

DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS CONDUTORAS DE RESINA EPOXÍDICA E POLIANILINA

Viviane Xavier Moreira

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (Ciência e Tecnologia de Polímeros), realizada sob a orientação da professora Bluma Guenther Soares.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Rio de Janeiro, RJ-Brasil

Tese de Doutorado: Desenvolvimento de misturas condutoras de resina epoxídica e polianilina

Autor: Viviane Xavier Moreira

Orientadora: Prof. Bluma Guenther Soares

Data da defesa:

Aprovada por:

Prof. Bluma Guenther Soares, Titular, Presidente
Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes
Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, D.Sc
Departamento de Materiais /UFSC

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel
Instituto de Macromoléculas/UFRJ

FICHA CATALOGRÁFICA

Moreira, Viviane Xavier

“Desenvolvimento de misturas condutoras de resina epoxídica e polianilina”. Rio de Janeiro: IMA-UFRJ; 2005

172 páginas

Tese de Doutorado - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ, 2005

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1. Polianilina | 2. Resina epoxídica |
| 3. Misturas epóxi/PAni.DBSA | 4. Misturas epóxi/PAni.CSA |
| 5. Mistura física | 6. Mistura por polimerização “in situ” |
| 7. Propriedades elétricas | 8. Propriedades mecânicas |
| 9. Condutividade elétrica superficial | 10. Propriedades dielétricas |

I- Título

II- Série

Esta Tese foi realizada nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ) com auxílio da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), do Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG) da UFRJ.

Parte desta Tese foi apresentada e publicada nas seguintes reuniões científicas:

- **7º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Belo Horizonte, MG – 9 a 13 de novembro de 2003. “Estudo das propriedades dielétricas de compósitos condutores de resina epoxídica e polianilina” - Viviane X. Moreira, María Elena L. González, Thiago P. Amaral, Guilherme M. O. Barra, Fábio L. Barcia e Bluma G. Soares.
- **58º Congresso Anual da ABM** – Rio de Janeiro, RJ – 21 a 24 de julho de 2003. “Estudo das propriedades elétricas e dielétricas de compósitos de resina epoxídica e polianilina” - Viviane X. Moreira, María Elena L. González, Thiago P. Amaral, Guilherme M. O. Barra, Fábio L. Barcia e Bluma G. Soares.

Parte desta Tese foi publicada nos seguintes periódicos:

- “Morphology and dielectric properties of epoxy network modified by end functionalized liquid polybutadiene”, Fábio L. Barcia, María Elena L. González, Viviane X. Moreira, Bluma G. Soares e Dipak Khastagir. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics** **42**, 4053-4062.

Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal de Rio de Janeiro como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc) em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS CONDUTORAS DE RESINA EPOXÍDICA E POLIANILINA

Viviane Xavier Moreira

2005

Orientador: Prof. Bluma Guenther Soares

Polianilina (PAni) protonada com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) (PAni.DBSA) e canforssulfônico (PAni.CSA) foram preparadas a partir da síntese em emulsão, envolvendo uma única etapa. Misturas envolvendo resina epoxídica de éter de diglicidila de bisfenol A (DGEBA) e PAni foram preparadas utilizando-se diferentes técnicas, tais como, mistura física com o pó e a emulsão direta do aditivo condutor e a partir da síntese da polianilina na presença da resina epóxi (polimerização "in situ"). As misturas foram curadas com dois tipos de agentes de cura, um de natureza básica a base de TETA e outro sistema de natureza ácida, constituído de anidrido e catalisador. Estudos de misturas físicas com o pó de PAni.DBSA, revelaram que o endurecedor a base de TETA provoca o fenômeno de desdopagem. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), revelaram que existe reação entre a PAni.DBSA e a resina, e ainda, que existe uma razão estequiométrica TETA/PAni que permite minimizar o efeito da desdopagem. As misturas obtidas pelas diferentes técnicas foram curadas com o sistema anidrido/catalisador e foram estudadas a mudança da condutividade superficial com a composição de PAni.DBSA (limiar de percolação), a estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA) a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A influência da PAni nas relaxações da resina epoxídica e na energia ativação da transição vítrea (T_g) foram estudadas por análise termodielétrica (DETA). As propriedades mecânicas de resistência à tração e flexão, bem como a avaliação da adesão pelo teste de cisalhamento, foram obtidas em função da técnica de mistura e das naturezas do agente dopante e de cura.

Abstract of Thesis submitted to the Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal de Rio de Janeiro in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.) in Science and Technology of Polymers.

DEVELOPMENT OF CONDUCTIVE BLENDS OF EPOXY RESIN AND POLYANILINE

Viviane Xavier Moreira

2005

Thesis Supervisor: Prof. Bluma Guenther Soares

Polyaniline (PAni) protonated with dodecylbenzenesulfonic acid (PAni.DBSA) and canforsulfonic acid (PAni.CSA) was prepared by one step emulsion process. Blends of epoxy resin of diglycidil ether of bisphenol A (DGEBA) and PAni were prepared by different techniques, such as, physical blending with the powder and the direct emulsion of conductive additive and by "in situ" polymerization of aniline in the presence of epoxy resin. The blends were cured with two types of cure agents, one of basic nature based in TETA and other system of acid nature, of anhydride and catalyst. Studies of physical blending with the powder showed that cured agent improved the desdoped phenomena. Analysis of differential scanning calorimetric (DSC), showed the existence of the reaction between the PAni.DBSA and resin, also, the existence of the stoichiometric ratio TETA/PAni that minimizes the desdoped effect. The blends obtained by different techniques were cured by anhydride/catalyst system and were studied the variation of superficial electrical conductivity with the composition (percolation threshold), the thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA) and the morphology by scanning electronic microscopy (SEM). The influences of PAni in the relaxations of epoxy resin and in the activation energy of glass transition (T_g) were studied by thermodielectric analysis (DETA). The mechanical properties of tension and flexural strength, such as the evaluation of adhesion properties by shearing test, were obtained in function of blending technical and nature of dopant and cure agent.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e pelo Seu imenso amor.

A minha família, meus pais e meu irmão, João, Luiza e Victor Hugo, pelo amor, apoio e confiança durante todos esses anos.

A Prof. Bluma Guenther Soares por todos os anos de trabalho e convivência. Pelo exemplo de profissional, amor e dedicação à Pesquisa que sempre nos apresentou. Pelo carinho e por toda orientação na vida profissional e pessoal, sempre nos acolhendo e confortando nos momentos difíceis. A você, o meu MUITO OBRIGADO.

A Edmar Barbosa de Faria pela confiança, admiração, carinho e apoio na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Cândida, Marcelo, Rodney Luiz, e a todos os amigos do Sítio Academia pelos momentos de alegria e descontração.

Ao meu amigo Guilherme, pela amizade, apoio e confiança muito importantes na realização desta Tese.

Ao meu amigo Filiberto pela valiosa orientação profissional e incentivo neste trabalho.

A meus queridos amigos que se tornaram irmãos Alex, Anderson, Fábio Barcia, Fernanda Lopes, María Elena e Viviane González, por todos os gestos de carinho e amor.

Aos jovens profissionais do laboratório J-112, Ana Paula, Patrícia, Renata, Robson, Shimenne e Werner, pela admiração, carinho e profissionalismo.

A todos os amigos do laboratório de ontem e de hoje, Ana Catarina, Ana Cristina, Caio, Claudia Elias, Fabrício, Fernando, Francisco, Gabriel, Geiza, Luciana Spinelli, Márcia Dórea, Márcia Oliveira, Maurício, Paulo Jansen, Paulo

Picciani, Paulo Roberto, Soraya, Simone, Thiago e Yure pela presença e amizade na realização deste trabalho.

A todos os funcionários do IMA, em especial meus sinceros agradecimentos às professoras Elizabete Lucas, Elizabeth Monteiro e Regina Célia e aos funcionários Arceu, Bete, Dalva, Carminha, Cristina, Geraldo, Márcia Benzi, Maria, Terezinha, Valdeci, Wilson e Zezinho, e a todos que direta e indiretamente contribuíram para elaboração e confecção desta Tese.

“Posso, tudo posso Naquele que me fortalece. Nada e ninguém no mundo vai me fazer desistir. Eu vou sofrendo, mas seguindo enquanto tantos não entendem. Vou cantando minha história, profetizando. Que eu posso, tudo posso...em Jesus

E mesmo quando a visão se turva e o coração só chora. Mas na alma há certeza da vitória”

(Trecho retirado da música Tudo Posso, de Celina Borges)

A Deus

A minha mãe Luiza

A minha amiga Maria Elena

INDICE GERAL

	PÁGINA
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Objetivos	3
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica	4
3.1) Síntese e dopagem química da polianilina	4
3.2) Misturas de polianilina com polímeros convencionais	10
3.2.1) Mistura física (<i>Dry blending</i>)	12
3.2.2) Polimerização do polímero condutor na matriz do polímero isolante ou polimerização “ <i>in situ</i> ”	12
3.3) Resina epoxídica e a cura com endurecedores	13
3.4) Misturas envolvendo resina epoxídica e polianilina	16
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	35
4.1) Reagentes e solventes	35
4.2) Equipamentos	37
4.3) Metodologia	38
4.3.1) Síntese da polianilina protonada com diferentes ácidos sulfônicos	38
4.3.1.1) Síntese em emulsão	38
4.3.2) Técnicas de caracterização dos polímeros obtidos	38
4.3.2.1) Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)	38
4.3.2.2) Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	39
4.3.2.3) Determinação da estabilidade térmica	39
4.3.2.4) Determinação da condutividade elétrica superficial	39
4.3.2.5) Análise morfológica	41
4.3.3) Preparação de misturas de resina epoxídica e PAni	41
4.3.3.1) Preparação das misturas a partir da mistura física resina epoxídica e o pó da PAni	41

4.3.3.2) Preparação das misturas partir da mistura física resina epoxídica e emulsão da PANi	41
4.3.3.3) Mistura por polimerização “ <i>in situ</i> ”	42
4.3.4) Técnicas de caracterização das misturas de resina epoxídica e PANi	43
4.3.4.1) Ensaio dinâmico empregando-se calorimetria diferencial de varredura	43
4.3.4.2) Propriedades elétricas	43
4.3.4.3) Avaliação qualitativa do grau de dopagem	43
4.3.4.4) Determinação da estabilidade térmica	43
4.3.4.5) Análise morfológica	44
4.3.4.6) Avaliação das propriedades dielétricas	44
4.3.5) Avaliação das propriedades mecânicas	45
4.3.5.1) Teste de resistência à tração	45
4.3.5.2) Teste de resistência à flexão	45
4.5.5.3) Teste de cisalhamento	45

Capítulo 5 - CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES

5.1) Introdução e objetivos específicos	48
5.2) Resultados e discussão	48
5.2.1) Caracterização da polianilina obtida por síntese em emulsão	48
5.2.2.1) Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-visível)	48
5.2.2.2) Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	51
5.2.2.3) Análise termogravimétrica (TGA)	53
5.2.2.4) Condutividade elétrica superficial	56
5.2.2.5) Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	57
5.3) Conclusões parciais	58

Capítulo 6 - MISTURA FÍSICA DE RESINA EPOXÍDICA/PANI.DBSA CURADA COM ENDURECEDOR A BASE DE TETA	60
6.1) Introdução e objetivos específicos	60
6.2) Resultados e discussão	61
6.2.1) Preparação das misturas	61
6.2.2) Caracterização das misturas	61
6.2.2.1) Avaliação da influência da PANi.DBSA no processo de cura do sistema resina epoxídica-TETA	61
6.2.2.3) Evidência qualitativa da desdopagem por UV-Visível	70
6.2.2.4) Avaliação da estabilidade térmica das misturas	72
6.2.2.5) Análise morfológica	73
6.2.2.6) Avaliação das propriedades dielétricas	74
6.3) Conclusões parciais	81
Capítulo 7 - MISTURA FÍSICA RESINA EPOXÍDICA/PAni CURADA COM SISTEMA ANIDRIDO/CATALISADOR	83
7.1) Introdução e objetivos específicos	83
7.2) Resultados e discussão	84
7.2.1) Preparação das misturas	84
7.2.2) Caracterização das misturas	84
7.2.2.1) Determinação das propriedades elétricas das misturas	84
7.2.2.2) Avaliação da estabilidade térmica das misturas	90
7.2.2.3) Análise morfológica	93
7.2.2.4) Avaliação das propriedades dielétricas	97
7.3) Conclusões parciais	106
Capítulo 8 - MISTURA POR POLIMERIZAÇÃO “IN SITU”	109
8.1) Introdução e objetivos específicos	109
8.2) Resultados e discussão	109

8.2.2) Caracterização das misturas	110
8.2.2.1) Determinação das propriedades elétricas das misturas	110
8.2.2.2) Avaliação das interações entre PANi e resina epoxídica durante a polimerização in situ	114
8.2.2.3) Avaliação da estabilidade térmica das misturas	118
8.2.2.4) Análise morfológica	120
8.2.2.5) Avaliação das propriedades dielétricas	125
8.3) Conclusões parciais	127
Capítulo 9 - AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS DE RESINA EPOXÍDICA E POLIANILINA	129
9.1) Introdução e objetivos específicos	129
9.2) Resultados e discussão	129
9.2.1) Preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos	129
9.2.2) Avaliação das propriedades mecânicas das misturas	131
9.2.2.1) Determinação das propriedades de resistência à tração	131
9.2.2.2) Determinação das propriedades de resistência à flexão	141
9.2.2.3) Avaliação das propriedades mecânicas das juntas de cisalhamento	145
9.3) Conclusões parciais	147
Capítulo 10 - CONCLUSÕES GERAIS	150
Capítulo 11 - SUGESTÕES	153
Capítulo 12 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154
ÍNDICE DE TABELAS	165
ÍNDICE DE FIGURAS	167

1. INTRODUÇÃO

Desde a síntese bem sucedida do poli(acetileno) condutor em 1977 por Shirakawa e colaboradores [1], os polímeros intrinsecamente condutores (ICP – “intrinsically conducting polymers”) têm despertado grande interesse devido ao seu potencial de aplicações em baterias, dispositivos eletrocromicos, sensores, revestimentos, etc [1,2]. Os polímeros constituem uma classe de materiais denominada “metais sintéticos” (Synthetic Metals) que combinam as propriedades químicas e mecânicas dos polímeros com as propriedades eletrônicas dos metais e semicondutores [3]. Estes polímeros tornam-se condutores a partir da parcial oxidação ou redução, um processo comumente denominado como *protonação*. Tem sido demonstrado que as propriedades elétricas dos polímeros condutores podem ser reversivelmente alteradas em uma ampla faixa, desde material isolante até condutor metálico [3]. Estes novos materiais estão sob intensa pesquisa e desenvolvimento, tanto em inúmeros grupos de pesquisa, como também, por indústrias química e eletrônica. Suas características peculiares tem aberto novos campos de aplicação no desenvolvimento de produtos industriais e de consumo [4]. Entretanto, o maior obstáculo para o desenvolvimento dos polímeros condutores têm sido a modesta estabilidade química e/ ou improcessabilidade, o que torna difícil seu processamento convencional para produção do artefato final [4].

A polianilina (PAni) foi obtida por acaso, em 1862, por H. Letherby [3,5] ao realizar a reação de eletrólise na presença de anilina. As propriedades eletroquímicas foram discutidas pela primeira vez em 1876 por Goppelsröder [6]. As primeiras tentativas para o controle da síntese por via química e a caracterização físico – química foram realizadas por Green e Woodhead [7]. Por volta de 1960, Jozefowicz e colaboradores [7] em seus trabalhos permitiram uma maior compreensão das propriedades desses materiais. Em 1983, MacDiarmid e colaboradores redescobriram a polianilina como polímero condutor [8].

Dentre os polímeros condutores, a polianilina tem recebido grande atenção pela sua estabilidade química em condições ambientais e facilidade de polimerização da anilina. Além disso, ela se torna condutora a partir de um simples processo de protonação [2,3], isto é, sem que ocorra a alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Os nitrogênios do tipo imina podem estar total ou parcialmente protonados, obtendo-se o polímero na

forma de sal (forma dopada). O grau de protonação da forma base (não dopada) depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante [2]. A estrutura e composição química da polianilina na forma base são dadas por uma fórmula genérica ilustrada na Figura 1 [2,9].

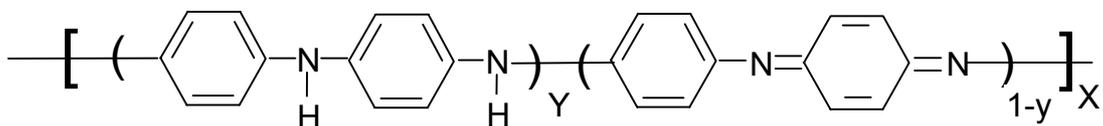


Figura 1. Estrutura química da polianilina representada por suas unidades constitucionais repetitivas [2,9].

As resinas epoxídicas ou simplesmente resinas epóxi constituem a classe mais importante de polímeros termorrígidos utilizados em adesivos, matrizes para compósitos reforçados e revestimentos. Estes materiais apresentam excelentes propriedades mecânicas e térmicas como resultado da natureza química dos monômeros iniciais e do alto grau de reticulação [10,11]. Devido à capacidade de conferirem boas propriedades anticorrosivas ao recobrimento, são usados na formulação de tintas protetoras de alto desempenho para manutenção industrial, revestimentos de alta resistência química, de alta aderência, excelente resistência à abrasão, além de serem particularmente importantes na formulação de tintas marítimas [12].

A preparação de misturas condutoras a partir de um polímero condutor com um polímero convencional é uma tentativa para obtenção de materiais que combinem as propriedades mecânicas e a boa processabilidade dos polímeros convencionais, com o comportamento elétrico, ótico e magnético dos polímeros condutores [9].

É cada vez mais freqüente na literatura, estudos relacionados às propriedades elétricas e eletroquímicas de misturas envolvendo resina epoxídica e polímeros condutores e suas possíveis aplicações [13-16]. A proposta da Tese em questão é o desenvolvimento e a caracterização de compósitos condutores, usando resina epoxídica e polianilina dopada com dois diferentes ácidos sulfônicos: ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e ácido e ácido canforssulfônico (CSA), empregando endurecedores do tipo amina e anidrido.

2. OBJETIVOS

O objetivo da Tese é o desenvolvimento de misturas constituídas de resina epoxídica e polianilina a serem utilizadas como revestimento anticorrosivo para superfícies metálicas. Para que o revestimento em questão apresente o desempenho desejado, é necessário que o polímero condutor esteja bem disperso na matriz epoxídica (originando um filme o mais homogêneo possível) e que as características condutoras da polianilina sejam mantidas após a etapa de cura. Para atingir esses objetivos propõem-se estudar:

- a) o efeito da natureza do agente de protonação na condutividade elétrica do polímero condutor e no grau de dispersão desse aditivo na matriz epoxídica;
- b) o efeito da natureza do agente endurecedor (do tipo amina ou anidrido) na condutividade elétrica do sistema termorrígido;
- c) o efeito da técnica de mistura entre os componentes no grau de dispersão, na condutividade elétrica e nas propriedades mecânicas das misturas. Para tanto, serão preparadas misturas físicas entre os componentes e mistura a partir da polimerização da anilina na presença de resina epoxídica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Síntese e dopagem química da polianilina

A polimerização química da anilina tem a grande vantagem de produzir polímeros condutores em escala industrial e, em alguns casos, pode-se obter polímeros de alto peso molecular, o que favorece a condutividade elétrica e a resistência mecânica [2].

A síntese química da polianilina pode ser realizada utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3), e meios ácidos (inorgânicos: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , poliácidos como, poli(vinil sulfônico) (PVS) e poli(estireno sulfônico) (PSS) e ácidos orgânicos funcionalizados como, dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), β -naftaleno sulfônico (NSA) e canforsulfônico (CSA)). O rendimento, a estrutura e propriedades dependem do pH, tipo de ácido, razão agente oxidante/anilina, temperatura e tempo de reação [17].

Na Figura 1 (página 2), y e $(1-y)$ representam as unidades das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor $y=1$ representa o polímero completamente oxidado (contém somente nitrogênio do tipo imina). O valor de y pode apresentar os valores de 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, que correspondem a diferentes graus de oxidação conhecidos por leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, respectivamente [2,3].

Na dopagem ou protonação química, a polianilina na forma base é adicionada a um meio ácido, formando-se um sal polimérico que é constituído de um macrocátion e um contra íon, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação à polianilina não dopada [2]. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem a polianilina alcança os maiores valores 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 ilustrado na Figura 2. Os dois polarons se separam devido a repulsões eletrostáticas, estabilizando-se [2,9]. 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. Estudos relatados na literatura sugerem que a protonação da polianilina [2,9,18] não é homogênea. Na verdade ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões protonadas isolantes [9,18].

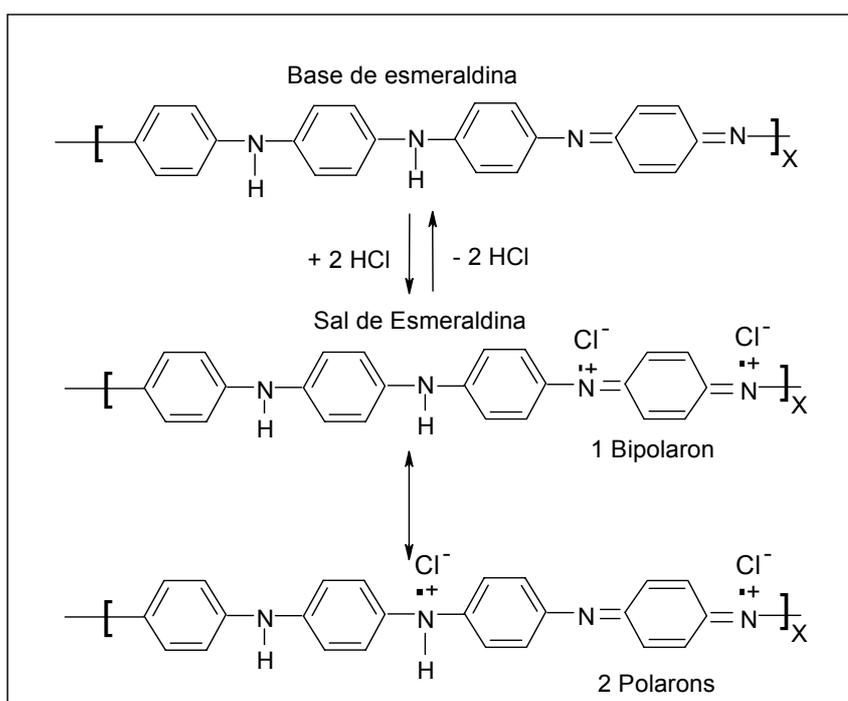


Figura 2. Esquema de mecanismo de protonação da base de esmeraldina [9].

Outro fenômeno relacionado à condutividade elétrica é o fenômeno de *dopagem secundária*, no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas, efeito este acompanhado por um aumento adicional na condutividade da polianilina [19-22].

A condutividade pode ser considerada, de uma maneira geral, como composta por três componentes: a condutividade intramolecular (σ_{intra}); a condutividade intermolecular (σ_{inter}); e a condutividade entre domínios em um filme (ou entre partículas se o polímero estiver na forma de pó) (σ_{domin}) [19]. Desta forma, espera-se que a mudança na conformação molecular de forma enovelada para cadeias mais estendidas irá contribuir para um decréscimo na componente σ_{intra} e concomitantemente um acréscimo na componente σ_{inter} , visto que, cadeias

estendidas são mais facilmente cristalizáveis do que cadeias emaranhadas [19,20]. O aumento das interações entre cadeias que ocorre entre as regiões cristalinas são comparáveis às interações entre as regiões amorfas o que irá favorecer um aumento na condutividade intermolecular.

Pode-se observar que a conformação da cadeia polimérica é dependente do solvente com o qual o polímero está em contato. Desta forma, pode-se dizer que o solvente age como um “segundo dopante” para o polímero, promovendo um aumento na condutividade de aproximadamente três ordens de grandeza. A Figura 3 ilustra as principais características deste tipo de dopagem, para várias misturas de clorofórmio e m-cresol. O aumento na quantidade de m-cresol na solução de polianilina dopada com CSA promove uma mudança conformacional, que é acompanhada pelos seguintes efeitos: i) aumento da viscosidade da solução, ii) diminuição da energia de transição eletrônica (UV-Visível) com a formação de um promotor livre deslocalizado (deslocalização do polaron), iii) aumento da condutividade elétrica do filme. Estes resultados são consistentes com a obtenção de cadeias mais estendidas e portanto mais organizadas. Uma emulsão de alta viscosidade é obtida e posteriormente o complexo PAni.DBSA é precipitado na forma de pó verde escuro pela adição de acetona [19].

