

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

RICHARD RACHADEL MARTINS

**BLENDAS DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO SEBS E
POLIANILINA: PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES ELETROMECCÂNICAS**

Orientador: Guilherme M. O. Barra

FLORIANÓPOLIS, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

RICHARD RACHADEL MARTINS

BLENDAS DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO SEBS E
POLIANILINA: PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES ELETROMECCÂNICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Guilherme M. O. Barra, Dr.

FLORIANÓPOLIS 2008

RICHARD RACHADEL MARTINS

**BLENDAS DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO SEBS E
POLIANILINA: PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ELETROMECCÂNICAS**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Orientador

Prof. Dra. Ana Maria Maliska
Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Presidente

Prof. Dr. Gean Victor Salmoria

Prof^a. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi

Ficha Catalográfica

MARTINS, Richard. 1980.

Blendas de Elastômero Termoplástico SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008.

xvii, 38 p.

Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Guilherme Marinz de Oliveira Barra, Dr.

1. Blenda 2. Polianilina 3. SEBS

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	6
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	8
RESUMO	9
ABSTRACT	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos Específicos.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores	14
3.2. Síntese e dopagem química da Polianilina.....	16
3.2.1. Síntese da polianilina na presença do ácido dodecil benzeno sulfônico (ADBS)	19
3.3. Mistura de Polianilina com polímeros convencionais	20
3.3.1. Princípios Básicos da Teoria de Percolação	20
3.3.2. Misturas dos Componentes em solvente comum.....	22
3.3.3. Polimerização “in situ” da Anilina na presença do polímero convencional.....	23
3.4. Copolímeros de Poli(estireno - etileno ran butileno- estireno) (SEBS).....	23
3.5. Sensores Mecânicos a partir de Polímeros Condutores	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1. Síntese da PAni.ADBS	26
4.2. Técnicas de Obtenção da blenda SEBS/PAni.ADBS	27
4.2.1. Mistura “in situ”	27
4.2.2. <i>Mistura em solução</i>	27
4.3. Caracterização da Blenda de PAni/SEBS.....	28
4.3.1. <i>Espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS)</i>	28
4.3.3. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	29
4.3.4 <i>Determinação da Condutividade Elétrica Superficial</i>	29
4.3.5 <i>Ensaio de Tração</i>	30
4.3.6 <i>Ensaio Eletromecânico</i>	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Caracterização da PAni.ADBS	34
5.1.1 <i>Espectrometria Fotoeletrônica de Raios –X (XPS)</i>	34
5.1.2 <i>Condutividade elétrica e rendimento da reação da PAni.ADBS</i>	36
5.2 Blendas de SEBS/PAni.ADBS	36
5.2.1 <i>Condutividade elétrica</i>	36
5.2.3 TGA	41
5.2.4 <i>Infravermelho</i>	44
5.2.5 <i>Propriedades mecânicas e morfologia</i>	46
5.2.7 <i>Ensaio eletromecânico</i>	49
6. CONCLUSÕES.....	57
7. SUGESTÕES	58
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura química de alguns polímeros com cadeia conjugada [2].....	15
Figura 2. Estrutura química. Representada pela unidade de repetição da polianilina [1].	16
Figura 3. Diferentes estados de oxidação e de protonação/desprotonação da PANi [4].	17
Figura 4. Esquema do mecanismo de protonação da base de esmeraldina [5].....	18
Figura 5. Esquema da formação do sal de Anilina-ADBS (ADBS).....	19
Figura 6. Curva Clássica do comportamento da condutividade em misturas polímero condutor-matriz isolante: (a) região de percolação, (b) concentrações acima do limiar de percolação [14].....	21
Figura 7. . Elastômero SBS. Domínios de poliestireno dispersos na matriz de polibutadieno.	24
Figura 8. Formação de caminhos condutores, matriz isolante carregada com partículas condutoras sob ação de pressão.	25
Figura 9. Esquema de dispositivo eletromecânico montado em uma esteira transportadora. Dispositivo desenvolvido e comercializado pela Bridgestone [31].	26
Figura 10. Esquema ilustrativo do princípio físico da técnica de XPS [34].....	28
Figura 11. Arranjo para medidas de condutividade elétrica pelo método padrão quatro pontas, sendo que “s” representa a distância (1,2 mm) entre as pontas [36].....	29
Figura 12. Molde confeccionado para medidas de compressão e condutividade elétrica padrão duas pontas.	31
Figura 13. Esquema do procedimento experimental utilizado para determinação da “sensibilidade” à compressão das blendas de SEBS/Pani.ADBS.	32
Tabela 1. Razão teórica C/N e S/N no sal de esmeraldina, considerando apenas a protonação dos nitrogênios do tipo imina.....	34
Figura 14. Espectro de XPS de nitrogênio (N1s) da amostra de PANi.ADBS obtida através da síntese em emulsão. A proporção encontrada para cada nitrogênio foi de =N- (0,04); -NH- (0,50), N ⁺ e N ⁺⁺ (0,46).	35
Tabela 2. Análise elementar de XPS para a Pani.ADBS sintetizada em tolueno.....	35
Tabela 3. Condutividade elétrica da Pani.ADBS obtidas através do método de síntese da anilina na presença de ADBS em tolueno	36
Tabela 4. Concentração em massa e condutividade elétrica (S.cm-1) das blendas SEBS/Pani.ADBS e obtidas pelo método de mistura em solução.	37
Tabela 5. Concentração de PANi.ADBS nas blendas, através da análise gravimétrica..	38
Tabela 6. Composição e condutividade elétrica (S.cm-1) das blendas SEBS/Pani.ADBS obtidas pelo método de mistura em solução.....	38
Figura 15. Efeito da adição da Pani.ADBS na condutividade elétrica das misturas de SEBS/Pani.ADBS obtidas por (A) em solução e (B) polimerização da anilina na presença de uma solução de SEBS.	39
Figura 16. Logaritmo da condutividade elétrica em função do log (f-fp) (m/m) para blendas preparadas em solução.....	40
Figura 17. Logaritmo da condutividade elétrica em função do log (f-fp) (m/m) para blendas preparadas “in situ”.	40

Tabela 7. Dados experimentais do limiar de percolação nas blendas SEBS/PAni.ADBSA.	41
.....	41
Figura 18. Curvas de TG das blendas e seus constituintes: (a) SEBS, (b) PAni.ADBS, (c) ADBS.	42
Figura 19. Derivada do TGA para a) SEBS, b) PAni.ADBS e c) ADBS.	42
Figura 20. Curvas de TG das blendas SEBS/PAni.ADBS 95/5 e 70/30: (a), (b) em solução e (c), (d) “in situ”, respectivamente	43
Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho: a) PAni.ADBS, b) SEBS, e blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em: c) solução e d) polimerização da anilina na presença de SEBS.	44
Tabela 8. Atribuições das principais absorções do espectro da PAni.ADBS.	45
Tabela 9. Atribuições das principais absorções do espectro de SEBS.	45
Figura 22. Resistência à tração, condutividade elétrica e morfologia das blendas preparadas em solução em função da concentração de PAni.ADBS.	46
Figura 23. Resistência à tração, condutividade elétrica e morfologia das blendas preparadas “in situ” em função da concentração de PAni.ADBS	47
Figura 24. Alongamento até a ruptura das blendas preparadas em solução e “In situ” em função da concentração de PAni.ADBS.	48
Figura 25. Módulo de elasticidade das blendas preparadas em solução e “in situ” em função da concentração de PAni.ADBS.	49
Figura 26. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em solução: (a) 70/30, (b) 60/40 e (c) 50/50.	50
Figura 27. Condutividade elétrica em função da pressão aplicada à blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30) no primeiro ciclo de compressão/descompressão.	51
Figura 28. Condutividade elétrica em função da pressão aplicada à blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30) nos três primeiros ciclos de compressão/descompressão.	52
Figura 29. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ”: (a) 70/30, (b) 60/40 e (c) 50/50.	53
Figura 30. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ”: (a) 70/30 e (b) 60/40.	54
Figura 31. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ”: (a) 70/30 e (b) 60/40.	55
Figura 32. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em solução: (a) 70/30 e “in situ” (b) 70/30 e (c) 60/40.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ani	Anilina
APS	Persulfato de Amônio (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)
ADBS	Ácido Dodecilbenzenossulfônico
ES	Sal de Esmeraldina
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAni	Polianilina
PAni/ADBS	Polianilina dopada com Ácido Dodecilbenzenossulfônico
SEBS	poliestireno-bloco-poli-(etileno-ran-butileno)-bloco-poliestireno
UV-Vis	Ultravioleta Visível
XPS	Espectrometria Fotoeletrônica de Raios - X
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)

RESUMO

O aumento da demanda de materiais semicondutores com boas propriedades mecânicas tem despertado interesse em diversos grupos de pesquisas para o desenvolvimento de sistemas constituídos por partículas de polímeros semicondutores dispersas em matrizes de polímeros isolantes. A incorporação de polianilina em matrizes de elastômeros termoplásticos é uma alternativa bastante interessante para produção de blendas condutoras de eletricidade com excelente propriedade mecânica semelhante a uma borracha vulcanizada sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização e facilmente processável. Neste trabalho, foram preparadas blendas poliméricas de elastômero termoplástico de poliestireno-bloco-poli-(etileno-ran-butileno)-bloco-poliestireno (SEBS) e polianilina protonada com ácido dodecil benzeno sulfônico (PAni.ADBS) a partir de duas técnicas i) mistura dos componentes em solvente comum e ii) polimerização da anilina na presença de uma solução de SEBS, denominada neste trabalho de polimerização “in situ”. A análise de espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) mostrou que a polianilina sintetizada a partir da polimerização da anilina na presença de ADBS está completamente protonada, apresentando condutividade elétrica de aproximadamente 5 S.cm^{-1} . Os resultados apresentados nesse trabalho mostraram que a técnica de obtenção de blendas de SEBS/PAni.ADBS exerce influência significativa nas propriedades mecânicas, condutividade elétrica e morfologia da mistura. Os ensaios eletromecânicos realizados para avaliar a resposta elétrica das blendas em função da tensão de compressão mostraram que as blendas de SEBS/PAni.ADBS obtidas pelas técnicas de polimerização em solução e “in situ” são materiais promissores para serem utilizados como sensores de pressão.

ABSTRACT

The increasing demand for electrical conducting polymeric materials with good processing properties has encouraged several research groups in developing systems formed by conducting polymer particles dispersed in insulating polymer matrices. Incorporation of polyaniline (PAni) into thermoplastic elastomers can be used to produce materials that potentially combine the good mechanical properties and processability of thermoplastic elastomers with electrical, magnetic and optical characteristics of PAni. In this research the PAni doped with dodecylbenzenesulfonic acid (PAni.DBSA), used in the preparation of the blends, was prepared by the “*in situ* doping polymerization” method. PAni.DBSA was blended with polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymer (SEBS) through two different techniques: i) solution casting blends and ii) “*in situ*” polymerization of aniline in the presence of the SEBS. The SEBS/PAni.DBSA blends were characterized by optical microscopy, electromechanical tests and its electrical conductivities were measured by four-probe method. The results obtained in this work shows that the electrical conductivity and mechanical properties of the resulting SEBS/PAni.DBSA are significantly influenced through the method employed to prepare conducting polymer blends. The results obtained by electromechanical test had shown that the SEBS/PAni.ADBS blends prepared through solution casting and “*in situ*” techniques are promising material to be used as sensor of pressure.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são conhecidos popularmente por não conduzirem eletricidade, entretanto com a descoberta de que o poliacetileno poderia se tornar um material condutor elétrico, iniciou-se o desenvolvimento dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC), atualmente foco de inúmeros trabalhos científicos e tecnológicos. Os PIC pertencem a uma nova classe de materiais com características óticas, elétricas e magnéticas semelhantes a dos metais e semicondutores associado com baixo peso, flexibilidade e versatilidade dos polímeros.

Um polímero potencialmente condutor deve apresentar uma cadeia poliênica conjugada que é constituída de ligações duplas e simples, alternadas ao longo da cadeia principal, contendo elétrons π , os quais se deslocam ao longo desta. Este arranjo possibilita uma sobreposição dos orbitais eletrônicos, formando as chamadas bandas de valência e de condução.

A condutividade destes materiais pode ser alcançada mediante a oxidação ou redução da cadeia polimérica, isto é, "retirando" elétrons (oxidação-tipo P) ou "adicionando" elétrons (redução-tipo N). Este processo é reversível e consiste de uma transferência de carga, que pode ser feita química ou eletroquimicamente. O processo redox do sistema de elétrons π da cadeia polimérica é também conhecido como dopagem. Dentre os PIC, a polianilina (PAni) tem atraído à atenção devido à sua ampla faixa de propriedades elétricas, eletroquímicas e óticas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese.

A PAni apresenta algumas dificuldades na sua utilização, bem como outros polímeros condutores, em escala industrial. A PAni protonada com ácidos inorgânicos apresenta uma baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa resistência mecânica e dificuldade no processamento por fusão.

Uma maneira de contornar esta limitação é modificar o polímero condutor adicionando um polímero isolante, através da fabricação de blendas poliméricas. Estes materiais apresentam como estrutura uma matriz (em maior concentração volumétrica) do polímero isolante e uma fase constituída pelo polímero intrinsecamente condutor. A incorporação de polianilina em matrizes poliméricas com polímeros isolantes tem como objetivo principal o desenvolvimento de misturas condutoras contendo a menor

proporção possível do aditivo para preservar as propriedades mecânicas da matriz, minimizar problemas de processamento e diminuir custos.

O uso de elastômeros termoplásticos como matriz é uma alternativa bastante interessante para produção de blendas condutoras com excelente propriedade mecânica semelhante a uma borracha vulcanizada sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização e facilmente processável. O poli(estireno - etileno ran butileno- estireno) (SEBS) é um elastômero termoplástico com excelente resistência mecânica e flexibilidade, sendo empregado em adesivos, selantes em geral, absorvedores de ruído, etc.

A mistura física do SEBS com a PANi pode resultar em um material com a combinação das propriedades do SEBS e da PANi, tais como: elevada deformação elástica, excelente resistência à óleos e capacidade de conduzir corrente elétrica. Tais propriedades podem viabilizar o uso desse material como sensores mecânicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Preparação e caracterização de uma blenda de poli(estireno-etileno-ran-butileno-estireno) (SEBS) e PANi protonada com ácido dodecil benzeno sulfônico (PANi.ADBS) para utilização em sensores mecânicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação da blenda SEBS/PAni.ADBS a partir das técnicas: i) “in situ” e ii) blenda em solução,
- Caracterização da blenda SEBS/PAni.ADBS utilizando as técnicas: i) condutividade elétrica, ii) análise termogravimétrica, iii) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e no UV-vis, iv) microscopia ótica por transmissão e v) ensaio mecânico de tração e vi) eletromecânico.
- Especificar a composição da blenda polimérica, faixa ideal de tensão e deformação de compressão para utilização em sensor mecânico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *Polímeros Intrinsecamente Condutores*

O desenvolvimento de polímeros potencialmente capazes de conduzir eletricidade vem crescendo rapidamente devido a sua importância científica e tecnológica. Os PIC's pertencem a uma nova classe de materiais capazes de apresentar um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores, associado com o baixo peso, flexibilidade e versatilidade dos polímeros. Estas características fazem com que estes materiais sejam também referenciados, como "Metais Sintéticos".

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 [1], quando Shirakawa et. al. descobriram que o poliacetileno na forma isolante poderia se tornar um condutor elétrico intrínseco, após sua exposição a iodo (agente oxidante). Desde então têm sido feitos, estudos de polímeros conjugados, formados a partir de monômeros aromáticos ou heterocíclicos, tais como a anilina, pirrol, tiofeno, fenileno e seus derivados capazes de conduzir eletricidade [1-7]. A Figura 1 apresenta a estrutura química de polímeros conjugados no estado neutro.

A reação redox de polímeros conjugados pode promover uma alta condutividade, sendo sua magnitude determinada pelo aumento da concentração de transportadores de carga (elétrons ou vacâncias) disponíveis para a condução e pela mobilidade (μ) dos mesmos. Porém, para que esses transportadores de carga contribuam para a condutividade do polímero, a sua mobilidade constitui-se em fator essencial. O processo oxidação-redução do sistema de elétrons π da cadeia polimérica é feito através do uso de doadores (agente redutor) ou aceitadores de elétrons (agente oxidante). O polímero neutro é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contra íon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor) [2, 5].

