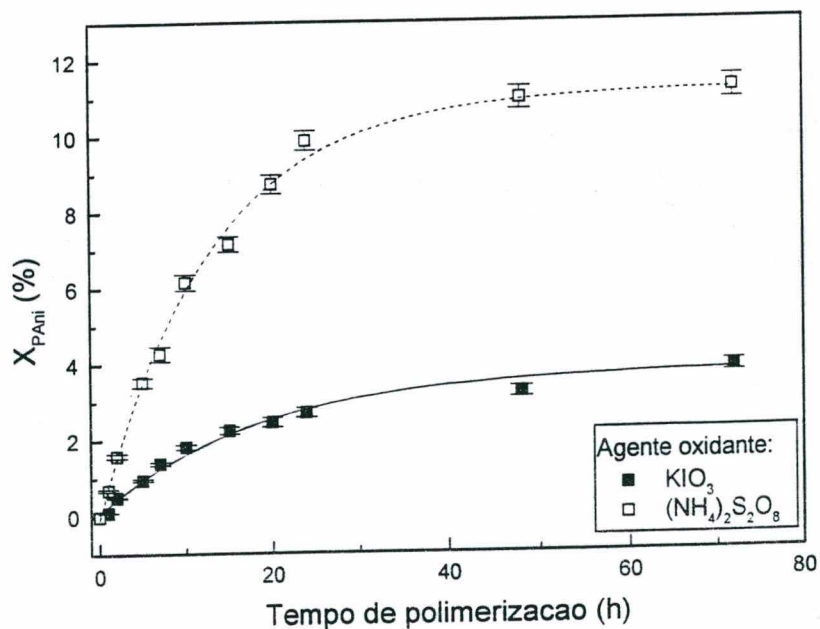


FIGURA 51. Fração em massa de poli(anilina) em blendas de EPDM contendo inicialmente 25 phr de: (- - -) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; (—) KIO_3 em função do tempo de polimerização.

3.2.2. Microscopia ótica

As matrizes preparadas a partir da mistura de soluções dos três tipos de borracha EPDM, do ácido dopante e do oxidante, adquiriram coloração branca logo após a evaporação do solvente, independentemente do tipo de oxidante empregado. Foi observado que a reação de enxerto de anidrido maleico na borracha de EPDM modificou a solubilidade da mesma em solventes orgânicos. Por esta razão, as matrizes contendo EPDM-g-MAH_{1,9} foram preparadas em *p*-xileno, solvente que mostrou-se mais adequado que o clorofórmio para este tipo de borracha. Nas Figuras 52 a 54, são mostradas as micrografias da superfície das matrizes preparadas com os diferentes tipos de borracha, tipo e quantidade de oxidante, antes e depois da exposição aos vapores de anilina (antes e após a polimerização).

As matrizes preparadas com as borrachas de EPDM apresentaram de uma maneira geral certa rugosidade e porosidade. Por microscopia ótica, verificou-se de um modo geral que as matrizes contendo KIO₃ são mais homogêneas que as contendo (NH₄)₂S₂O₈. Com este último, nota-se a presença de cristais de oxidante de maiores dimensões, provavelmente devido a este ser mais higroscópico que o KIO₃, formando aglomerados dentro da matriz. Não foram observadas diferenças significativas no aspecto superficial das amostras preparadas com EPDM-g-MAH_{1,9}, quando comparadas àquelas em ausência de anidrido maleico.

Estipulou-se um tempo de exposição ao monômero de 24 h, com base nos resultados experimentais descritos no item anterior (tempo mínimo necessário para 80-90 % de reação). Observou-se que as amostras preparadas com persulfato de amônio adquiriram coloração esverdeada típica da poliesmeraldina, logo após alguns minutos de exposição ao monômero, enquanto que as amostras com iodato de potássio, tornaram-se amareladas, mesmo após 72 h de exposição aos vapores de anilina, o que confirma as observações do persulfato de amônio permitir maior eficiência na reação de síntese. A polimerização de anilina ocorreu preferencialmente próxima às partículas de oxidante, as quais apresentaram diâmetro de ~ 3 µm em matrizes preparadas com (NH₄)₂S₂O₈ (Fig. 52-A', 52-B', 53-A', 53-B', 54-A', 54-B'), e ~ 1 µm com KIO₃ (Fig. 52-C', 52-D', 53-C', 53-D', 54-C', 54-D'), independentemente do tipo de borracha empregado.

As amostras preparadas em clorofórmio foram adicionalmente expostas a vapores de *p*-xileno durante 5h. Este procedimento foi baseado em estudos de Mac Diarmid *et. al.*⁶³ sobre dopagem secundária em fase vapor de filmes de poli(anilina). O aspecto geral dos filmes não foi afetado após este procedimento.

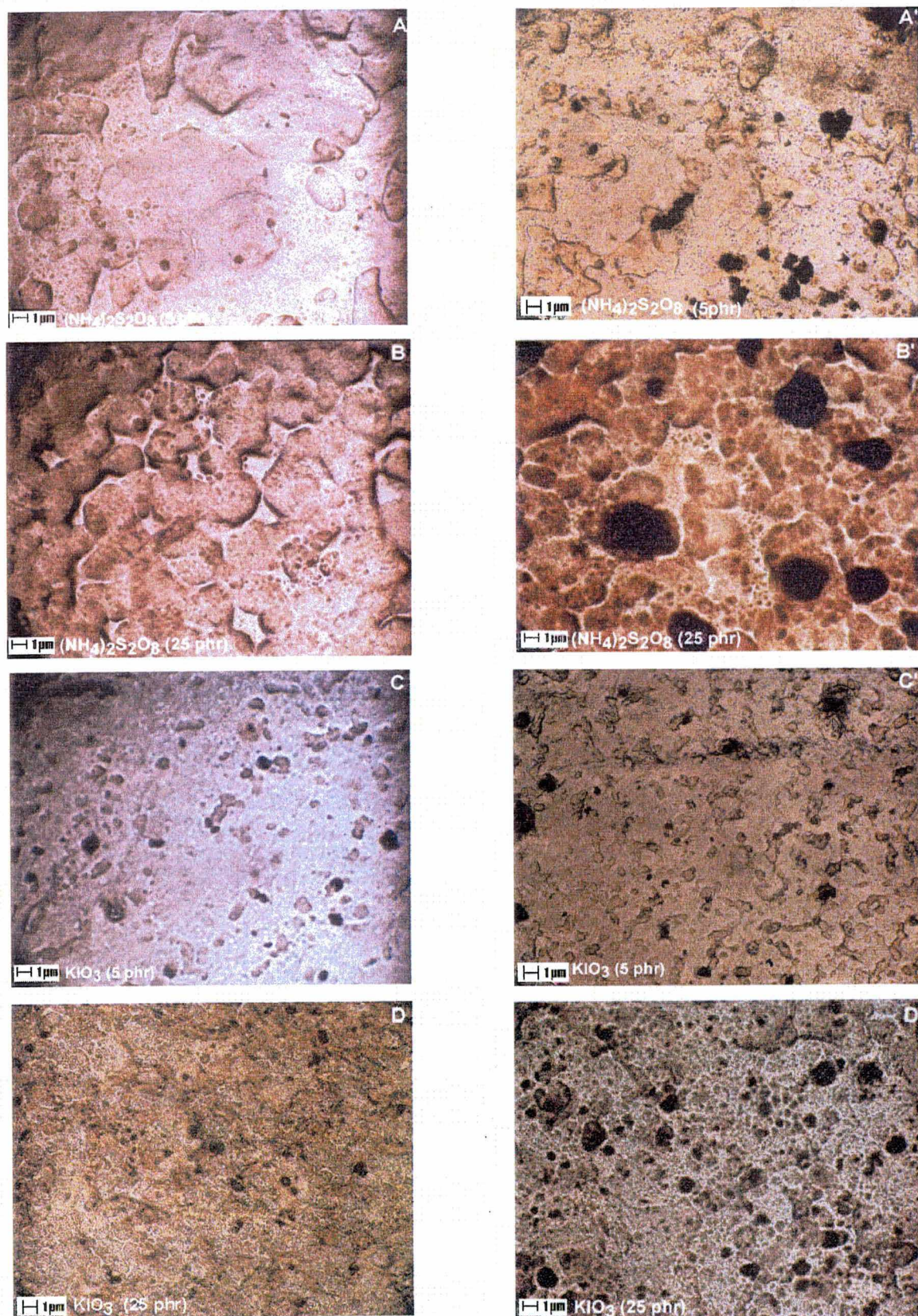


FIGURA 52. Microscopia ótica da superfície de matrizes constituídas de borracha de EPDM (100 phr), HDBSA e diferentes quantidades de agente oxidante (indicados nas micrografias): A, B, C, D) antes da exposição aos vapores de anilina; A', B', C', D') após 24h de exposição aos vapores de anilina.

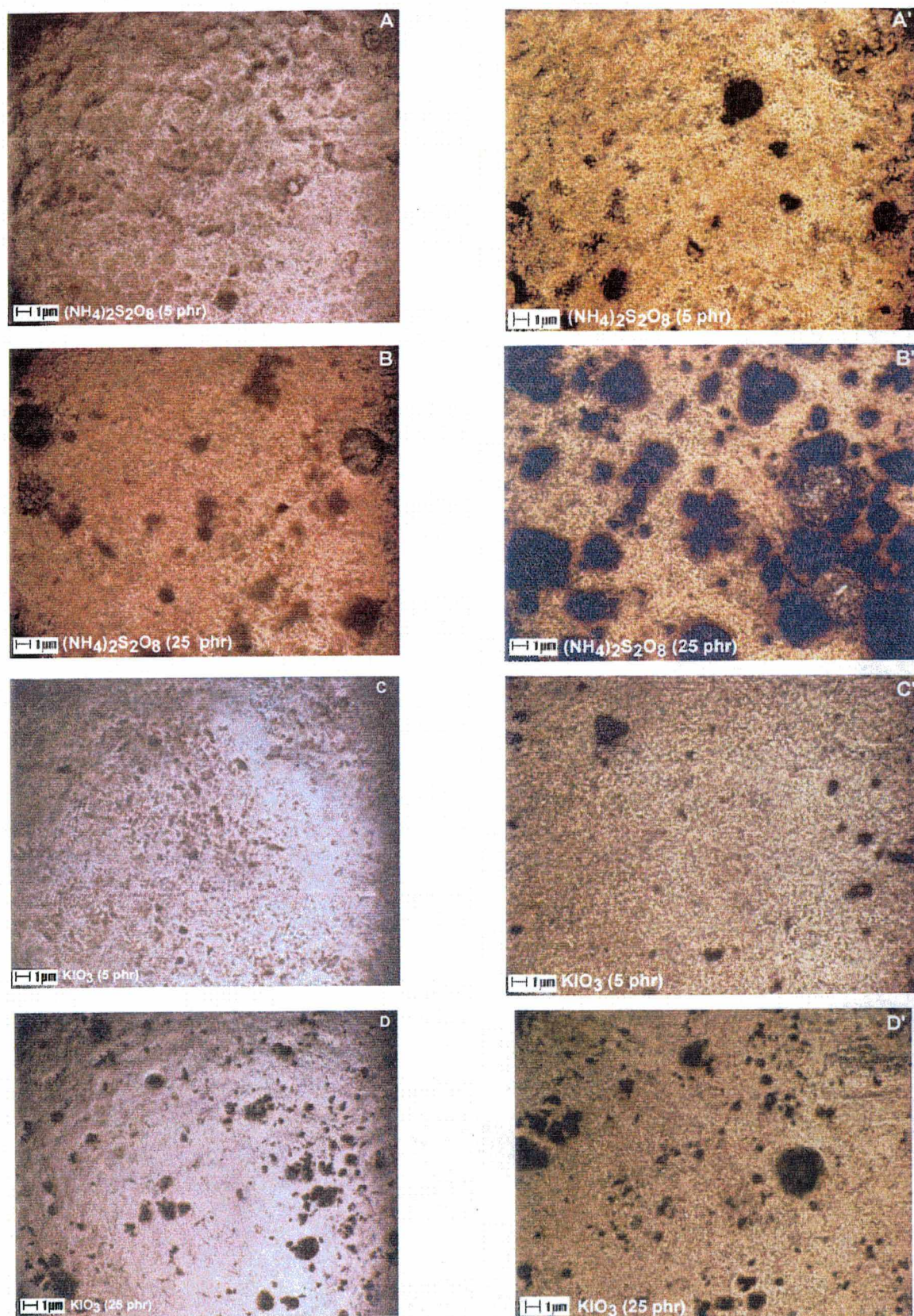


FIGURA 53. Microscopia ótica da superfície de matrizes constituídas de borracha de EPDM-g-MAH_{0.5} (100 phr), HDBSA e diferentes quantidades de agente oxidante (indicados nas micrografias): A, B, C, D) antes da exposição aos vapores de anilina; A', B', C', D') após 24h de exposição aos vapores de anilina.

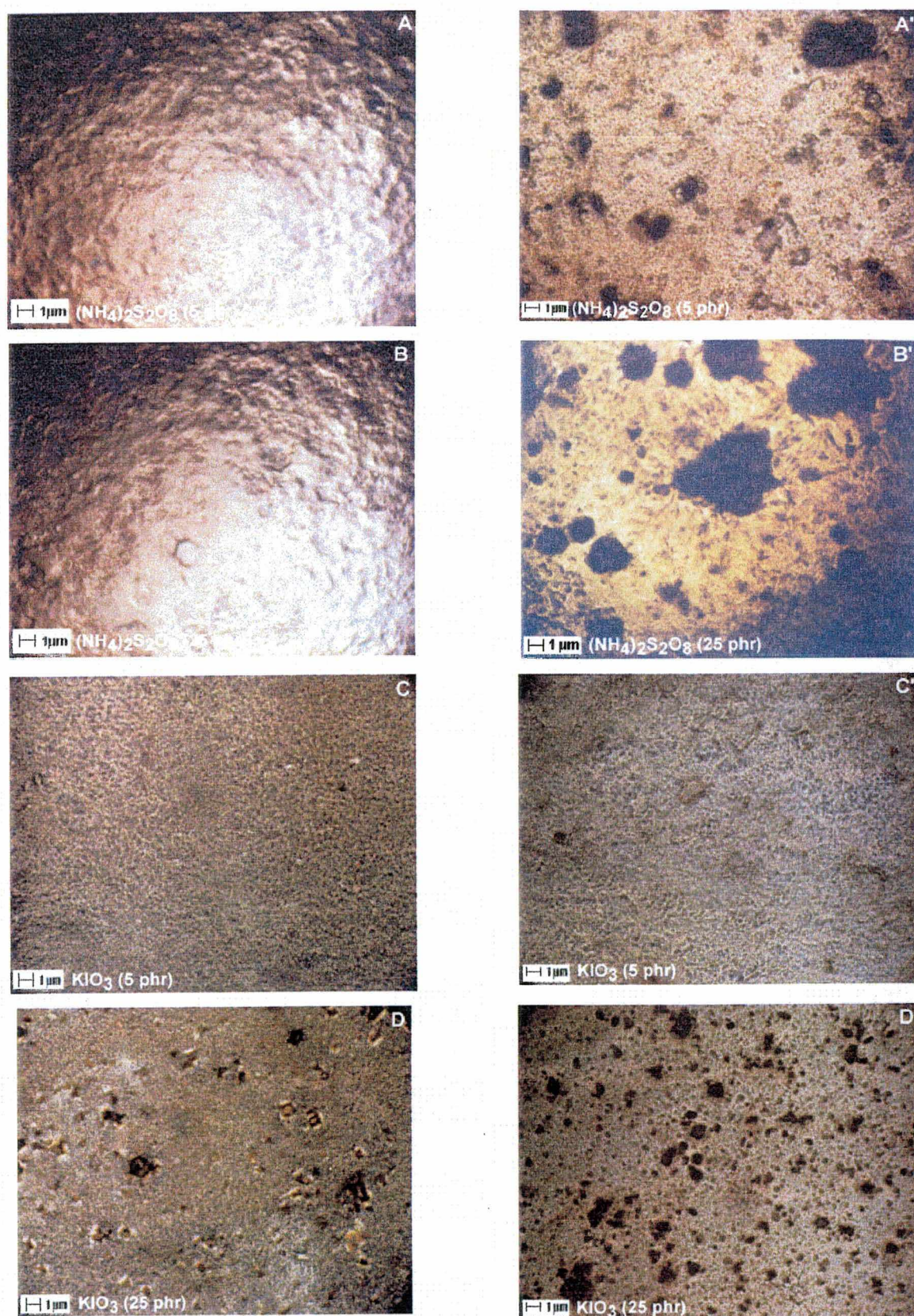


FIGURA 54. Microscopia ótica da superfície de matrizes constituídas de borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr), HDBSA e diferentes quantidades de agente oxidante (indicados nas micrografias): A, B, C, D) antes da exposição aos vapores de anilina; A', B', C', D') após 24h de exposição aos vapores de anilina.

Os ensaios eletroquímicos realizados posteriormente demonstraram que apesar das diferenças na coloração e aspecto geral das amostras observadas, todas as misturas apresentaram atividade eletroquímica e condutividade elétrica.

Apesar desta técnica permitir a polimerização de anilina nas matrizes de borracha, acredita-se parte do oxidante poderia permanecer na matriz sem reagir com a poli(anilina) devido a sua localização (no interior da matriz) e juntamente com o ácido dopante, atuar na oxidação e degradação da borracha de EPDM, o que certamente prejudicaria as propriedades condutoras da blenda. Frente a estas suposições, realizaram-se ensaios de termogravimetria, visando determinar a estabilidade térmica e demais transições das misturas.

3.2.3. Análise térmica

As Figuras 55 e 56 mostram os resultados de análise termogravimétrica de matrizes preparadas com borracha de EPDM e borracha de EPDM-g-MAH_{1,9}, contendo HDBSA e diferentes concentrações de agente oxidante ((NH₄)₂S₂O₈ e KIO₃), após a polimerização da anilina. As curvas de TGA dos homopolímeros (borrachas e poli(anilina)) são mostradas para comparação).

Como mencionado no capítulo anterior, o termograma da borracha de EPDM caracteriza-se pela perda de massa em um único estágio. No caso das matrizes de EPDM contendo poli(anilina) (Figuras 55-A e 55-B), ocorre uma diminuição na estabilidade térmica das amostras. Blendas contendo poli(anilina), apresentam termogramas com processos de decomposição térmica complexos. perdas de massa em várias etapas são observadas, assemelhando-se à curva do polímero condutor puro. Este comportamento poderia ser uma evidência de que em altas concentrações o polímero condutor poderia estar induzindo a uma separação de fases. O mesmo efeito (diminuição na estabilidade térmica de uma matriz de borracha com o aumento da concentração de polímeros condutores na mistura) foi também observado por outros autores, em semi-redes interpenetrantes (semi-IPN) de borracha de EPDM e poli(pirrol) obtidas por incorporação de CuCl₂ e peróxido de dicumila expostas aos vapores de pirrol⁵⁰, misturas de borracha de EPDM e PANi dopada com ácido p-tolueno sulfônico obtidas por mistura mecânica¹⁰⁶, blendas de poli(epicloridina-co-óxido de etileno) e poli(o-metóxi-anilina) dopada com ácido p-tolueno sulfônico, obtidas por dissolução em DMF¹⁰⁵.

As blendas apresentam perdas de massa em 3 etapas. As produzidas com EPDM e persulfato de amônio (Fig. 55-A) mostram uma primeira perda que começa em ~ 63 °C, ocasionada pela perda de solvente (ponto de ebulição do clorofórmio: ~ 60 °C) e continua próxima a 100°C (ponto médio a 101°C, ~4 %) indicando perda de água ou oligômeros de baixo

peso molecular. Poderia também haver desidratação do agente oxidante que não houvesse reagido com a anilina já que este é higroscópico.

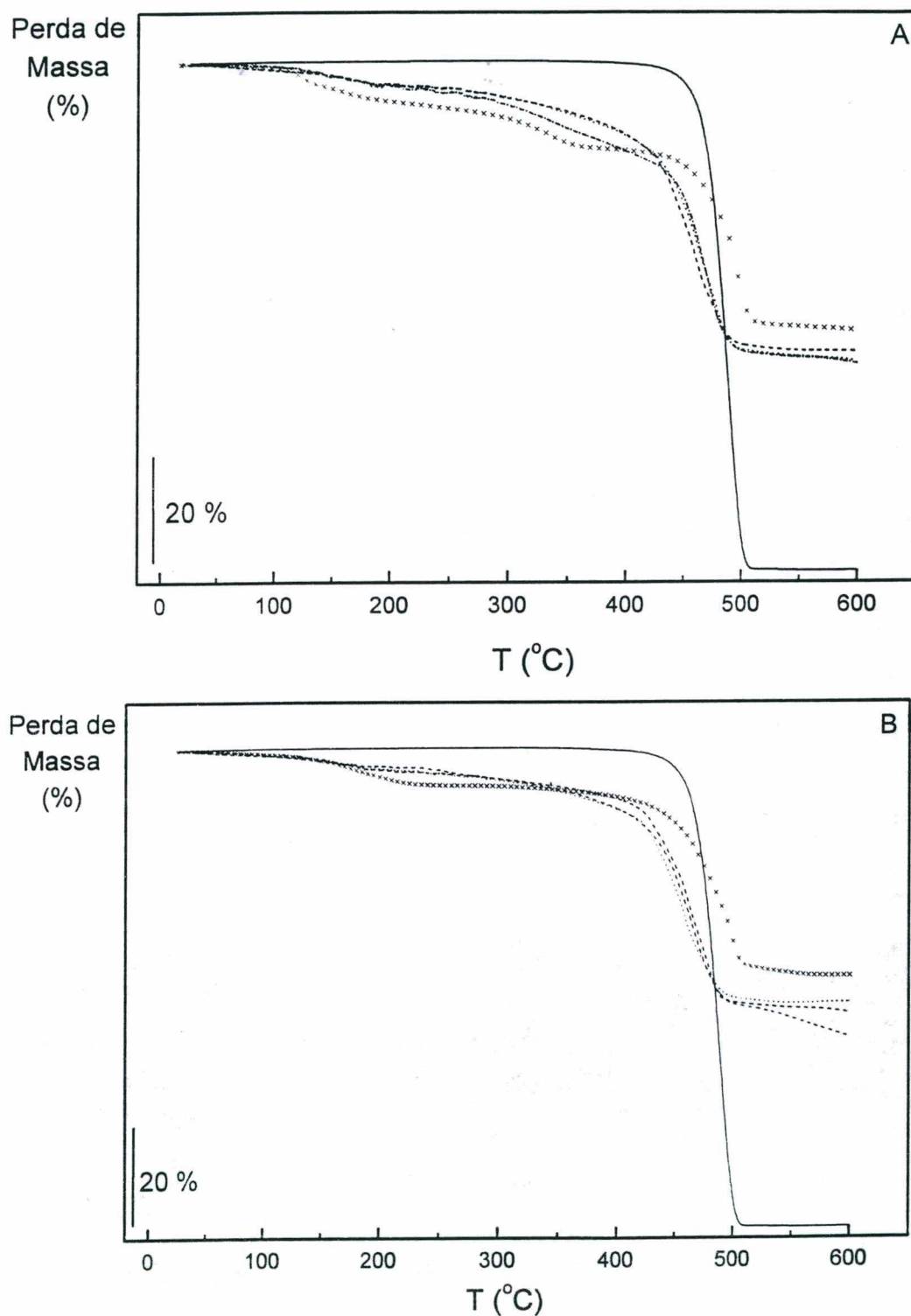


FIGURA 55. Curvas termogravimétricas de A): (—) EPDM; (— x) PANi; matrizes de EPDM (100 phr) contendo HDBSA e: (- -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ após a polimerização da anilina; B): (—) EPDM; (— x) PANi; matrizes de EPDM (100 phr) contendo HDBSA e: (- -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de KIO_3 após a polimerização da anilina.

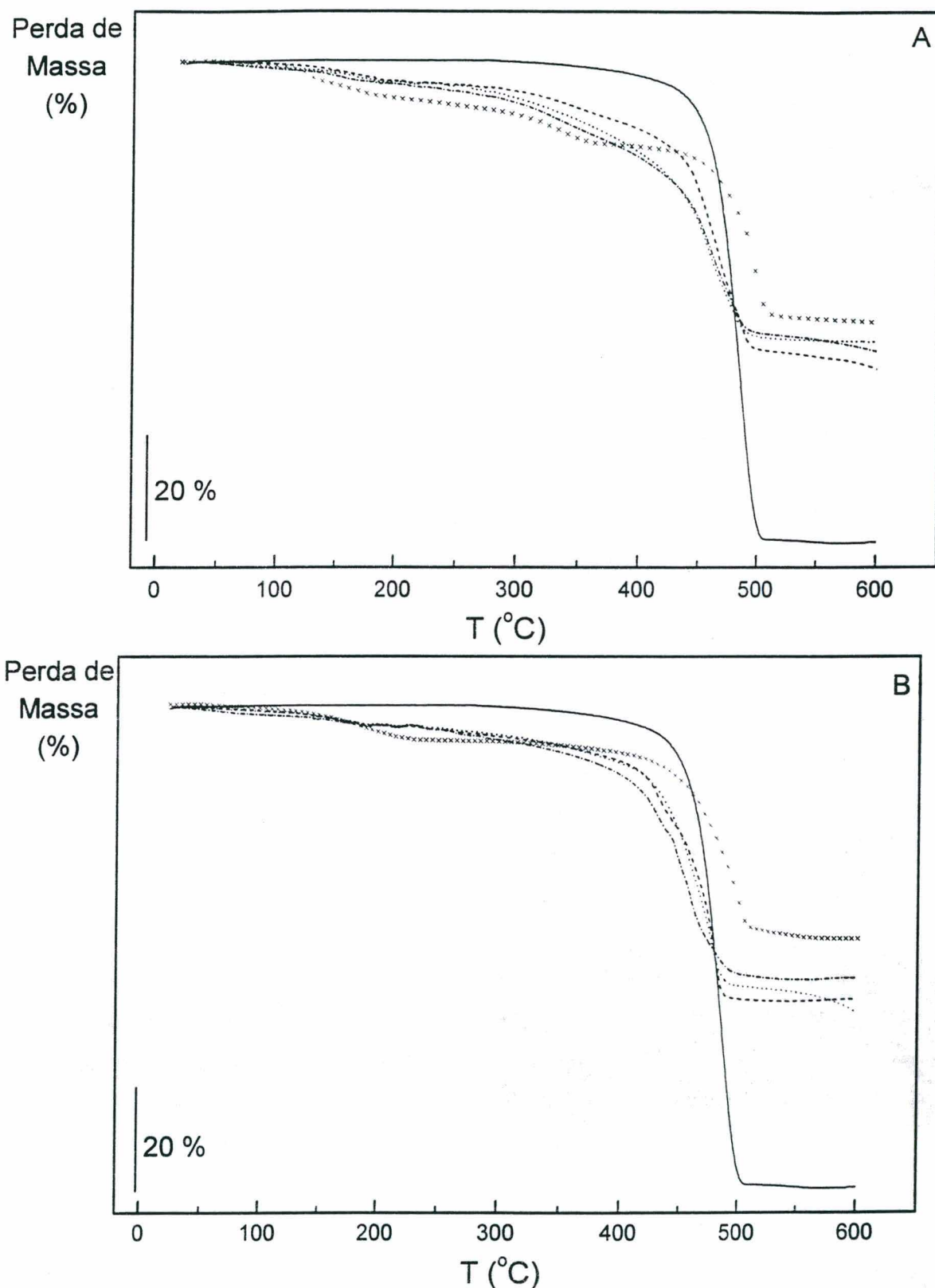


FIGURA 56. Curvas termogravimétricas de A: (—) EPDM-g-MAH_{1,9}; (— x) PANi; matrizes de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr) contendo HDBSA e: (- -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈ após a polimerização da anilina; B: (—) EPDM; (— x) PANi; matrizes de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr) contendo HDBSA e: (- -) 5; (• •) 15; (— •) 25 phr de KIO₃ após a polimerização da anilina.

A segunda perda, começando em ~ 290 °C (ponto médio a ~ 350 °C, ~ 9 %) refere-se à decomposição da cadeia alifática do ácido dopante (HDBSA) e a terceira e última, começando em ~ 410 °C (ponto médio a ~ 505 °C, ~ 45 %), denota a decomposição térmica da borracha de EPDM e da poli(anilina). O resíduo de ~ 41 - 43 % para as blendas e de 49 % para a poli(anilina) pura a 600 °C é também descrito por outros autores^{50, 105-106} e corresponde a materiais com ligações cruzadas, os quais degradam em maiores temperaturas.

Da mesma forma, blendas de EPDM produzidas com KIO_3 (Fig 55-B) apresentam 3 etapas de decomposição térmica, a primeira começando novamente em ~ 60 °C e continuando em ~ 100 °C (ponto médio $\sim 107,5$ °C, $\sim 3,8$ %) (perda de solvente, água e oligômeros). A segunda perda em ~ 295 °C (ponto médio a $\sim 352,5$ °C, $\sim 5,3$ %) relacionada à decomposição do dopante não é tão evidente quanto em blendas produzidas com persulfato de amônio, provavelmente pelo fato deste último ser um oxidante mais forte, e a terceira perda, começando em ~ 409 °C (ponto médio a $\sim 504,5$ °C, $\sim 46,9$ %) é relacionada à decomposição da cadeia principal da borracha de EPDM e da poli(anilina). O resíduo a 600 °C neste caso, é de ~ 42 - 46 % para as blendas e de 53 % para a poli(anilina).

O efeito do anidrido maleico presente na cadeia da borracha de EPDM é observado nas Figuras 56-A e 56-B. Assim como no termograma da borracha EPDM-g-MAH_{1,9}, uma diminuição na estabilidade térmica das blendas é também ocasionada pela presença de anidrido maleico, sendo mais marcante nas misturas produzidas com persulfato de amônio do que naquelas com iodato de potássio. Novamente, as misturas produzidas com borracha EPDM-g-MAH_{1,9} e persulfato de amônio (Fig. 56-A) apresentam perdas de massa em 3 etapas, começando em ~ 100 °C (ponto médio a $\sim 122,5$ °C, $\sim 4,5$ %) correspondendo à perda de água, oligômeros e de *p*-xileno (cujo ponto de ebulição é ~ 140 °C); em 288 °C (ponto médio a ~ 344 °C, $\sim 11,3$ %), referente à decomposição do dopante e por último, em 400 °C (ponto médio a ~ 500 °C, $\sim 43,7,3$ %) da decomposição dos componentes poliméricos. Os resíduos a 600 °C das blendas são de 38 - 43 %. Já nos termogramas das blendas produzidas com borracha EPDM-g-MAH_{1,9} e iodato de potássio (Fig. 56-B) as perdas de massa começam em ~ 100 °C (ponto médio ~ 120 °C, $3,6$ %); 298 °C (ponto médio a $\sim 350,5$ °C, $\sim 5,3$ %), e 403 °C (ponto médio a $\sim 501,5$ °C, $\sim 47,6$ %). Os resíduos a 600 °C das blendas são de 41 - 45 %.

As análises de calorimetria diferencial de varredura das misturas poliméricas indicaram a presença de dois ou três picos endotérmicos acima de 70 °C a 140 °C na primeira corrida de aquecimento. Tendo em vista que as curvas de TGA das blendas indicam perda de massa nessa faixa de temperaturas de $3,8$ a $4,5$ % e que os picos endotérmicos são inexistentes na segunda

corrida de aquecimento da análise por DSC, conclui-se que estes se referem à evaporação de água ou solvente ainda presentes nas amostras.

Nas Figuras 57-A e 57-B são mostrados os termogramas DSC da segunda corrida de aquecimento de blendas constituídas de EPDM e poli(anilina), e EPDM-g-MAH_{1,9} produzidas com (NH₄)₂S₂O₈. Os valores de temperatura de transição vítrea dos polímeros e calor específico referentes aos termogramas DSC encontram-se no Quadro 10.

As análises de DSC demonstraram que a temperatura de transição vítrea das borrachas de EPDM e EPDM-g-MAH_{1,9} praticamente não sofrem alteração em presença de poli(anilina). Da mesma forma, a temperatura de transição vítrea do polímero condutor, é deslocada em alguns graus para temperaturas mais altas, porém, este deslocamento não é significativo. Todas as misturas mostram as transições térmicas dos dois polímeros. As blendas preparadas com KIO₃ apresentaram resposta semelhante, não exercendo influência significativa. Estes resultados indicam que trata-se de misturas imiscíveis, mostrando que os componentes não interagem, mesmo em presença de anidrido maleico. Neste caso, poderia estar havendo degradação térmica do mesmo, não ocorrendo as reações de compatibilização esperadas. Para confirmar a presença de interações entre os componentes poliméricos nas blendas quando em presença de anidrido maleico, realizaram-se então análises de FTIR.

3.2.4. Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi empregada visando identificar os principais grupos funcionais dos componentes nas misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA. Como mencionado nos capítulos precedentes, a estrutura química da borracha de EPDM (eq. 18) não possui grupos funcionais capazes de interagir com a poli(anilina) em uma mistura. Estas afirmações foram confirmadas nas análises de DSC de blendas de EPDM/PAni.DBSA nas quais a imiscibilidade entre componentes poliméricos é evidente. As micrografias óticas também ilustram a separação de fases, o que reafirma estes resultados. Por conseguinte, optou-se por uma metodologia de compatibilização entre os componentes borracha-polímero condutor. Esta metodologia foi fundamentada na já conhecida técnica de adição à mistura e/ou enxertia de anidrido maleico ou ácido metacrílico a um dos componentes poliméricos, com o intuito de proporcionar grupos funcionais ativos ao polímero. Em estudos de Ide *et. al.*⁷, blendas com boa dispersibilidade foram obtidas pela adição de poli(propileno) enxertado com anidrido maleico a misturas de poli(propileno) isotático e náilon 6, ocasionada pela reação entre o anidrido maleico e os grupos funcionais das cadeias da poli(amida).

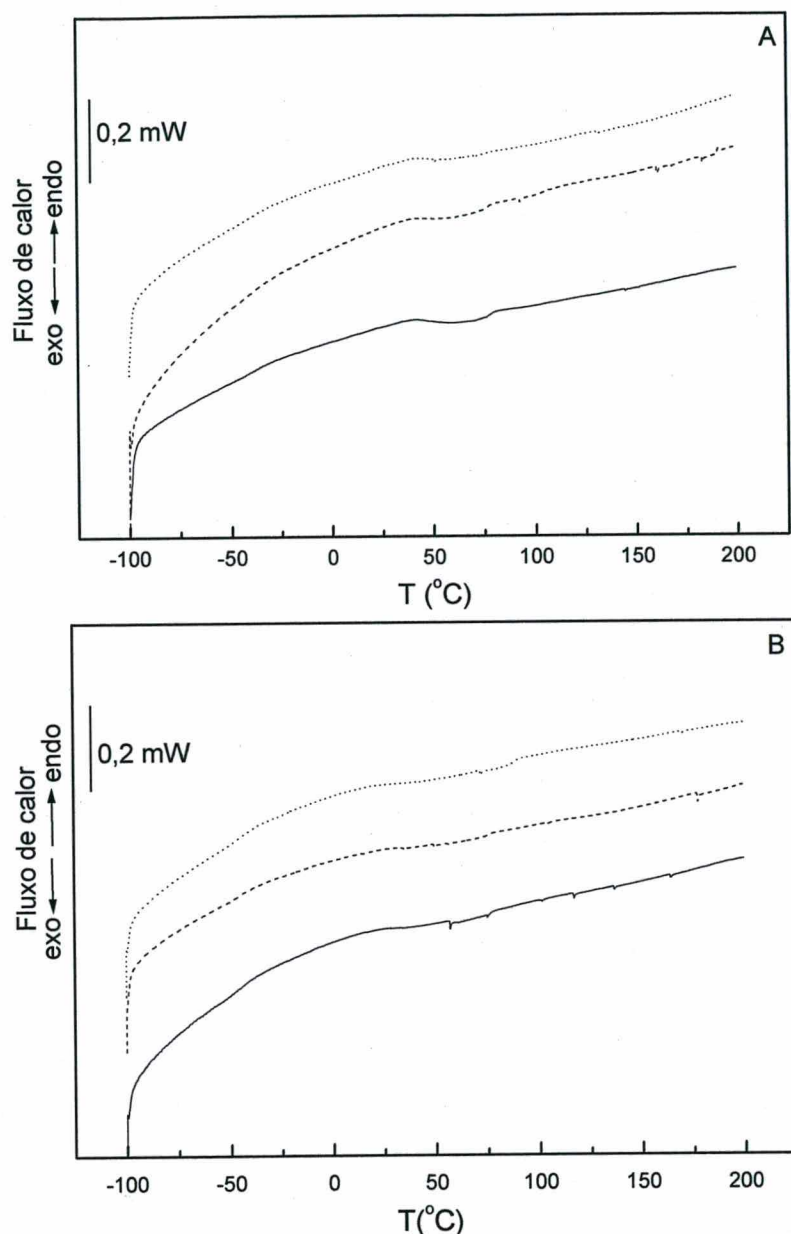


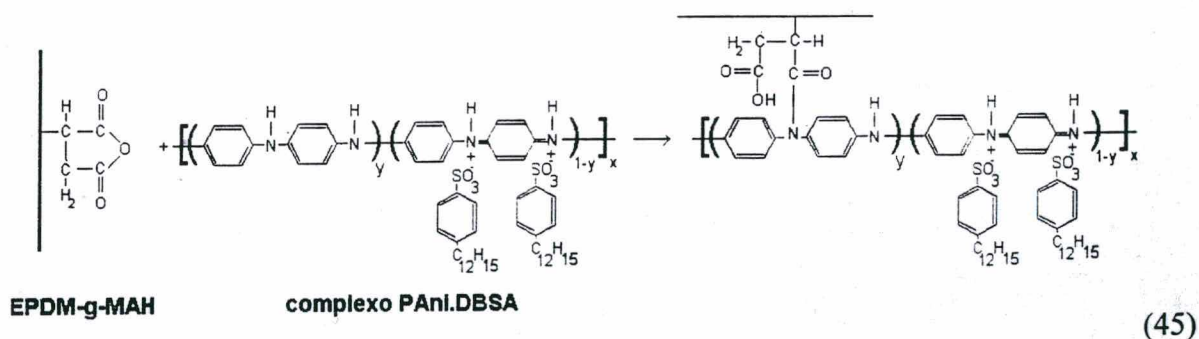
FIGURA 57. Calorimetria diferencial de varredura para: A) matrizes de EPDM (100 phr) contendo HDBSA e: (—) 5; (- -) 15; (• •) 25 phr de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ após a polimerização da anilina; B): matrizes de EPDM-g-MAH_{1,9} (100 phr) contendo HDBSA e: (—) 5; (- -) 15; (• •) 25 phr de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ após a polimerização da anilina.

Quadro 10. Valores de T_g e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 57-A e 57-B.

Blenda	Concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (phr)	T _{gEPDM}		T _{gPAni}	
		Ponto médio (°C)	ΔC_p ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Ponto médio (°C)	ΔC_p ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
EPDM/PAni.DBSA	5	-42.64	0,608	71.80	0,007
	15	-43.32	0,661	73.02	0,006
	25	-45.84	0,657	74.55	0,007
EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA	5	-42.92	0,488	75.93	0,314
	15	-44.72	0,233	80.21	0,008
	25	-45.70	0,536	88.32	0,120

O mesmo fenômeno foi observado por estes autores ao adicionar um copolímero de estireno-ácido metacrílico a misturas de poli(estireno) e náilon 6, e por Tomova *et. al.*⁹ ao estudar o comportamento de blendas ternárias de poli(amida) 6/poli(amida) 66/elastômero, nas quais o anidrido maleico foi enxertado em borrachas de etileno-propileno, etileno-propileno-dieno, e copolímero de etileno-1-octeno.

Da mesma forma, Thomas *et. al.*¹⁰ verificaram a compatibilização reativa em blendas de borracha de etileno-propileno (EPM) e náilon 6 pela adição de EPM enxertado com anidrido maleico como agente compatibilizante. Okada *et. al.*¹¹ descrevem a reação entre os grupos funcionais amina das cadeias de náilon 6 e o anidrido maleico enxertado em borracha de etileno-propileno em blendas produzidas por fusão, promovendo interações químicas entre os componentes. Algumas propriedades mecânicas das blendas foram melhoradas pela técnica de compatibilização. Segundo estes autores, ligações do tipo amida ou imida podem formar-se entre o anidrido maleico e as poli(amidas), se a temperatura reacional for menor ou maior que 120°C, respectivamente. No presente estudo, testou-se o enxerto de anidrido maleico à borracha de EPDM, como estratégia para compatibilização entre os componentes. Desde que na poli(anilina) os átomos de nitrogênio imino-quinona geralmente encontram-se protonados após a reação de dopagem, seria de se esperar que os átomos de nitrogênio amino-benzeno da estrutura pudessem interagir com o anidrido maleico, através da seguinte reação:



Logo, as análises FTIR foram realizadas com as misturas, para detectar a presença de interações químicas entre os componentes. Nas Figuras 58 e 59, são mostrados os espectros de amostras de PAni.DBSA, EPDM, EPDM-g-MAH_{1,9} e de misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA. Não foram observadas diferenças marcantes entre os espectros de PAni dopada com HDBSA empregando-se os diferentes agentes oxidantes ((NH₄)₂S₂O₈ e KIO₃), nas concentrações analisadas. Portanto, por simplificação são mostrados somente espectros de poli(anilinas) (curva A das Fig. 58 e 59) e de blendas (curva C das Fig. 58 e 59) produzidas com HDBSA e 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈ após 24 h de exposição aos vapores de anilina.

Nos Quadros 11 e 12 são mostradas as principais bandas de absorção indicadas na literatura^{55, 88, 99, 111} para as borrachas de EPDM, EPDM-g-MAH, bem como para a poli(anilina) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico.

Quadro 11. Bandas de absorção no infravermelho para borrachas de EPDM e EPDM-g-MAH¹¹¹.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Vibração correspondente
EPDM		
2925. 2850	forte	Estiramento CH
1630	média	Estiramento C=C
1460	forte	Deformação angular CH ₂
1375	média	Deformação angular CH ₃
720	média	Deformação angular CH ₂
EPDM-g-MAH		
2925. 2850	forte	Estiramento CH
1856	fraca	Estiramento assimétrico C=O (referente ao anidrido maleico)
1780	média	Estiramento assimétrico C=O (referente ao anidrido maleico)
1707	fraca	Estiramento assimétrico C=O (referente ao grupo hidrolisado do anidrido maleico)
1460	forte	Deformação angular CH ₂
1375	média	Deformação angular CH ₃
922	média	Deformação angular OH (referente ao anidrido maleico)

Quadro 12. Bandas de absorção no infravermelho para PANi.DBSA^{45, 71}.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Vibração correspondente
3500-3100	forte	Estiramento NH
~ 3000	média	Estiramento CH
~1600	média	Estiramento =Q= (ligações duplas do anel quinóide)
~1500	forte	Estiramento =B= (ligações duplas do anel benzenóide)
1370	média	Estiramento C-N (aminas aromáticas secundárias, unidades imina quinóide)
1240	fraca	Estiramento C-N (seqüência benzenóide-benzenóide-benzenóide)
1120	forte	Banda eletrônica ou banda vibracional do N quinona
1030. 1003	fraca	Estiramento S=O (do ácido dodecilbenzenosulfônico)
~ 820	fraca	Deformação angular fora do plano C-H no anel 1,4 substituído
~740. ~650	média	Deformação angular C-H nos anéis 1,2,4 substituídos.

Pela análise dos espectros apresentados nas curvas A (Fig. 58, e 59) verifica-se que as bandas de absorção características da poli(anilina) podem ser observadas a 1564, 1494, 1370 e 1110 cm⁻¹⁸⁸. A absorção na faixa de 3100 – 3500 cm⁻¹ atribuída ao estiramento NH aparece no espectro como uma banda larga devido à grande concentração destes grupamentos na amostra⁵⁵. A banda larga ~3385 cm⁻¹ pode ser relacionada ao estiramento OH (umidade na amostra). Os picos localizados entre 3000-2800 cm⁻¹ são atribuídos a grupos alifáticos⁸⁸.

A banda a 1564 cm⁻¹ é relacionada com o estiramento das ligações duplas dos anéis quinóides e o pico a ~1494 cm⁻¹ ao estiramento das ligações duplas dos anéis benzenóides. A existência destas duas bandas de absorção indica que o polímero encontra-se no estado sal de esmeraldina. O pico a 1370 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento das aminas aromáticas secundárias⁹⁹, como uma banda de média intensidade no sal de esmeraldina ou fraca intensidade na base de esmeraldina. Isto significa que a desprotonação afeta as aminas aromáticas secundárias do polímero. A intensidade da absorção a 1110 cm⁻¹ aumenta com a dopagem, o qual é considerado como uma medida do nível de dopagem da cadeia polimérica⁸⁸. Esta banda é considerada

característica dos polímeros condutores devido à deslocalização das cargas ocasionada por protonação, a qual freqüentemente aparece no espectro FTIR de sal de esmeraldina.

Kim *et. al.*⁸⁸ descrevem que o espectro da poli(anilina) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico apresenta algumas diferenças com o da PANi dopada com ácidos inorgânicos como por exemplo, o HCl (método de síntese química convencional). As absorções a 1036 e 1008 cm^{-1} observadas neste espectro são atribuídas ao estiramento da ligação S=O do ácido dodecilbenzeno sulfônico⁸⁸. Estas bandas são usualmente observadas em vários tipos de ácido sulfônico, e ausentes no espectro da PANi dopada com HCl. As vibrações a 686, 742 e a 826 cm^{-1} são indicativas das vibrações CH nos anéis 1,2,4 substituídos. A vibração a 826 cm^{-1} , indica a ocorrência de anéis 1,4 dissubstituídos⁵⁵. O aparecimento de bandas a 686 e 742 cm^{-1} sugerem primeiramente a existência de uma fração de anéis monossustituídos, isto é, espécies de baixo peso molecular. Porém, estas duas bandas podem também indicar algum tipo de ramificação nas moléculas individuais⁵⁵.

No espectro B da Figura 58, as bandas de absorção da borracha de EPDM observadas a 2917 e 2850 cm^{-1} (estiramento CH), 1630 cm^{-1} (estiramento C=C), 1465 e 720 cm^{-1} (CH_2 deformação angular) e a 1376 cm^{-1} (deformação angular CH_3) são típicas do espectro FTIR da borracha de EPDM¹¹¹. As mesmas bandas aparecem praticamente sem deslocamentos a 2919, 2850, 1629, 1464, 1376, 720 cm^{-1} no espectro da borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} (curva B, Fig. 59). As outras absorções deste espectro, referem-se às vibrações do anidrido maleico. As bandas a 1854 e 1781 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação C=O e a banda a 1708 cm^{-1} , ao estiramento C=O do MAH hidrolisado. A vibração a 944 cm^{-1} referente à deformação fora do plano da ligação OH, indica que o MAH encontra-se incorporado à borracha de EPDM¹¹¹.

O espectro de infravermelho da blenda EPDM/PAni.DBSA contendo inicialmente HDBSA e 25 phr de persulfato de amônio (curva C, Fig. 58) apresenta uma banda larga entre 3100 – 3500 cm^{-1} (estiramento NH), provavelmente mascarada pela presença de umidade na amostra. Os picos localizados 2918 e 2850 cm^{-1} são atribuídos a grupos alifáticos, de ambos polímeros. A banda correspondente ao estiramento das ligações duplas dos anéis quinóides foi deslocada para 1600 cm^{-1} e aquela referente ao estiramento das ligações duplas dos anéis benzenóides, foi mantida em 1494 cm^{-1} . O aumento da intensidade na banda a ~1600 cm^{-1} , em relação à banda a ~1500 cm^{-1} poderia indicar que na blenda, a poli(anilina) teve um aumento de anéis quinóides. Porém este aumento não é muito evidente, já que esta banda está praticamente sobreposta com a banda a 1626 cm^{-1} , relativa ao estiramento C=C da borracha de EPDM.

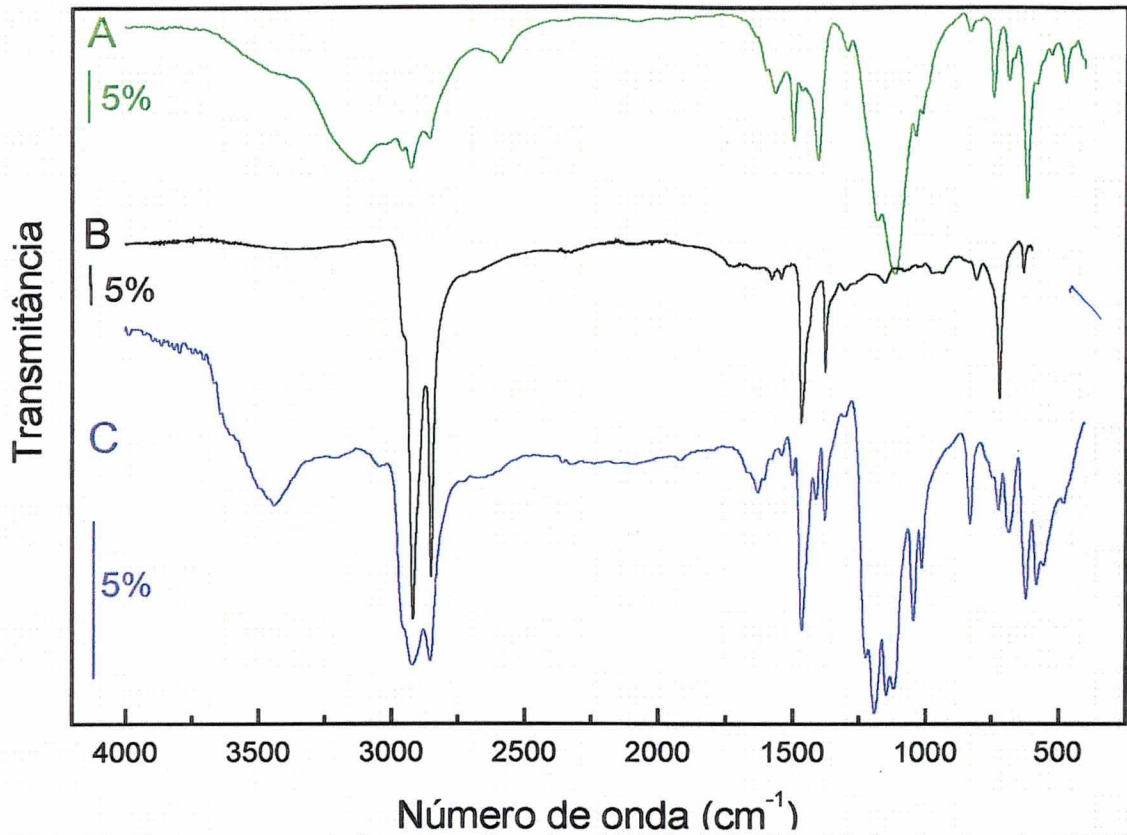


FIGURA 58. Espectros no infravermelho de: A) PANi.DBSA, B) borracha de EPDM; C) blenda EPDM/PANi.DBSA (preparada com 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈).

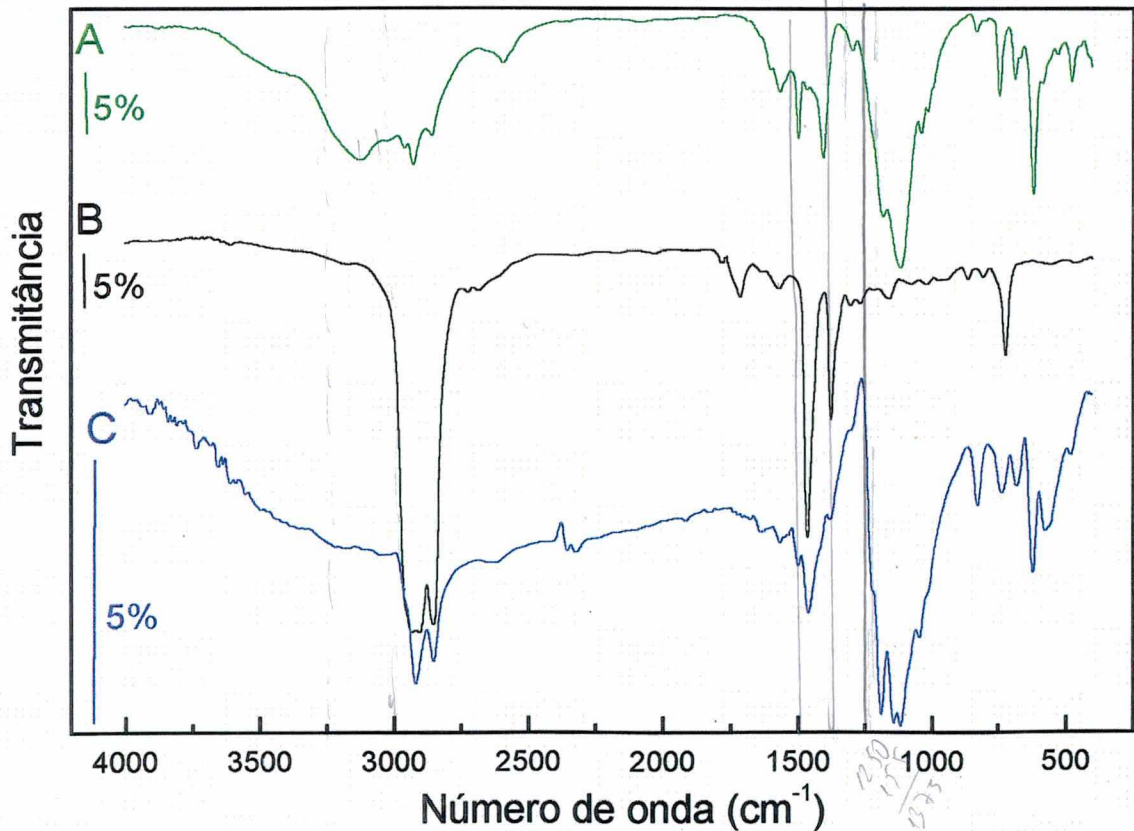


FIGURA 59. Espectros no infravermelho de: A) PANi.DBSA, B) borracha de EPDM-g-MAH_{1.9}; C) blenda EPDM-g-MAH_{1.9}/PANi.DBSA (preparada com 25 phr de (NH₄)₂S₂O₈).

A variação de intensidade relativa destas bandas foi também observada em estudos de poli(anilina) obtida quimicamente em meio persulfato de amônio e HCl⁵⁵. Estes autores afirmam que o aumento da intensidade da vibração a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ é observada ao submeter sal de esmeraldina à desprotonação. No caso do presente estudo, acredita-se se este efeito realmente ocorreu, poderia ser indicativo não de uma desprotonação, mas de uma sobre-oxidação provocada pelo agente oxidante, o que também acarretaria um aumento na quantidade de grupamentos quinona. Portanto, supõe-se que a PANi.DBSA incorporada à blenda teria neste caso, menor condutividade elétrica que o homopolímero.