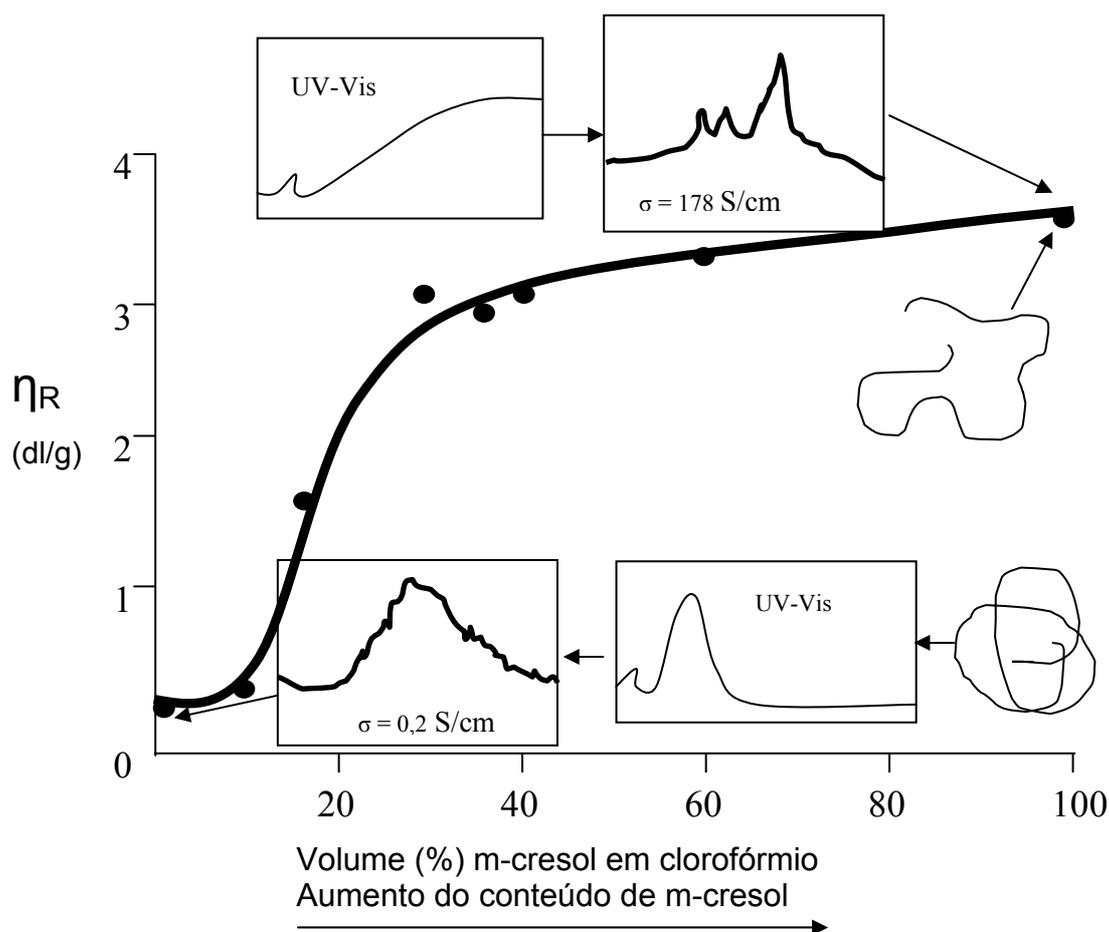


Figura 3. Dopagem secundária. Correlação entre a viscosidade (η_R) da polianilina dopada com ácido canforsulfônico (CSA) em soluções de clorofórmio e m-cresol; espectro eletrônico (UV-Vis) e difratograma de raio-X de filmes de polianilina.CSA preparadas com as composições de solventes indicadas [19].

A polianilina na forma de sal de esmeraldina (ES) parcialmente protonada pode ser obtida quimicamente [23,24] através da síntese convencional que consiste na polimerização da anilina em meio ácido (HCl ou H_2SO_4 1 M) com a adição controlada do persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) como agente oxidante. O produto resultante é um pó verde escuro (sal de esmeraldina) que é normalmente representado como PAni.HCl (polianilina protonada com ácido clorídrico) ou PAni. H_2SO_4 (polianilina protonada com ácido sulfúrico), insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, devido à rigidez da cadeia polimérica e às fortes interações do tipo ponte de hidrogênio intermolecular. A polianilina pode ser desprotonada quando tratada em solução de NH_4OH por 15 horas, obtendo-se a base de esmeraldina (EB) em forma de pó com coloração azul escura e brilho metálico [25]. Apesar das polianilinas dopadas com ácidos inorgânicos apresentarem consideráveis valores de condutividade, são materiais de baixo processamento por fusão e insolúvel em

solventes orgânicos. Em decorrência deste fato, vários estudos têm sido feitos com o objetivo de melhorar a processabilidade da polianilina, visando aumentar sua estabilidade térmica e/ou solubilidade [24,26-29].

Para síntese da polianilina dopada com ácidos orgânicos funcionalizados, pode ser feita a reprotonação da EB na presença do agente de protonação orgânico. Encontram-se na literatura, diversos estudos empregando polianilina dopada com um ácido orgânico funcionalizado por meio do método de redopagem da EB [9,30-38].

Minto e Vaughan [34] estudaram a influência da orientação molecular na condutividade de filmes de polianilina dopada com ácido canforsulfônico (CSA) sintetizada pelo método de redopagem. A EB foi sintetizada pela síntese convencional por dissolução da anilina em meio ácido (pH entre 0-2), seguida da adição do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com uma razão molar agente oxidante/anilina=1. A polianilina foi sintetizada na forma de sal e desprotonada em uma solução de NH_4OH . Após a desprotonação, a EB resultante foi adicionada em clorofórmio juntamente com CSA, empregando-se uma razão molar anilina/CSA=2 Após 24 horas de reação, a PAni.CSA foi obtida na forma condutora.

Uma modificação do método de redopagem convencional empregando CSA e HCl como agentes de protonação, foi proposta por Li e Wan [33], a fim de se obter filmes de polianilina com altos valores de condutividade. A EB foi misturada com CSA na razão molar de anilina/CSA=2 e dissolvida em m-cresol. Um filme de polianilina dopada com CSA foi preparada por vazamento da solução em m-cresol em uma placa de vidro, após a evaporação do solvente a 70-80 °C. O filme de polianilina dopada com CSA foi desdopado após tratamento com solução 3% de NH_4OH à temperatura ambiente por 12 horas, seguido de agitação constante em água por mais 12 horas para remoção do CSA. Resultados de análise elementar mostraram que o CSA foi removido dos filmes de polianilina [33]. Após a desdopagem, a polianilina na forma base foi redopada em solução aquosa de HCl 1 M por 20 minutos, obtendo-se uma polianilina com alto valor de condutividade. Os processos de dopagem, desdopagem e redopagem são ilustrados a seguir na Figura 4. Segundo os autores, obteve-se um polianilina condutora com condutividade cerca de duas ordens de grandeza superior a obtida pela redopagem convencional.

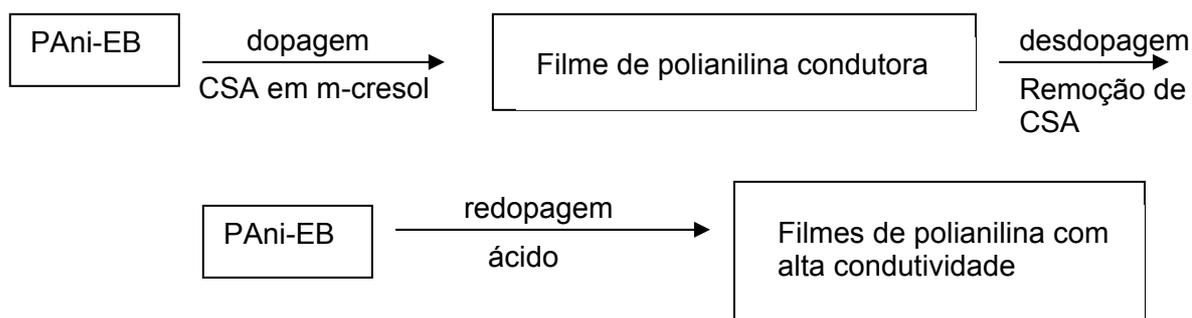


Figura 4. Processos de dopagem, desdopagem e redopagem da polianilina [33].

Um outro método de polimerização da anilina é a polimerização em emulsão, do monômero na presença de um ácido orgânico, do agente oxidante e de uma mistura de solventes, geralmente água e um solvente orgânico, como xileno, clorofórmio ou tolueno. O ácido orgânico funcionalizado, além de funcionar como agente dopante, deve possuir propriedades emulsificantes, a fim de estabilizar a emulsão das partículas [39-41].

Österholm e colaboradores [39] estudaram a síntese em emulsão da polianilina empregando DBSA como agente dopante. A anilina foi polimerizada na presença de DBSA utilizando dois solventes diferentes: xileno e clorofórmio como solvente. A polimerização foi iniciada pela adição lenta de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em água deionizada. A mistura foi mantida a temperatura de 0-5 °C sob agitação constante. Ao final da reação, o complexo PAni.DBSA foi precipitado em acetona, filtrado e lavado com água destilada.

Foi estudada a influência dos parâmetros tais como: temperatura de polimerização, tempo de polimerização e concentração dos reagentes na condutividade e na viscosidade intrínseca do complexo obtido. A condutividade elétrica variou na faixa de 0,1 a 5,0 S/cm. Para a razão molar DBSA/anilina=1,5, obteve-se o valor máximo de condutividade e na faixa de temperatura entre 0 e 5 °C, obteve-se o produto de maior peso molecular. Quanto ao tempo de polimerização, na faixa de 6 a 72 h não se observou influência significativa deste parâmetro tanto no valor de condutividade quanto peso molecular [39]. A morfologia do complexo PAni.DBSA, sob as condições de síntese estudadas com o sistema de solvente água-xileno, apresenta uma estrutura fibrilar, com um alto grau de ordenamento cristalino e uma alta orientação das cadeias de polianilina ao longo do eixo das fibrilas.

Uma outra técnica de síntese da polianilina é a polimerização da anilina em dispersão coloidal. A maioria dos sistemas coloidais de polímero condutor consiste em uma fase dispersa que, geralmente é a água, e uma fase dispersante constituída pela partícula do polímero condutor em crescimento [9,42].

A síntese de polímeros condutores por dispersão coloidal pode ser realizada em presença de um surfactante polimérico que adsorve fisicamente as partículas em crescimento do polímero condutor, prevenindo a agregação através do mecanismo de estabilização espacial [9,42-45].

Gospodinova e colaboradores [37] realizaram uma síntese por dispersão coloidal de polianilina dopada com HCl, utilizando álcool polivinílico (PVAL) como agente estabilizante da dispersão. A síntese consistiu em se adicionar a uma solução aquosa 10% de PVAL, HCl, anilina e o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissolvido em água deionizada, utilizando-se uma razão molar anilina/agente oxidante de 0,25 a 2. A reação foi mantida entre 0-5 °C sob agitação durante 24 horas. Ao final da reação, o polímero condutor foi precipitado em acetona, filtrado e lavado com água destilada.

A condutividade elétrica dos filmes de polianilina dopada com HCl preparada por dispersão coloidal apresentou um valor ótimo (0,1 S/cm) para a razão anilina/agente oxidante=1.

Quanto à morfologia dos polímeros obtidos, a investigação das dispersões de polianilina usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e elétrons retroespalhados revelou que a polimerização oxidativa da anilina na presença do PVAL como estabilizador estérico resultou na formação de partículas esféricas. Segundo os autores [42], os tamanhos das partículas não foram influenciados pela concentração de anilina presente no sistema reacional. No entanto, as partículas apresentaram melhor uniformidade com o aumento da concentração de anilina até um teor ótimo de 2 % em peso com razão molar anilina/agente oxidante=1.

Pode-se encontrar na literatura estudos sobre a síntese em dispersão aquosa de polianilina dopada com ácido β -naftaleno sulfônico (β -NSA) e derivados [46-49]. Neste caso, o ácido orgânico funcionalizado funciona como dopante e estabilizante do meio reacional. Huang e Wan [47] estudaram detalhadamente as condições ótimas da síntese de microtubos de polianilina na presença de solução aquosa de β -NSA. A síntese consistiu em adicionar lentamente $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissolvido em água deionizada a um sistema previamente resfriado contendo solução aquosa 1 M do

ácido orgânico e anilina. O meio reacional foi mantido na temperatura entre 0-5°C sob agitação constante durante 24 horas. Para determinação das condições ótimas de polimerização para se obter a polianilina na forma microtubular, foram utilizadas diferentes razões de anilina/NSA, diferentes concentrações de β -NSA, variação da temperatura e tempo reacional.

Foram obtidos microtubos de polianilina com tamanhos típicos entre 1-3 μm de diâmetro e 10-50 μm de comprimento, utilizando um meio reacional com solução aquosa de β -NSA 1,0 M entre 0-5 °C durante pelo menos 8 horas de reação, com razão molar anilina/ β -NSA=0,25 e anilina/agente oxidante=1. Porém, para uma morfologia microtubular completa e bem definida, foram necessárias 24 horas de reação [47]. A morfologia de microtubos é de grande interesse por ser responsável por uma condutividade elétrica mais pronunciada e, com isso, permitir uma gama de aplicações de em áreas como sistemas de vetorização de drogas, em instrumentos óticos e eletrônicos, etc [47].

3.2. Misturas de polianilina com polímeros convencionais

O objetivo de se realizar misturas de polímeros isolantes e condutores é a preparação de materiais poliméricos associando as boas propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas e/ou electrocrômicas dos polímeros condutores [6,50-53].

A concentração crítica do polímero condutor em misturas com polímeros convencionais é conhecida como limiar de percolação [9], que indica a transição isolante-condutor com o aumento da concentração do polímero condutor. O limiar de percolação depende, fundamentalmente, da concentração do aditivo, da viscosidade do meio e da natureza da matriz polimérica.

O limiar de percolação deve ser o mais baixo possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, minimizar problemas de processamento e reduzir os custos. O limiar de percolação pode ser observado na Figura 5, através da curva de condutividade em função da concentração de aditivo condutor, que é uma curva clássica do comportamento da condutividade elétrica em misturas polímero condutor – matriz isolante [54].

Observa-se na Figura 5 que, para baixas concentrações de aditivo condutor, a condutividade da mistura é essencialmente àquela do meio dielétrico, e a região

pode ser chamada de *não percolativa* (região A). Quando a fração volumétrica aumenta, atinge-se o limiar de percolação do sistema, e a partir deste ponto acontece um aumento pronunciado na condutividade em função do aumento da fração volumétrica do aditivo condutor na mistura. A região contínua de aumento de condutividade (região B) é denominada *região de percolação* [54]. Se a fração volumétrica de aditivo condutor na mistura continuar sendo aumentada, será atingido um valor de condutividade igual à do material condutor puro (região C).

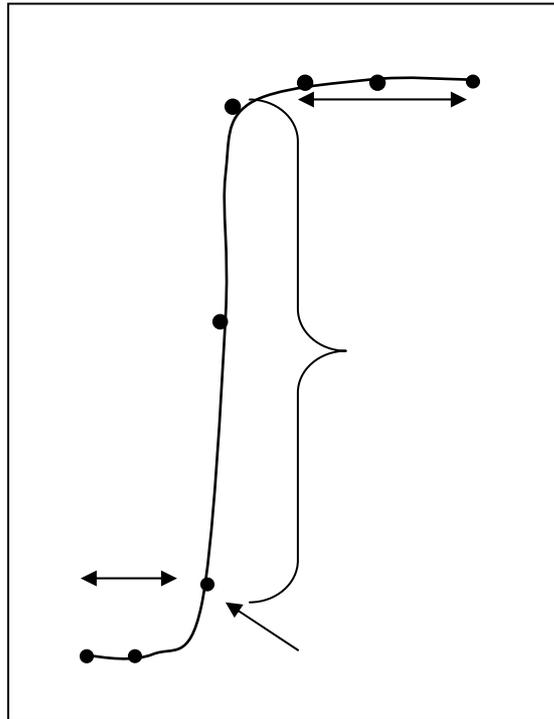


Figura 5. Curva clássica da Teoria da Percolação, relacionando a condutividade de um material polimérico em função da fração volumétrica do aditivo condutor [54].

Entre os métodos de preparação de misturas envolvendo polímero condutor e convencional relatados na literatura podemos citar:

- a) Mistura física (*Dry blending*)
- b) Mistura eletroquímica
- c) Mistura mecânica
- d) Mistura em solução

- e) Polimerização do polímero condutor na matriz do polímero isolante ou polimerização “*in situ*”

A seguir serão abordadas as principais características dos dois métodos de preparação de misturas que serão empregados nesta Tese.

3.2.1. Mistura física (*Dry blending*)

É um dos métodos mais simples de preparação de misturas envolvendo polímeros condutores. Consiste em se misturar em um misturador, o polímero condutor e o polímero convencional em forma de pó, até a obtenção do sistema mais homogêneo possível. Misturas de polianilina com poli(metacrilato de metila), poliestireno e resina epoxídica têm sido preparadas por este método [53,55].

3.2.2. Polimerização do polímero condutor na matriz do polímero isolante ou polimerização “*in situ*”

Este método pode ser realizado tanto por via química como por via eletroquímica, produzindo misturas ou redes interpenetrantes poliméricas. O método eletroquímico apresenta a desvantagem de permitir somente a produção de artefatos em pequena escala. Entretanto, a preparação da mistura “*in situ*” por síntese química permite a produção de misturas poliméricas em grande escala

Podemos encontrar na literatura vários métodos na obtenção de misturas poliméricas condutoras por via química através da polimerização “*in situ*” [50,56]. Nesta Tese será abordada a técnica de polimerização “*in situ*” que consiste em polimerizar a anilina na presença do polímero convencional, obtendo-se a mistura em uma única etapa [9,57].

Neste método, o polímero convencional é dissolvido em um solvente comum com anilina e o ácido orgânico funcionalizado. O agente oxidante, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é adicionado de maneira controlada à solução previamente resfriada. O meio reacional é mantido sob agitação constante a uma temperatura na faixa de 0-5 °C. Ao final da reação, a mistura é precipitada em um não-solvente, filtrada e lavada com água destilada.

A utilização deste método é encontrado na literatura para preparação de misturas de polianilina com poliestireno, policarbonato, copolímeros de estireno-

butadieno-estireno, poli(metacrilato de metila), resina epoxídica, copolímeros de etileno-co-acetato de vinila [9,55-61].

3.3. Resina epoxídica e a cura com endurecedores

As resinas epoxídicas são polímeros obtidos por condensação e podem ser preparadas com estruturas e pesos moleculares pré-determinados, obtendo-se resinas sólidas (pesos moleculares acima de 900) e líquidas (pesos moleculares da ordem de 380) e apresentam na sua estrutura, mais de um grupo glicidila, por molécula [12]. O grupo glicidila está representado na Figura 6. Estes grupos são os responsáveis pela transformação em materiais termorrígidos, através de sua reação com diferentes compostos químicos conhecidos como endurecedores. Este processo de transformação química é conhecido como reação de cura ou reação de reticulação. De um modo geral, a resina epoxídica e o endurecedor constituem o sistema epoxídico [10,62-63].

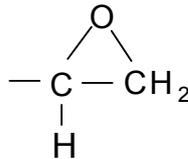


Figura 6. Representação do grupo glicidila [12].

O grupo epóxi é um anel de três membros constituído de dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio. Estes grupos são usualmente introduzidos por reações entre a epocloridrina e substâncias específicas, como por exemplo, fenol ou amina aromática, ou pela peroxidação dos substratos insaturados tais como polienos ou éteres alquílicos. As resinas usadas para adesivos são freqüentemente do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), derivadas das reações entre a epocloridrina e o bisfenol A, na presença de um catalisador básico, conforme está apresentado na Figura 7 [12, 63].

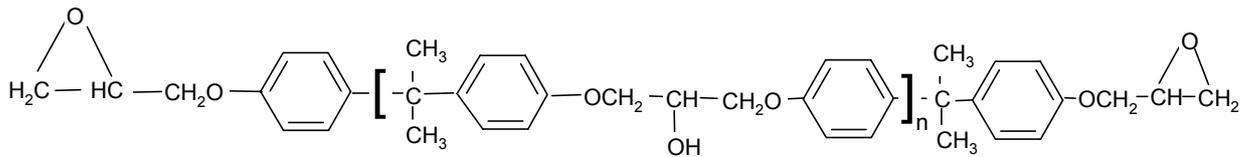


Figura 7. Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) [10,12,63]

As resinas epoxídicas reagem com uma grande gama de reagentes para formar as resinas termorrígidas. Estes incluem as aminas primárias e secundárias, anidridos carboxílicos, fenóis, mercaptans e, mais recentemente, têm se demonstrado o interesse em isocianatos e ésteres cianatos [62,63]. Uma característica particular da cura das resinas epoxídicas usando estes reagentes, é a proporção significativa do reagente que deve ser incorporada à resina, o que significa que a estrutura da resina pode ser variada fortemente pela alteração da proporção e do tipo de agente de cura [62,63].

Aminas alifáticas e aromáticas estão entre os endurecedores mais comuns utilizados na cura de resina epoxídica. Schechter e colaboradores [63] têm proposto que a cura por ambas aminas ocorre a partir de três reações competitivas. A reação da Figura 8 identifica a três reações e, como pode ser observado, a primeira envolve a adição da amina ao oxigênio do anel epoxídico, produzindo uma hidroxila. A segunda é mais uma reação amina-epoxi, no caso via nitrogênio amino secundário. A simples relação entre a estequiometria epóxi/amina e a cura é perturbada pela terceira reação na qual os grupos hidroxílicos reagem com os grupos epóxi. Por esta razão, a melhor formulação do sistema pode desviar de uma estequiometria precisa, desde que as formulações tenham sido desenvolvidas a fim de se correlacionar a composição e as propriedades da resina curada. Em termos práticos, aminas alifáticas são usadas para cura à temperatura ambiente enquanto que as aromáticas requerem elevadas temperaturas para efetuar a reação completa de cura [12,63].

Aminas alifáticas típicas usadas como agentes de cura incluem as formas condensadas de etileno diamina, dietileno triamina, trietileno tetramina e tetraetileno pentamina. Estas aminas possuem uma baixa viscosidade e são facilmente miscíveis em resinas do tipo DGEBA, por exemplo, sendo muito reativas e curando exotermicamente à temperatura ambiente. Em sistemas comerciais a geleificação ocorre com uma hora e a cura é completa após 24 horas [57,62-63].

Muitas aminas aromáticas podem ser usadas na cura de resinas epoxídicas, e nelas incluem-se diaminometil sulfona (formas 3,3' – 4,4') (DDS), 4,4' – diaminodifenil metano (DDM), 3-fenileno diamina e dianilinoeter. A mais amplamente empregada é a 4,4'-diaminodifenil sulfona [62].

Aminas aromáticas apresentam menor basicidade do que as aminas alifáticas e, juntamente com a sua menor solubilidade nas resinas epoxídicas e o fato delas serem usualmente sólidos cristalinos com elevado ponto de fusão, contribui para a necessidade de elevadas temperaturas de cura, freqüentemente seguida por um processo de pós cura a temperaturas mais elevadas [62,63].

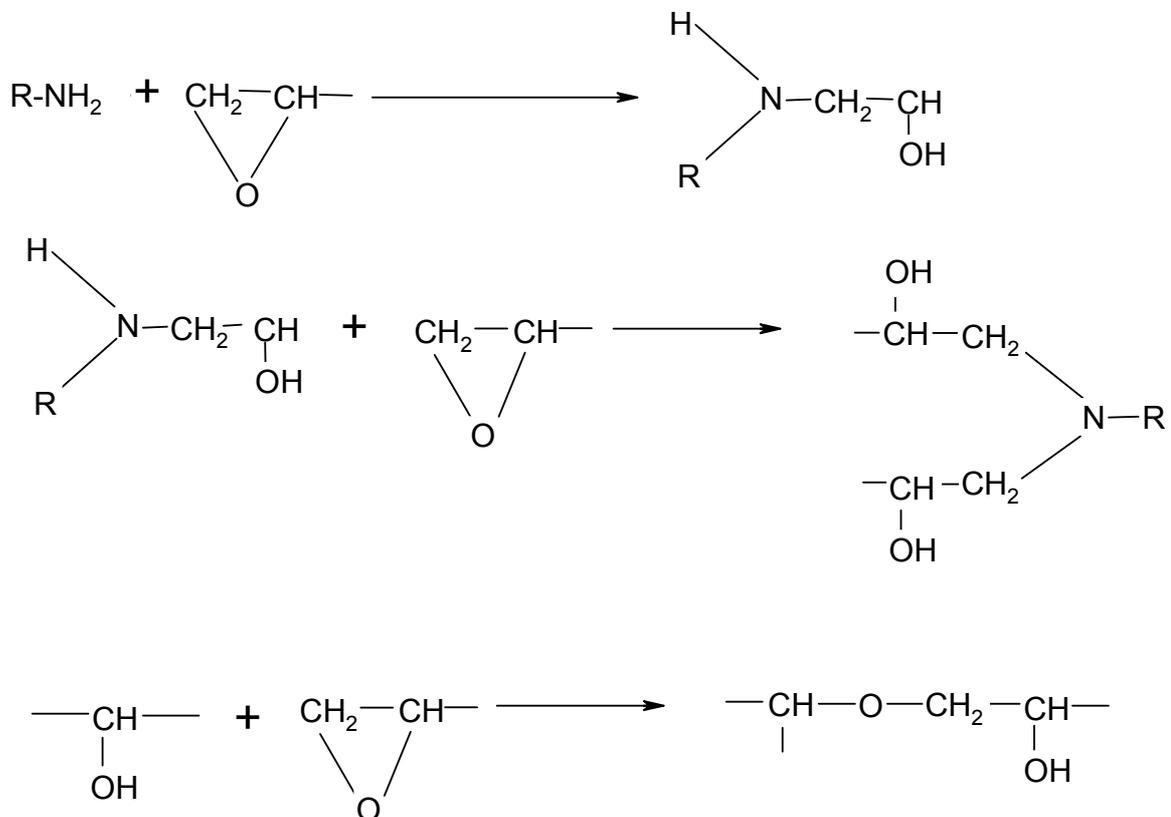


Figura 8. Propostas de reações envolvidas na cura da resina epoxídica por aminas alifáticas e aromáticas [63].

Outro agente de cura muito utilizado é o anidrido de ácido para curar tanto as resinas epoxídicas do tipo diglicidila como as resinas cicloalifáticas. Os anidridos usados incluem ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, trimetílico, pirometílico, metilnádico, tetrabromoftálico, e dicloromaleico.

A química da cura da resina epoxídica por anidrido têm sido estudada na literatura [63], e em particular para aplicações em encapsulações microeletrônicas. O mecanismo envolve basicamente uma alternância entre as reações da hidroxila-anidrido e da epóxi-carboxila para gerar a rede do poliéster. Na literatura [63] verificou-se que na ausência de grupos hidroxila suficiente, encontrou-se até 10% de anidrido residual retido na rede completamente curada tal como de um monoéster. Na ausência de anidrido suficiente, e a elevadas temperaturas, a polieterificação torna-se dominante [63].