A equação (1) é uma equação geral para os diversos tipos de materiais e representa a dependência da condutividade com a concentração e mobilidade do carregador de carga.

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (1)$$

Onde: σ - condutividade elétrica;

μ - mobilidade do carregador livre;

n - concentração do carregador livre;

e - representa a unidade de carga eletrônica ($1,6 \times 10^{-9}$ C)

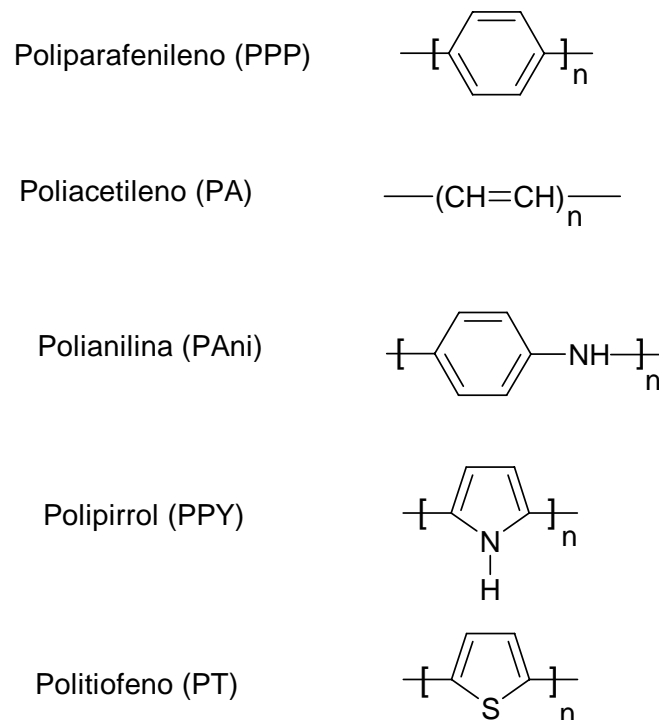


Figura 1. Estrutura química de alguns polímeros com cadeia conjugada [2].

A condutividade dos PIC's pode variar conforme o método de obtenção do polímero, natureza do agente de protonação (para o caso da PAni) e sistema de oxidação empregados, além de outras técnicas que facilitam o transporte de elétrons ao longo da cadeia do polímero condutor.

Dentre os polímeros condutores descritos na literatura, os mais usados são o polipirrol, politiofeno, polianilina e seus derivados. Estes materiais são frequentemente utilizados devido à sua facilidade de síntese e estabilidade ambiental. O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade (10^5 S/cm).

Entretanto, pela sua baixa processabilidade, infusibilidade, instabilidade ambiental e térmica, outros polímeros condutores vem sendo estudados.

3.2. Síntese e dopagem química da Polianilina

As polianilinas podem ser obtidas sob diferentes estados de oxidação, que apresentam colorações diferentes, de acordo com as condições de pH e de potencial elétrico. A condutividade elétrica da polianilina pode ser reversivelmente controlada através do estado de oxidação ou redução da cadeia principal. A habilidade deste material de mudar reversivelmente do estado neutro para o estado condutor é o fator fundamental para a utilização destes materiais em baterias recarregáveis [2].

As PANi, na forma não dopada podem ser representadas pela fórmula genérica, ilustrada na Figura 2.

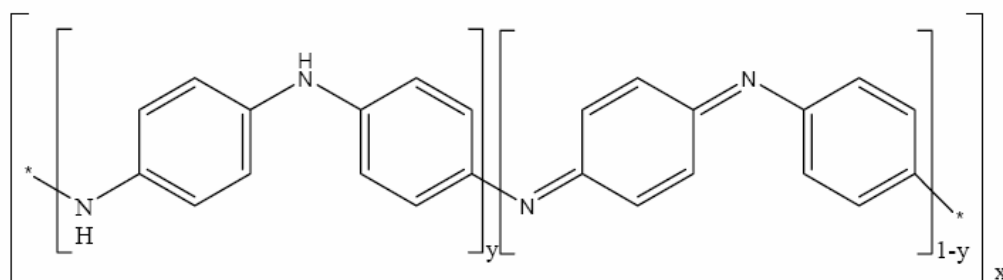


Figura 2. Estrutura química. Representada pela unidade de repetição da polianilina [1].

quando : $y = 1$ - base de Leucoesmeraldina

$y = 0.75$ - base de Protoesmeraldina

$y = 0.50$ - base de Esmeraldina

$y = 0.25$ - base de Nigranilina

$y = 0.00$ - base de Pernigranilina

O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênio amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênio imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos seguintes termos: leucoesmeraldina (com valor de $y=1$, carmelita pálida), protoesmeraldina ($y = 0.75$, violeta), esmeraldina ($y = 0.5$, azul-violeta), nigralina ($y = 0.25$, azul escuro) e pernigranilina ($y = 0$, púrpura).

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo os nitrogênios imina destas espécies podem estar totalmente ou parcialmente protonados [1]. A Figura 3 ilustra a interconversão entre os diferentes estados de oxidação e estados de protonação/desprotonação da polianilina.

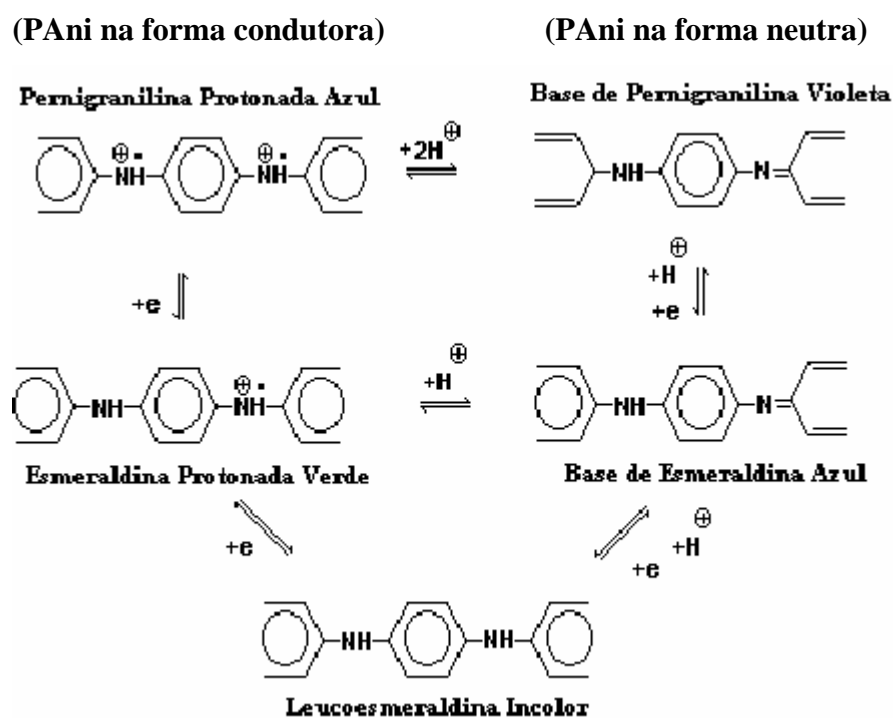


Figura 3. Diferentes estados de oxidação e de protonação/desprotonação da PAni [4].

A PAni pode ser sintetizada quimicamente ou pela oxidação eletroquímica [1-11]. A síntese eletroquímica oferece algumas vantagens em relação à síntese química de polímeros condutores, tais como, incorporação homogênea do agente dopante no polímero em crescimento, obtenção direta do polímero na forma de filmes e maior controle nos parâmetros de polimerização (densidade de corrente e voltagem). No entanto, este processo é limitado à produção em escala de laboratório.

Por outro lado, a polimerização química tem a grande vantagem de produzir polímeros condutores em escala industrial e em alguns casos podem-se obter polímeros de alto peso molecular. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento do peso molecular.

Como em outros polímeros condutores, a polianilina pode ser dopada através do método eletroquímico ou químico [3]. No caso da dopagem química, a PANi na forma de base é adicionada em uma solução ácida, por exemplo solução de ácido clorídrico (HCl), formando-se um sal polimérico que é constituído de um macrocátion e um contra íon (neste caso ânions cloreto). O nível máximo de dopagem corresponde a um grau de protonação dos átomos de nitrogênio (do tipo imina) da base de esmeraldina. O grau de protonação do polímero na forma de base dependerá do seu estado de oxidação e do pH da solução ácida. A protonação dos átomos de nitrogênio imina na base de esmeraldina, através da dopagem em solução aquosa ácida (ácido clorídrico 1 g.L⁻¹) pode resultar em um aumento na condutividade em dez ordens de grandeza, levando à formação do sal de esmeraldina. Dentre os vários estados de oxidação da polianilina, geralmente o sal de esmeraldina apresenta o maior valor de condutividade.

Quando a base de esmeraldina é protonada, inicialmente é gerado o bipolaron. Este, através de uma transição (reação redox interna), passa a polarons paramagnéticos, como é ilustrado na Figura 4. Os dois polarons se separam devido a repulsões eletrostáticas, estabilizando-se [11]. O sal de esmeraldina é eletricamente condutor porque os polarons podem mover-se através das ligações π , sendo denominados polarons deslocalizados. Uma vez que os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade elétrica. Estudos sugerem que a protonação da PANi não é homogênea. Na verdade ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes [11, 12].

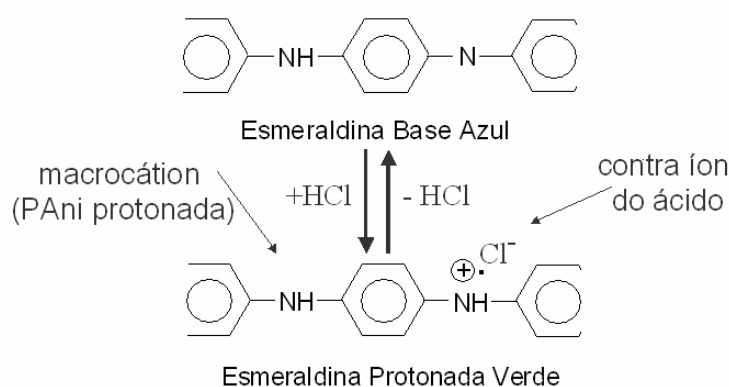


Figura 4. Esquema do mecanismo de protonação da base de esmeraldina [5].

3.2.1. Síntese da polianilina na presença do ácido dodecil benzeno sulfônico (ADBS)

Nos últimos anos foi desenvolvida uma técnica de polimerização da Anilina, na qual o complexo de PAni.ADBS é obtido diretamente. Neste caso é utilizado o ácido dodecil benzeno sulfônico (ADBS) no lugar dos estabilizantes poliméricos de alta massa molar. O ADBS atua como estabilizante espacial e como agente protonante. O método consiste em misturar a Anilina com ácido dodecil benzeno sulfônico (ADBS) em meio aquoso formando-se assim o sal de Anilina ADBS, conforme ilustrado na Figura 5. A adição de agentes de oxidação promove a polimerização da anilina. O polímero é obtido pela desestabilização da dispersão, através do uso de um não solvente que pode ser acetona ou metanol.

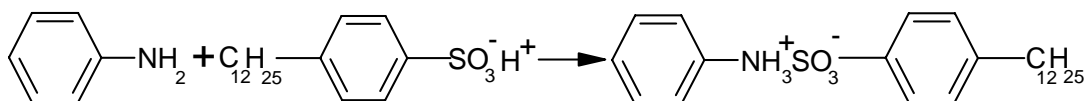


Figura 5. Esquema da formação do sal de Anilina-ADBS (ADBS).

O sal de anilina também pode ser polimerizado na presença de solventes orgânicos com uma pequena quantidade de água, formando-se uma emulsão [13-15]. O sistema de polimerização por dispersão em solventes orgânicos é constituído por anilina, um ácido protônico e o agente oxidante em uma mistura de água e um líquido não polar ou fracamente polar, como por exemplo, xileno, clorofórmio ou tolueno. Da mesma forma que a dispersão em meio aquoso, o complexo PAni.ADBS pode ser obtido através da desestabilização da emulsão com o uso de um não solvente.

Além do ADBS, outros ácidos protônicos funcionalizados tais como os ácidos p-tolueno sulfônico (ATS), canforsulfônico (ACS) e poliestireno sulfonado podem ser utilizados na síntese da PAni. Estes ácidos são geralmente denominados por $\text{H}^+(\text{M}^- \text{R})$, onde H^+M^- é um grupo ácido protônico como o ácido sulfônico, ácido carboxílico e R é um grupo orgânico. O próton do ácido protônico dopa a polianilina enquanto que o contra íon ($\text{M}^- \text{R}$) é compatível com solventes orgânicos tais como o tolueno, clorofórmio, conferindo solubilidade ao polímero condutor. O efeito destes dopantes é conhecido como processabilidade induzida pelo contra íon. A condutividade alcançada para a polianilina dopada com estes ácidos varia de 0,1-10 S/cm [1].

Alguns autores observaram que a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas de enoveladas para estendida proporcionando um aumento na condutividade da PANi. Este fenômeno é denominado de dopagem secundária e é responsável pelo aumento da viscosidade da solução, diminuição da energia de transição eletrônica (UV-Vis) com a deslocalização do polaron e aumento da condutividade elétrica do filme [1, 11, 12].

3.3. Mistura de Polianilina com polímeros convencionais

Estas misturas podem associar a excelente processabilidade e propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com o comportamento elétrico, óptico e magnético dos polímeros condutores [10] e são promissoras, pois possibilitam a preparação de materiais poliméricos com condutividade em uma larga faixa [1].

3.3.1. Princípios Básicos da Teoria de Percolação

A mudança da condutividade elétrica de blendas poliméricas condutoras de eletricidade tem sido explicada pela teoria da percolação. A figura 6 apresenta uma curva clássica do comportamento da condutividade em misturas polímero condutor-matriz isolante [14,15]. A baixas frações volumétricas do aditivo condutor a condutividade da mistura é essencialmente aquela do meio isolante, uma vez que a fase condutora está completamente dispersa e distribuída na matriz, essa região pode ser chamada de não percolativa (região 1, Figura 6). A condutividade da mistura está limitada por barreiras à passagem de transportadores de cargas de uma partícula de polímero condutor para outro.

A partir de uma concentração crítica da fase condutora, conhecida como limiar de percolação, ocorre um aumento acentuado da condutividade elétrica da blenda em função do aumento da quantidade de polímero. O limiar de percolação indica uma mudança morfológica da mistura, isto é, com o aumento da concentração do polímero condutor há formação de redes condutoras que facilitam o transporte de elétrons da blenda (região 2, Figura 6). Para concentrações superiores ao limiar de percolação, a condutividade elétrica da mistura aproxima-se da condutividade intrínseca do polímero condutor.

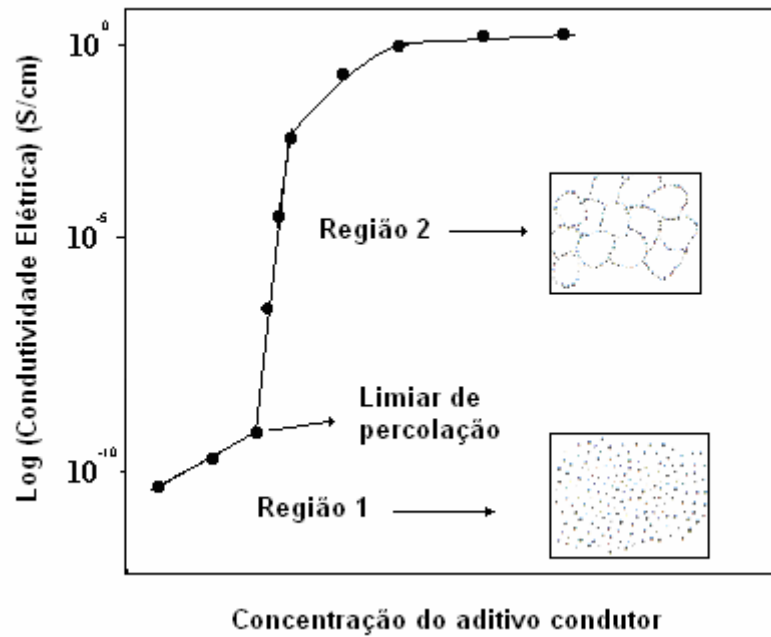


Figura 6. Curva Clássica do comportamento da condutividade em misturas polímero condutor-matriz isolante: (a) região de percolação, (b) concentrações acima do limiar de percolação [14].