O pico referente ao estiramento das aminas aromáticas secundárias foi deslocado para 1376 cm^{-1} . A banda referente à deslocalização das cargas ocasionada por protonação foi deslocada para 1188 cm^{-1} e sua intensidade na mistura é menor que no espectro da PANi.DBSA. Estas constatações reafirmam as suposições de que a blenda polimérica apresenta menor condutividade elétrica do que a PANi.DBSA pura, o que é compreensível, ao considerar-se que além desta encontrar-se em uma concentração menor, também há separação de fases na blenda. As absorções a 1038 e 1010 cm^{-1} (estiramento da ligação S=O) indicam novamente a presença de HDBSA. O aumento de intensidade na vibração a 826 cm^{-1} em relação às bandas em 686 e 720 cm^{-1} indica que os anéis 1,4 dissustituídos predominam na estrutura. Por último, as bandas de absorção a 1463 cm^{-1} e (deformação angular CH₂) e a 1376 cm^{-1} (deformação angular CH₃) referem-se às vibrações da borracha de EPDM. O espectro da blenda EPDM/PAni.DBSA apresenta-se como uma superposição dos componentes puros, o que indica que a borracha atua somente como um suporte, não havendo interações entre os componentes poliméricos.

Analisando-se então, o espectro da blenda EPDM-g-MAH_{1,9}/PANi.DBSA observam-se também as vibrações referentes ao polímero condutor, a $3100 - 3500\text{ cm}^{-1}$ (estiramento NH), 1569 cm^{-1} (estiramento das ligações duplas dos anéis quinóides), 1496 cm^{-1} (estiramento das ligações duplas dos anéis benzenóides), 1372 cm^{-1} (estiramento das aminas aromáticas secundárias), 1114 cm^{-1} (deslocalização das cargas), 1040 e 1008 cm^{-1} (estiramento da ligação S=O), 826 , 736 e 680 cm^{-1} (anéis 1, 2, 4 substituídos); e as vibrações referentes à borracha de EPDM-g-MAH, a 2918 e 2850 cm^{-1} (grupos alifáticos), 1626 cm^{-1} (estiramento C=C), 1453 e (deformação angular CH₂) e a 1378 cm^{-1} (deformação angular CH₃).

Algum tipo de interação entre polímeros nas blends de EPDM-g-MAH_{1,9}, poderia ser identificado na faixa de absorção relativa ao anidrido maleico. Foi citado por Phan *et. al.*⁸ que o aparecimento de bandas de absorção a 3442 e a 3225 cm^{-1} , é indicativo de ligação amida, juntamente com uma absorção a 1650 cm^{-1} (estiramento C=O amida) ou a 1713 cm^{-1} .

(estiramento C=O de ácido carboxílico). No espectro C da Fig. 57, as bandas na faixa de ~ 3200 - 3400 cm^{-1} juntamente com a banda a 1650 cm^{-1} , que poderiam indicar o aparecimento de ligação amida, encontram-se mascaradas pelas vibrações do polímero condutor. A banda a 1710 cm^{-1} aparece no espectro da blenda referente ao estiramento C=O de ácido carboxílico. A redução da intensidade da banda a 1850 cm^{-1} (estiramento C=O do anidrido) pode estar indicando que ocorreu o consumo destes grupos, em algum tipo de reação. Por último, a banda a 922 cm^{-1} relacionada com a deformação angular fora do plano dos grupamentos OH (MAH incorporado à borracha) encontra-se também mascarada pelas vibrações da poli(anilina).

Verificou-se de um modo geral, que os espectros registrados da PAni.DBSA e das blendas preparadas com os diferentes tipos e concentrações de agentes oxidantes, mostraram um comportamento bastante similar entre si e as bandas encontradas experimentalmente coincidem com as descritas em literatura, indicando que há excitação dos elétrons π da banda de valência para a banda de condução com formação de polarons e/ou bipolarons. Desta forma, constata-se que a poli(anilina) incorporada às matrizes poliméricas encontra-se no estado dopado, podendo apresentar eletroatividade, bem com condutividade elétrica, independentemente do tipo de borracha empregado.

3.2.5. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica dc *in situ* de eletrodos modificados com misturas poliméricas.

Ensaio de voltametria cíclica e medidas de condutividade elétrica dc *in situ* foram conduzidos com filmes de blendas poliméricas (depositadas por “dip coating” sobre os circuitos de platina) para observar a influência dos diferentes tipos de oxidante e de borracha empregados no comportamento eletroquímico e condutividade elétrica em tempo real das misturas poliméricas quando sujeitas a polarização.

Como referência para os ensaios eletroquímicos das blendas poliméricas, é mostrada a dependência do comportamento eletroquímico com a ciclagem (Figura 60) de amostras de poli(anilina) preparadas pelo mesmo procedimento das blendas poliméricas (dopagem com HDBSA, oxidação com persulfato de amônio ou com iodato de potássio e posterior exposição aos vapores de anilina por 24h), porém no caso dos homopolímeros, em ausência do componente borracha. Os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}), corrente de pico catódico (I_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}) obtidos dos voltamogramas da Figura 58 são mostrados no Quadro 13 (os números 1 e 2 subscritos no Quadro 13 representam primeiro e segundo processos de oxidação-redução respectivamente).

Em virtude da grande complexidade no cálculo da área exata do filme polimérico em contato com as trilhas metálicas no microcircuito de platina, os gráficos e os dados nos quadros referem-se à corrente medida e não à densidade de corrente, procedimento este normalmente empregado em literatura, quando da utilização deste tipo de eletrodo.

Os voltamogramas das amostras de poli(anilina) mostram que após 24 h de exposição aos vapores de anilina, as amostras apresentam eletroatividade na composição analisada (partindo-se de 5 phr de agente oxidante). Pode-se observar que de um modo geral os voltamogramas dos filmes de poli(anilina) preparados a partir de agentes oxidantes e expostos aos vapores de monômero assemelham-se aos voltamogramas obtidos para PANi.DBSA dopados em solução orgânica (item 2.2.6.; Cap. 2) porém nos primeiros, os picos são menos definidos e os voltamogramas mais inclinados, o que mostra que a corrente capacitiva é maior e há menor tendência à reversibilidade. A diferença de potencial entre os dois processos redox subsequentes é de $0,4 V_{Ag/AgCl}$ para os filmes de PANi.DBSA dopados em solução orgânica e para as amostras de PANi obtidas por oxidação com iodato de potássio, e $0,3 V_{Ag/AgCl}$ para aquelas oxidadas com persulfato de amônio. Este efeito é também observado em poli(anilinas) substituídas e se deve a uma diminuição da estabilidade do estado de oxidação intermediário (esmeraldina)⁵, o que indica que o persulfato de amônio pode estar ocasionando sobre-oxidação ou formando um polímero eletroquimicamente menos estável e em conseqüência, mais resistivo.

A diferença entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e do potencial de pico catódico (E_{pc}), (ΔE), mantem-se praticamente constante com a ciclagem independentemente do agente oxidante empregado na preparação das amostras, porém os valores absolutos de ΔE_1 e ΔE_2 são maiores para amostras de PANi oxidadas com persulfato de amônio, indicando maior tendência destas amostras à irreversibilidade. As correntes de pico anódica e catódica, sofrem um leve aumento de intensidade com a ciclagem, indicando que após um certo período, a passagem de eletrólito através do filme é facilitada, aumentando então a transferência de carga através do filme.

As Figuras 61 e 62 ilustram a dependência do comportamento eletroquímico com a ciclagem de blendas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA respectivamente, preparadas com iodato de potássio e persulfato de amônio. Os valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} e E_{pc} obtidos a partir destes voltamogramas são mostrados no Quadro 14.

Os voltamogramas das misturas poliméricas preparadas com os diferentes agentes oxidantes, em concentrações de 5 a 25 phr mostraram eletroatividade, assemelhando-se aos voltamogramas da poli(anilina).

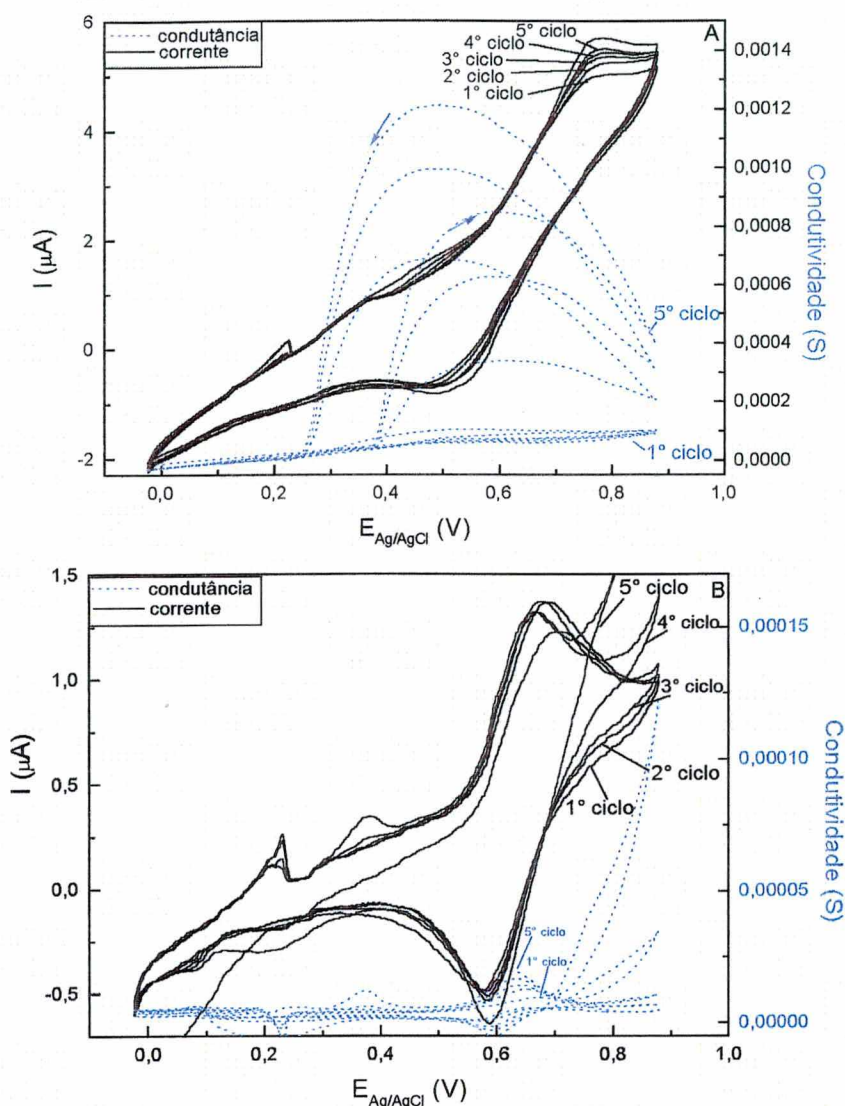


FIGURA 60. Efeito da ciclagem sobre filme de PANi.DBSA preparado a partir da exposição de HDBSA e 5 phr de: A) KIO_3 , B) $(NH_4)_2S_2O_8$. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, $v = 1$ mV/s.

Quadro 13. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para poli(anilina) pura (preparada pela mistura de 5 phr de agente oxidante e HDBSA, exposta por 24 h aos vapores de anilina). Velocidade de varredura: 1 mV/s. *pico mal definido.

Amostra	Ciclo	I_{pa1} (μA)	E_{pa1} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{pa2} (μA)	E_{pa2} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{pc1} (μA)	E_{pc1} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{pc2} (μA)	E_{pc2} ($V_{Ag/AgCl}$)
PANi.DBSA preparado com 5 phr de KIO_3 (Fig. 60-A)	1°	0,30	0,37	1,16	0,77	-0,94	0,51	-0,15	0,22
	2°	0,31	0,37	1,34	0,77	-0,93	0,51	-0,18	0,22
	3°	0,31	0,37	1,46	0,77	-1,01	0,51	-0,22	0,22
	4°	0,31	0,37	1,53	0,77	-0,99	0,51	-0,22	0,22
	5°	0,31	0,37	1,62	0,77	-0,98	0,51	-0,23	0,22
PANi.DBSA preparado com 5 phr de $(NH_4)_2S_2O_8$ (Fig. 60-B)	1°	*	*	0,58	0,70	-0,55	0,58	-0,02	0,23
	2°	0,04	0,38	0,74	0,69	-0,57	0,58	-0,02	0,23
	3°	0,06	0,38	0,76	0,68	-0,59	0,59	-0,03	0,23
	4°	0,09	0,38	0,76	0,67	-0,61	0,59	-0,06	0,23
	5°	0,19	0,38	0,76	0,66	-0,64	0,59	-0,06	0,23

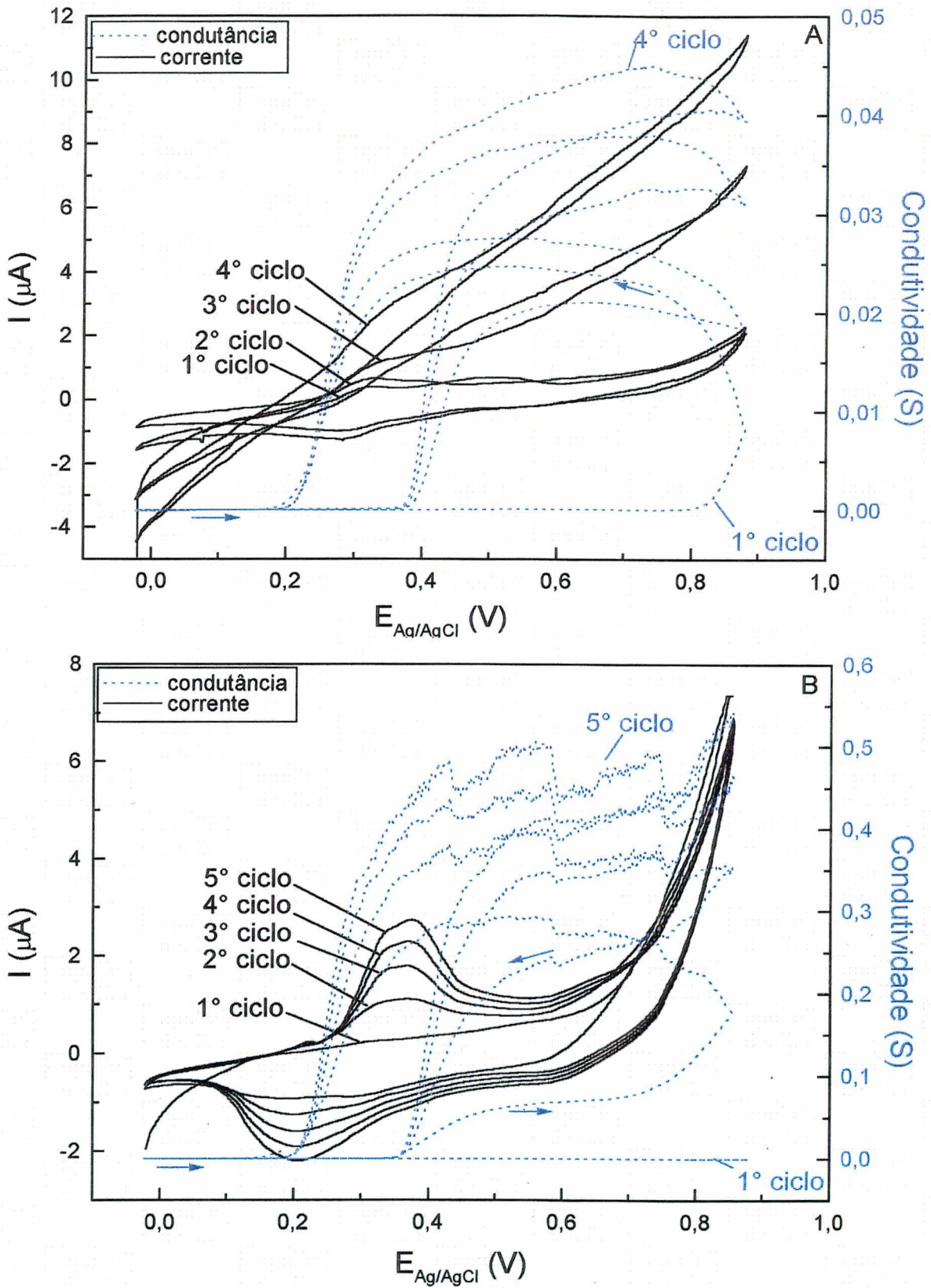


FIGURA 61. Efeito da ciclagem sobre blendas de EPDM/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO_3 ; B) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, $v = 1$ mV/s.

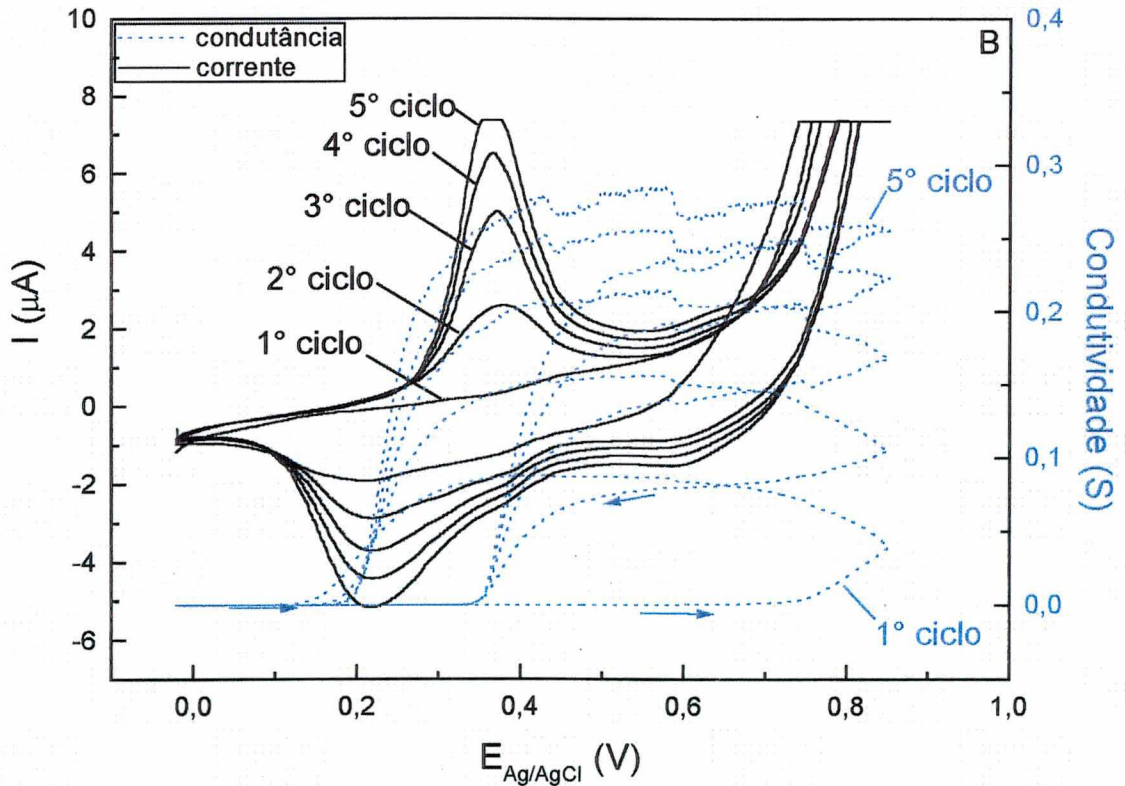
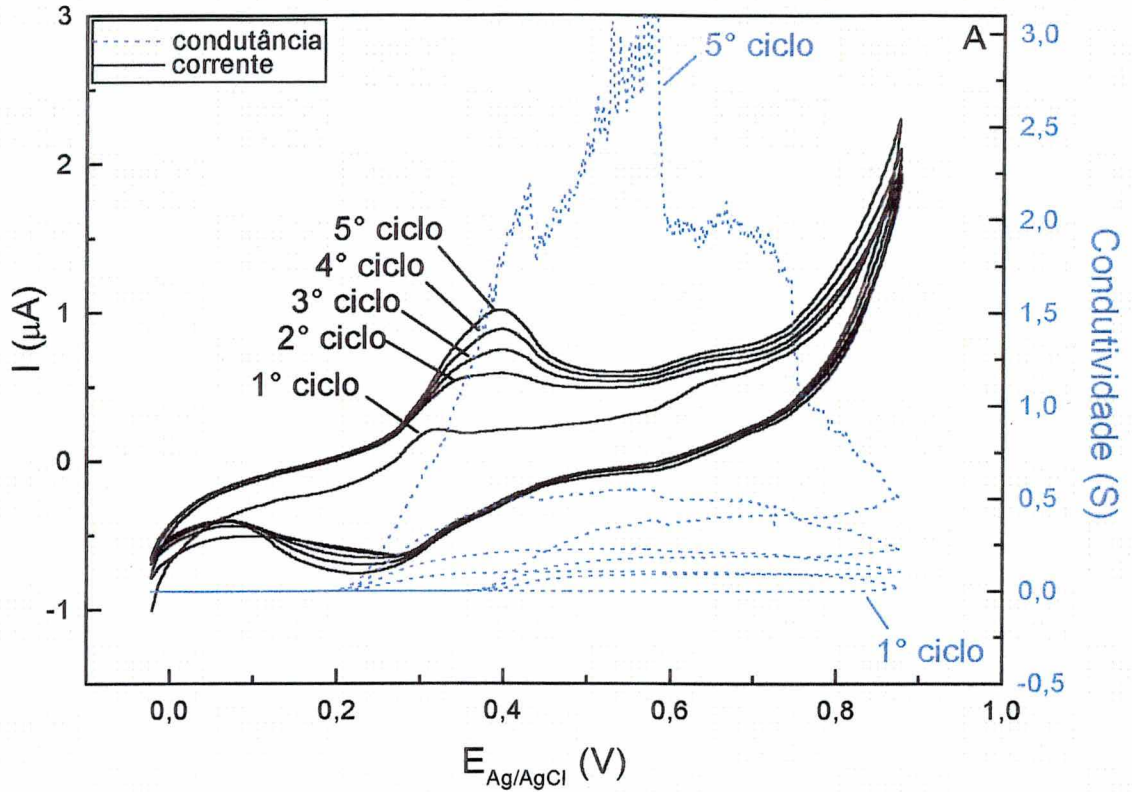


FIGURA 62. Efeito da ciclagem sobre blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO₃; B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L, $v = 1$ mV/s.

Quadro 14. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA. Velocidade de varredura: 1 mV/s. *pico mal definido.

Amostra	Ciclo	I_{pa1} (μ A)	E_{pa1} (V _{Ag/AgCl})	I_{pa2} (μ A)	E_{pa2} (V _{Ag/AgCl})	I_{pc1} (μ A)	E_{pc1} (V _{Ag/AgCl})	I_{pc2} (μ A)	E_{pc2} (V _{Ag/AgCl})
EPDM/PAni.DBSA preparado com 5 phr de KIO ₃ (Fig. 61-A)	1°	0,39	0,32	*	*	*	*	-0,26	0,21
	2°	0,54	0,32	*	*	*	*	-0,55	0,23
	3°	0,86	0,32	*	*	*	*	-0,67	0,25
	4°	2,47	0,32	*	*	*	*	-0,89	0,25
	5°	--	--	--	--	--	--	--	--
EPDM/PAni.DBSA preparado com 5 phr de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (Fig. 61-B)	1°	0,15	0,36	*	*	*	*	-0,24	0,21
	2°	0,97	0,36	*	*	*	*	-0,56	0,21
	3°	1,64	0,36	*	*	*	*	-0,91	0,21
	4°	2,14	0,36	*	*	*	*	-1,23	0,21
	5°	2,54	0,36	*	*	*	*	-1,53	0,21
EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA preparado com 5 phr de KIO ₃ (Fig. 62-A)	1°	0,16	0,31	*	*	*	*	-0,25	0,28
	2°	0,26	0,38	*	*	*	*	-0,26	0,27
	3°	0,39	0,39	*	*	*	*	-0,26	0,25
	4°	0,50	0,39	*	*	*	*	-0,29	0,24
	5°	0,60	0,39	*	*	*	*	-0,32	0,23
EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA preparado com 5 phr de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (Fig. 62-B)	1°	0,17	0,37	*	*	*	*	-0,06	0,23
	2°	1,91	0,37	*	*	*	*	-0,65	0,23
	3°	4,46	0,35	*	*	*	*	-1,30	0,23
	4°	5,86	0,35	*	*	*	*	-1,77	0,23
	5°	6,83	0,35	*	*	*	*	-2,23	0,23

Foi observado que nos voltamogramas das misturas poliméricas, os processos redox que ocorrem em potenciais acima de 0,5 V_{Ag/AgCl} são mal definidos. Os valores de ΔE , mantem-se praticamente constantes com a ciclagem independentemente do agente oxidante empregado. Os valores absolutos de ΔE_1 são maiores para amostras de PAni oxidadas com persulfato de amônio do que com iodato de potássio. Também são maiores os valores de ΔE_1 para amostras preparadas com EPDM-g-MAH_{1,9} do que com EPDM, indicando maior tendência destas amostras à irreversibilidade. As correntes de pico anódica e catódica aumentam com a ciclagem.

O comportamento eletroquímico de amostras de poli(anilina) em função da velocidade de varredura é mostrado na Figura 63, de blendas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA preparadas com iodato de potássio e persulfato de amônio, nas Figuras 64 e 65, respectivamente. O comportamento das blendas é similar ao da poli(anilina) pura, com exceção que os processos redox que ocorrem acima 0,5 V_{Ag/AgCl} são dificilmente visualizados provavelmente por serem deslocados a potenciais mais anódicos (que os da escala da medida) ao trabalhar em diferentes velocidades de varredura. A expressão para corrente de pico anódica como função da velocidade de varredura, v , mostrou uma relação polinomial (vide eq. 41), na qual a curvatura do polinômio (x) assumiu valores próximos de (0,99±0,18) no caso do filme de PAni.DBSA preparado com persulfato de amônio, e (0,85±0,06) para aquele preparado com iodato de potássio.

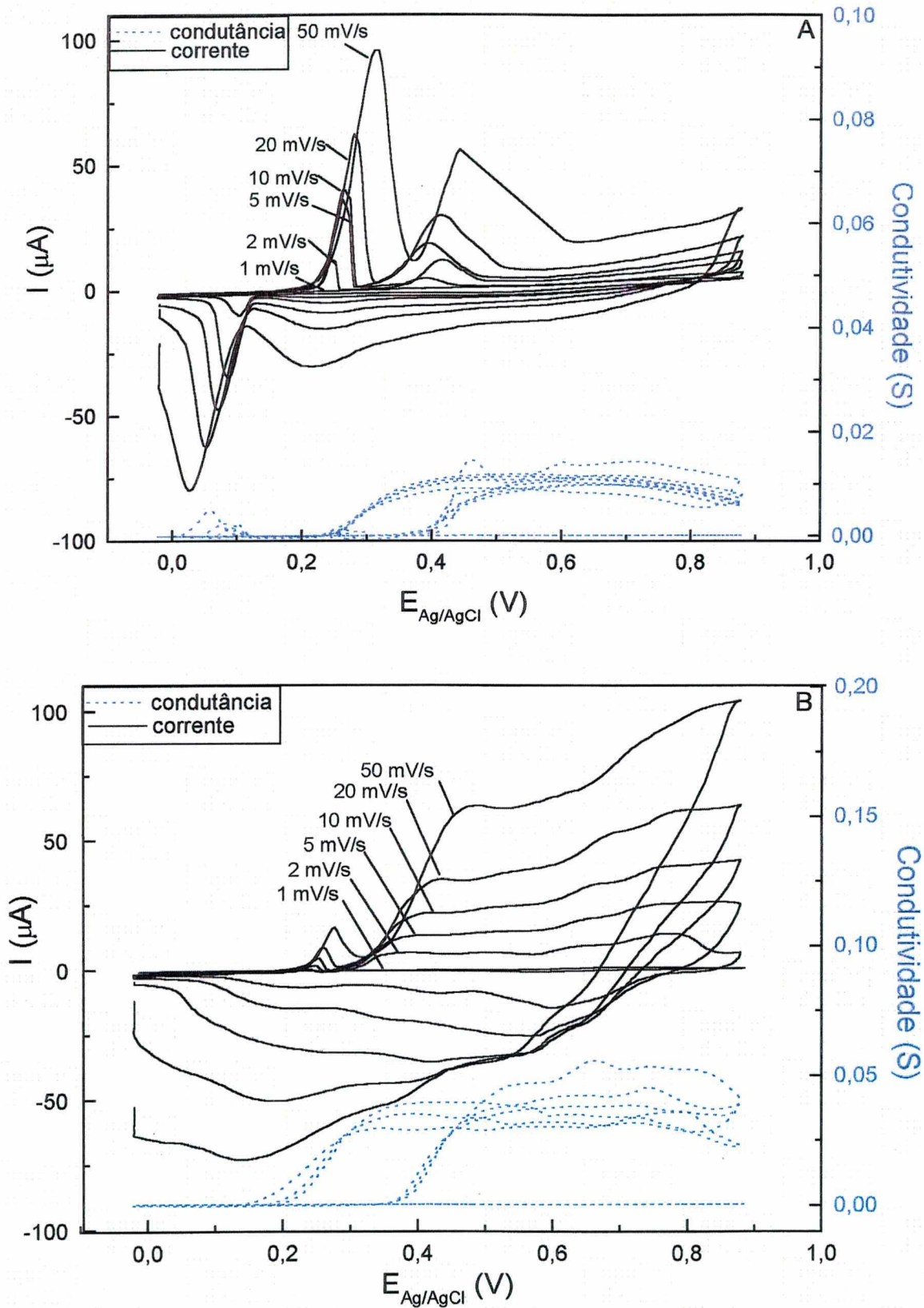


FIGURA 63. Efeito da velocidade de varredura sobre filme de PANi.DBSA preparado a partir da exposição de HDBSA e 5 phr de: A) KIO₃, B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

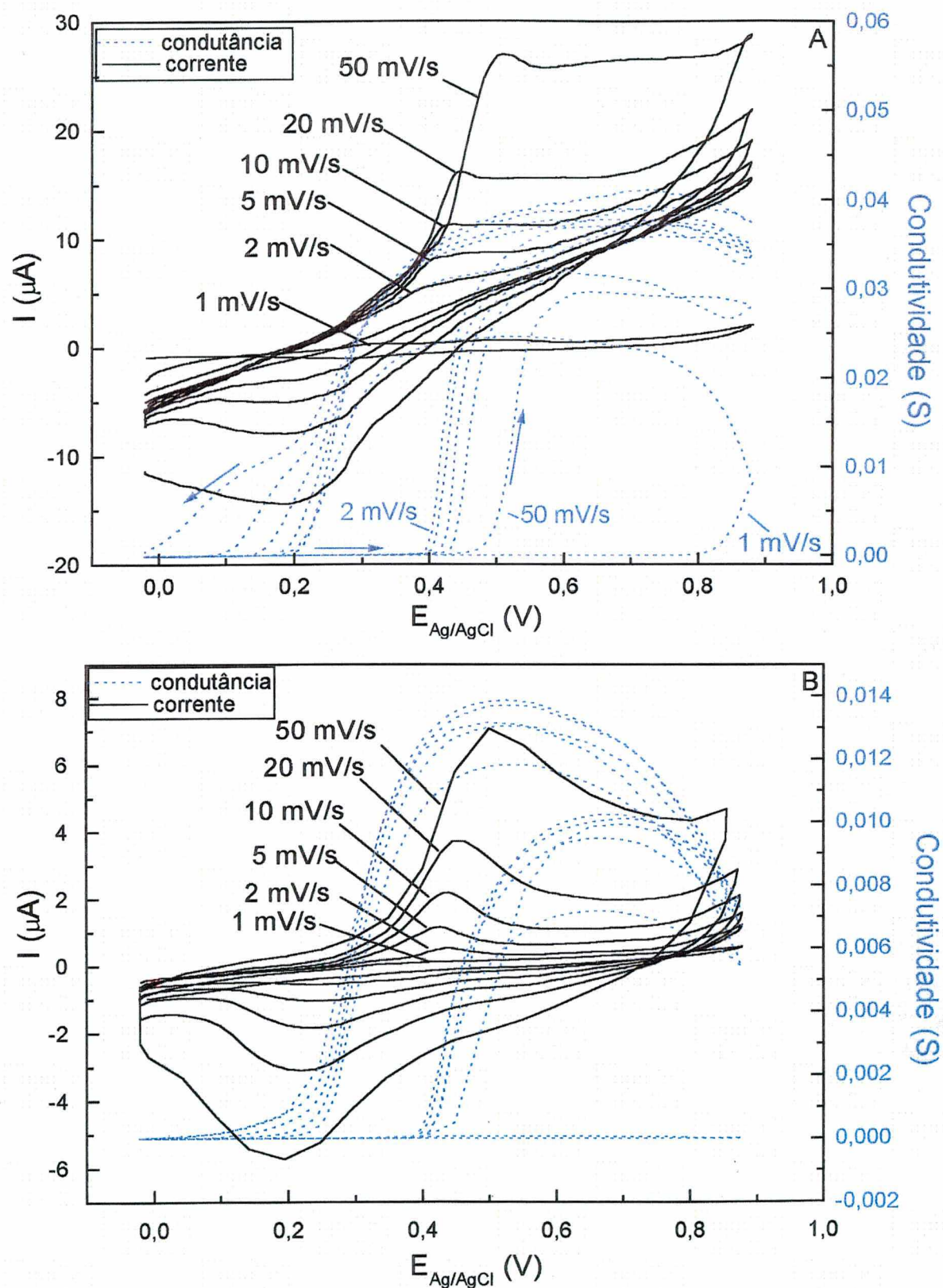


FIGURA 64. Efeito da velocidade de varredura sobre blendas de EPDM/Pani.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO₃; B) (NH₄)₂S₂O₈. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

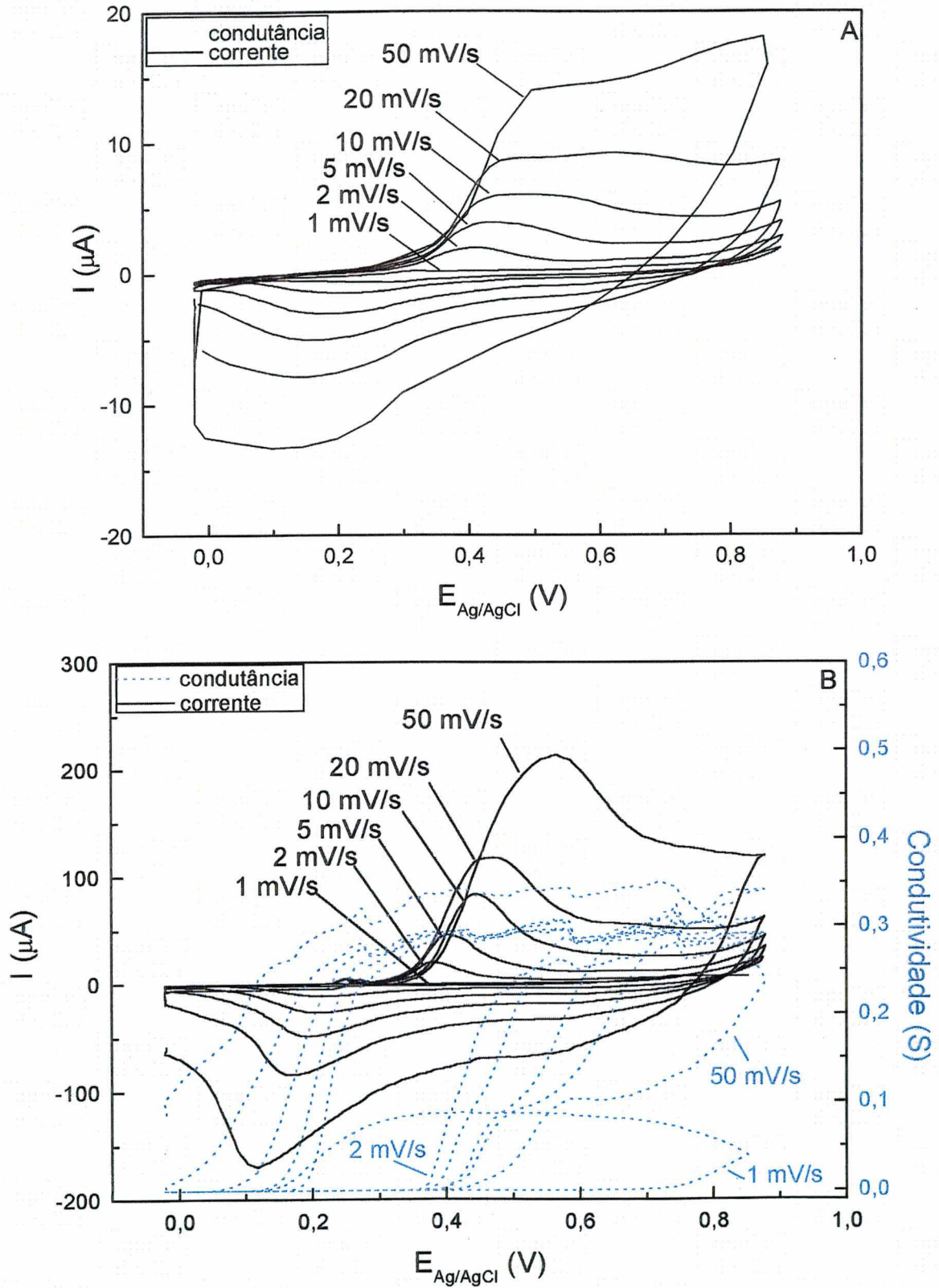


FIGURA 65. Efeito da velocidade de varredura sobre blends de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA preparadas com 5 phr de: A) KIO_3 ; B) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

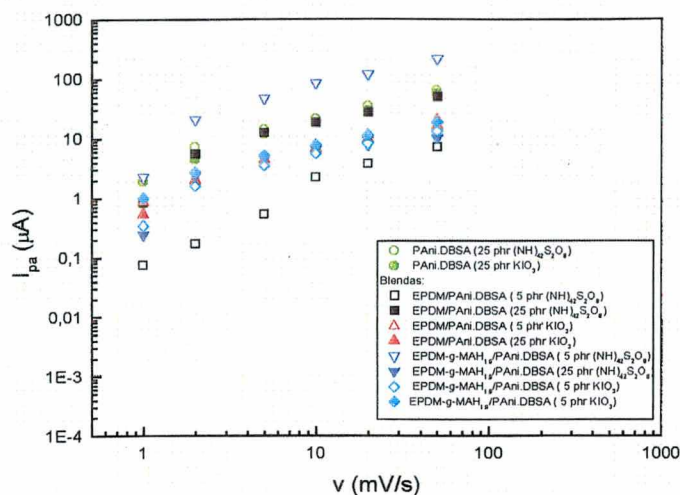


FIGURA 66. Logaritmo da corrente de pico anódica (primeiro processo de oxidação) vs logaritmo da velocidade de varredura para PANi.DBSA e para misturas de EPDM/PANi.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PANi.DBSA preparadas com diferentes tipos e concentrações de agentes oxidantes.

Para as blendas EPDM/PANi.DBSA, os valores de x ficaram em torno de $(1,08 \pm 0,13)$ para aquelas preparadas com persulfato de amônio, e $(0,81 \pm 0,28)$ para aquelas preparadas com iodato de potássio. As blendas EPDM-g-MAH_{1,9} apresentaram comportamento semelhante, com valores de x de $(0,94 \pm 0,21)$ e $(0,79 \pm 0,13)$ para aquelas preparadas com persulfato de amônio e iodato de potássio, respectivamente. Estes resultados demonstram que praticamente para todos os filmes poliméricos, ocorre transporte de massa temporal. Porém, todas as amostras (sejam de poli(anilina) pura ou misturas poliméricas) preparadas a partir da oxidação com iodato de potássio indicaram valores de x menores que a unidade, mostrando uma tendência ao comportamento cinético controlado por difusão planar semi-infinita⁴⁷.

As Figuras 60 a 65 mostram as respostas eletroquímicas obtidas nos eletrodos modificados com os filmes poliméricos. A condutividade elétrica específica dos eletrodos modificados pelas blendas poliméricas foi calculada segundo o método descrito no Capítulo 2, pela eq. 44. Os valores de condutividade elétrica específica (no ponto máximo de condutância) calculados a partir das medidas de condutividade elétrica *in situ* para os filmes de poli(anilina) e das blendas poliméricas, em função da ciclagem e da velocidade de varredura, são mostrados nas Figuras 67-A e 67-B. Pode observar-se que os maiores valores de condutividade elétrica específica são encontrados para PANi.DBSA ou blendas poliméricas preparadas com KIO₃. Estes resultados indicam que, apesar da fração em massa de poli(anilina) formada seja maior com persulfato de amônio, o polímero formado é mais resistivo, o que pode ser indicativo da ocorrência de reações de sobre-oxidação ou ainda, menor contato elétrico entre as fases dentro da mistura polimérica.

No caso das misturas poliméricas, foi observado que antes de conduzir os experimentos propriamente ditos, é necessário um tempo de no mínimo 15 minutos de imersão das amostras no eletrólito, no qual ocorre a difusão do mesmo e estabilização do potencial de equilíbrio. Observou-se que a condutividade elétrica específica aumenta linearmente com a ciclagem, para todas as amostras analisadas. O aumento da velocidade de varredura de 1 para 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ provoca um grande aumento na condutividade elétrica específica. Este comportamento é atribuído ao fato que durante o experimento a 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, as amostras ficam imersas no eletrólito por um tempo suficiente a permitir a difusão do mesmo através do filme. Após esse período, a condutividade elétrica específica mantém-se praticamente constante com o aumento da velocidade de varredura.

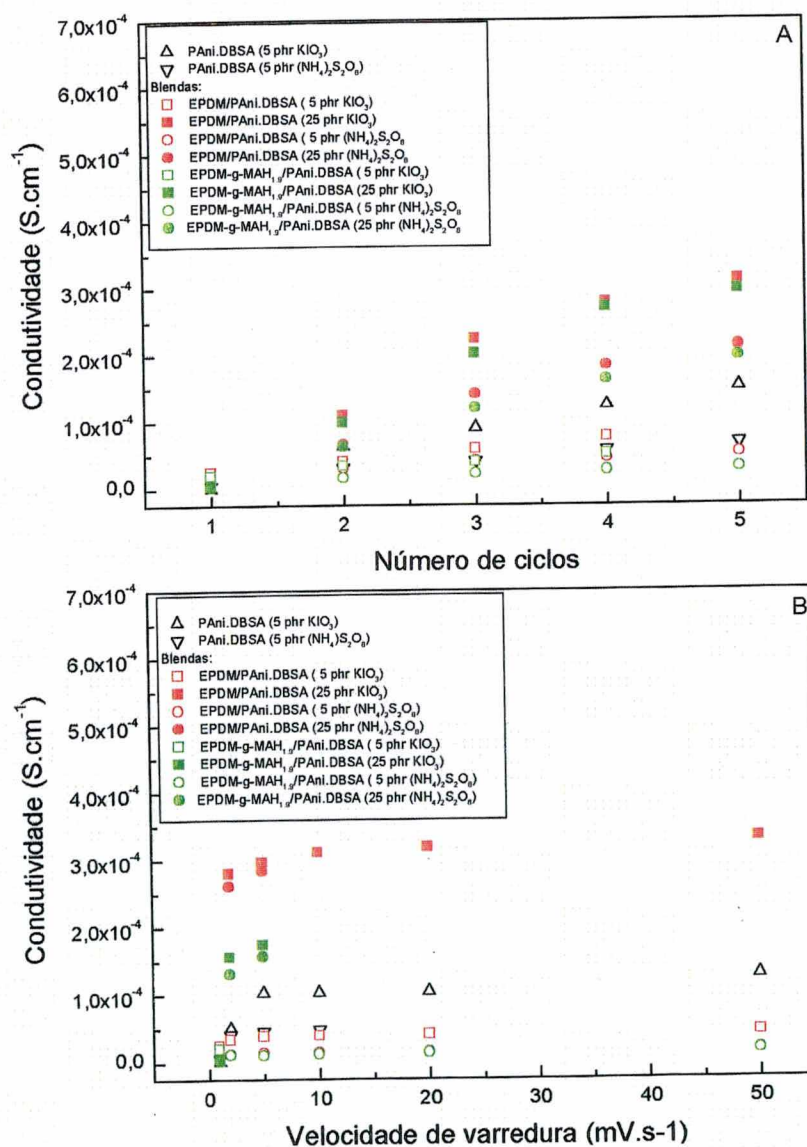


FIGURA 67. Condutividade elétrica de específica em função da: A) ciclagem; B) velocidade de varredura, calculada para amostras de PANi.DBSA e de blends de EPDM/PANI.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PANI.DBSA de diferentes composições.

3.3. Conclusões

Na síntese de blendas de EPDM/PAni.DBSA a partir da incorporação de agentes oxidantes e exposição a vapores de monômero, constatou-se que a fração em massa de PAni.DBSA formada pelo uso de persulfato de amônio é três vezes maior do que pelo uso de iodato de potássio, mostrando ser um oxidante mais eficiente na reação de polimerização.

As blendas poliméricas possuem superfície rugosa e porosa. Composições produzidas com KIO_3 apresentam melhor distribuição e cristais de menores dimensões do que aquelas contendo persulfato de amônio. Não foram observadas diferenças marcantes no aspecto superficial das amostras em presença de anidrido maleico. A presença de fases definidas nas matrizes revela a imiscibilidade entre os componentes da mistura.

As blendas poliméricas apresentam processos de decomposição térmica em várias etapas, assemelhando-se ao comportamento do polímero condutor. A presença de anidrido maleico não aumentou a estabilidade térmica das amostras, sendo uma evidência de que neste tipo de método de mistura, aparentemente não ocorre compatibilização, o que poderia estar sendo ocasionado por degradação do anidrido provocado pelo agente oxidante, presente nas matrizes anteriormente à polimerização da anilina. Adicionalmente, a temperatura de transição vítrea dos componentes das misturas não sofrem deslocamentos significativos, evidenciando a imiscibilidade entre polímeros. A técnica de espectroscopia no infravermelho mostrou-se limitada para determinação da existência de interações entre os materiais poliméricos nas blendas. Se estas ocorressem, seriam de caráter isolado. As blendas poliméricas produzidas por esta técnica de mistura, apresentaram atividade eletroquímica, e condutividade elétrica da ordem de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Considerando os resultados obtidos com o emprego desta técnica de mistura, verificou-se que apesar desta permitir a polimerização de anilina nas matrizes de borracha, as misturas são imiscíveis e apresentam uma série de limitações, tais como a ocorrência de reações secundárias ou ainda a sobre-oxidação do polímero condutor provocadas pela presença do agente oxidante na matriz de borracha, a inibição da ação do anidrido maleico na compatibilização dos componentes pelo agente oxidante e a diminuição da estabilidade térmica das misturas. Todos estes fatores comprometem a eletroatividade e a condutividade elétrica do polímero condutor dentro da matriz de borracha. Frente a estas desvantagens, partiu-se então para a utilização de outra técnica de mistura, pela dissolução da borracha de EPDM e do polímero condutor, já sintetizado e dopado em solvente comum, como forma de melhorar o desempenho dos materiais na sua forma final, no que concerne às propriedades mecânicas e elétricas. Os detalhes desta técnica de mistura, resultados e conclusões são descritos no capítulo subsequente.

4. Produção de misturas físicas constituídas de EPDM/Poli(anilina) e de EPDM/Poli(2-metilanilina) em solvente comum

No Capítulo 2 foi abordada uma metodologia de mistura de polímeros, partindo-se de matrizes de borracha EPDM (ou EPDM enxertada com anidrido maleico) contendo o ácido dopante funcionalizado –HDBSA- e agentes oxidantes, e posterior exposição aos vapores de anilina. Devido às limitações apresentadas pelo emprego desta técnica, partiu-se para uma nova metodologia na qual os polímeros são misturados em um solvente comum, obtendo-se filmes após a evaporação do mesmo. A técnica de mistura em solução é citada por vários autores na preparação de blendas de poli(anilina) com polímeros convencionais, tais como PMMA¹⁰¹, poli(etileno), poli(amida) 6, poli(carbonato), poli(estireno), poli(sulfona), poli(propileno), poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila) e ABS^{86, 102}, entre outros. Nesta metodologia, equipamentos de grande porte não são necessários para o processamento dos polímeros, o que se apresenta como uma grande vantagem em relação a outras.

Os métodos de síntese química e dopagem dos polímeros condutores intrínsecos empregados neste tipo de mistura foram baseados nos resultados obtidos no Capítulo 2. Além da poli(anilina), um derivado da mesma - a poli(2-metilanilina) – foi também testada, visando comparar as propriedades elétricas e mecânicas das misturas poliméricas finais. Por outro lado, as amostras foram vulcanizadas com auxílio de uma resina fenólica, com o intuito de obter misturas poliméricas com propriedades mecânicas de um elastômero e assim melhorar seu desempenho mecânico. A influência de todos estes fatores: tipo de polímero condutor, presença de anidrido maleico e desempenho das amostras com relação à compatibilização entre os componentes, propriedades mecânicas e elétricas antes e depois da reação de vulcanização, foram analisadas no presente Capítulo.

Pretendeu-se com isto, a obtenção de filmes poliméricos com boas propriedades mecânicas, de espessura controlável e condutividade elétrica mensurável, com o intuito de desenvolver uma metodologia simples para deposição sobre circuitos elétricos a serem empregados na construção de sensores de pressão. Os materiais constituintes destes dispositivos deverão possuir resistência mecânica, elasticidade e reversibilidade adequadas ao uso a que se destinam. Ou seja, as blendas poliméricas sofrerão compressão, constante ou não. Forças de diferentes grandezas serão aplicadas e sobre os sensores, os quais estarão apoiados em superfícies de diferente geometria e dureza, enquanto variações na condutividade elétrica serão medidas. Portanto, os materiais

constituintes dos sensores (blendas poliméricas) deverão permitir deformação elástica sem ruptura, com perdas mínimas de desempenho mecânico e elétrico.

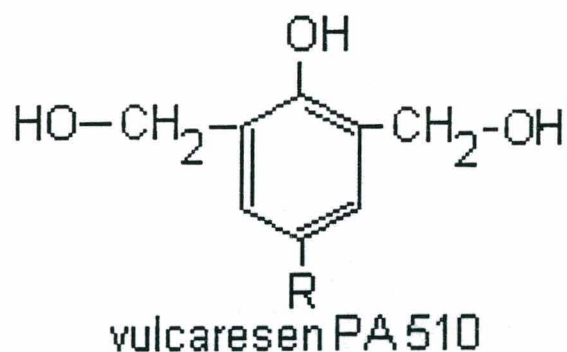
4.1. Material e métodos

4.1.1. Reagentes e soluções

Os monômeros anilina e 2-metilnilina (Aldrich) foram bidestilados e estocados segundo a metodologia descrita no item 2.1.1. (Cap. 2). Nas reações de síntese química de poli(anilina) e poli(2-metilnilina), foram empregados 0,22 mol/L de monômero (anilina ou 2-metilnilina), solução aquosa de HCl (Quimex) 1,0 mol/L como meio ácido e persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) (Vetec) 0,19 mol/L, como agente oxidante. A lavagem, filtragem, dedopagem e posterior dopagem secundária dos PCI, foram efetuadas segundo as condições detalhadas no item 2.1.1. (Cap. 2).

Na reação de enxerto da borracha de EPDM, os reagentes empregados foram: anidrido maleico (Merck) e peróxido de benzoíla (Vetec), previamente recristalizados em clorofórmio e etanol (Aldrich), respectivamente.

Na preparação das misturas poliméricas, utilizaram-se as borrachas de EPDM e EPDM-g-MAH_{1,9} (cujas especificações encontram-se no item 2.1.1, cap. 2) e clorofórmio (Merck) e *p*-xileno (Vetec) como solventes. Como agente de vulcanização das misturas poliméricas, empregou-se [®]Vulcaresen PA 510 (Hoechst), cuja fórmula geral é¹²³:



(46)

Este reagente apresenta ponto de fusão em 58-65 °C e densidade 1,1 g.cm⁻³(a 20 °C). É solúvel em álcoois que possuam mais de dois átomos de carbono, hidrocarbonetos aromáticos, solventes clorados, ésteres, cetonas, benzeno e derivados. Os testes de inchamento das amostras vulcanizadas foram realizados com ciclohexano (Merck) sem purificação prévia.

As análises de voltametria cíclica, condutividade elétrica *dc in situ* e de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos modificados com as blendas poliméricas foram conduzidas em solução de HCl 1,0 mol/L contendo LiCl 0,5 mol/L (eletrólito suporte). As soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada e reagentes de pureza analítica.

4.1.2. Síntese química dos polímeros condutores intrínsecos

A metodologia de síntese química dos polímeros condutores intrínsecos, célula eletroquímica e eletrodos, lavagem e dedopagem foram descritos no item 2.1.2. (Cap. 2).

4.1.3. Obtenção dos complexos poliméricos

A técnica de dopagem dos polímeros condutores com ácido 4-dodecilbenzeno sulfônico encontra-se no item 2.1.3. (Cap.2).

4.1.4. Reação de enxerto de anidrido maleico na borracha de EPDM¹¹¹

O método de enxerto de anidrido maleico na borracha de EPDM está no item 2.1.4. (Cap. 2).

4.1.5. Preparação das misturas poliméricas

A borracha (EPDM ou EPDM-g-MAH_{1,9}) foi primeiramente congelada com N₂ líquido (White Martins) e moída em moinho analítico (Janke & Junkel – A10 IKA Labortechnik). Um esquema do equipamento para preparação das misturas é mostrado na Figura 68.

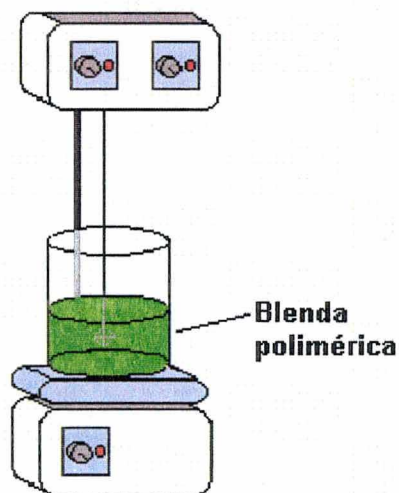


FIGURA 68. Esquema do equipamento utilizado na preparação de misturas poliméricas em solvente comum.