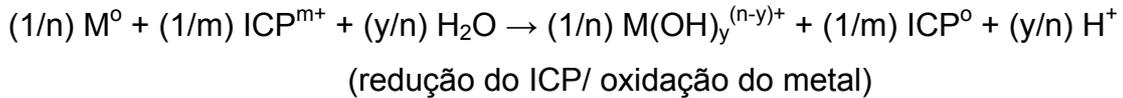
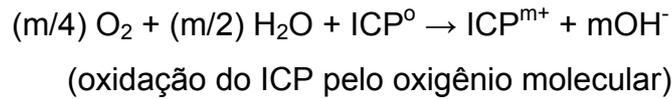
As curas dos sistemas epóxi-anidrido são prolongadas e efetuadas a elevadas temperaturas. Por exemplo, o anidrido ftálico ou hexahidróftálico cura após 18 horas a 80 °C seguida de uma pós cura a 120 °C. Para curas mais rápidas, é necessário um catalisador, que pode ser aminas, álcoois, fenóis e ácidos e, cujo mecanismo não está ainda bem esclarecido na literatura.

3.4. Misturas envolvendo resina epoxídica e polianilina

Grande parte dos estudos referentes às misturas resina epoxídica/polianilina encontrados na literatura visam desenvolver um revestimento com boas propriedades anticorrosivas e, por este motivo, os exemplos apresentados a seguir mostram resultados referentes aos aspectos visuais dos revestimentos após ensaios e corrosão e propriedades eletroquímicas.

O excelente desempenho de proteção à corrosão de revestimentos contendo polianilina não é novidade para os pesquisadores da área de polímeros condutores. Na última década, vários estudos sobre o desempenho de ICP's, entre eles, polianilina e derivados têm sido desenvolvidos [8, 64-67]. No entanto, a literatura revela a existência de controvérsias em relação ao mecanismo de proteção [8,64]. Para polianilina dopada, foi mostrada a formação de uma camada de passivação de óxido de ferro na superfície do metal devido à interação entre a polianilina e o ferro [64,65].

A reação de oxidação do ICP (estado reduzido) pelo oxigênio é essencial para que seja gerada a camada oxidada ($\text{ICP}^{\text{m}+}$), cuja redução promove redução do metal (M), ocasionando a sua dissolução e promovendo a formação de uma camada de óxido dita protetora, como está demonstrado nas equações abaixo [65],



Onde para o ferro (aço-carbono), a reação global será [65]:



Lu e colaboradores [64] investigaram o aspecto visual dos efeitos da corrosão, de amostras de aço carbono revestidas (revestimento tipo *topcoat*) por tinta epoxídica e/ou polianilina dopada com ácido tolueno sulfônico (PAni.TSA). As amostras foram expostas ao meio ácido empregando-se uma solução 0,1 M de HCl e a uma solução salina de NaCl 3,5 %. Três tipos de revestimentos nos substratos de aço-carbono foram preparados. O primeiro tipo foi a amostra de aço carbono revestida somente com um filme de tinta à base de resina epoxídica na parte superior. Um orifício de 1,2 mm de diâmetro foi feito através do revestimento, justamente no centro (D,e,s). Foi preparada outra amostra revestida com polianilina na forma de base de esmeraldina (EB), e esta por sua vez, coberta por uma camada de tinta epoxídica (D,e/nP/s) [65]. No último tipo de amostra a superfície do aço carbono foi revestida por uma camada de PAni.TSA, e esta por um filme de tinta epoxídica (D,e/dP/s). Em todas as amostras, foi introduzido um orifício de mesmo diâmetro. Desta forma, as três amostras tiveram a mesma área de aço carbono exposta, porém com diferentes revestimentos [64], sendo expostas aos dois ambientes corrosivos por um total de 8 semanas empregando-se a célula de corrosão apresentada na Figura 9.

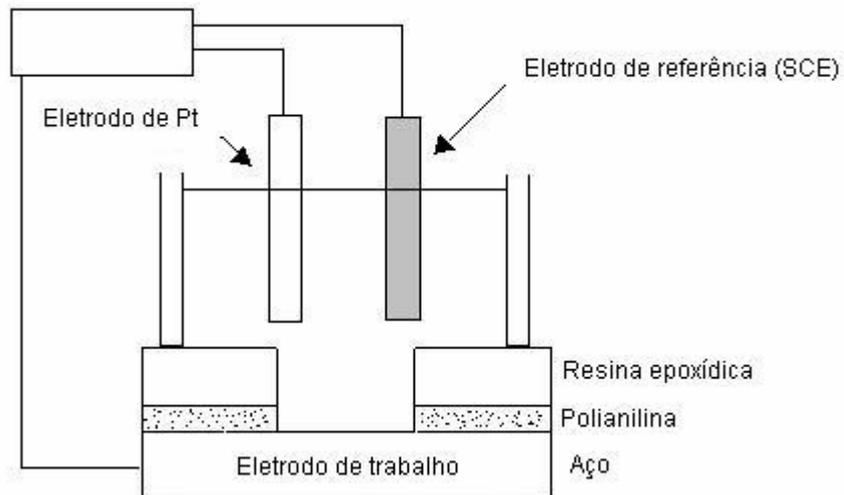


Figura 9. Representação esquemática da célula de corrosão eletroquímica [64].

As observações visuais das amostras testadas estão resumidas na Tabela 1 após 8 semanas de exposição.

Em relação ao aspecto visual e às amostras expostas ao HCl, foi observado que as amostras contendo polianilina apresentaram uma resistência considerável à corrosão. Para as amostras expostas ao NaCl, a proteção conferida pelo polímero condutor pareceu ser inferior do que em relação ao meio ácido, porém, ainda significativa quando comparado à amostra sem polianilina [64].

Tabela 1. Resumo das observações visuais durante os testes de corrosão [64]

HCl 0,1 M	Estágio inicial (2horas até 3 dias)	Estágio intermediário (1 até 5 semanas)	Estágio final (8 semanas)
D, e/s	superfície apresentou-se de coloração preta em 1 a 2 dias	formação considerável de ferrugem	grande quantidade de ferrugem sob o filme de revestimento
D,e/dP/s	superfície de aspecto brilhante	permaneceu brilhante	superfície do aço coberta por um filme fino acinzentado com alguns pontos brilhantes ainda sobre o aço
D,e/nP/s	superfície de coloração escura	Pequenos pontos marrons em várias áreas	formação de pequena quantidade de ferrugem
NaCl 3,5 %			
D, e/s	ferrugem após 3 horas	sinais sérios de corrosão sobre o filme de resina	grande volume de ferrugem
D, e/dP/s	pequenos pontos marrons	muita formação de ferrugem	médio ataque à camada de resina epoxídica

D, e/nP/s	aspecto brilhante com filme cinza	filme fino de coloração marrom sobre a superfície não revestida do aço	médio ataque a superfície não revestida do aço e pequeno ataque a camada de resina
-----------	-----------------------------------	--	--

Resultados macroscópicos [64] das regiões de aço carbono expostas, sugeriram que a proteção à corrosão seja devido à formação de uma camada de passivação. Através de medidas potenciodinâmicas, observou-se uma tendência de formação da camada de passivação do tipo óxido para os revestimentos contendo polianilina, enquanto que, não foi observada nenhuma tendência de passivação para a amostra preparada apenas com tinta epoxídica (D,e,s). Com a formação da camada de óxido, a velocidade de corrosão decresceu da ordem de grandeza de 10 vezes em HCl [64]. A amostra com EB em NaCl exibiu uma significativa redução na densidade de corrente e, também, uma polarização anódica e catódica bem pronunciada quando comparada às amostras com PAni.TSA e apenas com tinta epoxídica [64].

Wei, Wang e colaboradores [15] estudaram a ação protetora da polianilina em amostras de aço laminado, na forma EB e na forma dopada com HCl (PAni.HCl), através de medidas eletroquímicas sob diferentes condições. As amostras metálicas foram revestidas uniformemente com um filme de aproximadamente 35 μm de espessura de resina epoxídica. Este revestimento foi distribuído sobre a superfície metálica ou sobre o filme de polianilina. Os eletrólitos empregados foram soluções aquosas 1,0 M de HCl e 3,5% de NaCl [15].

As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados de potencial em função do tempo para amostras de aço laminadas não revestidas e revestidas com polianilina. As espécies revestidas com EB e PAni.HCl, em meio ácido, apresentaram valores de potencial superiores aos do substrato não revestido [15]. Por outro lado, em NaCl (Figura 10), a amostra revestida com EB apresentou um potencial de corrosão significativamente superior ao da amostra com PAni.HCl e ao da amostra apenas revestida por resina epoxídica [15].

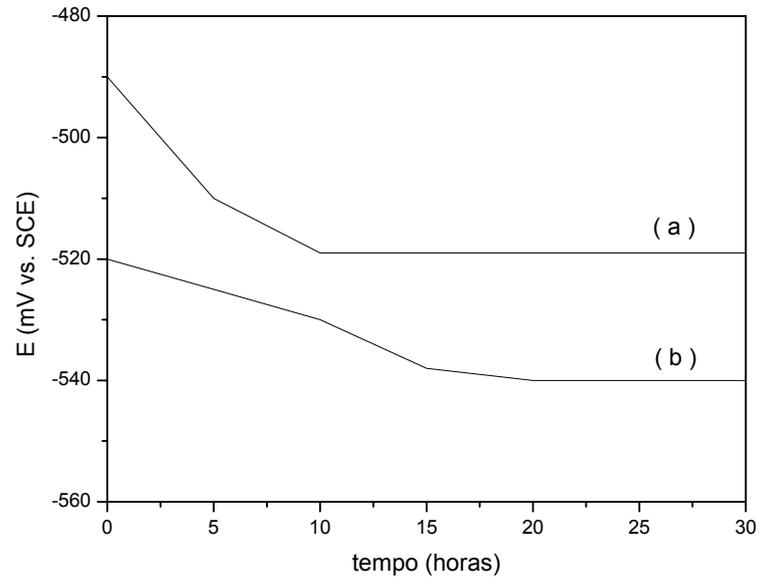


Figura 10. Resultados de potencial de circuito aberto em solução 0,1 M de HCl em função do tempo: (a) aço revestido com PANi.HCl; (b) aço não revestido [15].

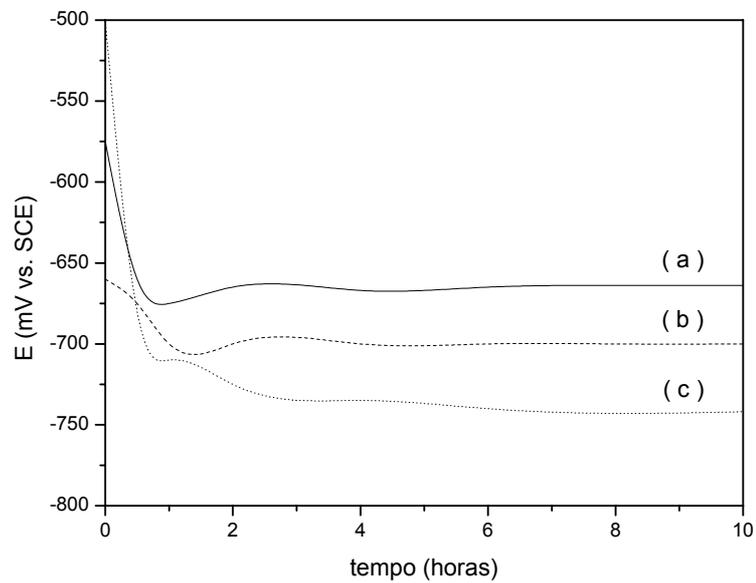


Figura 11. Resultados de potencial de circuito aberto em solução de NaCl 3,5 % em função do tempo: (a) aço revestido por EB; (b) aço revestido com PANi.HCl e (c) aço não revestido [15].

Talo e colaboradores [66] investigaram as boas propriedades anticorrosivas de revestimentos de misturas de resina epoxídica e polianilina dopada com ácido canforssulfônico (PAni.CSA), com baixo teor de polianilina, em aço carbono através de medidas eletroquímicas em soluções aquosas NaCl 0,6 M e HCl 0,1 M, à temperatura ambiente. Neste trabalho, os autores utilizaram a técnica de preparar o compósito propriamente dito, ao invés da deposição de filmes de resina epoxídica sobre os filmes de polianilina nos substratos metálicos.

As curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos de resina epoxídica/polianilina em aço carbono estão apresentadas na Figura 12. O potencial de corrosão foi deslocado de cerca de 400 - 600 mV na direção dos metais nobres e a densidade de corrente redox decresceu de aproximadamente 5 ordens de grandeza [66]. Não foram observadas diferenças significativas entre os revestimentos com os dois teores diferentes de polianilina. Além disso, o efeito protetor é igualmente pronunciado em ambos os meios, salino e ácido [66].

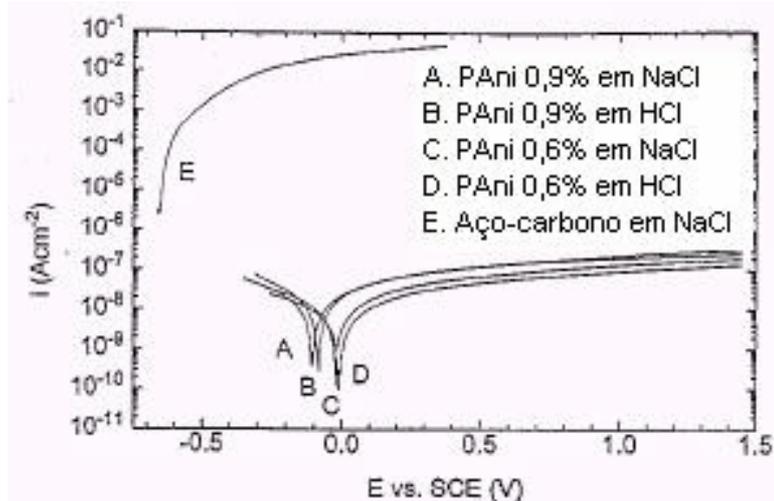


Figura 12. Curvas de polarização potenciodinâmica de revestimentos de polianilina/resina epoxídica em aço carbono em soluções de NaCl 0,6 M e HCl 0,1 M após uma semana de imersão [66].

O exame visual das superfícies de aço carbono revestidas somente com resina epoxídica ou com a mistura mostrou que as superfícies foram significativamente diferentes uma da outra após a exposição a ambientes corrosivos. Em presença de polianilina, a formação de camada protetora de coloração cinza foi observada e atribuída, possivelmente, à interação eletroquímica entre o revestimento

e o aço [66]. No caso do substrato metálico revestido apenas por resina, não se observou a formação de uma camada uniforme, mas sim, pôde-se observar algumas áreas corroídas. Supõem-se que a polianilina possa facilitar a formação de uma camada protetora entre o metal e o revestimento [65-66].

Wang e colaboradores [67] realizaram um estudo interessante empregando polianilina na forma condutora como agentes de prevenção na formação de “*fouling*” em substratos imersos em ambientes marítimos. Foram empregadas PAni.HCl, polianilina dopada com DBSA (PAni.DBSA), PAni.TSA, polianilina dopada com ácido sulfúrico (H₂SO₄) (PAni.H₂SO₄) e polianilina sulfonada (SPAni) com condutividade elétrica de 10⁻² S/cm e grau de sulfonação de 45 %.

Os revestimentos consistiram de diferentes polianilinas na forma condutora que foram aplicados na forma de filme sobre uma camada de resina epoxídica em aço carbono. Os substratos foram, então, imersos no oceano para avaliar o efeito antifouling. O teste foi realizado na porção sul da China, onde 10 % de fouling na superfície já é considerado como um efeito severo. O tempo de experimento foi de dois meses, de junho a agosto, que é a estação onde os microorganismos deste ambiente crescem mais rapidamente [67]. A Tabela 2 resume os resultados encontrados. Pôde-se observar que o revestimento de EB/resina epoxídica (EB-EP) não apresentou o comportamento antifouling desejado. No entanto, os revestimentos preparados com polianilina condutora como PAni.HCl/resina epoxídica (PAni.HCl-EP), SPAni/resina epoxídica (SPAni-EP) e PAni.DBSA/poliuretano (PAni.DBSA-PU) mostraram boas propriedades antifouling na primeira semana. O revestimento PAni.HCl-EP perdeu o efeito após duas semanas. Contudo, SPAni-EP e PAni.DBSA-EP continuaram efetivas após dois meses de imersão.

Tabela 2. Comportamento antifouling de revestimentos a base de polianilina [67]

Revestimento	EB-EP	PAni.HCl-EP	SPAni-EP	PAni.DBSA-PU
Teor de fouling, 1 semana	Não	Sim	Sim	Sim
Teor de fouling, 2 semanas	Não	Não	Sim	Sim
Teor de fouling, 2 meses	Não	Não	Sim	Sim

Nota: “Sim” indica que o revestimento não apresentou efeito antifouling; “não” indica que o revestimento foi reprovado quanto essa propriedade.

Para explicar o fenômeno acima, as variações na condutividade elétrica das polianilinas dopadas em ambiente marítimo foram medidas e estão listadas na Tabela 3. Observou-se claramente que a condutividade decresceu com o tempo de imersão. A condutividade elétrica da PAni.HCl decresceu significativamente de 5 para 10^{-6} S/cm após 8 semanas, correspondendo a notável perda do efeito antifouling [67]. Já em relação à SPAni e PAni.DBSA, as condutividades permaneceram relativamente estáveis, mantendo o efeito antifouling. Desta maneira, concluiu-se que existiu o fenômeno de desdopagem das polianilinas em ambiente marítimo. Porém, dentre os polímeros dopados, as condutividades elétricas da SPAni e da PAni.DBSA mantiveram-se estáveis. Portanto, a condutividade elétrica e principalmente o tipo de agente protonante exerceram uma importante influência no efeito antifouling do revestimento [67].

Tabela 3. Variações das condutividades elétricas das polianilinas dopadas em ambientes marítimos [67]

Filme de polianilina dopada	PAni.HCl	PAni.H ₂ SO ₄	PAni.TSA	PAni.DBSA	SPAni
σ_o , S/cm	5	5	1	20	10^{-2}
σ_t , S/cm	$<10^{-6}$	10^{-2}	10^{-2}	1	10^{-2}

Nota: Dados obtidos no sul da China; σ_o é a condutividade elétrica medida antes da imersão; σ_t é a medida de condutividade dos filmes após 8 semanas de imersão.

Jia, Tchoudakov e colaboradores [68] têm desenvolvido e caracterizado misturas de resina epoxídica e PAni.DBSA, empregando um agente de cura do tipo anidrido. Duas formas de polianilina, em pó e em pasta (contendo excesso de DBSA), têm demonstrado que o excesso de DBSA contribui para uma melhor dispersão da PAni.DBSA na resina, e desta forma encontrando-se um menor limiar de percolação. A variação da resistividade elétrica dos compósitos epóxi/PAni-pó e epóxi/PAni.pasta com o teor de polianilina é apresentado na Figura 13. O limiar de percolação dos dois compósitos, em torno de 10^8 Ω .cm, foi encontrado aproximadamente em 40 e 20 %, respectivamente. Como a PAni-pasta contém excesso de DBSA, o teor do excesso foi estimado por análise termogravimétrica (TGA). Utilizando os resultados de TGA, como apresentado na Figura 14, o primeiro estágio de perda de massa da PAni-pasta foi em torno de 320 °C, que pode ser

atribuído ao excesso de DBSA. A perda de massa na PAni-pasta (Figura 12b) a 320 °C foi aproximadamente 30 %. Por estimativa, considerou-se que a PAni-pasta continha em torno de 30 % de excesso de DBSA [68].

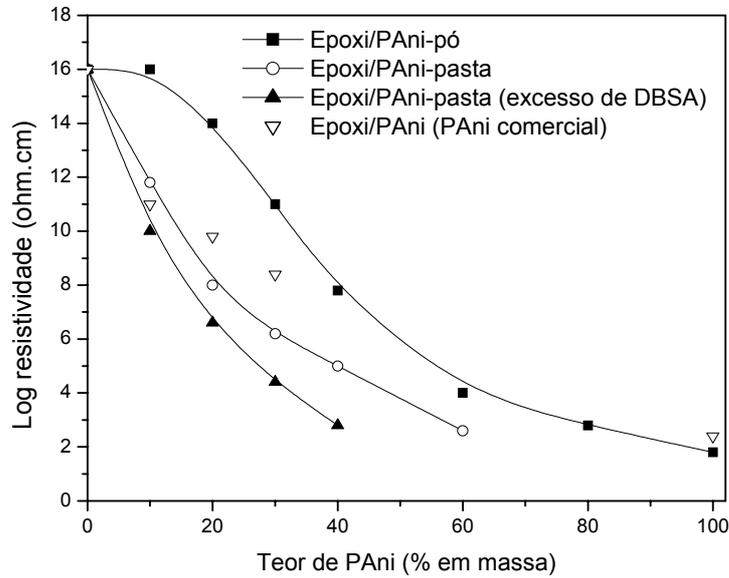


Figura 13. Resistividade elétrica dos compósitos epóxi/PAni-pó, epóxi-PAni-pasta e epóxi/PAni.PTSA comercial em função da concentração de PAni [68].

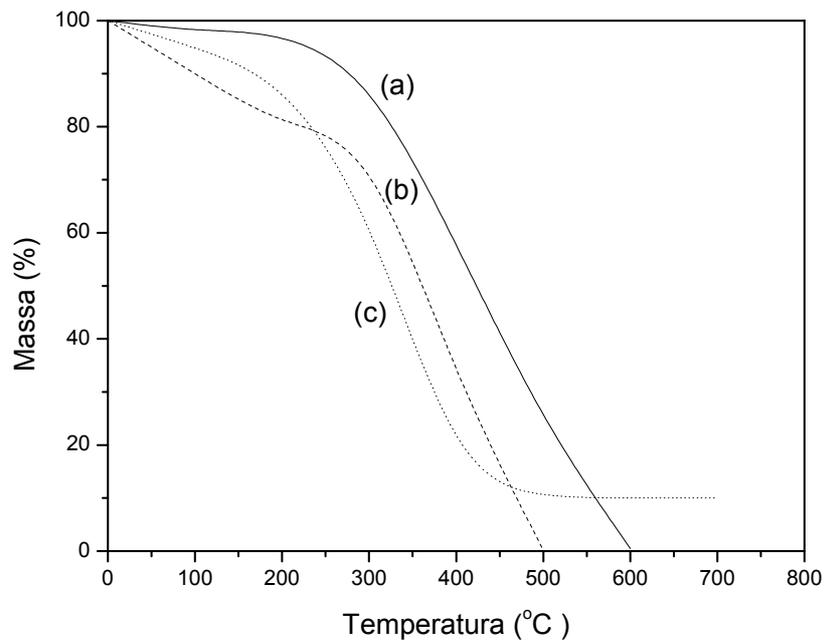


Figura 14. Termogramas de: (a) PAni-pó; (b) PAni-pasta; e (c) DBSA puro [68].

Conseqüentemente, a curva da resistividade elétrica do compósito epóxi/PAni-pasta em função da concentração de PAni, foi deslocada para menores concentrações, como pode-se verificar na Figura 13. O limiar de percolação do compósito epóxi/PAni-pasta, desta forma, é deslocado para em torno de 14 %.

Jia e colaboradores [68] também investigaram as características de cura da resina epoxídica, pura e na presença dos aditivos em questão por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 15 apresenta as curvas de DSC dos três sistemas sem PAni: (a) epóxi/anidrido (10/9), (b) epoxy/DBSA (9/1), e (c) epóxi/anidrido/DBSA (a razão de epóxi mais anidrido para DBSA é 9:1, enquanto que a razão entre epoxy e anidrido é 10:9). O pico de cura exotérmica para o sistema epóxi/anidrido ocorreu em 160 °C, que corresponde a reação completa de cura empregando-se o anidrido em questão. Para o sistema epóxi/DBSA (sem anidrido), um pico exotérmico ocorreu em 270 °C. A reação nesta temperatura pode ser atribuída provavelmente à reação da resina com o DBSA, visto que a epóxi não têm mostrado sofrer homopolimerização ou outra reação exotérmica abaixo de 300 °C [68]. Entretanto, a resina não é curada pela presença do DBSA, por causa do seu caráter monofuncional. A curva de DSC do sistema de três componentes epóxi/anidrido/DBSA (Figura 15c), mostrou que os picos exotérmicos correspondentes aos sistemas epóxi/anidrido e epóxi/DBSA estão mais próximos, e as reações desenvolvidas são menos exotérmicas. A presença do DBSA parcialmente inibiu a reação de cura dos grupos epoxídicos com os grupos anidridos, como verificado pelo deslocamento do pico exotérmico para temperaturas elevadas. A redução da área do pico exotérmico pode estar indicando alguns grupos epoxídicos não reagidos [68].

As curvas de DSC dos sistemas (a) epoxy/PAni-pó (10% em massa de PAni-pó), e epóxi/PAni-pasta com duas concentrações de PAni-pasta ((b) 10%, e (c) 60% em massa) estão apresentados na Figura 16 [68]. O pico exotérmico ocorreu na faixa de temperatura entre 190-210 °C, e não a 160 °C como na ausência de DBSA observando-se assim, o efeito de retardamento provocado pelo DBSA na reação de cura da resina epoxídica [68].