O limiar de percolação de uma mistura pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria de percolação. Segundo a teoria da percolação, a condutividade (σ) da mistura é relacionada com a fração volumétrica do polímero condutor (f) pela equação 2 [15]

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad (2)$$

onde, f = fração volumétrica do polímero condutor na mistura, c = constante, f_p = fração volumétrica do polímero condutor no limiar de percolação, t = expoente crítico

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contactos por partícula à concentração crítica (limiar de percolação), e o valor esperado deve oscilar entre 1,5 e 2,0 [15] No entanto, valores de t acima de 2 são reportados na literatura, sendo explicados por Levon, Margolina & Patashinsky [16] como um fenômeno de múltipla percolação. Aplicando o logaritmo à Equação 3, esta é transformada na equação linear (Equação).

$$\log \sigma = \log c + t \cdot \log(f - f_p) \quad (3)$$

A partir do gráfico do $\log \sigma$ versus $\log(f - f_p)$ pode-se determinar experimentalmente a concentração do aditivo condutor (f_p), correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) da mistura.

A quantidade crítica de polianilina (limiar de percolação) incorporada em matrizes de polímeros isolantes deve ser a menor possível para preservar as propriedades mecânicas do polímero isolante, minimizar problemas de processamento e diminuir custos.

Os polímeros isolantes utilizados para a obtenção de misturas condutoras com a polianilina, devem apresentar um determinado grau de compatibilidade para produzir materiais com baixo limiar de percolação, garantindo assim as propriedades mecânicas e processabilidade do polímero isolante. Vários procedimentos têm sido empregados para diminuir o limiar de percolação de misturas condutoras, a maioria deles baseia-se nas técnicas de obtenção e otimizações das condições de processamento da blenda [16-20].

Outra maneira de aumentar a compatibilidade das blendas condutoras é modificar o polímero isolante com grupos sulfônicos ou utilizar ácidos protônicos funcionalizados para dopar a polianilina [21, 22].

3.3.2. Misturas dos Componentes em solvente comum

Esta técnica consiste na solubilização dos componentes da mistura em um solvente comum, em um determinado tempo de agitação, seguido pela evaporação do solvente. Neste processo, a compatibilidade da mistura é muito importante, uma vez que a solubilidade entre os componentes no solvente é diferente, podendo ocorrer segregação de fases. No caso da polianilina, o polímero pode ser reduzido em uma solução básica (processo de desdopagem), com o objetivo de aumentar a sua solubilidade no solvente orgânico. Depois da evaporação do solvente, a mistura é então dopada novamente. Uma outra maneira de obtenção destas misturas é a dopagem da PANi com "ácidos protônicos funcionalizados", os quais permitem a solubilização em solventes comuns aos polímeros convencionais [17]

3.3.3. Polimerização “in situ” da Anilina na presença do polímero convencional

A mistura por polimerização “in situ” consiste na obtenção da mistura em uma única etapa, onde a anilina polimeriza-se na presença do polímero isolante. Neste método, o polímero convencional é dissolvido em um solvente comum com a Anilina e o ácido dodecil benzeno sulfônico. Esta solução é resfriada e mantida a 0°C, sob agitação mecânica. Uma solução aquosa de agente oxidante (persulfato de amônio) é acrescentada lentamente a esta solução. Depois de 6 horas de reação, a mistura é precipitada em um não solvente, e em seguida filtrada e lavada com água destilada. O filme da mistura polimérica contendo o polímero isolante e a polianilina protonada com ácido dodecil benzeno sulfônico pode ser obtido através da moldagem por compressão ou através da solubilização da mistura, seguido da evaporação do solvente [19, 20, 23]

3.4. Copolímeros de Poli(estireno - etileno ran butileno- estireno) (SEBS)

A utilização de elastômeros como matrizes em blendas com aditivos condutores vêm sendo estudadas por diversos grupos de pesquisa, uma vez que estas misturas podem resultar em um novo material com a excelente capacidade de deformação elástica das borrachas e facilidade de processamento associado ao comportamento elétrico, ótico e magnético dos polímeros intrinsecamente condutores. Blendas condutoras de PANi com Poli(etileno-co-propileno-co-monomero de dieno) (EPDM) [18, 24], borracha nitrílica [20] entre outros tem sido referenciados em literatura. Normalmente, a condutividade elétrica para blendas condutoras elastoméricas que necessitam do processo de vulcanização é inferior ao valor de condutividade para sistemas em que a matriz é termoplástica. Alguns autores acreditam que na etapa de vulcanização da mistura pode ocorrer o processo de desprotonação e/ou degradação térmica da PANi [20].

Elastômeros termoplásticos, tais como: poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno (SBS) [25] e Poli(estireno - etileno ran butileno- estireno) [21] vêm sendo utilizados em misturas condutoras com PANi por apresentar excelentes propriedades mecânicas semelhante a uma borracha vulcanizada sem a necessidade do uso de agentes

de vulcanização. Estes elastômeros são copolímeros em bloco e apresentam uma estrutura que é constituída por uma fase rígida de poliestireno e uma matriz flexível. No caso do SBS, os domínios de poliestireno atuam como se fossem ligações cruzadas físicas, restringindo a movimentação molecular do polibutadieno o que confere ao material retorno elástico. A Figura 7 ilustra os domínios de poliestireno dispersos em uma matriz de polibutadieno no SBS. Normalmente, o teor em peso de Polibutadieno e Poliestireno no SBS é de 70/30.

A utilização do SEBS como matriz em blendas condutoras se justifica uma vez que este material apresenta facilidade de processamento por técnicas convencionais, sendo também solúvel em solventes comuns a PANi. As propriedades finais da blenda podem ser melhoradas através da utilização de um agente compatibilizante tais como, ácidos protônicos funcionalizados, copolímeros em blocos ou polímeros enxertados com grupos sulfônicos [21]. Estes materiais tem como função aumentar a adesão interfacial entre as fases presentes gerando maior dispersão e distribuição das partículas de PANi na matriz de SEBS.

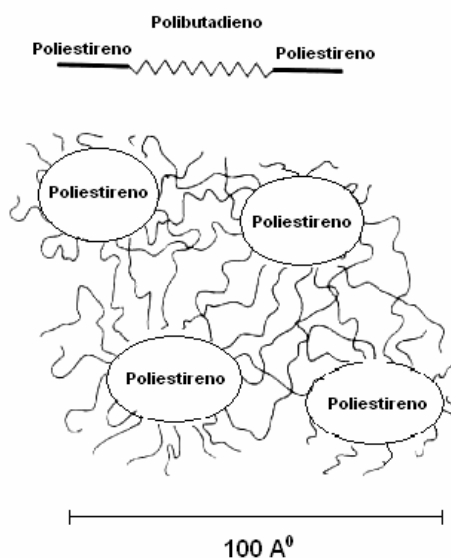


Figura 7. . Elastômero SBS. Domínios de poliestireno dispersos na matriz de polibutadieno.

3.5. Sensores Mecânicos a partir de Polímeros Condutores

A blenda de um polímero condutor com um polímero isolante é imiscível. Em um estado não deformado, a blenda apresenta uma morfologia que é constituída por partículas de polímero condutor dispersa em uma matriz de polímero isolante e sua

condutividade elétrica é a do meio isolante. A aplicação de uma pressão de compressão induz a deformação elástica da matriz e as partículas de PANi diminuem as distâncias umas entre as outras até entrarem em contato formando caminhos condutores, como demonstrado na Figura 8. Este processo é acompanhado por um aumento da condutividade elétrica da blenda [24, 26-30].

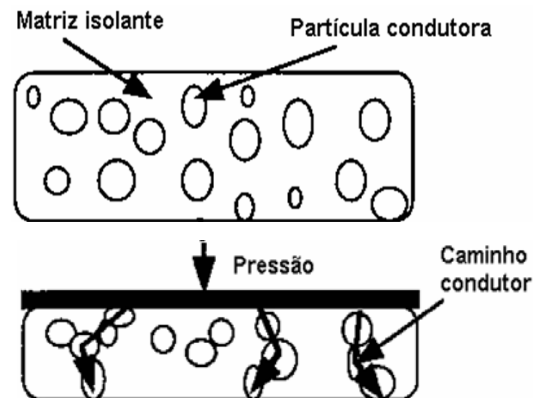


Figura 8. Formação de caminhos condutores, matriz isolante carregada com partículas condutoras sob ação de pressão.

Usando este princípio a Bridgestone (tradicional fabricante de pneus para veículos) desenvolveu um sensor para esteiras transportadoras que informa se as esteiras contêm recipientes com peso adequado, dispensando a inspeção visual. A Figura 9 ilustra esquema de dispositivo eletromecânico montado em uma esteira transportadora.

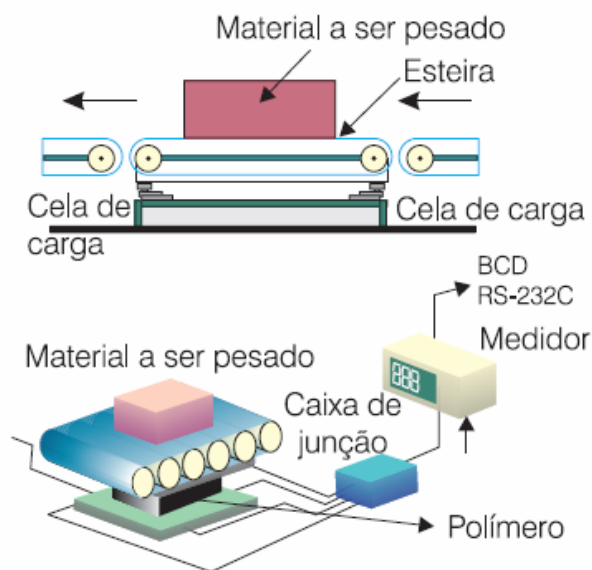


Figura 9. Esquema de dispositivo eletromecânico montado em uma esteira transportadora. Dispositivo desenvolvido e comercializado pela Bridgestone [31].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese da PANi.ADBS

A síntese da PANi protonada com ácido dodecil benzeno sulfônico (PANi.ADBS) foi realizada em presença de um estabilizante espacial polimérico que adsorve as partículas em crescimento do polímero condutor, prevenindo assim a agregação destas. Neste trabalho foi usado o ADBS que atua simultaneamente como estabilizante espacial e como agente protonante.

A polimerização da PANi.ADBS por dispersão em meio aquoso foi realizada segundo o método de Gospodinova et al [32], em que a razão molar entre o agente oxidante (persulfato de amônio) (APS)/anilina (Ani) foi igual a 1. Esta técnica consiste na dispersão de 0,93 g (0,01 mol) de anilina em 100 ml de solução aquosa de ADBS 0,01 g.L⁻¹. Em seguida foram adicionados 2,3 g (0,01 mol) de persulfato de amônio dissolvidos em 5 ml de água deionizada. Esta reação será mantida sob agitação mecânica por 4 horas a 10 °C. Finalizando o tempo de reação a emulsão foi desestabilizada em 250 ml de acetona. O produto da reação foi filtrado, lavado com água deionizada e armazenado em um dessecador a vácuo por 48 horas, para a secagem do material.

4.2. Técnicas de Obtenção da blenda SEBS/PAni.ADBS

4.2.1. Mistura “in situ”

A polimerização “in situ” consiste na obtenção da mistura numa única etapa, sendo que a Anilina polimeriza-se na presença de uma solução do polímero (SEBS). A anilina (0,93 g), o SEBS e o ácido dodecil benzeno sulfônico (ADBS) (3,28 g) foram dissolvidos em 60 mL de tolueno e mantidos a temperatura de 0°C. Uma solução de 2,28 g de agente oxidante (persulfato de amônio) em 20 mL de água foi acrescentada de forma lenta e gradual. Após 6 horas de reação o produto foi precipitado, filtrado e lavado com água destilada. Foram preparadas diferentes concentrações de SEBS/PAni.ADBS.

É importante destacar que as quantidades de anilina, ADBS e persulfato de amônio foram mantidas constantes (0,01 mol), variando-se apenas a massa de SEBS para a obtenção de blendas com concentrações diferentes de polímero condutor.

Filmes de SEBS/PAni.ADBS, foram obtidos a partir do processo de “casting”, que consiste nas etapas de: i) solubilização da mistura em tolueno, ii) deposição da solução em uma placa de vidro e iii) evaporação do solvente.

4.2.2. Mistura em solução

Para obtenção de misturas de PAni/SEBS foram preparadas soluções individuais, com concentrações diferenciadas, em tolueno do SEBS e da PAni.ADBS. Após completa solubilização, os dois polímeros foram misturados e novamente agitados. Porções destas misturas foram depositadas em substratos de vidro para obtenção de filmes de PAni/SEBS a partir da evaporação do solvente.

4.3. Caracterização da Blenda de PAni/SEBS

4.3.1. Espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS)

O princípio físico da técnica de XPS consiste na incidência de raios-X sobre a superfície da amostra. A energia fotoeletrônica é a energia com que o fotoelétron atinge o detector, enquanto que a energia de ligação (“binding energy”)(E_L) é a energia necessária para remover o elétron da primeira camada eletrônica. A Figura 10 apresenta, de forma esquemática o princípio físico da técnica de XPS.

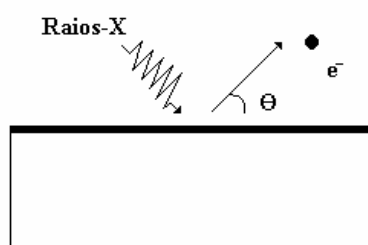


Figura 10. Esquema ilustrativo do princípio físico da técnica de XPS [34].

onde:

e^- - é a energia Fotoeletrônica emitida

θ - é o ângulo de análise

De acordo com o princípio físico, a energia fotoeletrônica emitida (e^-) é representada pela equação 4 [35].

$$E = 1253,6 - E_L \quad (4)$$

Por se tratar de uma técnica de superfície, o manuseio da amostra deve ocorrer de forma bem criteriosa, evitando-se a contaminação. De acordo com as condições de análise, a espessura da camada superficial varia de 3 a 5 nm.

A técnica de XPS foi aplicada em um filme de PAni.ADBS. Os espectros de XPS foram obtidos no espectrômetro Kratos XSAM-800 com fonte de raios-X $MgK\alpha$ (1253,6 eV).

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi empregada na avaliação da estabilidade térmica e determinação da concentração de Pani.ADBS presente nas blendas “in situ”. Pequenas quantidades de amostras dos produtos das blendas (15 mg) foram monitoradas em um equipamento TGA 50 da SHIMADZU, durante aquecimento com taxas controladas de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com nitrogênio como gás de araste. A faixa de temperatura a ser empregada foi de 50 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.4 Determinação da Condutividade Elétrica Superficial

A condutividade das amostras moldadas por compressão e moldadas por vazamento de SEBS/PAni.ADBS foram determinadas pelo método sonda quatro pontas. A Figura 11 ilustra o esquema utilizado nesse trabalho para medida elétrica. Os eletrodos externos foram conectados a uma fonte de tensão dc Keithley modelo 224 que por sua vez foi ligada em série com um eletrômetro da Keithley Instruments Model 6517. Para cada amostra serão realizadas cinco medidas de condutividade que foram expressos em termos de valor médio e desvio padrão.

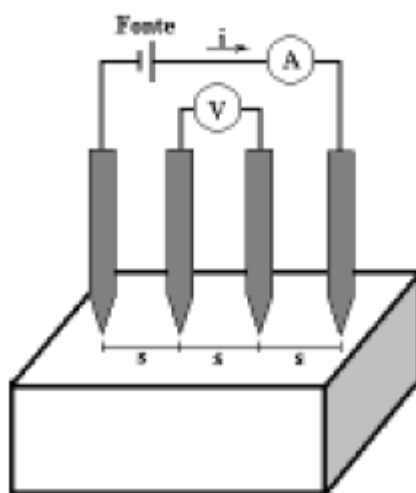


Figura 11. Arranjo para medidas de condutividade elétrica pelo método padrão quatro pontas, sendo que “s” representa a distância (1,2 mm) entre as pontas [36].