A borracha (100 PHR) foi dissolvida em clorofórmio (no caso do EPDM) ou *p*-xileno (no caso do EPDM-g-MAH_{1,9}) sob agitação mecânica (MQAME-100-MI - Microquímica) a 60 °C por 2 h. A seguir, uma dispersão contendo o polímero condutor (complexo PANi.DBSA ou poli(2-metilanilina).DBSA) foi adicionada e mantida sob agitação mecânica a 25 °C por 30 min. Finalmente, uma solução contendo o agente de vulcanização a 25°C foi adicionada e agitada durante 30 min. Misturas contendo de 5 a 45 phr do polímero condutor e de 5 a 15 phr de agente de vulcanização foram preparadas com 100 phr de cada tipo de borracha. O produto final foi então depositado (por “dip-coating”) sobre uma placa de vidro (2,0 x 8,0 = 16,0 cm) ou em placa de Petri previamente disposta em ambiente saturado com o solvente (o mesmo da preparação da mistura) para permitir evaporação lenta do mesmo (no mínimo por 24 h), como ilustrado na

Figura 49 (Cap. 3). Uma vez secas, somente as amostras preparadas em clorofórmio foram expostas aos vapores de *p*-xileno durante 5h, para verificar seu efeito como dopante secundário em fase vapor. A seguir, as blendas foram submetidas a vácuo dinâmico por no mínimo 48 h ou até proceder à vulcanização.

4.1.6. Reação de vulcanização ***

Para esclarecer a metodologia e objetivos da realização da reação de vulcanização, algumas características pertinentes à estrutura e propriedades das borrachas de etileno-propileno-dieno, serão discutidas. Certos tipos de dienos, polimerizados em conjunto com o etileno e o propileno produzem terpolímeros que são vulcanizáveis pelo método convencional (com enxofre) ou por outros. Entre os dienos atualmente utilizados, os mais importantes são o 1,4 hexadieno, o dicitlopentadieno e o etilideno norborneno¹²⁴. Tanto no caso do copolímero como do terpolímero, tratando-se de produtos comerciais, a relação em peso etileno/propileno encontra-se entre 50/50 e 75/25 e o teor de dieno, varia de aproximadamente 1 a 10 %_{p/p}. As moléculas de etileno e propileno não estão dispostas alternadamente no polímero, existindo em pequenos segmentos ou blocos. Além disso, as macromoléculas de etileno e de propileno não são totalmente lineares existindo ramificações laterais de maior ou menor extensão¹²⁴.

A principal propriedade do EPDM é a resistência à degradação pelo calor, luz, oxigênio e ozônio decorrente da estrutura do polímero, a qual não possui insaturações na cadeia principal. As insaturações residuais do dieno (que possibilitam a vulcanização) encontram-se em ramificações laterais e não na cadeia principal, que estão em pequena quantidade e cuja maior parte é preenchida pelo enxofre (no caso do método de vulcanização convencional) durante a vulcanização. As poucas que restam, mesmo que sejam degradadas pelos agentes oxidantes, não afetam a cadeia principal do polímero. As melhores propriedades mecânicas são obtidas com borrachas que possuem pequeno grau de insaturações¹²⁴.

Outra propriedade que depende da quantidade e tipo de dieno presente na macromolécula é a velocidade de vulcanização. Em iguais proporções, o dicloropentadieno proporciona uma cura mais lenta, o 1-4 hexadieno, uma velocidade de cura intermediária e o etilideno, exerce por sua vez grande influência na velocidade de cura¹²⁴. Os teores de dieno mais comuns são de 1 a 5 %_{p/p}, mas existem tipos com até 10 %_{p/p}, o que proporciona vulcanizações muito rápidas e possibilidade de mistura do EPDM com outros tipos de elastômeros com altos teores de insaturação (como o SBR, NR e BR). Em contrapartida, o aumento no teor de dieno provoca uma diminuição da resistência à temperatura e ao ozônio¹²⁴.

*** Ensaio realizado na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg – Alemanha

Como informação adicional, encontram-se descritos no **Anexo I** os critérios de seleção de borrachas EPDM para vulcanização, alguns dos sistemas de cura industriais, bem como a solubilidade em aditivos aceleradores, cargas de reforço usualmente empregadas, plastificantes e processamento.

No presente trabalho, os métodos de vulcanização convencionais, com enxofre ou peróxidos não foram empregados, pois estes se mostram mais adequados para vulcanização em misturador aberto ou moinho, equipamentos que empregam grandes quantidades de amostra, nos quais a mistura ocorre em ausência de solvente. Por outro lado, a técnica de vulcanização com peróxido de dicumila ou com enxofre quando da mistura por fusão de borracha de EPDM e poli(anilina) dopada com ácido *p*-toluenosulfônico, ou ácido dodecilbenzeno sulfônico em moinho fechado foi descrita por alguns autores¹⁰⁶, mostrando que este tipo de vulcanização não é o mais adequado para a obtenção de misturas de borracha de EPDM e poli(anilina) com boas propriedades mecânicas e elétricas.

No presente trabalho, foram preparados filmes através da mistura dos polímeros e do agente de vulcanização ([®]Vulcaresen PA 510) em solvente comum. Este último, tratando-se de uma resina fenólica solúvel em clorofórmio e em *p*-xileno, permitiu uma boa homogeneização na mistura e a formação de filmes finos e de espessura controlada, que posteriormente puderam ser facilmente reticulados.

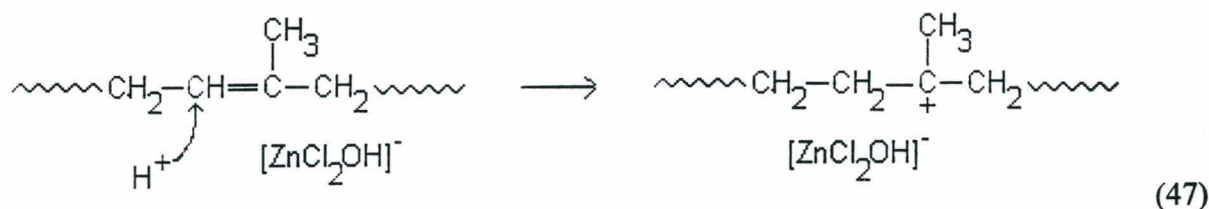
Este procedimento diferencia-se das misturas em moinho fechado ou por calandragem, pois nestes últimos, os polímeros e o agente de vulcanização são misturados em ausência de solvente. As misturas produzidas em solvente comum permitem uma melhor homogeneização tanto dos polímeros como do agente de vulcanização, o que proporciona maior área de contato entre os componentes, na reação de vulcanização. Por outro lado, a resina fenólica apresenta menor periculosidade que os peróxidos no seu manuseio, tornando o método simples e prático.

Os processos químicos envolvidos na formação de ligações cruzadas em borrachas com auxílio de resinas fenólicas foram esclarecidos por Hultzsch^{Apud 125}, Giller¹²⁵⁻¹²⁶ e Van der Meer¹²⁷ e são descritos a seguir.

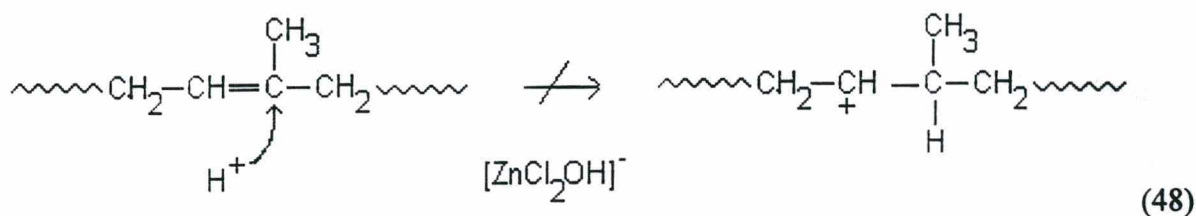
4.1.6.1. Etapa de ativação

4.1.6.1.1. Ativação com halogenetos metálicos

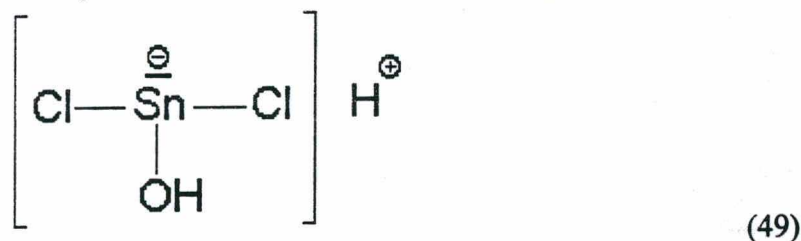
A reação de ativação pode ocorrer pela protonação da borracha com halogenetos metálicos¹²⁵. Na presença de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ forma-se um íon carbênium o qual por razões estéricas é relativamente estável, podendo então reagir com a borracha:



O ataque de prótons a outro átomo de carbono não ocorre, pois o produto originado nesse caso, é instável:



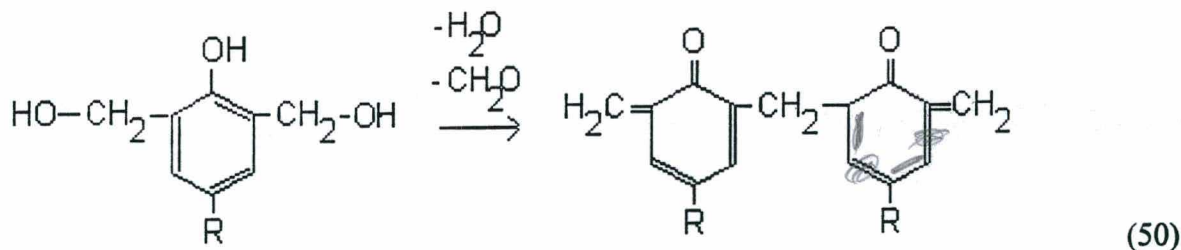
OBS. Os íons dos ácidos protônicos podem ser também ilustrados da seguinte forma:



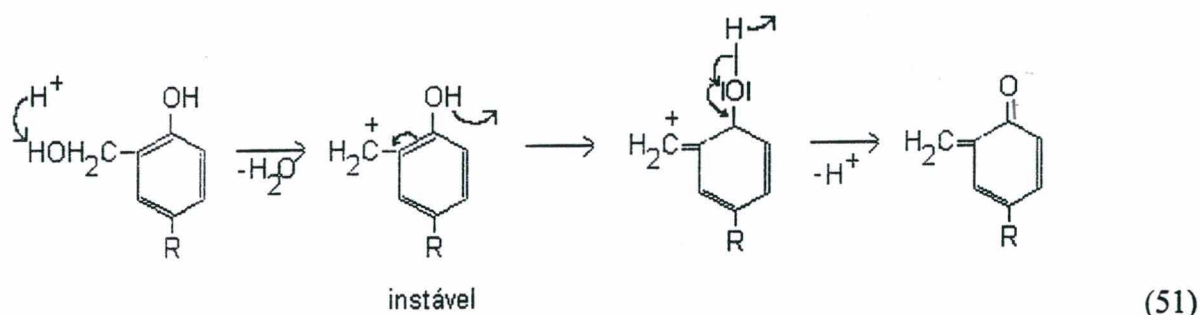
4.1.6.1.2. Formação de metilquinona

A resina pode também reagir com a borracha através de etapas intermediárias que envolvem a formação de grupos metilquinona. Segundo Hultzsch^{Apud 125} existem no mínimo duas cadeias conectadas em dois núcleos fenólicos.

Através da perda de moléculas de água e formaldeído:



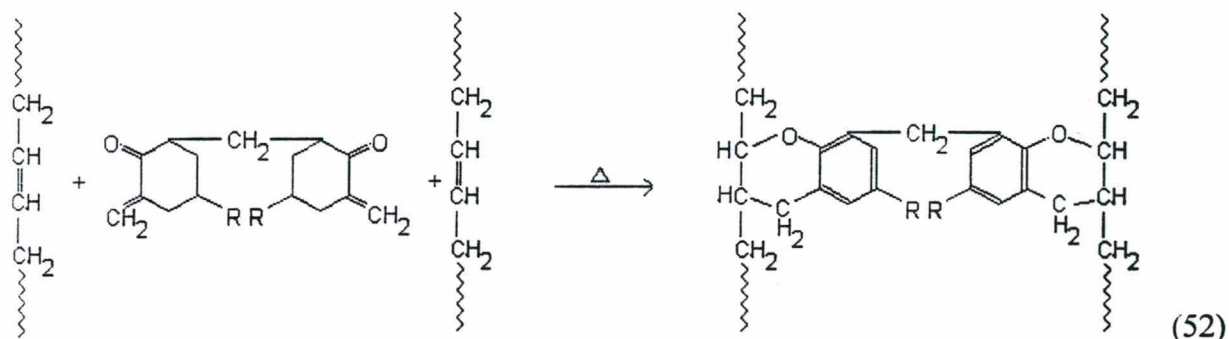
ou de resinas de maior peso molecular (catálise ácida da resina fenólica):



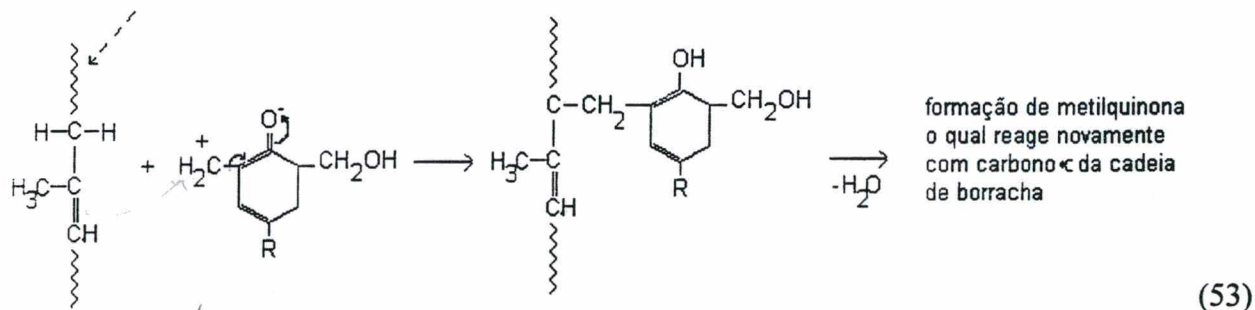
podem originar-se duas moléculas de dimetilfenol ou, podem quebrar-se entre si pelas pontes de dimetiléter e formar pontes metilquinona.

4.1.6.2. Formação da rede

O composto [®]Vulcaresen PA 510 promove a formação de uma rede tridimensional em borrachas através de ligações C-C e é indicado para vulcanização de borrachas de etileno-propileno-dieno (EPDM). Segundo Hultzsch^{Apud} 125 ocorre uma reação entre os grupos metilquinona finais e as ligações duplas da borracha, com a formação da rede:



Por outro lado, Van der Meer¹²⁷ propõe que a formação de ligações envolvendo núcleos fenólicos é possível. O grupo metilquinona, o qual foi formado a partir de um grupo dimetilfenol, reage no seu grupo metil com o grupo α -metileno da borracha:



Com isso, ocorre uma ligação com um grupo metileno com a formação de um grupo hidroxila fenólico. Origina-se então um novo grupo metilquinona pela participação de um segundo grupo metileno, que por outro lado pode reagir com um grupo α -metileno de uma molécula de borracha.

4.1.6.3. Metodologia de vulcanização

A vulcanização (também denominada cura, quando a reticulação é efetuada com óxidos metálicos ou aminas) é definida como o processo que provoca a transformação das propriedades plásticas da borracha para elásticas¹²⁴. Quando a composição é aquecida, ocorrem mudanças nas características físico-mecânicas, ocasionadas pelas ligações estabelecidas entre as macromoléculas. Gráficos de Torque vs tempo podem ser obtidos durante a reação de vulcanização e nos quais os parâmetros reométricos (que dão informações quanto à viscosidade, densidade de reticulação, tempo vulcanização e outros) podem ser adquiridos. Um esquema de uma curva reométrica com os diferentes estágios da vulcanização é mostrado na Figura 69.

O tempo de pré-vulcanização é aquele no qual uma dada composição torna-se parcialmente vulcanizada antes da amostra estar em sua forma final e pronto a ser vulcanizado. Nesta etapa, as propriedades plásticas da composição são reduzidas, dificultando ou mesmo impossibilitando os processos de moldagem, extrusão e outros. O tempo de vulcanização é o período necessário ao início da vulcanização até o “ótimo” (também denominado “cura técnica”); e o tempo de platô é o intervalo no qual o composto mantém um adequado nível de qualidade. É uma medida rude da estabilidade de cura e qualidade de envelhecimento da composição. Desta figura, é importante destacar os parâmetros: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), diferença de torque ($\Delta M = MH - ML$), torque a 90% de reação completa ($M_{90} = ML + 0,9(MH - ML)$), tempo para torque máximo (t_{MH}) e tempo para 90% de reação completa (t_{90}) cujo significado físico será elucidado nos itens subseqüentes.

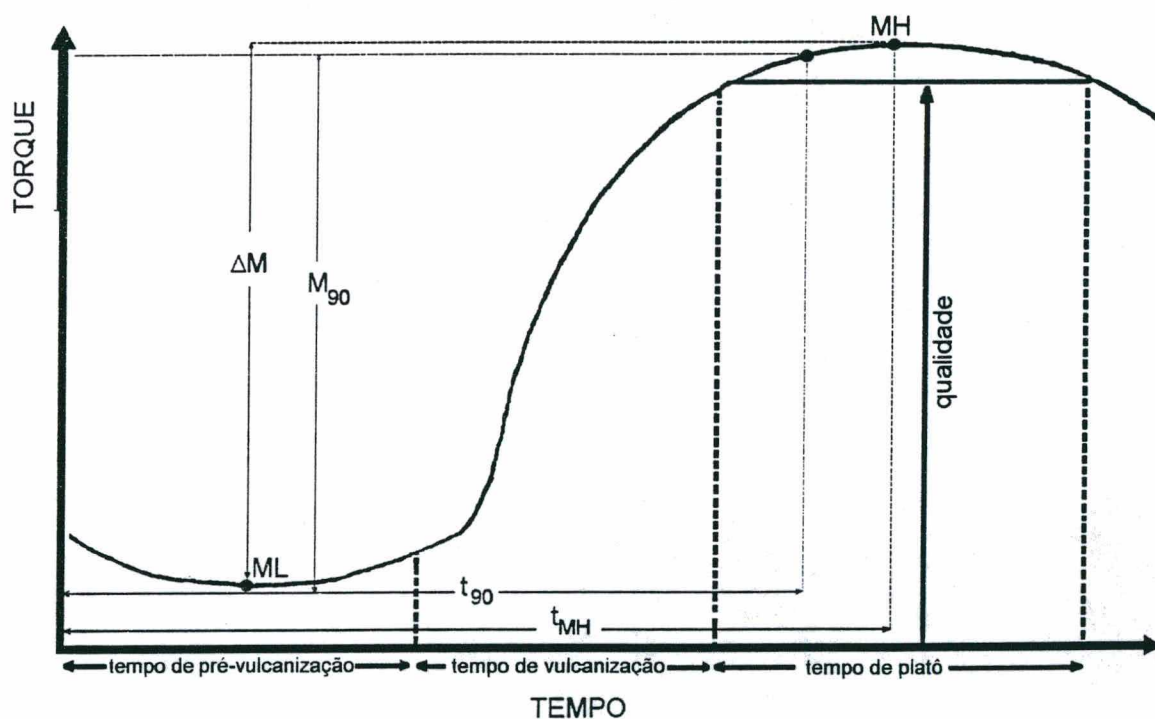


FIGURA 69. Esquema de curva reométrica para a reação de vulcanização de borrachas¹²⁴.

No presente trabalho, a vulcanização das misturas poliméricas foi conduzida a quente. Duas temperaturas de vulcanização foram testadas: 160 °C e 170 °C, as quais foram mantidas constantes, no intervalo de 1 h. Os parâmetros de cura foram otimizados em um reômetro de discos oscilatórios (Elastograf – Göttfert, Modelo 314), com grau de oscilação de 0,5° e a 50 varreduras oscilatórias/min (oscillating sweeps/min). Alguns experimentos foram conduzidos usando moldagem por compressão e a vácuo, ou ainda em estufa a vácuo sem compressão, para comparação. Durante as reações de vulcanização, gráficos de Torque vs tempo foram construídos, para acompanhar a cinética da reação.

Depois de vulcanizadas, as amostras foram submetidas a **testes de inchamento** em solvente, que consistiram na imersão de 0,5-1,0 g da amostra vulcanizada em 50 mL de ciclohexano, a 25°C por 72h. Após este período, as amostras foram pesadas periodicamente durante a evaporação do solvente, até 24 h após a retirada da imersão. O *grau de inchamento* “Q” foi calculado através da seguinte equação:

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (54)$$

Onde: m_1 : peso da amostra imediatamente após retirada da imersão; m_2 : peso da amostra imediatamente após 24 h retirada da imersão.

Polímeros lineares são capazes de dissolver em solventes apropriados formando soluções homogêneas. Entretanto, se ligações cruzadas são introduzidas, conectando as cadeias em uma rede tridimensional, o polímero não mais dissolve e a interação é limitada ao estágio de absorção de líquido pelo polímero, dando lugar ao fenômeno de inchamento¹²⁸⁻¹²⁹.

Uma borracha inchada é de fato uma solução (exceto pelo fato que sua resposta mecânica é mais elástica do que viscosa) na qual ocorre a formação de duas fases separadas: a solução do líquido no polímero e a do solvente puro ou de uma solução bem diluída de polímero. Assim que o solvente preenche a rede, as cadeias são estendidas. A força de retração resultante opera em oposição à força de inchamento.

Existe portanto, um grau máximo de inchamento no qual estas duas forças estão em equilíbrio¹²⁹. A quantidade de líquido absorvido por unidade de massa ou volume depende da interação polímero-solvente e do grau de reticulação da amostra¹²⁸. Os testes de inchamento de EPDM em ciclohexano são usualmente empregados na indústria e o valor do grau de inchamento é comparável à densidade da rede formada na reação de vulcanização.

4.1.7. Caracterização das misturas poliméricas

4.1.7.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM)**

A morfologia das borrachas (antes e depois da vulcanização) foi observada por microscopia de força atômica e a das misturas poliméricas (antes e depois da vulcanização) por microscopia eletrônica de transmissão. As amostras de borracha foram congeladas a -140 °C. Lamelas de no máximo 50 nm foram cortadas em um ultramicrótomo (Leica Ultracut UCT) equipado com uma criocâmara (Leica EMFCS) e um dispositivo de corte de diamante (Diatome). O contraste das amostras foi realizado da seguinte maneira: as lamelas das amostras foram colocadas sobre

** Ensaio realizado na Albert-Ludwigs Universität Freiburg – Alemanha

microgrades de cobre e após dispostas em uma placa da Petri contendo um pequeno recipiente de vidro com 20 mg de cloreto de rutênio (RuCl_3) (Merck). Neste, foi pipetado 1 mL de NaOCl (Merck), expondo as amostras a vapores de óxido de rutênio (RuO_4) formado. A morfologia das lamelas foi observada em um microscópio eletrônico de transmissão LEO EM 912 (Omega /Zeiss CEM 902). Nas análises AFM, analisou-se a superfície da amostra cortada, sem contraste em um Nanoscope III Scanning Probe Microscope – AFM (Digital Instruments).

4.1.7.2. Análise térmica (DSC e TGA)***

Os equipamentos e condições de análise para observar as transições térmicas e estabilidade térmica das misturas poliméricas são os mesmos empregados com os homopolímeros, como detalhado no item 2.1.5.5. (Cap. 2).

4.1.7.3. Espectroscopia no infravermelho***

A estrutura química dos homopolímeros bem como das misturas poliméricas foi determinada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com um equipamento Perkin-Elmer 2000 FTIR com suporte de diamante (ATR – SPACAC). As amostras de polímeros condutores (PAni.DBSA e poli(2-metilanelina).DBSA) foram prensadas em pastilhas e mantidas a vácuo antes da análise. Os filmes das amostras de borracha e blendas poliméricas (espessura 100 μm) foram destacados do substrato de vidro. Todas as amostras foram analisadas em modo de reflexão total.

4.1.7.4. Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)***

A análise termodinâmico mecânica foi conduzida com um DMTA 3E (Rheometric Scientific). Filmes dos polímeros condutores, borrachas e misturas poliméricas de: (0,5 x 1,0) cm e 0,1 mm de espessura foram preparados e analisados nas seguintes condições: modo de deformação: tração; frequência: 1 Hz, taxa de aquecimento: 2 K/min, faixa de aquecimento: – 120°C a 200 °C, a 0,15 % de deformação. Informações adicionais a respeito da técnica de DMTA são descritas no Anexo IV.

4.1.7.5. Ensaios de tensão-deformação e de histerese***

Para realizar os ensaios de tensão-deformação e de histerese, as amostras de borracha e das misturas poliméricas vulcanizadas foram moldadas por compressão, em uma prensa COLLIN a vácuo, comprimindo a 14 bar por 2 min a 80 °C e após por 40 min a 160 °C e 15 bar (espessura final 0,4 mm). A seguir, as amostras (em forma de filmes) foram cortadas com um dispositivo S3, que permite obter amostras com as dimensões indicadas na Figura 70¹³⁰.

Os ensaios de tensão-deformação foram conduzidos com 7 amostras de cada composição, de acordo especificações técnicas¹³⁰ e os ensaios de histerese, com 3 amostras de cada

*** Ensaios realizados na Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg – Alemanha

composição, até uma deformação máxima de 200 %, com força inicial de 0,001 N, de acordo com especificações técnicas¹³¹. Ambos ensaios foram conduzidos em um equipamento Zwick (Modelo Z005, com suporte 8253) nas seguintes condições: modo de deformação: tração; taxa de deformação: 200 mm/min, temperatura: 20 °C.

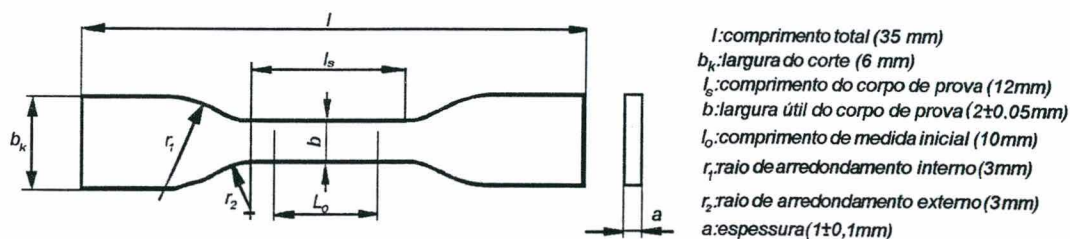


FIGURA 70. Geometria e dimensões de amostras para ensaios de tensão-deformação e de histerese¹³⁰.

4.1.7.6. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica dc *in situ* de eletrodos modificados com misturas poliméricas **

A célula eletroquímica, solução eletrolítica, contra-eletródo, eletródo de referência e equipamentos empregados nos ensaios de voltametria cíclica e medidas de condutividade elétrica dc *in situ* foram os mesmos empregados para os homopolímeros, como descrito no item 2.1.5.6. (Cap. 2), bem como a metodologia para o cálculo da condutividade elétrica, abordada no item 2.2.6. (Cap.2).

Preparação do eletródo de trabalho: 5 μ L de uma mistura (5 %_{p/p}) contendo a borracha (100 PHR) e diferentes concentrações de polímero intrinsecamente condutor (PAni.DBSA ou poli(2-metilnilina).DBSA e diferentes concentrações de agente de vulcanização, em *p*-xileno ou em clorofórmio foram depositados por “dip coating” sobre a superfície dos microcircuitos de platina (eletródo de trabalho). As amostras preparadas em clorofórmio, foram adicionalmente expostas aos vapores de *p*-xileno. A espessura final polimérica de 3 μ m foi medida com um perfilômetro Alpha Step 200 (Tencor Instruments). As amostras foram analisadas antes e após a reação de vulcanização.

4.1.7.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados pelas blendas poliméricas foi observado por espectroscopia de impedância eletroquímica. A célula, eletrodos, eletrólito e condições de análise foram os mesmos que os descritos no item 2.1.5.7. (Cap. 2). O eletródo de trabalho consistiu de uma placa de Pt ($2,0 \times 0,5$) = 1,0 cm² (área exposta à solução: 0,28 cm²) com uma das faces recoberta pelo filme polimérico. Este, foi preparado pela deposição por “dip-

** Ensaios realizados na Albert-Ludwigs Universität Freiburg – Alemanha

coating” de 30 μL de uma mistura (20 %_{p/p}) contendo 100 phr de borracha, 5 phr do polímero intrinsecamente condutor (PAni.DBSA ou poli(2-metilnilina).DBSA e 5 phr agente de vulcanização, em *p*-xileno ou em clorofórmio sobre a superfície do E.T. Para comparação, um filme de borracha foi preparado pela deposição de 30 μL de uma mistura (20 %_{p/p}) de 100 phr de borracha contendo 5 phr de agente de vulcanização (em ausência do polímero condutor. A espessura final (medida com um perfilômetro Alpha Step 200 (Tencor Instruments)) dos filmes foi de 10 :m.

As amostras de borracha (em ausência de polímero condutor) foram imersas no eletrólito por 20 minutos e a seguir o ensaio de EIE conduzido em potencial de circuito aberto. Assim como na análise EIE dos polímeros intrinsecamente condutores (abordada no Capítulo 2) as amostras das misturas poliméricas foram polarizadas em potencial constante por 20 minutos. A seguir, o ensaio de EIE foi conduzido sob polarização, no mesmo potencial em que a amostra foi polarizada. Este procedimento foi realizado em diferentes potenciais (P1 a P6, anteriormente mostrados na Figura 20, cap.2) tendo em vista os diferentes processos de oxi-redução dos polímeros condutores. Os equipamentos, eletrodos, célula, eletrólito e condições de análise são os mesmos descritos no item 2.1.5.7. (Cap.2).

4.2. Resultados

4.2.1. Otimização da reação de vulcanização das misturas poliméricas

O uso de borrachas sempre envolve a obtenção de materiais com ligações cruzadas, já que materiais reticulados apresentam melhores propriedades mecânicas. Portanto, para a preparação de blendas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM/poli(2-metilnilina).DBSA em solvente comum estudou-se primeiramente a influência do polímero condutor no processo de reticulação da borracha de EPDM. Este efeito foi observado variando as concentrações relativas do polímero condutor (PAni.DBSA ou poli(2-metilnilina).DBSA) e de agente de vulcanização ([®]Vulcaresen PA 510). As amostras foram primeiramente preparadas em ausência de aditivos (ativadores ou estabilizantes) para se observar se estes componentes são realmente necessários para obter uma densidade de rede adequada neste tipo de mistura. A Figura 71 ilustra as curvas da cinética de vulcanização efetuadas com amostras de borracha de EPDM e de misturas poliméricas, variando-se as quantidades relativas de PAni.DBSA e de agente de vulcanização. A partir destas curvas, obtiveram-se os parâmetros reométricos das amostras reticuladas, mostrados no Quadro 15.

Da mesma forma, reações de vulcanização foram conduzidas com blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA, variando-se as quantidades relativas de poli(2-

metilân timer).DBSA e de agente de vulcanização. As curvas de vulcanização e os parâmetros reométricos referentes a estas são ilustrados na Figura 72 e Quadro 16, respectivamente.

O torque mínimo (ML) representa a viscosidade efetiva das misturas antes da vulcanização. Como pode ser visto na Figura 73, ML diminui à medida que a concentração relativa de PAni.DBSA ou poli(2-metilân timer).DBSA é aumentada nas misturas poliméricas, o que significa que polímero condutor possui viscosidade menor que o elastômero e, quanto maior a sua concentração, maior sua influência no decréscimo da viscosidade efetiva da mistura. O torque máximo, MH, é um indicador da extensão de ligações cruzadas e representa o módulo elástico de borrachas totalmente vulcanizadas. Adicionalmente, a diferença de torque entre MH e ML, o ΔM , representa a densidade de rede formada por estas ligações cruzadas.

Analisando a Figura 71, e comparando-se a reação de vulcanização da borracha de EPDM (em ausência de polímero condutor) e da mistura EPDM/PAni.DBSA contendo 5 phr de PAni.DBSA observou-se que na mistura o valor de ΔM é maior, o que significa que a reação de vulcanização foi favorecida pela presença de PAni.DBSA (quando presente nesta concentração) e conseqüentemente, a densidade de rede formada é também maior na mistura. Estes resultados são confirmados pelo grau de inchamento, que apresenta menor valor na mistura (com 5 phr de PAni.DBSA) do que na amostra de EPDM.

Este comportamento deve-se ao fato que os grupos ácidos presentes na poli(anilina) facilitam a formação dos radicais livres necessários à vulcanização da borracha, permitindo então uma maior eficiência na reação. Para estas condições, a presença de agente de vulcanização a baixas concentrações (5 phr) é suficiente para induzir à formação de boa extensão de ligações cruzadas, não sendo necessária a presença de aditivos estabilizantes ou ativadores para o processo de vulcanização. Por outro lado, como a vulcanização da amostra de borracha foi também realizada em ausência de aditivos ativadores, estes resultados são coerentes. O mesmo comportamento pode ser observado comparando-se os parâmetros reométricos da borracha de EPDM e da mistura EPDM/poli(2-metilân timer).DBSA contendo 5 phr de poli(2-metilân timer).DBSA (Figura 72, Quadro 16), o que indica que a influência dos grupos ácidos em excesso presentes no polímero condutor no processo de vulcanização também ocorre ao empregar-se um derivado de poli(anilina). Contudo, em blendas contendo maiores concentrações de polímero condutor (de 15 a 45 phr) e a mesma concentração de agente de vulcanização (5 phr), os valores de ΔM tendem a diminuir, o que sugere que para estas composições, o polímero condutor inibe o processo de formação de ligações cruzadas na borracha.

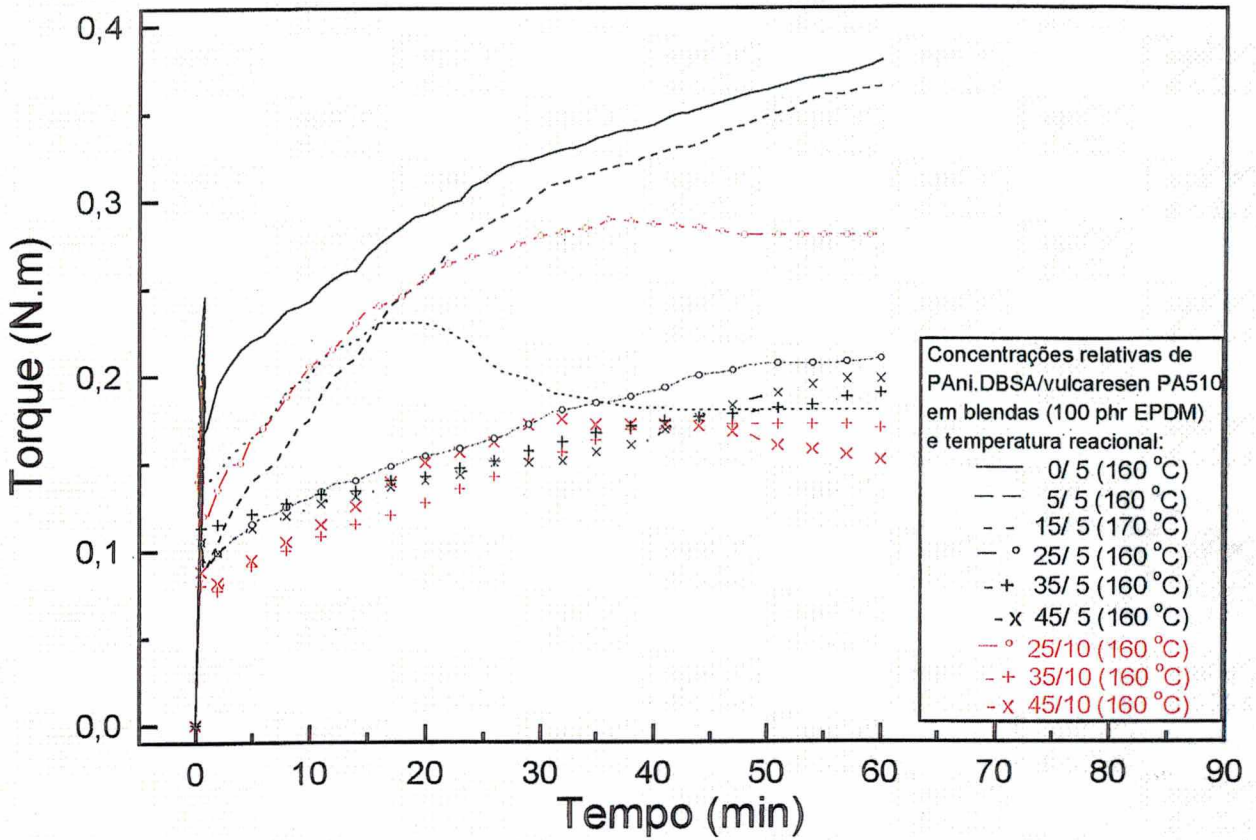


FIGURA 71. Cinética de vulcanização para borracha de EPDM e para misturas de EPDM/PAni.DBSA. As concentrações relativas de PAni.DBSA/[®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM) e temperatura de reacional, são indicadas na Figura.

Quadro 15. Parâmetros reométricos: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), diferença de torque (ΔM), torque a 90% de reação (M_{90}), tempo para torque máximo (t_{MH}) e tempo a 90% de reação (t_{90}) para o processo de vulcanização de borracha de EPDM e de blendas de EPDM/PAni.DBSA com diferentes quantidades relativas de PAni.DBSA/[®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM). Temperatura reacional: 160 °C. (Valores referentes à Figura 71).

Concentrações relativas de PAni.DBSA/ [®] Vulcaresen PA 510 (phr) em blendas (para 100 phr de EPDM)	ML (N.m)	MH (N.m)	ΔM (N.m)	M_{90} (N.m)	t_{MH} (min)	t_{90} (min)	Grau de inchamento
0/ 5	0,168	0,380	0,212	0,359	60,0	46,0	11,44
5/ 5	0,088	0,365	0,277	0,337	60,0	45,5	10,95
15/ 5	0,138	0,305	0,167	0,281	60,0	42,0	16,08
25/ 5	0,089	0,212	0,122	0,198	60,0	43,0	---
35/ 5	0,111	0,189	0,078	0,182	60,0	52,5	---
45/ 5	0,090	0,198	0,108	0,187	60,0	48,5	---
15/ 5*	0,014	0,230	0,216	0,221	16,0	14,5	8,91
15/10	--	--	--	--	--	--	10,51
25/10	0,118	0,289	0,171	0,272	36,0	27,0	15,88
35/10	0,073	0,175	0,102	0,165	42,0	37,0	18,18
45/10	0,075	0,177	0,102	0,167	31,0	27,0	18,43
35/ 15	--	--	--	--	--	--	15,22
45/ 15	--	--	--	--	--	--	16,22

* reação conduzida a 170°C

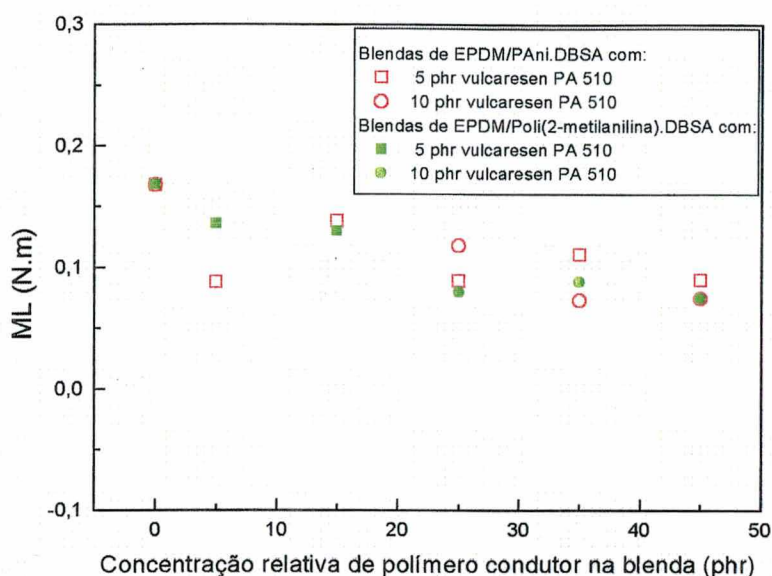
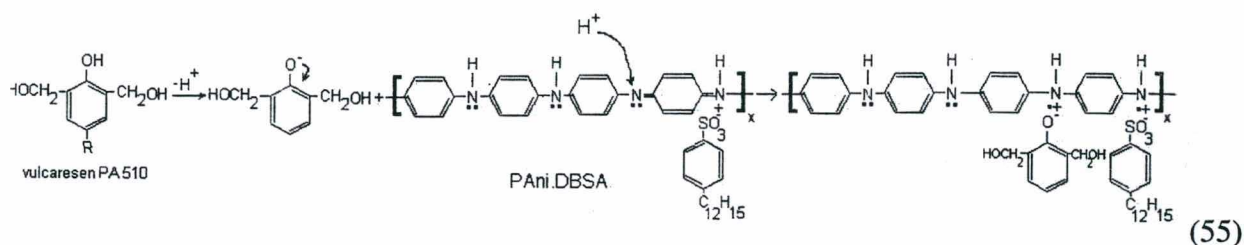


FIGURA 73. Torque mínimo (ML) vs concentração relativa de polímero condutor em blendas preparadas com 100 phr de EPDM e: (-□-) 5, (-●-) 10 phr de [®]Vulcaresen PA 510.

Um efeito similar foi observado por Faez *et. al.*¹⁰⁶, em reações de vulcanização de blendas de borracha de EPDM e poli(anilina) dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico empregando peróxido de dicumila como agente de vulcanização. É sugerido por estes autores que a PAni.DBSA possui um conteúdo ácido intrínseco e o aumento da fração em massa de poli(anilina) na mistura pode induzir à degradação do agente de vulcanização por decomposição heterocíclica, inibindo a formação dos radicais livres durante a reação.

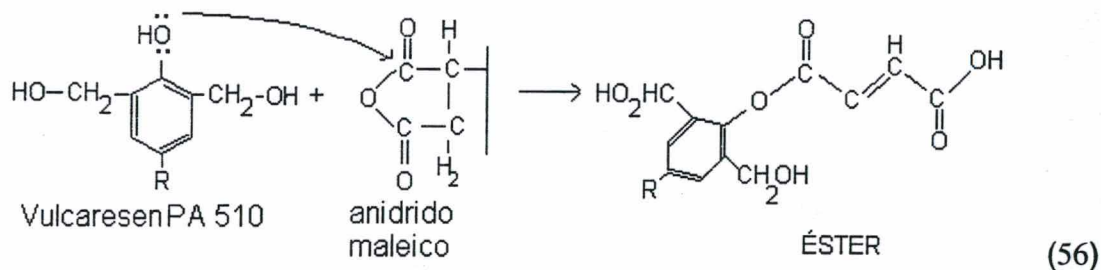
Como no presente estudo, o agente de vulcanização não é um peróxido, e sim uma resina fenólica, ([®]Vulcaresen PA 510), outro tipo de interpretação para este comportamento é sugerido. Considerando que a mistura polimérica é composta de mais de dois componentes, a resina fenólica pode estar reagindo não somente com a borracha de EPDM na formação de ligações cruzadas, mas também atuando em reações secundárias, tais como:

A) Considerando que a resina [®]Vulcaresen PA 510 é um composto fenólico, esta possui caráter ácido e em presença de poli(anilina) pode reagir com a mesma em uma reação ácido-base^{132, 133}, com a subsequente formação de sal (dopagem da poli(anilina)). A reação ocorre pela perda de hidrogênio na hidroxila ligada ao anel benzênico da resina. O átomo de hidrogênio irá provavelmente protonar um átomo de nitrogênio imino-quinona da cadeia de poli(anilina). O composto aniônico formado, irá atuar como contra-íon, estabilizando o radical-cátion da poli(anilina).



A afinidade entre a poli(anilina) e a resina fenólica foi também confirmada por uma mudança de coloração da mistura de verde-clara a verde-escura (borracha + polímero condutor) quando da adição da resina fenólica à mesma. Esta mudança de cor é um forte indicativo de que ocorre uma variação no estado de oxidação da poli(anilina) (o que também foi observado nas misturas com poli(2-metil-anilina)), o que confirma as suposições de que a resina fenólica pode atuar como dopante da poli(anilina), durante a mistura.

B) Nas misturas poliméricas preparadas com borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} pode também ocorrer uma reação entre o anidrido maleico (o qual encontra-se enxertado na cadeia de borracha de EPDM) e a resina fenólica, através de ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do anidrido maleico, levando à produção de éster^{132, 133}:



Logo, quando as concentrações relativas de polímero condutor na mistura são consideravelmente altas ou em presença de anidrido maleico, é razoável supor que reações competitivas ocorram, diminuindo a eficiência do processo de vulcanização. Este efeito é parcialmente contrabalançado pelo uso de maiores concentrações de agente de vulcanização, como pode ser visto nos Quadros 15 e 16.

A temperatura de vulcanização é também um fator importante a ser considerado na vulcanização das misturas poliméricas. Mantendo constantes as quantidades relativas de [PAni.DBSA]/[[®]Vulcaresen PA 510] = 15/5 phr (para 100 phr de EPDM) e variando a temperatura de vulcanização de 160 para 170 °C (cujas curvas de vulcanização e parâmetros reométricos são mostrados na Figura 69 e Quadro 15) observaram-se efeitos pronunciados no processo de vulcanização. Os valores de ΔM aumentaram e os valores de grau de inchamento decresceram drasticamente na amostra vulcanizada na temperatura mais alta (170 °C).

O aumento de temperatura de vulcanização, promoveu a formação de maior densidade de rede e maior eficiência no processo de vulcanização.

É sabido que a temperatura exerce forte influência sobre a condutividade elétrica de polímeros condutores. Como será mostrado posteriormente, os valores de condutividade elétrica das misturas poliméricas não sofrem grandes alterações após a reação de vulcanização, o que sugere que durante esta reação, a elevação de temperatura pode promover uma melhor distribuição de partículas de polímero condutor na matriz de borracha.

Uma dopagem adicional pode também ocorrer com o aumento de temperatura (considerando que o ácido HDBSA encontra-se em excesso no complexo de polímero condutor) durante a vulcanização. Logo, as blendas poliméricas contendo borrachas de EPDM foram preparadas em presença de concentrações crescentes do polímero condutor (PAni.DBSA ou poli(2-metilanilina)) e de resina fenólica, para obter uma densidade de rede aduacuada após vulcanização. Os valores ótimos encontrados de polímero condutor/resina fenólica para matrizes com 100 phr de EPDM foram: 5/5, 15/10, 25/10, 35/15 e 45/15.

Amostras nestas concentrações, preparadas em ausência e em presença de resina fenólica foram preparadas para caracterização antes e depois do processo de vulcanização. A temperatura de vulcanização de 160 °C foi escolhida como um compromisso entre a obtenção de uma densidade de rede adequada e a produção de amostras com condutividade elétrica considerável (sem que ocorra decomposição térmica do dopante). A morfologia, as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas das misturas serão descritas a seguir.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

A influência dos componentes da mistura na morfologia final da borracha EPDM bem como das misturas poliméricas foi observada por análises AFM e TEM. Nas Figuras 74-A e 74-B, são mostradas as micrografias de matrizes de borracha EPDM e EPDM enxertado com anidrido maleico contendo 5 phr de [®]Vulcaresen PA 510 depois da reação de vulcanização. Não foram observadas diferenças marcantes na morfologia das borrachas após a reação de vulcanização, quando comparada com a morfologia dos componentes não reticulados. Observam-se novamente cristais com aproximadamente 300 nm de comprimento (em forma de “agulhas”) em uma matriz essencialmente amorfa. Os domínios de cor branca são identificados com um material muito cristalino, logo, associado a cristais da resina fenólica.

Na Figura 75, é mostrado o detalhe de uma fase de PAni.DBSA em uma mistura de EPDM/PAni.DBSA antes da reação de vulcanização. Uma fase de poli(anilina).DBSA pode ser

visualizada como um domínio dentro do qual há outra fase polimérica. Este tipo de morfologia foi observada em todas as amostras antes da reação de vulcanização e pode estar relacionada com a afinidade existente entre a fase de polímero condutor e de resina fenólica, anteriormente mencionada. Durante a mistura, pode estar ocorrendo a união das duas fases poliméricas (polímero condutor e resina fenólica), o que está de acordo com as suposições de que parte da resina fenólica reage com a poli(anilina) em uma reação ácido-base (eq. 55). Na Figura 76, é mostrada a morfologia de misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo diferentes concentrações de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, após a reação de vulcanização.

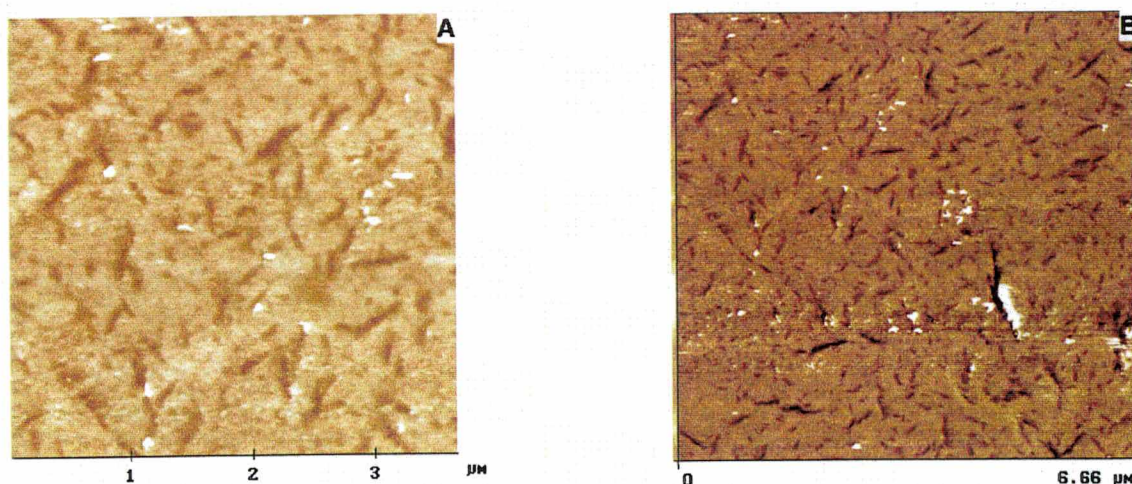


FIGURA 74. Micrografias de força atômica de matriz de borracha de: A) EPDM; B) EPDM-g-MAH_{1,9} contendo 5 phr de [®]Vulcaresen PA 510, após a reação de vulcanização.

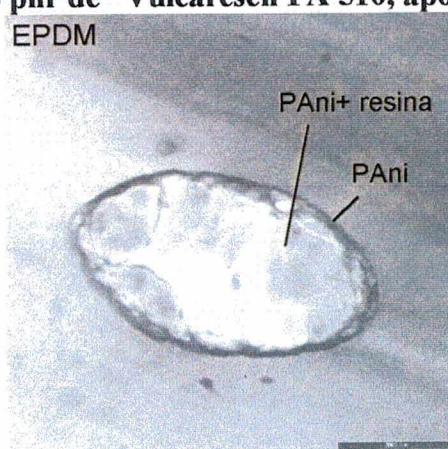


FIGURA 75. Micrografia eletrônica de transmissão de uma mistura de EPDM/PAni.DBSA contendo quantidades relativas de 45 phr de PAni.DBSA e 15 phr de [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM) antes da reação de vulcanização.

Foi observado que nas amostras com baixa concentração de polímero condutor (5 phr, Fig 76-A e 76-C) as fases de PAni.DBSA podem ser vistas como pequenos domínios, dispersos homogeneamente na matriz de borracha com tamanho de partícula (diâmetro) de aproximadamente 500 nm. Ao aumentar a concentração de PAni.DBSA na matriz (Fig. 76-B),

uma maior densidade de domínios de PANi.DBSA polímero condutor pode ser visualizada. Oligômeros de pequeno peso molecular aparecem como fibrilas conectando as fases de poli(anilina). Estas conexões, podem ser responsáveis pela formação de uma rede, a qual permite a condução elétrica na amostra. Mesmo as composições com baixa concentração de polímero condutor apresentaram valores de condutividade elétrica mensuráveis, como será mostrado nos itens subseqüentes. Este comportamento está associado à presença de oligômeros solúveis de baixo peso molecular, que atuam conectando os domínios de maior peso molecular do polímero condutor.

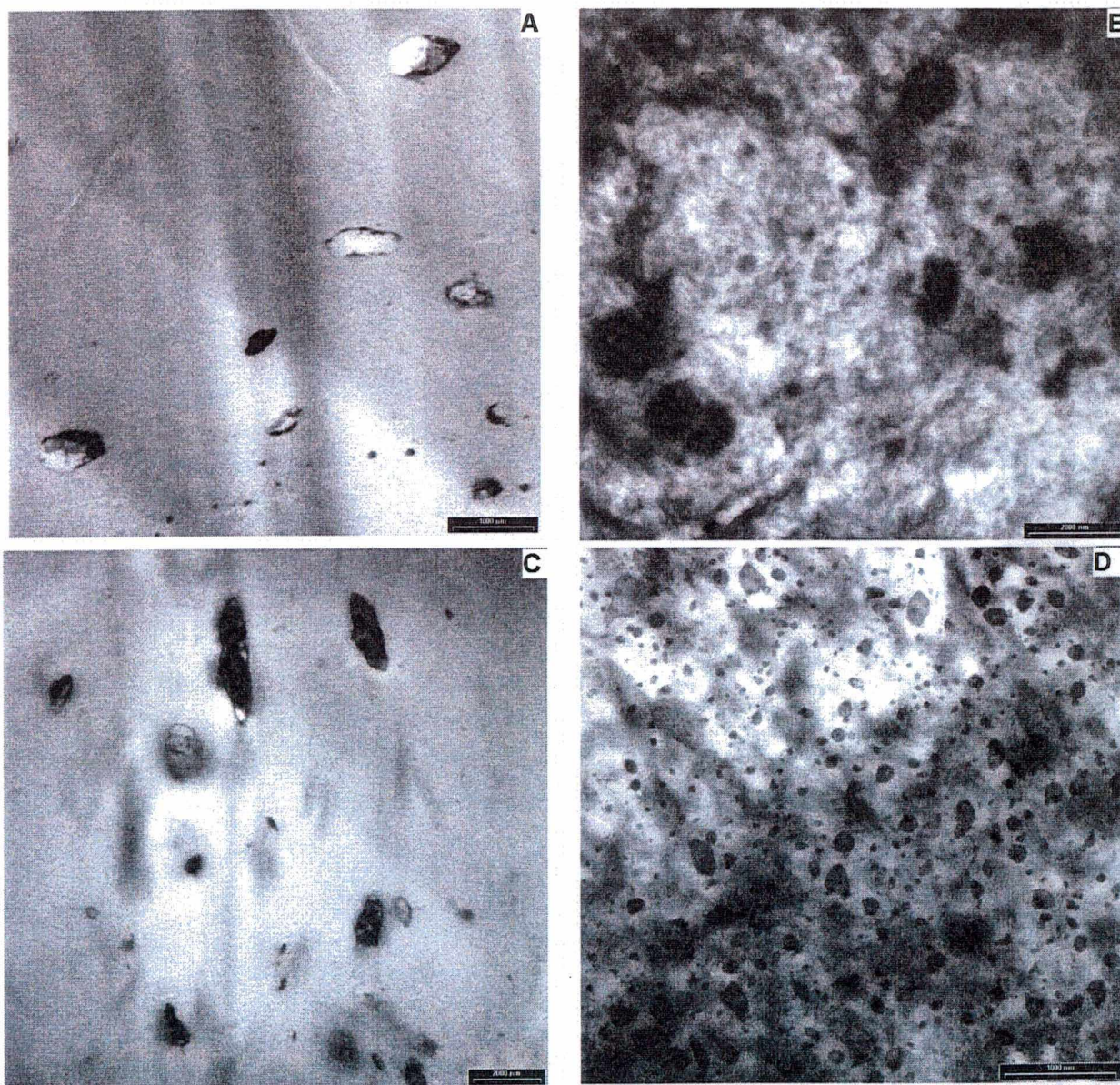


FIGURA 76. Micrografias eletrônicas de transmissão de blendas de EPDM/PAni.DBSA contendo concentrações relativas de PANi.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM): A) 5/5; B) 45/15; e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo concentrações relativas de PANi.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): C) 5/5; D) 45/15 após a reação de vulcanização.