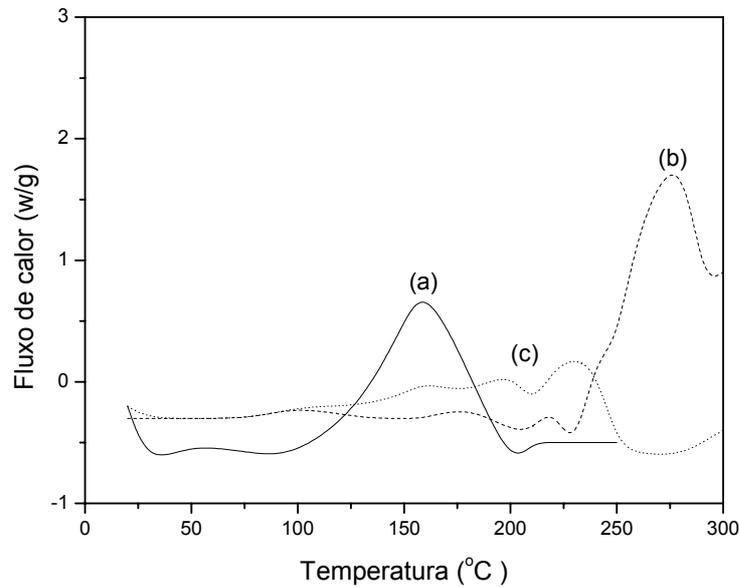


Figura 15. Curvas de DSC de: (a) epóxi/anidrido (10/9); (b) epóxi/DBSA (9/1); (c) epóxi/anidrido/DBSA [68].

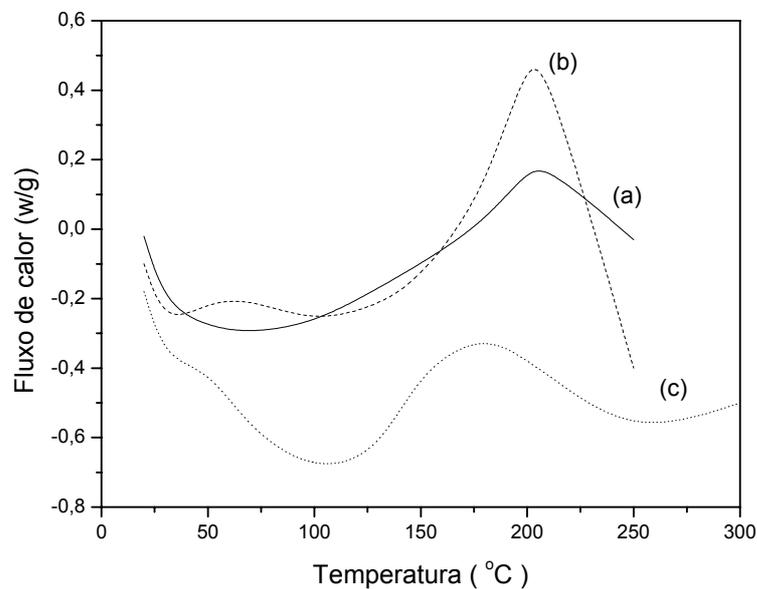


Figura 16. Curvas de DSC dos compósitos: (a) epóxi/PAni-pó (10% em massa); (b) epóxi/PAni-pasta (10% em massa da PAni-pasta); (c) epóxi/PAni-pasta (60% em massa de PAni-pasta) com anidrido como endurecedor (com razão entre epoxi e anidrido de 10:9) [68].

Um estudo recente e interessante também foi desenvolvido pelos autores em questão [69]. Jia, Tchoudakov e colaboradores, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos de epóxi/PAni e, ao mesmo tempo, reduzir a concentração necessária de polímero condutor, compósitos de PAni revestida por fibras de vidro (GF-PAni) foram desenvolvidos pela polimerização in situ da anilina na presença de DBSA como dopante e fibras de vidro e desta forma usada como carga fibrosa condutora na resina epoxídica, empregando-se anidrido como agente de cura [69].

A partir da polimerização do complexo anilina-DBSA na presença de diferentes quantidades de fibra de vidro, 4 tipos de materiais (GF-PAni) foram preparados, contendo 20, 57, 80 e 90 % de PAni, respectivamente (determinado por experimentos de combustão) [69]. Suas resistividades juntamente com o resultado da PAni pura estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4. Compósitos de epóxi/GF-PANI [69]

Matriz polimérica	Cargas	Resist.das cargas puras (ohm.cm)	Teor máximo de carga na epoxi (%)	% de PAni e fibra de vidro no compósito	Resist. Dos compósitos (ohm.cm)
Epóxi/endurecedor	GF-PAni#1 (20% PAni)	$3,3 \times 10^2$	11,6	2,3% PAni 9,3% GF	$4,3 \times 10^{14}$
	GF-PAni#2 (57% PAni)	$8,9 \times 10^1$	20	11,4 % PAni 8,6% GF	$8,9 \times 10^{11}$
	GF-PAni#3 (80% PAni)	$4,1 \times 10^1$	30	24% PAni 6% GF	$5,5 \times 10^6$

GF- PAni#4 (90% PAni)	$3,6 \times 10^1$	40	36% PAni 4% GF	$1,9 \times 10^6$
PAni pura (100% PAni)	$3,5 \times 10^1$	60	60% PAni 0% GF	$1,2 \times 10^4$

A resistividade de GF-PAni#1 contendo 20% de PAni é uma ordem de grandeza menor que a PAni pura. Isto indica que a maior parte da PAni foi depositada na superfície das fibras de vidro e no início da formação de uma fase contínua condutora através da massa da amostra [69]. As resistividades de GF-PAni a teores de PAni superiores são ligeiramente maiores do que da PAni pura. O comportamento da condutividade da GF-PAni é similar ao do compósito PAni-mica, no qual é desenvolvido uma estrutura core-shell com PAni encapsulada nas partículas de mica [68,69].

Quando os 4 tipos de materiais e a PAni pura, são usadas como cargas condutoras na resina epoxídica, diferentes teores máximos de carga (concentração máxima para viscosidades processáveis) são alcançadas, dependendo da razão entre PAni e fibra de vidro na carga, como apresentado na Tabela 4. Fibras de vidro mais finas tem um efeito mais pronunciado do que a PAni no aumento da viscosidade dos compósitos; conseqüentemente, uma razão de PAni em relação ao teor de fibra de vidro na carga, implica é um valor superior do teor máximo de carga na resina. As duas primeiras composições contêm relativamente baixas concentrações de PAni e elevados teores de fibra de vidro [69]; uma vez que, os teores máximos de carga de GF-PAni#1 e #2 na epóxi são inferiores a 20 %. Estes dois compósitos são isolantes por causa da quantidade tão baixa de PAni. Com o decréscimo do teor de fibra de vidro e desta forma o aumento da concentração de PAni GF-PAni_#3 e #4 (Tabela 1), concentrações superiores do teor máximo de carga são possíveis [69]. O comportamento da condutividade elétrica dos compósitos é apresentada na Figura 17, para os compósitos as cargas GF-PAni contendo 80% (#3), 90% (#4), e 100% PAni. O limiar de percolação do compósito epóxi/GF-PAni #3, a 10^8 ohm.cm, foi observado em torno de 20% de GF-PAni ou aproximadamente 16% de PAni (livre de fibra de vidro). Este valor é muito menor

que o limiar de percolação para epóxi/PAni em pó, o qual está em torno de 40% de PAni [69]. Com o acréscimo do teor de PAni no compósito GF-PAni, a condutividade do compósito epóxi/GF-PAni torna-se similar à do compósito epóxi/PAni em pó. O limiar de percolação do compósito epóxi/GF-PAni #4 ocorre em torno de 35% de GF-PAni (32% PAni, livre de fibra de vidro) [69].

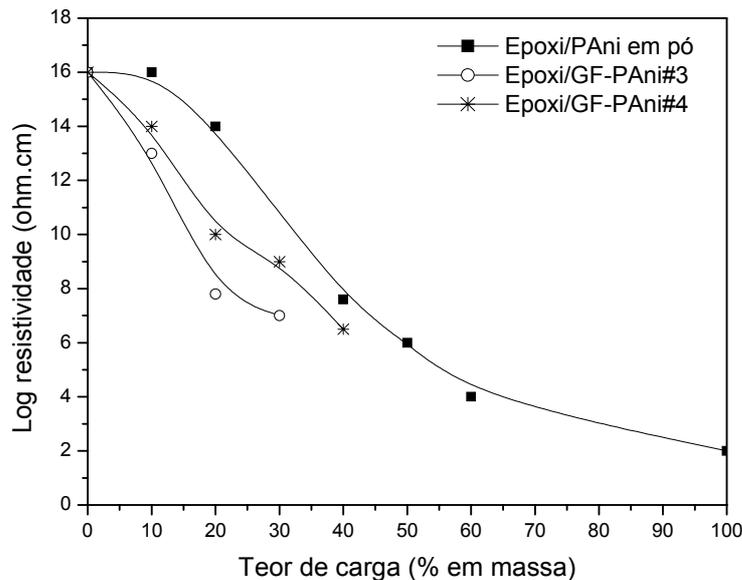


figura 17. Resistividade elétrica em função do teor de carga para o compósito epóxi/PAni em pó e para dois tipos de compósitos epóxi/GF-PAni [69].

A Figura 18 ilustra o comportamento de resistência à flexão de 4 tipos de compósitos estudados. O compósito epóxi/20% PAni em pó exibi o menor módulo e a menor resistência à flexão. Isto pode ser atribuído à fraca adesão interfacial entre as partículas da PAni e a matriz de epóxi[69]. Uma reação de cura incompleta também pode afetar as propriedades mecânicas. Usando PAni revestida por fibra de vidro em substituição da PAni em pó, aumenta significativamente o módulo e a resistência do compósito, como pode ser observado na Figura 18. O módulo do compósito epóxi/20% GF-PAni#2 é muito próximo do valor da epóxi pura.. Comparando a curva do compósito em que foi empregado o dobro da concentração de acelerador, observa-se um aumento na resistência do compósito, mas um ligeiro decréscimo no módulo. Desta forma, têm sido mostrado que a adição de fibra de vidro aos sistemas de epóxi/PAni (contendo uma concentração regular de um

acelerador) pode ser vantajosa para desenvolver compósitos condutores sem praticamente prejudicar suas propriedades mecânicas em relação à matriz epoxídica [69].

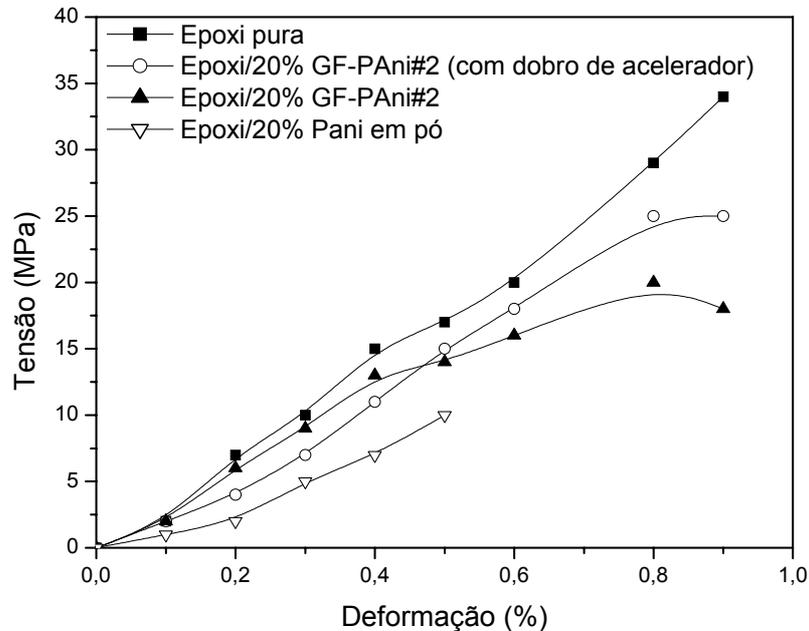


Figura 18. Curvas de tensão-deformação para teste de flexão da epóxi pura, epóxi/20%GF-PAni #2, epóxi/20%GF-PAni#2 (com o dobro da concentração de acelerador), e epóxi/PAni em pó [69].

Os agentes de cura de natureza básica, são freqüentemente evitados para evitar os efeitos de desdopagem e, conseqüentemente, a não obtenção de compósitos condutores. Yang, Zhao e colaboradores [70] estudaram uma alternativa para desenvolver compósitos condutores de PAni/epóxi, empregando uma amina alifática (D-230) como agente de cura. Primeiramente, polianilina oligomérica (o-PAni) na forma de base de esmeraldina (BE), conforme apresentado na Figura 18, e o compósito foi curado afim de se obter uma rede interpenetrante. O processo de dopagem foi realizado por imersão dos filmes curados em uma solução de p-tolueno sulfônico (TSA) em ácido acético. Os compósitos de o-PAni/epóxi apresentaram um baixo limiar de percolação e boas propriedades mecânicas.

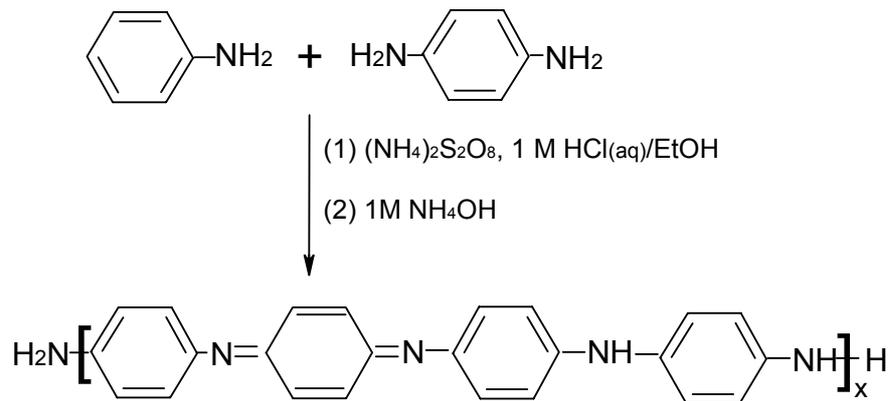


Figura 19. Síntese da o-PAni na forma de base de esmeraldina ($x \sim 4$) via polimerização oxidativa da anilina na presença da p-fenilenodiamina [70].

A construção de uma fase contínua de PAni é um dos fatores mais importantes para o desenvolvimento dos compósitos condutores de PAni/resina epoxídica. Para alcançar este propósito, é necessário primeiramente realizar a dissolução do polímero na mistura resina epoxídica-agente de cura. Conseqüentemente, a separação macroscópica de fase após a cura da resina deve ser evitada. A morfologia da resina curada é dependente de um grande número de fatores incluindo: peso molecular da PAni, natureza do agente de cura e das condições de cura. Logo, existirá uma concentração crítica de PAni para a formação de uma segunda fase contínua [70].

Pode ser encontrado na literatura que a PAni oligomérica com 7-8 unidades de anilina pode alcançar um nível de condutividade comparada à polianilina dopada com HCl, e exibir características de absorção no UV-Vis similar à polianilina convencional [71]. Para a síntese dos compósitos condutores, a PAni na forma oligomérica é preferida para melhorar a solubilidade e a compatibilidade com a matriz epoxídica [71].

A Figura 20 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura para os compósitos epoxídicos. Os compósitos de o-PAni/resina epoxídica contém uma estrutura da fase microscópica muito fina, enquanto aglomerados são observados nos compósitos com PAni convencional [70].

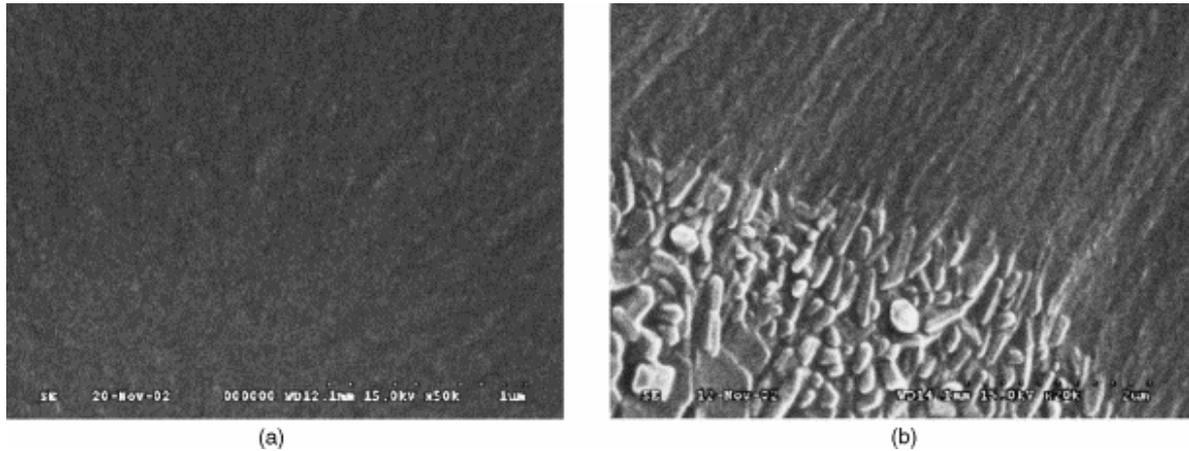


Figura 20. Microscopias eletrônicas de varredura para os compósitos epoxídicos: (a) contendo 1 phr de o-PAni e (b) contendo 1 phr de PAni convencional [70].

Uma típica micrografia de transmissão para o compósito o-PAni/resina epoxídica contendo 1 parte de o-PAni para 100 partes de resina (1 phr) é apresentado na Figura 21. A fase de o-PAni forma uma espécie de rede na matriz epoxídica. Por isso, o tipo de compósito poderia ser designado de rede interpenetrante. A melhor solubilidade ou compatibilidade da o-PAni, comparada à PAni convencional, com a resina epoxídica parece ser um importante fator levando à formação de uma rede mesmo com pequena concentração do aditivo condutor. Logo, este fator pode estar contribuindo significativamente para o baixo limiar de percolação da condutividade elétrica [70].

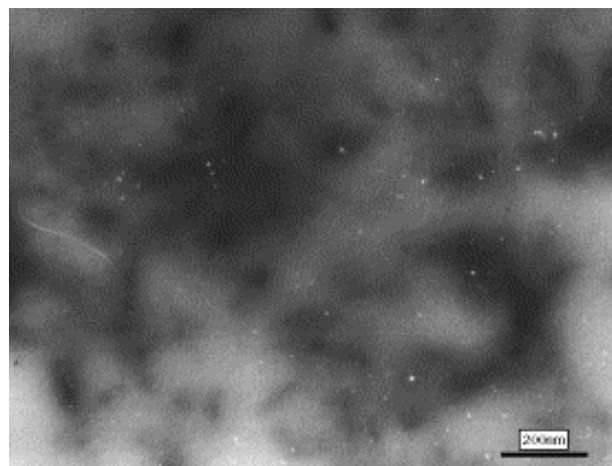


Figura 21. Micrografia de transmissão para o compósito o-PAni/resina epoxídica contendo 1 phr de o-PAni [70].

As medidas de condutividade elétrica dos filmes dos compósitos dopados, medidos pelo método de quatro pontas, está apresentado na Tabela 5 [70]. A condutividade da resina foi aumentada de 10 ordens de grandeza quando somente com 0,2 phr de o-PAni incorporada.

Tabela 5. Composição e condutividade elétrica dos compósitos o-PAni/epóxi [70]

Composição (g)						
Epon 828	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
D-230	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
m-cresol	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
o-PAni	0	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Condutividade (S/cm)	1×10^{-15}	5×10^{-5}	3×10^{-4}	3×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-2}

Para estimar o limiar de percolação, a condutividade é plotada em função da concentração de o-PAni como mostrado na Figura 22. A concentração crítica de o-PAni para condutividade elétrica é bem inferior à 1 phr. Este resultado de limiar de percolação é consistente com a formação da rede de o-PAni a 1 phr observado no estudo da morfologia (Figura 19), o que, novamente, pode ser atribuído à boa compatibilidade da o-PAni com a matriz epoxídica.

Concluiu-se que a polianilina oligomérica exibiu melhor compatibilidade com a resina epoxídica comparada à mesma de elevado peso molecular. Nos compósitos de o-PAni/resina epoxídica, a fase o-PAni apresentou uma microestrutura fibrilar capaz de formar uma rede contínua na matriz epoxídica a baixas concentrações e o limiar de percolação ocorreu a concentrações inferiores a 1 phr.

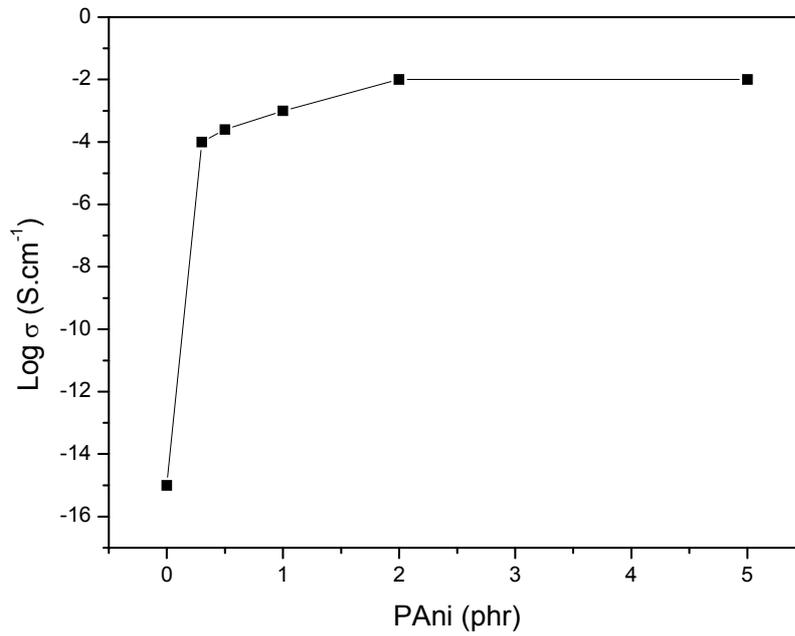


Figura 22. Condutividade elétrica vs. Concentração de o-PAni para os compósitos de o-PAni/resina epoxídica [70].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes empregados nesta Tese aparecem relacionados em ordem alfabética abaixo:

Ácido canforsulfônico – procedência: Acros Organics; grau de pureza: 98%, usado como recebido.

Ácido clorídrico - procedência: Vetec; grau de pureza: P.A. usado como recebido.

Ácido dodecil benzenossulfônico - procedência: SOLQUIM comercio e representações de produtos químicos LTDA; grau de pureza: comercial, usado como recebido.

Ácido sulfúrico – procedência: Vetec; grau de pureza: P.A, usado como recebido.

Anilina - procedência: Merck; grau de pureza: PA, destilada sob vácuo e armazenada em frasco âmbar na geladeira.

Anilina – procedência: Vetec; grau de pureza:PA, usado como recebido.

Anidrido hexahidro 4-metilftálico – procedência: Acros Organics, grau de pureza:98%, usado como recebido.

Clorofórmio - procedência: Vetec; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.

Endurecedor a base de aminas – procedência: Dow Chemical; grau de pureza comercial; nome comercial: endurecedor 24; contendo 65,68 %(determinado por RMN) de trietenotetramina, usado como recebido.

Hidróxido de amônio - procedência: Vetec; grau de pureza: P.A, utilizado como recebido.

Metanol - procedência: Vetec, grau de pureza: comercial, destilado a pressão atmosférica.

N-metilpirrolidona – procedência: Vetec; grau de pureza: P.A, usado como recebido.

Persulfato de amônio - procedência: Vetec, grau de pureza: PA, usado como recebido.

Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) –, procedência: Dow Chemical; grau de pureza: comercial, nome comercial: DER 331, contendo 187 eq/g de grupos epoxídicos, $\overline{M}_w=231$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1,07$; seca previamente à vácuo á uma temperatura de 100 °C durante duas horas.

2,4,6 – tris(dimetilaminometil)fenol – procedência: Aldrich; grau de pureza: 95%, usado como recebido.

Tolueno - procedência: Ipiranga; grau de pureza: comercial, destilado a pressão atmosférica.

4.2. Equipamentos

Além das aparelhagens comumente utilizadas no laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrômetro de Ultravioleta – Visível (UV-vis), Varian Cary, Modelo 100^[1].
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, Modelo 1720-X^[1].
- Calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer modelo DSC-7^[1].
- Analisador térmico dielétrica (DETA), TA Instruments, Modelo 2970^[1].
- Máquina de tração Instron, Modelo 4204^[1].
- Paquímetro Digital Mitutoyo Dial Calipers, com precisão de 0,005 mm^[1].
- Peneirador Retsch, Modelo AS200 basic^[1].
- Peneira de laboratório Retsch D-42759 70 mesh^[1].
- Ultra-som Gastrynox, Modelo Thornton T7, 110v^[1].
- Evaporador rotatório Janke & Kunkel Modelo RV05-ST^[1].
- Eletrômetro Keithley Instruments, Modelo 6517^[1].
- Multímetro Minipa ET2907^[1].
- Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, modelo JSM-5300LV^[1].
- Analisador Termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA-7^[2].
- Máquina de jateamento Nortof, contendo como agente abrasivo microesferas de vidro do tipo AC^[3].

1). Instituto de Macromoléculas Prof. Eloísa Mano (IMA)

2). Laboratório de Processos através de Membranas (PAM) da COPPE

3) Laboratório de Corrosão da COPPE.

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. Síntese da polianilina protonada com diferentes ácidos sulfônicos

Foram preparadas polianilinas dopadas com DBSA (PAni.DBSA), e CSA (PAni.CSA), com o objetivo de avaliar o efeito desses ácidos na condutividade elétrica, grau de dopagem e morfologia. A síntese foi realizada em emulsão, já que este método é muito importante para o desenvolvimento posterior da mistura a partir da polimerização “in situ”, uma vez que a resina epoxídica é solúvel em solventes orgânicos.

4.3.1.1. Síntese em emulsão

A aparelhagem utilizada na síntese em emulsão consistiu em um balão de três bocas, funil de adição e agitador mecânico. A anilina foi previamente destilada sob vácuo na síntese da polianilina dopada com CSA.