A condutividade elétrica (σ , S/cm) foi calculada a partir da equação 5.

$$\sigma = \frac{I}{V} * \frac{1}{d} * \frac{\ln 2}{\pi} \quad (5)$$

Onde:

σ = condutividade elétrica, S/cm;

I = corrente elétrica, A;

d = espessura da amostra, cm;

V = voltagem, V.

4.3.5 Ensaio de Tração

Filmes de SEBS/PAni.ADBS em suas dadas razões, obtidas pela técnica “in situ” ou em solução foram cortadas de acordo com a norma ASTM D-882. Os ensaios mecânicos de compressão foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, sob condições a serem determinadas em norma.

4.3.6 Ensaio Eletromecânico

O ensaio eletromecânico foi realizado com o objetivo de verificar a variação da condutividade elétrica da blenda polimérica em função da tensão de compressão aplicada. Para a realização destes ensaios foi necessário montar um procedimento experimental para adquirir simultaneamente os dados de força de compressão, corrente elétrica aplicada e voltagem medida. Dessa maneira, confeccionou-se um molde para as medidas de compressão e condutividade elétrica padrão duas pontas, o qual possui um cilindro externo de poli (tetra flúor etileno) (PTFE) e dois pistões de aço com diâmetros de 0,9 cm. A Figura 12 ilustra o molde confeccionado para medidas de “sensibilidade” a compressão.

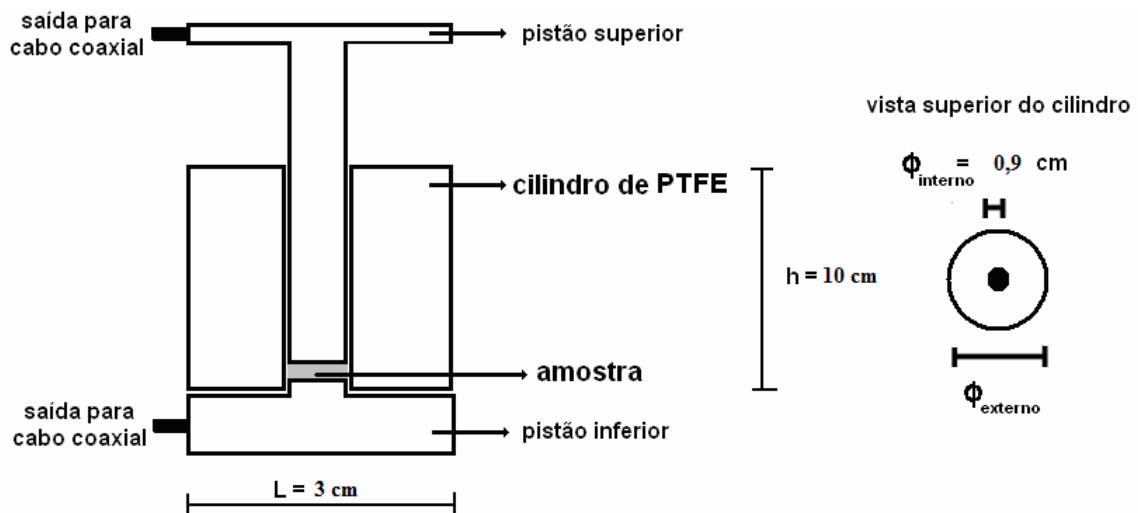


Figura 12. Molde confeccionado para medidas de compressão e condutividade elétrica padrão duas pontas.

Os equipamentos utilizados para o ensaio eletromecânico foram: molde cilíndrico, prensa hidráulica Marconi com célula de carga MK Instruments para medida da força aplicada, eletrômetro e fonte de corrente, conforme ilustrado na Figura 13.

O procedimento experimental utilizado para realização deste ensaio consistiu em: i) cortar amostras das blendas com diâmetros de aproximadamente 0,9 cm e acomodá-la entre os pistões superior e inferior; ii) o molde foi ajustado entre a placa fixa e móvel da prensa hidráulica; iii) conectaram-se ao molde dois cabos coaxiais os quais foram ligados à fonte de corrente Keithley modelo 224 e ao Eletrômetro Keithley Mod 6517.

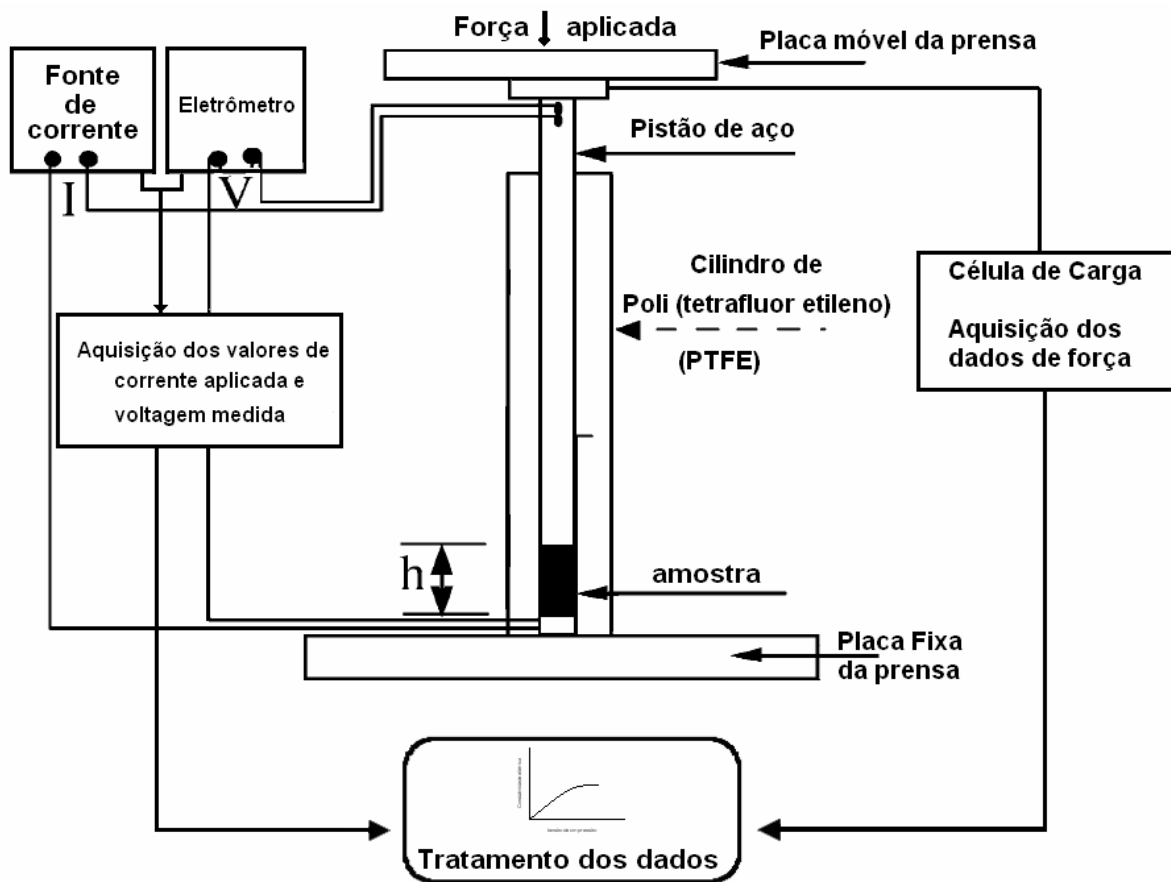


Figura 13. Esquema do procedimento experimental utilizado para determinação da “sensibilidade” à compressão das blendas de SEBS/Pani.ADBS.

Após a montagem do procedimento experimental, aplicou-se uma corrente elétrica na amostra e foi medida a voltagem. Este procedimento foi repetido várias vezes para verificar qual a corrente adequada que seria utilizada no experimento e para avaliar se os valores de voltagem medidos eram reproduzíveis.

Estabelecidos todos os parâmetros adequados para a realização do ensaio eletromecânico, foram aplicadas diferentes forças de compressão ($F = 0$ a 3000 N) e anotados os valores de voltagem medidas no Eletrômetro. Torna-se importante destacar que a corrente utilizada foi constante durante todo o experimento e que as medidas de voltagem estavam relacionadas exclusivamente com a variação de força aplicada.

Os cálculos da tensão de compressão e condutividade elétrica volumétrica foram feitos a partir das equações 6 e 7 [36].

$$\sigma_c = \frac{F_c}{A_t} \quad (6)$$

Onde: σ_c – é a tensão de compressão em Pa.

F_c é a força de compressão medida pela célula de carga (N);

A_c – área da secção transversal da amostra (m²).

$$\rho = \frac{d^2}{4} \times \frac{\pi}{w} \times \frac{V}{I} \quad (7)$$

Onde: ρ – é a resistividade da amostra ($\Omega \cdot \text{cm}$);

d - diâmetro interno do eletrodo (cilindro) (cm);

w – espessura da amostra (cm);

I – Corrente aplicada (A^o);

V – Voltagem medida (V).

É importante destacar que as amostras utilizadas nos ensaios eletromecânicos apresentaram espessuras entre 0,025 a 0,040 cm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da PANi.ADBS

5.1.1 Espectrometria Fotoeletrônica de Raios -X (XPS)

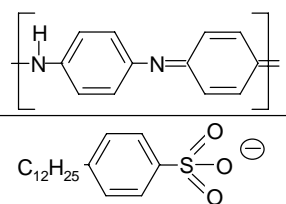
A espectrometria Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) é uma técnica capaz de determinar a composição de cada componente presente na superfície da amostra e possibilita o estudo quantitativo dos estados de oxidação da PANi, bem como seu grau de protonação.

A partir da desconvolução das bandas do espectro de XPS da Pani.ADBS foi determinado a quantidade de nitrogênio imina (=N-), amina (-NH-) e de nitrogênios positivos (N^+ e N^{+2}) (Figura 14). As bandas com energias de ligação (BEs) de 398,2 eV e de 399,6 eV estão relacionadas com os nitrogênios imina e amina, respectivamente. De acordo com a literatura, as bandas em 400,4 e 402,0 eV são atribuídas aos nitrogênios protonados.

O grau de protonação da PANi.ADBS está relacionado com o número de transportadores de carga que, por sua vez, influencia diretamente na condutividade do polímero semicondutor e pode ser determinado a partir da razão entre as intensidades das bandas de nitrogênios positivos (400,8 e 202 eV) e todas as bandas presentes no espectro de XPS da Pani.ADBS. As PANi.ADBS utilizadas para preparar blendas em solução apresentaram grau de protonação de 0,46.

Assumindo-se a situação teórica, em que todos os nitrogênios imina são protonados, a razão molar entre C/N e S/N para o $(Pani(ADBS)_{0,5})$ deve ser de 15,0 e 0,5, respectivamente, conforme ilustrado na tabela Tabela 1.

Tabela 1. Razão teórica C/N e S/N no sal de esmeraldina, considerando apenas a protonação dos nitrogênios do tipo imina.

	Razão teórica	
	S/N	C/N
	$\frac{S}{N} = \frac{1S_{DBSA}}{2N_{PAni}} = 0,5$	$\frac{C}{N} = \frac{12C_{PAni} + 18C_{DBSA}}{2N_{PAni}} = 15$

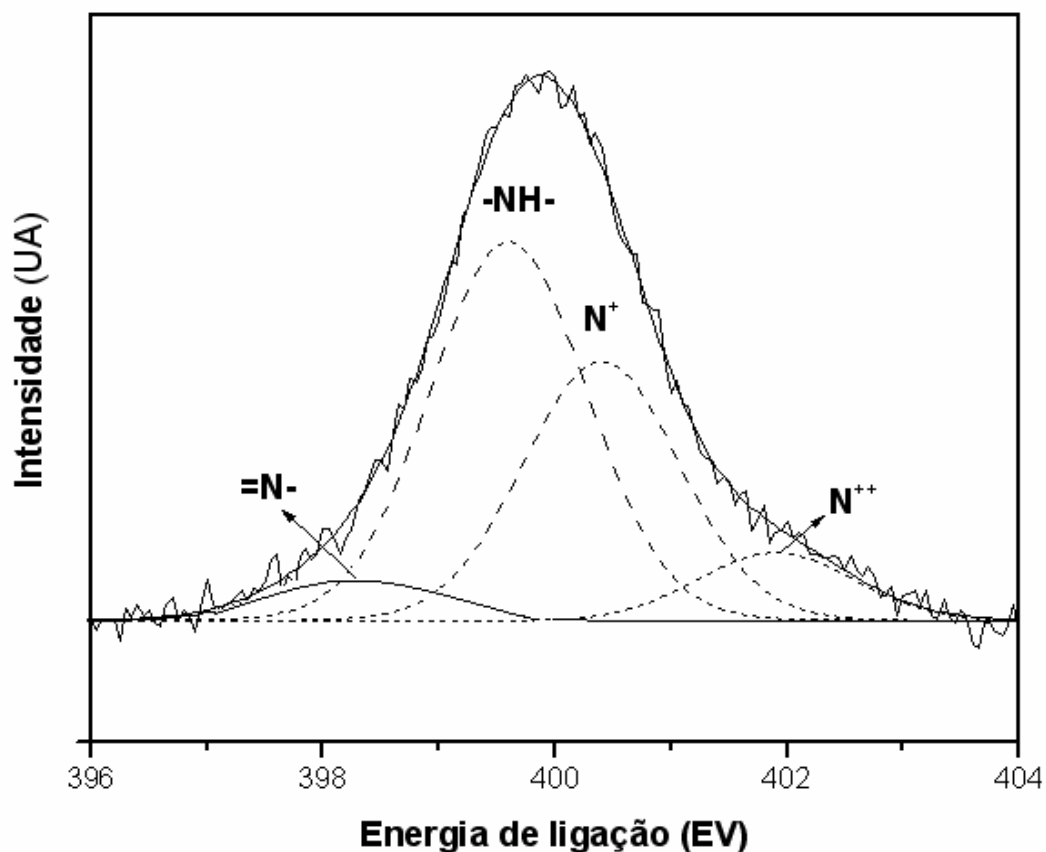


Figura 14. Espectro de XPS de nitrogênio (N1s) da amostra de Pani.ADBS obtida através da síntese em emulsão. A proporção encontrada para cada nitrogênio foi de =N- (0,04); -NH- (0,50), N⁺ e N⁺⁺ (0,46).

A análise elementar superficial e quantidades de nitrogênios, amina, imina e nitrogênios protonados para a amostra de Pani.ADBS sintetizada nesse trabalho estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que as razões entre C/N e S/N para a Pani.ADBS são próximos aos valores teóricos esperados, indicando que os nitrogênios iminas estão quase que completamente protonados pelo ácido protônico ADBS.

Tabela 2. Análise elementar de XPS para a Pani.ADBS sintetizada em tolueno.

Amostra	-----Composição Superficial (%)-----						<u>Componentes de N1s</u>			
	C	N	S	O	C/N	S/N	=N-	-NH-	N ₁ ⁺	N ₂ ⁺⁺
Pani.ADBS	81	5,5	3,0	10,5	14,7	0,54	0,04	0,50	0,36	0,10

5.1.2 Condutividade elétrica e rendimento da reação da PANi.ADBS

O rendimento das reações realizadas foi determinado a partir da razão entre a quantidade de polímero condutor obtido e a quantidade total de Ani e ADBS adicionados no início da reação, conforme equação 8.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de PANi.ADBS (g)}}{\text{massa de Ani + ADBS (g)}} \times 100 \quad (8)$$

Os valores de rendimento da reação, densidade e condutividade elétrica da PANi.ADBS estão apresentados na Tabela 3. A polianilina sintetizada nesse trabalho apresentou valor de condutividade elétrica elevado e próximo aos reportados em literatura [12-14]. O rendimento da reação foi de aproximadamente 27 % corroborando com resultados relatados por Barra e colaboradores [33].

Tabela 3. Condutividade elétrica da PANi.ADBS obtidas através do método de síntese da anilina na presença de ADBS em tolueno .