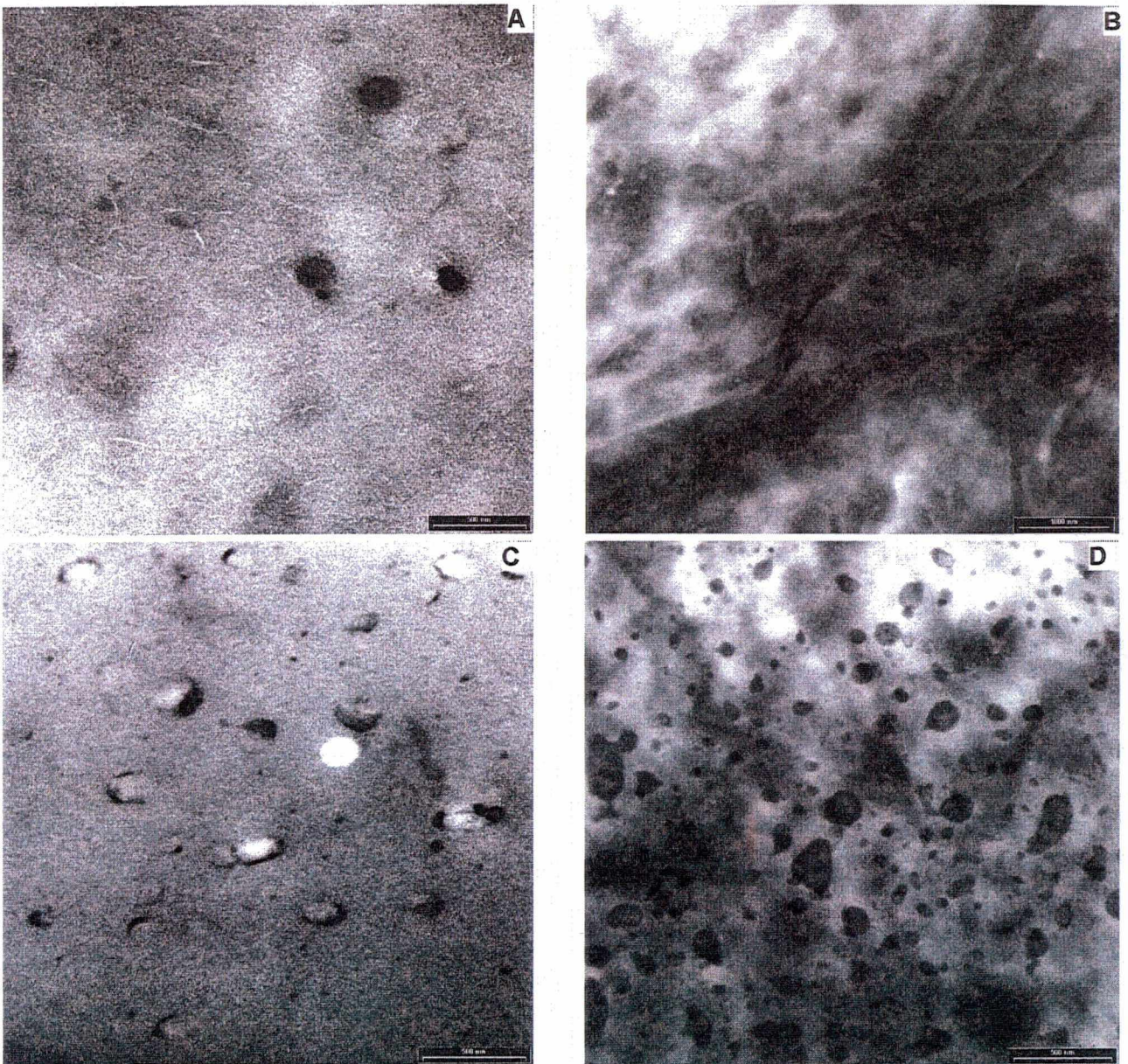


FIGURA 77. Micrografias eletrônicas de transmissão de blendas de EPDM/Poli(2-metilanilina).DBSA contendo concentrações relativas de poli(2-metilanilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM): A) 5/5; B) 45/15; e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanilina) contendo concentrações relativas de poli(2-metilanilina) e [®]Vulcaresen PA 510 (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): C) 5/5; D) 45/15 após a reação de vulcanização.

Uma morfologia similar é observada nas blendas produzidas com EPDM enxertado com anidrido maleico (Fig 76-D), porém, neste caso, uma nova fase pode ser observada como pequenos domínios em toda a matriz de borracha. Estes domínios, podem ser provavelmente formados pela reação entre anidrido maleico e resina fenólica, ou por poli(anilina) e resina fenólica e, por não terem qualquer afinidade com a borracha de EPDM, possuem pouca aderência à matriz. Estas observações estão em concordância com as propriedades mecânicas

mais pobres apresentadas pelas matrizes produzidas com EPDM enxertado com anidrido maleico, como será descrito posteriormente.

O mesmo tipo de morfologia que das blendas de EPDM/PAni, foi observado com as misturas produzidas com o derivado da poli(anilina) – a poli(2-metilnilina)- como pode ser constatado nas micrografias da Figura 77. Praticamente as mesmas mudanças e formação de fase foram observadas quando da presença de anidrido maleico na mistura.

4.2.3. Análise térmica

A técnica de análise termogravimétrica foi empregada para observar a estabilidade térmica das misturas poliméricas em função da concentração e tipo de polímero condutor, bem como as variações de estabilidade das misturas antes e após a reação de vulcanização.

Nas Figuras 78-A e 78-B, são mostradas as curvas termogravimétricas de misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA respectivamente. Da mesma forma, as Figuras 79-A e 79-B ilustram as curvas termogravimétricas de misturas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA respectivamente. Todas as misturas das Fig. 78 e 79 foram preparadas com diferentes concentrações de polímero condutor (para matrizes contendo 100 phr de borracha) e em ausência do agente de vulcanização. As curvas dos homopolímeros (borrachas e polímero condutor) são também mostradas, para comparação.

Como descrito anteriormente no item 2.2.4. (Cap. 2), a borracha de EPDM e a borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} apresentam um processo de perda de massa em uma única etapa, com ponto central (ponto médio) a 489 °C e a 415°C respectivamente, relacionado com a degradação de hidrocarbonetos voláteis, sendo observada uma diminuição na estabilidade térmica na borracha quando em presença de anidrido maleico. Assim também, as curvas termogravimétricas PAni.DBSA e Poli(2-metilnilina).DBSA três processos de perda de massa são observados. O primeiro (a 100-120 °C) que corresponde à perda de água, solvente ou oligômeros de baixo peso molecular, o segundo (a 330-335 °C) referido à decomposição do dopante e o terceiro (a 480-500 °C) correspondendo à formação de ligações cruzadas seguido da decomposição estrutural da cadeia polimérica.

No caso das blendas preparadas com borracha de EPDM e poli(anilina).DBSA (Fig. 78-A) ou com EPDM e poli(2-metilnilina) (Fig. 79-A) é observada uma diminuição na estabilidade térmica à medida que a concentração relativa de polímero condutor é aumentada na mistura. Estas, assim como observado no capítulo anterior (em misturas produzidas com matrizes contendo o agente oxidante e o dopante), apresentam curvas termogravimétricas com vários

processos de decomposição térmica, assemelhando-se à curva do polímero condutor puro, à medida que a concentração do mesmo aumenta. Este comportamento corrobora as hipóteses de que em altas concentrações, o polímero condutor pode estar induzindo a uma separação de fases.

As blendas produzidas com EPDM e PAni.DBSA (Fig. 78-A) exibem uma primeira perda começando em $\sim 100^\circ\text{C}$ (ponto médio a 110°C , $\sim 2-4\%$) indicando perda de água ou oligômeros de baixo peso molecular. A segunda perda, começando em $\sim 255^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 376-381^\circ\text{C}$, $\sim 9-11\%$) refere-se à decomposição da cadeia alifática do ácido dopante (HDBSA) e a última, é uma continuação da segunda perda, começando em $\sim 411^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 461-475^\circ\text{C}$, $\sim 73-87\%$), devido à decomposição térmica da borracha de EPDM e da poli(anilina). Os resíduos a 600°C ($\sim 2-12\%$) aumentam com a concentração de polímero condutor na mistura e podem ser formados por materiais reticulados ou poliaromáticos, que degradam em temperaturas mais altas.

Por outro lado, nas blendas produzidas com borracha de EPDM e poli(2-metilanilina).DBSA (Fig. 79-A) as perdas de massa começam em $\sim 100^\circ\text{C}$ (ponto médio $\sim 107^\circ\text{C}$, $2-5\%$); $\sim 248^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 371-379^\circ\text{C}$, $\sim 9-11\%$) e $\sim 403^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 465-473,5^\circ\text{C}$, $\sim 69-87\%$). Os resíduos a 600°C neste caso, são de $2-15\%$.

O efeito do anidrido maleico presente na cadeia da borracha de EPDM pode ser observado nas Figuras 78-B e 79-B. Assim como no termograma da borracha EPDM-g-MAH_{1,9}, uma diminuição na estabilidade térmica nas blendas é também ocasionada pela presença de anidrido maleico, sendo mais marcante nas misturas produzidas com poli(2-metilanilina).DBSA do que naquelas com PAni.DBSA. As blendas produzidas com borracha EPDM-g-MAH_{1,9} e poli(anilina).DBSA (Fig. 78-B) apresentam novamente perdas de massa começando em $\sim 100^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 109^\circ\text{C}$, $\sim 4-5\%$) correspondendo à perda de água, oligômeros e de *p*-xileno; em $\sim 224^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 250-259^\circ\text{C}$, $\sim 9-10\%$) referente à decomposição do dopante e por último, em 390°C (ponto médio a $\sim 455-456^\circ\text{C}$, $\sim 72-85\%$) pela decomposição da cadeia principal dos componentes poliméricos. Os resíduos a 600°C são de 2 a 14%. Já nas blendas produzidas com EPDM-g-MAH_{1,9} e poli(2-metilanilina).DBSA (Fig. 79-B) as perdas de massa começam em $\sim 100^\circ\text{C}$ (ponto médio $\sim 107^\circ\text{C}$, $4-7\%$); em $\sim 216^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 240-245^\circ\text{C}$, $\sim 9-10\%$), e em $\sim 379^\circ\text{C}$ (ponto médio a $\sim 480-485^\circ\text{C}$, $\sim 54-85\%$). Os resíduos a 600°C neste caso, são de $2-29\%$.

A estabilidade térmica das misturas poliméricas após a reação de vulcanização pode ser observada nas Figuras 80 e 81.

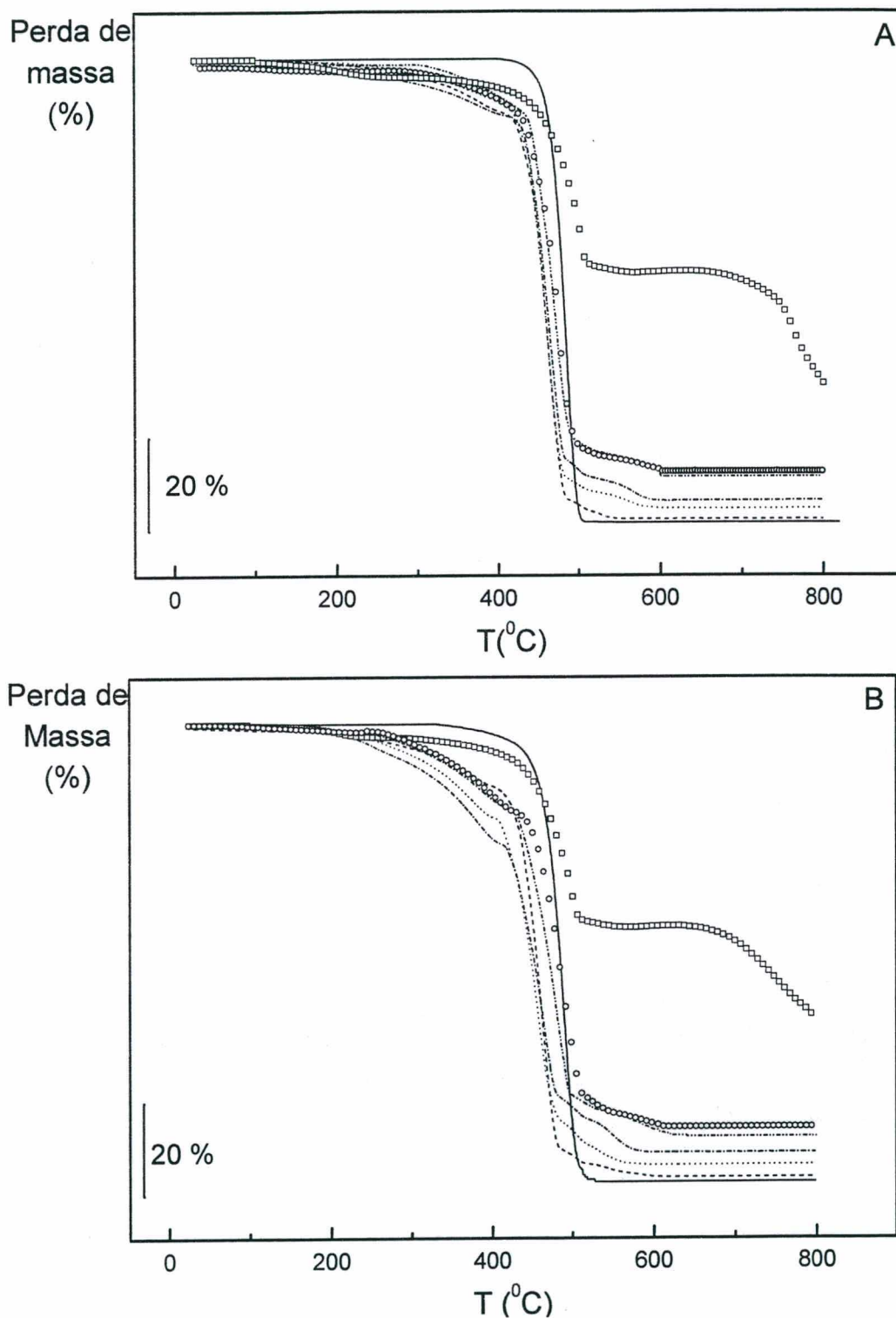


FIGURA 78. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) PANi.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM/PANi.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (—) 5; (...) 15; (-·-) 25; (-·-) 35; (-o-) 45 phr de PANi.DBSA, e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) PANi.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PANi.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): (—) 5; (...)15; (-·-) 25; (-·-) 35; (-o-) 45 phr de PANi.DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização.

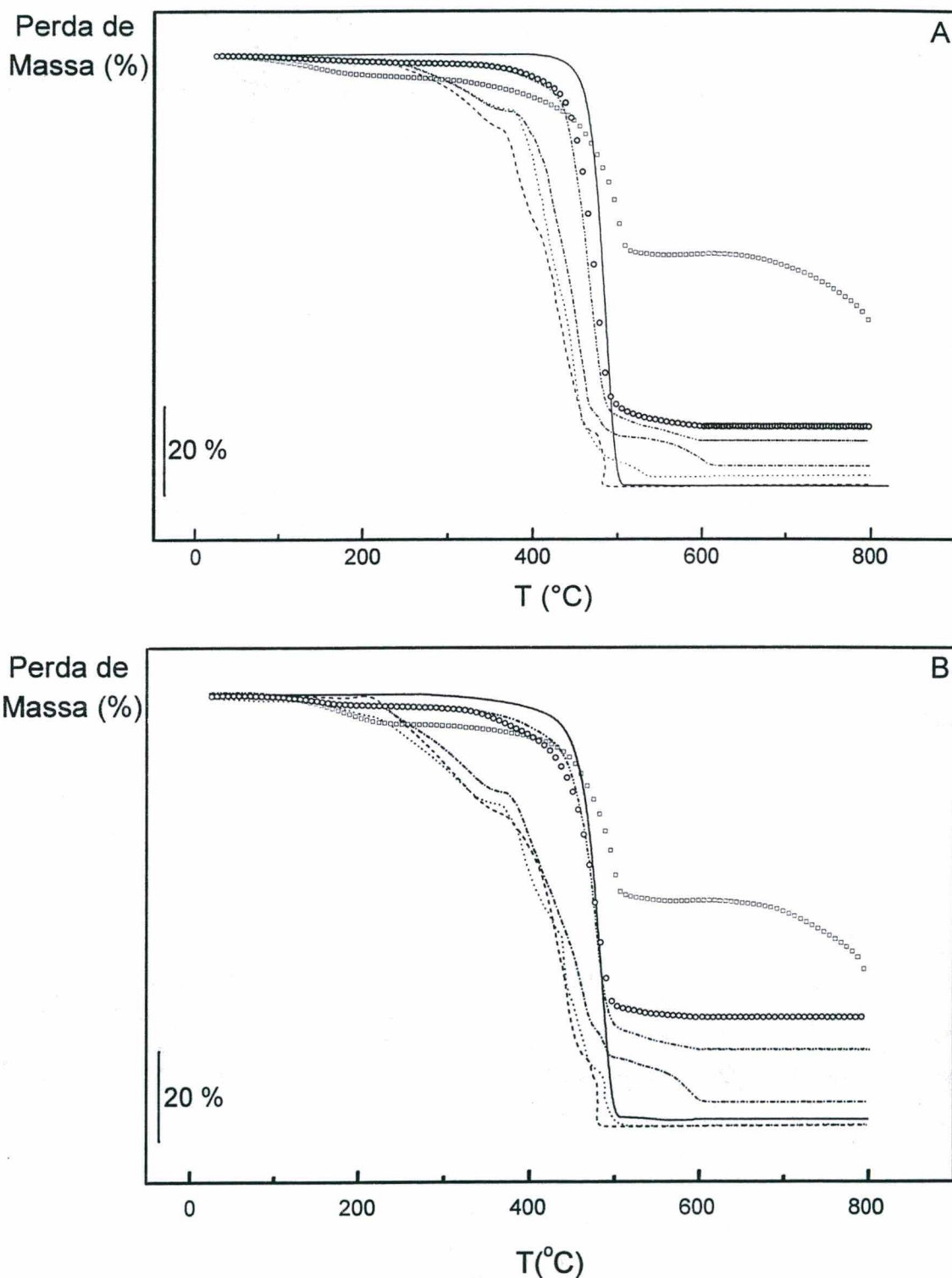


FIGURA 79. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) Poli(2-metilanolina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blendas de EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (- -) 5; (...) 15; (-.) 100/25; (-.) 100/35; (-o-) 100/45 phr de Poli(2-metilanolina).DBSA, e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) Poli(2-metilanolina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanolina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}): (- -) 5; (...)15; (-.) 25; (-.) 35; (-o-) 45 phr de Poli(2-metilanolina).DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização.

As Figuras 80-A e 80-B, apresentam as curvas termogravimétricas de misturas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA e nas Figuras 81-A e 81-B as curvas termogravimétricas de misturas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA respectivamente. Todas as misturas das Fig. 80 e 81 foram preparadas com diferentes concentrações de polímero condutor e de agente de vulcanização, analisadas após a reação de vulcanização.

As análises de TGA destas misturas mostram claramente um aumento na estabilidade térmica das mesmas, ocasionada pela formação da rede de ligações cruzadas. Nas blendas preparadas com EPDM e PAni.DBSA (Fig. 80-A), os dois primeiros processos de perda de massa (perda de solvente e degradação do dopante) não são claramente visualizados. As perdas de massa ocorrem praticamente em uma única etapa (à semelhança da curva de borracha EPDM), que começa em ~ 377 °C, sendo levemente deslocada para menores temperaturas quando do aumento da concentração de polímero condutor. Este comportamento deve-se ao fato que, todo solvente ou água que poderiam estar presentes na matriz, foram perdidos durante a reação de vulcanização, que ocorre em altas temperaturas. Por outro lado, a formação da rede de ligações cruzadas está certamente formando um material mais estável, assemelhando-se à borracha não carregada. A presença de poli(anilina), neste caso, não exerce forte influência na estabilidade da mistura.

Observa-se um comportamento muito similar nas blendas produzidas com EPDM e poli(2-metilnilina), porém, as perdas de massa dos dois primeiros processos são melhor visualizadas mostrando que neste caso, os materiais formados após vulcanização são um pouco menos estáveis do que quando produzidos com poli(anilina).DBSA. A influência do anidrido maleico enxertado na borracha de EPDM na diminuição da estabilidade da mistura é menos evidente nas blendas vulcanizadas, como pode ser visto nas Figuras 80-B e 81-B.

Em altas concentrações de polímero condutor, as misturas vulcanizadas produzidas com poli(2-metilnilina).DBSA são menos estáveis quando comparadas com as blendas preparadas com PAni.DBSA.

De uma maneira geral, nas misturas vulcanizadas, a presença de ligações cruzadas evita efeito de decomposição térmica provocado pelo polímero condutor e pelo anidrido maleico, mostrando a eficiência do processo de vulcanização na produção de misturas poliméricas estáveis.

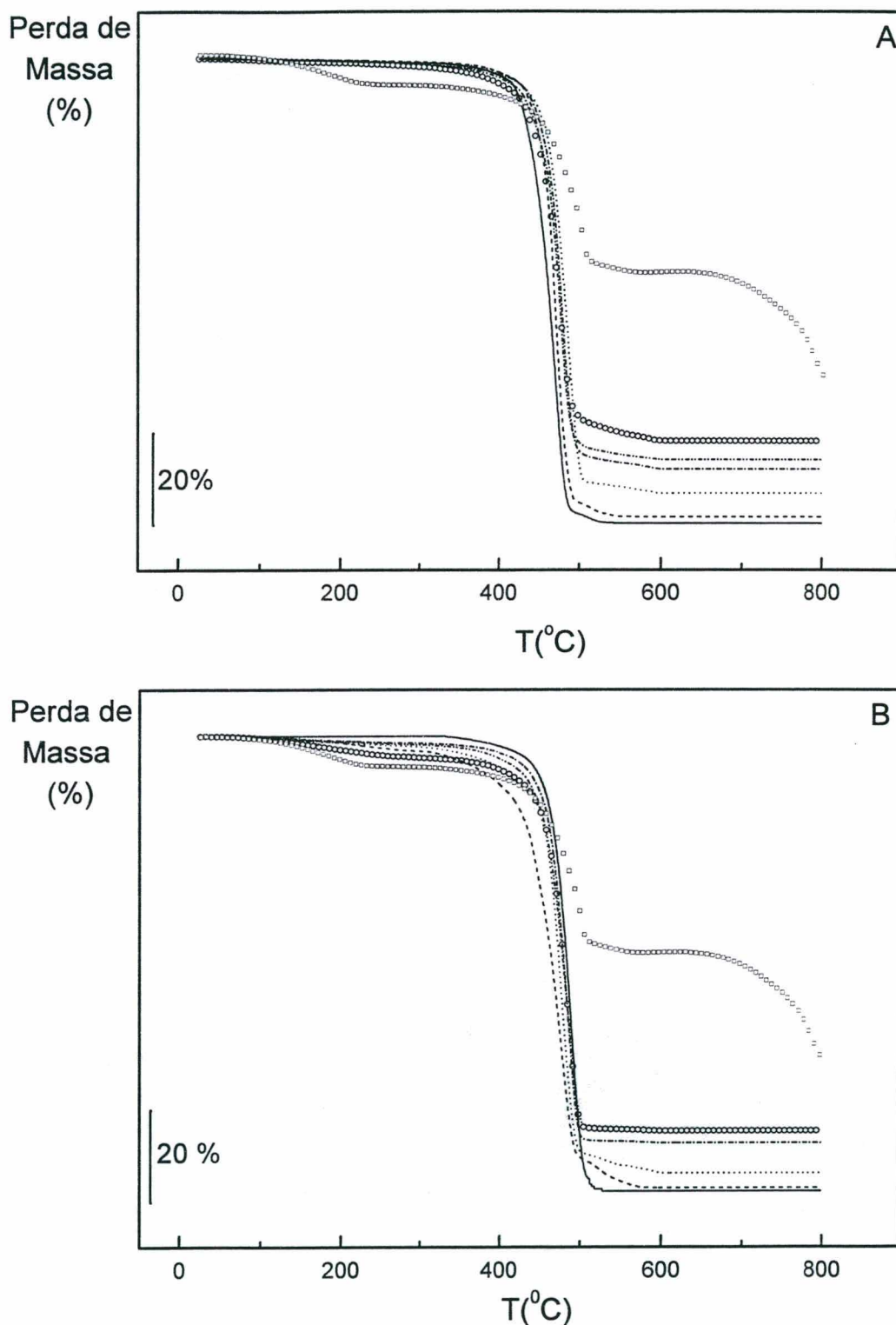


FIGURA 80. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) PANi.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM/PANi.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e quantidades relativas de PANi.DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (- -) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-.-) 35/15; (-o-) 45/15; e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) PANi.DBSA (dopada em *p*-xileno) e blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PANi.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de PANi.DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (- -) 5/5; (...) 15/10; (-.) 25/10; (-.-) 35/15; (-o-) 45/15. Amostras vulcanizadas.

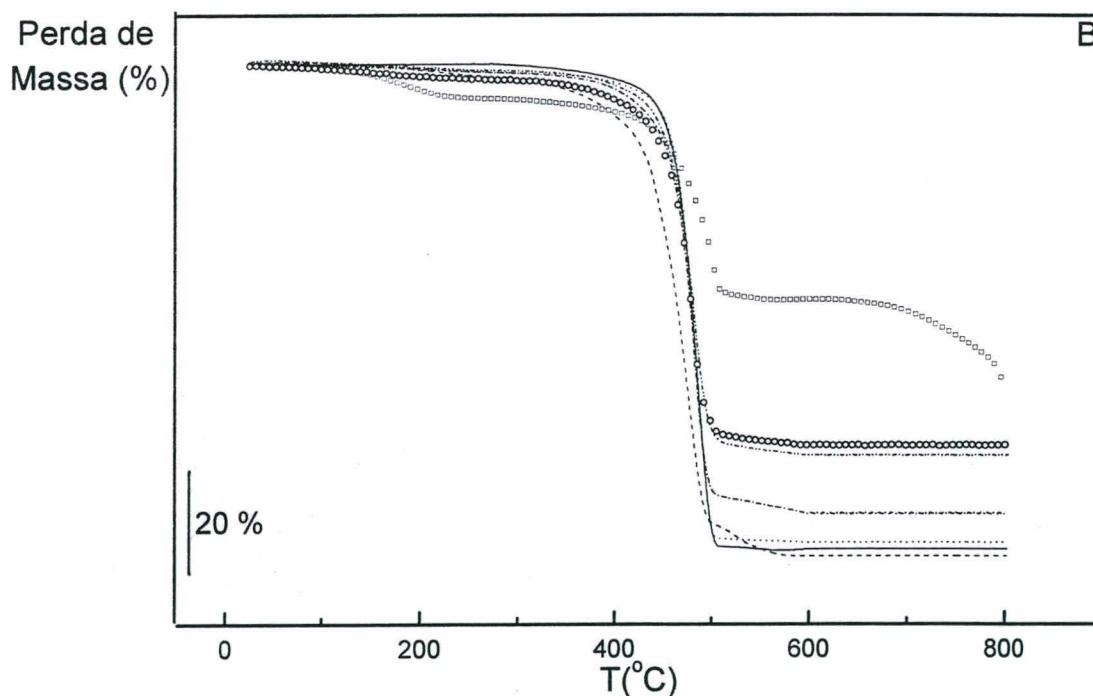
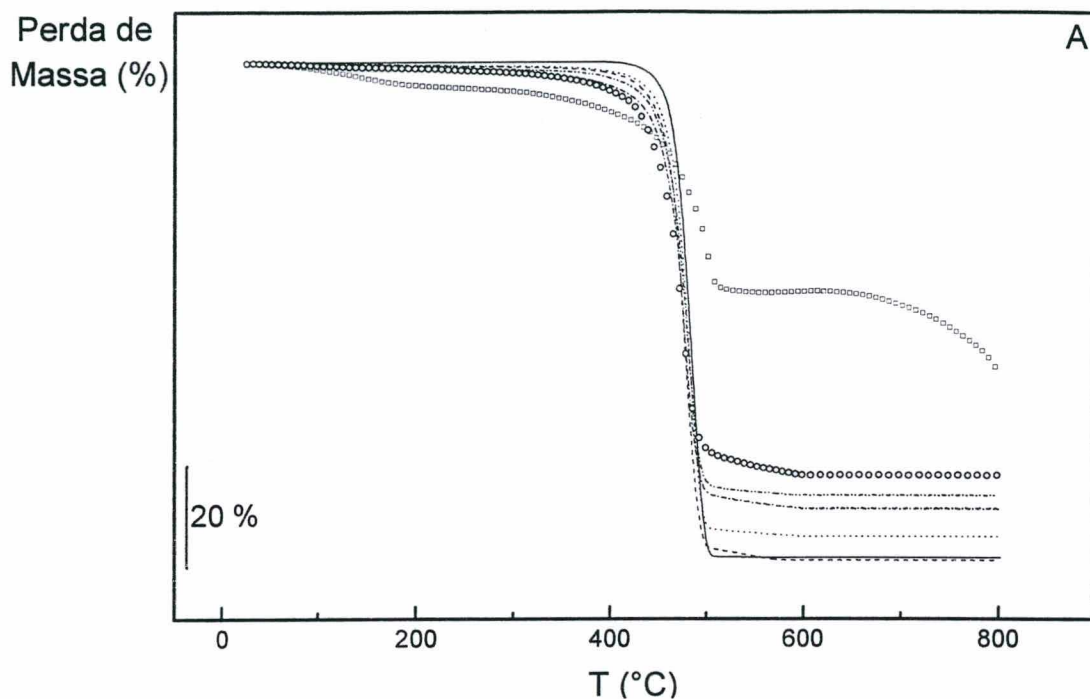


FIGURA 81. Curvas termogravimétricas de: A): (—) EPDM; (-□-) Poli(2-metilanilina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blends de EPDM/Poli(2-metilanilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e quantidades relativas de Poli(2-metilanilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (— —) 5/5; (...) 15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15; (-o-) 45/15; e B): (—)EPDM-g-MAH_{1,9}; (-□-) Poli(2-metilanilina).DBSA (dopada em clorofórmio) e blends de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de Poli(2-metilanilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (— —) 5/5; (...) 15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15; (-o-) 45/15. Amostras vulcanizadas.

O objetivo de misturar polímeros condutores e isolantes está na obtenção de materiais que apresentem condutividade elétrica. Logo, estes polímeros devem apresentar compatibilidade suficiente para produzir filmes flexíveis. A condutividade elétrica de blendas poliméricas é explicada pela teoria do limiar de percolação, a qual fundamenta-se na formação de uma rede do polímero condutor na matriz isolante. Portanto, misturas completamente miscíveis não são desejadas, pois neste caso, a rede condutora não seria formada. A miscibilidade entre componentes de uma blenda pode ser evidenciada por DSC pelo deslocamento da temperatura de transição vítrea dos componentes poliméricos para formar uma única transição.

As principais transições térmicas observadas nos termogramas DSC dos homopolímeros (referentes à segunda corrida de aquecimento) foram descritas no item 2.2.4 (Cap. 2) e são tomadas como base para interpretação nos termogramas das blendas poliméricas. As misturas poliméricas foram também analisadas por calorimetria de varredura diferencial, para observar a influência da reação de vulcanização (presença do agente de vulcanização na mistura, formação da rede de ligações cruzadas) nas transições térmicas dos componentes poliméricos. Por outro lado, objetivou-se obter maiores informações sobre compatibilização dos componentes poliméricos.

As análises de calorimetria diferencial de varredura das misturas poliméricas (assim como os termogramas das blendas descritas no capítulo 3) indicaram a presença de picos endotérmicos na faixa de 70 °C a 150 °C na primeira corrida de aquecimento, referentes à evaporação de água, solvente ou oligômeros de baixo peso molecular presentes nas amostras. Nas Figuras 82-A e 82-B, são mostrados os termogramas DSC da segunda corrida de aquecimento de misturas constituídas de EPDM e poli(anilina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9} e poli(anilina).DBSA e para comparação, as Figuras 83-A e 83-B ilustram termogramas de misturas de EPDM e poli(2-metilanelina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9} e poli(2-metilanelina).DBSA, respectivamente. Todas as composições das Figuras 82 e 83 foram preparadas em ausência de agente de vulcanização. Os valores de temperatura de transição vítrea e de calor específico referentes aos termogramas DSC destas Figuras, estão nos Quadros 17 e 18.

As misturas EPDM/PAni.DBSA (Fig. 82-A) apresentam a temperatura de transição vítrea da borracha de EPDM, seguida do processo de fusão e a T_g da Pani.DBSA, não muito clara nas Figuras 82-A e 82-B, devido à escala dos gráficos. A T_g da borracha EPDM (-43,4 °C) e EPDM-g-MAH_{1,9} (-43,3 °C) é levemente deslocada para maiores temperaturas com o aumento da concentração de polímero condutor, como pode ser visto nos quadros 17 e 18.

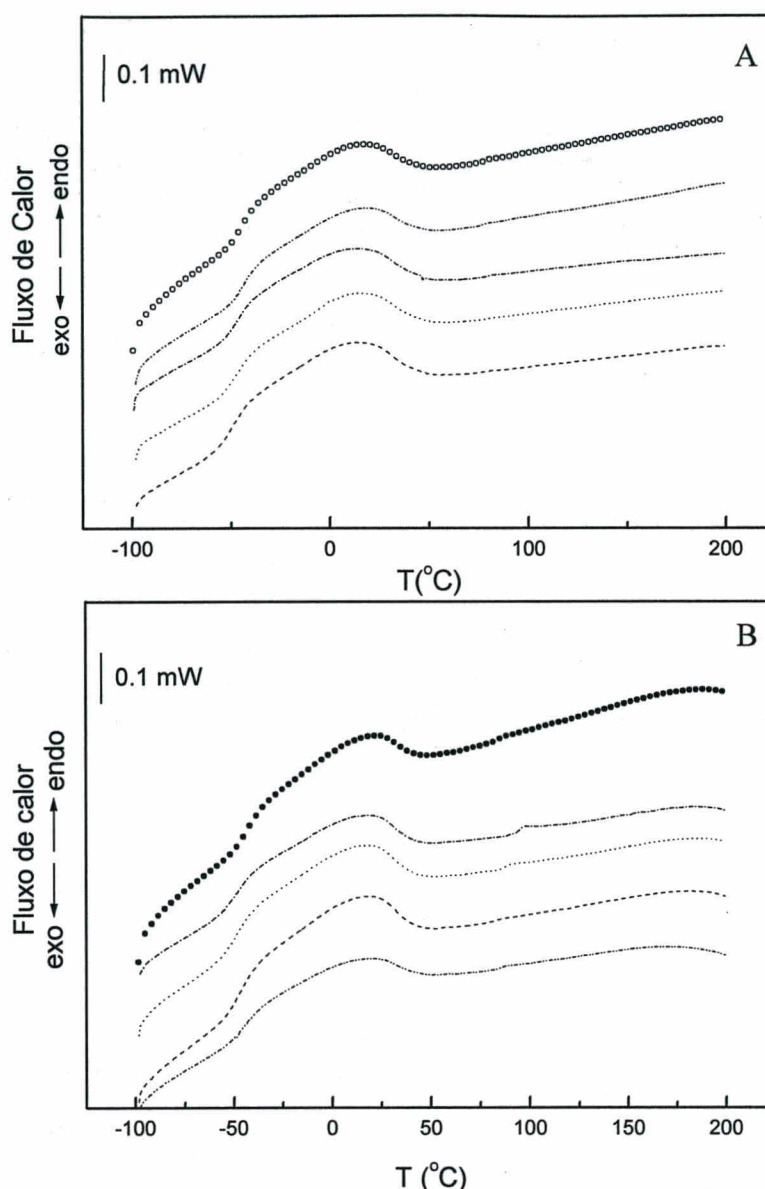


FIGURA 82. Calorimetria diferencial de varredura para blends de: A) EPDM/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (—) 5; (...) 15; (-) 25; (-.) 35 e (- o -) 45 phr de PAni.DBSA, e de B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) e: (—) 5; (...) 15; (-) 25; (-.) 35 e (- o -) 45 phr de PAni.DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização.

Quadro 17. Valores de T_g e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 82-A e 82-B.

Blenda	Concentração de PAni.DBSA (phr) (para 100 phr de borracha)	T _g EPDM		T _g PAni	
		Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
EPDM/PAni.DBSA	5	-43,35	0,657	75,20	0,132
	15	-43,28	0,630	75,13	0,125
	25	-43,09	0,628	74,69	0,007
	35	-42,95	0,599	74,12	0,126
	45	-42,80	0,580	73,2	0,001
EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA	5	-43,40	0,709	75,20	0,112
	15	-43,01	0,685	73,11	0,007
	25	-42,69	0,590	72,13	0,006
	35	-42,19	0,408	71,22	0,008
	45	-42,0	0,566	70,57	0,010

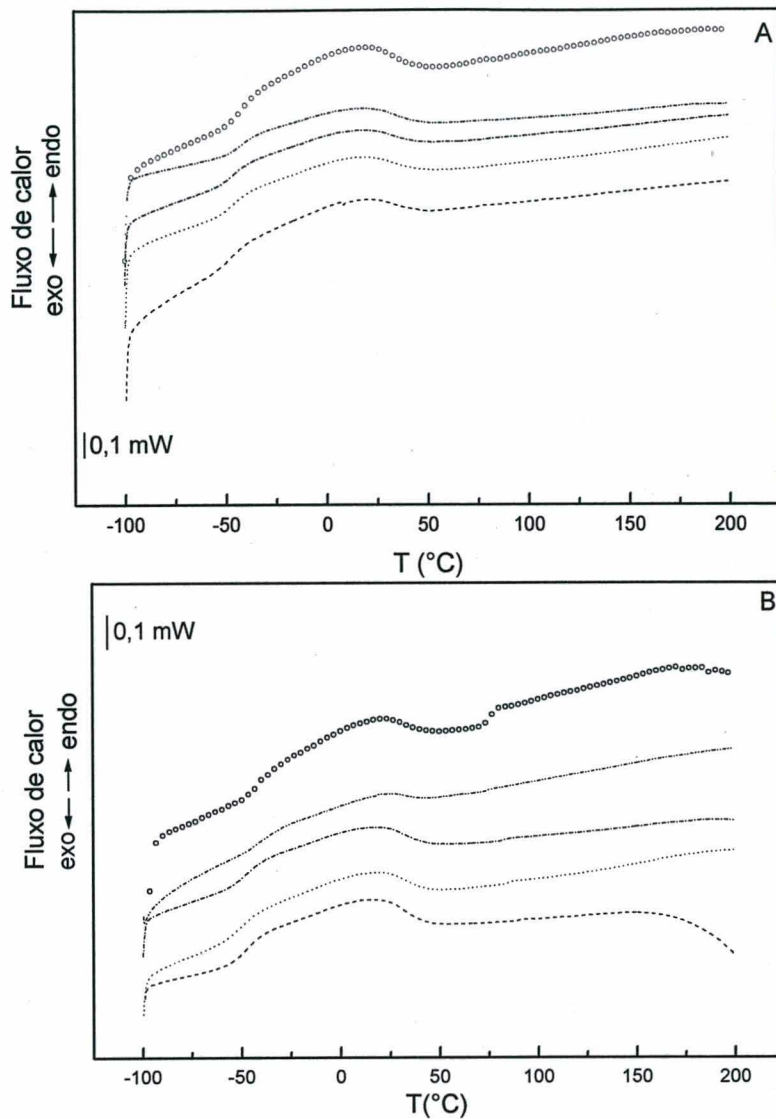


FIGURA 83. Calorimetria diferencial de varredura para blendas de: A) EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) e: (—) 5; (...) 15; (-) 25; (-.-) 35 e (-o -) 45 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA, e de: B) EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) e: (—) 5; (...) 15; (-) 25; (-.-) 35 e (-o -) 45 phr de Poli(2-metilnilina).DBSA. Amostras preparadas em ausência de agente de vulcanização.

Quadro 18. Valores de T_g e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 83-A e 83-B.

Blenda	Concentração de Poli(2-metilnilina).DBSA (phr) (para 100 phr de borracha)	T _g EPDM		T _g PA _n i	
		Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA	5	-43,88	0,689	76,97	0,002
	15	-43,51	0,642	74,73	0,004
	25	-42,59	0,575	74,46	0,003
	35	-41,71	0,565	73,7	0,002
	45	-41,53	0,580	73,0	0,012
EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilnilina).DBSA	5	-43,55	0,634	77,72	0,009
	15	-42,24	0,612	77,05	0,148
	25	-42,15	0,569	74,66	0,107
	35	-42,07	0,524	73,22	0,109
	45	-41,00	0,566	71,00	0,023

Da mesma forma, a temperatura de transição vítrea da PANi.DBSA (75,3 °C) é deslocada em alguns graus para temperaturas mais baixas, porém, este deslocamento não é significativo.

As blendas preparadas com Poli(2-metilanelina).DBSA (Fig. 83-A e 83-B) apresentaram resposta semelhante, mostrando que não há qualquer interação entre o polímero condutor e o anidrido maleico presentes na mistura, não havendo, portanto, compatibilização. Estes resultados indicam que as misturas são imiscíveis, confirmando os dados análise morfológica e mostrando que os componentes não interagem, mesmo em presença de anidrido maleico.

Nas Figuras 84-A e 84-B, são mostrados os termogramas DSC da segunda corrida de aquecimento de misturas constituídas de EPDM e poli(anilina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9} e poli(anilina).DBSA. Adicionalmente, as Figuras 85-A e 85-B exibem os termogramas de blendas de EPDM/poli(2-metilanelina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/poli(2-metilanelina).DBSA, respectivamente. Todas as composições das Figuras 84 e 85 foram preparadas com diferentes quantidades relativas de polímero condutor e de [®]Vulcaresen PA510 e analisadas após a reação de vulcanização. Os valores de temperatura de transição vítrea e de calor específico referentes aos termogramas destas Figuras encontram-se nos Quadros 19 e 20. Um leve deslocamento na temperatura de transição vítrea da borracha para temperaturas mais altas é também observado em misturas de EPDM/PAni.DBSA vulcanizadas (Fig. 84-A), sendo mais pronunciado em misturas preparadas com borracha enxertada (Fig. 84-B). A T_g do polímero condutor é deslocada para temperaturas mais baixas, à semelhança das amostras não vulcanizadas, sendo este deslocamento mais evidente com blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}.

Um comportamento similar é observado em blendas preparadas com poli(2-metilanelina).DBSA (Figuras 85-A e 85-B) de modo que a partir destas informações, torna-se clara a imiscibilidade das misturas e a ocorrência de reações secundárias durante o processo de mistura entre a resina fenólica/anidrido maleico e resina fenólica/poli(anilina) citadas anteriormente. Mesmo havendo alguma influência sobre o processo de vulcanização e de compatibilização, as misturas nestas composições mostraram possuir compatibilidade suficiente para formar uma rede condutora na matriz de borracha, a qual não é desfeita após a reação de vulcanização.

4.2.4. Espectroscopia no infravermelho

A técnica de Espectroscopia no infravermelho foi empregada na identificação dos principais grupos funcionais dos componentes das misturas, a influência na estrutura dos materiais após a reação de vulcanização e observação de possíveis interações entre os componentes.

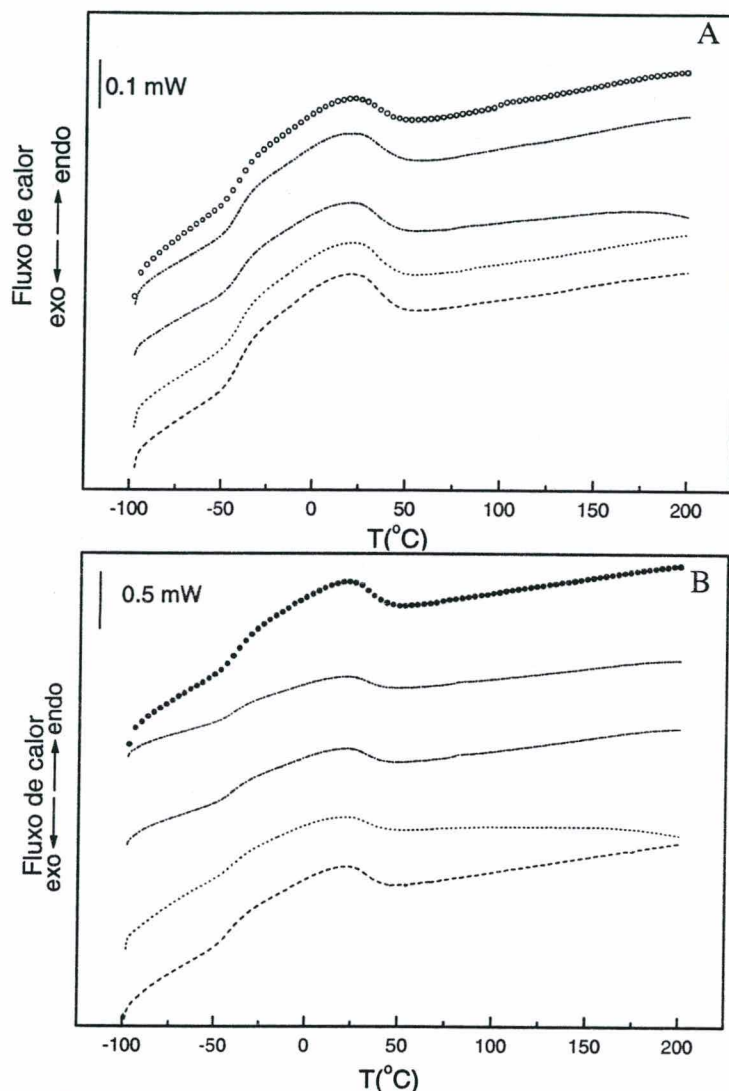


FIGURA 84. Calorimetria diferencial de varredura para blends de: A) EPDM/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) quantidades relativas de PAni.DBSA e ®Vulcaresen PA510 (phr): (—) 5/5; (...) 15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15 e (- o -) 45/15, e de: B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de PAni.DBSA e ®Vulcaresen PA510 (phr): (—) 5/5; (...) 15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15 e (- o -) 45/15. Amostras vulcanizadas.

Quadro 19. Valores de T_g e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 84-A e 84-B.

Blenda	Concentrações relativas de PAni.DBSA/®Vulcaresen PA510 (phr) (para 100 phr de borracha)	T _{gEPDM}		T _{g PAni}	
		Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
EPDM/PAni.DBSA	5/5	-42,90	0,619	75,01	0,337
	15/10	-42,86	0,519	74,90	0,006
	25/10	-42,40	0,459	73,99	0,004
	35/15	-42,10	0,632	71,60	0,008
	45/15	-41,91	0,562	70,1	0,106
EPDM-g-MAH _{1,9} /PAni.DBSA	5/5	-39,46	0,262	75,27	0,691
	15/10	-39,19	0,133	74,80	0,007
	25/10	-38,78	0,231	73,75	0,008
	35/15	-38,71	0,343	73,36	0,169
	45/15	-38,70	0,278	67,30	0,273

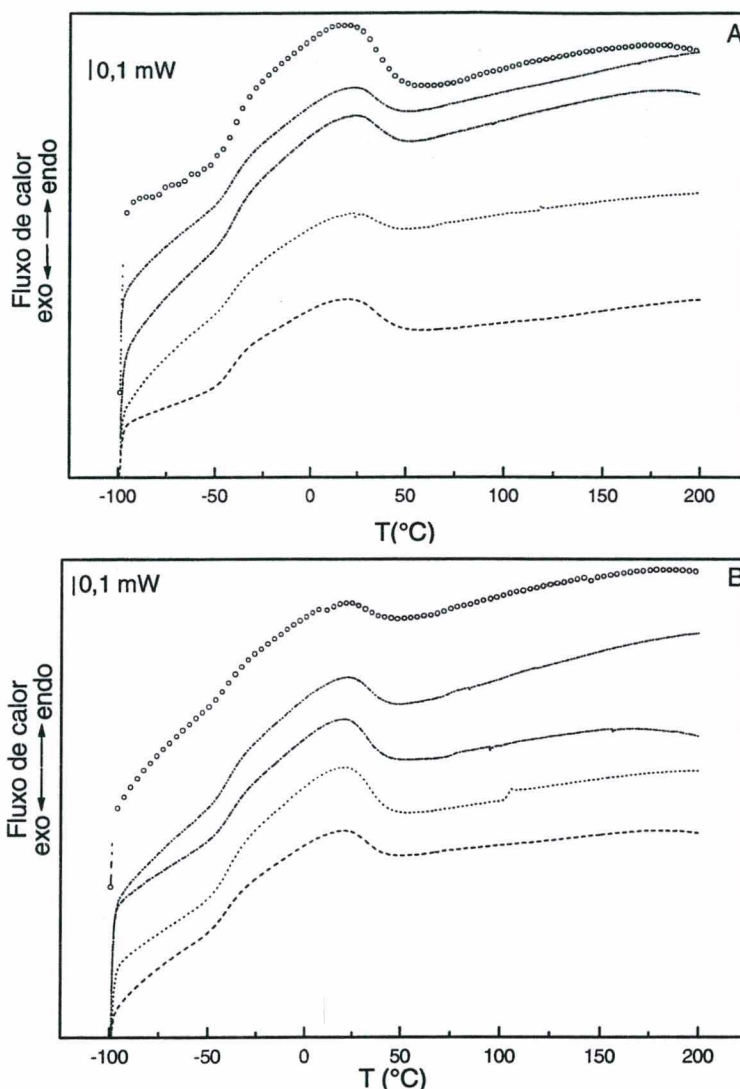


FIGURA 85. Calorimetria diferencial de varredura para blends de: A) EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA contendo (para 100 phr de EPDM) quantidades relativas de Poli(2-metilanolina).DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (—) 5/5; (...) 15/10; (- -) 25/10; (- .) 35/15 e (- - -) 45/15, e de: B) EPDM-g-MAH_{1,9}/Pani.DB SA contendo (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1,9}) quantidades relativas de Poli(2-metilanolina).DBSA e [®]Vulcaresen PA510 (phr): (—) 5/5; (...) 15/10; (- -) 25/10; (- .) 35/15 e (- - -) 45/15. Amostras vulcanizadas.

Quadro 20. Valores de T_g e ΔC_p obtidos a partir dos termogramas das Figuras 85.A e 85-B.

Blenda	Concentrações relativas de Poli(2-metilanolina).DBSA/ [®] Vulcaresen PA510 (phr) (para 100 phr de borracha)	T _{gEPDM}		T _{gPA ni}	
		Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	Ponto médio (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA	5/5	-43,53	0,543	78,99	0,224
	15/10	-43,33	0,527	77,53	0,007
	25/10	-41,86	0,602	77,02	0,002
	35/15	-41,05	0,539	76,25	0,003
	45/15	-41,19	0,625	75,07	0,005
EPDM-g-MAH _{1,9} /Poli(2-metilanolina).DBSA	5/5	-44,15	0,191	77,23	0,512
	15/10	-43,46	0,213	76,94	0,003
	25/10	-42,03	0,157	73,79	0,007
	35/15	-41,16	0,245	73,55	0,001
	45/15	-39,89	0,301	73,50	0,002

Nas Figuras 86 e 87 apresentam-se os espectros FTIR de blendas de EPDM/Pani.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA e nas Figuras 88 e 89, os espectros de misturas de EPDM/Poli(2-metilanelina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanelina).DBSA, respectivamente. As blendas foram analisadas depois de efetuada a reação de vulcanização e os espectros dos componentes puros são apresentados para comparação. Analisando primeiramente os homopolímeros, os espectros “A” das Figuras 86 e 87 mostram as bandas de absorção características da poli(anilina) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico, a 1600, 1498, 1377 e 1116 cm⁻¹⁸⁸. A absorção na faixa de 3100 – 3500 cm⁻¹, atribuída ao estiramento NH, aparece no espectro como uma banda larga devido à grande concentração destes grupamentos na amostra⁵⁵, ou ainda, pode ser interpretada como uma banda larga em torno de 3427 cm⁻¹ relacionada ao estiramento OH (umidade na amostra). Os picos localizados em 2852, 2925 e 2955 cm⁻¹ são atribuídos a grupos alifáticos⁸⁸.

A banda a 1600 cm⁻¹ corresponde ao estiramento das ligações duplas dos anéis quinóides e o pico a ~ 1498 cm⁻¹ ao estiramento das ligações duplas dos anéis benzenóides, mostrando que o polímero encontra-se dopado, no estado de oxidação esmeraldina. A banda 1377 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento das aminas aromáticas secundárias⁹⁹. A absorção a 1116 cm⁻¹, característica dos polímeros condutores intrínsecos, (considerada uma medida do nível de dopagem da cadeia polimérica)⁸⁸ devido à deslocalização das cargas ocasionada por protonação, aparece no espectro FTIR de sal de esmeraldina. Adicionalmente, as absorções a 1039 e 1010 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento da ligação S=O do ácido dodecilbenzeno sulfônico⁸⁸ (dopante da poli(anilina)). As vibrações a 670, 730 e a 828 cm⁻¹ são indicativas das vibrações CH nos anéis 1,2,4 substituídos. Em particular, a banda a 828 cm⁻¹ indica a presença de anéis 1,4 dissubstituídos⁵⁵.

Os espectros “A” das Figuras 88 e 89 apresentam as principais bandas de absorção da poli(2-metilanelina).DBSA. Estes apresentam praticamente as mesmas bandas de absorção da poli(anilina), a 1601 cm⁻¹ (estiramento das ligações duplas dos anéis quinóides), 1497 cm⁻¹ (estiramento das ligações duplas dos anéis benzenóides), 1377 cm⁻¹ (estiramento C-N dos grupos imina-quinóide) e 1118 cm⁻¹ (deslocalização das cargas ocasionada por protonação)⁸⁸. Novamente, a banda larga em torno de 3100 – 3500 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento NH das aminas aromáticas secundárias^{55, 80} e as vibrações em 2853 e 2956 cm⁻¹ correspondem a grupos alifáticos⁸⁸. Mais especificamente, a banda a 2923 cm⁻¹ refere-se ao estiramento da ligação C-H dos grupos metila neste polímero⁸⁰. Assim também, as absorções a 1042 e 1012 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento da ligação S=O do ácido dodecilbenzeno sulfônico⁸⁸. Estes espectros apresentam adicionalmente bandas a 1145 cm⁻¹ (fraca) correspondente à deformação no plano

dos grupamentos C-H nos anéis benzênicos 1,4 dissustituídos⁸⁰ e vibrações a 1110 e a 890 cm^{-1} , resultado dos anéis benzênicos 1,2,4-trissustituídos na unidade *o*-toluidina⁸⁰.