A síntese foi realizada através da adição sob agitação mecânica de 1,8 ml (0,020 mol) de anilina a 200 ml do solvente apropriado. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 6,53 g DBSA (0,020 mol) ou 4,64 g CSA (0,080 mol) em 50 ml de solvente apropriado dependendo do ácido sulfônico, antes da adição do oxidante. Finalmente, adicionou-se lentamente a solução aquosa do oxidante, 4,5 g (0,020 mol) de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em 10 ml de água deionizada. A reação foi mantida sob agitação mecânica à temperatura de 0 – 5 °C, durante o período de 6 horas. Ao final da reação, a emulsão foi desestabilizada através da adição sobre metanol. O precipitado foi filtrado e lavado com metanol para eliminação do excesso do ácido dopante e resíduo de agente oxidante. O complexo condutor foi seco a vácuo durante 48 horas e posteriormente moído manualmente em gal.

4.3.2. Técnicas de caracterização dos polímeros obtidos

4.3.2.1. Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Considerando a sua estrutura conjugada, a polianilina é capaz de absorver na região UV-Vis. Desta forma, esta técnica tem sido bastante utilizada para vários

tipos de estudos envolvendo não somente o polímero condutor, mas também compósitos e misturas empregando polianilina

Nesta Tese, utilizamos esta técnica para caracterizar os produtos obtidos em função do ácido sulfônico empregado como dopante.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram registrados num Espectrômetro Varian Cary 100. Para caracterizar a EB, foi preparada uma solução 0,3 % (em massa) de EB em N-metil-2-pirrolidona (NMP). Já para os polímeros condutores, foram preparadas soluções 0,3 % (em massa) de Pani.DBSA e 0,3 % (em massa) de PAni.CSA em clorofórmio (CH_3Cl).

4.3.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram registrados num Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR 1720-X, Perkin-Elmer), calibrado com filme de poliestireno padrão. Tanto a EB como os polímeros condutores sintetizados, foram analisados sob a forma de pó pela técnica de prensagem em discos de brometo de potássio (KBr).

4.3.2.3. Determinação da estabilidade térmica

Nesta Tese, a análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para se avaliar o estabilidade térmica dos polímeros condutores obtidos em função do ácido dopante.

Os termogramas foram obtidos em analisador termogravimétrico TGA-7 da Perkin-Elmer, utilizando-se o modo dinâmico, empregando-se a faixa de temperatura de 50 a 700°C; velocidade de aquecimento de 10°C/min; massa de amostra de 5 a 10 mg; sob atmosfera de N_2 .

4.3.2.4. Determinação de condutividade elétrica superficial

As medidas de condutividade elétrica superficial dos polímeros condutores estudados foram obtidas empregando-se o método de quatro pontas (ou de quatro terminais) utilizando-se um eletrômetro Keithley Modelo 6517 e um multímetro.

O método de quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da condutividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc) ou arranjos substrato/amostra (por exemplo, filmes finos depositados sobre substrato

condutor ou sobre substrato isolante), por ser um método útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados.

Para se determinar a condutividade elétrica superficial das amostras de polímeros condutores, o material em forma de pó foi prensado a frio durante 7 min, a uma pressão 1 MPa.

A Figura 23 apresenta o esquema para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas [72].

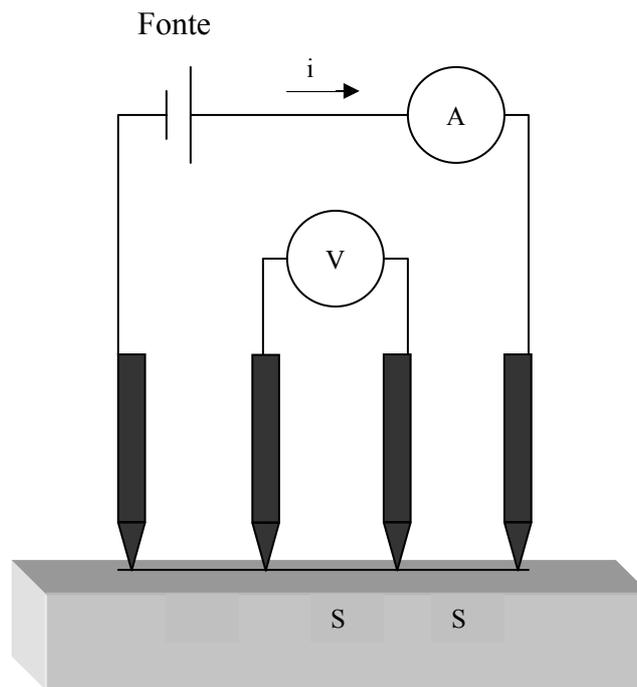


Figura 23. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas [72].

A resistividade elétrica pode ser calculada pela equação,

$$\rho = 2\pi S \cdot \frac{V}{I} \cdot F \quad \text{Equação 1}$$

onde ρ = resistividade

S= distância entre as pontas

F= fator de correção

A condutividade elétrica (σ), é então definida como o inverso da resistividade elétrica [72] pela equação 2, ou seja:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 2}$$

onde σ = condutividade elétrica superficial em $S.cm^{-1}$

4.3.2.5. Análise morfológica

Neste trabalho, estudou-se a morfologia dos complexos condutores obtidos por síntese em emulsão.

As micrografias a partir da microscopia eletrônica foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, Jeol modelo JSM-5610 LV, com uma aceleração de voltagem de 15 kV. As amostras de PAni em forma de pó, foram aderidas com o auxílio de uma fita dupla face aos suportes metálicos específicos e, posteriormente, metalizados com ouro.

4.3.3. Preparação de misturas de resina epoxídica e PAni

Nesta Tese, três metodologias para a preparação das misturas foram realizadas:

- a) mistura física com o complexo condutor na forma de pó;
- b) mistura física com a emulsão do complexo condutor e
- c) mistura por polimerização *“in situ”*.

A seguir estão descritos os métodos acima para o desenvolvimento das misturas propostas nesta Tese.

4.3.3.1. Preparação das misturas partir da mistura física resina epoxídica e do pó da PAni

Diferentes teores de PAni (% em massa) foram misturados em gral com a resina previamente seca sob vácuo a 100 °C durante 2 horas, empregando-se os dois tipos de endurecedores, a fim de se determinar o limiar de percolação. O material em pó foi cuidadosamente passado através de uma peneira de 70 mesh. Em seguida, os endurecedores foram adicionados e procedeu-se a cura das misturas. Os corpos de prova foram preparados através do vazamento das misturas

em moldes de silicone, com formatos circulares de 3,8 cm de diâmetro e 2,0 cm de espessura.

4.3.3.2.. Preparação das misturas partir da mistura física resina epoxídica e emulsão da PAni

Foram também desenvolvidas nesta Tese misturas da resina com a emulsão do polímero condutor, a fim de se avaliar a influência da técnica de mistura nas propriedades elétricas, dielétricas, na degradação térmica e na morfologia das misturas. A emulsão foi concentrada em evaporador rotatório antes da preparação das misturas.

Na preparação das misturas desenvolveu-se um procedimento particular: a resina previamente seca sob vácuo, como mencionado anteriormente (item 4.3.2.1), adicionou-se o sistema de cura e homogeneizou-se durante 3 minutos. A quantidade de emulsão calculada foi adicionada ao sistema resina epoxídica/endurecedor e, homogeneizou-se por mais 3 minutos. A dificuldade de homogeneização foi se tornando maior com o aumento da massa de emulsão, necessitando-se de um maior tempo de mistura atingindo-se 5 minutos. Os filmes foram preparados em substratos de vidro de 2,5 x 1,8 cm, e deixou-se 24 horas em capela. Após esse período, os filmes foram submetidos a vácuo dinâmico durante 2 horas antes de submetê-los ao processo de cura. Este procedimento foi realizado para minimizar o aparecimento de bolhas durante o processo de cura a altas temperaturas.

4.3.3.3. Mistura por polimerização “*in situ*”

A técnica por polimerização “*in situ*” consiste na obtenção da mistura em uma única etapa, onde se realiza a polimerização da anilina na presença do polímero isolante [9,57,74]. A partir deste procedimento, foram obtidas misturas resina epóxi/PAni.DBSA e resina epóxi/PAni.CSA, variando-se a composição percentual de PAni.DBSA e PAni.CSA na mistura pela adição de diferentes proporções de anilina na solução inicial.

A aparelhagem utilizada na obtenção desta mistura, realizada por meio de síntese em emulsão, é um balão de três bocas, funil de adição e agitador mecânico.

Na polimerização “*in situ*”, uma quantidade específica de resina previamente seca foi solubilizada em clorofórmio. À essa solução foi adicionado o DBSA/CSA e a

anilina em proporções previamente definidas. Deixou-se a mistura homogeneizando durante 30 minutos em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se lentamente a solução aquosa de persulfato de amônio (APS). A reação é mantida sob agitação mecânica à temperatura na faixa de 0-5 °C, durante 6 horas. Ao final da reação a mistura é lavada em funil de separação com água deionizada para retirar o excesso de ácido. A emulsão é então concentrada em evaporador rotatório para retirar o excesso de solvente. As misturas são curadas em lâminas de vidro após a adição de quantidade apropriada de endurecedor.

4.3.4. Técnicas de caracterização das misturas de resina epoxídica e PAni

4.3.4.1. Ensaio dinâmico empregando-se calorimetria diferencial de varredura

Este estudo foi realizado apenas com mistura física de resina epoxídica com polianilina. A fim de se estudar a influência da PAni.DBSA nas propriedades de cura da resina epoxídica curada com um endurecedor a base de amina e se determinar a concentração mais adequada de endurecedor, amostras de 8 a 12 mg das misturas foram submetidas a estudos dinâmicos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um analisador calorimétrico Perkin Elmer DSC-7. Os ensaios dinâmicos com a mistura resina epoxídica/PAni na presença e ausência de endurecedor foram monitorados em uma faixa de temperatura de -30 °C a 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera de N₂.

4.3.4.2. Propriedades elétricas

Para determinação da condutividade superficial das misturas envolvendo resina epoxídica e PAni as medidas foram realizadas como método descrito no item 4.3.2.4, empregando-se o esquema apresentado na Figura 23 e as equações 1 e 2 [72].

A partir dos valores de condutividade obtidos, os resultados foram dispostos em função da concentração de polímero condutor, a fim de se determinar o limiar de percolação para os compósitos estudados.

4.3.4.3. Avaliação qualitativa do grau de dopagem

O estudo qualitativo do grau de dopagem dos filmes preparados foi estudado utilizando-se ultravioleta-visível (UV-Vis), em função do tipo de endurecedor empregado. Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram registrados num Espectrômetro Varian Cary 100 para os filmes do compósito resina epoxídica e PAni curados em lamínulas de vidro de dimensões 1,8 x 1,8 cm.

4.3.4.4. Determinação da estabilidade térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para se avaliar o estabilidade térmica das misturas em função do tipo de ácido dopante, do teor de PAni e do endurecedor empregado.

Os termogramas foram obtidos em analisador termogravimétrico TGA-7 da Perkin-Elmer, utilizando-se o modo dinâmico, empregando-se a faixa de temperatura de 50 a 700°C; velocidade de aquecimento de 10°C/min; massa de amostra de 5 a 10 mg; sob atmosfera de N₂.

4.3.4.5. Análise morfológica

A influência do tipo de endurecedor, do agente dopante e do teor de PAni sobre a morfologia da mistura foi analisada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura realizada em microscópio eletrônico de varredura, Jeol modelo JSM-5610 LV, com uma aceleração de voltagem de 15 kV. As amostras das misturas foram fraturadas a temperatura ambiente e presas a suportes com auxílio de parafusos, e, posteriormente metalizados com ouro.

4.3.4.6. Avaliação das propriedades dielétricas

Geralmente os polímeros são considerados dielétricos, quer dizer, materiais isolantes que sob a ação de um campo elétrico produzem dipolos induzidos e reorientam tanto os dipolos induzidos como os dipolos permanentes na direção do campo elétrico externo (fenômeno de polarização) [73]. Esta técnica permitiu determinar as transições térmicas e relaxações da resina epoxídica e das misturas curadas com endurecedores a base de amina e anidrido.

As medidas dielétricas foram realizadas num analisador termodielétrico TA Instruments modelo DEA 2970, empregando como sensor um par de eletrodos paralelos de cerâmica, cobertos por uma fina camada de ouro. As amostras sólidas

foram preparadas na forma de filmes quadrados, através do vazamento das misturas em moldes de silicone e posteriormente curados, de tal maneira que se obtenha um filme com espessura entre 0,5 a 1,0 mm. As condições de trabalho foram: vazão de fluxo de nitrogênio de 500 ml/min, taxa de aquecimento de 3 °C/min, faixa de temperatura de -130 a 200 °C e frequências: 0,5, 1, 10, 50, 10², 10³, 10⁴, 10⁵ Hz.

4.3.5. Avaliação das propriedades mecânicas

Para verificar a influência da polianilina nas propriedades mecânicas das misturas estudadas, dois testes comumente empregados na avaliação das propriedades mecânicas de resinas termorrígidas, testes de resistência à tração e flexão, foram realizados conforme as condições descritas a seguir.

4.3.5.1. Teste de resistência à tração

As amostras foram submetidas aos testes de tração, conforme à norma ASTM D-638 em máquina de ensaio universal Instron modelo 4204. Os corpos de prova foram ensaiados a 1 mm/min e os resultados foram obtidos por uma média de pelo menos 5 corpos de prova.

4.3.5.2. Teste de resistência à flexão

O teste de flexão em 3 pontos, foi realizado segundo a norma ASTM D-790 em máquina de ensaio universal Instron modelo 4204 com velocidade de travessão de 1 mm/min. Os resultados foram obtidos por uma média de pelo menos 5 corpos de prova.

4.3.5.3. Teste de cisalhamento

As juntas empregadas no teste de cisalhamento foram placas de aço cedidas pela Petrobrás S.A, e jateadas antes da aplicação das misturas para a realização do teste. As juntas foram ensaiadas a uma velocidade de 0,5 mm/min, segundo a norma ASTM D-1002 em máquinas de ensaio universal Instron Modelo 4204. Os resultados finais foram obtidos pela média de 10 corpos de prova.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES

5.1. Introdução e objetivos específicos

Neste capítulo, foram discutidos os resultados obtidos na caracterização estrutural por técnicas espectroscópicas dos complexos condutores sintetizados. Determinou-se a condutividade elétrica superficial dos polímeros obtidos em função do ácido dopante. Além disto, também foram abordadas a análise termogravimétrica e a morfologia dos polímeros condutores obtidos.

5.2. Resultados e discussão

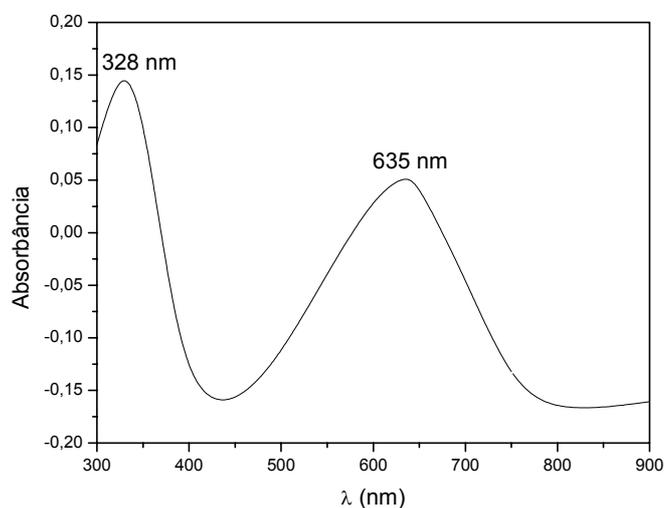
5.2.1. Caracterização da polianilina obtida por síntese em emulsão

5.2.2.1. Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-visível)

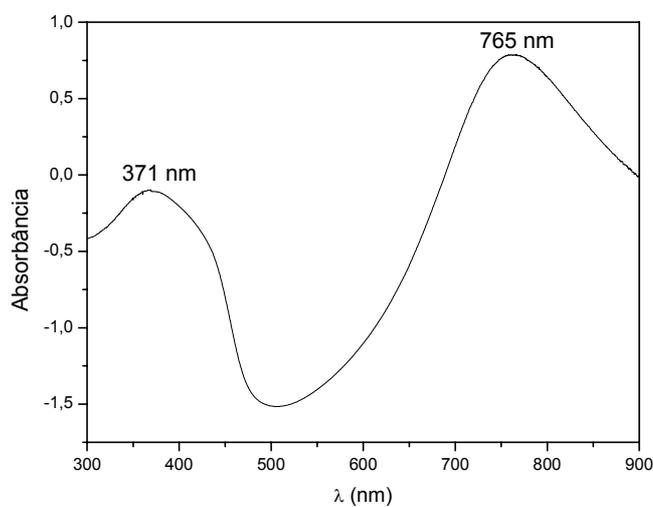
Os espectros de absorção da base de esmeraldina (EB) obtida na síntese em emulsão da PAni.DBSA e do complexo condutor estão apresentados na Figura 24. No espectro da base de esmeraldina (Figura 24a) podemos observar duas bandas de absorção bem definidas, a primeira ocorrendo em 328 nm que na literatura é atribuída à transição $\pi-\pi^*$, que está associada à transição dos elétrons π do anel benzênico deslocalizados sobre os átomos de nitrogênio [74,75]. A segunda banda aparece em torno de 635 nm. Esta banda é atribuída, na literatura, à transição de um orbital molecular ocupado de mais alta energia π_b , constituído pela nuvem de elétrons π de três anéis benzênicos (HOMO) a um orbital molecular, desocupado de mais baixa energia π_q , constituído pela nuvem de elétrons π correspondente a um anel quinóide (LUMO) e os dois nitrogênios imina localizados em torno deste [74-77].

O espectro de absorção da PAni.DBSA sintetizada pelo método em emulsão é apresentado na Figura 24b. O espectro exibiu dois picos de absorção bem definidos: um pico de absorção a 371nm correspondente a transição $\pi-\pi^*$ do anel benzóico, e um pico de absorção a 765nm, o qual pode ser atribuído à banda de transição polarônica [9,78]. Isto demonstra que a protonação provoca uma mudança no espectro de absorção da PAni. A Figura 24 mostra que a mudança do polímero do estado isolante para o estado condutor provocou um deslocamento batocrômico de 635 para 765 nm. Isto sugere que este estado (Figura 24b) apresenta maior grau de protonação dos nitrogênios imina o que implica no acréscimo no número de

transportadores de carga, que é responsável pelo deslocamento batocrômico [38,74,79].



(a)

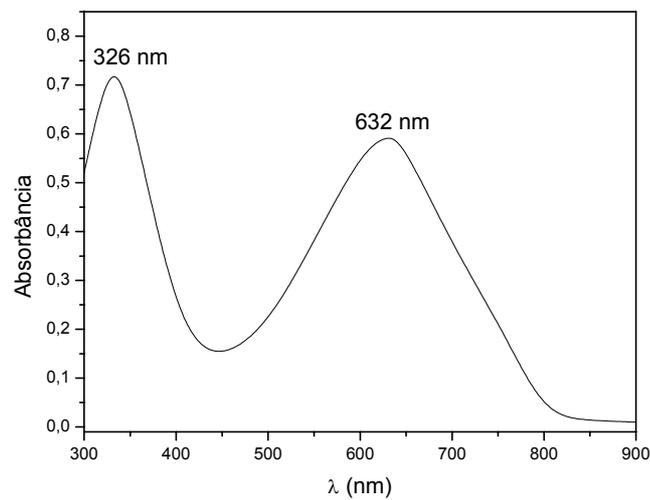


(b)

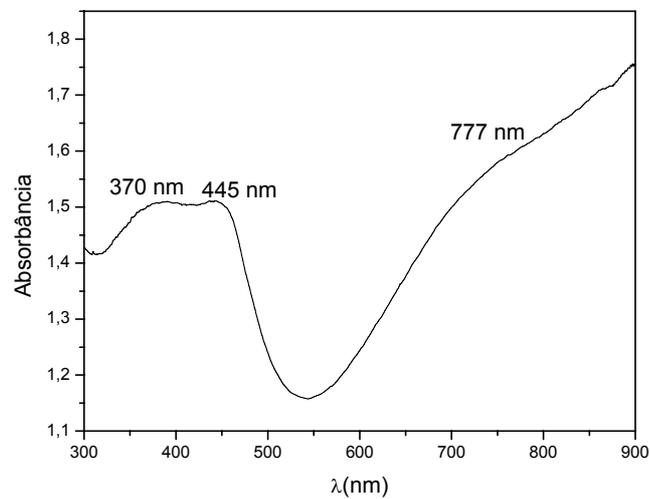
Figura 24. Espectros de absorção na região do UV-Visível dos complexos (a) base de esmeraldina obtida a partir da PANi.DBSA sintetizada via emulsão e (b) PANi.DBSA obtida a partir da síntese em emulsão em tolueno.

Os espectros de absorção da base de esmeraldina obtido a partir da PANi.CSA e do complexo PANi.CSA obtido a partir da síntese em emulsão é

apresentado na Figura 25. Observamos que as bandas obtidas para a base de esmeraldina (Figura 25a) correspondem ao espectro típico de absorção na região do ultravioleta visível para a base de esmeraldina obtida a partir da PAni.DBSA (Figura 24a).



(a)



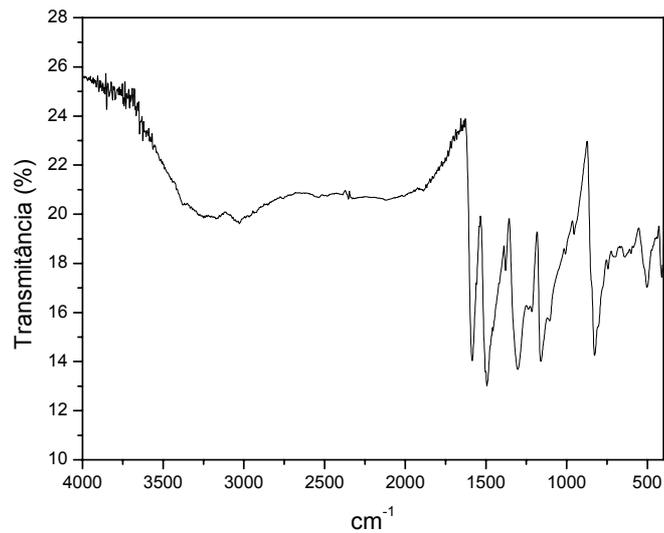
(b)

Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Visível dos complexos (a) base de esmeraldina obtida a partir da PAni.CSA sintetizada via emulsão e (b) PAni.CSA obtida a partir da síntese em emulsão em clorofórmio.

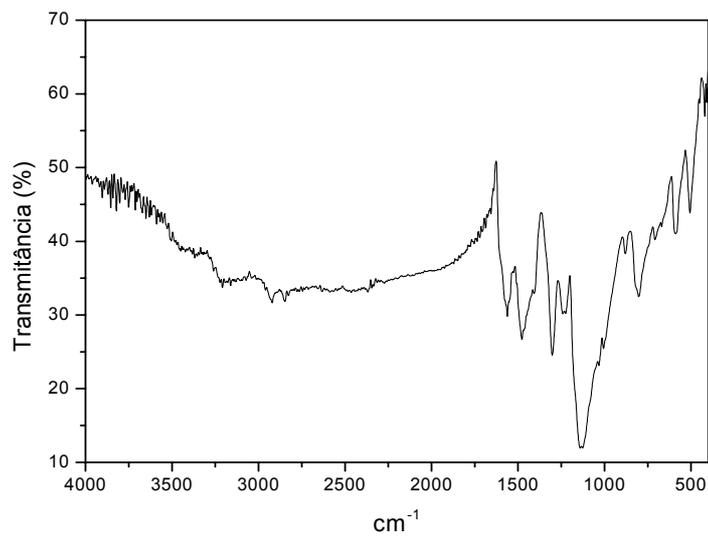
O espectro de absorção da PAni.CSA (Figura 25b) apresentou três picos de absorção: o primeiro a 370 nm, que corresponde à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do anel benzóico, e dois picos a 445 e 777 nm, atribuídos às bandas de transição polarônica. Este é um espectro típico do sal de esmeraldina. Além disso, os picos de absorção para PAni.CSA (445 nm, 777 nm) aparecem a comprimentos de onda maiores se compararmos com o obtido para o complexo Pani.DBSA preparado pela mesma rota sintética (765 nm). Isto sugere que no complexo Pani.CSA é atingido um grau de protonação maior dos nitrogênios imina, o que implicaria um aumento no número de transportadores de carga e uma maior deslocalização dos estados polarônicos, provocando um deslocamento batocrômico das bandas como já foi mencionado anteriormente [38,74,79]. Podemos verificar na literatura que o método de preparação da polianilina influencia fortemente no grau de protonação do sal de esmeraldina e nos picos de absorção [9,74]. Nesta Tese, a mudança do agente dopante, mantendo-se o mesmo método de preparação, provocou mudanças significativas no espectro obtido, como podemos observar comparando os espectros 24b e 25b. O espectro de absorção da PAni.CSA também apresentou um aspecto bastante particular. Pode-se observar uma cauda crescente até 900 nm, onde se destacou um ombro em torno de 777 nm, e não um pico de absorção bem definido como no espectro da PAni.DBSA (Figura 24.b). Motheo, Santos e colaboradores [80] observaram que o fenômeno da dopagem secundária induziu a formação da cauda característica da banda polarônica deslocalizada, a qual está fortemente relacionada com a condutividade elétrica da polianilina em soluções de PAni.CSA em m-cresol e em clorofórmio. Este fenômeno de dopagem secundária ocorre devido à combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado que promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas como já explicado no capítulo 3 (item 3.1) [19-22]. No entanto, nesta Tese podemos apenas sugerir a ocorrência do fenômeno no caso da PAni.CSA solubilizada em clorofórmio, pois, seria necessário a realização da análise do ultravioleta em região próxima ao infravermelho para verificar a ocorrência do fenômeno. Com o objetivo de caracterizar os picos de absorção característicos do complexo condutor e compará-lo ao da PAni.DBSA, somente foi realizada a espectroscopia na região do ultravioleta visível.

5.2.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de se realizar uma melhor caracterização das polianilinas sintetizadas neste trabalho, as Figuras 26 e 27 apresentam os espectros de FTIR da base de esmeraldina e dos complexos condutores PANi.DBSA e PANi.CSA, respectivamente:



(a)



(b)

Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho da base de esmeraldina (a) e (b) Pani.DBSA obtidos por síntese em emulsão.