Razão APS/Ani	Razão ADBS/Ani	Condutividade Elétrica (S/cm)	Rendimento (%)	Densidade g.cm³
1	1	5,31± 0,45	27,01±1,85	1,58

5.2 Blendas de SEBS/PAni.ADBS

5.2.1 Condutividade elétrica

5.2.1.1 Blendas obtidas a partir do método de misturas dos componentes em solvente comum

Filmes das blendas de SEBS/PAni.ADBS em diferentes concentrações foram preparados pelo método de mistura dos componentes em solvente comum usando o

tolueno como solvente. A Tabela 4 apresenta os valores de condutividade elétrica dos filmes preparados em solução de SEBS/PAni.ADBS com diferentes quantidades dos (m/m).

A condutividade elétrica das blendas aumenta à medida que a concentração do polímero semicondutor é aumentada, isto pode ser explicado pela teoria da percolação. Para concentrações maiores que 15 % em massa de polianilina a condutividade da blenda mantém-se praticamente constante atingindo valores próximos a 10^{-2} S.cm⁻¹.

Tabela 4. Concentração em massa e condutividade elétrica (S.cm⁻¹) das blendas SEBS/PAni.ADBS e obtidas pelo método de mistura em solução.

SEBS/PAni.ADBS (m/m) (%)	Condutividade Elétrica (S.cm⁻¹)
100/0	$(5,07 \pm 0,23) \times 10^{-12}$
97,5/2,5	$(4,71 \pm 0,73) \times 10^{-6}$
95/5	$(1,77 \pm 0,52) \times 10^{-4}$
90/10	$(3,39 \pm 0,22) \times 10^{-3}$
80/20	$(1,34 \pm 0,12) \times 10^{-2}$
70/30	$(3,11 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
60/40	$(4,35 \pm 0,10) \times 10^{-2}$
50/50	$(7,51 \pm 0,04) \times 10^{-2}$

5.2.1.2 Blendas preparadas pelo método “in situ”

O percentual de PAni.ADBS incorporado foi determinado por análise gravimétrica, conforme equação 9. Considerou-se que a quantidade inicial do SEBS adicionada à reação não varia após a obtenção do produto final (blenda).

$$\% \text{ de PAni.ADBS} = \frac{\text{massa do produto (g)} - \text{SEBS (g)}}{\text{massa do produto (g)}} \times 100 \quad (9)$$

A Tabela 4 apresenta a quantidade inicial dos reagentes usados e produto final obtido na polimerização “in situ” da anilina na presença de solução de SEBS.

Observou-se que a conversão do sal de anilina/ADBS em polianilina protonada com ADBS não é afetada significativamente com o aumento da quantidade de SEBS presente na reação, indicando que o SEBS não interfere da reação de polimerização da anilina.

Tabela 5. Concentração de PANi.ADBS nas blendas, através da análise gravimétrica.

Quantidade de reagentes utilizados na reação		Produto	Rendimento	Valor calculado
SEBS (g)	Ani.ADBS (g)	Massa da Blenda (g)	PAni.ADBS (%)	Pani.ADBS (%)
21,66	4,21	22,694 ± 0,054	24,56 ± 1,28	4,77 ± 0,24
10,26	4,21	11,328 ± 0,046	25,36 ± 0,96	9,42 ± 0,32
6,46	4,21	7,535 ± 0,013	25,54 ± 0,32	14,26 ± 0,15
4,56	4,21	5,571 ± 0,130	24,03 ± 3,09	18,12 ± 1,03
2,66	4,21	3,64 ± 0,048	24,08 ± 1,14	27,59 ± 0,94
1,71	4,21	2,80 ± 0,025	26,01 ± 0,61	39,04 ± 0,55
1,14	4,21	2,22 ± 0,038	25,76 ± 0,90	48,74 ± 0,87

A Tabela 5 apresenta os valores de condutividade elétrica dos filmes preparados pelo método da polimerização “in situ” com diferentes quantidades dos componentes (m/m).

Tabela 6. Composição e condutividade elétrica (S.cm⁻¹) das blendas SEBS/PAni.ADBS obtidas pelo método de mistura em solução.

SEBS/PAni.ADBS (m/m) (%)	Condutividade Elétrica (S.cm ⁻¹)
100/0	(5,07 ± 0,23) x 10 ⁻¹²
95/5	(1,16 ± 0,34) x 10 ⁻³
90/10	(7,78 ± 0,41) x 10 ⁻³
80/20	(5,46 ± 0,29) x 10 ⁻²
70/30	(1,29 ± 0,21) x 10 ⁻¹
60/40	(3,56 ± 0,15) x 10 ⁻¹
50/50	(5,7 ± 0,05) x 10 ⁻¹

A condutividade das misturas poliméricas está diretamente relacionada com a distribuição, tamanho e forma das partículas de polianilina presente na matriz de SEBS. Deste modo, procurou-se avaliar a influência do método de preparação na condutividade elétrica das blendas, permitindo a obtenção de um material condutor com a menor quantidade em massa de polianilina. A Figura 15 ilustra a curva do logaritmo da condutividade elétrica das blendas em função da concentração de PANi.ADBS

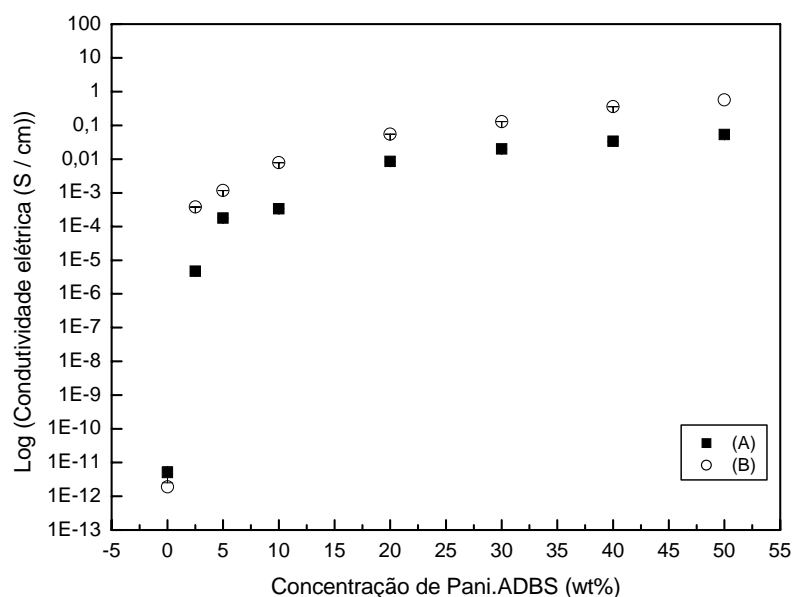


Figura 15. Efeito da adição da Pani.ADBS na condutividade elétrica das misturas de SEBS/Pani.ADBS obtidas por (A) em solução e (B) polimerização da anilina na presença de uma solução de SEBS.

Pode-se observar na figura 15, que os filmes obtidos através da polimerização da anilina em presença da matriz de SEBS apresentam valores de condutividade maiores em aproximadamente uma ordem de grandeza quando comparados com o método de solubilização dos componentes em solvente comum. No caso da obtenção de filmes através da solubilização dos componentes em solvente comum, a baixa solubilidade da PANi.ADBS em tolueno pode dificultar a distribuição e dispersão das partículas de PANi.ADBS na matriz. Deve-se considerar que o método de polimerização da anilina na presença de SEBS dissolvido em tolueno apresenta um excesso de ADBS que pode atuar como agente compatibilizante da matriz de SEBS, facilitando a dispersão, distribuição e formação de caminhos condutores de PANi.ADBS.

A partir dos dados experimentais foi levantada uma curva de $\log \sigma$ em função do $\log(f - f_p)$ para determinar a fração em massa de polímero (f_p) correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) da mistura preparada em solução e “in situ” [15]. O termo f_p foi obtido a partir da equação da reta com melhor coeficiente de correlação linear. As Figuras 16 e 17 ilustram as curvas de $\log \sigma$ em função do $\log(f - f_p)$ para blendas obtidas por solução e “in situ”.

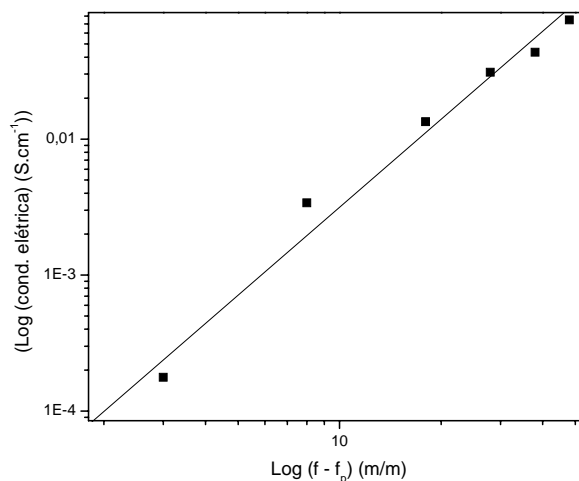


Figura 16. Logaritmo da condutividade elétrica em função do $\log(f - f_p)$ (m/m) para blendas preparadas em solução.

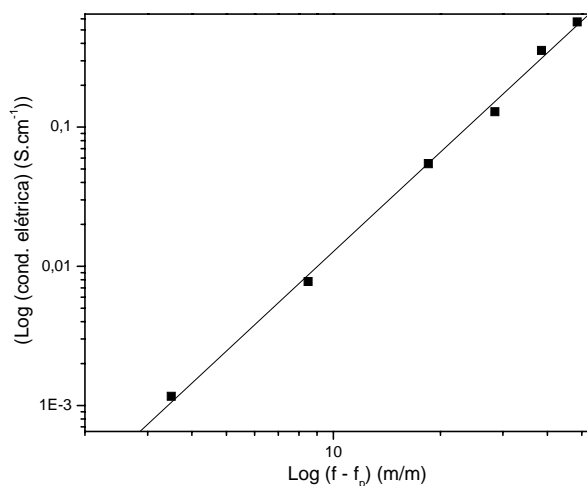


Figura 17. Logaritmo da condutividade elétrica em função do $\log(f - f_p)$ (m/m) para blendas preparadas “in situ”.

A Tabela 6 mostra a comparação do limiar e fator t calculados para as blendas preparadas pelas duas técnicas utilizadas nesse estudo. A blenda preparada pelo método

“in situ” apresentou menor valor de limiar de percolação e maior fator crítico. Este fato indica que as partículas de PANi.ADBS dispersas na matriz de SEBS apresentam maior número de contato e maior quantidade de caminhos condutores, os quais contribuem para o aumento da condutividade elétrica quando comparada com as misturas obtidas pela técnica em solução.

Tabela 7. Dados experimentais do limiar de percolação nas blendas SEBS/PAni.ADBS.

Blendas	Limiar (f_p) (m/m)	t	R
solução	2,0	2,05	0,99
“in situ”	1,5	2,65	0,99

5.2.3 TGA

As curvas de análise termogravimétrica da PANi.ADBS, SEBS e ADBS preparadas em solução ou da síntese da anilina na presença de uma solução de SEBS estão apresentadas na Figura 18.

A partir do termograma do SEBS (Figura 18 (a)), observa-se o início da decomposição térmica em 400°C. A PANi.ADBS (Figura 18 (b)) apresenta três estágios de decomposição: o primeiro estágio ocorre até a temperatura de 100°C e pode estar relacionado com a eliminação de oligômeros e água, apresentando uma perda de massa de 7%. O processo de degradação térmica do ADBS ocorre nas temperaturas de 230°C e 350°C, como pode ser evidenciado no gráfico da derivada do TGA (Figura 19). A partir de 460°C, ocorre uma perda de massa, indicando a degradação da cadeia principal da PANi, com resíduo final de 60,5 % a 600°C. A variação de percentagem final do resíduo pode estar relacionada à polianilina reticulada.

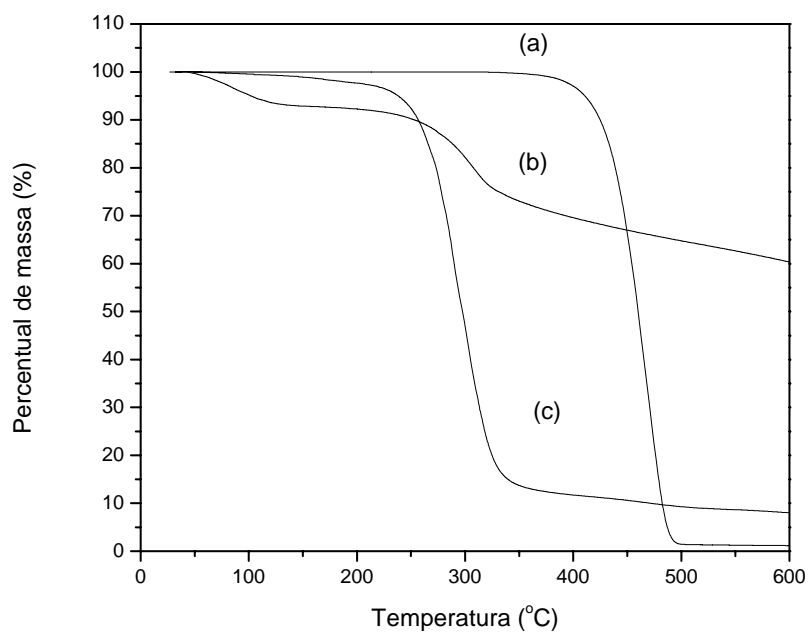


Figura 18. Curvas de TG das blendas e seus constituintes: (a) SEBS, (b) PAni.ADBS, (c) ADBS.

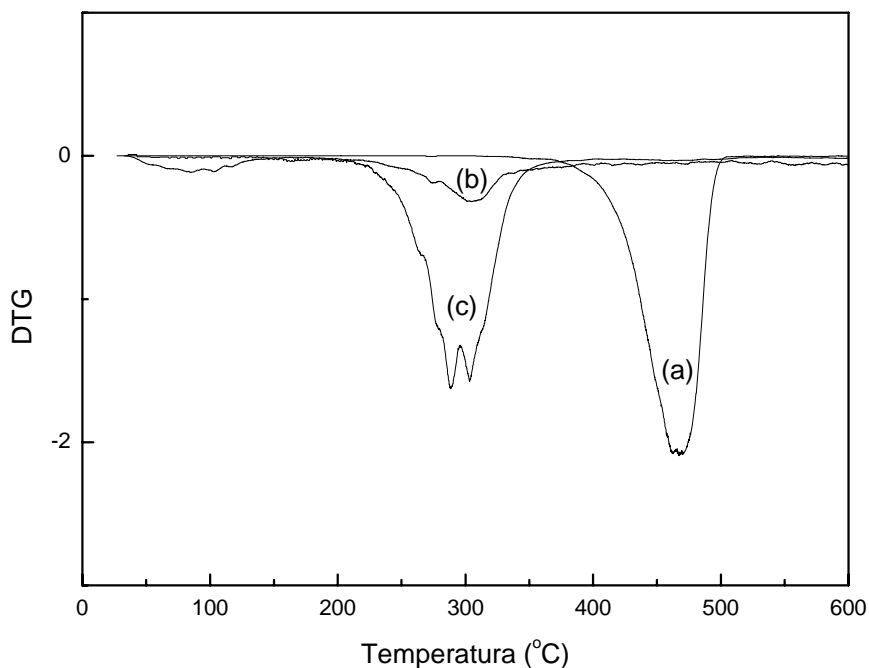


Figura 19. Derivada do TGA para a) SEBS, b) PAni.ADBS e c) ADBS.

As blendas preparadas em solução com concentrações em massa de 5 e 30 % de PAni.ADBS, Figura 20 a) e b), respectivamente, apresentam perda de massa a partir de

230°C que está associada ao início da degradação do ADBS, posteriormente da polianilina e a partir de aproximadamente 400°C inicia-se a decomposição do SEBS. A variação de percentagem final aproximadamente 5 e 30 % em massa do resíduo de polianilina.

A blenda preparada pela técnica “in situ” apresenta três estágios de decomposição. O primeiro estágio de degradação até 100°C pode estar relacionado com a eliminação de oligômeros e água, apresentando uma perda de massa de 4%. A decomposição entre 230°C e 460°C pode ser atribuída à degradação térmica do ADBS e polianilina. A partir de 400°C, ocorre uma perda de massa, indicando a degradação da cadeia principal do SEBS e 400°C da PANi, com resíduo final de PANi.ADBS de 5 e 31 % em massa, que são próximos aos valores determinados por análise gravimétrica para as blendas 95/5 e 70/30, respectivamente.