Pela análise dos *espectros* "B" das Figuras 86 e 88, as bandas de absorção observadas a 2917 e 2850 cm^{-1} (estiramento CH), 1630 cm^{-1} (estiramento C=C), 1465 e 720 cm^{-1} (deformação angular CH₂) e a 1376 cm^{-1} (deformação angular CH₃) são típicas do espectro FTIR da borracha de EPDM¹¹¹.

As mesmas bandas aparecem praticamente sem deslocamentos a 2919, 2850, 1629, 1464, 1376, 720 cm^{-1} no espectro da borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} (espectros "B" das Figuras 87 e 89). As outras absorções referem-se às vibrações do anidrido maleico, a 1854 e 1781 cm^{-1} (atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação C=O) e a 1708 cm^{-1} (estiramento C=O do MAH hidrolisado). A vibração a 944 cm^{-1} refere-se à deformação fora do plano da ligação OH, o que indica que o MAH está enxertado na cadeia de borracha EPDM¹¹¹.

Comparando-se os espectros FTIR com o das blendas, pode-se afirmar que de uma forma geral, todas as misturas apresentaram bandas similares às dos homopolímeros, como uma sobreposição dos espectros. Isto indica que a reação de vulcanização não ocasionou nenhum tipo de degradação nos polímeros, ou de dedopagem dos polímeros condutores. Esta sobreposição também indica imiscibilidade entre os componentes das misturas.

A blenda de EPDM/PAni.DBSA (espectro C, Figura 86) apresentou bandas em 3100–3500 cm^{-1} (estiramento NH da PAni); a 2849, 2918 e a 2955 cm^{-1} (grupos alifáticos); a 1600 cm^{-1} (estiramento das ligações duplas nos anéis quinóides da PAni); a 1495 cm^{-1} (estiramento das ligações duplas dos anéis benzenóides, o qual não está muito claro neste espectro); a 1466 cm^{-1} deformação angular fora do plano da ligação C-H na borracha EPDM; a 1376 cm^{-1} (deformação angular CH₃ do EPDM) e 1119 cm^{-1} (banda vibracional do N-quinona, da PAni). Os dois picos a 1040 cm^{-1} e a 1012 cm^{-1} correspondem ao estiramento S=O do HDBSA, as vibrações a 826 e 671 cm^{-1} , indicam as vibrações C-H dos anéis 1, 2, 4 substituídos na PAni e a banda a 741 cm^{-1} , representa a deformação CH₂ na cadeia de borracha.

A blenda de EPDM/Poli(2-metilanilina).DBSA (espectro C, Figura 88) apresentou também as vibrações relativas aos polímeros formadores da mistura, mais especificamente, em 3100–3500; 2850; 2920; 2955; 1600; 1498; 1465; 1376 e 1119 cm^{-1} . Os dois picos a 1044 cm^{-1} e a 1013 cm^{-1} correspondem ao estiramento S=O do HDBSA, as vibrações a 830 e 680 cm^{-1} , indicam as vibrações C-H dos anéis 1,2,4 substituídos na Poli(2-metilanilina) e a banda a 720 cm^{-1} , representa a deformação CH₂ na cadeia de borracha.

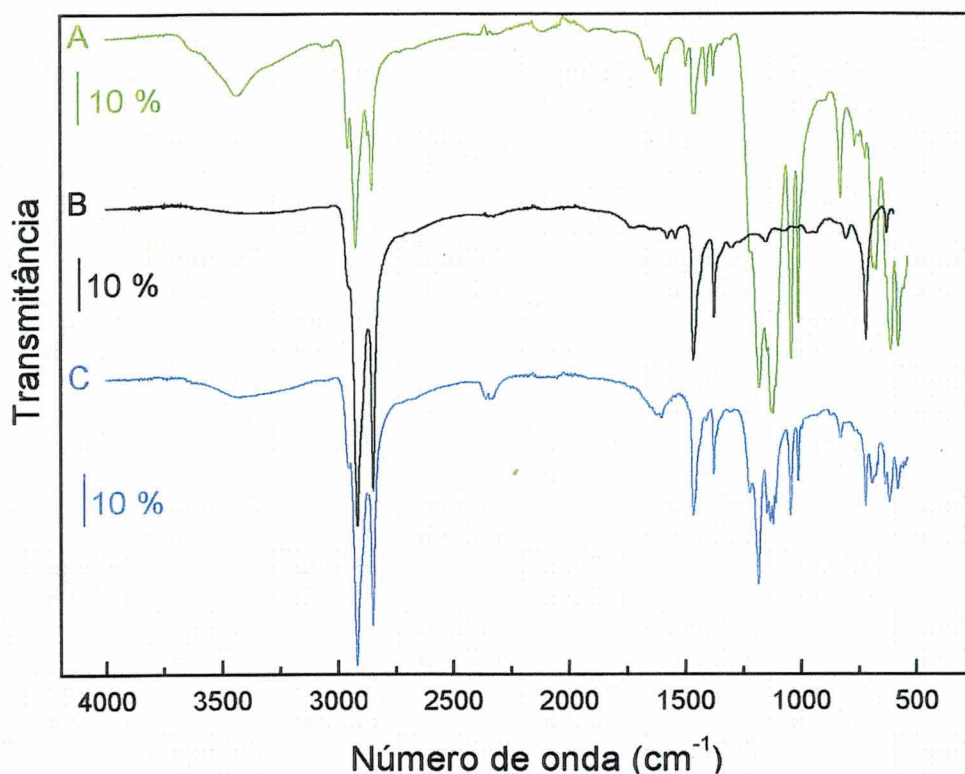


FIGURA 86. Espectros no infravermelho de: A) PANi.DBSA, B) borracha de EPDM; C) blenda de EPDM/PANi.DBSA com quantidades relativas de PANi.DBSA[®]Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM) 25/10, amostra vulcanizada.

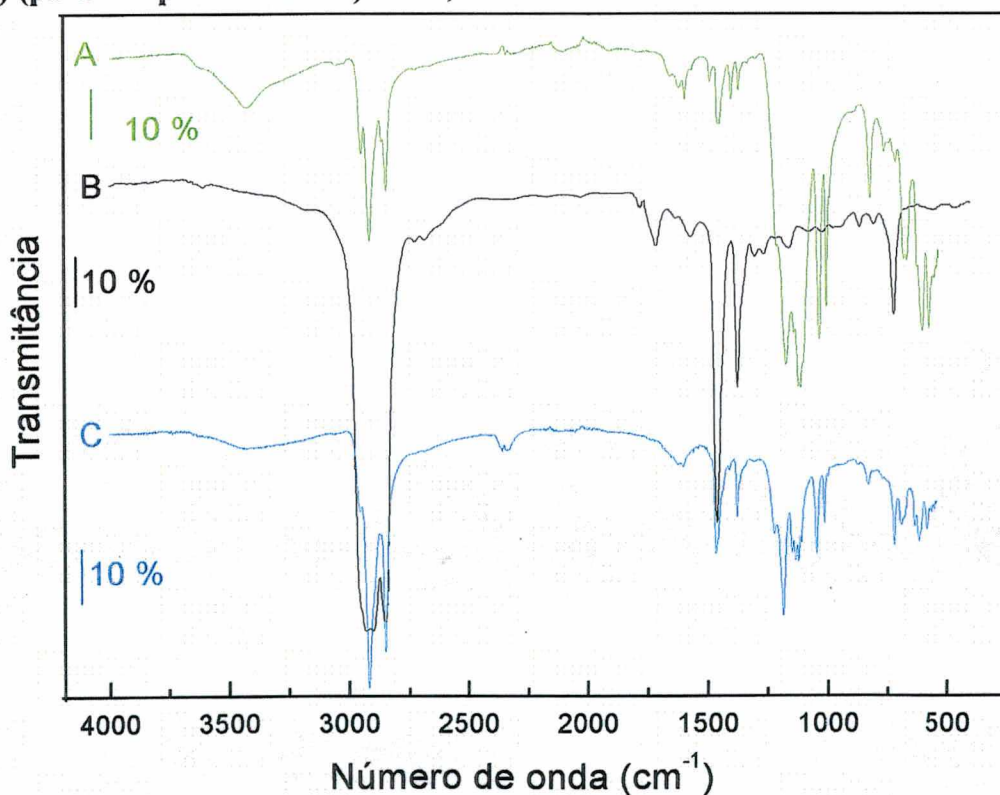


FIGURA 87. Espectros no infravermelho de: A) PANi.DBSA; B) borracha de EPDM-g-MAH_{1.9}; C) blenda de EPDM-g-MAH_{1.9}/PANi.DBSA com quantidades relativas de PANi.DBSA[®]Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1.9}): 25/10, amostra vulcanizada.

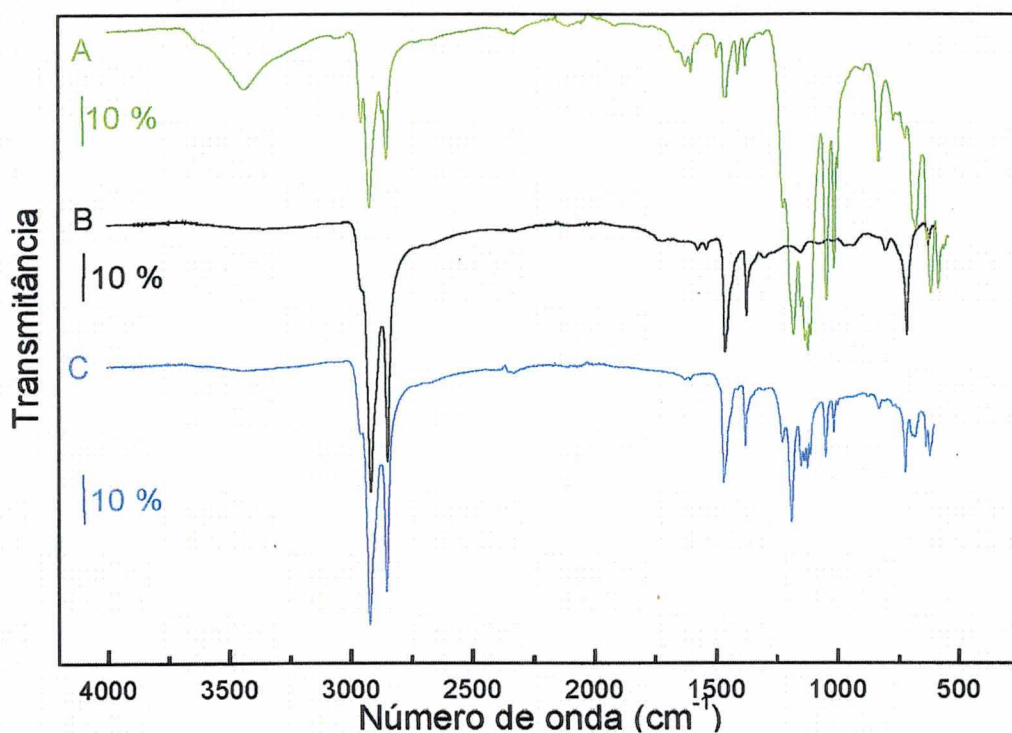


FIGURA 88. Espectros no infravermelho de: A) Poli(2-metilnilina).DBSA; B) borracha de EPDM; C) blenda de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA com quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA/[®]Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM) 25/10, amostra vulcanizada.

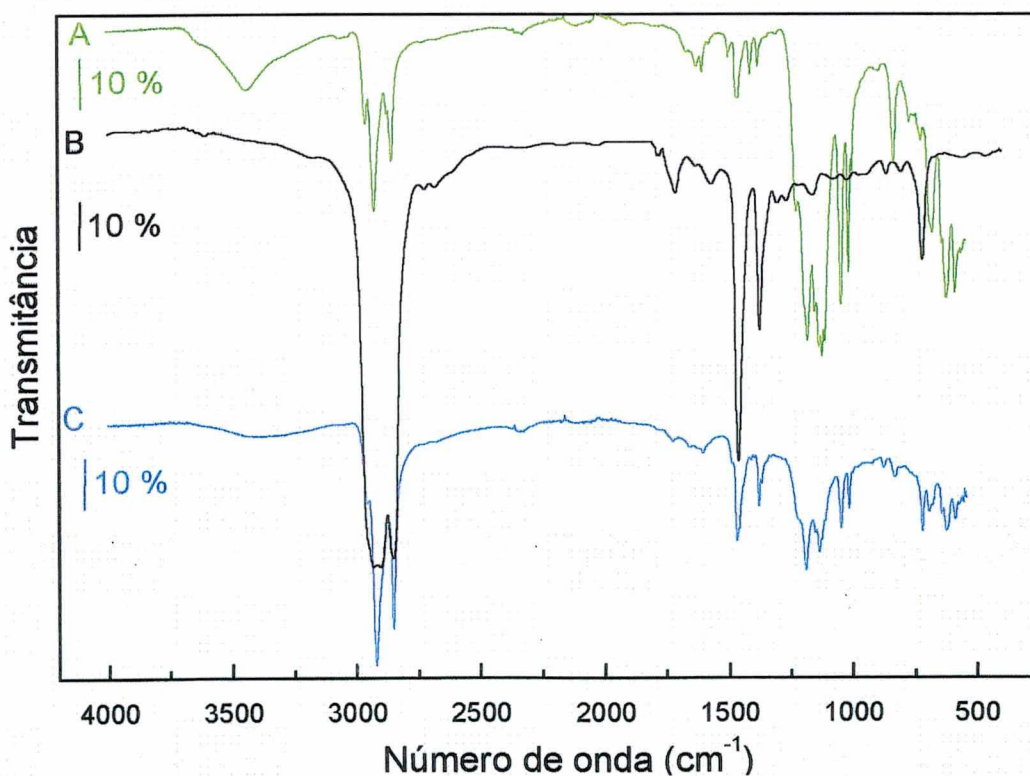


FIGURA 89. Espectros no infravermelho de: A) Poli(2-metilnilina).DBSA, B) borracha de EPDM-g-MAH_{1.9}; C) blenda de EPDM-g-MAH_{1.9}/Poli(2-metilnilina).DBSA com quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA/[®]Vulcaresen PA 510 (phr) (para 100 phr de EPDM-g-MAH_{1.9}) 25/10, amostra vulcanizada.

A influência do anidrido maleico na mistura, pode ser verificada nos espectros C das Figuras 87 e 89. Observando o espectro da blenda produzida com PANi.DBSA e borracha de EPDM enxertada com anidrido maleico (espectro C, Figura 87) observam-se novamente as vibrações de ambos polímeros componentes da mistura, a 3100–3500, 2919, 2850, 1603, 1500, 1466, 1377, 1183, 1118, 1040, 1013, 824, 720 e a 676 cm^{-1} . Por outro lado, o espectro da blenda produzida com poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9} exibe vibrações em 3100–3500, 2920, 2850, 1603, 1500, 1466, 1376, 1222, 1127, 1044, 1013, 831, 721 e a 690 cm^{-1} . As bandas de absorção relacionadas ao anidrido maleico enxertado na borracha de EPDM (1859 cm^{-1} e 1707 cm^{-1}) encontram-se ausentes no espectro destas blends, indicando uma diminuição da concentração destes grupos, provavelmente a seu consumo em alguma reação secundária do anidrido maleico. Adicionalmente, a banda a 1625 cm^{-1} , que poderia indicar a formação de ligações amida, (estiramento da carbonila da amida) está ausente no espectro da blenda. Estes resultados são fortes indicativos de que as suposições iniciais sobre a possibilidade de reação entre os grupos de nitrogênio amina e o anidrido maleico, descritas nos capítulos anteriores, para formar ligações do tipo amida não são corretas. Ocorrem ao contrário, reações secundárias com consumo do anidrido maleico, durante a mistura.

4.2.5. Ensaios mecânicos

4.2.5.1. Análise mecânicodinâmico-térmica (DMTA)

A análises de caracterização morfológica e térmica descritas até o momento mostraram clara separação de fases em todas as composições de blends produzidas com os diferentes polímeros condutores e com os elastômeros, sendo evidente a imiscibilidade entre os componentes. A análise mecânicodinâmico-térmica, permitiu avaliar a influência dos diferentes componentes da mistura (polímeros condutores, borrachas, agente de vulcanização e anidrido maleico) sobre o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de perda ($\tan \delta$) nas diferentes composições analisadas, quando submetidas a deformação mecânicodinâmica em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 90-A e 90-B são mostrados gráficos DTMA de blends de EPDM/PAni.DBSA e nas Figuras 91-A e 91-B, de blends de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA. Em adição, as curvas DTMA de blends de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA são ilustradas nas Figuras 92-A; 92-B e 93-A; 93-B, respectivamente. Todas as misturas (das Fig. 90 a 93) foram preparadas com diferentes concentrações de polímero condutor, em ausência de [®]Vulcaresen PA 510, ou seja, as amostras não foram vulcanizadas. As curvas dos homopolímeros são mostradas para comparação.

Analisando as misturas constituídas de EPDM/PAni.DBSA preparadas em ausência de agente de vulcanização (Fig. 90-A e 90-B), pode se afirmar que o valor da temperatura de transição vítrea do polímero condutor não está muito clara nos ensaios DTMA e é difícil de ser determinada com precisão por esta técnica. Esta transição não é bem esclarecida até o momento para polímeros condutores, embora existam alguns autores que procurem explicar os processos de relaxação molecular das cadeias. Já a Tg da borracha de EPDM é bem nítida e então tomada como base para interpretação das curvas. A região entre -40 e 50 °C mostra um leve aumento nos valores de módulo de armazenamento (E') com o aumento da concentração de polímero condutor seguido pelo fluxo viscoso do material a 100 °C, após o platô borrachoso (Fig. 90-A). Este escoamento deve-se ao fato destas misturas não estarem reticuladas. Os valores de $\tan \delta$ na região da Tg da borracha de EPDM permanecem praticamente inalterados com o aumento da concentração de PAni.DBSA nas misturas, como pode ser observado na Figura 90-B.

Um comportamento semelhante pode ser observado nas misturas de EPDM/poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 92-A e 92-B). Da mesma forma que para blendas com poli(anilina), a Tg da poli(2-metilnilina).DBSA é dificilmente visualizada nos gráficos DTMA e a Tg da borracha de EPDM, não sofre deslocamentos com o aumento da concentração de polímero condutor (Fig. 92-B). Este comportamento pode ser relacionado à morfologia observada para blendas produzidas com EPDM e PAni.DBSA (ou com poli(2-metilnilina).DBSA) nas quais ocorre a formação de uma rede do polímero condutor na matriz de borracha, a qual pode estar ocasionando boa compatibilidade entre os componentes. Isto reflete nos ensaios de DTMA na Tg da borracha, que permanece inalterada nas diferentes composições estudadas.

A influência do anidrido maleico no comportamento mecânico das blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA pode ser observado na Figuras 91 e 93. Na região da Tg da borracha (de -40 a 0 °C), os valores de E' são relativamente maiores quando a concentração de PAni.DBSA aumenta na mistura. Após platô borrachoso, o fluxo viscoso é observado em torno de 100 °C (Fig. 89-A e 91-A). Por outro lado, no gráfico de $\tan \delta$ vs temperatura, observa-se que a Tg da borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} é deslocada para menores temperaturas com o aumento da concentração de polímero condutor (Fig. 91-B e 93-B). Este deslocamento indica que nas blendas contendo anidrido maleico, há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas nas interfaces e em consequência uma menor adesão entre estas fases. Estes resultados corroboram as afirmações de que o anidrido maleico não promove compatibilização entre os componentes da mistura.

Na Figura 94 são mostrados gráficos DTMA de blendas de EPDM/PAni.DBSA e na Figura 95, de blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA. Em adição, as curvas DTMA de blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA são ilustradas nas Figuras 96 e 97, respectivamente. Todas as misturas mostradas nas Figuras 94 a 97 foram preparadas com diferentes concentrações relativas de polímero condutor e de [®]vulcaresen PA 510 e analisadas após a reação de vulcanização. As curvas dos homopolímeros são mostradas para comparação. Depois de vulcanizadas, as misturas poliméricas apresentam comportamento diferente, como pode ser visto nas Figuras 94 a 97. Em misturas de EPDM/PAni.DBSA (Fig. 94-A) e de EPDM/poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 95-A), maiores valores de E' podem ser observados na região entre -40 °C e 50 °C. Este efeito pode ser ocasionado não só pelo aumento da concentração de polímero condutor, mas também de resina fenólica (a qual aumenta a rigidez do material). O valor do módulo de Young mantém-se praticamente após o platô borrachoso, o que é esperado, devido à reticulação do material. Em adição, estas blendas apresentam uma depressão nos valores de tan δ na região da T_g da borracha de EPDM-g-MAH_{1,9} com o aumento da concentração de polímero condutor, como observado nas Figuras 94-B e 96-B, mas a T_g mantém-se praticamente constante.

Após vulcanizadas, as blendas produzidas com EPDM-g-MAH_{1,9} (Fig. 95-B e 97-B) também apresentam uma depressão nos valores de tan δ na região da T_g do EPDM-g-MAH_{1,9} com o aumento da concentração de polímero condutor na mistura. Porém, esta depressão é acompanhada por um deslocamento para temperaturas mais baixas. Estudos de DTMA de blendas ternárias de PA 6/PA 66/EPM e de PA 6/PA 66/EPDM-g-MAH⁹ descrevem que o desenvolvimento de tensões mecânicas locais na interfase ocasionadas por diferenças nos coeficientes de expansão térmica leva a um decréscimo na T_g do elastômero. Em sistemas quimicamente compatibilizados é possível que as tensões possam relaxar mais devido à grande extensão de espessura interfacial e ao aumento da área interfacial como resultado de domínios de borracha de pequenas dimensões⁹. Neste estudo, porém, o efeito de compatibilização não foi evidenciado pelo uso de anidrido maleico. Logo, a depressão nos valores de tan δ observada nas blendas vulcanizadas, poderia ser ocasionada pela fixação de cadeias poliméricas durante a vulcanização. O deslocamento da T_g pela formação de fases menos aderentes à matriz, confirma a ocorrência de reações secundárias entre polímero condutor resina fenólica e/ou anidrido maleico/resina fenólica, também evidenciadas pela morfologia encontrada para estas misturas, o e pelos ensaios de tensão descritos a seguir.

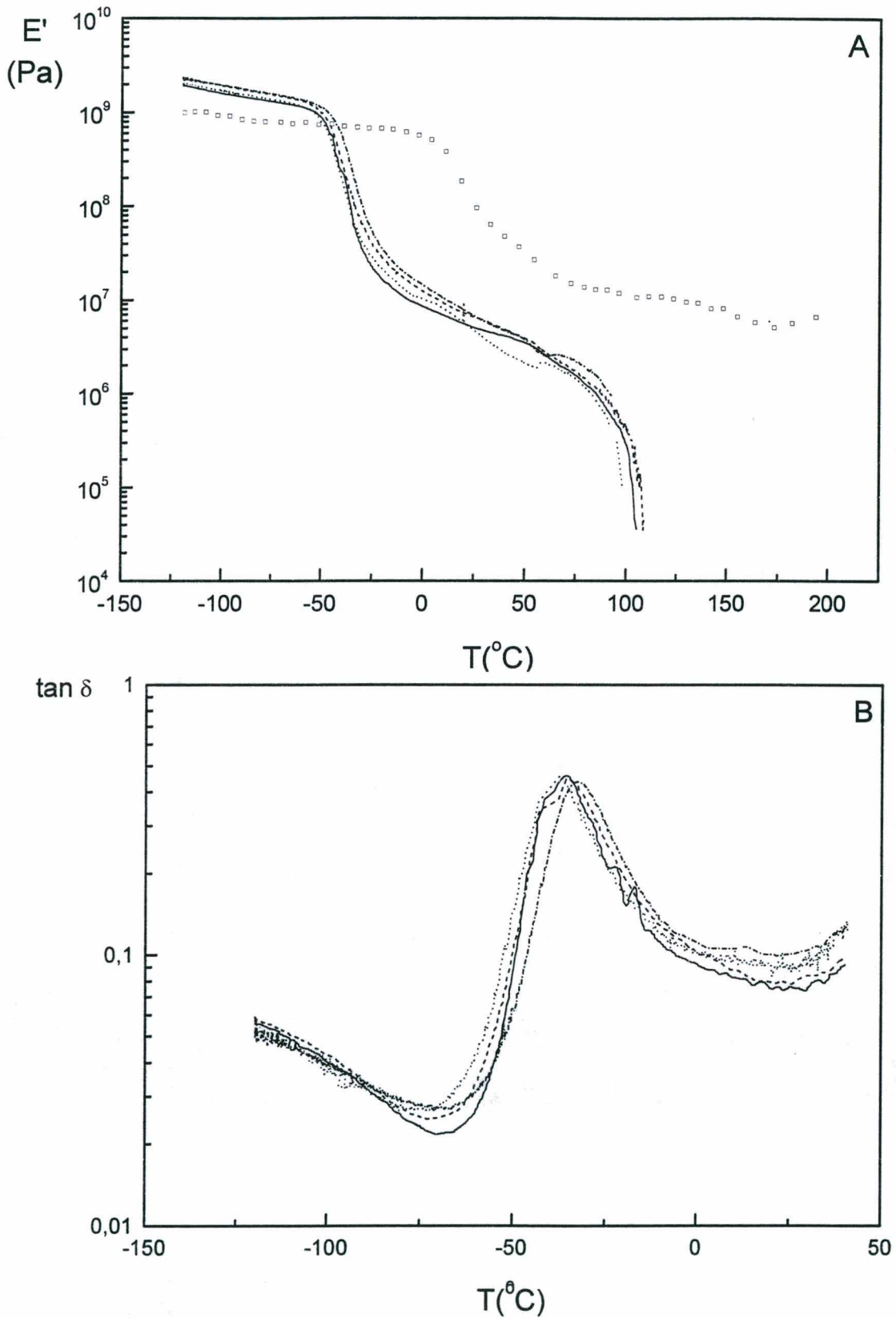


FIGURA 90. A) M3dulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: (—) EPDM; (- -) PANi.DBSA e blendas de EPDM/PANi.DBSA (phr) contendo: (- · -)5; (...)15 e (- · -) 25 phr de PANi.DBSA. Amostras n3o vulcanizadas.

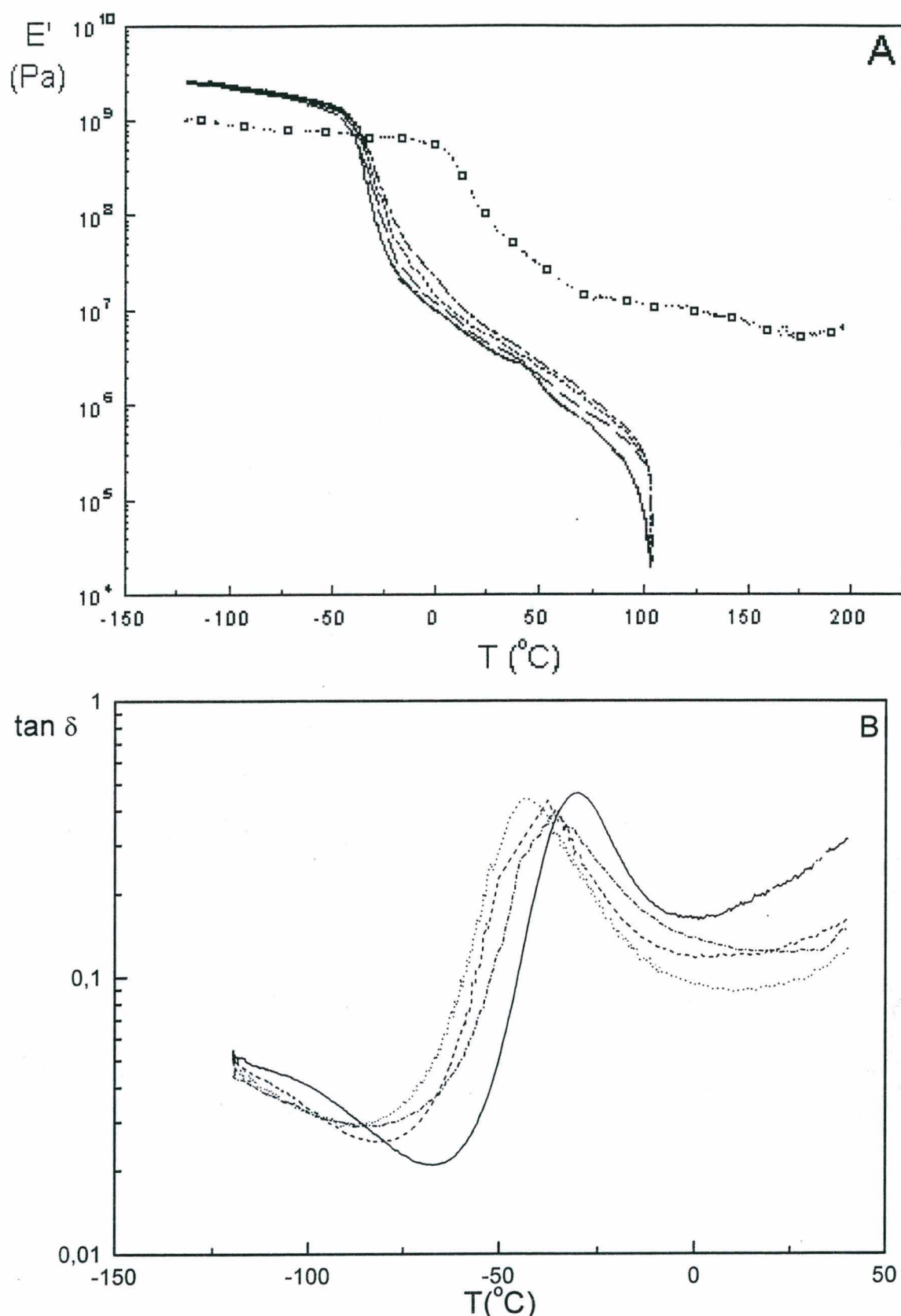


FIGURA 91. A) M3dulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: (—)EPDM-g-MAH_{1.9}; (-□-) PANi.DBSA e blends de EPDM-g-MAH_{1.9}/PANi.DBSA (phr) contendo: (---)5; (...)15 e (-.-) 25 phr de PANi.DBSA. Amostras n3o vulcanizadas.

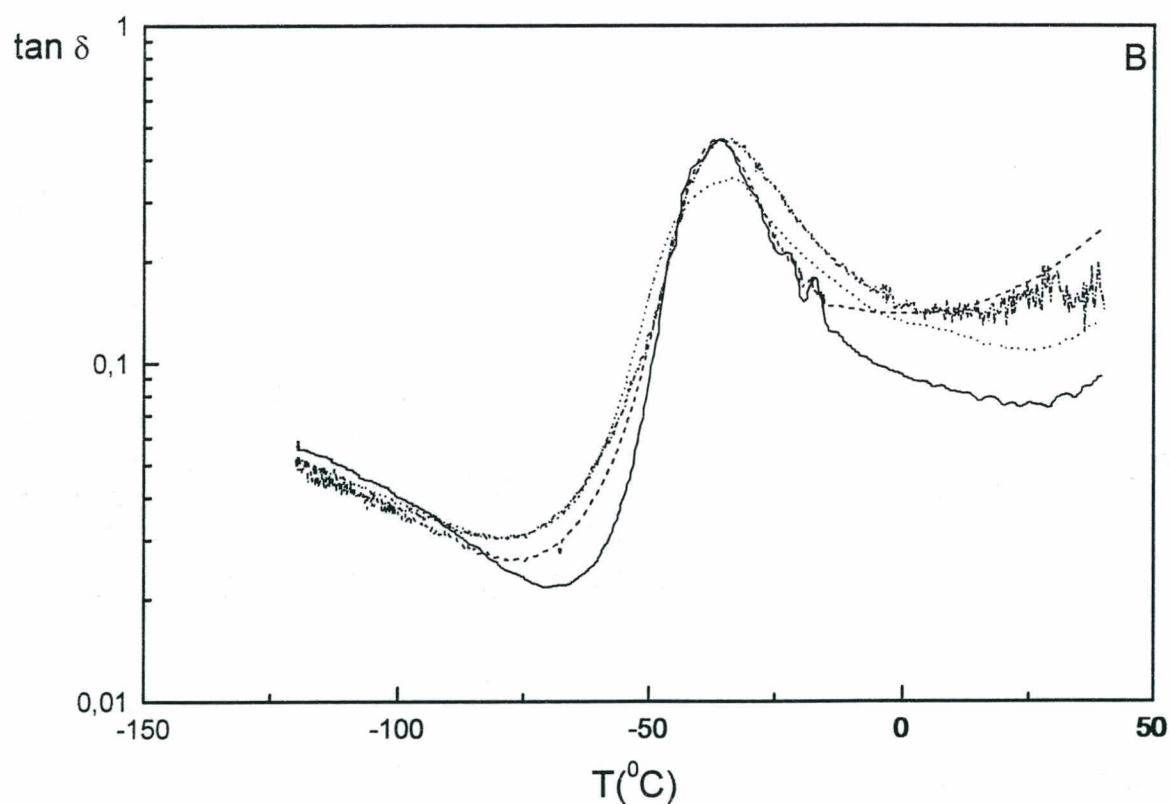
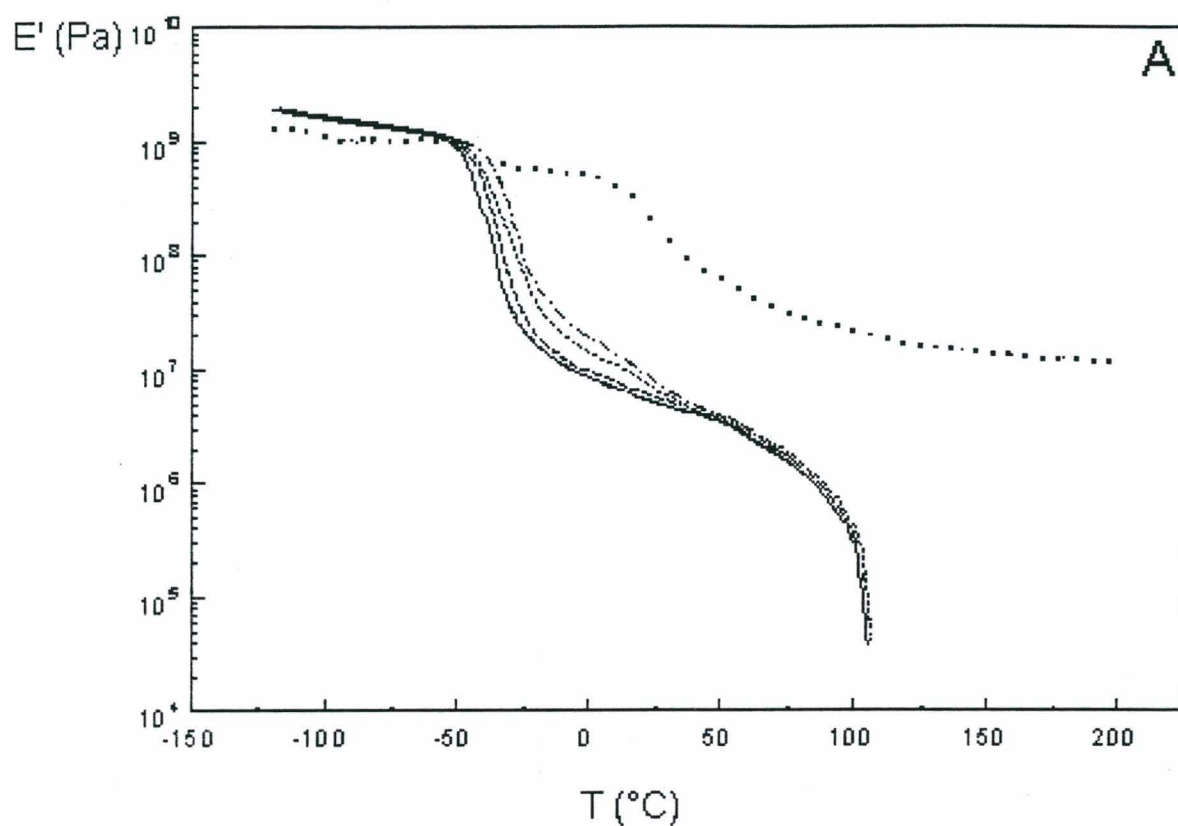


FIGURA 92. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: (—) EPDM; (---) Poli(2-metilanilina).DBSA e blendas de EPDM/Poli(2-metilanilina).DBSA contendo: (---)5; (...)15 e (-.) 25 phr de Poli(2-metilanilina).DBSA. Amostras não vulcanizadas.

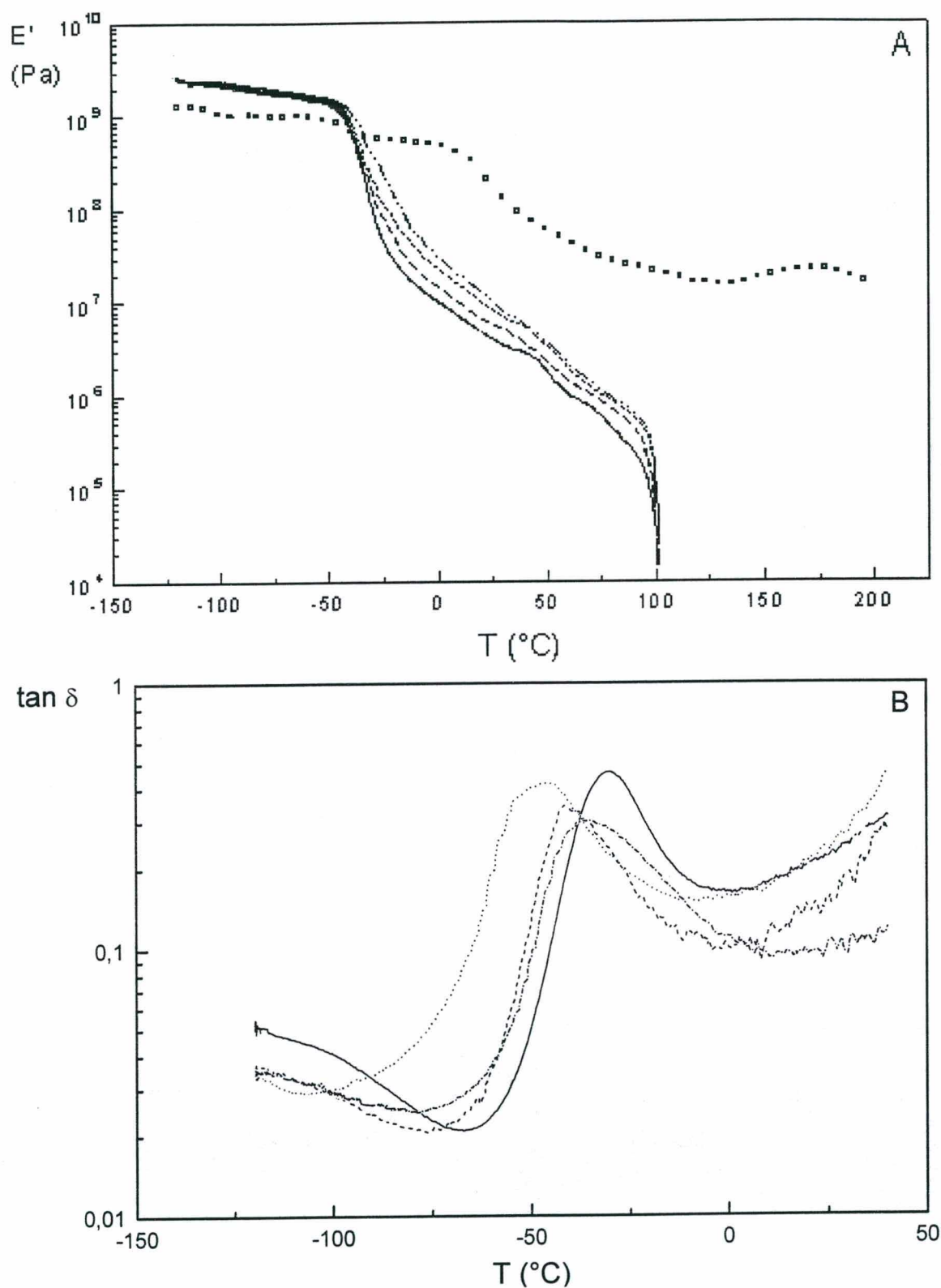


FIGURA 93. A) Módulo de armazenamento (E') vs. Temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: (—)EPDM-g-MAH_{1.9}; (- -) Poli(2-metilanilina).DBSA e blends de EPDM-g-MAH_{1.9}/Poli(2-metilanilina).DBSA (phr) contendo: (- -)5; (...)15 e (-.) 25 phr de Poli(2-metilanilina).DBSA. Amostras não vulcanizadas.

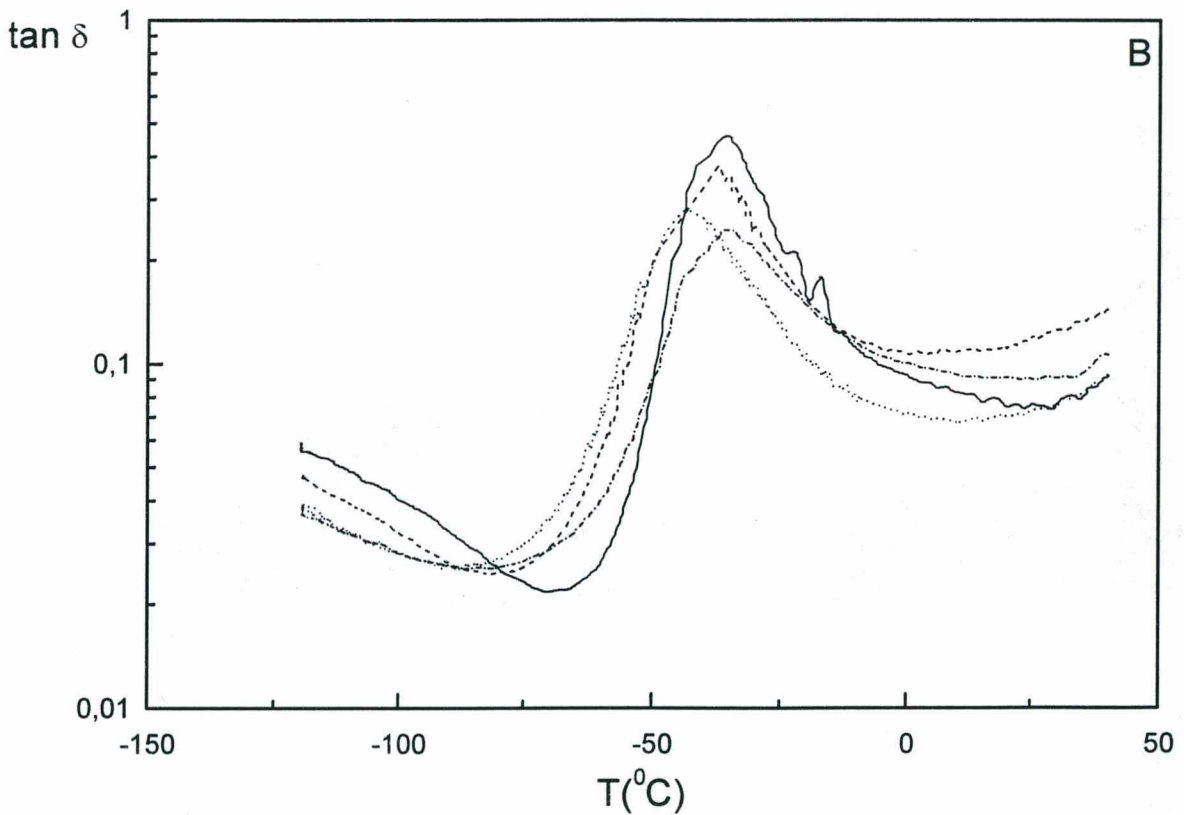
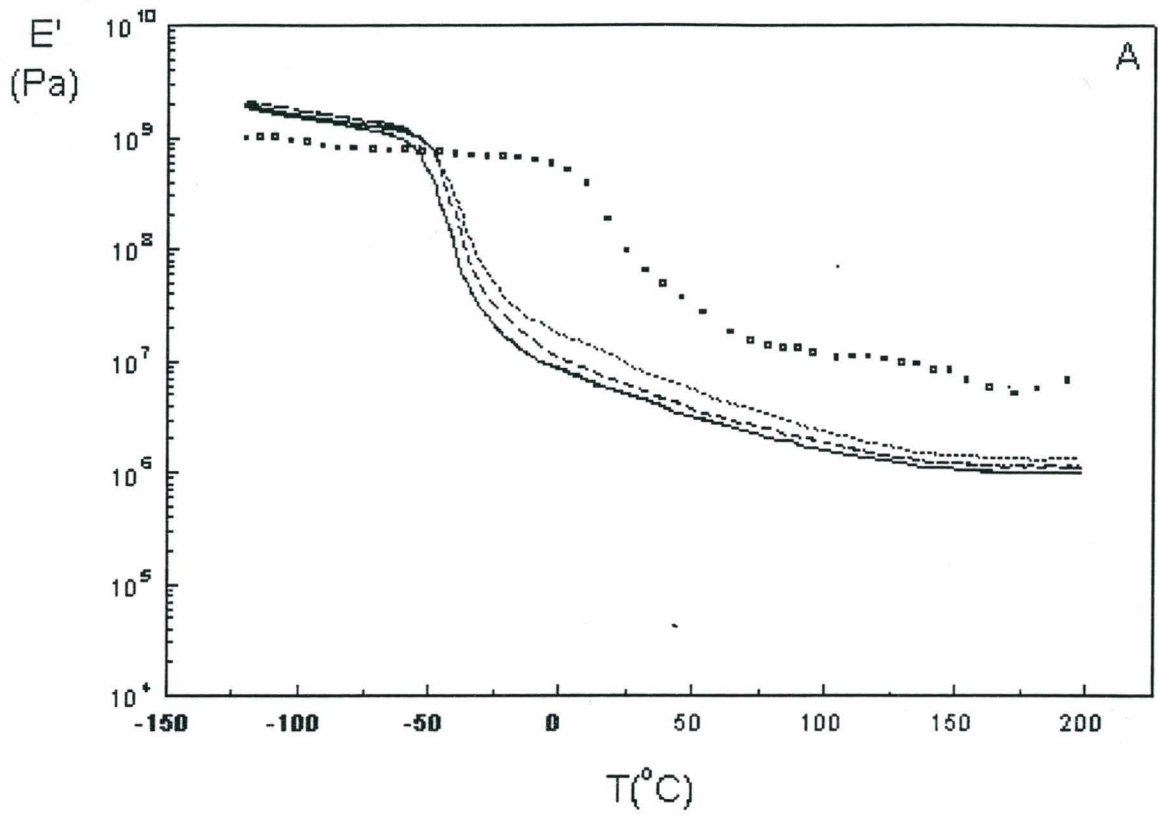


FIGURA 94. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blendas de EPDM/PAni.DBSA contendo quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (---) 15/10 e (· · ·) 25/10. Amostras vulcanizadas.

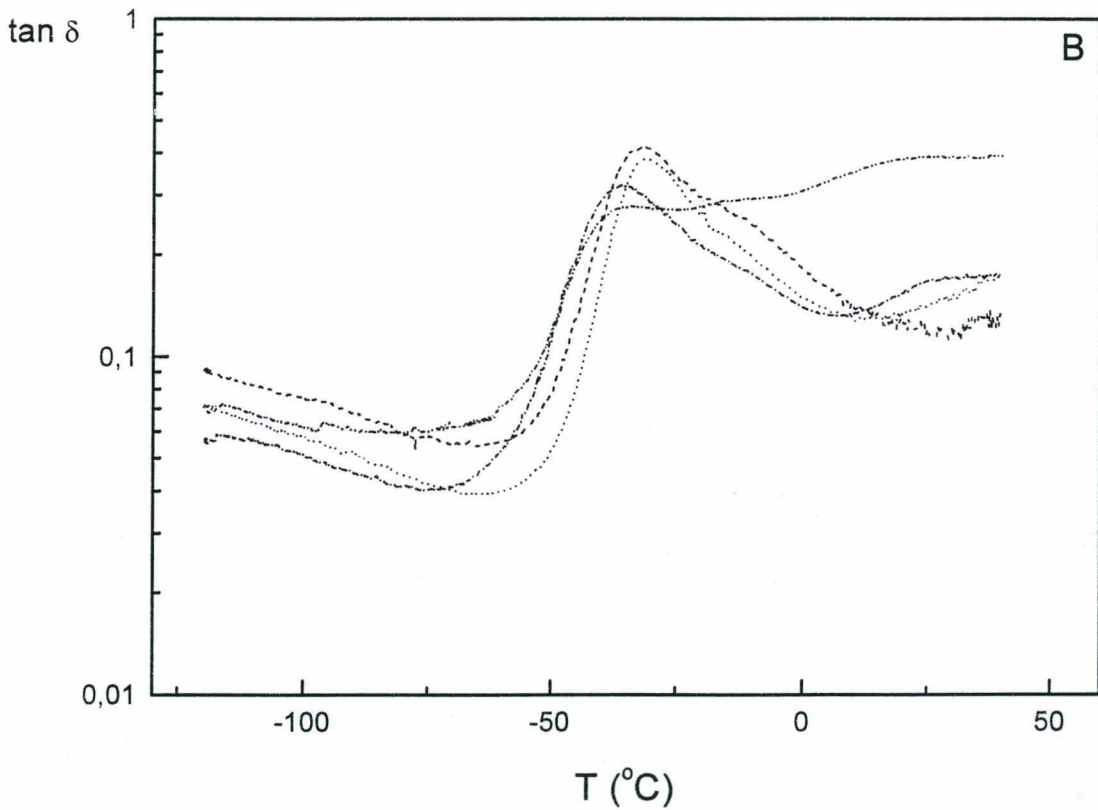
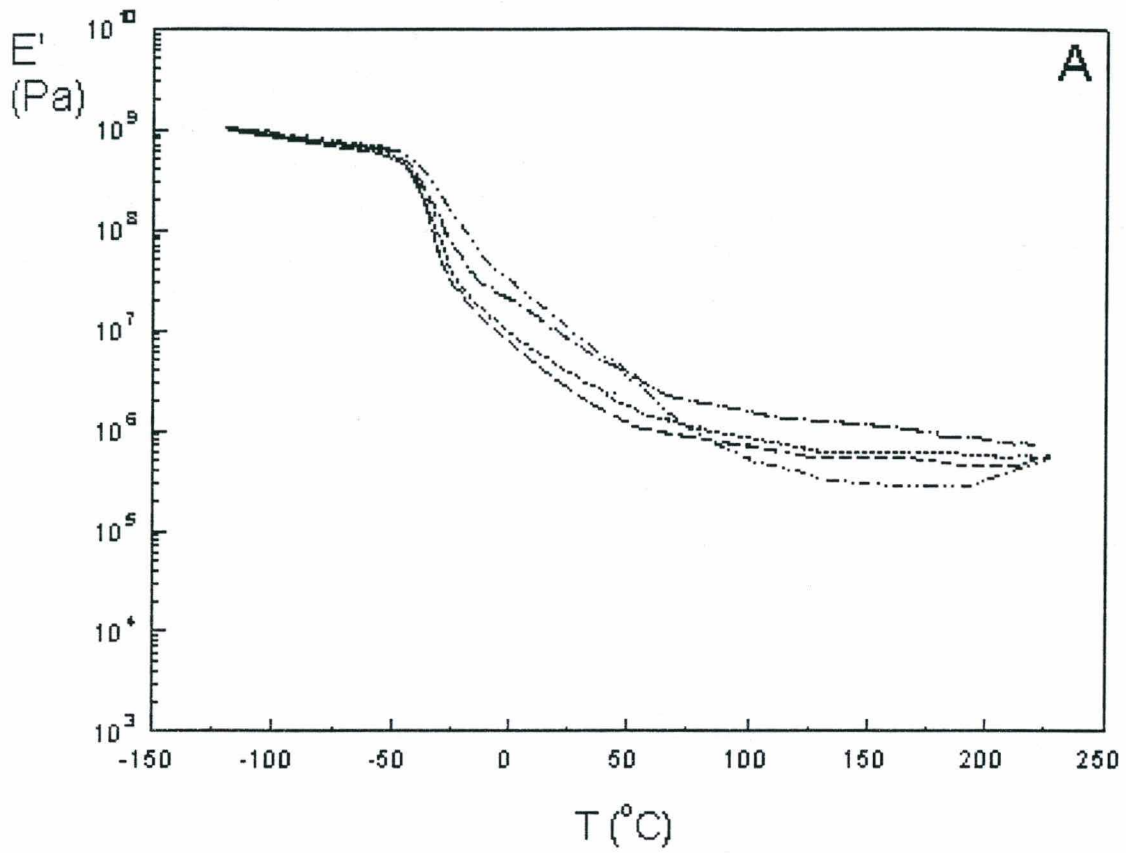


FIGURA 95. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blends de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA contendo quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (...)15/10; (-) 25/10; (-.) 35/15. Amostras vulcanizadas.