Para os espectros acima, podemos encontrar as seguintes bandas de absorção:

-são encontradas bandas entre 3500 e 3100 cm^{-1} e 3100 e 2900 cm^{-1} , que podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico de amina secundária e ao estiramento C-H de carbono aromático [9];

-podemos identificar as bandas de absorção a 2924 e 1126 cm^{-1} e entre 800 e 404 cm^{-1} no espectro (b), que aparecem no espectro do DBSA e podem ser atribuídas ao ácido dopante [5,74,81];

- bandas a 1585 e 1494 cm^{-1} para a base de esmeraldina e a 1587 e 1485 cm^{-1} , que podem ser associadas às vibrações C-C referente aos anéis benzeno e quinona [9,74];

-a 1224 cm^{-1} , banda larga e intensa que pode ser atribuída aos estiramentos do grupo SO_3 [9];

- a 1029 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de deformação angular de C-H aromáticas no plano do anel 1,2,4 substituído [74,81];

- a 830 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de deformação angular de C-H aromáticas fora do plano do anel 1,4 substituído, que evidencia a formação de poli(p-anilina), com baixo teor de ramificação e/ou presença de reticulação [9].

De acordo com o assinalamento realizado, as bandas em torno de 1500 e 1600 cm^{-1} estão associadas ao estiramento do anel aromático, sendo a banda atribuída a 1600 cm^{-1} correspondente ao anel quinóide, e a de 1500 cm^{-1} ao anel benzóide, como apresentado acima. De acordo com a literatura [74], como a base de esmeraldina está constituída por quantidades iguais de unidades benzóides e quinóides, no espectro de absorção desta forma oxidada da polianilina estas bandas devem apresentar uma razão intensidades similares. Observamos no espectro (b), que estas bandas apresentam intensidades semelhantes, o que nos confirma que o polímero é obtido na forma oxidada, correspondente ao estado de oxidação esmeraldina [74,81].

Segundo a literatura [74,81] a presença de uma banda larga e intensa ao redor de 1150 cm^{-1} no sal de esmeraldina é atribuída às vibrações N=C, correspondentes ao anel quinóide, que estão associadas à condutividade elétrica e ao alto grau de deslocalização eletrônica na polianilina. Entretanto, este pico não

pode ser assinalado na Figura 26b, provavelmente devido à presença da banda larga a 1224 cm^{-1} , que pode estar sobrepondo a banda a 1150 cm^{-1} .

De modo sistemático, o estudo espectroscópico por FTIR também foi realizado para o complexo PAni.CSA obtido por emulsão. O espectro de absorção obtido para a base de esmeraldina a partir da PAni.CSA apresentou as mesmas bandas de absorção do espectro (a) na Figura 26.

Pode-se observar que as o espectro obtido para a PAni.CSA é bastante semelhante ao espectro (b) da Figura 26, correspondente à PAni.DBSA, apresentando os principais picos de absorção que caracterizam o polímero na forma condutora:

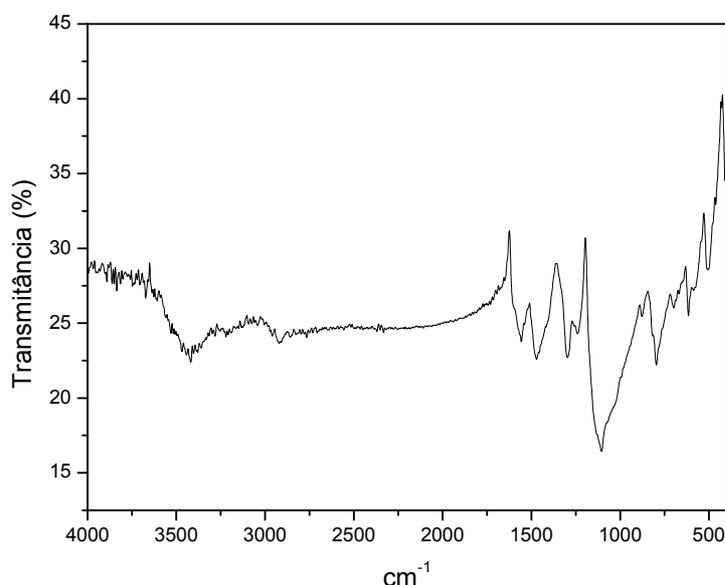


Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho da PAni.CSA.

- as bandas entre 3500 e 3100 cm^{-1} e 3100 e 2900 cm^{-1} , que podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico de amina secundária e ao estiramento C-H de carbono aromático, também podem ser assinaladas neste espectro, porém, com uma intensidade maior do que as bandas observadas na Figura 26b [9];
- as bandas de absorção a 2921 e 1103 cm^{-1} e entre 796 e 504 cm^{-1} no espectro (b), que aparecem no espectro do CSA e podem ser atribuídas ao ácido dopante;
- observa-se os deslocamentos das bandas a 1585 e 1494 cm^{-1} da base de esmeraldina para 1557 e 1471 cm^{-1} e a absorção a 1239 cm^{-1} , que podem ser

associados à estrutura bipolarônica, característica da forma oxidada. Segundo a literatura [82], a banda a 1239 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-N⁺;

- banda a 878 cm^{-1} , atribuída à deformação angular das ligações C-H aromáticas fora do plano no anel quinona [82];

- bandas a 586 e 521 cm^{-1} , atribuídas às deformações angulares de C-C referentes aos anéis benzeno e quinona, respectivamente.

5.2.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 28 mostra os termogramas dos polímeros condutores, PANi.DBSA e PANi.CSA, obtidos por síntese em emulsão. Observamos termograma associado à PANi.DBSA, uma pequena perda de massa em torno de 1,4% a temperaturas abaixo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, provavelmente devido à perda de moléculas de água ou degradação de cadeias de baixo peso molecular.

No caso da PANi.DBSA (Figura 28a), observa-se uma segunda faixa de decomposição entre 190 e 390°C , que pode estar associada à degradação térmica do dopante e o início da degradação da cadeia do PANi e corresponde à aproximadamente 23% de perda de massa. A partir de aproximadamente $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se uma perda gradativa de massa bem acentuada que indica a degradação da cadeia principal do polímero. Observamos também resíduo final a 700°C de aproximadamente 38%, que é atribuído na literatura [9,74,83-84] a material reticulado.

O termograma correspondente à PANi.CSA (Figura 28b) também apresentou uma ligeira perda de massa em torno de 2%, em temperaturas inferiores a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída às moléculas de água ou a cadeias de baixo peso molecular. Uma segunda fase de decomposição térmica ocorre a partir de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, e se estende até aproximadamente $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (~ 25%). A partir de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, podemos verificar uma terceira perda de massa acentuada, atribuída à degradação térmica da cadeia principal do polímero, com resíduo final a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em torno de 36%. Os resultados acima mostram que a PANi.DBSA apresenta maior estabilidade térmica do que a PANi.CSA, apresentando mesmo teor final de resíduo. O comportamento térmico apresentado acima está de acordo com os dados apresentados na literatura, no que diz respeito à presença de três zonas de degradação térmica [9,74,83-84].

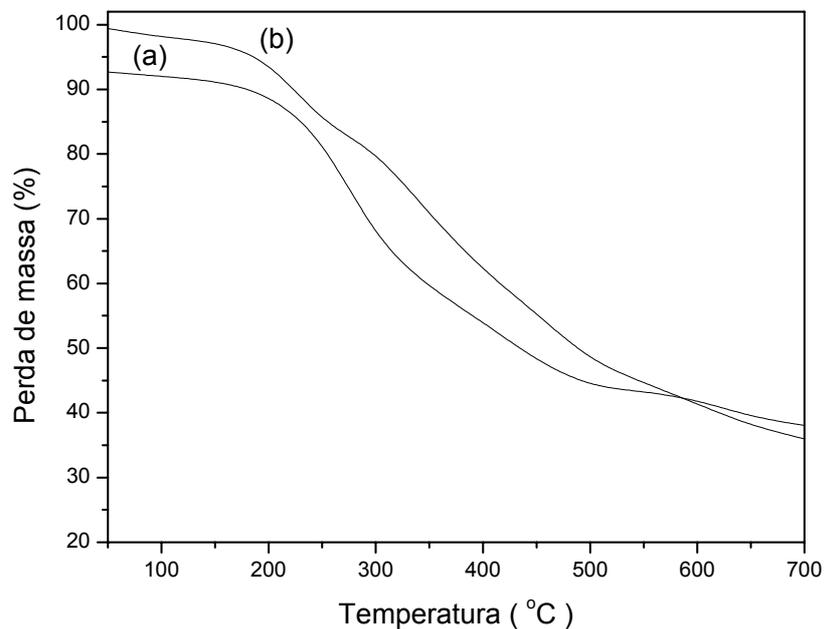


Figura 28. Termogramas dos polímeros condutores: (a) PANi.DBSA e (b) PANi.CSA.

5.2.2.4. Condutividade elétrica superficial

Na Tabela 6 apresentamos os resultados obtidos no estudo da condutividade superficial (dc) e o rendimento da reação de polimerização para obtenção dos polímeros condutores empregando-se a mesma razão molar ácido dopante/monômero e oxidante/monômero 1:1.

O rendimento da síntese em emulsão foi calculado a partir da massa do complexo condutor, considerando a equação abaixo:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{(PAni)(g)}{\text{anilina}(g) + 0,5(\text{dopante})(g)} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

Observa-se que se empregando as mesmas razões molares em ambas as sínteses, o rendimento da reação no caso da PANi.CSA é superior ao da PANi.DBSA. Entretanto, a condutividade elétrica superficial não apresentou mudanças significativas comparando-se os valores encontrados para os dois polímeros sintetizados. Pelos resultados obtidos na caracterização por espectroscopia no ultravioleta visível (item 5.2.2.2, Figuras 24 e 25b), as mudanças

observadas nos deslocamentos das bandas de absorção no espectro da PAni.CSA sugeriam um aumento na condutividade elétrica, já que o deslocamento batocrômico das bandas de absorção implica em um maior número de transportadores de carga, que, por conseguinte, está relacionado a um maior grau de protonação [19-22,80]. Estes resultados podem estar induzindo à ocorrência do fenômeno de dopagem secundária pelo efeito do solvente, que esteja agindo como um segundo dopante provocando uma mudança conformacional nas cadeias do polímero e provocando as mudanças observadas no espectro obtido (item 5.2.2.2, Figura 25b), já que a avaliação da condutividade superficial foi feita dos pós dos polímeros após prensagem a frio, e não, dos filmes dos mesmos em solvente apropriado.

Tabela 6. Condutividade elétrica superficial dos polímeros condutores e rendimento da reação de polimerização

Polímero condutor	σ (S.cm⁻¹)	Rendimento da reação (%)
PAni.DBSA	0,87 ± 0,04	37,9
PAni.CSA	1,32 ± 0,10	48,8

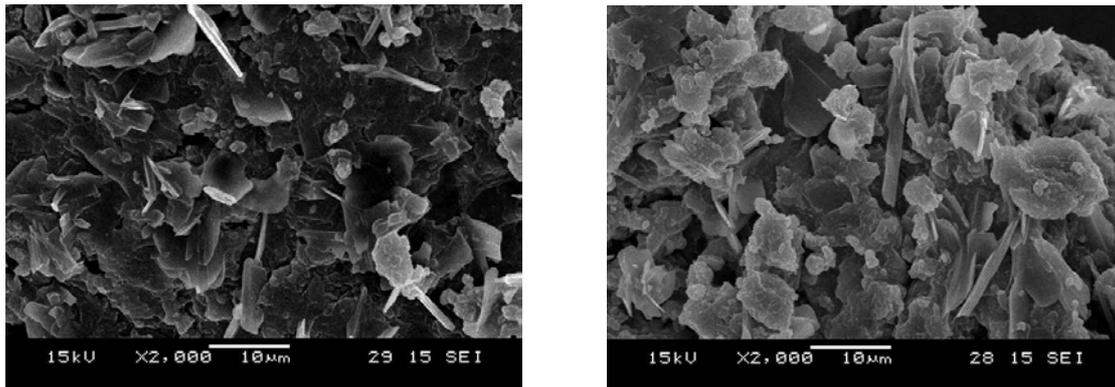
5.2.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 29 mostra as micrografias obtidas dos complexos PAni.DBSA e PAniCSA, empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A micrografia obtida refere-se à análise da superfície do material em pó aderida através de uma fita dupla face ao suporte. Observa-se claramente a formação de microtubos regulares para a PAni.CSA (Figura 29a), enquanto que, a morfologia apresentada pela PAni.DBSA (Figura 29b) é constituída em sua grande maioria por agregados com alguns tubos mal formados.

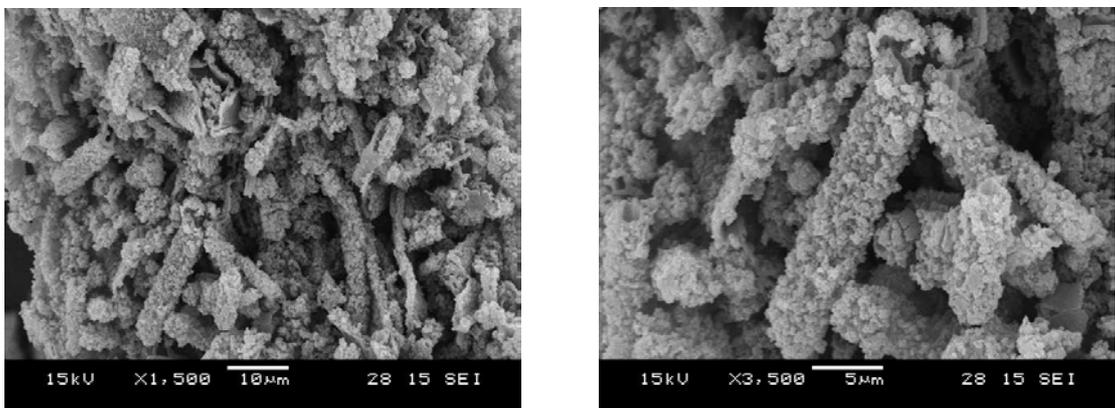
O aspecto morfológico dos pós da PAni está diretamente relacionado com a estabilidade térmica das mesmas, bem como a dispersão das partículas do polímero condutor em meio orgânico. Segundo a literatura, a PAni constituída de agregados fechados [9] tende a apresentar maior estabilidade térmica do que a constituída de

agregados mais abertos. De acordo com a literatura, a PAni.DBSA preparada por dispersão em meio coloidal apresenta uma menor estabilidade térmica quando comparada à PAni.DBSA preparada pelo método convencional de redopagem da base de esmeraldina e, este comportamento foi associado à presença de aglomerados com a formação de uma estrutura alongada e fibrilar na PAni obtida pela síntese por dispersão coloidal [9]. Provavelmente a presença de maior número de estruturas fibrilares na PAni.CSA, contribuiu para uma menor estabilidade térmica como apresentado no item 5.2.2.3.

Os resultados obtidos demonstram que a técnica de dopagem “in situ” durante a polimerização com determinados ácidos orgânicos funcionalizados favorece a obtenção do polímero com uma morfologia tubular [46-48]. Estes resultados sugerem que a morfologia da polianilina depende, além do método de síntese e da metodologia empregada no processo de dopagem, do tipo de ácido orgânico funcionalizado empregado. Dois polímeros condutores obtidos pela mesma técnica de preparação podem apresentar morfologias diferentes em função do tipo de ácido dopante utilizado.



(a)



(b)

Figura 29. Micrografias dos complexos condutores sintetizados: (a) PANi.DBSA e (b) PANi.CSA.

5.3. Conclusões parciais

Os espectros de absorção na região do UV-visível da base de esmeraldina (EB) obtida na síntese em emulsão da PANi.DBSA e da PANi.CSA apresentaram os picos de absorção característicos da forma não condutora, 328 e 635 nm e 326 e 632 nm, respectivamente, para os polímeros sintetizados.

Os picos de absorção para PANi.CSA ocorrendo a comprimentos de onda superiores aos da PANi.DBSA, sugere que no complexo PANi.CSA é atingido um grau de protonação maior dos nitrogênios imina, o que implica um aumento no número de transportadores de carga e uma maior deslocalização dos estados polarônicos.

A análise espectroscópica por FTIR permite uma melhor caracterização dos polímeros condutores sintetizados, possibilitando o assinalamento de absorções características da polianilina no estado esmeraldina.

A análise termogravimétrica das polianilinas obtidas apresenta três zonas de degradação térmica, e a PAni.DBSA apresenta uma estabilidade térmica superior a PAni.CSA, ambas obtidas pela mesma rota sintética. Além disso, ambas apresentam um teor de resíduo final semelhante (38 e 36%, respectivamente) a 700 °C, atribuído à presença de material reticulado.

Quanto ao aspecto morfológico, na microscopia eletrônica de varredura das amostras em pó das polianilinas observa-se claramente a formação de microtubos regulares para a PAni.CSA, enquanto que, a PAni.DBSA é constituída em sua grande maioria por agregados com alguns tubos mal formados. Conclui-se, então, que a PAni.CSA apresenta uma morfologia mais regular.

6. MISTURA FÍSICA DE RESINA EPOXÍDICA/PANI.DBSA CURADA COM ENDURECEDOR A BASE DE TETA

6.1. Introdução e objetivos específicos

A polianilina é um dos tipos de polímeros condutores mais promissores devido à sua relativa facilidade de obtenção e boa estabilidade ambiental, com moderada condutividade elétrica e custo relativamente baixo. Porém, a sua baixa processabilidade exige o uso combinado com matrizes poliméricas, a fim de se obter o sinergismo entre as propriedades elétricas da mistura ou compósito final.

Materiais termorrígidos condutores são de grande interesse, tanto como antiestáticos como adesivos condutores. Estes materiais são largamente utilizados nas áreas automotivos, aeroespacial, ótica, médica e eletrônica [69].

Neste capítulo pretendemos discutir os resultados de caracterização de misturas de resina epoxídica do tipo éter de diglicidila de bisfenol A (DGEBA), material que por sua grande versatilidade permite uma grande gama de aplicações em diversos setores industriais, com a PAni.DBSA obtida via emulsão, empregando-se como agente de cura, um endurecedor comercial a base de trietilenotetramina (TETA), contendo 65,68 % desta amina alifática. Desejava-se um endurecedor do tipo comercial, com grande aplicação no mercado e, além disso, agentes de cura a base de aminas alifáticas apresentam baixa viscosidade, a reação de cura ocorre à temperatura ambiente e a uma velocidade elevada [10,11].

Os objetivos dos estudos realizados neste capítulo foram:

- preparar misturas Epóxi/PAni.DBSA mediante o processamento dos componentes em geral;
- estudar o efeito da PAni.DBSA nas condições de cura da resina epoxídica e avaliar a sua influência nas propriedades elétricas das misturas estudadas.
- verificar qualitativamente através da espectroscopia na região do UV-Visível, se ocorreu mudanças no grau de dopagem das misturas, a fim de se evidenciar a desdopagem devido à presença de um agente de cura de natureza básica;
- avaliar o efeito da concentração de PAni no aspecto morfológico das misturas curadas;

- estudar a influência da PAni.DBSA na estabilidade térmica da matriz epoxídica;
- obter informações, através da análise termodielétrica, das relaxações da resina epoxídica curada com endurecedor a base de TETA e das misturas epóxi/PAni.DBSA e, a influência do aditivo condutor nessas relaxações.

6.2. Resultados e discussão

6.2.1. Preparação das misturas

A mistura física da resina epoxídica com a polianilina em pó foi realizada através do maceramento manual em gral da resina previamente seca com diferentes concentrações do complexo PAni.DBSA, após a passagem da polianilina através de uma peneira de 70 mesh. Após a preparação da mistura, o endurecedor foi adicionado e a cura realizada por 24 horas à temperatura ambiente com posterior pós-cura a 130 °C durante 2 horas.

6.2.2. Caracterização das misturas

6.2.2.1. Avaliação da influência da PAni.DBSA no processo de cura do sistema resina epoxídica-TETA

As curvas das análises dinâmicas de DSC da resina epoxídica na presença de TETA, PAni.DBSA e do sistema (TETA/PAni.DBSA) estão apresentadas na Figura 30. Um único pico exotérmico é observado para ambos os sistemas epóxi-TETA (Figura 30a) e epóxi-PAni.DBSA (Figura 30b). A reatividade dos grupos amina da PAni.DBSA é baixa, como esperado para uma amina aromática e, conseqüentemente, a reação ocorre a temperaturas maiores. A presença de PAni.DBSA no sistema epóxi-TETA (Figuras 30c e 30d) resultou em um processo de cura caracterizado por dois picos exotérmicos distintos, indicando que mesmo na presença de uma amina alifática mais reativa, o complexo PAni.DBSA também participa do processo de cura.

Com o objetivo de avaliar a quantidade de endurecedor necessária para uma cura efetiva da matriz epoxídica (proporção estequiométrica de TETA relacionada à resina epoxídica) o calor de reação (ΔH), e a temperatura de transição de vítrea da

resina (T_g) foram avaliados em função da concentração de endurecedor, usando análises dinâmicas de DSC. De acordo com a literatura [85-87], na razão estequiométrica endurecedor/resina epoxídica, espera-se que a extensão de cura seja máxima e, conseqüentemente, um valor máximo de ΔH deve ser observado. Abaixo da razão estequiométrica, o valor de ΔH decresce devido ao efeito de diluição causado pelo excesso de endurecedor.

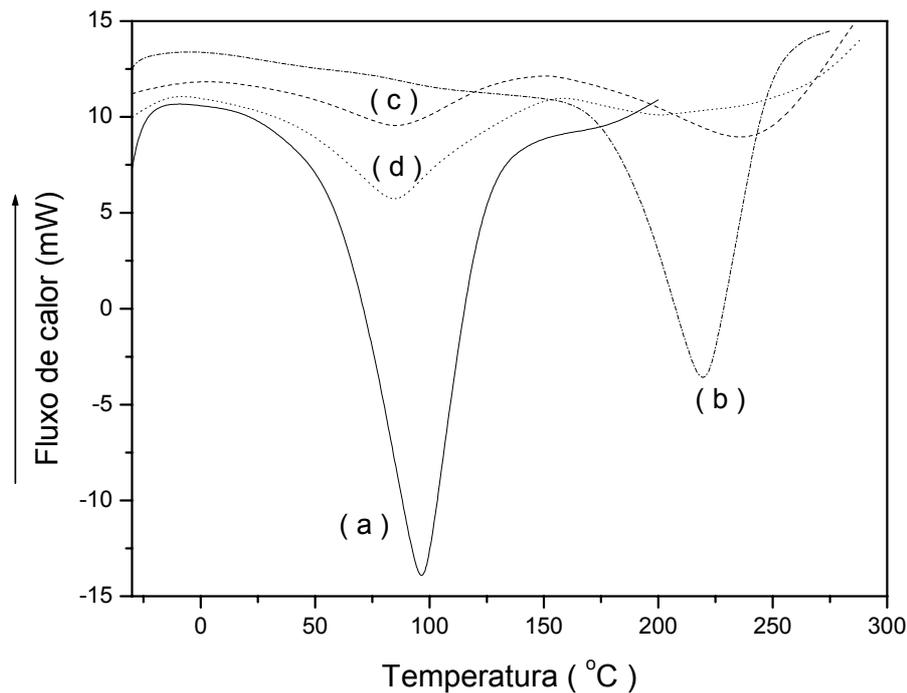


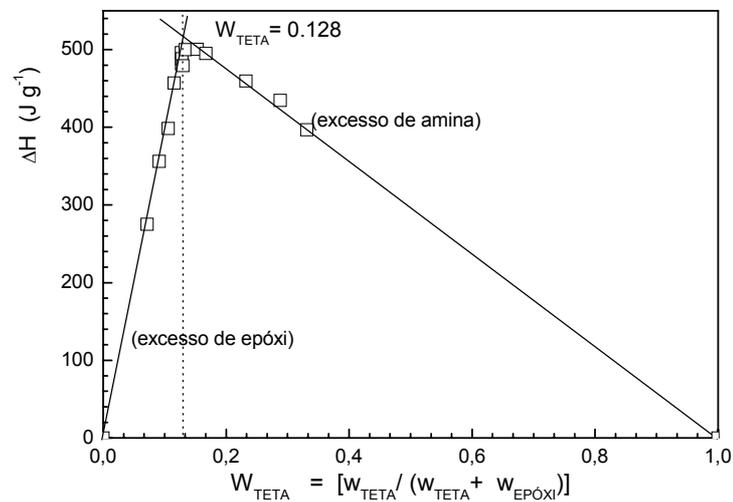
Figura 30. Termogramas de DSC mostrando a cura exotérmica da resina epoxídica com: (a) TETA; (b) PAni.DBSA and (c,d) sistema TETA/PAni.DBSA com (c) 5 phr e (d) 8,25 phr of PAni.DBSA.

A Figura 31 compara a relação experimental do calor de reação como função da concentração de endurecedor, para os sistemas epóxi-TETA e epóxi-PAni.DBSA. Estes sistemas constituídos por TETA como endurecedor apresentaram a intersecção dos valores experimentais a $W_{TETA} = 0,128 \pm 0,01$, o que corresponde à concentração de TETA de 14,7 phr e a massa equivalente de 27,5 g/eq. O valor máximo de ΔH corresponde a $486 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$ (106,6 KJ/eq).