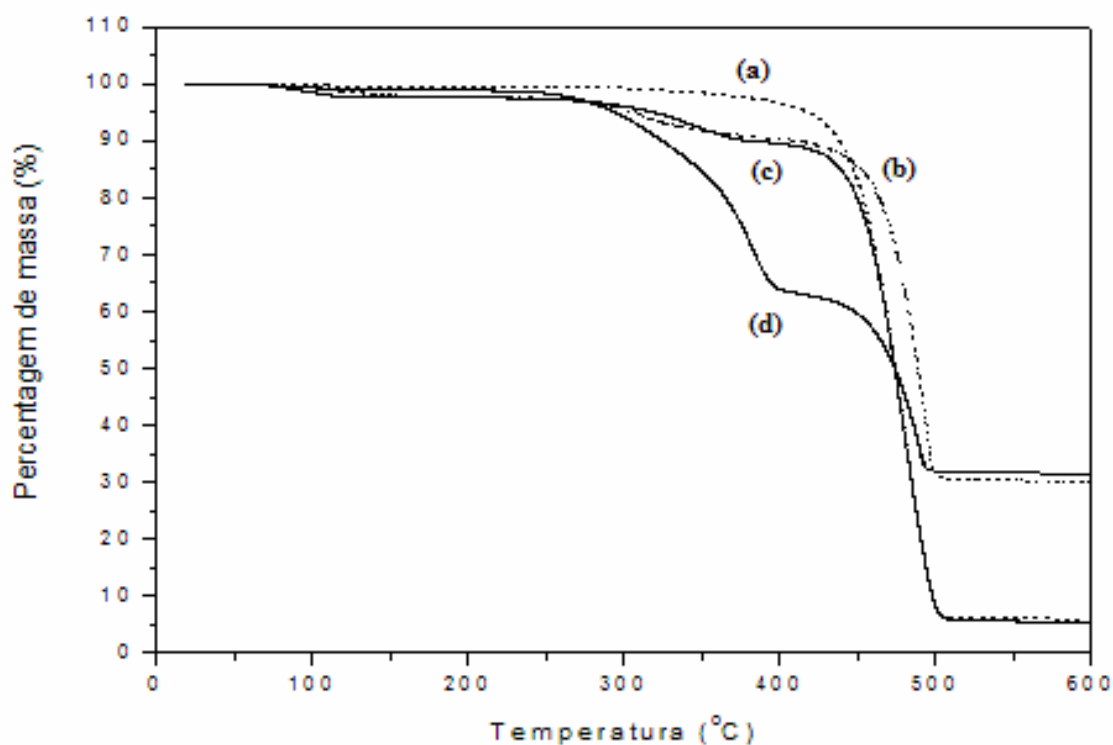


Figura 20. Curvas de TG das blendas SEBS/PAni.ADBS 95/5 e 70/30: (a), (b) em solução e (c), (d) “in situ”, respectivamente.

5.2.4 Infravermelho

Os espectros de infravermelho da PANi.ADBS, SEBS e SEBS/PAni.ADBS preparadas em solução e “in situ” estão apresentados na Figura 18.

A presença das bandas de 1557 e 1468 cm^{-1} é referente ao anel quinóide e benzênico, respectivamente da polianilina protonada. A banda larga e intensa ao redor de 1170 cm^{-1} na PANi.ADBS é associada à condutividade elétrica e ao alto grau de deslocalização eletrônica na polianilina. Esta banda de absorção não pode ser claramente distinguida no espectro da Pani.ADBS, pois ao redor de 1130 cm^{-1} encontra-se uma banda larga atribuída às vibrações SO_2 do ácido sulfônico (ADBS) [37]. Observa-se a partir da Figura x que as blendas apresentam bandas de vibrações características, tanto do SEBS como também da polianilina protonada com ADBS.

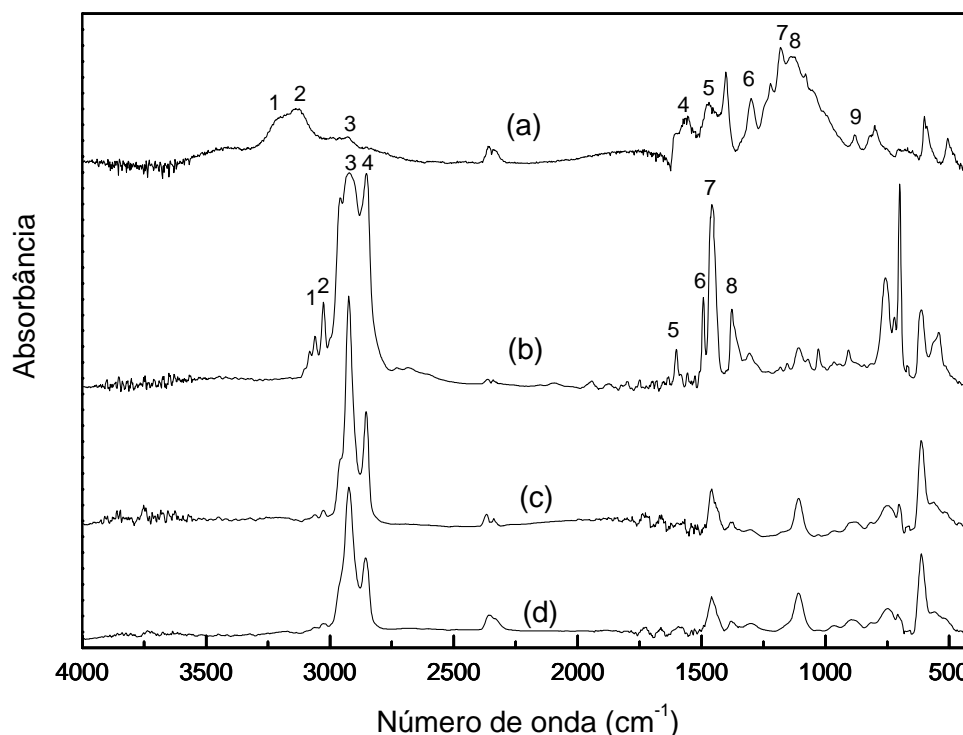


Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho: a) PANi.ADBS, b) SEBS, e blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em: c) solução e d) polimerização da anilina na presença de SEBS.

As principais bandas de vibrações da PAni.ADBS e SEBS estão apresentadas na Tabela 7 e 8, respectivamente.

Tabela 8. Atribuições das principais absorções do espectro da PAni.ADBS.

Bandas	γ (cm ⁻¹)	Atribuições
1	3446	(N-H) de amina 2 ^a (H livre)
2	3243	(N-H) de amina 2 ^a (H ligado)
3	3049	(C-H) do anel aromático
4	1557	(C=C) do anel quinóide
5	1468	(C=C) do anel benzênico
6	1294	(C-N) de aminas aromáticas
7	1170	(C=C) do anel quinóide
8	1130	S(=O) ₂ do ADBS
9	818	δ_{C-H} fora do plano do anel 1,4 substituído

Tabela 9. Atribuições das principais absorções do espectro de SEBS.

Bandas	γ (cm ⁻¹)	Atribuições
1	3064	(C-H) do anel aromático
2	3023	(C-H) do anel aromático
3	2920	(C-H) alifático
4	2850	(CH ₃) grupamento metila
5	1610	(C=C) do anel aromático
6	1495	(C=C) do anel aromático
7	1460	(C=C) do anel aromático e de (CH ₂)
8	1370	(CH ₃) grupamento metila

5.2.5 Propriedades mecânicas e morfologia

As blendas de SEBS/PAni.ADBS apresentaram um decréscimo na resistência à tração com o aumento da concentração de PAni.ADBS, conforme pode ser observado nas Figura 19 e 20. As blendas em solução apresentam uma redução de 15 % na resistência à tração em relação ao SEBS (22 MPa) com o aumento de pequenas quantidades de PAni.ADBS (menores que 5 % em massa). Para esta situação a fase condutora está dispersa na forma de pequenas ilhas isoladas (fase verde) em uma matriz contínua de SEBS, esta morfologia não influencia muito nas propriedades à tração da matriz, porém dificulta o transporte de elétrons (condutividade elétrica superficial na ordem de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Com o aumento da quantidade de PAni.ADBS ocorre a formação de uma rede tridimensional que é constituída pela aproximação das partículas do polímero condutor, formando-se caminhos condutores que são responsáveis pelo aumento da condutividade e pela redução de aproximadamente 54 % na resistência à tração em relação a matriz polimérica.

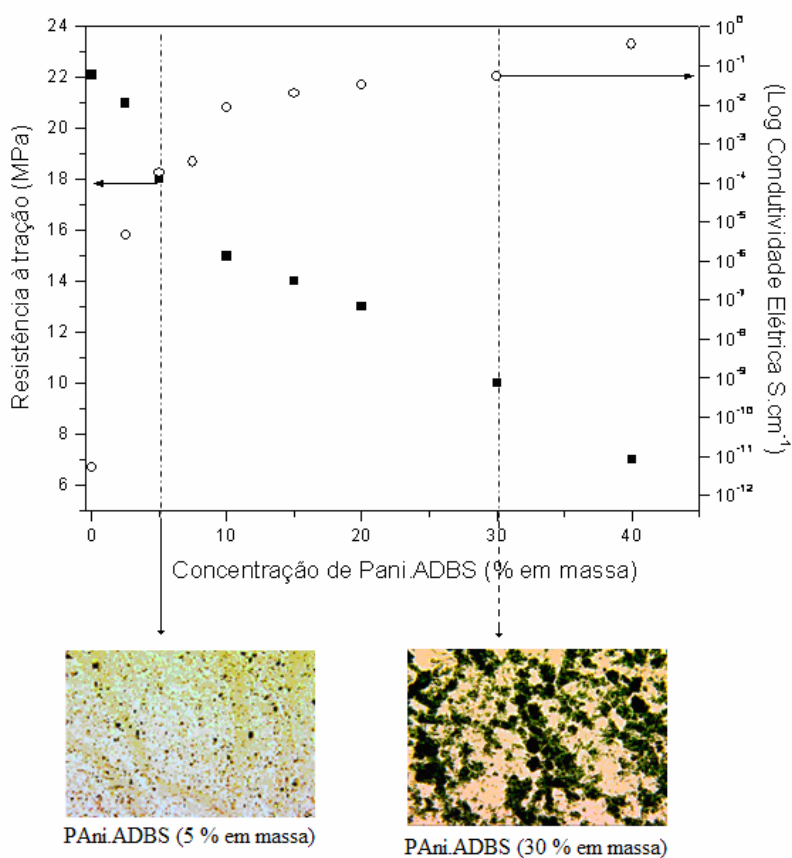


Figura 22. Resistência à tração, condutividade elétrica e morfologia das blendas preparadas em solução em função da concentração de PAni.ADBS.

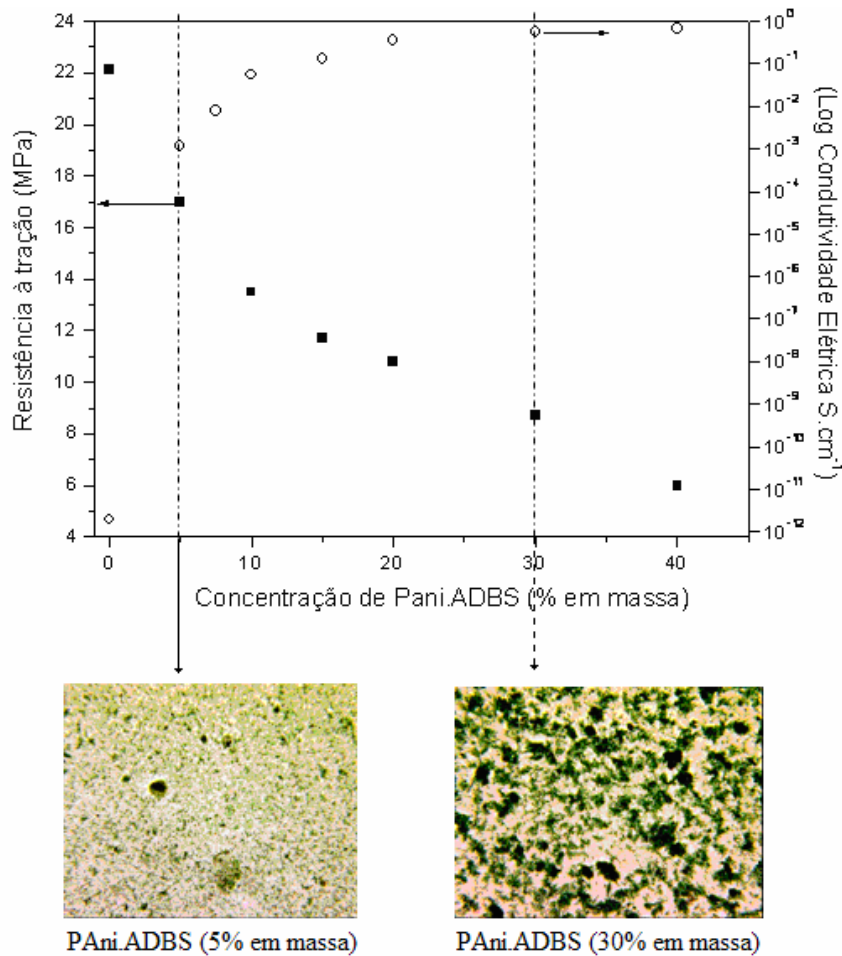


Figura 23. Resistência à tração, condutividade elétrica e morfologia das blendas preparadas “in situ” em função da concentração de Pani.ADBS

Blendas preparadas em solução apresentaram maior resistência à tração quando comparadas com as blendas preparadas “in situ”. Estes resultados estão de acordo com trabalhos relatados na literatura [38] e podem estar correlacionados com sub-produtos de reação da anilina na presença de SEBS, tais como oligômeros e/ou ADBS em excesso que atuam como agentes plastificantes, os quais diminuem as forças intermoleculares da matriz. É importante destacar que a Pani.ADBS utilizada para preparar blendas em solução em tolueno com o SEBS não apresentam ADBS livre, fato este confirmado pelo XPS. Entretanto, as blendas “in situ” podem apresentar o ADBS livre, uma vez que o processo de purificação, isto é retirada de todos sub-produtos de reação, não é totalmente eficiente para esta técnica. Outro fator relevante que pode ser observado na morfologia dos filmes das blendas (Figura 20) é a presença de maior quantidade de caminhos condutores presentes nas misturas preparadas pela técnica “in

situ” quando comparadas às blendas obtidas em solução (Figura 19), os quais também contribuem para a redução da resistência à tração da blenda .

A deformação até a ruptura para as blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em solução permanece constante até atingir concentrações superiores a 20 % de PAni.ADBS (Figura 21). Acima dessa concentração ocorre uma diminuição significativa nessa propriedade. Blendas preparadas “in situ” apresentam uma diminuição do alongamento até a ruptura mais acentuada com a adição de polímero condutor.

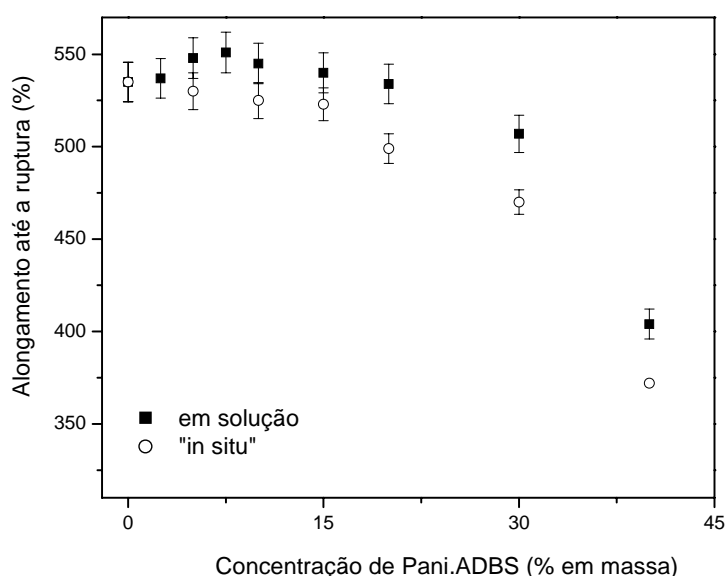


Figura 24. Alongamento até a ruptura das blendas preparadas em solução e “In situ” em função da concentração de PAni.ADBS.