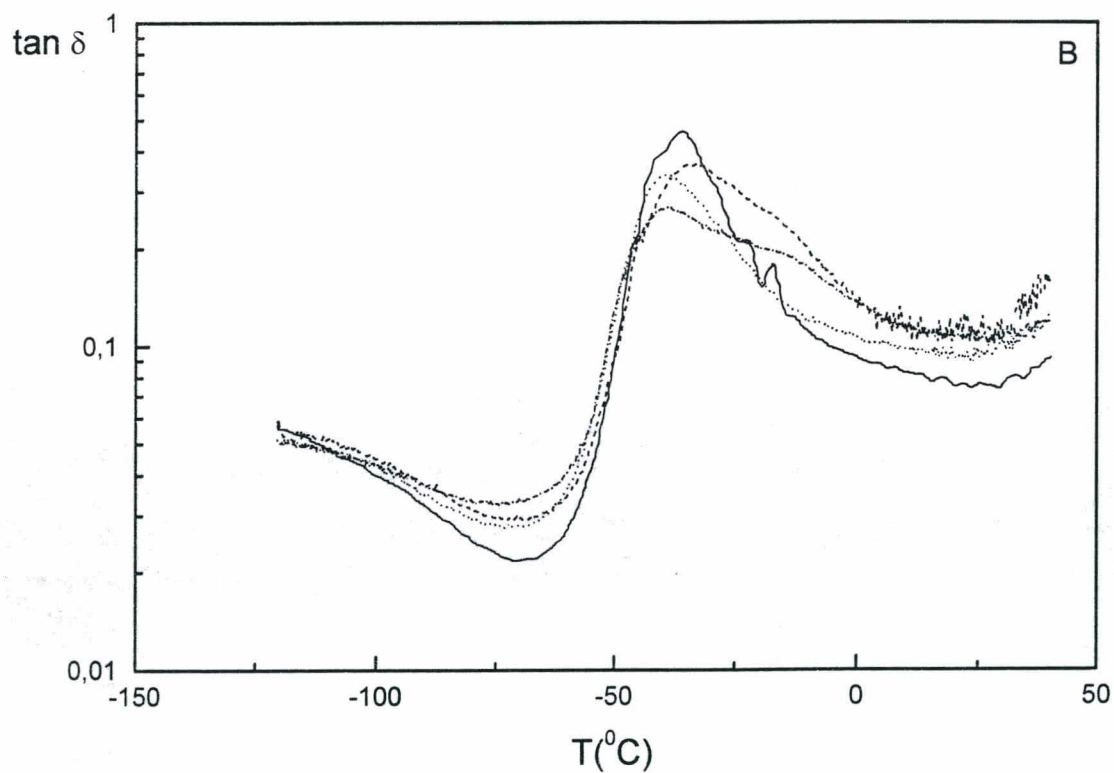
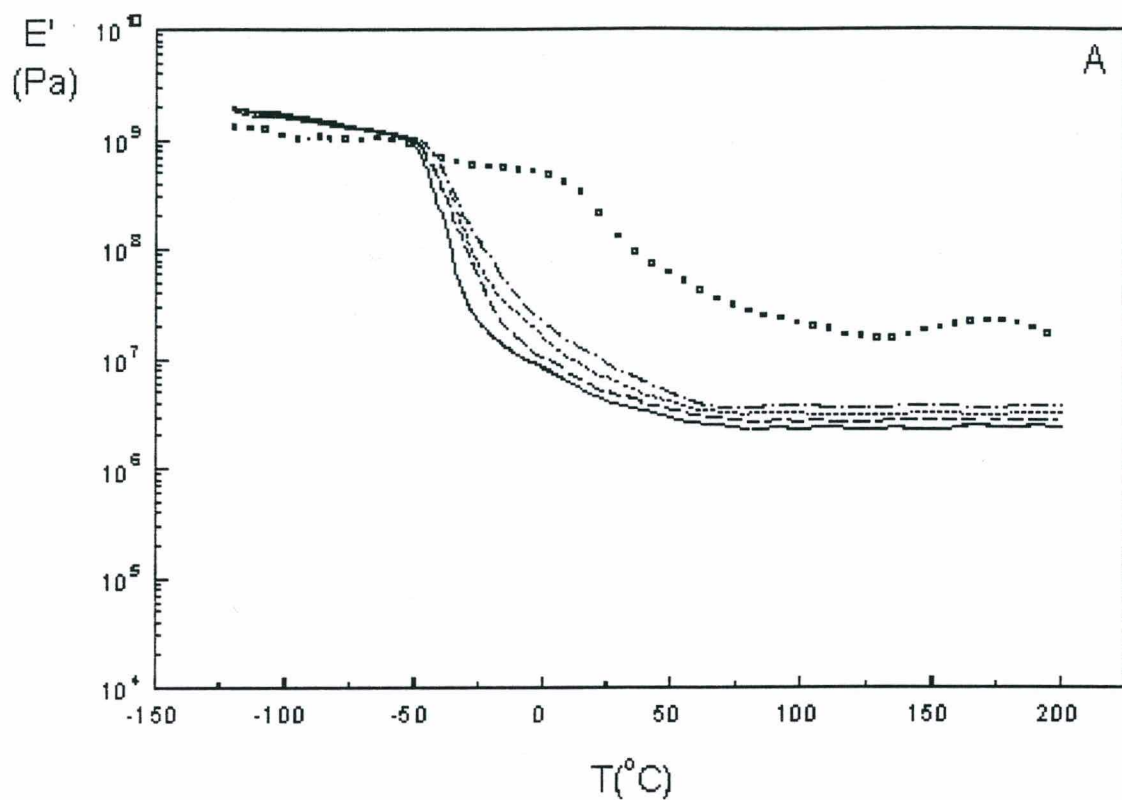


FIGURA 96. A) Módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blends de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (---)15/10 e (-.-) 25/10. Amostras vulcanizadas.

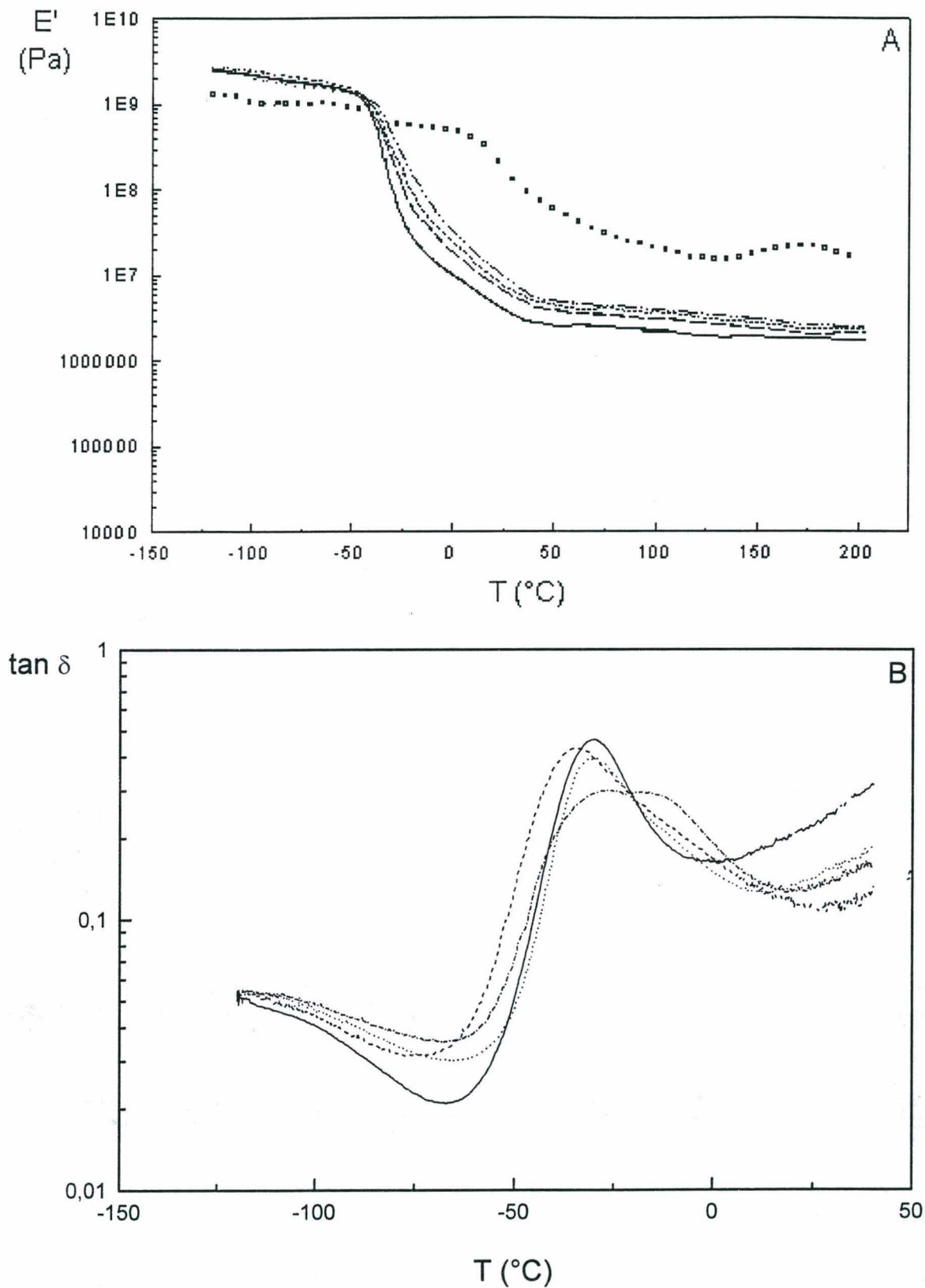


FIGURA 97. A) M3dulo de armazenamento (E') vs. temperatura e e B) $\tan \delta$ vs temperatura para: blends de EPDM-g-MAH_{1.9}/Poli(2-metilnilina).DBSA contendo quantidades relativas de Poli(2-metilnilina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): (—) 5/5; (...)15/10 e (-.) 25/10. Amostras vulcanizadas.

4.2.5.2. Ensaio de tensão-deformação e ensaio de histerese

Os histogramas das Figuras 98-A e 98-B mostram os resultados dos parâmetros tensão de resistência máxima e deformação na ruptura em função da composição das misturas poliméricas, obtidos a partir dos gráficos de tensão vs deformação realizados com blendas vulcanizadas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; e nas Figuras 99-A e 99-B, de blendas vulcanizadas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA. Todas as misturas poliméricas foram preparadas com diferentes concentrações relativas de polímero condutor e agente de vulcanização, para 100 phr de borracha. Através da análise do comportamento mecânico das blendas poliméricas, pode-se afirmar que aquelas preparadas com borracha de EPDM (Fig. 98-A e 99-A) apresentam maiores valores de tensão de resistência máxima, bem como de deformação máxima antes da ruptura, do que aquelas preparadas com anidrido maleico (Fig. 98-B e 99-B).

Comparando os sistemas não carregados (primeiro par de colunas nas Figuras), representando somente as borrachas vulcanizadas) com as blendas contendo 5 phr de polímero condutor (segundo par de colunas nas Figuras), observa-se que os valores de tensão de resistência máxima e de deformação máxima antes da ruptura são maiores na blenda. Como observado anteriormente nos parâmetros reométricos da reação de vulcanização (Quadros 15 e 16) as blendas contendo 5 phr de polímero condutor apresentaram maiores valores de ΔM do que as borrachas de EPDM não carregadas. Ou seja, os resultados dos ensaios mecânicos mostram que as suposições de que os grupos ácidos presentes no polímero condutor favorecem a formação de uma rede de maior densidade do que aquela formada na borracha não carregada com o polímero condutor.

Logo, as blendas com 5 phr de polímero condutor apresentam melhores propriedades mecânicas do que o elastômero, sugerindo um efeito de reforço promovido pela rede formada na matriz do elastômero. Por outro lado, em blendas contendo maiores concentrações de polímero condutor (de 15 a 45 phr) observou-se um decréscimo nos valores de ΔM (Vide Quadros 15 e 16), ocasionado provavelmente por reações secundárias entre a resina fenólica e o polímero condutor, levando a uma menor densidade de rede de ligações cruzadas e por sua vez, em menores valores de tensão de resistência máxima e de deformação máxima antes da ruptura. A tensão de resistência máxima depende da adesão entre as fases na mistura¹³⁴. Se esta adesão não é perfeita, ocorrem fissuras ou ruptura na amostra originadas na região interfacial, pois a baixa aderência torna esta região fraca. Logo, as composições contendo acima de 15 phr de polímero

condutor são mais susceptíveis a terem imperfeições formadas a partir de aglomerados de grandes dimensões.

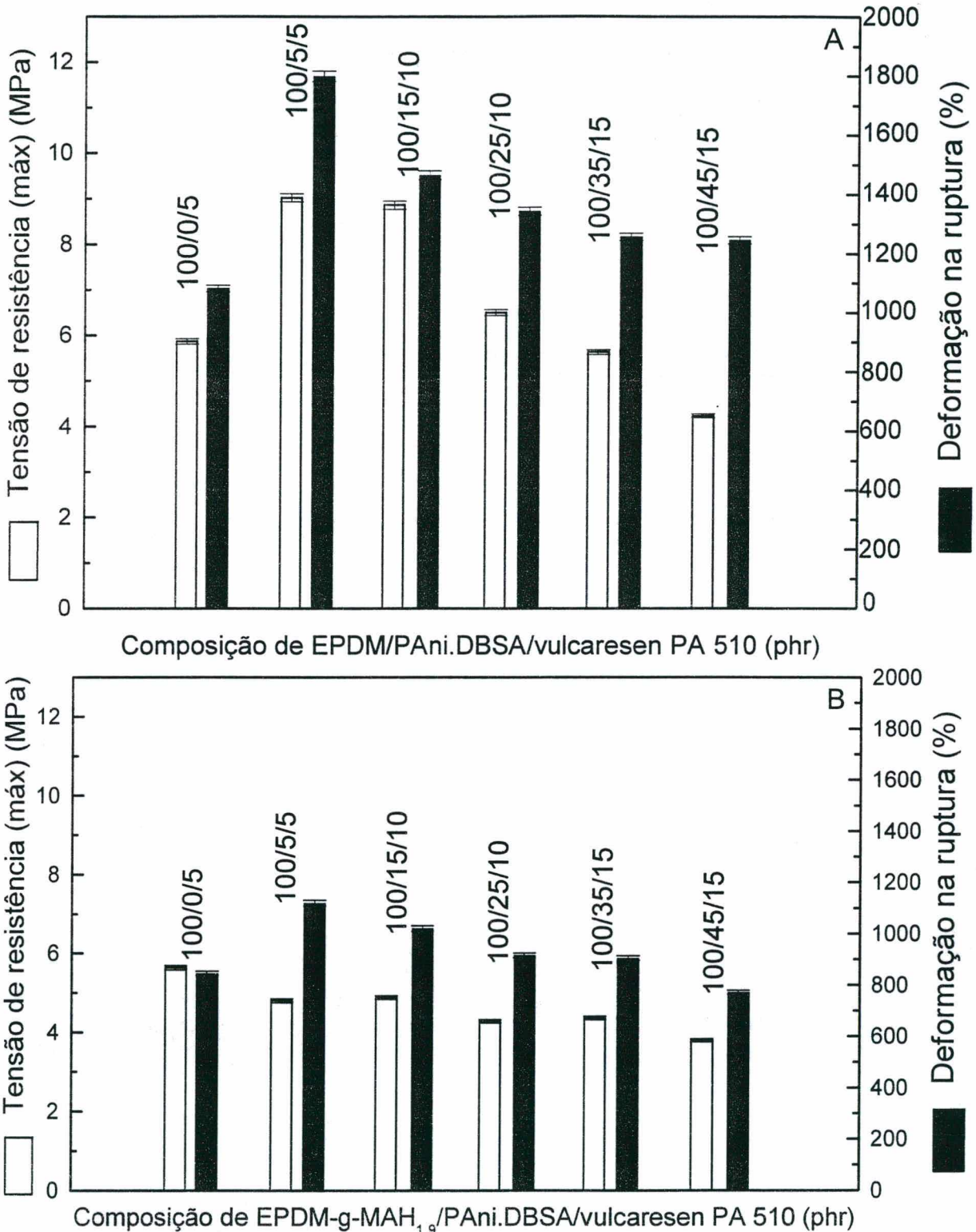


FIGURA 98. Tensão de resistência máxima e deformação na ruptura de blendas de: A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}%/PAni.DBSA, com diferentes concentrações relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas.

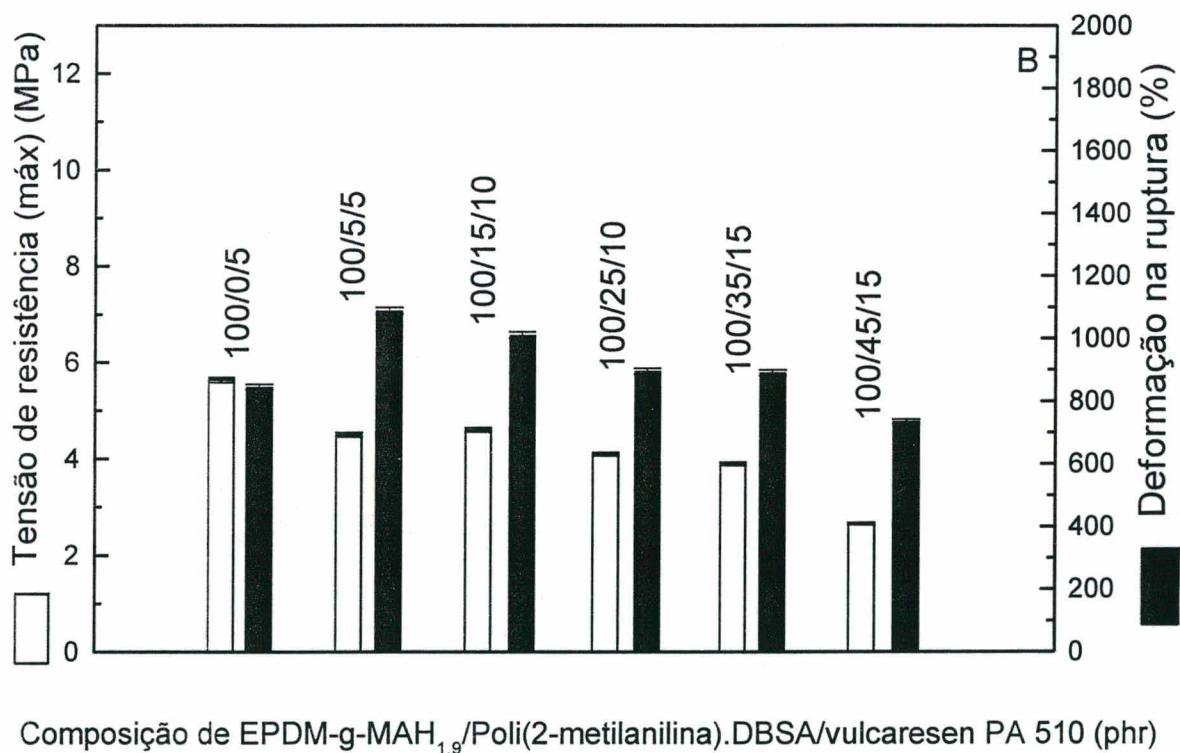
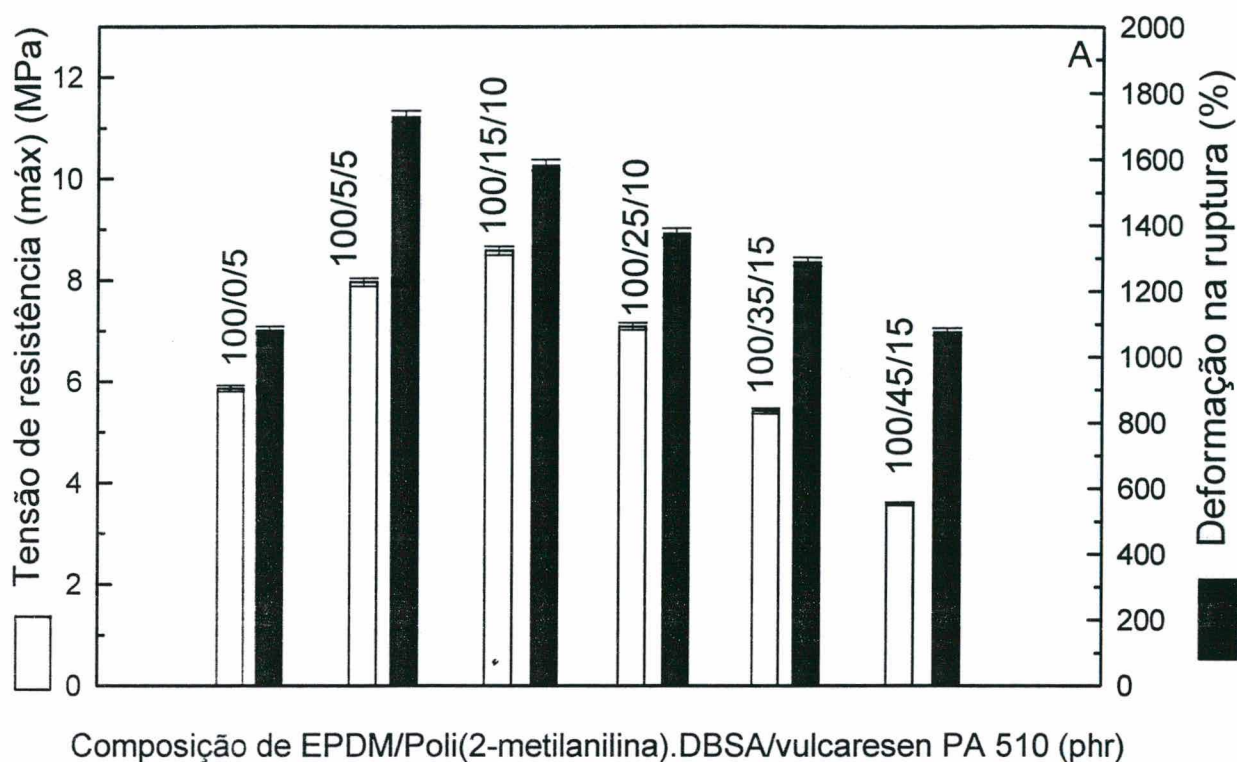


FIGURA 99. Tensão de resistência máxima e deformação na ruptura de blends de: A) EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanolina).DBSA, com diferentes concentrações relativas de Poli(2-metilanolina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas.

Embora a influência da concentração do polímero condutor nas propriedades mecânicas das blendas ser evidente, os valores absolutos de tensão de resistência máxima e de deformação máxima antes da ruptura para todas as composições estudadas são muito altos, mesmo em composições com as maiores concentrações de polímero condutor ou em presença de anidrido maleico, quando comparados com dados da literatura, de sistemas EPDM/PAni preparados por mistura mecânica e vulcanizados com peróxido de dicumila¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ nos quais os valores de tensão de resistência máxima são 7,0; 4,0 e 2,5 MPa para blendas contendo 10 %_{p/p} de PAni.DBSA nas quais o polímero condutor foi dopado pelas técnicas de processamento reativo, mistura mecânica e em solução, respectivamente. Desta forma, pode-se afirmar que o uso da resina fenólica[®] Vulcaresen PA 510 nestas condições permite a obtenção de excelentes propriedades mecânicas para misturas de EPDM com poli(anilina).DBSA ou com poli(2-metilnilina).DBSA, o que torna esta técnica simples e viável na obtenção de filmes condutores, próprios para uso em sensores.

Os valores de histerese e de tensão a 200 % de alongamento são empregadas como uma medida da dissipação de energia e de reforço a médio alongamento. Estas propriedades são mostrados em função da composição de misturas de EPDM/PAni.DBSA, EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA, EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA, EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA, nas Figuras 100-A, 100-B, 101-A e 101-B, respectivamente. A histerese foi determinada pela razão da energia dissipada (diferença de energia para tração e contração) e da energia de tração. Foram efetuados no mínimo três ciclos, partindo de tensão zero a 200 % de deformação e retornando à tensão zero.

Tipicamente, a histerese para o primeiro ciclo é muito maior do que para o segundo ou terceiro ciclos, para qualquer uma das composições estudadas, devido a que a parte estática da rede formada é destruída no alongamento. Considerando as blendas contendo EPDM e 5 phr de polímero condutor (Fig. 100-A e 100-B), observa-se um aumento no efeito de reforço a 200% de alongamento de aproximadamente 20% em relação à matriz de EPDM não carregada. Este efeito continua ocorrendo em outras composições, porém, é menos acentuado à medida que a concentração de polímero condutor aumenta na mistura. Por outro lado, a histerese para compostos carregados com os polímeros condutores aumenta consideravelmente. Para o segundo e terceiro ciclos em blendas contendo EPDM e 5 phr de polímero condutor, este parâmetro difere em ~ 22,0 % em relação à borracha não carregada. Estes valores tendem a aumentar com o aumento da concentração de polímero condutor nas misturas, chegando a ~ 25 % de histerese (para blendas com 45 phr de polímero condutor).

Blendas produzidas com EPDM-g-MAH_{1,9} apresentam comportamento semelhante, porém, os valores de histerese são maiores do que aqueles encontrados para blendas preparadas em ausência de anidrido maleico, o que confirma as suposições de que em presença de anidrido a aderência entre fases na mistura é diminuída.

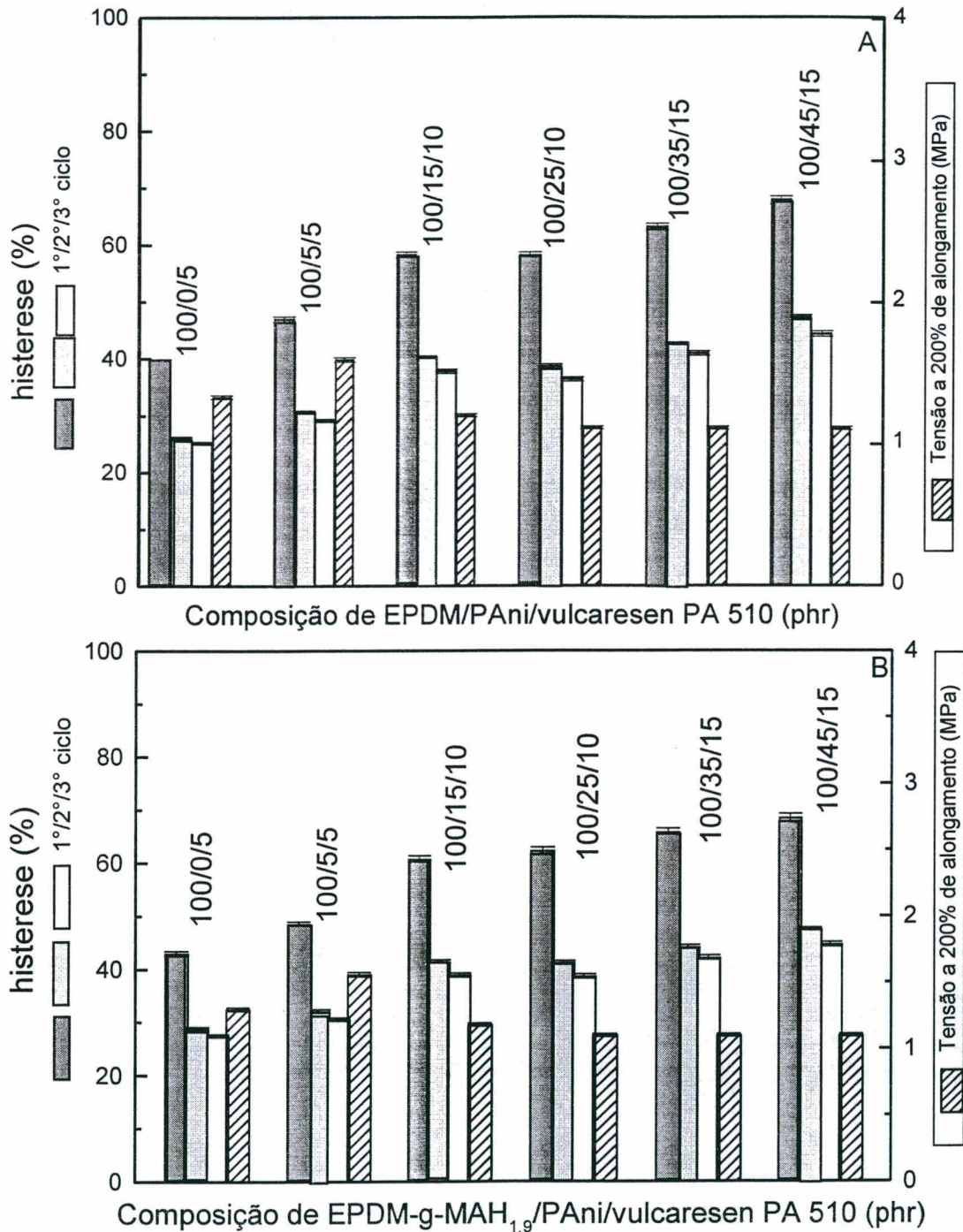


FIGURA 100. Histerese e tensão a 200 % de alongamento para blendas de: A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA, com diferentes concentrações relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas.

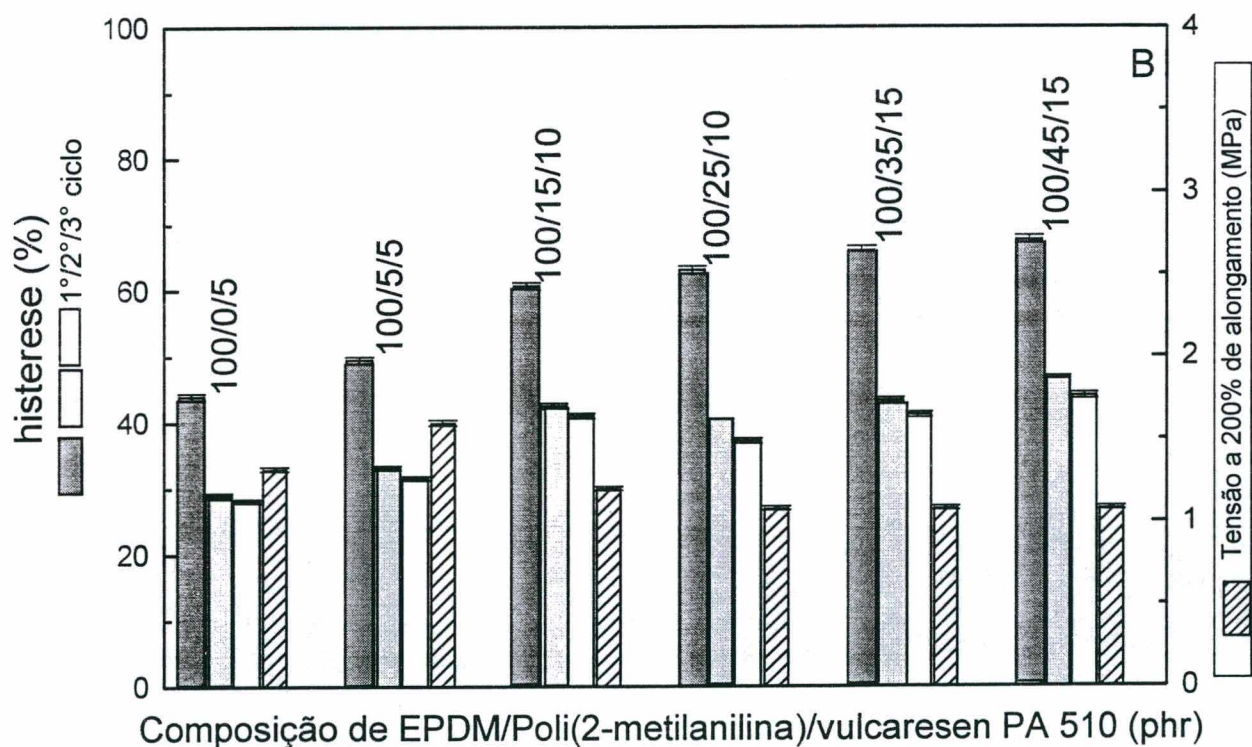
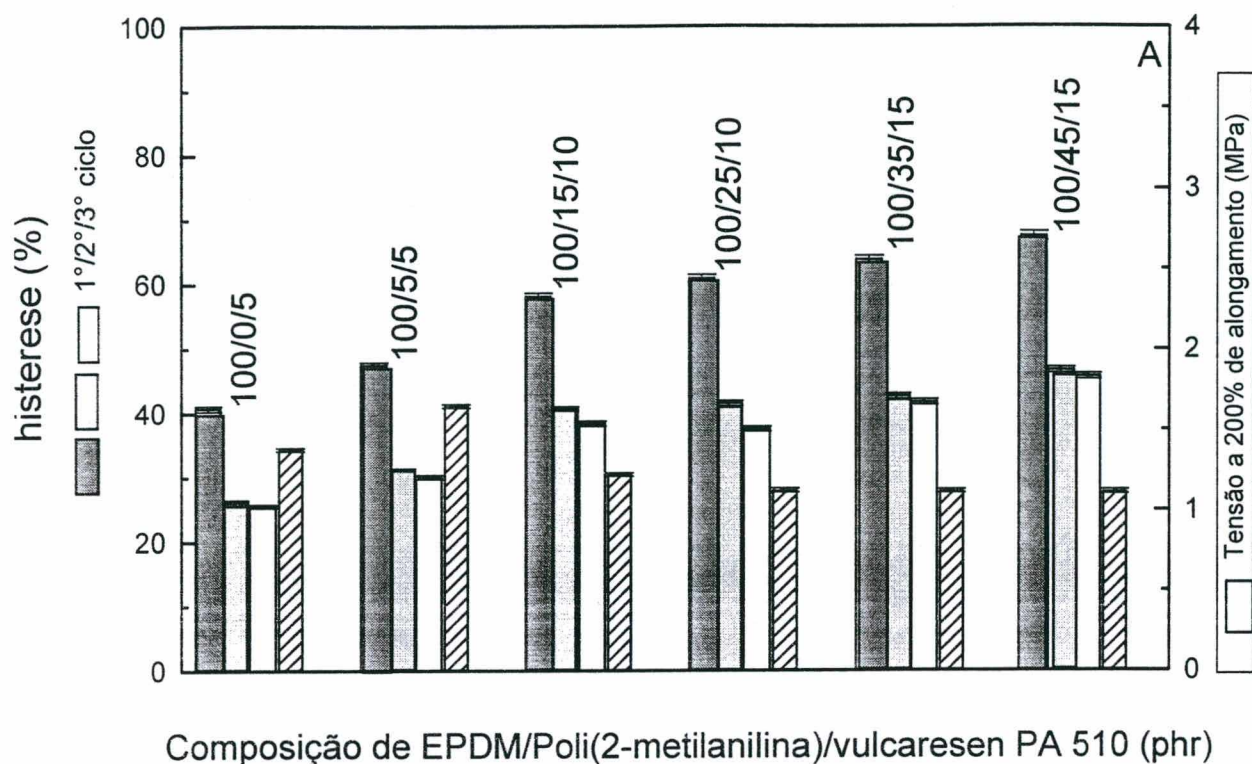


FIGURA 101. Histerese e tensão a 200 % de alongamento para blendas de: A) EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1.9%}/Poli(2-metilanolina).DBSA, com diferentes concentrações relativas de Poli(2-metilanolina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510, para 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas.

4.2.6. Voltametria cíclica (CV) e medidas de condutividade elétrica dc *in situ* de eletrodos modificados com misturas poliméricas

Considerando a resposta mecânica das blendas poliméricas, torna-se importante uma correlação com sua atividade eletroquímica e condutividade elétrica. A técnica de voltametria cíclica e as medidas de condutividade elétrica dc *in situ* foram conduzidas com eletrodos de platina modificados com os diferentes tipos de misturas poliméricas, para observar a influência do tipo e concentração de polímero condutor empregado, da presença de anidrido maleico e da reação de vulcanização sobre as propriedades elétricas das misturas. Estes experimentos permitem correlacionar o comportamento eletroquímico do polímero condutor nas matrizes elastoméricas e sua respectiva condutividade elétrica dc durante os processos de oxi-redução.

O comportamento eletroquímico de eletrodos modificados com filmes de poli(anilina).DBSA e com filmes de poli(2-metilnilina).DBSA foi descrita no item 2.2.6 (Cap. 2) e é tomada como referência na interpretação dos ensaios eletroquímicos das blendas poliméricas.

A dependência do comportamento eletroquímico com a ciclagem de blendas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA é mostrada nas Figuras 102-A; 102-B; 103-A e 103-B, respectivamente. Todas as blendas das Fig. 102 e 103 foram analisadas após a reação de vulcanização. É importante salientar que o pico anódico observado a $\sim 0,28 V_{Ag/AgCl}$ e o pico catódico a $\sim 0,09 V_{Ag/AgCl}$ nas Figuras 102-A; 102-B e 103-A referem-se aos processos de oxi-redução da prata (dissolução do eletrodo de referência) e devem ser desconsiderados.

Os valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} e E_{pc} , obtidos a partir destes voltamogramas são mostrados no Quadro 21. Devido à grande complexidade no cálculo da área exata do filme polimérico em contato com as trilhas metálicas no microcircuito de platina, os gráficos e os dados no quadro referem-se à corrente medida e não à densidade de corrente.

De um modo geral os voltamogramas dos filmes das blendas preparadas com os diferentes tipos de polímeros condutores, assemelham-se aos voltamogramas obtidos para os respectivos homopolímeros (PAni.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA (vide item 2.2.6.; Cap. 2) em todas as concentrações analisadas. O primeiro processo de oxidação (que ocorre a $\sim 0,4 V_{Ag/AgCl}$) e o segundo processo de redução (que ocorre a $\sim 0,3 V_{Ag/AgCl}$) dos polímeros condutores, não são bem definidos nos voltamogramas das blendas poliméricas.

A diferença de potencial entre os dois processos redox subseqüentes na PANi.DBSA dopada em solução orgânica é de aproximadamente $0,4 V_{Ag/AgCl}$, e na poli(2-metilnilina).DBSA esta diferença é de $0,34 V_{Ag/AgCl}$ (vide item 2.2.6. Cap. 2). É citado em literatura que as poli(anilinas) substituídas apresentam uma diferença de potencial entre os dois processos redox menor que a poli(anilina). Este efeito se deve a uma diminuição da estabilidade do estado de oxidação intermediário (esmeraldina)⁵.

Nos voltamogramas das blendas, esta diferença de potencial é de $0,29 V_{Ag/AgCl}$ e $0,26 V_{Ag/AgCl}$ para blendas de EPDM/PAni.DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA, e de $0,22 V_{Ag/AgCl}$ e $0,20 V_{Ag/AgCl}$ para blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA, respectivamente. Observa-se portanto que todas as composições das misturas estudadas, apresentam uma diferença de potencial entre processos menor que aquela dos respectivos polímero condutores, indicando portanto que nas blendas, há uma diminuição da estabilidade do estado de oxidação esmeraldina, o que torna estes materiais mais resistivos do que os filmes de polímeros condutores. Esta tendência, aumenta com o uso de anidrido maleico e/ou poli(2-metilnilina).DBSA.

A diferença entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e o potencial de pico catódico (E_{pc}), denominada ΔE , varia de 30 mV para blendas de EPDM/PAni.DBSA; 40 mV para blendas de EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA e de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA, e de 50 mV EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA, o que indica que a tendência à irreversibilidade aumenta com a presença de anidrido maleico, ou em blendas preparadas com poli(2-metilnilina).DBSA. As correntes de pico anódica e catódica aumentam com a ciclagem, indicando que a transferência de carga através do filme polimérico aumenta após um período de tempo de imersão no eletrólito.

A dependência do comportamento eletroquímico com a velocidade de varredura de blendas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA é mostrada nas Figuras 104-A; 104-B; 105-A e 105-B. Todas as blendas das Fig. 104 e 105 foram analisadas após a reação de vulcanização.

O comportamento eletroquímico das blendas poliméricas em função da velocidade de varredura, assemelha-se ao dos correspondentes polímeros condutores. Assim como as blendas descritas no Capítulo 3, a corrente de pico anódica em função da velocidade de varredura, v , mostra uma relação polinomial (vide eq. 41, Cap. 2).

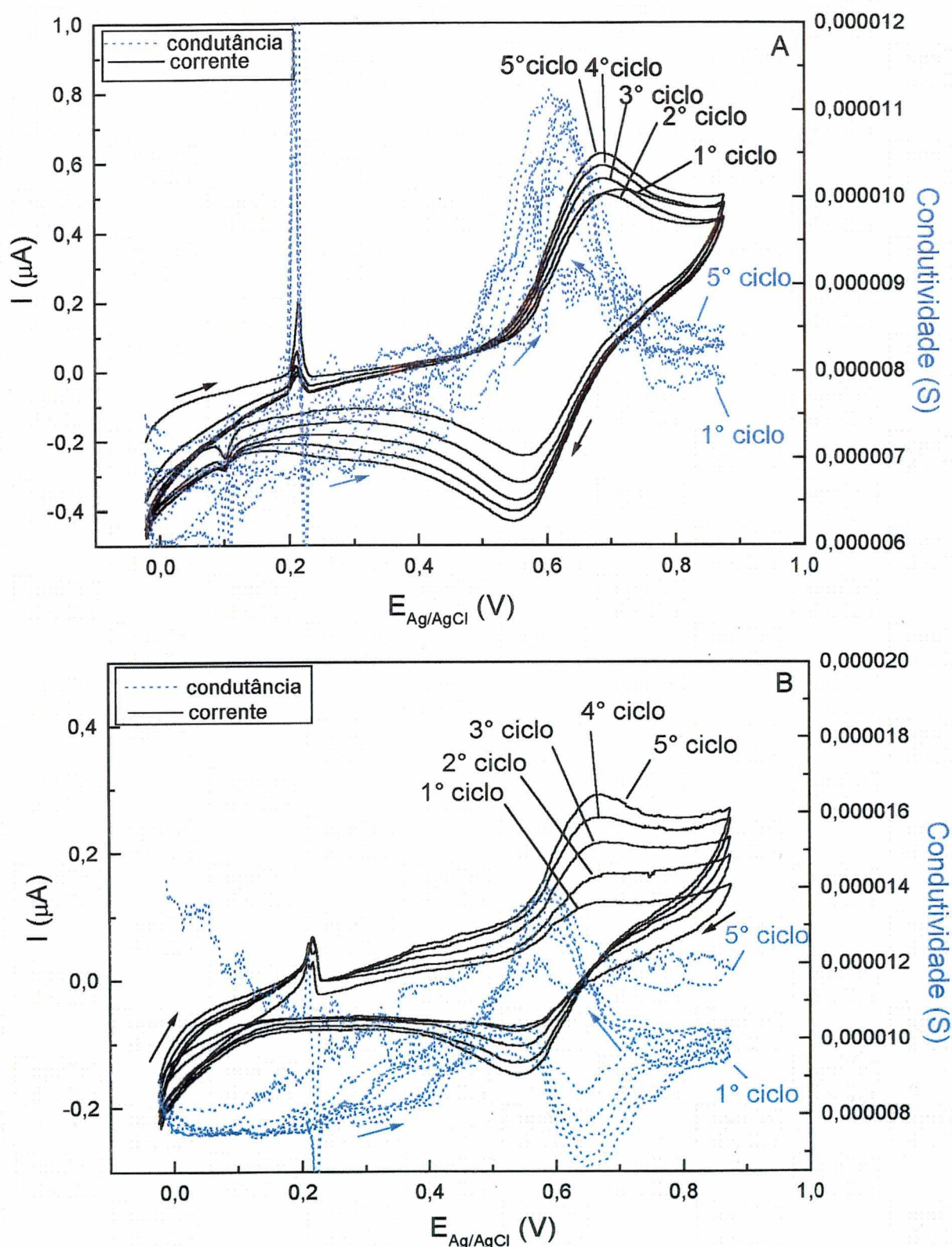


FIGURA 102. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica *dc in situ* de blendas de A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; 45/15 phr de PAni.DBSA[®]Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura: 1 mV/s.

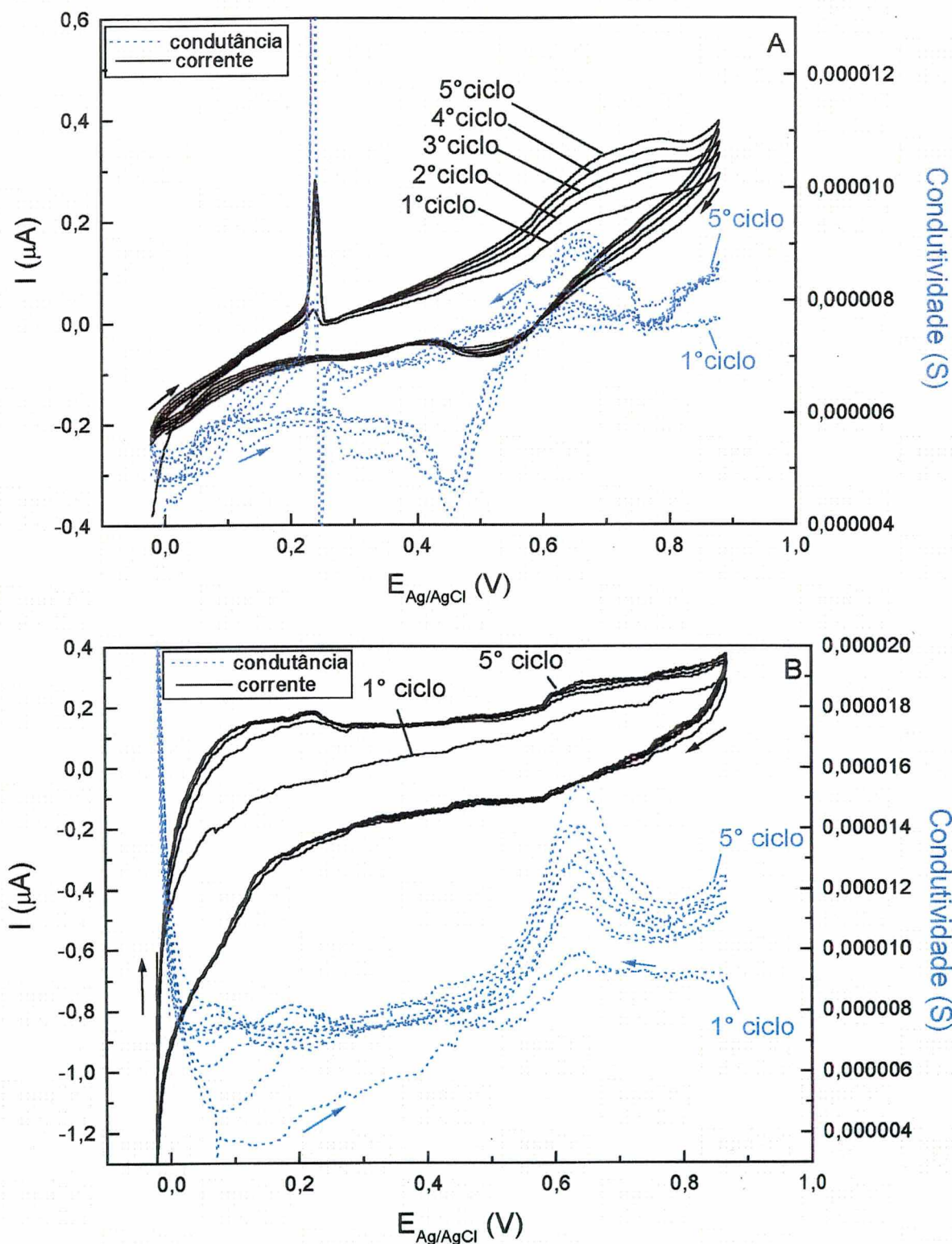


FIGURA 103. Dependência com a ciclagem e condutividade elétrica dc *in situ* de blendas de A) EPDM/Poli(2-metilanilina).DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilanilina).DBSA; 45/15 phr de Poli(2-metilanilina).DBSA®/Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura: 1 mV/s.

Quadro 21. Valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , E_{pc} , em função do número de ciclos para misturas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA; EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA. Veloc. de varredura: 1 mV/s.*pico mal definido.

Amostra	Ciclo	I_{pa1}	E_{pa1}	I_{pa2}	E_{pa2}	I_{pc1}	E_{pc1}	I_{pc2}	E_{pc2}
		(:A)	(V _{Ag/AgCl})	(:A)	(V _{Ag/AgCl})	(:A)	(V _{Ag/AgCl})	(:A)	(V _{Ag/AgCl})
EPDM/ PAni.DBSA (Fig. 100-A)	1°	*	*	0,32	0,69	-0,14	0,57	*	*
	2°	*	*	0,34	0,69	-0,16	0,56	*	*
	3°	*	*	0,39	0,69	-0,20	0,55	*	*
	4°	*	*	0,43	0,69	-0,24	0,54	*	*
	5°	--	--	0,46	0,69	-0,27	0,54	--	--
EPDM-g-MAH _{1,9} / PAni.DBSA (Fig. 100-B)	1°	*	*	0,06	0,66	-0,02	0,56	*	*
	2°	*	*	0,09	0,66	-0,05	0,56	*	*
	3°	*	*	0,13	0,67	-0,07	0,55	*	*
	4°	*	*	0,15	0,67	-0,09	0,54	*	*
	5°	*	*	0,17	0,67	-0,10	0,53	*	*
EPDM/ Poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 101-A)	1°	*	*	0,06	0,65	-0,02	0,53	*	*
	2°	*	*	0,07	0,65	-0,02	0,52	*	*
	3°	*	*	0,08	0,66	-0,03	0,52	*	*
	4°	*	*	0,10	0,67	-0,04	0,51	*	*
	5°	*	*	0,11	0,67	-0,06	0,51	*	*
EPDM-g-MAH _{1,9} / Poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 101-B)	1°	*	*	0,05	0,63	-0,01	0,58	*	*
	2°	*	*	0,04	0,64	-0,01	0,58	*	*
	3°	*	*	0,05	0,64	-0,02	0,57	*	*
	4°	*	*	0,06	0,65	-0,02	0,57	*	*
	5°	*	*	0,08	0,65	-0,03	0,55	*	*

Conforme mostrado na Figura 106, a curvatura do polinômio assumiu valores próximos de $(0,54 \pm 0,05)$ para as blendas de EPDM/PAni.DBSA, e $(0,65 \pm 0,06)$ para blendas EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA. As blendas preparadas com o derivado da PAni, apresentaram comportamento semelhante, com valores de x de $(0,42 \pm 0,05)$ e $(0,51 \pm 0,13)$ para blendas de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e de EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que as todas as blendas apresentam uma tendência ao comportamento cinético controlado por difusão planar semi-infinita⁴⁷.

Os valores de condutividade elétrica específica em função da ciclagem e da velocidade de varredura (no ponto máximo de condutância) dos eletrodos modificados pelas blendas poliméricas foram obtidos segundo o método descrito no Capítulo 2, pela eq. 44 e são mostrados na Figura 107. Pode observar-se que os maiores valores de condutividade elétrica são encontrados para blendas preparadas com borracha de EPDM e PAni.DBSA. A presença de anidrido maleico provoca uma diminuição na condutividade elétrica específica nas misturas, o que pode ser ocasionado por um menor contato elétrico entre as fases de polímero condutor na matriz.