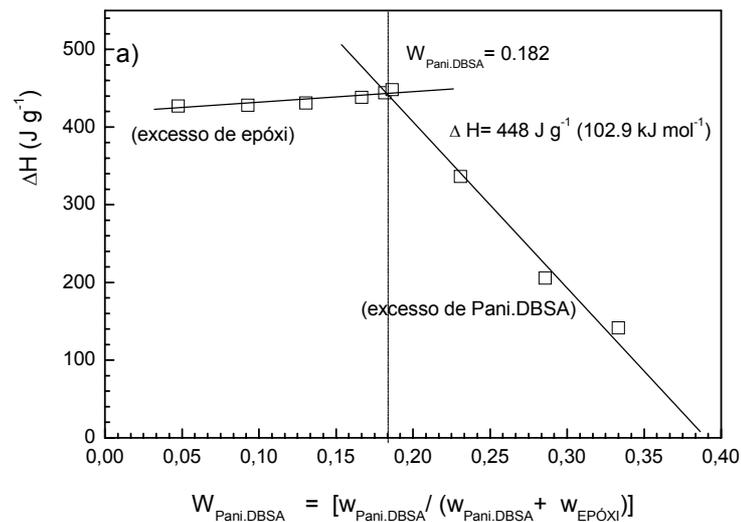
A intersecção dos valores experimentais de ΔH para o sistema epóxi-PAni corresponde a $W_{PAni.DBSA} = 0,182 \pm 0,01$, o qual está relacionado à concentração de

PAni.DBSA de 23,8 phr e massa equivalente de grupos ativos de 44,5 g/eq. O valor máximo de ΔH corresponde à $448 \pm 15 \text{ J/g}$ ($102,9 \text{ KJ/eq}$).

A dependência da T_g com a razão de massa equivalente entre resina epoxídica/endurecedor é ilustrada na Figura 32. Para o sistema epóxi-PAni.DBSA, não foi possível desenvolver medidas da razão equivalente de grupos ativos/equivalente epoxídico superior a 1,6 por causa da dificuldade de se obter uma dispersão homogênea de PAni.DBSA na resina epoxídica a valores superiores. Em ambos os casos, o valor máximo de T_g foi obtido na razão estequiométrica no sistema endurecedor-epóxi.



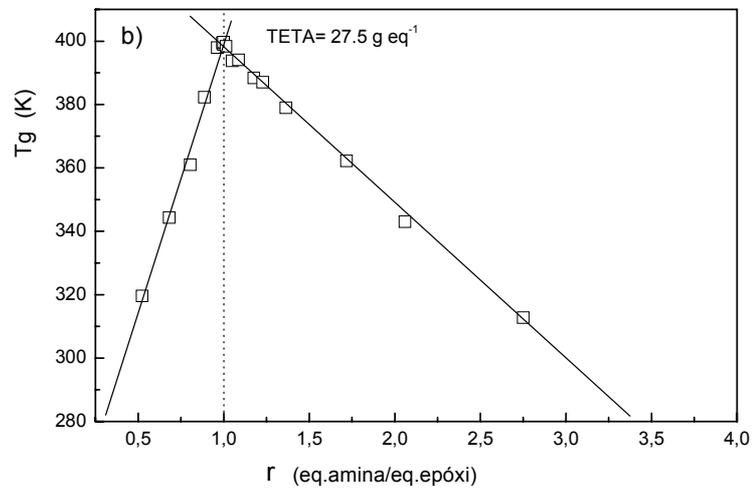
(a)



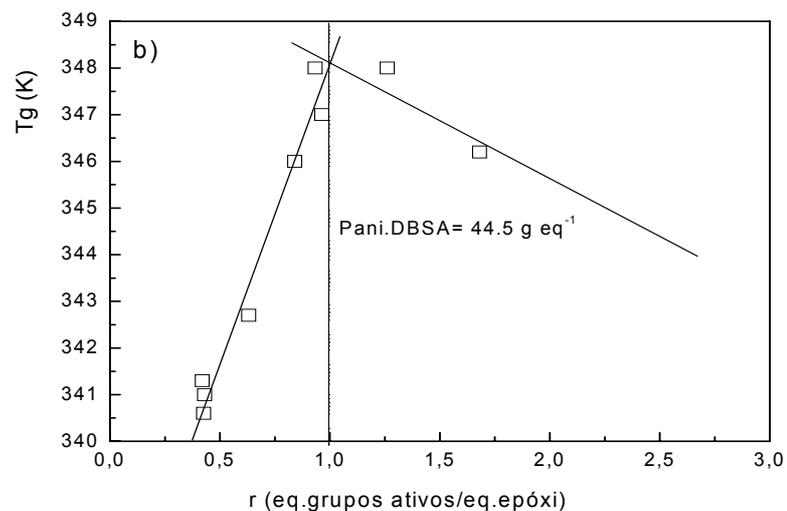
(b)

Figura 31. Dependência do calor de reação da resina epoxídica com a concentração de (a) TETA e (b) PAni.DBSA.

O valor de T_g para o sistema epóxi-TETA na razão estequiométrica foi 124°C (397K) e corresponde aos valores reportados da literatura para os sistemas epóxi-amina alifáticas [86]. O valor máximo de T_g para o sistema epóxi-PAni.DBSA foi encontrado em 75°C (348K) e corresponde à proporção estequiométrica dos grupos ativos na PAni.DBSA ($44,5\text{ g/eq}$) e resina epoxídica (187 g/eq). Este valor é menor que o reportado da literatura para aminas aromáticas [85,86].



(a)



(b)

Figura 32. Dependência da temperatura de transição vítrea com o equivalente (a) TETA/epóxi e (b) PAni.DBSA/epóxi.

Jia e colaboradores [68] avaliaram a interação entre o DBSA e a resina epoxídica através de medidas dinâmicas de DSC. Avaliando a curva de DSC do sistema epóxi-DBSA na ausência de endurecedor, observaram a presença de um pico exotérmico a 270 °C. A reação a esta temperatura foi atribuída à provável reação do DBSA com a resina, já que a epóxi não têm apresentado reação de homopolimerização ou outra reação exotérmica a temperaturas inferiores a 300 °C [68]. De acordo com a literatura [68], o sistema epóxi-DBSA “curado” nas mesmas condições do agente de cura empregado no estudo, apresentou-se como uma espécie de gel altamente viscoso (dependendo da razão epóxi/DBSA). A reação inicial da epóxi com o DBSA provavelmente segue um mecanismo de clivagem catalisada por ácidos no anel epoxídico [68]. Entretanto, a reação entre a resina e o DBSA não é uma reação de cura, por causa do caráter monofuncional do ácido. Desta forma, podemos atribuir o fato do valor de Tg encontrado para o sistema epóxi-PAni.DBSA (75 °C) ser inferior ao valor reportado para aminas aromáticas em geral [86] à possível reação do DBSA com os grupos epoxídicos, contribuindo para uma diminuição de ligações cruzadas na matriz epoxídica.

Os parâmetros de cura para o sistema epóxi-PAni.DBSA/TETA também foram avaliados. Para este estudo, diferentes quantidades de TETA foram adicionadas ao sistema binário constituído pela resina epoxídica e 10 phr de PAni.DBSA. Este sistema apresentou dois picos exotérmicos como apresentado na Figura 30. O efeito da concentração de TETA no calor de reação relacionado ao endurecedor TETA (a 90⁰C) e à PAni.DBSA (a 236⁰C) está ilustrado na Figura 33. A baixas concentrações de TETA, a reação com a PAni.DBSA ocorre em grande extensão. Com o decréscimo da concentração de TETA no sistema, o calor de cura relacionado à reação entre PAni.DBSA e epóxi (236⁰C) decresceu fortemente. Acima de 12 phr de TETA, a transição a 236⁰C na foi detectada.

A proporção estequiométrica de endurecedor (TETA e PAni.DBSA) em relação à resina epoxídica foi avaliada pela relação do calor total de cura (a 90⁰C e 236⁰C) com a fração em massa de TETA. A fração em massa de TETA na mistura (W_{TETA}) foi calculada de acordo com a equação 4:

$$W_{\text{TETA}} = \frac{W_{\text{TETA}}}{W_{\text{TETA}} + W_{\text{mistura}}} \quad \text{Equação 4}$$

onde: W_{mistura} corresponde à fração mássica da mistura resina epoxídica e PAni.DBSA. A Figura 34 apresenta a dependência do ΔH com diferentes concentrações de TETA para o sistema epóxi-PAni.DBSA contendo 10 phr of PAni.DBSA. O valor máximo de ΔH (obtido pela intersecção dos valores experimentais) foi observado à $W_{\text{TETA}} = 0,107 \pm 0,01$, correspondendo a concentração de TETA de 13,2 phr. O valor máximo de ΔH corresponde à $410 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$ ($104,4 \text{ KJ. eq}^{-1}$). Está claro que, a quantidade de TETA necessária para alcançar o máximo valor de ΔH é inferior ao valor encontrado para o sistema epóxi-TETA por causa da participação da PAni.DBSA no processo de cura.

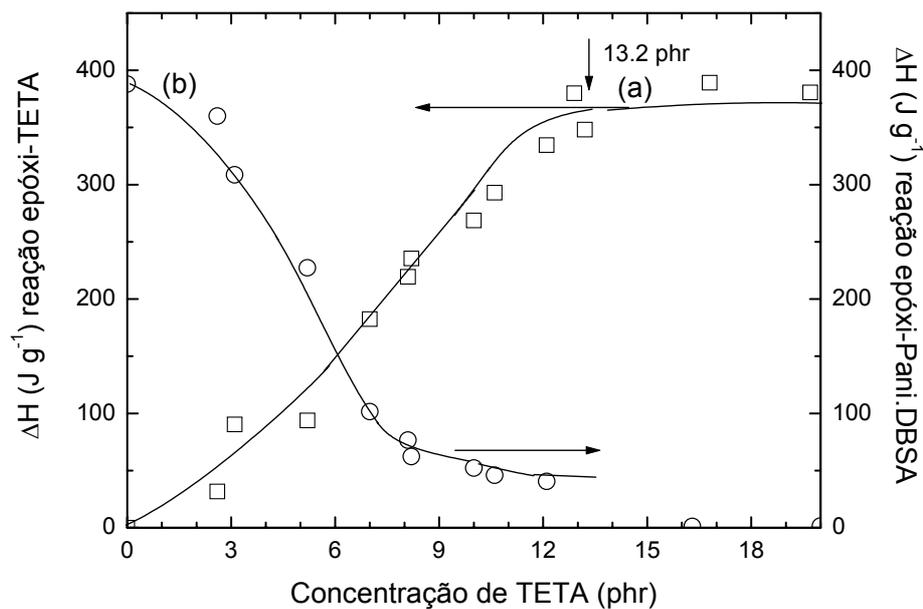


Figura 33. O efeito da concentração de TETA no calor de reação da resina epoxídica contendo 10 phr de PAni.DBSA: (a) at 90 °C, relacionado ao TETA e (b) at 230 °C relacionado à PAni.DBSA.

O efeito da PAni.DBSA na temperatura de transição vítrea da resina epoxídica também foi investigada empregando-se as razões estequiométricas da mistura TETA e PAni.DBSA relacionadas à resina epoxídica. Diferentes composições foram

preparadas, como resumido na Tabela 7. A dependência da Tg com o teor de PAni.DBSA está ilustrado na Figura 35. Pode-se observar um contínuo decréscimo da Tg com o aumento do teor de PAni.DBSA no sistema. Como a razão estequiométrica foi mantida em todas as misturas, este comportamento pode ser atribuído a reação do DBSA com a resina epoxídica [68], como já foi mencionado anteriormente e ao seu efeito plastificante na matriz epoxídica.

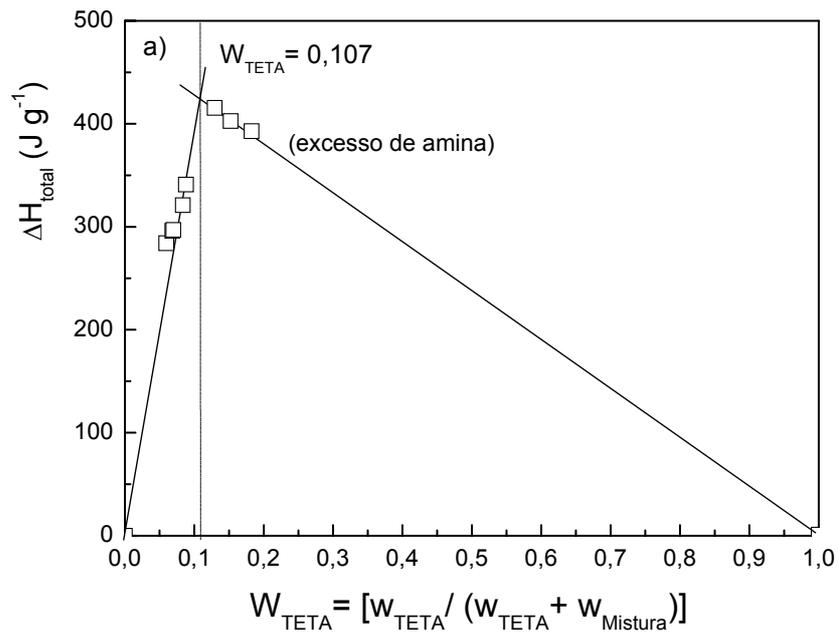


Figura 34. Dependência do calor total de cura da resina epoxídica contendo 10 phr of PAni.DBSA como função da concentração de TETA.

Tabela 7. Composições de resina epoxídica com quantidade estequiométrica da mistura (TETA/ PAni.DBSA) usada para a determinação da temperatura de transição vítrea e condutividade elétrica.

Concentração de PAni.DBSA (phr)	Concentração of PAni.DBSA (g/eq)	Concentração de TETA (g/eq)	Concentração de TETA (phr)
0	0	0,5347	14,70
1	0,0233	0,5114	14,06
2	0,0467	0,4880	13,42
4	0,0934	0,4413	12,13
5	0,1167	0,4180	11,49
7.5	0,1751	0,3596	9,89
10	0,2334	0,3013	8,28

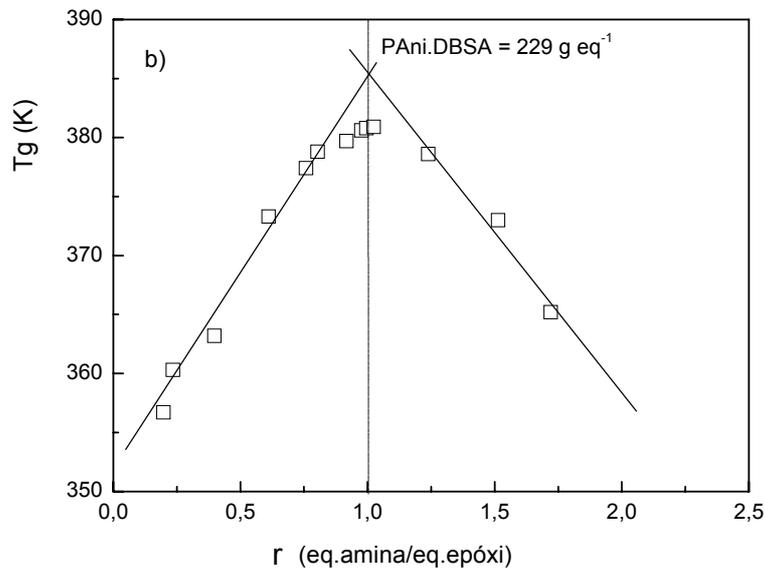


Figura 35. Dependência da temperatura de transição vítrea com o teor de PAni.DBSA no sistema epóxi/TETA, mantendo-se a razão estequiométrica da mistura (TETA + PAni.DBSA) em relação à resina epoxídica.

6.2.2.2. Determinação da condutividade elétrica das misturas

A condutividade elétrica das misturas curadas contendo diferentes concentrações de PAni.DBSA foram determinadas para sistemas com razões não estequiométrica e estequiométrica de endurecedor/resina epoxídica. Para sistemas sem a adição de PAni.DBSA, a razão estequiométrica foi alcançada com 14,7 phr, correspondendo à 0,5347 equivalente por 100 g de resina. As misturas epóxi-PAni.DBSA com razões não estequiométricas foram preparadas mantendo-se a concentração de TETA constante (14,7 phr, 0,5347 eq) e aumentando-se a concentração de PAni.DBSA. Para o sistema epóxi-PAni.DBSA empregando-se razões estequiométricas, a concentração de TETA foi diminuída a fim de se compensar a presença da PAni.DBSA. A Tabela 8 apresenta os resultados de condutividade elétrica como função da concentração de PAni.DBSA. Para as misturas com razão não estequiométrica, a condutividade aumentou com a concentração de PAni.DBSA na matriz até o valor em torno de 3×10^{-8} S/cm, alcançado com 10 phr de PAni.DBSA. Aumentando-se a concentração de PAni.DBSA até 30 phr não se observa qualquer influência adicional na condutividade. Os valores baixos de condutividade dessas misturas, mesmo com quantidades significativas de PAni.DBSA, é devido provavelmente ao processo de desprotonação da PAni.DBSA causada pela presença de um endurecedor a base de aminas. Este fenômeno é confirmado pela mudança de coloração de verde para azul escuro, característico do estado de oxidação base de esmeraldina, logo após a adição de TETA e pelas bandas de absorção observadas na região do UV-Visível, que serão apresentadas no próximo item.

Tabela 8. Condutividade elétrica das misturas epóxi/PAni.

Composição da mistura (phr)			Concentração dos grupos ativos (g/eq)			Condutividade elétrica (S cm ⁻¹)
Resina	TETA	PAni.DBSA	Epóxi	TETA	PAni.DBSA	
100	14,7	0	0,5347	0,5347	0	3,12 x 10 ⁻¹²
Razão não estequiométrica						
100	14,7	5	0,5347	0,5347	0,1167	3,35 x 10 ⁻¹⁰
100	14,7	10	0,5347	0,5347	0,2334	2,67 x 10 ⁻⁸
100	14,7	15	0,5347	0,5347	0,3501	3,18 x 10 ⁻⁸
100	14,7	20	0,5347	0,5347	0,4668	2,99 x 10 ⁻⁸
100	14,7	30	0,5347	0,5347	0,7002	3,06 x 10 ⁻⁸
Razão estequiométrica						
100	14,06	1	0,5347	0,5114	0,0233	2,00 x 10 ⁻¹⁰
100	13,42	2	0,5347	0,4880	0,0467	2,33 x 10 ⁻¹⁰
100	12,13	4	0,5347	0,4413	0,0934	3,37 x 10 ⁻⁸
100	11,49	5	0,5347	0,4180	0,1167	1,99 x 10 ⁻⁷
100	9,89	7,5	0,5347	0,3596	0,1751	2,54 x 10 ⁻⁶
100	8,28	10	0,5347	0,3013	0,2334	9,57 x 10 ⁻⁶

Na razão estequiométrica, a concentração de TETA é diminuída para compensar a presença da PAni.DBSA. Os valores de condutividade elétrica para as misturas epóxi-PAni.DBSA são maiores do que aqueles encontrados em razões não estequiométricas, provavelmente porque a desprotonação está ocorrendo e menor extensão. Por exemplo, três ordens de magnitude maior na condutividade elétrica foi encontrado em sistema sob condições estequiométricas (com menor quantidade de TETA) porque uma menor quantidade de TETA é usada para compensar a presença da PAni.DBSA e, com isso, existe uma menor quantidade de amina para reagir com o DBSA e o processo de desprotonação ocorre em menor extensão.

6.2.2.3. Evidência qualitativa da desdopagem por UV-Visível

Este estudo foi realizado a fim de se confirmar a ocorrência do fenômeno de desdopagem nas misturas da resina com PAni.DBSA na presença de TETA. Foram

preparados filmes das misturas da resina epoxídica previamente seca com quantidades pré-determinadas de uma solução concentrada de PAni.DBSA em clorofórmio. Ao se adicionar TETA para proceder a cura, observou-se a mudança de coloração já mencionada no item anterior. Estas misturas foram depositadas em forma de filmes em lamínulas de vidro de 1,8 x 1,8 cm. Para efeito de comparação, foi preparado um filme da solução de PAni.DBSA e realizada a análise na região do UV-Visível para obtenção dos picos de absorção. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 36.

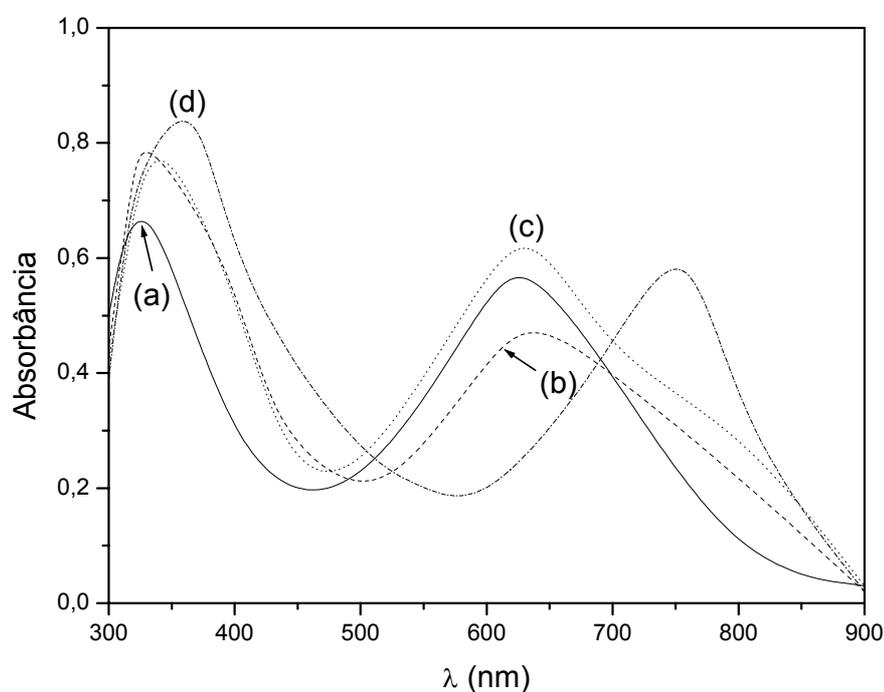


Figura 36. Espectros de absorção na região do UV-Visível para as misturas de epóxi com (a) 8%, (b) 16% e (c) 25% de PAni.DBSA e (d) da PAni.DBSA pura.

Ruckenstein e Yin [79] investigaram a variação dos picos de absorção da polianilina sintetizada a partir da polimerização oxidativa da anilina em presença de ácido dodecil benzenosulfônico DBSA e HCl por dispersão em solução aquosa, com diferentes razões anilina.HCl/ anilina.DBSA. A partir da espectroscopia na região do UV-Visível, os autores avaliaram qualitativamente o grau de protonação dos polímeros em função da razão utilizada.

Verificou-se que na razão molar onde os polarons mostraram-se mais deslocalizados, o pico a 800 nm sofreu um deslocamento batocrômico para 825 nm. Na Figura 36, observa-se um pico em torno de 760 nm na curva d que está associado aos polarons deslocalizados na PAni.DBSA. Para todas as misturas, observa-se o deslocamento hipsocrômico para valores em torno de 630 nm, o que sugere um menor grau de protonação dos nitrogênios imina, o que implica no decréscimo no número de transportadores de carga. Além disso, os picos de absorção observados, um em torno de 330 nm e outro em torno de 630 nm, são picos característicos do espectro de absorção do estado isolante da polianilina, o que pode estar relacionado à mudança de coloração de verde para azul dos filmes curados com TETA, confirmando assim, a hipótese da ocorrência do fenômeno de desdopagem responsável pelo decréscimo na condutividade elétrica das misturas estudadas.

6.2.2.4. Avaliação da estabilidade térmica das misturas

A Figura 37 apresenta os termogramas das amostras de resina epóxi pura e para as misturas com 10, 15 e 20% de PAni.DBSA curadas com TETA.

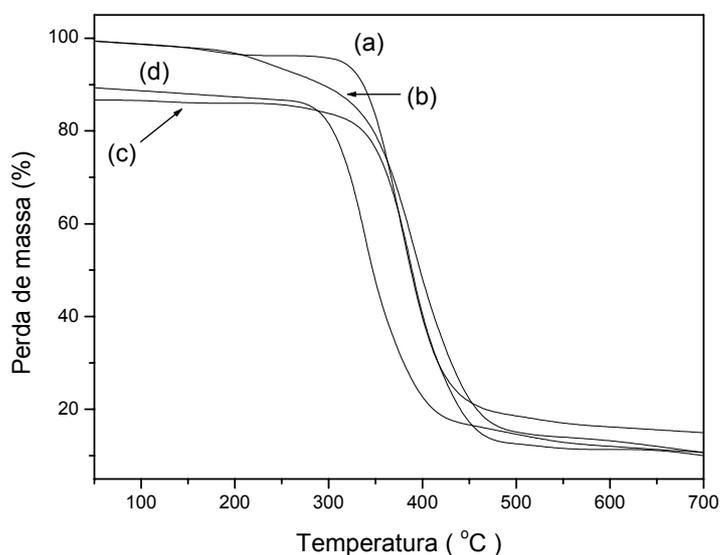


Figura 37. Termogramas da (a) resina epoxídica curada com TETA e das misturas epóxi com (b) 10%, (c) 15% e (d) 20% de PAni.DBSA curadas com TETA.

Pode-se observar que a adição de PAni.DBSA não causou influência significativa na estabilidade térmica da resina. A temperatura inicial de degradação

para resina foi em torno de 340 °C, enquanto que para as misturas com 10 e 15% de PAni.DBSA, a temperatura inicial de degradação foi aproximadamente 350 °C. A mistura com 10% do complexo condutor ainda apresentou uma primeira etapa de degradação em torno de 190 °C, com um perda de massa de aproximadamente 8,5%, que pode ser atribuída à presença de umidade presente na amostra, provavelmente, por uma secagem ineficiente da resina ou absorção de umidade com o tempo. A segunda etapa de degradação é muito mais pronunciada e corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 81%, atribuída à degradação da rede propriamente dita. Com 20% de PAni.DBSA é que se observa um ligeiro decréscimo da temperatura inicial de degradação para em torno de 334 °C, o que ainda não é considerado uma diminuição acentuada. Logo, a adição de PAni.DBSA não afeta negativamente a estabilidade térmica da resina curada.