O módulo de elasticidade para as blendas preparadas em solução aumentam com o aumento da quantidade de PAni.ADBS, provavelmente em consequência da restrição de movimentação molecular da matriz elastomérica pela presença da cadeia rígida do polímero condutor (Figura 22). Entretanto, para blendas “in situ” o módulo é menor quando comparado para as blendas preparadas em solução, conforme comentado anteriormente, este comportamento pode estar correlacionado ao excesso de ADBS que atua como plastificante.

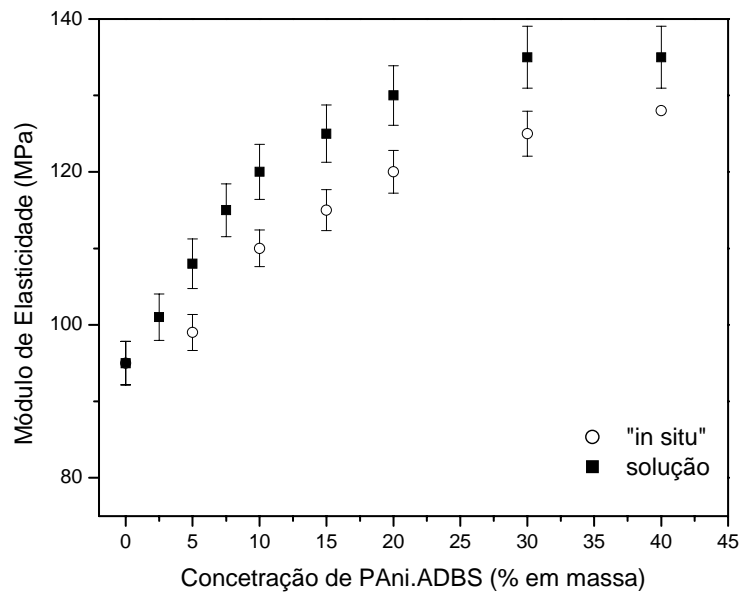


Figura 25. Módulo de elasticidade das blendas preparadas em solução e “in situ” em função da concentração de PAni.ADBS.

5.2.7 Ensaio eletromecânico

A “sensibilidade” a pressão das blendas com diferentes composições preparadas em solução e “in situ” foi avaliada a partir dos ensaios eletromecânicos. Blendas com concentrações inferiores a 30% em massa de PAni.ADBS apresentaram dificuldades para medida de condutividade elétrica em função do aumento da tensão de compressão aplicada. Desta maneira, realizaram-se ensaios eletromecânicos apenas para as blendas com concentrações superiores a 30% de PAni.ADBS.

5.2.7.1 Blendas obtidas a partir do método em solução

A Figura 23 mostra as curvas de condutividade elétrica relativa (razão entre a condutividade elétrica da amostra no estado deformado e em repouso (σ/σ_0)) em função da tensão de compressão para as blendas preparadas em solução. A blenda de SEBS/PAni.ADBS (70/30) apresentou mudança significativa de condutividade elétrica em função da pressão aplicada. A aplicação da tensão de compressão entre 0 a 230 MPa

provoca a deformação elástica da matriz e as partículas de PANi.ADBS diminuem as distâncias umas entre as outras até formar novos caminhos condutores, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica de 17 vezes em relação ao valor inicial até ser atingido pressão próxima a 230 MPa. Acima desse valor a condutividade da mistura permanece constante, evidenciando que existe uma tensão de compressão máxima ou crítica, na qual praticamente todos os caminhos condutores são formados.

Blendas de SEBS/PAni.ADBS (60/40 e 50/50) apresentaram pequena variação de condutividade elétrica com o aumento da pressão. Este fato sugere que para essas misturas já existe grande quantidade de contatos entre as partículas de PANi.ADBS e que praticamente não são alterados com o aumento da pressão aplicada.

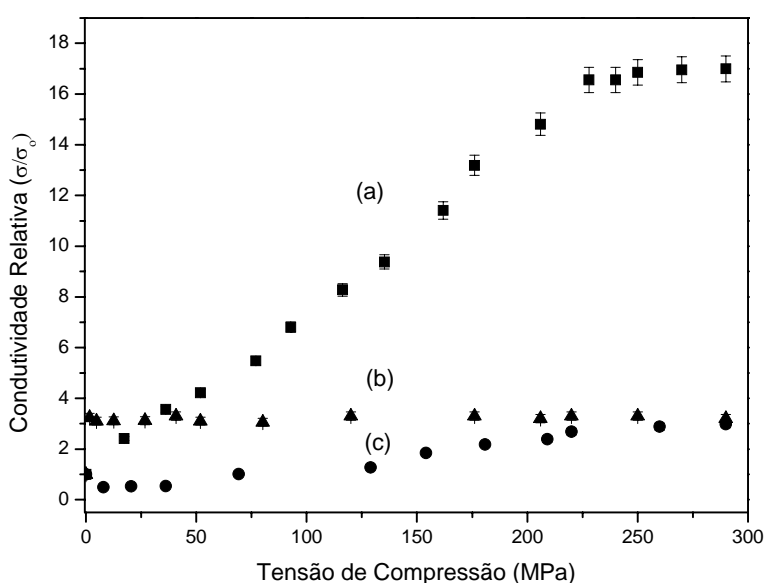


Figura 26. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em solução: (a) 70/30, (b) 60/40 e (c) 50/50.

A Figura 24 apresenta a curva de condutividade relativa em função da tensão de compressão para a blenda de SEBS/PAni.ADBS (70/30) obtidas em solução no primeiro ciclo de compressão e descompressão. No estado não deformado a blenda apresenta uma condutividade elétrica volumétrica de $6,8 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Na primeira etapa de compressão verifica-se o aumento da condutividade elétrica à medida que a pressão é aumentada. Na descompressão, isto é, com a redução da pressão a condutividade elétrica da blenda diminui. Conforme comentado anteriormente, no processo de compressão ocorre o aumento do número de contatos entre as partículas de

PAni.ADBS, enquanto que na descompressão há um afastamento entre as partículas do polímero semicondutor na matriz elastomérica. Este processo é reversível, entretanto existe uma defasagem entre os tempos de aproximação (formação de caminhos condutores) e afastamento das partículas de polianilina (destruição dos caminhos condutores) nos processos de compressão e descompressão, respectivamente. Após a retirada da pressão existe uma diferença de condutividade elétrica em relação ao início do processo de compressão/descompressão, provavelmente devido ao rearranjo das partículas de PAni.ADBS e/ou deformação plástica da matriz.

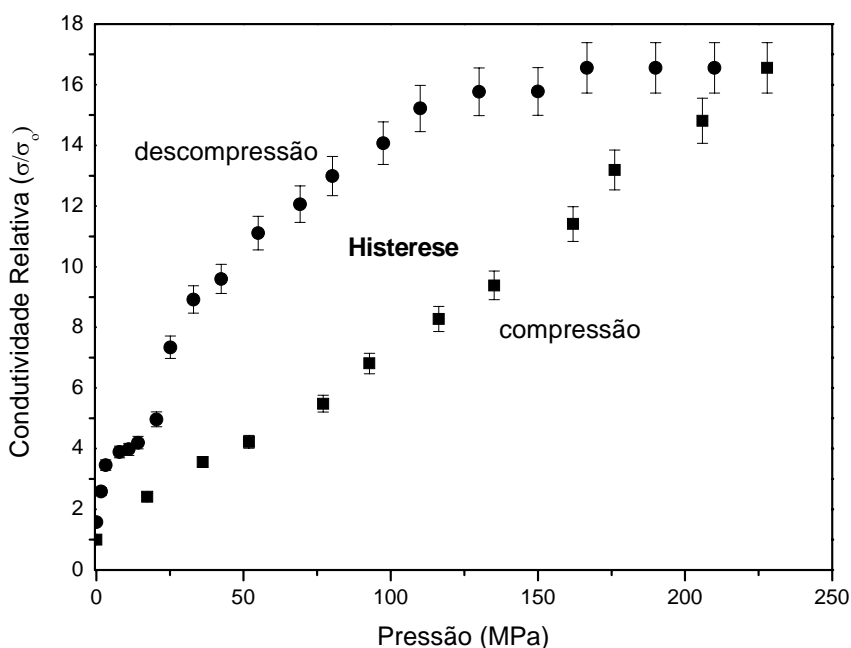


Figura 27. Condutividade elétrica em função da pressão aplicada à blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30) no primeiro ciclo de compressão/descompressão.

Para a confirmação de que o resultado apresentado anteriormente para a blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30) obtida pelo método em solução é reprodutível foram realizados ensaios eletromecânicos para três ciclos de compressão/descompressão com diferentes amostras para a mesma composição. A Figura 25 mostra que o comportamento da curva de condutividade elétrica em função da tensão nos ciclos de compressão e descompressão não é modificado. Entretanto, como sugerido anteriormente, após a primeira etapa de compressão e descompressão ocorre um rearranjo entre as partículas na matriz polimérica, ou deformação plástica da matriz

acarretando em uma mudança significativa da condutividade elétrica em relação ao segundo e terceiro ciclos.

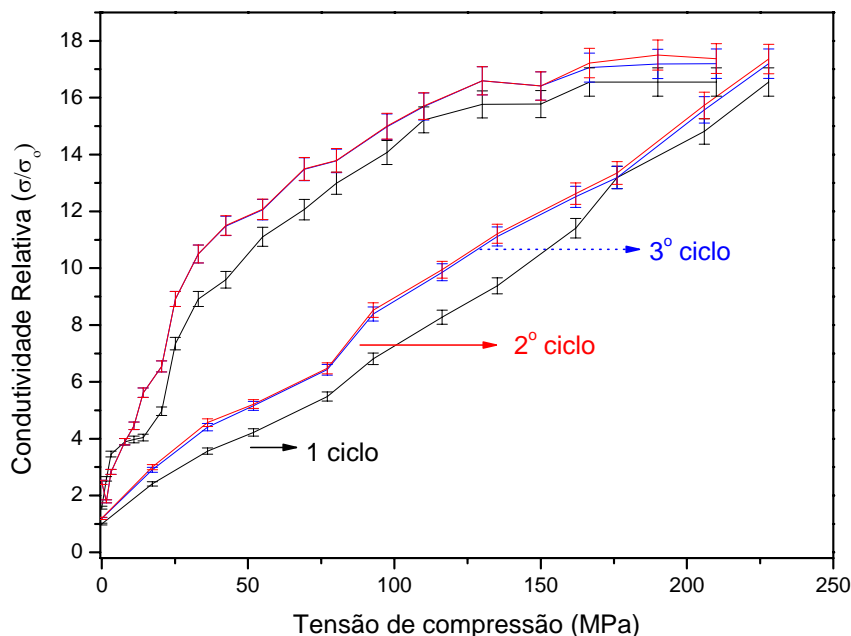


Figura 28. Condutividade elétrica em função da pressão aplicada à blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30) nos três primeiros ciclos de compressão/descompressão.

5.2.7.2 Blendas obtidas a partir do método “in situ”

As blendas de SEBS/PAni.ADBS (70/30 e 60/40) preparadas “in situ” apresentaram mudança significativa na condutividade elétrica com aumento da pressão aplicada (Figura 26). A blenda (70/30) apresentou variação de condutividade menor do que as misturas (60/40) para pressões de 0 a 50 MPa. Porém, pode-se notar que acima de 50 MPa, a condutividade elétrica da blenda SEBS/PAni.ADBS (60/40) mantém-se constante, enquanto que para a composição (70/30) a condutividade continua a aumentar até atingir 320 MPa.

É importante destacar que a blenda SEBS/PAni.ADBS (60/40) possui maior valor de condutividade elétrica volumétrica ($3,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) comparada com a blenda (70/30) ($4,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). Este fato sugere que a composição (60/40) possui menor distância entre as partículas de PAni.ADBS dispersas na matriz e, conseqüentemente apresenta variação mais significativa na condutividade elétrica para uma faixa mais

estreita de pressão (0 a 50 MPa) quando comparada à blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30).

Assim como para blendas preparadas em solução com concentrações de 50% de PAni.ADBS não houve alteração significativa na condutividade com aumento da tensão de compressão para a mistura obtida pela técnica “in situ”, para essa mesma composição. Como sugerido anteriormente, para essa concentração já existe grande quantidade de contatos entre as partículas do polímero semicondutor e que não são alterados com o aumento da pressão aplicada.

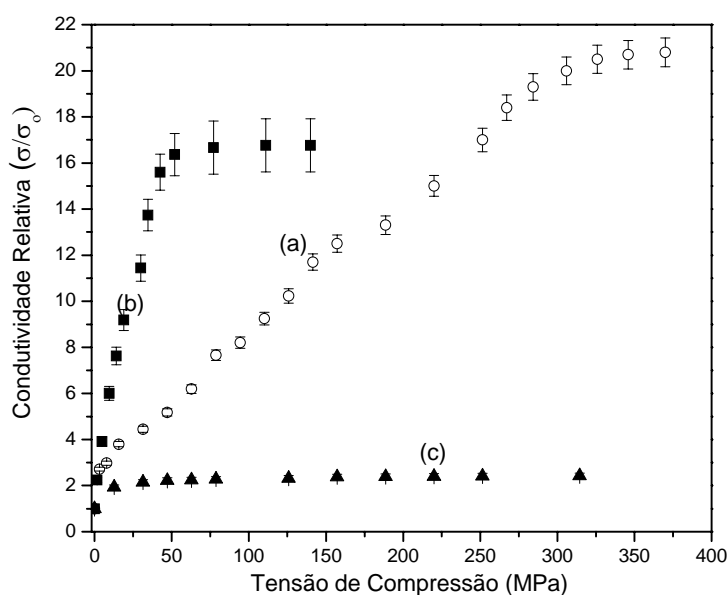
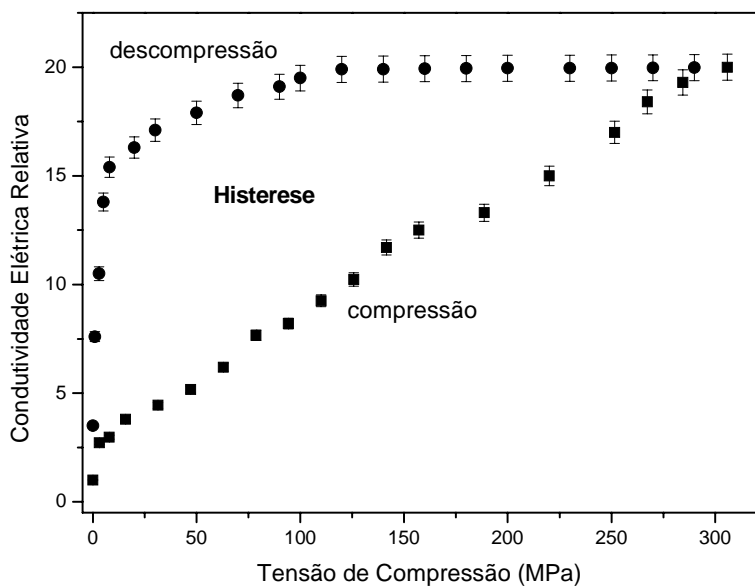
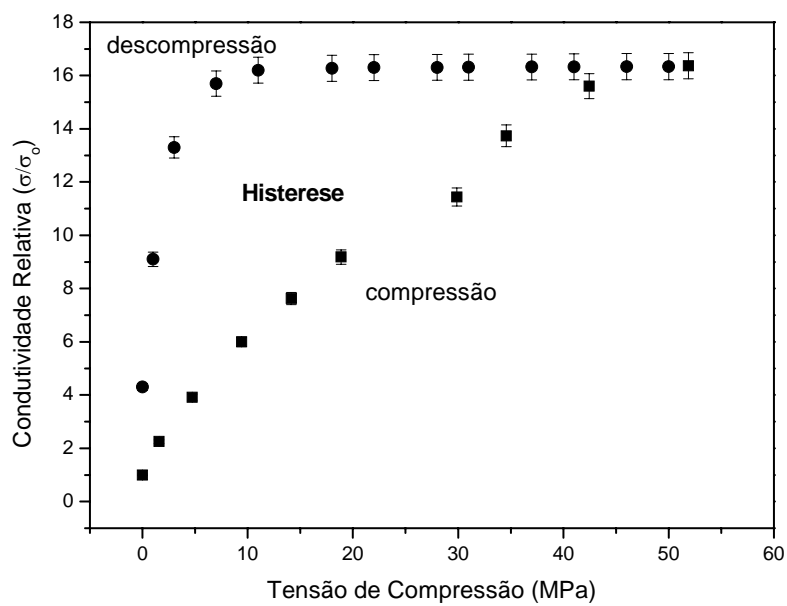


Figura 29. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ”: (a) 70/30, (b) 60/40 e (c) 50/50.