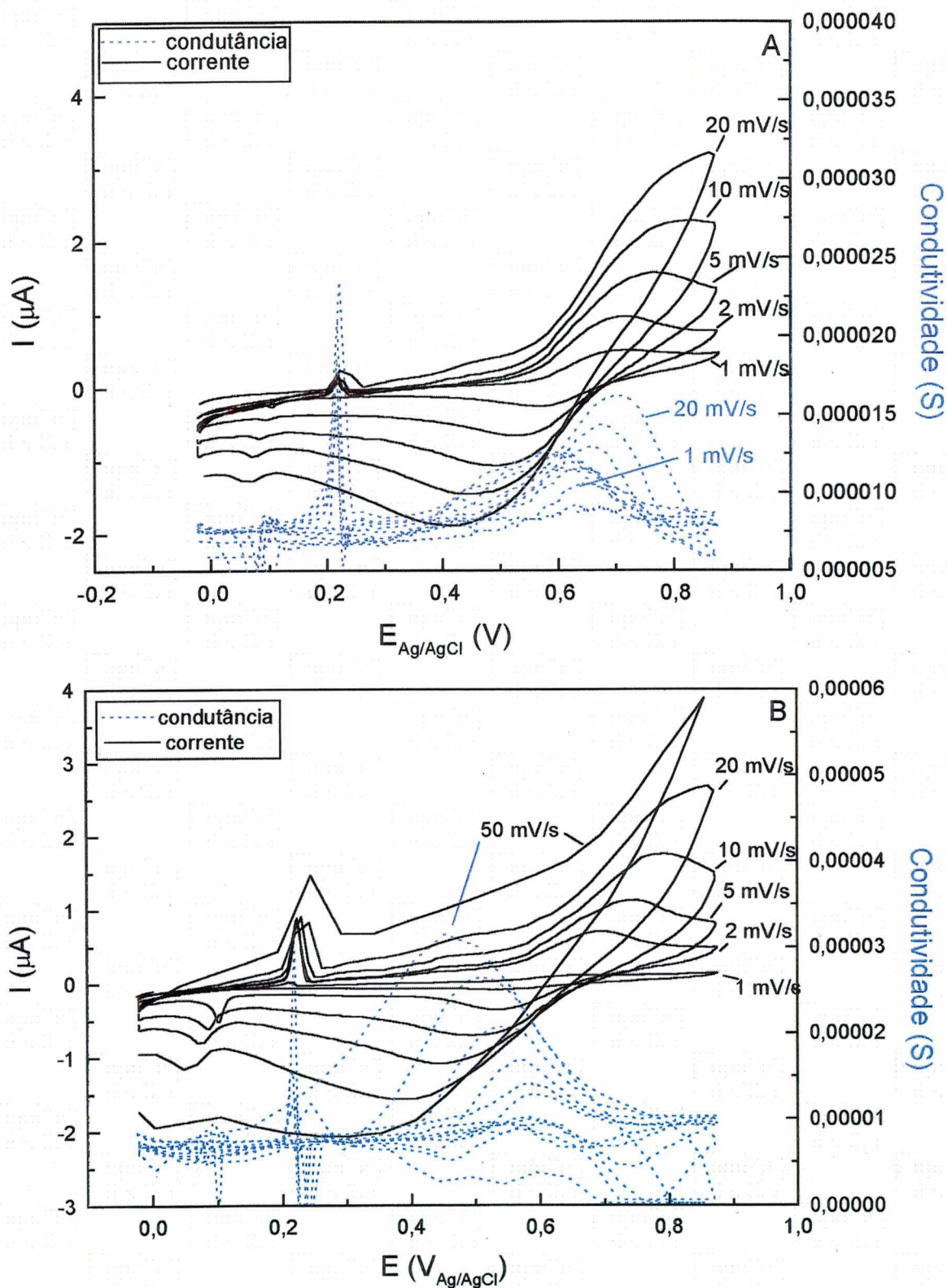


FIGURA 104. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica de *in situ* de blendas de A) EPDM/PAni.DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; 45/15 phr de PAni.DBSA[®]Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

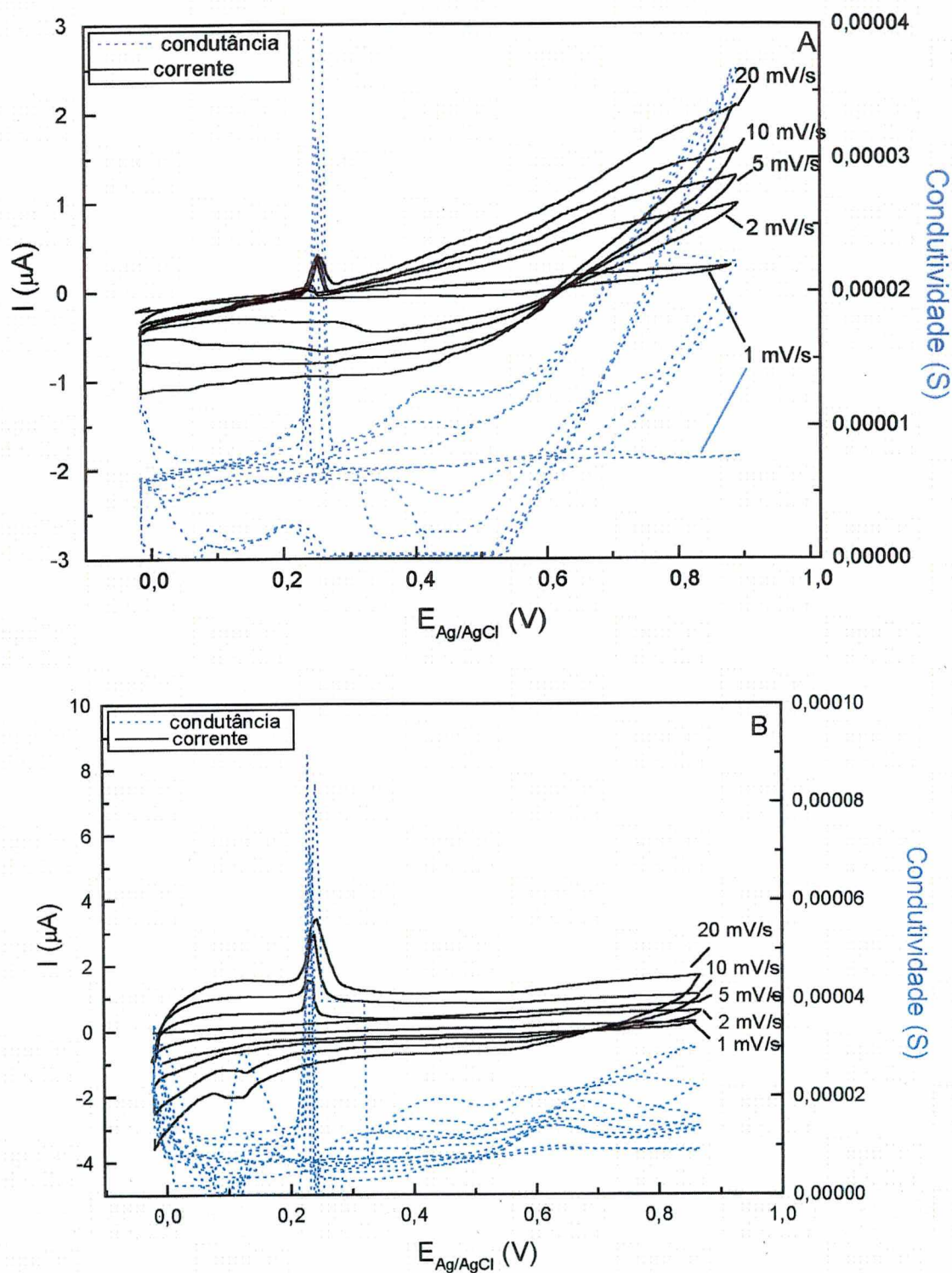


FIGURA 105. Dependência com a velocidade de varredura e condutividade elétrica *dc in situ* de blendas de A) EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA; B) EPDM-g-MAH_{1.9}/Poli(2-metilanolina).DBSA; 45/15 phr de Poli(2-metilanolina).DBSA[®]/Vulcaresen PA 510 em 100 phr de borracha. Amostras vulcanizadas. Meio: HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

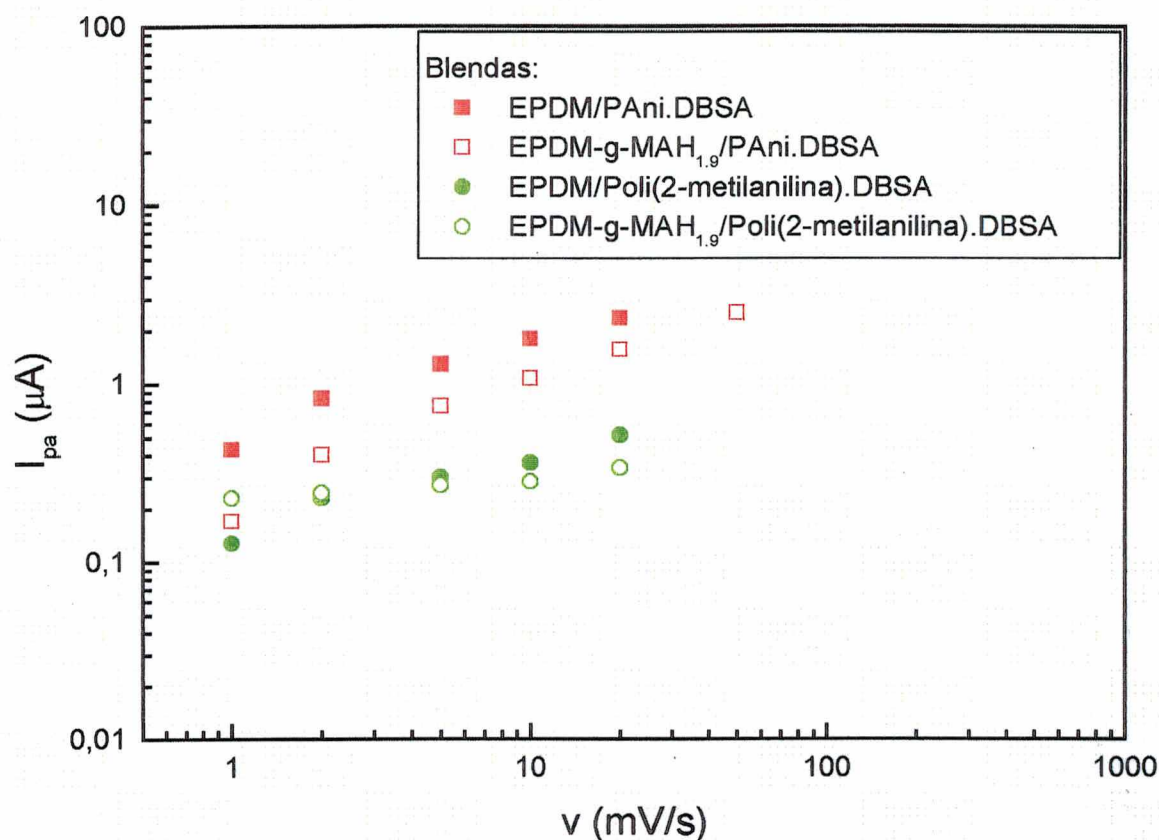


FIGURA 106. Logaritmo da corrente de pico anódica (segundo processo de oxidação) vs logaritmo da velocidade de varredura para blendas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA; EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilnilina).DBSA. Blendas contendo quantidades relativas de polímero condutor e [®]Vulcaresen PA510 (phr) 45/15.

Observou-se que a condutividade elétrica específica aumenta linearmente com a ciclagem, para todas as amostras analisadas. O aumento da velocidade de varredura, por sua vez provoca um aumento na condutividade elétrica específica, cuja curva tende a assemelhar-se a um polinômio do tipo raiz quadrada. É importante salientar que os valores de condutividade elétrica mostrados até o momento foram obtidos com blendas poliméricas reticuladas. Antes da vulcanização as blendas apresentaram valores um pouco maiores. Assim também, blendas com menores concentrações de polímero condutor foram analisadas (até 5 phr de polímero condutor), as quais não apresentaram muita diferenças na eletroatividade ou condutividade elétrica, que se manteve na ordem de 10^{-5} - 10^{-6} S.cm⁻¹.

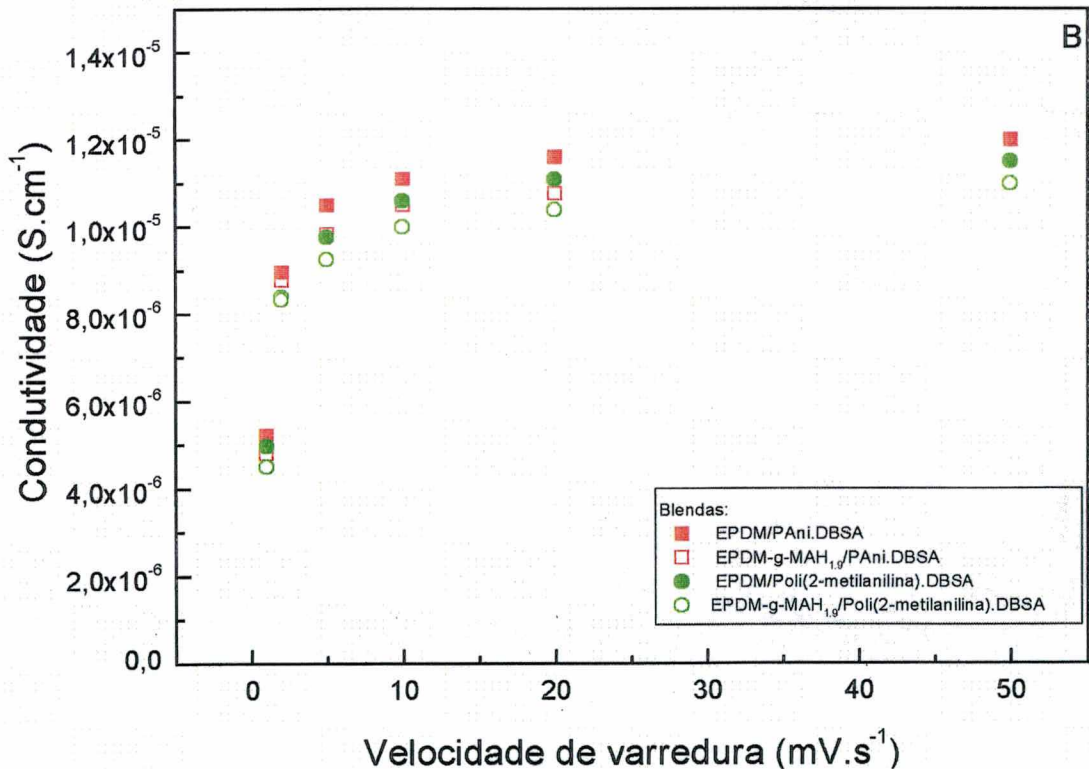
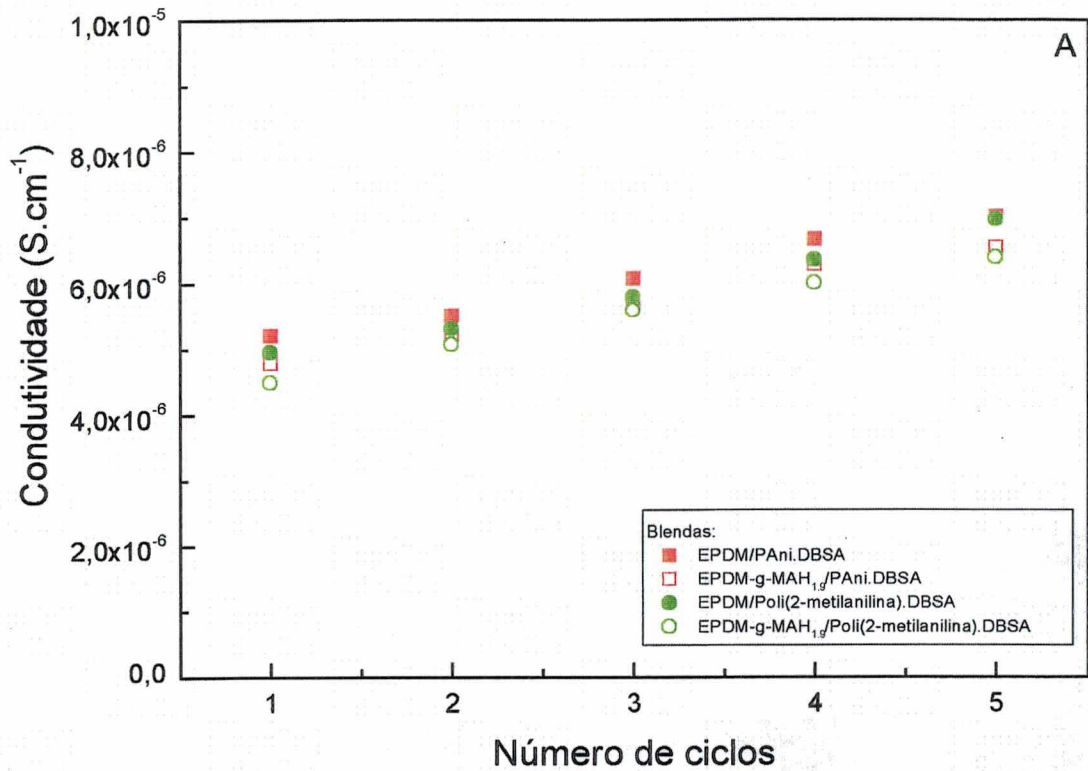


FIGURA 107. Condutividade elétrica de específica em função da: A) ciclagem; B) velocidade de varredura, calculada para amostras de blendas de EPDM/PAni.DBSA; EPDM-g-MAH_{1,9}/PAni.DBSA, EPDM/Poli(2-metilalanilina).DBSA e EPDM-g-MAH_{1,9}/Poli(2-metilalanilina).DBSA. Blendas contendo quantidades relativas de polímero condutor e [®]Vulcaresen PA510 (phr) 45/15.

4.2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada com o intuito de avaliar comportamento dos filmes das blendas poliméricas vulcanizadas, em diferentes estados de oxidação.

Os experimentos foram conduzidos da mesma forma que com as amostras dos polímeros condutores (PAni.DBSA e Poli(2-metilnilina).DBSA), sob polarização em diferentes potenciais (E_{ap}), denominados P1 a P6 (como mostrado na Fig. 20, ítem 2.1.5.7.). Estes potenciais, foram escolhidos de acordo com os voltamogramas cíclicos dos filmes de PAni.DBSA (Fig. 40-B) e de poli(2-metilnilina).DBSA (Fig. 41-B), em meio HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L a 5 mV/s e das blendas poliméricas.

Os resultados obtidos por EIE são novamente apresentados na forma de diagramas de Nyquist (parte imaginária em função da parte real da impedância), ilustrados na Figura 108, para um filme de borracha de EPDM. Este experimento foi realizado em potencial de circuito aberto, em meio HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L.

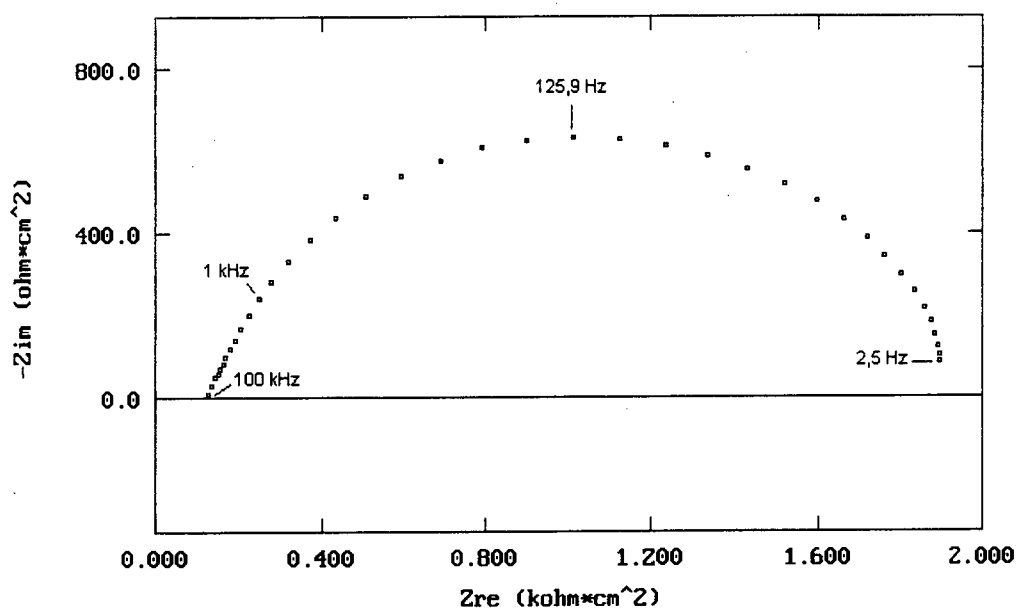


FIGURA 108. Diagrama Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com filme de EPDM.

O eletrodo recoberto com o filme de EPDM foi estudado com o propósito de auxiliar na interpretação dos resultados observados para as blendas poliméricas. O diagrama de Nyquist do eletrodo coberto com a borracha de EPDM consiste de um semicírculo que abrange praticamente toda a faixa de frequências estudada (Fig. 108). O ponto de intersecção do semicírculo com o eixo real fornece a resistência do eletrólito (R_s). O semicírculo observado no diagrama de Nyquist é característico de uma resistência R_1 , em paralelo com uma capacitância C . R_1 é dada

pela distância entre os dois pontos de intersecção com o eixo real. C pode ser calculada a partir da frequência no ponto máximo do semicírculo, $f_{m\acute{a}x}$, segundo a equação:

$$C = 1/(2\pi f_{m\acute{a}x} R_1) \quad (57)$$

O modelamento dos dados obtidos no ensaio EIE da borracha de EPDM propõe-se o circuito equivalente mostrado na Figura 109. Os valores de resistência (R_1) e de capacitância encontrados para a borracha de EPDM foram $2,54 \pm 5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e $2,15 \pm 0,0001 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Os valores obtidos permitem associar o semicírculo com a interface borracha/eletrólito e concordam com os valores de C e R obtidos por outros autores para eletrodos cobertos com EPDM^{12, 51}.

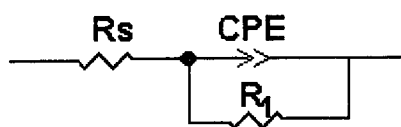


FIGURA 109. Circuito equivalente proposto para o sistema eletrólito/EPDM.

Na Figura 110, são mostrados os diagramas Nyquist obtidos para uma blenda de EPDM/PAni.DBSA e na Figura 111, para uma blenda de EPDM/Poli(2-metilnilina).DBSA. As amostras das misturas foram preparadas com quantidades relativas de polímero condutor e [®]Vulcaresen PA 510: 45/15 (phr) para 100 phr de borracha e analisadas após a reação de vulcanização, em solução HCl 1 mol/L + LiCl 0,5 mol/L em polarizações positivas e negativas vs SCE. Os quadros 22 e 23 resumem os parâmetros destas curvas (Fig. 110 e 111) analisados por um sistema de modelamento de circuitos equivalentes empregando o programa Zplot.

Analisando os parâmetros de impedância dos quadros 22 e 23, pode observar-se que R_s manteve-se constante (~ 15 a $20 \text{ }\Omega$) em todos os experimentos. Qualitativamente, pode-se afirmar que os diagramas das blendas pode ser visto como uma superposição dos diagramas do polímero condutor (PAni.DBSA ou poli(2-metilnilina).DBSA) e da borracha de EPDM, como nos espectros no infravermelho mostrados no item 4.2.4. Para uma dada região de frequências, são observados comportamentos relacionados ao polímero condutor e com a borracha.

Considerando que trata-se de uma mistura de polímeros, onde a borracha EPDM tem caráter resistivo e o polímero condutor (formado por 2 fases, como visto anteriormente) pode sofrer polarização, a resposta de impedância, apresenta um conjunto de constantes de tempo, relativas aos processos que respondem a altas, médias e baixas frequências, as quais são observadas como um arco estreito a altas frequências (relativo a fase mais condutora da PAni.DBSA e poli(2-metilnilina).DBSA), e dois arcos largos a médias frequências (relativos às fases menos condutoras, ou seja, polianilina+borracha).

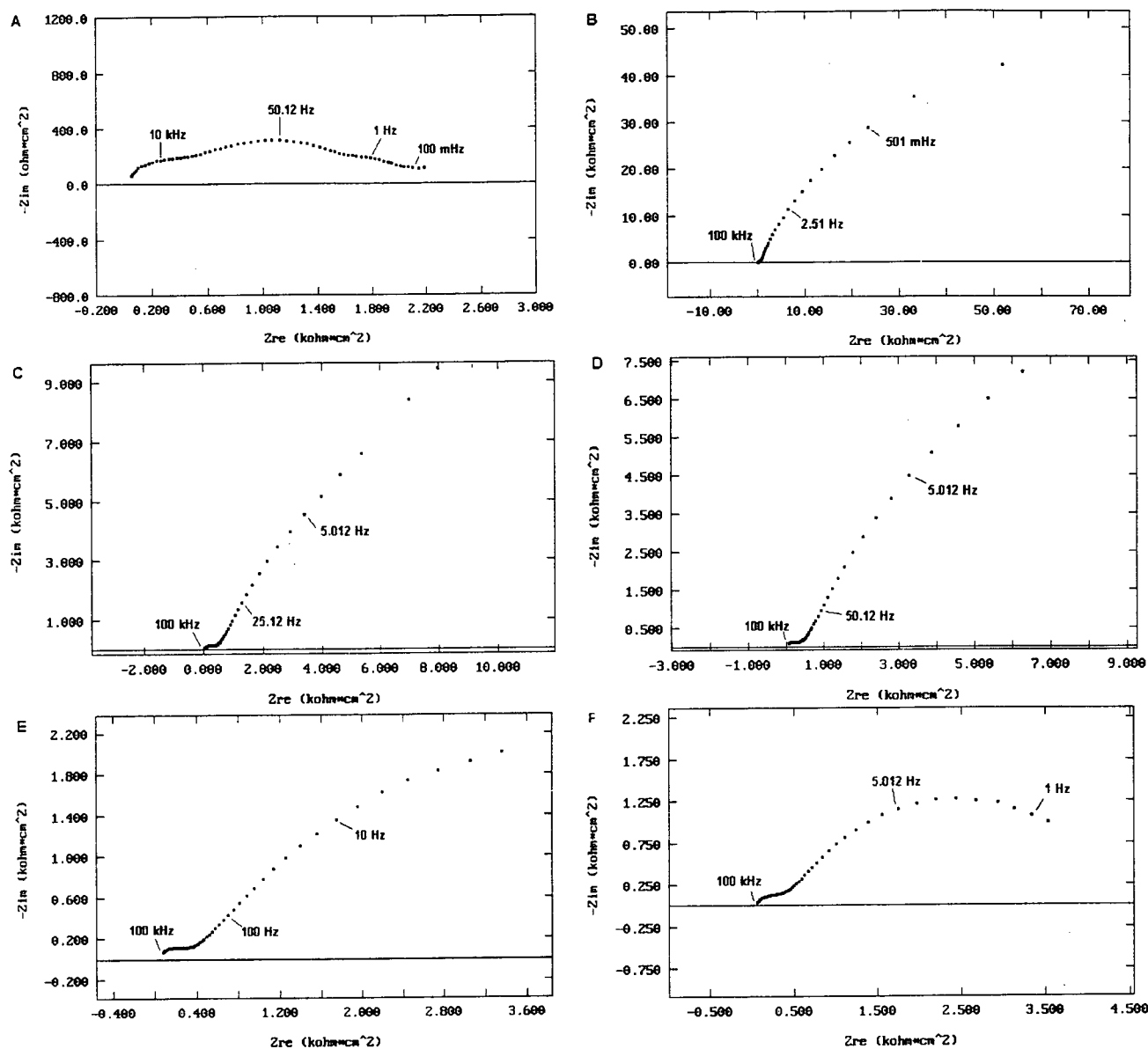


FIGURA 110. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com blenda de EPDM/PAni.DBSA (contendo quantidades relativas de PAni.DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): 45/15) polarizada em: A) P1: 0,00 V_{SCE}; B) P2: 0,42 V_{SCE}; C) P3: 0,75 V_{SCE}; D) P4: 0,62 V_{SCE}; E) P5: 0,31 V_{SCE}; F) P6: 1,02 V_{SCE}. Meio: HCl 1 mol/L+LiCl 0,5 mol/L.

Quadro 22. Parâmetros EIE de filme de EPDM/PAni.DBSA

R _s (Ω)	Erro (%)	C ₁ (μF/cm ²)	Erro (%)	R ₁ (Ω*cm ²)	Erro (%)	C ₂ (μF/cm ²)	Erro (%)	R ₂ (kΩ*cm ²)	Erro (%)	C ₃ (mF/cm ²)	Erro (%)	R ₃ (kΩ*cm ²)	Erro (%)
139,1	12,5	0,049	53,8	271,2	14,9	41,900	9,8	1,6	4,6	1,254	35,1	0,1	44,29
23,5	3,17	0,489	8,6	465,4	3,1	9,975	2,7	45,7	6,7	0,104	52,2	120,3	40,0
25,5	10,9	0,500	19,2	432,6	3,2	15,780	9,8	42,2	52,4	0,013	26,1	104,4	39,0
25,1	21,2	0,786	17,1	448,6	2,6	15,026	5,3	40,1	13,5	0,030	32,7	16,9	40,8
67,6	4,6	0,563	13,6	355,3	2,3	35,165	5,2	7,9	5,9	0,397	22,3	7,8	17,5
94,9	14,3	4,768	24,2	448,6	5,4	34,966	3,9	4,2	2,0	41,982	39,9	0,9	11,0

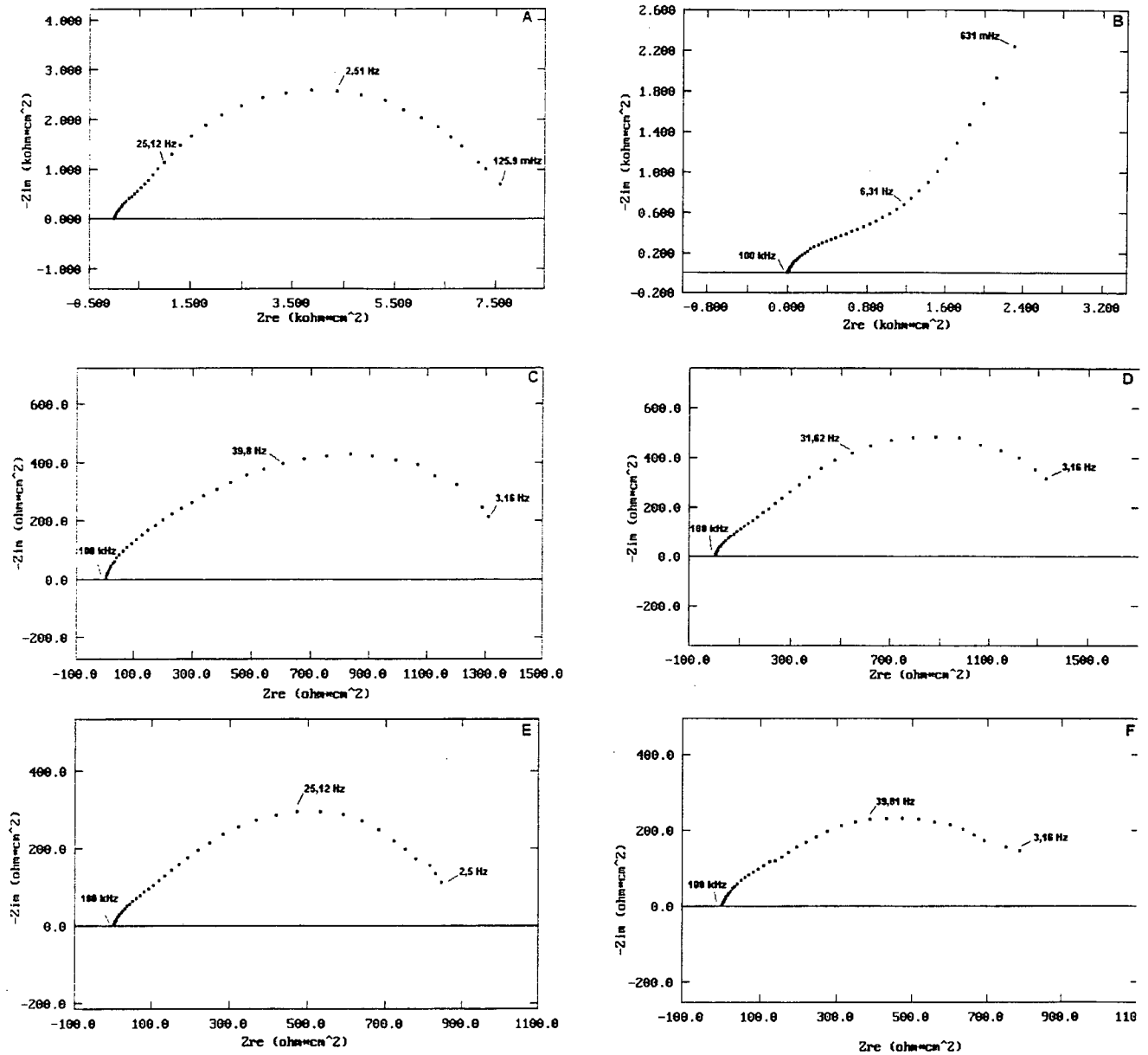


FIGURA 111. Diagramas Nyquist de eletrodo de Pt recoberto com blenda de EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA (contendo quantidades relativas de Poli(2-metilanolina).DBSA e [®]Vulcaresen PA 510 (phr): 45/15) polarizada em: A) P1: 0,00 V_{SCE}; B) P2: 0,42 V_{SCE}; C) P3: 0,75 V_{SCE}; D) P4: 0,62 V_{SCE}; E) P5: 0,31 V_{SCE}; F) P6: 1,02 V_{SCE}. Meio: HCl 1 mol/L+LiCl 0,5 mol/L.

Quadro 23. Parâmetros EIE de filme de EPDM/Poli(2-metilanolina).DBSA.

R _s (Ω)	Erro (%)	C ₁ (μF/cm ²)	Erro (%)	R ₁ (Ω*cm ²)	Erro (%)	C ₂ (μF/cm ²)	Erro (%)	R ₂ (kΩ*cm ²)	Erro (%)	C ₃ (mF/cm ²)	Erro (%)	R ₃ (kΩ*cm ²)	Erro (%)
23,21	7,2	1,43	7,3	720,72	8,48	1,59	4,6	2,36	4,4	0,003	16,3	10,83	3,7
19,36	3,2	1,78	7,1	730,80	12,386	39,91	13,1	3,43	1,1	0,01	1,9	10,94	2,7
19,64	3,2	1,54	5,9	472,08	4,56	5,68	51,8	0,976	3,9	0,01	11,8	1,11	4,2
19,71	1,4	8,19	8,2	323,30	4,75	5,17	65,9	0,577	4,5	0,009	7,3	1,84	2,1
21,23	4,4	1,33	20,8	103,40	7,13	4,61	44,6	0,317	16,7	0,01	5,0	1,19	0,8
22,65	12,4	0,38	87,7	30,21	9,7	9,94	16,6	0,464	8,7	0,01	7,0	0,975	4,7

Estes 3 arcos são observados em todas as polarizações, porém, os valores de resistência, variam, conforme o polímero é oxidado ou reduzido. Estes sistemas mostram propriedades intermediárias às de seus componentes puros. Da mesma forma que o observado para os polímeros condutores, nas polarizações P2, P3 e P4, observa-se a presença de processos difusionais (Warburg) em baixas frequências. Uma análise mais detalhada dos sistemas em questão, comparando-se as diferentes constantes de tempo torna-se difícil no caso da mistura polimérica, devido à forte influência de uma fase com a outra.

4.3. Conclusões

Para obtenção de boa densidade de rede de ligações cruzadas nas misturas poliméricas, é necessária uma escolha adequada das quantidades relativas de polímero condutor e de agente de vulcanização, bem como da temperatura de reação. A presença de polímero condutor diminui a densidade de rede e a viscosidade das misturas. Este efeito pode ser ocasionado por reações secundárias entre o polímero condutor e a resina fenólica (reação ácido-base), ou ainda, nas amostras preparadas com EPDM-g-MAH, por reação entre resina fenólica e anidrido maleico (formação de éster). As condições ótimas de vulcanização encontram-se em composições contendo quantidades relativas de polímero condutor/resina fenólica 5/5, 15/10, 25/10, 35/15, 45/15 phr (para 100 phr de borracha), conduzidas a 160 °C.

A análise morfológica das misturas poliméricas revela a presença de fases do polímero condutor, dispersas homogeneamente na matriz do elastômero. Em altas concentrações, os domínios de polímero condutor estão conectados em uma rede, a qual provavelmente é responsável pela condutividade elétrica nas misturas. Em presença de anidrido maleico ocorre a formação de um tipo de fase distinta, com pouca aderência à matriz, a qual pode ser formada por reações secundárias. Todas as misturas mostram-se imiscíveis.

As blendas poliméricas não vulcanizadas apresentam processos de perda de massa em vários estágios, assemelhando-se às curvas de perda de massa dos respectivos polímeros condutores. A estabilidade térmica das amostras diminui com o aumento da concentração de polímero condutor ou de anidrido maleico. A reação de vulcanização, por sua vez, proporciona um aumento significativo na estabilidade térmica das misturas, proporcionada pela formação da rede de ligações cruzadas, assemelhando-se ao material não carregado. A presença de ligações cruzadas evita o efeito de decomposição térmica provocado pelo polímero condutor ou pelo anidrido maleico, mostrando eficiência do processo de vulcanização na produção de materiais

resistentes à temperatura. A calorimetria de varredura diferencial revela imiscibilidade dos componentes poliméricos nas misturas.

Análises de FTIR demonstram que as misturas são imiscíveis e que as reações de compatibilização esperadas pela presença de anidrido maleico, não ocorrem.

Os ensaios mecânicos (DMTA) mostram que a formação de uma rede entre os domínios de polímero condutor nas amostras preparadas com borracha de EPDM, geram materiais com boa compatibilidade entre os componentes, o que proporciona boas propriedades mecânicas. A presença de anidrido maleico promove menor adesão entre as fases na matriz, diminuindo a compatibilidade.

O aumento da concentração de polímero condutor provoca uma diminuição da tensão de resistência máxima e da deformação máxima antes da ruptura. O mesmo efeito, é ocasionado pela presença de anidrido maleico. Contudo, os valores absolutos destas propriedades são muito altos, quando comparados com os sistemas não carregados, ou misturas destes polímeros preparadas por outras técnicas. Um aumento de histerese e do reforço a 200% de alongamento foi observado com o aumento da concentração de polímero condutor, em relação à matriz não carregada. O aumento no reforço a 200 % pode ser ocasionado pela presença de resina fenólica, a qual é mais rígida que o polímero condutor.

Todas as misturas poliméricas apresentaram atividade eletroquímica estável, e condutividade elétrica específica na faixa de 10^{-6} - 10^{-5} S.cm⁻¹. A condutividade elétrica é dependente do estado de oxidação do polímero, mostrando estabilidade mesmo com extensiva ciclagem.

A resposta de impedância gerada pelas blendas poliméricas ilustra um conjunto complexo de constantes de tempo. Alguns componentes do circuito elétrico, os quais são formados pela parte eletroquimicamente ativa do polímero condutor, dependem da polarização imposta, ou seja, do estado de oxidação do polímero condutor, o que corrobora os resultados de voltametria cíclica e de medidas de condutividade elétrica *in situ*, nos quais observou-se a resposta do polímero condutor com a polarização em tempo real.

5. Conclusões finais

O presente trabalho teve como meta principal a preparação de materiais constituídos de poli(anilina) (ou de poli(2-metilanilina)) e borracha de EPDM. Foram empregados dois métodos básicos de preparação das misturas poliméricas. No primeiro, incorporou-se o agente oxidante na forma e o dopante à borracha por mistura em solvente comum e exposição das matrizes aos vapores de anilina. Apesar de ocorrer a polimerização da anilina nas matrizes de borracha, as misturas são imiscíveis e apresentam uma série de limitações, como a ocorrência de ligações secundárias, ou sobreoxidação do polímero condutor ocasionadas pela presença do agente oxidante na matriz de borracha, a inibição da ação do anidrido maleico na compatibilização dos componentes pelo agente oxidante e a diminuição da estabilidade térmica das misturas.

Frente a estes fatores, desenvolveu-se uma nova metodologia, que consistiu na dissolução da borracha de EPDM e do polímero condutor já sintetizado, em um solvente comum. O uso desta última técnica mostrou-se satisfatória para a obtenção de materiais condutores elétricos com propriedades mecânicas semelhantes às de um elastômero. Ao ser conduzida em solvente comum, a utilização de equipamentos de grande porte para mistura dos polímeros é desnecessária permitindo a obtenção de filmes de espessura controlável. Além disso, o uso de aditivos ativadores, antioxidantes e estabilizadores é totalmente desnecessária. Por outro lado, estes materiais apresentam condutividade elétrica suficiente para serem empregados como sensores para monitoramento de pressão plantar. Acredita-se que este tipo de material possua uma série de outras propriedades interessantes do ponto de vista acadêmico e tecnológico, já que estes polímeros apresentam propriedades eletrocromáticas, fotoeletroquímicas, e outras, as quais abrem uma gama de aplicações, como absorção de microondas, dissipação de eletricidade estática, produção de sensores químicos, biológicos e na área biomédica, como músculos ou nervos artificiais, os quais exigem materiais poliméricos com propriedades elétricas e mecânicas semelhantes. Como todos os trabalhos de investigação que abordam a produção de novos materiais, pode-se afirmar que o limite do seu desenvolvimento é a imaginação. Do surgimento da idéia e criação dos materiais, até sua disponibilidade no mercado, há um período de assimilação. A pesquisa nesta área é vastamente interdisciplinar, exige uma colaboração estreita entre físicos, químicos, engenheiros e médicos. A atuação na área de polímeros condutores intrínsecos tem gerado muitos avanços na área de novos materiais. O presente trabalho, teve como idéia e objetivo fundamental a produção de alternativas para a melhoria da qualidade de vida do ser humano.

Referências Bibliográficas

- 1) DANIELS, L. **Provas de função muscular**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1975.164p.
- 2) JORDAN, C.; BAELLET, R. The relationship between plantar pressure distribution and perception of comfort in casual footwear. In: IV EMED USER MEETING, **Proceedings**, Ulm, Germany: Novel GmbHMünchen, 1994.
- 3) Catálogo Tekscan , Tekscan, Inc. 307West First Street, So.Boston, MA02127 USA.
- 4) STRATE, G. V. IN: “**Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**”. Mark, H.F.; Bicales, N.M.; Overberguer, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I. eds., John Wiley & Sons, 2º Ed. Nova Yorque, 1987, vol 6, p 522.
- 5) MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, 19, 4, 388-399, 1996.
- 6) MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions.Chem.Soc.** 88, 317-331, 1989.
- 7) IDE, F.; HASEGAWA, A. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, 18, 963-974, 1974.
- 8) PHAN, T. T. M.; DeNICOLA, A. J. Jr.; SCHADLER, L. S. Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 68, 1451-1472, 1998.
- 9) TOMOVA, D.; KRESSLER, J.; RADUSCH, H.-J. Phase behaviour in ternary polyamide 6/polyamide 66/elastomer blends. **Polymer**, 41, 7773-7783, 2000.
- 10) THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Reactive compatibilisation of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPDM-g-MA. **Polymer**, 40, 5799-5819, 1999.
- 11) OKADA, O.; KESKKULA, H.; Paul, D. R. Mechanical properties of blends of maleated ethylene-propylene rubber and nylon 6. **Polymer**, 42, 8715-8725, 2001.
- 12) ZOPPI, R.A. **Materiais condutores constituídos de polipirrol e borracha de EPDM**. Campinas, UNICAMP, 1994. 126p. **Tese de Doutorado**.
- 13) AGNELLI, J. A. M. **Síntese e caracterização de poliuretanos elastoméricos segmentados**. Rio de Janeiro, IMA- UFRJ, 1983. 232p. **Tese de Doutorado**.

- 14) MAITI, S.; DE, S. K.; BHOWMICK, A.K. Quantitative estimation of filler distribution in immiscible rubber blends by mechanical damping studies. **Rubber Chem. & Tech.** 65, 293-302, 1992.
- 15) KANATZIDIS, M. G. Conductive Polymers: **C&N Special Report**, 3, 36-54, 1990.
- 16) SIRISINHA, C.; THUNYARITTIKORN, J.; YARTPAKDEE, S. Study of carbon black distribution in butadiene rubber-nitrile/butadiene rubber blends based on damping properties. Effect of some grades of carbon black. **Plastics, Rubber and Composites. Processing and Applications**, 27, 8, 373- 375, 1998.
- 17) LEE, C. H.; KIM, S. W. Effects of particle size of $Al(OH)_3$ on electrical properties of EPDM compounds. **Polymer Engineering and Science**, 40, 4, 857-862, 2000.
- 18) WANG, M.-J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. **Rubber Chem. & Tech.** 71, 3, 520-589, 1998.
- 19) SHIRAKAWA, H. Die Entdeckung der Polyacetylenfilme- der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz). **Angewandte Chemie**, 113, 2642-2648, 2001.
- 20) HEEGER; A. J. Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag). **Angewandte Chemie**, 113, 2660-2682, 2001.
- 21) MacDIARMID, A .G. "Synthetische Metalle": eine neue Rolle für organische Polymere (Nobel-Vortrag). **Angewandte Chemie**, 113, 2649-2659, 2001.
- 22) OTERO, T.F.; SANTAMARÍA, C.; RODRÍGUEZ, J. Aplicaciones electroquímicas de los Polímeros Conductores. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE ELECTROQUÍMICA – XI CIBAE – SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA – XI SIBEE, 1994, Águas de Lidóia, SP. **Anais**, V.1, p 30-32.
- 23) KANATZIDIS, M. G. Conductive Polymers **C&N Special Report**, 3, 36-54, 1990.
- 24) MacDIARMID, A. G.; KANER, R. B. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Terje A. Stoktoheim. (ed.) Marcel Dekker. 2v. V.1, 1986, p. 265-291.
- 25) TAKEOKA, S.; OHNO, H.; TSUCHIDA, E. Recent advancement on ion-conductive polymers. **Polymers for Advanced Technologies**, 4, 53-73, 1993.
- 26) TAKAMI, N.; SATOH, A.; HARA, M.; OHSAKI, T. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries. **Journal of Electrochemical Society**, 142, 2, 371- 378, 1995.
- 27) WEI, X.-L.; WANG, Y. Z.; LONG, S. M.; BOBECZO, C., Epstein A. J. Synthesis and physical properties of highly sulfonated polyaniline. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 2545-2555, 1996.

- 28) PARK, Y.-S.; TAKEOKA, S.; YAMAMOTO, K.; TSUCHIDA, E. Formation of Ppy/Ta₂O₅/Ta structure by electropolymerization. **Polymers for Advanced Technologies**, 3, 395-400, 1993.
- 29) GAZARD, M. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Terje A. Stokholm. (ed.) Marcel Dekker. 2v. V.1, 1986, p. 673-687.
- 30) ROCCO, A. M.; DePAOLI, M.-A.; ZANELLI, A.; MASTRAGOSTINO, M. Dispositivo eletrocromico sólido baseado no poli(pirrol) dodecilsulfato. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ELECTROQUÍMICA – XI CIBAE – SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA – XI SIBEE, 1994, Águas de Lidóia, SP. **Anais**, V.1. p. 585-587.
- 31) KANER, R.B.; MacDIARMID A. G.. Plastics that conduct electricity. **Scientific American**. 60-65, 1988.
- 32) GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G.M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. Flexible light emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, 357, 11, 477-484, 1992.
- 33) MARSH, G. Electronic polymers revolution. **Materials Today**, 4, 1, 4-6, 2001.
- 34) SOGA, K.; IKEDA, S. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Terje A. Stokholm. (ed.) Marcel Dekker. 2v. V.1, 1986, p. 661-671.
- 35) CONTRACTOR, A. Q.; SURESHKUMAR, T. N.; NARAYANAN, R.; SUKEERTHI, S.; LAL, R.; SRINIVASA, R.S. Conducting polymer based biosensors. **Electrochimica Acta**, 39, 8/9, 1321-1324, 1994.
- 36) IMISIDES, M. D.; JOHN, R.; WALLACE, G. G. Microsensors based in conducting polymers. **Chemtech Way**, 19-25, 1996.
- 37) FERREIRA, C. A. **Electrosynthese de couches de polypyrrole sur electrodes de fer et de zinc. Application a la protection des metaux**. Paris. Université Paris 7, 1991. 176p. **These de Doctorat**.
- 38) SHIRMEISEN, M; BECK, F. Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole. **Journal of Applied Electrochemistry**. 401-409, 1989.
- 39) FERREIRA, C. A.; AEIYACH, S.; DELAMAR, M.; LACAZE, P.C. Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes. Influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 284, 351-369, 1990.
- 40) BECK, F.; MICHAELIS, R. Strongly adherent, smooth coatings of poly'pyrrole oxalate on iron. **Journal of coatings technology**, 64, 808, 59-67, 1992.

- 41) FERREIRA, C. A.; DOMENECH, S. C.; LACAZE, P.C. Synthesis and characterization of Polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, 1, 49-56, 2001.
- 42) DOMENECH, S.C. **Estudo da Incorporação de Pigmento de TiO₂ a Filmes de Polipirrol Sintetizados por Método Eletroquímico sobre Substratos de Aço Carbono AISI 1010**, Porto Alegre, UFRGS, 1997. **Dissertação de Mestrado**.
- 43) OTERO, T. F. **Conducting Polymers, Electrochemistry, and biomimicking Processes. Modern Aspects of Electrochemistry**. No.33, Ed. Ralph E. White et al. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, pg 307-434.
- 44) ANGELOPOULOS, M.. Conducting Polymers in microelectronics. **Journal of Research and Development – Organic Electronics**, 45, 1, 57-75, 2001.
- 45) PASSINIEMI, P.; VÄKIPARTA, K. Characterization of polyaniline blends with AC impedante measurements. **Synthetic Metals**, 69, 237-238, 1995.
- 46) WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with organic metal (polyaniline): corrosion tests results. **Electrochimica Acta**, 44, 12, 2139-2147, 1999.
- 47) KINKAL, D.; KUMAR, A.; CHILD, A. D.; REYNOLDS, J.R. Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabric gas sensors. **Synthetic Metals**, 92, 1, 53-56, 1998.
- 48) GREGORY, R.V.; KIMBRELL, W.C.; KUHN, H. H. Electrically conductive textile composites. **Polymer Preprints**, 30, 1, 165-165, 1998.
- 49) IKKALA, O.T.; LAAKSO, J.; VÄKIPARTA, K.; VIRTANEN, E.; RUOHONEN, H.; JÄRVINEN, H.; TAKA, T.; PASSINIEMI, P. Counter-ion induced processibility of polyaniline: conducting melt processible polymer blends. **Synthetic Metals**, 69, 97-100, 1995.
- 50) ZOPPI, R. A.; DePAOLI, M.-A. Chemical preparation of conductive elastomeric blends: polypyrrole/EPDM II. Utilization of matrices containing crosslinking agents, reinforcement fillers and stabilizers. **Polymer**, 37, 10, 1999-2009, 1996.
- 51) ZOPPI, R. A.; DePAOLI, M.-A. Chemical preparation of conductive elastomeric blends: polypyrrole/EPDM III. Electrochemical characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 437, 175-182, 1997.
- 52) KAISER, A.; SUBRAMANIAM, C.; GILBERT, P.; WESSLING B. Electronic transport poperties of conducting polymers and polymer blends. **Synthetic Metals**, 69, 197-200, 1995.
- 53) LETHEBY, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **J. Chem. Soc.** n.15, p.161-163, 1862.

- 54) SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MacDIARMID, A.G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of Electrically conducting organic Polymers – Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 16, 578-580, 1977.
- 55) LENZ, D. M. **Polianilina – Um polímero condutor eletrônico e sua aplicabilidade na metalização de polímeros convencionais**. Porto Alegre, UFRGS, 1995. **Dissertação de Mestrado**.
- 56) STREET, G. B. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Terje A Skotheim (ed) Marcel Dekker.2v. v.1,1986, p.265-291.
- 57) CHANCE; R. R., BOUDREAUX, D.S., BRÉDAS, J.-L., SILBEY,R. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Terje A Skotheim (ed) Marcel Dekker.2v. v.2, cap 24,1986, p.825-855.
- 58) TOURILLON, G. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Terje A Skotheim (ed) Marcel Dekker.2v. V.1, cap 9,1986, p.325.
- 59) LUX, F.; HINRICHSEN, G.; KRICHNYI,V.I.; NAZAROVA, I.B.; CHEREMISOV, S. D.; POHL, M.-M. Conducting islands concept for highly conductive polyaniline – recent results of TEM- X-ray-diffraction, EPR, d.c. conductivity and magnetic susceptibility measurements. **Synthetic Metals**, 55-57, 347-352, 1993.
- 60) LUX, F.; HINRICHSEN, G.; POHL, M.-M. TEM evidence for the existence of conducting islands in highly conductive polyaniline **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 32,1957-1959, 1993.
- 61) MacDIARMID, A.G.; CHIANG, J. C.; RICHTER; A.F.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, 18, 285-290, 1987.
- 62) MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 1-3, 85-92, 1995.
- 63) MIN, Y.; XIA, Y.; MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Vapor phase “secondary doping” of polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 1-3, 159-160, 1995.
- 64) LUX, F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. **Polymer**, 35, 14, 2915-2936, 1994.
- 65) CHIANG, J.-C., MacDIARMID. A.G. “Polyaniline”: protonic acid doping of the esmeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, 13, 193-205, 1986.

- 66) WEI, Y.; TANG, X., SUN, Y. FOCKE, W.W. A study of the mechanism of aniline polymerization. **Journal of Polymer Science – Part A- Polymer Chemistry**, 27, 7, 2385-2396. 1989.
- 67) MATTOSO, L. H. C.; FARIA; R. M.; BULHÕES, L. O. S.; MacDIARMID, A. G.; Influence of electropolymerization conditions on the molecular weight of polyaniline. **Polymer**, 35, 23, 5104-5108, 1994.
- 68) RUBINSTEIN, I., SABATANI, E.; RISHPON, J. Electrochemical impedance analysis of polyaniline films and electrodes. **Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, 134, 12, 3078-3083, 1987.
- 69) FIORDIPONTI. P.; PISTOIA, G. An impedance study of polyaniline films in aqueous and organic solutions. **Electrochimica Acta**, 34, 2, 215-221, 1989.
- 70) TANGUY, J.; MERMILLIOD, N.; HOCLET, M. Capacitive charge and noncapacitive charge in conducting polymer electrodes. **Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, 134, 4, 795-802, 1987.
- 71) JOW, T. R.; SHACKLETTE, L. W. Electrochemical characteristics of alkali-metal doped polyacetylene electrodes. **Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, 135, 3, 541-548, 1988.
- 72) GLARUM, S.H.; MARSHALL, J. H. The impedance of poly(aniline) electrode films. **Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, 134, 1, 142-147, 1987.
- 73) ZHOU, M.; HEINZE, J. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole. 2. Influence of acidity on the formation of polypyrrole and the multipathway mechanism. **J.Phys.Chem.** 103, 8443-8450, 1999.
- 74) ZHOU, M.; HEINZE, J. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole. 3. Nature of "water effect" in acetonitrile. **J.Phys.Chem.** 103, 8451-8457, 1999.
- 75) SMIE, A. **Von konjugierten Oligomeren zu leitfähigen polymeren**. Berichte aus der Chemie. Aachen, 1997.223p.
- 76) CHAKRABORTY, M.; MUKHERJEE, D.C.; MANDAL, B.M. Dispersion polymerization of aniline in different media: a UV-Visible spectroscopic and kinetic study. **Langmuir**, 16, 6, 2482-2488.
- 77) ARMES, S.; ALDISSI, M. Aqueous colloidal dispersions of polyaniline particles. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, 73, 311-316, 1990.

- 78) GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L.; MOKREVA, P.; STEJSKAL, J.; KRATOCHEVIL, P. Preparation and characterization of aqueous polyaniline dispersions. **European Polymer Journal**, 29, 10, 1305-1309, 1993.
- 79) HENDERSON, M. J.; HILLMAN A.R.; VIEIL, E. A combined electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and probe beam deflection (PBD) study of a poly(o-toluidine) modified electrode in perchloric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 454, 1-8, 1998.
- 80) HUANG, M.-R.; LI, X.-G.; YANG, Y.-L.; WANG, X.-S.; YAN, D. Oxidative copolymers of aniline with o-toluidine: their structure and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 81, 1838-1847, 2001.
- 81) NGUYEN, M. T.; KASAI, P.; MILLER, J. L.; DIAZ, A. F. Synthesis and properties of Novel water-soluble conducting polyaniline copolymers. **Macromolecules**, 27, 3625-3631, 1994.
- 82) WU, Q.; XUE, Z.; QI, Z.; WANG, F. The microscopic morphology of highly sulfonated polyaniline. **Synthetic Metals**, 108, 107-110, 2000.
- 83) TALLMAN, D. E.; WALLACE, G. G. Preparation and preliminary characterization of a poly(4-vinylpyridine) complex of a water-soluble polyaniline. **Synthetic Metals**, 90, 13-18, 1997.
- 84) SMIE, A.; SYNOWCZYK, A.; HEINZE, J.; ALLE, R.; TSCHUNCKY, P.; GÖTZ, G.; BÄUERLE, P. 2,2-disubstituted oligothiophenes, a new polymeric approach towards the synthesis of conducting polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 452, 87-95, 1998.
- 85) CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-ion induced processibility of conducting Polyaniline. **Synthetic Metals**, 55-57, 3514-3519, 1993.
- 86) HEEGER, A. J. Polyaniline with surfactants counterions: conducting polymer materials which are processible in the conducting form. **Synthetic Metals**, 55-57, 3471-3482, 1993.
- 87) 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**, 66, 2199-2208, 1997.
- 88) KIM, S.; KO, J. M.; CHUNG, I. J. Electrical conductivity change of polyaniline – dodecylbenzene sulfonic acid complex with temperature. **Polymers for Advanced Technologies**, 7, 599-603, 1996.

- 89) AHLKOG, M.; ISOTALO, H.; IKKALA, O.; LAAKSO, J.; STUBB, H.; ÖSTERHOLM, J.-E. Heat induced transition to the conducting state in polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid complex. **Synthetic Metals**, 69, 1-3, 213-214, 1995.
- 90) IKKALA, O. T.; LINDHOLM, T. M. ; RUOHONEN, H.; SELÄNTAUS, M.; VÄKIPARTA, K. Phase behavior of polyaniline/dodecylbenzene sulfonic acid mixture **Synthetic Metals**, 69, 135-136, 1995.
- 91) DAVIES, S. J.; RYAN, T. G.; WILDE, C. J.; BEYER, G. Processable forms of conductive polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 209-210, 1995.
- 92) SILVA, J. E. P.; FARIA, D. L. A; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A. Influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance raman spectroscopy. **Macromolecules**, 33, 3077-3083, 2000.
- 93) KABABYA, S.; APPEL M.; HABA, Y.; TITELMAN, G. I. SCHMIDT, A. Polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid polymerized from aqueous medium: a solid state NMR characterization. **Macromolecules**, 32, 5357-5364, 1999.
- 94) MIN, Y.; XIA, Y.; MacDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Vapor phase "secondary doping" of polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 1-3, 159-160, 1995.
- 95) DePAOLI, M.-A.; WALTMAN, R. J.; DIAZ, A.F.; BARGON, J. Conductive composites from poly(vinyl chloride) and polypyrrole. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1015-1016, 1984.
- 96) NIWA, O.; KAKUSHI, M.; TAMAMURA, T. Mechanical properties of flexible polypyrrole-based conducting polymer alloys. **Polymer Journal**, 19, 11, 1293-1301, 1987.
- 97) MORITA, M.; HASHIDA, I. Electrochromism of polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite films prepared by chemical oxidative polymerization at a gas-liquid interface. **Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics**, 29, 1567-1571, 1991.
- 98) SAIFULINA, S. A.; YARYSHEVA, L. M.; VOLKOV, A. V.; VOLYNSKII, A. L.; BAKEEV, N. F. Structure of electroconducting polymer blends based on polyaniline and highly disperse porous polymer matrices. **Polymer Science Ser. A** 38, 7, 754-760, 1996.
- 99) TASSI, E. L.; DePAOLI, M.-A. An electroactive elastomer: polyaniline/nitrile rubber. **Polymer**, 33, 11, 2427-2430, 1992.
- 100) TASSI, E. L.; DePAOLI M.-A.; PANERO, S.; SCROSATI, B. Electrochemical, electrochromic and mechanical properties of the graft copolymer of poly(aniline) and nitrilic rubber. **Polymer**, 35, 3, 565-572, 1994.