A Figura 27 a e b ilustra o comportamento das blendas de SEBS/PAniADBS (70/30) e (60/40) preparadas “in situ” quando submetidas ao ensaio eletromecânico nas etapas de compressão/descompressão. Observa-se que após o processo de compressão existe uma diferença de condutividade elétrica relativa das blendas em relação ao início do processo de compressão/descompressão. Essa diferença é mais acentuada para a blenda (60/40), uma vez que a fração em massa de matriz elastomérica, responsável pela recuperação elástica da blenda, é menor do que a para a blenda (70/30).



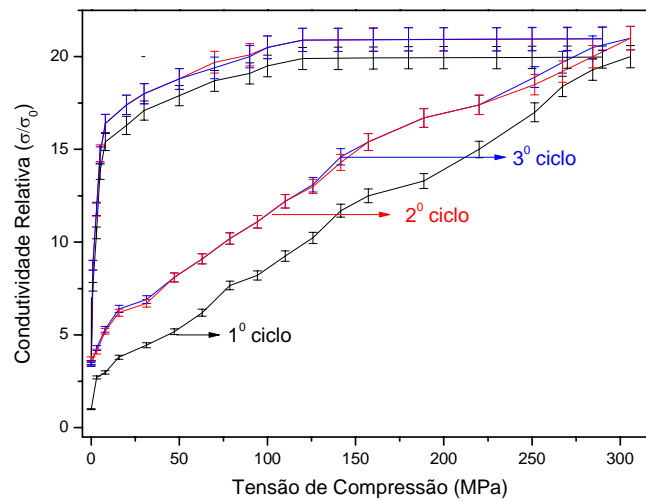
(a)



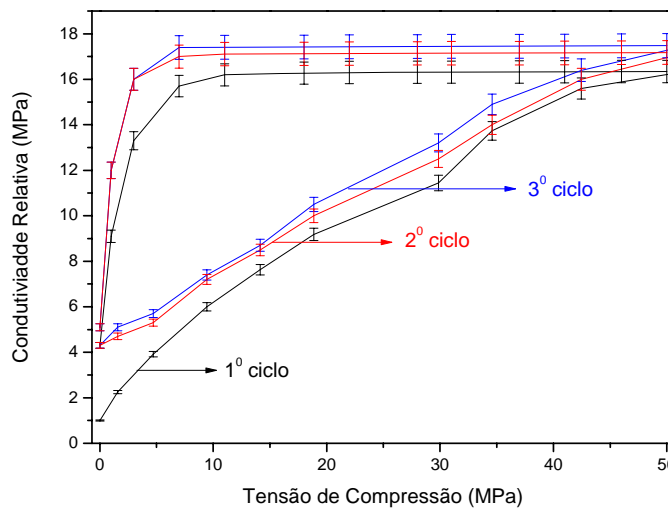
(b)

Figura 30. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ”: (a) 70/30 e (b) 60/40.

A Figura 28 mostra que o comportamento da curva de condutividade elétrica em função da tensão de compressão para três ciclos de compressão e descompressão das blendas preparadas “in situ” não é modificado. Assim como nos caso da blenda SEBS/PAni.ADBS (70/30) preparada em solução, após a primeira etapa de compressão e descompressão ocorre um rearranjo entre as partículas e/ou possível deformação plástica da matriz polimérica acarretando em uma mudança significativa da condutividade elétrica em relação ao segundo e terceiro ciclos.



(a)



(b)

Figura 31. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ”: (a) 70/30 e (b) 60/40.

A análise comparativa das curvas de condutividade relativa em função da pressão aplicada (Figura 28) mostra que o método de preparação exerce influência no comportamento eletromecânico das blendas. A blenda de SEBS/PAni.ADBS (70/30) preparada “in situ” possui um comportamento na compressão similar a mistura obtida em solução para mesma composição. Entretanto, a diferença de condutividade relativa no processo de compressão e descompressão (histerese) é maior para a blenda preparada “in situ” do que para a blenda obtida em solução. Essa diferença de comportamento pode estar relacionada com a morfologia da amostra de SEBS/PAni.ADBS preparada “in situ” e ao menor módulo de elasticidade quando comparado com a blenda preparada em solução.

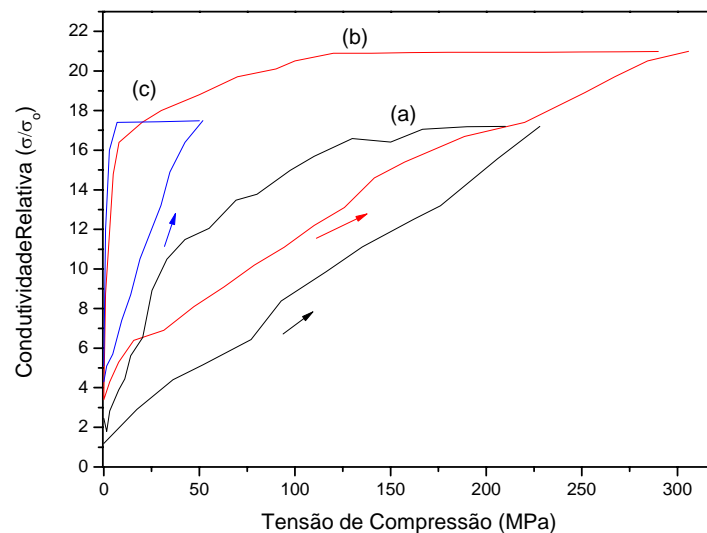


Figura 32. Condutividade elétrica relativa em função da pressão aplicada às blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas em solução: (a) 70/30 e “in situ” (b) 70/30 e (c) 60/40.

6. CONCLUSÕES

As análises de espectroscopia no infravermelho e fotoeletrônica de Raios-X confirmaram que a polianilina obtida neste trabalho está na forma de sal de esmeraldina, apresentando alto grau de protonação (0,46). A PANi.ADBS sintetizada neste trabalho apresentou valor de condutividade elétrica da ordem de 5 S.cm^{-1} .

O estudo comparativo entre as técnicas de obtenção de blendas de SEBS/PAni.ADBS realizadas nesse trabalho permitiu verificar que o método de preparação exerce influência significativa na condutividade elétrica, propriedades mecânicas e eletromecânicas do material obtido.

Filmes flexíveis SEBS/PAni.ADBS com valores de condutividade elétrica superficial de até $0,57 \text{ S.cm}^{-1}$ e $0,08 \text{ S.cm}^{-1}$ são possíveis de serem obtidas a partir da técnica de polimerização “in situ” e solubilização dos componentes em solvente comum, respectivamente. A compatibilidade entre o SEBS e PANi.ADBS contribuiu para a coalescência ordenada das partículas de PANi.ADBS, permitindo a formação de caminhos condutores em baixas concentrações do polímero condutor. As curvas de percolação para as blendas mostraram que menor limiar de percolação e maior condutividade elétrica são alcançados quando utilizado a técnica “in situ”.

Análises morfológicas demonstraram que a distribuição e dispersão das partículas de PANi.ADBS na matriz de SEBS influenciam diretamente na condutividade e propriedades mecânicas das blendas obtidas, sendo que blendas de SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ” possuem caminhos condutores mais evidentes contribuindo para valores de condutividade elétrica superiores aos encontrados para as blendas preparadas em solução. Para concentrações superiores a 20 % de PANi.ADBS, as propriedades mecânicas das blendas em solução são melhores do que as blendas obtidas pela polimerização “in situ” da anilina na matriz de SEBS. Este fato pode ser explicado pela maior quantidade de caminhos condutores de PANi.ADBS na matriz de SEBS e presença de ADBS em excesso para as blendas preparadas “in situ”.

Blendas preparadas em solução com concentração de 30% em massa de Pani.ADBS e as blendas SEBS/PAni.ADBS preparadas “in situ” (70/30) e (60/40) mostraram ser materiais promissores para serem utilizados em sensores mecânicos, uma vez que a condutividade elétrica relativa varia significativamente com o aumento da pressão aplicada.

7. SUGESTÕES

- Modificar quimicamente a matriz de SEBS através da introdução de grupos sulfônicos, para aumentar a compatibilidade entre a matriz e fase condutora e avaliar a influência da sulfonação nas propriedades mecânicas, eletromecânicas e condutividade elétrica do material.
- Preparação e caracterização de blendas através das técnicas de solução e polimerização “in situ” utilizando o Polipirrol como aditivo condutor.
- Estudar a influência da espessura das amostras de SEBS/PAni.ADBS no comportamento eletromecânico.
- Avaliar o tempo de resposta elétrica das amostras de SEBS/PAni.ADBS quando submetido a diferentes pressões.
- Preparar blendas com diferentes matrizes elastoméricas e analisar a influência da matriz no comportamento eletromecânico das blendas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mattoso, L. H. C., *Química Nova* 19, 388-399 (1996). “Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades”.
- [2] Gerhard, A. K., (1986), - “Semiconducting and Conducting with aromatic and heteroaromatic units”. *Handbook of conducting Polymers*. Skothein, T. A., New York, v. 1, cap. 1, p 351-399.
- [3] Tsotra, P., Friedrich, K., (2004), - *Synthetic Metals* 143, 237-242, - Thermal Mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends.
- [4] Barra, M. O. G., (2001), - *Tese em Ciências e Tecnologia de Polímeros*, - “Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etilenoacetato de Vinila”.
- [5] Amaral, P. T., Barra, G. M. O., Barcia, F. L., Soares, B. G., (2001), - *Polímeros: Ciência e tecnologia*, vol 11, nº 3, p. 149-157, - Estudos das Propriedades de Compósitos e Resinas Epoxídica.
- [6] De Paoli, M.-A., Faez, R., Martin, I. M., Rezende M. C., (2001), - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, p. 121-125, - Acompanhamento do Processamento de Elastômeros condutores por Microscopia Eletrônica de Varredura.
- [7] Barra, G. M. O., Roeder, J., Soldi, V., Pires, A. T. N., Agnelli, J. A. M., (2003), - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 2, p. 94-101, - Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agentes Compatibilizantes.
- [8] Leyva, M. E., Barra, G. M. O., Soares, B. G., Khastgir, D., (2002), - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 3, p. 197-205, - Mistura PANi.ADBS/SBS Obtida po Polimerização “in situ”: Propriedades Elétricas, Dielétricas e Dinâmico-Mecânica.
- [9] De Paoli, M. A., Peres, R. C. D., Duek, E. A. R., (1994), - *Current Topics in Electrochemistry* 3, 409-421, - Electrochromism of conductive polymer blends.
- [10] Albuquerque, J. E. de, Mattoso, L. H. C., Faria, R. M., Masters, J. G., MacDiarmid, A. G., (2004), - *Synthetic Metals* 146, 1-10, - Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy.
- [11] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., (1995), - *Synthetic Metals* 69, 85-92, - Secondary doping in polyaniline.
- [12] Xie, H., Ma, Y., Guo, J., (2001), - *Synthetic Metals* 123, 47-52, - Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites.
- [13] Österholm, J. E., Cao, Y., Klavetter, F., Smith, P., (1994), - *Polymer* 35, 2902-2906, - Emulsion polymerization of aniline.

- [14] Kinler, P. J., Liu, J., Ding, Y., Graham, C. R., Remsen, E. E., (1998), - *Macromolecules* 31, 1735-1744, - Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline.
- [15] Levon, K., Margolina, A., Patashinsky, A. Z., (1993) - *Macromolecules* 26, 4061-4063, - Multiple percolation in conducting polymer blends.
- [16] Knackstedt, M. A. and Roberts, A. P., (1996) - *Macromolecules* 29, 1369-1371, - Morphology and macroscopic properties of conducting polymer blends.
- [17] Barra, G. M. O., Leyva, M. E., Soares, B. G., Sens, M., (2002), - *Synthetic Metals* 130, 239-245, - Solution-cast blends of polyaniline-ADBS with EVA copolymers.
- [18] Faez, R., De Paoli, M. A., (2001), - *European Polymer Journal* 37, 1139-1143, A conductive rubber based on EPDM and polyaniline: I. Doping method effect.
- [19] Xie, H. Q., Ma, Y. M., Guo, J. S., (1998), - *Polymer* 40 , 261-265, - Conductive polyaniline-SBS composites from in situ polymerization.
- [20] Soares, G. B., Amorin, S. G., Souza, G. F., Oliveira, G. M., Pereira da Silva, J. E., (2005) – *Synthetic Metals*, p. 91 – 98, The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber.
- [21] Barra, G. M. O., Jacques, L. B., Oréface, R. L., Carneiro, J.R.G., (2004), - *European Polymer Journal* 40 , p. 2017 - 2023, – Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers.
- [22] Lee, W.-J., Kim, Y.-J., Jun, Mi-OK, Kim, Do-H., Cho D. L. and Kaang, S., (2001), - *Synthetic Metals* 123, p. 327-333, - Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites.
- [23] Vicentini, D. S., Barra, G. M. O., Bertolini, J. R., Pires, A. T. N., (2007) - *European Polymer Journal* 43, p. 4565-4572, - Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity.
- [24] Domenech, S. Susana , *Novos Materiais Condutores para Estudos Biomecânicos: Produção de Misturas Físicas Poliméricas Constituídas por Polianilinas e Borrachas de EPDM*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2002. **Tese de Doutorado**.
- [25] Soares. B. G., Leyva, M. E., Barra, G. M. O., Khatsgir, D., (2006), - *European Polymer Journal* 42, p. 676-686, - Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques.
- [26] Jr. Souza, F. G., Michel, R. C., Soares, B. G., (2005), – *Polymer Testing* 24, p. 998-1004, - A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites.

- [27] Knite, M., Teteris, V., Kiploka A., Kaupuzs, (2004), - *Sensors and Actuators A Physical* 110, p. 142-149, - Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials.
- [28] Mahmoud, W. E., Lawindy, A. M. Y. El-, Eraki, M. H. El-, Hassan H. H., (2007), - *Sensors and Actuators A Physical* 136, p. 229-233, Butadiene acrylonitrile rubber loaded fast extrusion furnace black as a compressive strain and pressure sensors.
- [29] Lu, J. Chen, X., Lu, W., Chen, G., (2006), *European Polymer Journal* 42, p. 676-686, - The piezoelectric behavior of polyethylene/foiated graphite nanocomposites.
- [30] Radhakrishnan, S., Kar, S. B., (2005), - *Sensors and Actuators A Physical* 120, p. 474-481, - Role of non-linear processes in conducting polymer blends for piezo-sensors Part 2: Studies on polyaniline/SBS blends.
- [31] De Paoli, M. A.– *Cadernos Temáticos Química Nova na Escola* - Plásticos Inteligentes, Edição Especial - Maio 2001, p. 9 - 12.
- [32] Gospodinova, N., Mokreva, P., Terlemezyan, L., (1995), - *Polymer* 36, p. 743-746, - Oxidative polymerization of aniline: a new area in cationic polymerization.
- [33] Barra, G. M. O., Leyva, M. E., Gorelova, M. M., Soares, B. G., (2001), - *Journal of Applied Polymer Science* 80, p. 556-565, - X-Ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzene sulfonic acid as a function of sythetic method.
- [34] Fraoua, K., Delamar, M., Andreiux, C. P., (1998), - *Synthetic Metals* 97, p. 91-95, - XPS study of polyaniline during reduction role of the waiting time.
- [35] Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, K. L., (1994), - *Polymer* 35, p. 3193-3199, - X-ray photoelectron spectroscopic characterization of protonation of polyaniline films by polymeric acids.
- [36] Giroto, E. M., Santos, I.A., (2002), *Química Nova* 25, p. 639-647, - *Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente.*
- [37] Haba, Y., Segal, E., Narkis, M., Titelman G. I. and Siegmann A., (1999), - *Synthetic Metals* 106, p. 59-66, - Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion.
- [38] Viviane Xavier Moreira. Desenvolvimento de misturas a base de polianilina e resina epoxídica. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2005. **Tese de Doutorado.**