- 101) MINTO, C. D. G.; VAUGHAN, A. S. Partial phase mixing in solution-processed polyaniline-poly(methylmethacrylate) blends. **Synthetic Metals**, 81, 81-86, 1996.
- 102) CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-ion induced processibility of conducting Polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**, 48, 91-97, 1992.
- 103) ZILBERMAN, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMAN, A.; HABA, Y.; NARKIS M.; ALPERSTEIN, D. J. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 66, 243-253, 1997.
- 104) VALENCIANO, G.R.; JOB, A.E.; MATTOSO, L.H.C. Improved conductivity of films of ultra high molecular weight polyethylene and polyaniline blends prepared from an m-cresol/decaline mixture. **Polymer**, 41, 4757-4760, 2000.
- 105) GAZOTTI, W. A. Jr; FAEZ, R.; DePAOLI, M.-A. Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blends based on a soluble polyaniline derivative. **European Polymer Journal**, 35, 35-40, 1999.
- 106) FAEZ, R.; GAZOTTI W. A. and DePAOLI, M.-A. An elastomeric conductor prepared by mechanical mixing. **Polymer**, 40, 20, 5497-5503, 1999.
- 107) FAEZ, R.; DEPAOLI, M.-A. An conductive rubber based on EPDM and polyaniline: I doping method effect *European. Polymer Journal*, 37, 6, 1139-1143, 2001.
- 108) YANG, J.; ZHAO, C.; CUI, D.; HOU, J.; WAN, M.; XU, M. Polyaniline/polypropylene film composites with high electric conductivity and good mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 56, 831-836, 1995.
- 109) VAZ, D. O. **Estudos sobre a dopagem de poli(anilina) depositada sobre substratos poliméricos.** São Carlos, USP, 2001. 118p. **Dissertação de Mestrado.**
- 110) SCHULTZ, M. E. **Processo de Metalização de Termoplásticos Utilizando um Polímero Condutor Eletrônico: o Polipirrol.** Porto Alegre, PPGEM-UFRGS, 1996. 97p. **Dissertação de Mestrado.**
- 111) BARRA, G. M. O.; CRESPO, J. S.; BERTOLINO, J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Maleic anhydride grafting determination on EPDM: qualitative and quantitative determination. **J. Braz. Chem. Soc.**, 10, 1, 31-34, 1999.
- 112) ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L.H.C.; BALOGH, D.T.; FARIA, R.M.; MASTERS, J. G.; MacDiarmid, A. G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, 113, 19-22, 2000.

- 113) RIEDE, A.; HELMSTEDT, M.; STEJSKAL, J. Light Scattering from coloured systems: An example of polyaniline dispersions. **Macromolecular Symposia**, 162, 121-129, 2000.
- 114) JANCA, J.; MOINARD, D.; JANKOVA, E.; GOSPODINOVA, N. Characterization of Polyaniline and poly(m-toluidine)-based nanoparticles of ultranarrow particle size distribution. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, 6, 1-2, 213-228, 2000.
- 115) ANNIS, B. K.; WIGNALL, G.D.; HOPKINS, A. R.; RASMUSSEN, P. G.; BASHEER, R. A. Structural investigation of polyaniline/nylon 6 blends by small angle X-ray scattering. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 35, 2765-2774, 1997.
- 116) ANDRADE, C.T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M.; TABAK, D. **Dicionário de Polímeros**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001. 256 p.
- 117) KSAHÓK, E.; VIEIL, E.; INZELT, G.; In situ dc conductivity study of the redox transformations and relaxation of polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 482, 168-177, 2000.
- 118) NISHIZAWA, M.; ISE, T.; KOSHIKA, H.; ITOH, T.; UCHIDA, I. Electrochemical in-situ conductivity measurements for thin film of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel. **Chem. Mater.** 12, 1367-1371, 2000.
- 119) NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode polarography – single scan + cyclic methods applied to reversible irreversible+kinetic systems. **Analytical Chemistry**, 36, 4, 706, 1964.
- 120) NICHOLSON, R.S. Theory and Application of Cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. **Analytical Chemistry**, 37,11, 11351-1355, 1965.
- 121) BARD, A. J.; Faulkner, L. R. **In: Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. New York, Ed. John Wiley & Sons. 1980, 718 p.
- 122) GREEF, R.; PEAT, R. PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, N. J.; **Instrumental Methods in Elctrochemistry**. New York, John Wiley & Sons, 1985, 440p.
- 123) Catálogo HOECHST, KUNSTHARZE HOECHST, Technisches Merkblatt, Vulcaresen PA 510 A; Frankfurt am Main, 1984. 4p.
- 124) **Curso básico em Tecnologia de elastômeros – Matérias Primas**. Ministério da Indústria e do Comércio (José Hugo Castelo Branco), Superintendência da Borracha (Luciano Alvarenga de Aguiar), Edição: Coordenadoria de produção Industrial (Edberto Lopes Santos). Coordenação Técnica: Cleide Pieri Mirica e Edmundo Cidade da Rocha . Brasília, DF. Vol. 1, 183p.

- 125) GILLER, A. Die Vulkanisation durch Phenolharze als Ionen-Kettenreaktion. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, 19, 4, 188-197, 1966.
- 126) GILLER, A. Phenolharze als Vulkanisationsmittel. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, 14, 7, WT201-WT207, 1961.
- 127) VAN DER MEER, S. The vulcanization of rubber with phenol formaldehyde derivatives, Part I and II. **Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas**, 63, 147-169, 1944.
- 128) LUCAS, E.F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros. Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, 2001. Ed. e-papers. 366p.
- 129) AKLONIS, J. J.; MacKnight, W.J.; SHEN, M. **Introduction to Polymer Viscoelasticity**. John Wiley & Sons, New York, 1972, 249p.
- 130) **DIN 53504 standard**: "Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch". Deutsche Norm. Prüfung von Kautschuk und Elastomeren. (Testing of Rubber, determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test). May, 1994. Zusammenhang mit dem von der Internationalen Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Internationalen Norm-Entwurf ISO/DIS 37: 1989 Erläuterungen.
- 131) **DIN 53835 Teil 2 standard**: "Prüfung des zugelastischen Verhaltens" Garne und Zwirne aus Elastofasern, mehrmalige Zugbeanspruchung zwischen konstanten Dehn Grenzen. Deutsche Norm. (Testing of textiles, tensile test for testing the elastic behaviour; single and plied yarns from elastofibres, repeated tension stresses between constant elongation limits. August, 1981.
- 132) MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. In: **Organic Chemistry**. Boston, Allin And Bacon, Inc., 3 ed., 1977, 1258p.
- 133) ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; De JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. In: **Organic Chemistry**. New York, Worth Publishers Inc., 2 ed., 1972, 1007p.
- 134) GANTER, M.; GRONSKI, W.; SEMKE, H.; ZILG, T.; THOMANN, C.; MÜHLHAUPT, R. Surface-compatible layered silicates. A novel class of nanofillers for rubbers with improved mechanical properties. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, 54, 4, 166-171, 2001.
- 135) HAYT Jr, H.W.; KEMMERLY, J.E. *Análise de Circuitos em Engenharia*. 1ª ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1975.

- 136) ALBERY, W. J.; ELLIOTT, C. M.; MOUNT, A. R. A transmission line model for modified electrodes and thin layer cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 288, 15-34, 1990.
- 137) REN, X.; PICKUP, P. G. An impedance study of electron transport and electron transfer in composite polypyrrole + polystyrenesulphonate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 420, 251-257, 1997.
- 138) HUNTER, T. B.; TYLER, P. S.; SMYRL W. H.; WHITE, H. S. Impedance Analysis of poly(vinylferrocene) films. **Journal of Electrochemical Society**, 134, 9, 2198-2204, 1987.
- 139) MERMILLIOD, N.; TANGUY, J.; PETIOT, F. A study of chemical synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications. **Journal of Electrochemical Society**, 133, 6, 1073-1079, 1986.
- 140) PINTO, M. I. S de; MISHIMA, H. T.; MISHIMA, B. A. L. de. Polymers and copolymers of pyrrole and thiophene as electrodes in lithium cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, 27, 831-838, 1997.
- 141) TALLMAN, D. E., PAE, Y., CHEN, G., BIERWAGEN, G. P., REEMS, B.; GELLING, V. J. Studies of electronically conducting polymers for corrosion inhibition of aluminium and steel. In: THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE OF THE SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS. **Proceedings** 1-4, 1998.
- 142) KOMABA, S., OSAKA, T. Impedance analysis of electrodeposited insulating polypyrrole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 453, 19-23, 1998.
- 143) BANDEIRA, M.C.E., MARTINI, E., FRANCO, C.V. Electrochemical impedance spectroscopy of copolymer poly-{pyrrol-*trans*-[RuCl₂(pmp)₄]} films deposited on platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 3, 4, 210-214, 1999.
- 144) FRANCO, C.V., de MORAES Jr, V.N., MOCELLIN F., PAULA, M.M.S. Electroreductive deposition of polymeric coatings having Ru^{II} redox centers on Pt, Pd, and sintered Fe-(5-10)%Ni electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, 8, 9, 2049-2054, 1998.
- 145) SOBRAL, A.V.C., RISTOW Jr., W., DOMENECH, S.C., FRANCO, C.V. Characterization and corrosion behavior of injection moulded 17-4 PH steel electrochemically coated with poly(*trans*-dichloro(4-vinylpyridine)ruthenium). **Journal of Solid State Electrochemistry**, 4, 7, 417-423, 2000.

I. Informações técnicas – Borrachas de etileno-propileno-dieno¹²⁴

I. Fabricantes

Existem cerca de 100 tipos de borrachas de EPDM, produzidas nos Estados Unidos, na Europa, no Japão e Brasil. Os principais fabricantes são mostrados no Quadro I.1:

Quadro I.1. Principais fabricantes de borracha de EPDM.

Fabricante	País	Nome comercial
E.I DuPont Nemours	EUA	Nordel
Copolymer Rubber & Chemical	EUA	Epsyn
Enjay Chemical Corp.	EUA	Vistalon
Uniroyal Inc.	EUA	Royalene
B. F. Goodrich	EUA	Epcar
N. I. Nederladse Sraatsmijren	Holande	Keltan
The International Synthetic	Reino Unido	Intalon
Montecatini Edson	Itália	Dutral
Mitsuy Petrochemical	Japão	Mistuy EPT.
Sumitomo Chemical Corp.	Japão	Esprene
Nitriflex	Brasil	EP

I.2. Composição

A proporção em peso de etileno/propileno varia entre 50/50 e 75/25. Os tipos de EPDM com teor mais alto de propileno apresentam melhor processamento em misturador aberto, mas possuem propriedades físicas inferiores e não apresentam bom comportamento na extrusão.

I.3. Grau de polimerização

Quanto maior a massa molecular, maior será a viscosidade Mooney e à medida que a viscosidade aumenta, maior será a capacidade de aceitação de cargas e melhores serão as propriedades físicas. À medida que aumenta a viscosidade do polímero, dificulta-se o processamento, razão pela qual estes tipos são empegados em composições altamente diluídas, pois o processamento melhora com o aumento de cargas plastificantes.

I.4. Tipos estendidos em óleo

Entre os tipos de EPDM existentes no mercado, existem diversos estendidos em óleos cujo teor varia de 20 a 100 phr. Este tipo de borracha é de grande utilidade uma vez que possibilita a escolha de polímeros de alta viscosidade com boas características de processamento.

I.5. Seleção do tipo de EPDM para vulcanização

Polímeros de baixa viscosidade são preferidos por apresentarem boas características de processamento em composições com baixos níveis de cargas e plastificantes, para compostos de alta resistência ao calor e onde os auxiliares de processamento e óleos plastificantes devam ser evitados ou ainda apresentem boas características de extrusão mesmo com pouca diluição.

Polímeros de alta viscosidade são empregados quando se pretende um bom processamento em misturas altamente carregadas e econômicas e onde não haja grandes exigências com respeito às suas propriedades físicas. Normalmente se considera este tipo como um polímero de uso geral, preferido principalmente para hafilados, por se apresentarem firmes quando no estado cru, não provocarem colapso durante a vulcanização e por apresentarem produtos extrusados com baixa rugosidade e de excelente aparência.

Tipos extendidos em óleos com até 100 phr de óleo naftênico, quando utilizados em compostos altamente carregados, possibilitam ciclos de mistura muito rápidos e composições mais homogêneas devido à melhor dispersão de cargas, principalmente de partículas de pequenas dimensões.

I.6. Sistemas de cura

O EPDM, sendo um elastômero insaturado, pode ser vulcanizado com os sistemas convencionais (enxofre e aceleradores). Porém, devido ao pequeno número de insaturações, devem ser utilizados sistemas de aceleradores mais enérgicos que nos elastômeros convencionais, bem como teores de enxofre menores. Os sistemas de aceleradores variam segundo o tipo de EPDM empregado, teor e tipo de cargas, temperatura disponível para vulcanização e estado de cura objetivado.

Quadro I.2. Sistemas de Cura para borracha EPDM.

Reagentes	Sistema				
	1	2	3	4	5
Enxofre	1.5	2.0	2.0	-	-
MBT	0.5	1.5	1.0	-	-
TMTD	1.5	-	-	-	-
Tetrone A	-	0.8	-	2.0	-
TMTM	-	0.8	0.8	2.0	-
Butilzimato	-	-	2.0	-	-
Tellfurac	-	0.8	-	1.5	-
Peróxido orgânico	-	-	-	-	4.0

Sistema 1 : Proporciona excelente equilíbrio entre grau de vulcanização e segurança de trabalho, além de ser um sistema de baixo custo. É um sistema empregado principalmente pra composições altamente carregadas com negro-de-fumo e que devam ser vulcanizadas em vapor, devendo ser evitado para artigos prensados por apresentarem manchas no artigo vulcanizado.

Sistema 2 -Este sistema apresenta uma cura rápida sem risco de eflorecimento e pode ser empregado tanto para artigos prensados como para vulcanização em vapor. Neste caso, o Tellurac funciona como um ativador e a cura pode ser regulada pela sua redução. Este sistema não se presta para composições de cor clara devido ao tom alaranjado próprio do Tellurac.

Sistema 3 -Este sistema é empregado para tipos EPDM de cura rápida, não apresentando eflorência nem em artigos prensados e nem naqueles vulcanizados em vapor. O MBT pode ser substituído pelo MBTS, resultando num sistema mais seguro porém mais lento na cura.

Sistemas 4 e 5 -São empregados quando se deseja alta resistência ao calor ou ainda baixa deformação permanente em altas temperaturas ou ainda por qualquer razão que deva ser evitado o uso de enxofre.

Cuidados especiais devem ser tomados quando se formulam composições de EPDM, para que não haja exudação de aceleradores para superfície dos artigos vulcanizados. Para tanto, os limites de solubilidade dos vários aceleradores de vem ser obedecidos.

I. 7. Limites de Solubilidade de aceleradores do EPDM

Mercaptobenzotiazol (MBT):3,0 phr

Dissulfeto de benzotiazila (MBTS): 3,0 phr

N-ciclo-hexil-2-benzotiazol sulfenamida: 3,0 phr

Dibutil ditiocarbamato de zinco: 2,0 phr

Demais ditiocarbamatos: 0,8 phr

TMTD e demais tiurans: 0,8 phr

I. 8. Cargas

O EPDM possui carga de ruptura muito baixa em seu estado natural, a qual somente é obtida com a adição de cargas reforçantes tais como negro-de-fumo, caolim, carbonato de cálcio, silicato de cálcio, talco, sílica de partículas finas. O EPDM aceita níveis de diluição praticamente impossíveis em outros elastômeros e de certa maneira, composições comerciais com 700 phr de cargas e plastificantes são comuns. Da mesma forma como em praticamente todos os elastômeros, o negro de fumo e a sílica de partículas finas são os materiais que concedem maior reforço ao EPDM. O negro de fumo tipo fornalha de alta estrutura é o que apresenta maior reforço. Com a sílica de partículas finas, o reforço será tanto maior quanto menores forem as dimensões da partícula, considerando-se que quanto mais reforçante for o material, pior será o seu processamento, principalmente no que tange à incorporação. Negro de fumo de tipo altamente reforçante apresenta alta deformação permanente e baixa resiliência, sendo portanto, necessária a utilização de partículas de grandes dimensões quando tais propriedades forem importantes.

Em comparação com o negro de fumo, a maioria das cargas minerais produzem baixo módulo, maior alongamento, menor resiliência, baixa resistência à deformação permanente e

menor custo. Usualmente utiliza-se uma combinação de cargas minerais com negro de fumo para obter propriedades e custos comercialmente aceitáveis.

I. 9. Plastificantes

Praticamente todos os óleos de petróleo utilizados na indústria da borracha podem ser empregados para a plastificação de EPDM, embora estes apresentem diferenças nas propriedades. Assim sendo, as melhores propriedades físicas e maior rapidez de vulcanização são obtidas com óleos menos insaturados e à medida que o número de insaturações aumenta, ocorre um decréscimo no módulo, resiliência e um retardo na cura, o que faz com que os tipos de óleos parafínicos e naftênicos sejam preferidos.

I.10. Outros aditivos

As composições de EPDM devem contar 5 phr de óxido de zinco e de 1 a 3 phr de ácido esteárico para um perfeito funcionamento. Por ser um elastômero naturalmente resistente ao calor e ao ozônio, não é necessária a adição de antioxidantes ou antiozonantes. Outros materiais (como parafina, ceras, polietileno) podem ainda ser adicionados caso se desejem melhores características de processamento.

I. 11. Processamento

Embora existam tipos especiais de EPDM para processamento em misturadores abertos (cilindros), este tipo de material apresenta melhores condições de processamento em “banbury”. Composições altamente carregadas, com grande quantidade de plastificantes, sempre apresentarão dificuldades para mistura em cilindros, o que se agrava em compostos de baixa dureza.

Para a mistura em “banbury” usualmente emprega-se o sistema inverso (“up side down”), isto é, adiciona-se primeiramente a borracha e em seguida as cargas e o óleo numa única etapa. Este sistema é rápido, econômico e proporciona boa dispersão com ciclo curto, não sendo entretanto recomendado para composições com alta dosagem de óleo, a menos que parte do mesmo seja adicionado em separado no final do ciclo.

Para compostos carregados com cargas de partículas de pequenas dimensões, este sistema não apresenta bons resultados, sendo mais eficiente a adição das cargas inicial sem qualquer adição de óleo e o restante das cargas posteriormente junto com os plastificantes.

A maioria das composições de EPDM possuem normalmente grande quantidade de cargas e plastificantes, logo, podem ser aceleradas diretamente no “banbury” com controle de temperatura. O EPDM não sofre praticamente nenhuma redução na viscosidade pela mastigação, sendo portanto inútil esta operação tanto em misturados de cilindros como em “banbury”.

Extrusão

Os compostos de EPDM podem ser extrusados, exibindo superfícies de baixa rugosidade sem colapso. Normalmente requerem pouco aquecimento antes da extrusão. Para se obter um bom aproveitamento do equipamento a boa qualidade do artigo final, alguns cuidados devem ser observados:

- Compostos altamente carregados sofrem extrusão mais rapidamente que os levemente carregados, na mesma escala de dureza e viscosidade.
- Roscas longas para alimentação a frio proporcionam maior velocidade na extrusão e melhor uniformidade no perfil, embora apresentem maior consumo de energia.
- A velocidade de extrusão aumenta à medida que a viscosidade diminui.
- Composições claras ou com alto teor de cargas minerais sofrem extrusão mais lentamente que aquelas que contém negro de fumo.

I.12. Propriedades e usos

O baixo custo, decorrente da simplicidade das matérias-primas empregadas na sua obtenção, a baixa densidade do polímero e o grande número de propriedades tornaram o EPDM, uma das borrachas mais consumidas no mercado. Dentre as suas propriedades, destacam-se a resistência ao ozônio e ao tempo; deformação permanente; flexibilidade a baixas temperaturas; resistência química; baixo custo específico ($0,86 \text{ g/cm}^3$); aceitação de altos níveis de cargas; rápido ciclo de mistura (em “banbury”); excelentes características de extrusão; alta impermeabilidade à água.

Borrachas de etileno propileno oferecem excelente resistência aos ácidos, álcalis e soluções aquecidas de detergentes. Apresentam boa resistência a solventes oxigenados, fluidos hidráulicos e gorduras animais.

II. Espalhamento de luz¹²⁸

O espalhamento é uma interação da radiação com partículas suspensas em um meio através do qual a radiação é transmitida. Ao incidir na partícula, parte da radiação é espalhada e a intensidade do espalhamento depende, basicamente, do tamanho da partícula. Isto torna a técnica de espalhamento de luz muito útil na determinação do peso molecular ponderal médio, \overline{M}_w de polímeros.

II.1 Propriedades da radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética possui caráter tanto de partícula como de onda. A Figura II.1 ilustra uma onda eletromagnética polarizada, de uma única frequência, isto é, uma luz monocromática. O campo eletromagnético plano-polarizado significa que o vetor elétrico E vibra em um plano e o vetor do campo magnético H vibra em outro plano, os quais são perpendiculares entre si. Na prática, a maioria das radiações eletromagnéticas é não-polarizada, isto é, possuem vetores elétricos e magnéticos em todas as orientações perpendiculares à direção da propagação.

Considerando a natureza ondulatória, as diferentes radiações eletromagnéticas são normalmente caracterizadas tanto pelo seu comprimento de onda, λ , como pela sua frequência, ν . O comprimento de onda é definido como o comprimento de um ciclo da onda, ou como a distância entre dois máximos (ou mínimos) sucessivos (Figura II.1).

Frequência (ν) é o número de oscilações do campo ou ciclos por unidade de tempo (em segundo⁻¹ ou hertz) (1Hz = 1 ciclo s⁻¹). O comprimento de onda e a frequência são relacionados entre si por meio da seguinte equação:

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{c}{\nu} \quad (\text{II.1})$$

onde v é a velocidade da propagação da onda e c é a velocidade da propagação da luz no vácuo ($2,9979 \times 10^8$ m/s).

A frequência é a única característica verdadeira de uma radiação particular; tanto a velocidade de propagação da luz (ou radiação) como o comprimento de onda dependem da natureza do meio atravessado pela onda eletromagnética.

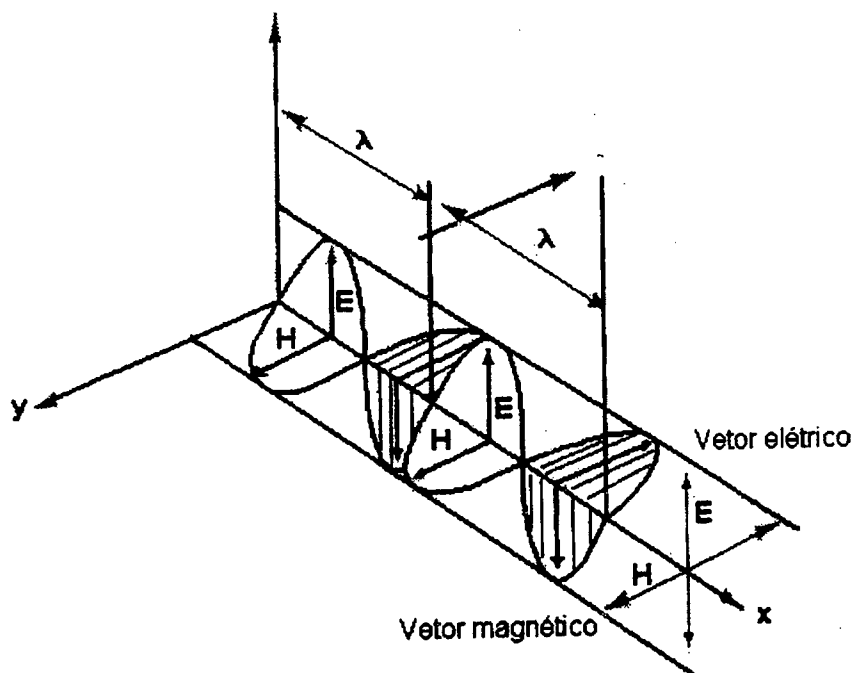


Figura II.1. Esquema de propagação de uma onda eletromagnética plano-polarizada (E é o vetor elétrico e H é o vetor magnético).

II.2. Métodos óticos na caracterização de polímeros

Os métodos óticos utilizados na caracterização de sistemas poliméricos podem ser divididos em: métodos espectroscópicos e métodos não-espectroscópicos. Os métodos espectroscópicos baseiam-se na medida da intensidade e comprimento de onda de uma energia radiante e no espectro produzidos pelas transições entre os estados de energia característicos. Estes espectros podem ser divididos em três tipos fundamentais: espectro de absorção; espectro de emissão e espectro de espalhamento. Os métodos não-espectroscópicos baseiam-se nas interações entre a radiação eletromagnética e a matéria que resultam em alguma mudança na direção ou na propriedade física da radiação. Os mecanismos específicos nestes métodos não espectroscópicos podem ser divididos em: refração; reflexão; espalhamento, difração; dispersão; polarização; dicroísmo.

Alguns métodos que têm sido classificados como não-espectroscópicos, atualmente, utilizam espectrômetros para a realização das medidas, por exemplo, a difração de raios-X. O método aqui abordado é baseado no espalhamento de luz espectroscópica. O espalhamento de luz é um dos métodos mais utilizados na caracterização de polímeros. A técnica fornece informações a respeito do peso molecular ponderal médio, da magnitude das interações polímero-solvente e do tamanho médio das cadeias.

II.3 Princípio teórico de espalhamento de luz

Um meio perfeitamente homogêneo não é capaz de espalhar a luz. Isto seria uma situação ideal. No caso de um meio não-homogêneo, a luz é espalhada em todas as direções. Esta situação é a mais comum, visto que mesmo solventes puros como água ou tolueno espalham a luz devido às flutuações locais de densidade promovidas pelo movimento browniano. Soluções de macromoléculas são consideradas como meio não-homogêneo. A mobilidade aleatória e difusa das macromoléculas provoca a formação de áreas de diferentes concentrações. Estas áreas possuem diferentes constantes dielétricas e, portanto, diferentes índices de refração em relação ao fluido como um todo. Estas áreas agem, então, como centros de espalhamento de luz. Quanto maior for o tamanho destes centros, maior será a assimetria na distribuição das intensidades de luz em torno destes centros.

A teoria do espalhamento de luz foi inicialmente proposta em 1871, quando, Lord Rayleigh aplicou a teoria eletromagnética clássica para explicar o fenômeno do espalhamento de luz por moléculas de gases. Ele demonstrou que as partículas dispersas em um meio qualquer atuam como fontes de luz, cuja intensidade por unidade de volume do material espalhante é I_θ quando observada a uma distância d e a um ângulo θ , em relação ao feixe incidente. A Figura II.2 apresenta um diagrama que ilustra o fenômeno do espalhamento de um feixe de luz por uma partícula.

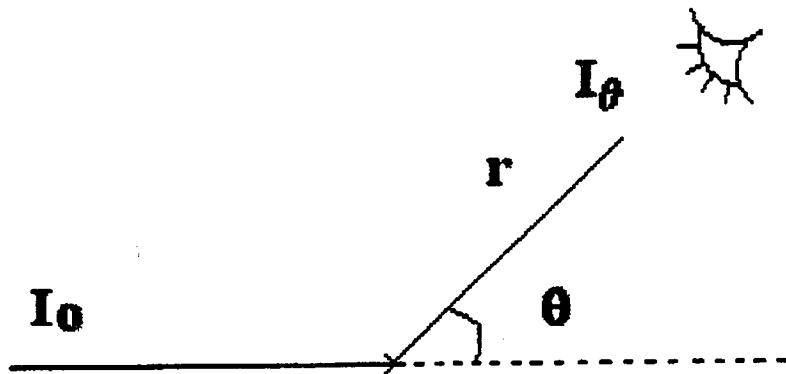


Figura II.2. Diagrama do espalhamento de luz por uma partícula.

O método consiste, então, na medida da intensidade da luz espalhada, I_θ ao passar por uma solução diluída de polímero. A razão entre a luz incidente e a luz espalhada é conhecida como razão de Rayleigh e expressa segundo a Equação II.2.

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} r^2 \quad (\text{II.2})$$

onde R_θ é a razão de Rayleigh, I_θ é a luz espalhada, I_o é a luz incidente, r é a distância entre a partícula e o observador e θ é o ângulo entre a direção da luz incidente e da luz espalhada.

Quando uma radiação eletromagnética encontra uma partícula situada no seu caminho de propagação, ela interage com esta partícula, induzindo oscilações nas nuvens eletrônicas da matéria. Estas oscilações geram dipolos, onde os elétrons da partícula se alinham em um plano do campo eletromagnético. A intensidade do dipolo induzido pela interação é proporcional ao campo elétrico da radiação incidente. A constante de proporcionalidade é conhecida como a polarizabilidade, α , da molécula e pode ser obtida pela equação II.3.

$$\alpha = c \left(\frac{\partial n / \partial c}{2\pi N} \right) \quad (\text{II.3})$$

onde c e N são a concentração e o número de partículas espalhantes, respectivamente. O termo $(\partial n / \partial c)$ é conhecido como incremento do índice de refração específico e leva em consideração as mudanças do índice de refração do meio devido à presença das partículas espalhantes.

II. 4. Espalhamento de luz em solução de partículas pequenas

Quando as partículas espalhantes possuem tamanho menor do que $\lambda/20$ (1/20 do comprimento de onda da luz incidente), a intensidade da luz espalhada I_θ é mesma em todas as direções, como ilustrada na Figura II.3. A razão entre as intensidades da luz espalhada I_θ e da luz incidente I_o para uma coleção de pequenas partículas iluminadas com uma luz polarizada, é dada pela Equação II.4, a qual é válida para uma única partícula sem considerar o ângulo de observação.

$$\frac{I_\theta}{I_o} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \Theta}{\lambda_0^4 r^2} \quad (\text{II.4})$$

onde θ é o ângulo entre a luz espalhada e a luz incidente, r é a distância entre o centro de espalhamento e o observador (detector) e λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo. Chega-se à equação II.4, considerando o efeito do dipolo oscilante.

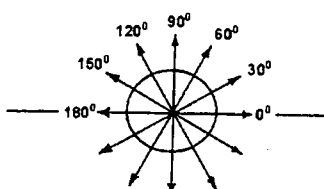


Figura II.3. Diagrama da intensidade da luz espalhada (I_θ) para partículas menores do que $\lambda/20$.

Combinando as Equações II.3 e II.4, obtemos a Equação II.5, considerando uma luz polarizada verticalmente, $\theta = 90^\circ$.

$$\frac{I_\theta}{I_o} = \frac{4\pi^2 c^2 (\partial n / \partial c)^2 \overline{n_0^2}}{\lambda_0^4 r^2 N} \quad (\text{II.5})$$

O número total de partículas espalhantes pode ser expresso segundo a Equação II.6.

$$N = \frac{cN_A}{M} \quad (\text{II.6})$$

onde N_A é o número de Avogadro e M é o peso molecular da partícula. Assim, a Equação II.5 pode ser expressa em relação ao peso molecular, da seguinte forma:

$$\left(\frac{I_\theta}{I_o} \right) r^2 = \frac{4\pi^2 \overline{n_0^2} (\partial n / \partial c)_\mu^2 cM}{\lambda_0^2 N_A} \quad (\text{II.7})$$

o subscrito μ no incremento do índice de refração específico indica que o potencial químico é constante. O termo à esquerda é conhecido como a razão de Rayleigh, R_θ .

Para simplificar a expressão acima, é comum agrupar todas as constantes à direita da Equação II.7, uma vez que elas são sempre conhecidas para um experimento real de espalhamento de luz ou podem ser determinadas facilmente. Agrupando todas as constantes da Equação II.7, obtemos a Equação II.8.

$$K = \frac{4\pi^2 \overline{n_0^2} (\partial n / \partial c)_\mu^2}{\lambda_0^2 N_A} \quad (\text{II.8})$$

A equação que relaciona a razão de Rayleigh com o peso molecular da molécula em solução pode ser expressa de modo simplificado, como na Equação II.9.

$$\frac{K_c}{\Delta R_0} = \frac{1}{M} \quad (\text{II.9})$$

onde ΔR_0 é a diferença entre as razões de Rayleigh da solução e do solvente puro. A Equação II.9 só é válida quando não existirem interações intermoleculares, ou seja, ela só é válida para concentrações infinitamente diluídas (concentração tendendo a zero). Em concentrações finitas, existem interações intermoleculares que devem ser levadas em consideração. De acordo com o conceito termodinâmico, considera-se que as flutuações na polarizabilidade das moléculas por conta das interações intermoleculares (em temperatura, pressão e número de partículas espalhantes constantes) dependem do potencial químico e,

portanto, podem ser relacionadas à pressão osmótica. Assim, a variação da razão de Rayleigh da solução com relação ao solvente puro pode ser expressa pela expansão virial, segundo a Equação II.10.

$$\frac{K_c}{R_o} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (\text{II.10})$$

onde A_2 e A_3 são conhecidos, respectivamente, como segundo coeficiente virial e terceiro coeficiente virial, e descrevem as mudanças na propriedade de espalhamento causadas pelas interações intermoleculares a concentrações finitas.

Na maioria dos casos, o terceiro termo é muito pequeno e, portanto, desprezado. A_2 positivo indica boa interação polímero-solvente enquanto que A_2 negativo indica que as interações polímero-polímero são maiores do que as interações polímero-solvente, isto é, o solvente utilizado é um mau solvente para a macromolécula. Resumindo, para partículas menores do que $\lambda/20$, as medidas de espalhamento de luz podem ser feitas a um ângulo fixo, normalmente de 90° . Para determinar a razão de Rayleigh da solução e do solvente puro relaciona-se a intensidade da luz espalhada em cada um dos meios com a luz incidente.

Razão de Rayleigh da solução:

$$R_{\Theta, \text{sol}} = \frac{I_{\Theta, \text{sol}}}{I_o} r^2 \quad (\text{II.11})$$

Razão de Rayleigh solvente puro:

$$R_{\Theta, o} = \frac{I_{\Theta, \text{solvente}}}{I_o} r^2 \quad (\text{II.12})$$

Para se determinar a intensidade da luz incidente, I_o , usa-se normalmente um solvente padrão de razão de Rayleigh conhecida, como por exemplo o benzeno. Assim,

$$R_{\Theta, \text{benzeno}} = \frac{I_{\Theta, \text{benzeno}}}{I_o} r^2 \quad (\text{II.13})$$

Logo,

$$R_{\Theta, \text{sol}} = \frac{I_{\Theta, \text{sol}} I_{\Theta, \text{benzeno}}}{I_{\Theta, \text{benzeno}}} \quad (\text{II.14})$$

$$R_{\Theta, o} = \frac{I_{\Theta, \text{solvente}} I_{\Theta, \text{benzeno}}}{I_{\Theta, \text{benzeno}}} \quad (\text{II.15})$$

A variação da razão de Rayleigh é colocada em gráfico em função da concentração, obtendo-se a reta ilustrada na Figura II.4. A partir do coeficiente linear da reta, obtém-se o inverso do peso molecular e a partir do coeficiente angular obtém-se o segundo coeficiente virial.

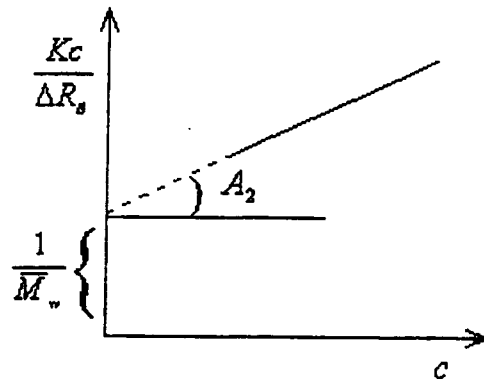


Figura II.4. Dependência da razão de Rayleigh com a concentração de uma solução de partículas, cuja maior dimensão em solução seja menor do que $\lambda/20$.

II.5 Espalhamento de luz em partículas grandes

A Equação II.10 só é válida para partículas pequenas. Para macromoléculas, cujo tamanho do novelo é maior do que $\lambda/20$, a intensidade da luz espalhada (I_θ) varia com o ângulo de observação. Isto ocorre porque o espalhamento poderá ocorrer a partir de vários centros da mesma partícula. Este espalhamento exibirá uma diferença de fase, de acordo com o ângulo entre o observador e a direção da luz incidente. A Figura II.5 ilustra a geometria da luz espalhada a partir de dois diferentes pontos, P_1 e P_2 , de uma mesma macromolécula.

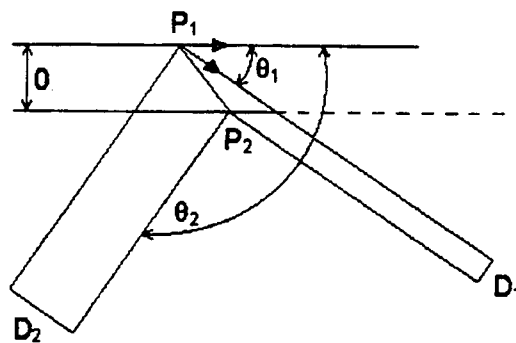


Figura II.5. Geometria da luz espalhada a partir de dois pontos, P_1 e P_2 de uma mesma macromolécula.

Esta diferença de fase é originada da distância entre os centros espalhantes, P_1 e P_2 e o observador. A um ângulo zero, ou seja, quando o observador se encontra praticamente na direção da luz incidente, a diferença é zero. À medida e que o ângulo de observação é aumentado, esta diferença aumenta. Como pode ser observado na Figura II.5, quando o observador encontra-se a um ângulo θ_1 , a diferença de fase corresponde a D_1 . Quando o observador encontra-se a um

ângulo θ_2 , maior do que θ_1 a diferença de fase D_2 é maior. Este aumento na diferença de fase resulta em um decréscimo na intensidade da luz espalhada.

Considerando estas diferenças de intensidade de luz espalhada, é necessário introduzir um fator de espalhamento, $P(\theta)$, aos cálculos.

O fator de espalhamento, ou fator forma, é definido como a razão entre intensidade da luz espalhada, medida a um ângulo $\theta(R_\theta)$, e a intensidade da luz espalhada extrapolada a um ângulo zero (R_0).

$$P(\theta) = \frac{\text{intensidade da luz espalhada a um ângulo finito}}{\text{intensidade da luz espalhada a um ângulo zero}} = \frac{R_\theta}{R_0} \quad (\text{II.16})$$

Então, para macromoléculas, as experiências de espalhamento de luz envolvem extrapolações a concentração zero e a ângulo zero. Para qualquer macromolécula, de qualquer forma ou tamanho, $P(\theta)$ será sempre 1, a um ângulo zero. À medida que o ângulo de observação cresce, o valor de $P(\theta)$ cresce.

O fator de espalhamento, $P(\theta)$, é relacionado ao raio de giração médio quadrático $\langle s^2 \rangle$ e depende da forma da macromolécula, como por exemplo, esferas, discos finos, bastões, novelo aleatório, e outros.

A Equação II.17 relaciona o fator de espalhamento com o raio de giração de uma macromolécula que apresenta uma conformação semelhante a um novelo aleatório, sendo a forma considerada esférica.

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2 n_o^2}{3\lambda_o^2} \langle s^2 \rangle \text{sen}^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{II.17})$$

onde λ_o é o comprimento da luz incidente e n_o é o índice de refração do meio. Incorporando as correções impostas pelo fator de espalhamento na Equação II.10, chega-se à equação conhecida por Equação de Zimm (Equação II.18).

$$\frac{K_c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_o^2}{3\lambda_o^2} \langle S^2 \rangle \text{sen}^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right] + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (\text{II.18})$$

Para determinar o peso molecular e o raio de giração do novelo macromoleculas, a razão $Kc/\Delta R_\theta$ é colocada em gráfico *versus* o termo $[\text{sen}^2(\theta/2) + k_s]$. A constante k_s é escolhida arbitrariamente e usada apenas para separar, graficamente, as curvas individuais do espalhamento a diferentes concentrações. A Figura II.6 ilustra o diagrama de espalhamento, conhecido como diagrama de Zimm. Neste diagrama duas extrapolações devem ser feitas:

- Considerando o ângulo constante e extrapolando à concentração zero, o coeficiente angular fornece o segundo coeficiente virial, A_2 ;

- Considerando a concentração constante e extrapolando ao ângulo zero, obtém-se o coeficiente angular B (Equação II.19) e, a partir deste, o raio de giração.

$$B = \frac{1}{M} \frac{16\pi^2 n_o^2}{3\lambda_0^2} \langle S^2 \rangle \quad (\text{II.19})$$

As extrapolações a ângulo e concentração zero fornecem o inverso do valor do peso molecular ponderal médio, $1/M_w$.

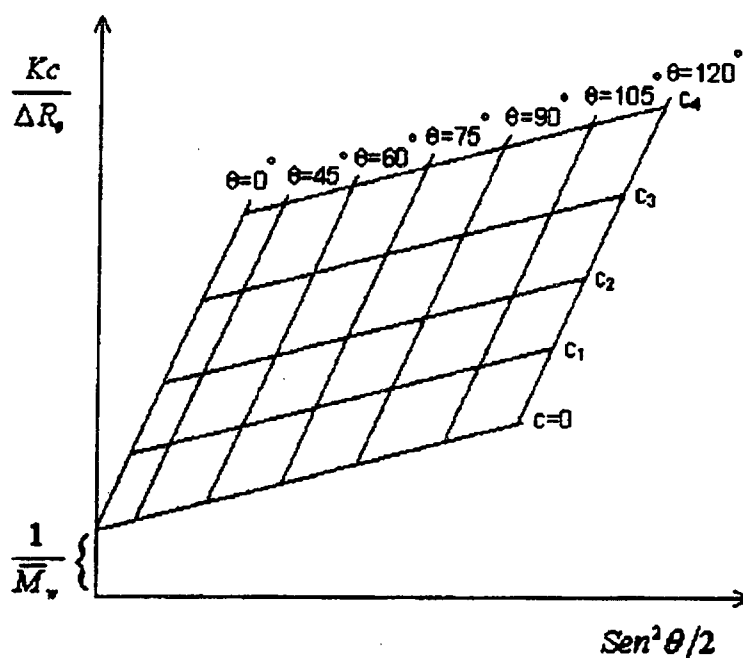


Figura II.6. Diagrama total de espalhamento de luz pela solução de macromoléculas, também conhecido como diagrama de Zimm.

III - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os métodos de impedância eletroquímica têm sido muito utilizados para caracterizar e avaliar a performance de recobrimentos em superfícies metálicas, devido à rapidez das análises, ao grande número de informações obtidas e à versatilidade da técnica. Em muitos materiais, especialmente aqueles que não são bons condutores de eletricidade, a impedância varia em função da frequência e voltagem aplicadas devido as propriedades do líquido ou sólido. Isto está relacionado com a estrutura física do material, a processos químicos ocorrendo com ele, ou a combinações de ambos. Então, com uma medida de impedância em uma determinada faixa de frequência, é possível analisar os resultados das propriedades físicas e químicas do material. A impedância total de um circuito (V/I em corrente alternada) é a oposição ao fluxo de elétrons, combinados todos os elementos como: resistores, capacitores e indutores. A oposição de capacitores e indutores ao fluxo de elétrons é expressa por reatância, e medida em ohms (Ω). Capacitores e indutores afetam não somente a grandeza da corrente alternada mas também a fase entre esta e o potencial aplicado. Quando a maior parte da oposição ao fluxo de corrente vem da reatância capacitiva, um circuito é considerado como amplamente capacitivo e a corrente sofre um ganho em relação ao potencial aplicado no ângulo de fase. Quanto mais capacitivo for um circuito mais a diferença no ângulo de fase aproximar-se-á de 90° . Quando a maior parte da oposição ao fluxo de corrente vem da reatância indutiva a corrente sofre um atraso no potencial aplicado no ângulo de fase e, também neste caso, ficará próxima de 90° se o circuito for muito indutivo¹³⁵.

Utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é possível propor circuitos equivalentes para filmes poliméricos depositados sobre superfícies metálicas, podendo então caracterizar os componentes elétricos desse filme, tais como: resistores e capacitores e, dependendo das respostas obtidas, associá-los a grandezas importantes na avaliação de um revestimento como: resistência ao transporte de carga (resistência iônica + resistência eletrônica), resistência da solução e capacitância de dupla camada¹³⁶⁻¹³⁷.

Filmes de polivinilferroceno foram analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica¹³⁸, onde avaliou-se a dependência difusional do transporte de carga e a variação da densidade de corrente em função do estado de oxidação do polímero; observaram-se três regiões distintas no diagrama complexo de impedância: em altas frequências um controle cinético, em

freqüências intermediárias um controle difusional e em baixas freqüências uma saturação de carga. Verificou-se também que o estado de oxidação do polímero influenciou diretamente na densidade de corrente, no transporte de carga e na capacitância redox desse filme.

Muitos estudos têm sido conduzidos objetivando o entendimento completo dos processos de natureza eletrônica e iônica de filmes poliméricos condutores, potencializando assim sua aplicação em baterias¹³⁹⁻¹⁴⁰; diferentes tipos de filmes (poliméricos e copoliméricos) e muitas variáveis (geração dos filmes)¹⁴¹⁻¹⁴² têm sido estudadas, de modo que se tenha um controle sobre as propriedades do filme, de acordo com as condições nas quais foi gerado. Novamente, a EIE têm sido de grande utilidade na caracterização e comparação de filmes diferentes, sendo utilizada como um critério de avaliação.

Em pesquisas anteriores realizadas no LEC/LSI com monômeros de *trans*-[RuCl₂(pmp)₄] e pirrol¹⁴³⁻¹⁴⁵ a análise dos diagramas de EIE indicou que os filmes depositados sobre Pt eram bastante irregulares quanto a espessura, confirmando as observações por MEV; além disso, obteve-se um bom modelamento para o circuito equivalente capaz de descrever as interfaces solução/filme e filme/Pt.

IV – Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)¹²⁸

A análise de DMTA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa. Neste tipo de experimento, a tensão ou a deformação é uma função oscilatória, normalmente senoidal, com uma frequência angular $\omega (= 2\pi f)$. Supondo que o equipamento aplique uma deformação senoidal do tipo $\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$ e meça a tensão resposta como uma função da variação da temperatura ou da frequência. Essa tensão resposta irá depender do comportamento do material. Matematicamente, é possível acompanhar como as informações a respeito das contribuições elástica e viscosa do material podem ser obtidas. Se um corpo de comportamento **elástico ideal** é submetido a uma deformação senoidal do tipo:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{IV.1})$$

onde, γ_0 é a amplitude máxima da deformação, a tensão resposta também será senoidal e estará em fase com a deformação, isto é,

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{IV.2})$$

como

$$E = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (\text{IV.3})$$

então a deformação resposta pode ser escrita como:

$$\sigma = E \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{IV.4})$$

Para um corpo de comportamento **viscoso ideal**, a tensão resposta também será do tipo senoidal, porém estará 90° fora de fase com a deformação. Para fluidos, a tensão e a taxa de deformação estão relacionadas entre si pela viscosidade

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{IV.5})$$

então,

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{IV.6})$$

Como a deformação aplicada é $\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$, então

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{IV.7})$$

e a tensão resposta é:

$$\sigma = \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{IV.8})$$

Para um corpo de comportamento **viscoelástico linear**, a tensão resposta será do tipo senoidal e estará defasada da deformação por um certo ângulo δ ($0 \leq \delta \leq \pi/2$), isto é, como

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

então

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{IV.9})$$

A equação da tensão resposta pode ser desenvolvida, aplicando-se a regra de $\text{sen}(A + B) = \text{sen} A \cos B + \text{sen} B \cos A$ e obtém-se, então,

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \text{sen} \delta \quad (\text{IV.10})$$

Esta última equação mostra que a tensão resposta pode ser resolvida em duas componentes:

$\sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cos \delta$ - que é a componente em fase com a deformação e está relacionada à energia elástica armazenada;

$\sigma_0 \cos(\omega t) \text{sen} \delta$ - que é a componente 90° fora de fase com a deformação e está relacionada à energia viscosa dissipada.

Dividindo-se cada uma dessas componentes da tensão resposta pela deformação senoidal aplicada, obtém-se duas componentes em termos de módulo,

$$E' = \frac{\sigma_0 \text{sen}(\omega t)}{\gamma_0 \text{sen}(\omega t)} \cos \delta \quad (\text{IV.11})$$

e

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\gamma_0 \text{sen}(\omega t)} \text{sen} \delta \quad (\text{IV.12})$$

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. E o módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, E'' , é denominado módulo de perda. Assim, um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo, o E' e o E'' .

Matematicamente, é comum representar o módulo do sistema, E^* , como um número complexo composto pelas duas componentes:

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{IV.13})$$

onde a parte real do número complexo constitui-se do módulo de armazenamento e a parte imaginária do módulo de perda. A razão entre os valores de módulo de perda, E'' , e módulo de armazenamento, E' , define uma grandeza denominada tangente de perda, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{IV.14})$$

Em outras palavras, a tangente de perda, também denominada **fricção interna** ou **amortecimento**, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Esta relação é muito útil na caracterização de sistemas poliméricos. Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan \delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan \delta$ maiores. As três grandezas definidas acima são, em geral, dadas em função da temperatura ou da frequência em um ensaio de DMTA. Pode-se obter, em um mesmo gráfico, as curvas de E' , E'' e $\tan \delta$. A Figura IV.1 representa as funções senoidais da deformação aplicada e da tensão resposta para materiais (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos.

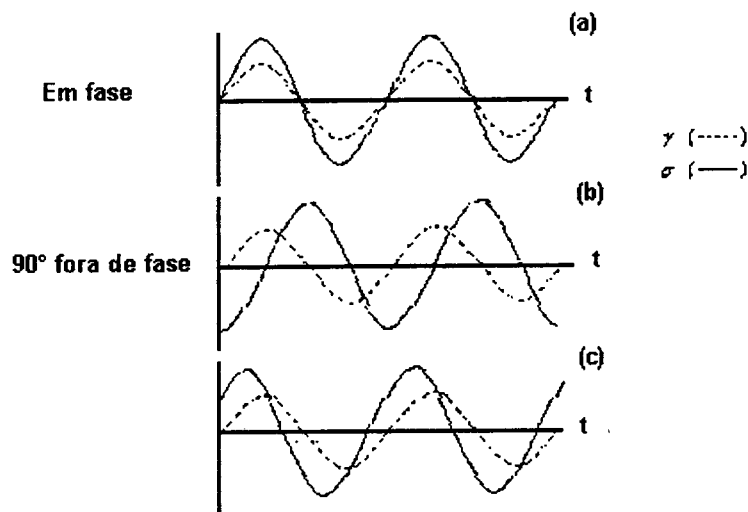


Figura IV.1. Representação das funções senoidais da deformação aplicada (γ) e da tensão resposta (σ) para materiais: (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos.

Para melhor compreender o significado de deformação senoidal, irá se comparar o movimento que ocorre em ensaios transitório e dinâmico para uma deformação do tipo tração. Para um ensaio de tração transitório, o corpo é deformado uma única vez e a tensão desenvolvida é medida (Figura IV.2a). Em um mesmo ensaio de tração, porém dinâmico (Figura IV.2b), o ponto móvel faz um movimento de "vai e vem".

Existem atualmente diversos equipamentos comerciais com características distintas. Tais equipamentos podem variar principalmente com relação à faixa de frequência de operação, faixa de módulo de leitura e tipos de deformação, aos quais o material pode ser submetido.

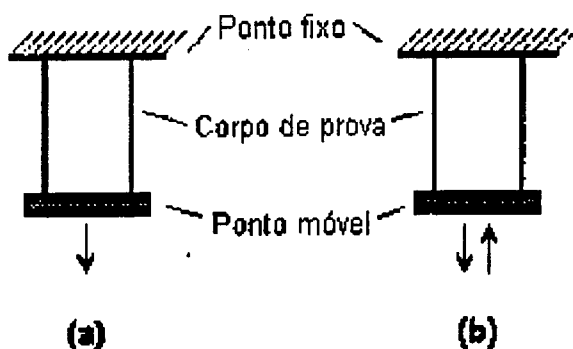


Figura IV.2. Representação do movimento realizado durante um ensaio de tração: (a) transitório e (b) dinâmico

De um modo geral, os equipamentos apresentam cerca de 15 frequências de operação, dentro da faixa característica, e faixa de temperatura de -150 a 500°C com programas de aquecimento ou resfriamento que variam de 1 a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ou ainda operando no modo isotérmico a qualquer temperatura. Cada medida dinâmica, a uma dada frequência, proporciona simultaneamente duas quantidades independentes, E' e E'' e, até mesmo, $\tan \delta$. A Figura IV.3 mostra o espectro obtido de uma análise com programa de aquecimento de -120 a $+150^{\circ}\text{C}$, a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no qual cada frequência de operação apresenta 3 curvas: E' , E'' e $\tan \delta$. Atualmente, os equipamentos são conectados a um microcomputador para manipulação de dados, o que permite inclusive obter informações de comportamento em mais de uma frequência em uma única varredura de temperatura

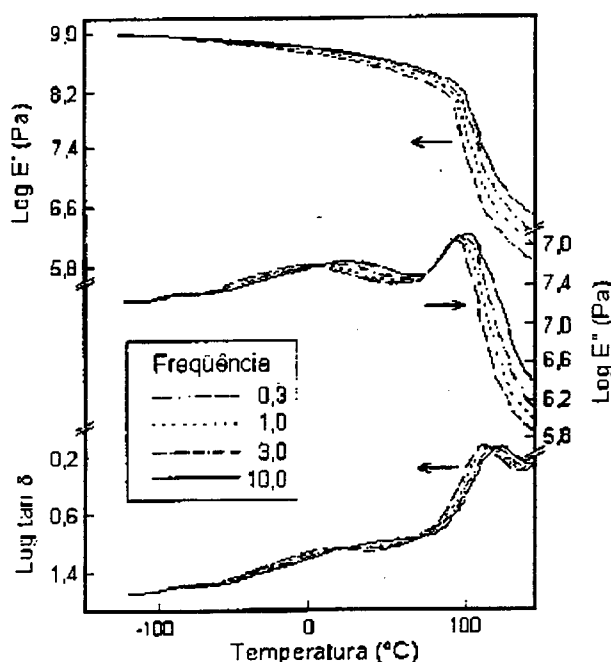


Figura IV.3. Exemplo de um gráfico típico obtido após análise no DMTA.