A 700 °C, podemos verificar que todas as misturas apresentaram resíduo em torno de 11%, enquanto que a resina pura apresentou um resíduo em torno de 15%. Este menor valor de resíduo pode ser atribuído ao menor grau de reticulação presentes nestas misturas, visto que, a PAni.DBSA influencia fortemente as propriedades de cura e, conseqüentemente, na qualidade do grau de reticulação final da rede, como pôde ser estudado no item 6.2.2.1.

6.2.2.5. Análise morfológica das misturas

A Figura 38 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras fraturadas em temperatura ambiente das misturas com 10 e 20 phr do complexo condutor.

Pode-se observar que o aumento da concentração de aditivo condutor na mistura não provocou alterações em sua morfologia. Não se observam aglomerados de polianilina, apenas algumas partículas em pequena quantidade. Com o aumento de 2000 x, pode-se observar que a superfície da amostra com maior quantidade de PAni está mais rugosa, porém, não foram verificadas alterações quanto à morfologia pela adição do complexo para esta técnica de mistura.

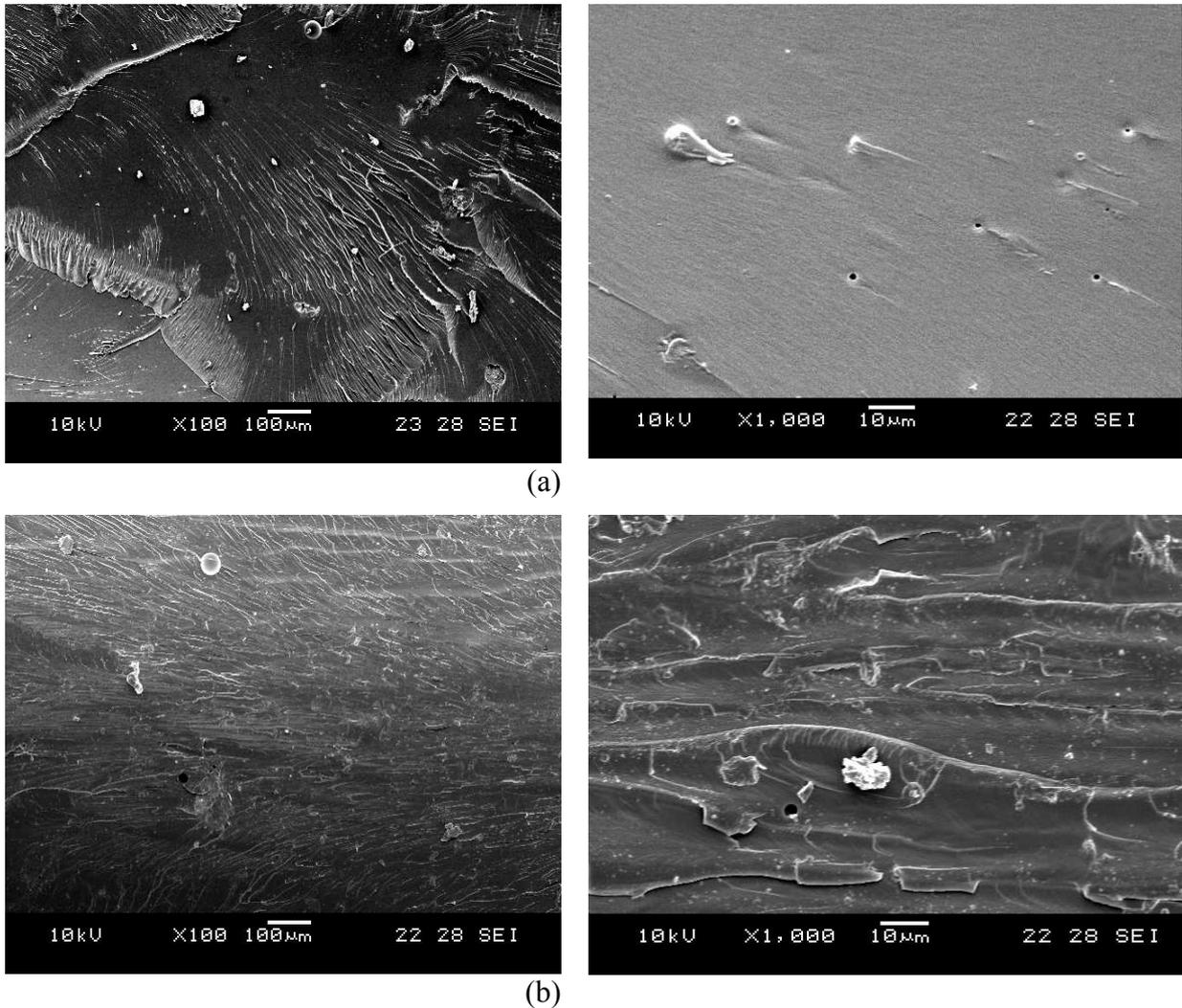


Figura 38. Micrografias das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA com (a) 10 e (b) 20 phr curadas com TETA.

6.2.2.6. Avaliação das propriedades dielétricas

O fenômeno de polarização, que origina a resposta dielétrica, acontece quando o polímero (material dielétrico) é colocado entre duas placas de um condensador e é aplicado um campo elétrico. As espécies carregadas são deslocadas de suas posições de equilíbrio e pode-se dizer que as moléculas do polímero encontram-se polarizadas [73,74]. No polímero (dielétrico), as cargas não podem se movimentar, porque senão produziram condução e não polarização [74].

A constante dielétrica ϵ' , ou permissividade dielétrica, é uma medida da facilidade com a qual o material dielétrico (sob a ação de um campo elétrico) é capaz de orientar seus dipolos com o campo, contendo assim a energia elétrica que passa

através das placas condutoras do condensador [88].

O tratamento matemático conveniente que descreve o complexo da constante dielétrica, também chamado complexo da permissividade, ε^* sendo este uma função complexa da constante dielétrica (ε') e da perda dielétrica (ε''), é expressa pela seguinte equação:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad \text{Equação 5}$$

onde $i = \sqrt{-1}$

A perda dielétrica ε'' , também conhecida como fator de perda, é proporcional à quantidade de energia elétrica dissipada pelas moléculas, no polímero, para alinhar os dipolos e mover os íons. Portanto, a perda dielétrica vem de duas fontes, a perda de energia associada à polarização dependente do tempo e a perda de energia associada à condução de íons [88]. Uma vez que o movimento iônico no polímero ocorre em temperaturas acima da T_g , a ε'' representa somente a energia requerida para alinhar os dipolos quando o polímero se encontra no estado vítreo [74,89].

O fator de dissipação é expresso como a tangente de delta ($\tan \delta$), também conhecida como tangente de perda. A $\tan \delta$ é uma medida da razão entre a perda dielétrica (ε'') e a constante dielétrica (ε') ou energia armazenada pelo polímero quando colocado sob a ação d um campo periódico.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Equação 6}$$

As análises dielétricas da resina epóxi pura curada com TETA e das misturas físicas estudadas neste capítulo, foram realizadas em um analisador termodielétrico DETA da TA Instruments modelo 2970, utilizando como células de medida sensores de placas paralelas.

A Figura 39 apresenta a perda dielétrica (ε'') em função da temperatura para diferentes frequências, para a resina epoxídica curada com TETA. Uma relaxação é observada entre -75 e -50 °C, que pode ser atribuída à relaxação β da matriz epoxídica [90-92].

A perda dielétrica ε'' manifesta um aumento pronunciado com o aumento da temperatura, que pode ser conseqüência de uma forte contribuição da condutividade iônica e/ou polarização interfacial à perda dielétrica [73,74]. A condutividade iônica é devido, provavelmente, à presença de impurezas na matriz epoxídica, podendo ser devido à presença de resíduos de monômero ou endurecedor.

O processo de polarização interfacial, que também influencia a condutividade do sistema, acontece quando existem fases de diferentes constantes dielétricas e condutividade. Neste sistema pode existir polarização interfacial entre as fases amorfa e reticulada da matriz epoxídica. As cargas livres que migram sob a ação do campo elétrico podem ficar retidas nestas interfaces, originando assim o fenômeno de polarização interfacial.

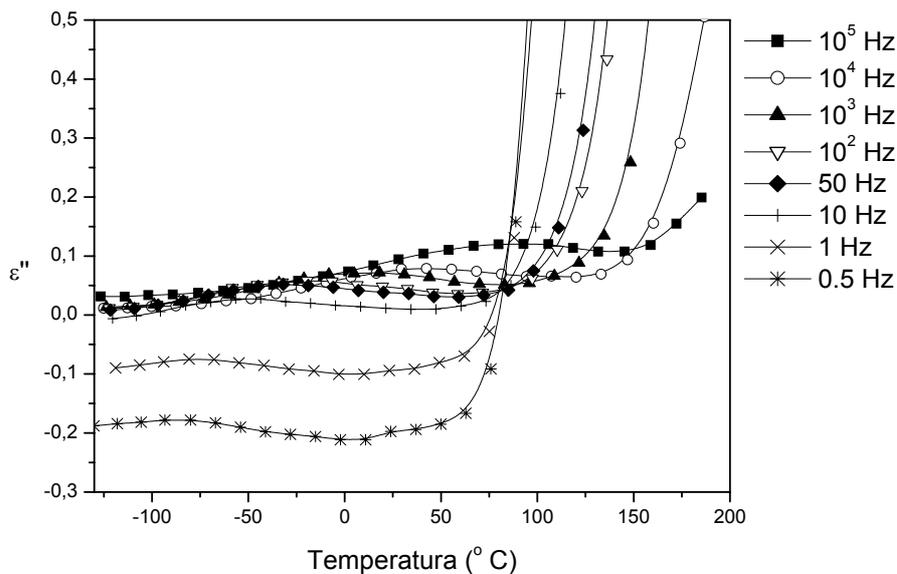


Figura 39. A perda dielétrica (ε'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-TETA.

Devido à forte contribuição da condutividade no espectro dielétrico do sistema epóxi-TETA, decidimos aplicar o formalismo matemático do módulo elétrico (M^*) aos dados experimentais. A partir dos valores da constante (ε') e a perda dielétrica (ε'') calculamos a parte imaginária do módulo elétrico (M'') a partir da Equação 7 [73]:

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad \text{Equação 7}$$

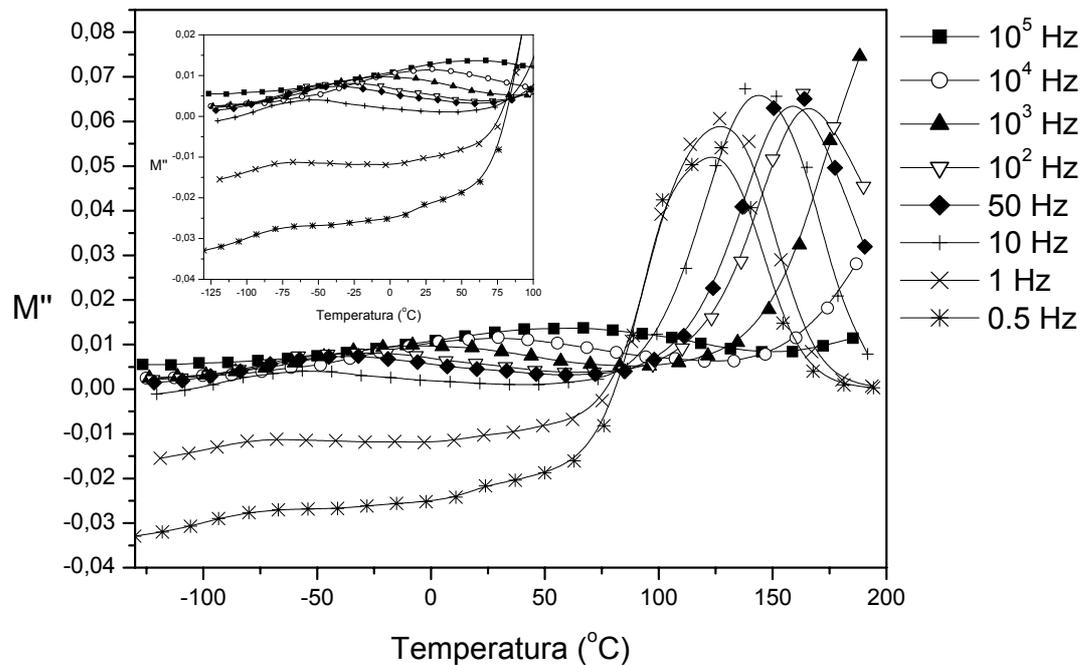


Figura 40. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-TETA.

Este artifício matemático permite separar o processo dipolar dos fenômenos condutivos e interfaciais. Os valores calculados de M'' (parte imaginária do módulo elétrico) em função da temperatura para o sistema epóxi-TETA estão apresentados na Figura 40.

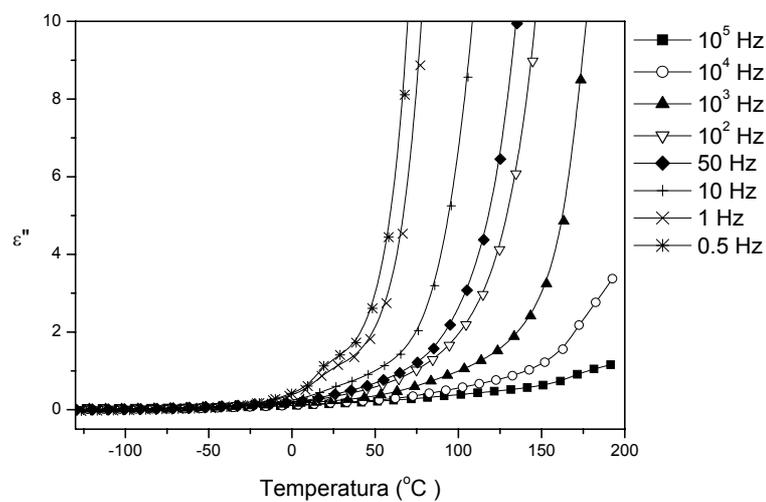
Duas relaxações distintas podem ser observadas na Figura 40: a primeira, entre -75 e -50 °C, está relacionada à relaxação β da matriz epoxídica como pôde ser verificada na Figura 39 [90-92] e a segunda, entre 100 e 150 °C, corresponde à temperatura de transição vítrea da matriz epoxídica, que é similar aos valores de T_g para sistemas constituídos de epóxi e aminas alifáticas [85,86].

A Figura 41 apresenta a ϵ'' em função da temperatura para o sistema epóxi-PAni.DBSA/TETA com 10 phr (curvas a) e 20 phr (curvas b) do complexo condutor. Não se observa a relaxação dielétrica associada à T_g da matriz epoxídica. Isto é consequência do pronunciado aumento da perda dielétrica ϵ'' com o aumento da temperatura, devido à forte contribuição dos fenômenos da condutividade iônica e/ou polarização interfacial.

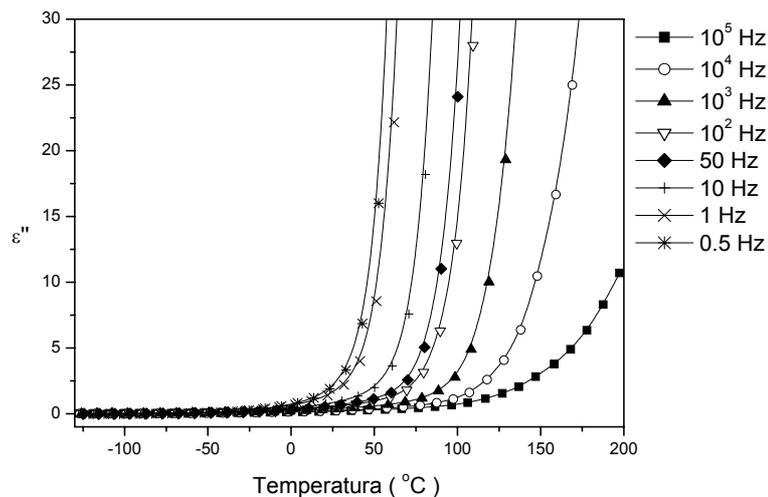
O pronunciado aumento de ϵ'' devido à condutividade iônica e/ou polarização interfacial nestes sistemas pode ser consequência de alguns fatores, a saber: primeiramente, a formação de uma rede imperfeita devido à presença da Pani.DBSA dispersa na matriz epoxídica que facilitaria a mobilidade das impurezas iônicas, e

ainda, a introdução de uma segunda fase (PAni.DBSA) que aumentaria a possibilidade do fenômeno de polarização interfacial ocorrer.

Para atenuar o efeito da condutividade iônica e/ou polarização interfacial sobre a relaxação dielétrica utilizamos o formalismo matemático do módulo elétrico descrito anteriormente (Equação 7). A Figura 42 mostra o comportamento da parte imaginária do módulo elétrico M'' com a temperatura na faixa de baixas e altas frequências para estes sistemas.

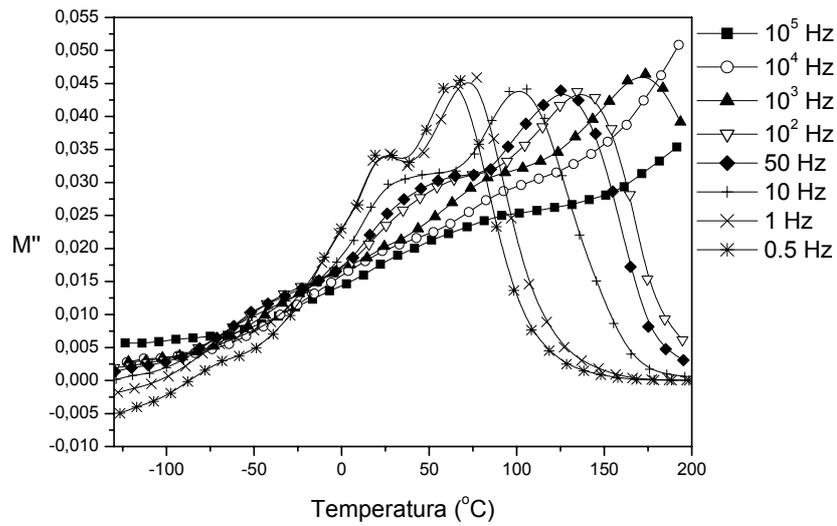


(a)

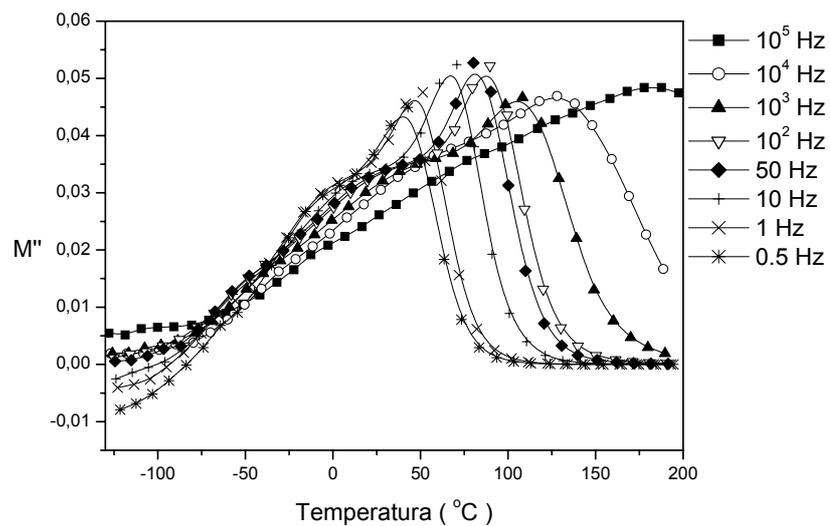


(b)

Figura 41. Perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 10 e (b) 20 phr de Pani.DBSA.



(a)



(b)

Figura 42. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 10 e (b) 20 phr de PAni.DBSA.

Na Figura 42a, com 10 phr de PAni.DBSA, duas relaxações dielétricas podem ser observadas: até a frequência de 50 Hz, a primeira relaxação ocorre em torno de 25 °C e é atribuído ao complexo condutor [74,93]. A segunda relaxação corresponde à T_g da matriz epoxídica. Pode-se observar que a adição de PAni.DBSA provocou um decréscimo da T_g , o que está em correspondência os resultados das análises de

DSC. A frequências superiores a 50 Hz, somente a relaxação atribuída à Tg da matriz epoxídica pode ser observada. Da mesma forma, a Figura 42b apresenta a dependência do modulo elétrico com a temperatura, para a composição com 20 phr of Pani.DBSA. Neste caso, o mesmo comportamento é observado: até 50 Hz, a primeira relaxação pode ser observada e torno de 10 °C e a segunda correspondendo à Tg da matriz epoxídica. Além disso, a frequências superiores a 50 Hz, somente a relaxação da Tg pode ser observada. A maior concentração de PAni.DBSA na mistura provoca um decréscimo em nas temperaturas de ambas relaxações.

A variação de M'' em função da temperatura à frequência de 10 Hz para a resina epoxídica e suas misturas com 10 e 20 phr of PAni.DBSA é comparada na Figura 43. Pode-se observar um significativo decréscimo da Tg do sistema epóxi-TETA com o aumento da concentração de PAni.DBSA, o que está de acordo com os resultados encontrados pelas análises de DSC.

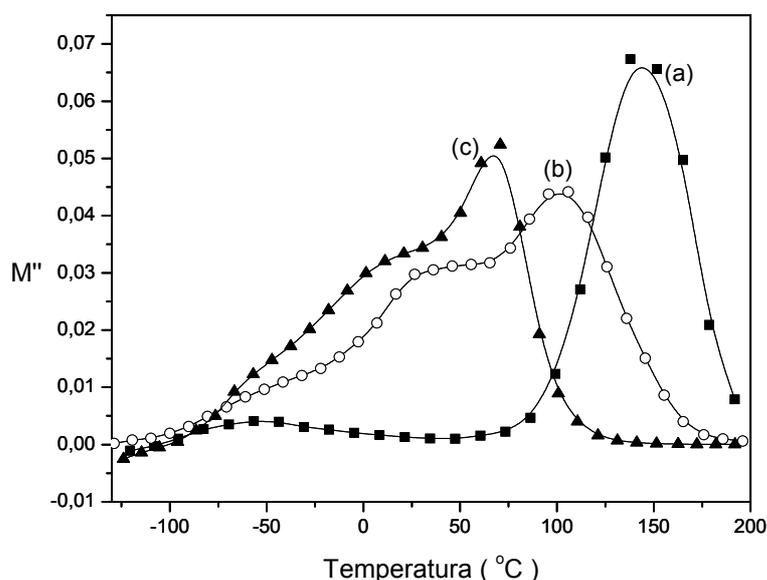


Figura 43. Parte imaginária do módulo de perda (M'') em função da temperatura para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 0, (b) 10 e (c) 20 phr de PAni.DBSA.

6.3. Conclusões parciais

As análises de DSC revelaram que a PAni.DBSA pode reagir com a matriz epoxídica, resultando em valores de calor de reação (ΔH) e temperatura de transição

vítrea (T_g) inferiores ao sistema com TETA e com poliaminas aromáticas. A presença da PAni.DBSA no sistema epóxi-TETA resultou em um processo de cura caracterizado por dois picos exotérmicos, a 90°C devido à reação com o endurecedor a base de TETA e a 236°C relacionado à reação da PAni.DBSA com a matriz epoxídica. Este resultado indica que mesmo na presença de uma amina alifática mais reativa, PAni.DBSA também participa do processo de cura. As proporções estequiométricas dos sistemas epóxi-TETA e epóxi/PAni.DBSA foram avaliadas pela relação do calor de reação com a fração em massa de TETA e PAni.DBSA, respectivamente. Estes resultados foram usados para estabelecer a quantidade de TETA para o sistema epóxi/PAni.DBSA com diferentes proporções, para manter a proporção adequada da mistura de endurecedores (TETA + PAni.DBSA) relacionada à matriz epoxídica. Nestas condições, o aumento da quantidade de PAni.DBSA na matriz epoxídica resultou em um decréscimo na temperatura de transição vítrea observada tanto por DSC como por DETA. Este comportamento é atribuído à presença do DBSA como agente de protonação da polianilina, o qual está reagindo com a matriz epoxídica.

Para alcançar a proporção estequiométrica para o sistema epóxi/(TETA + PAni.DBSA), a concentração de TETA deve ser diminuída de forma a compensar o aumento na quantidade de PAni.DBSA. A condutividade elétrica destes sistemas é maior do que daqueles empregando-se a mesma concentração de TETA em todas as misturas. Por exemplo, com 5 phr de PAni.DBSA, foi possível uma condutividade elétrica de 1.99×10^{-7} , enquanto que para as misturas com concentração fixa de TETA, a condutividade encontrada foi 3.35×10^{-10} . Como TETA é uma amina alifática, mais básica do que a polianilina, pode desprotoná-la, provocando o decréscimo na condutividade elétrica. Com o emprego de uma menor quantidade de TETA, provavelmente o processo de desprotonação é minimizado.

Os espectros de absorção na região do UV-visível para os filmes das misturas epóxi/PAni.DBSA confirmaram a diminuição do grau de protonação pela adição de TETA, evidenciada pelo deslocamento hipsocrômico da banda associada aos polarons deslocalizados de 760 nm para aproximadamente 630 nm. As três misturas, independente da concentração de PAni.DBSA, apresentaram os dois picos de absorção característicos da polianilina no estado isolante.

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que a adição de PAni.DBSA não causou influência significativa na estabilidade térmica da resina.

Com 20% de PAni.DBSA, observa-se apenas um ligeiro decréscimo da temperatura inicial de degradação para em torno de 334 °C, o que ainda não é considerado uma diminuição acentuada. Logo, a adição de PAni.DBSA não afeta negativamente a estabilidade térmica da resina curada.

A 700 °C, podemos verificar que todas as misturas apresentaram resíduo em torno de 11%, enquanto que a resina pura apresentou um resíduo em torno de 15%. Este menor valor de resíduo pode ser atribuído ao menor grau de reticulação presente nestas misturas, visto que, a PAni.DBSA influencia na qualidade do grau de reticulação final da rede.

Quanto ao estudo morfológico, não foram observadas diferenças nas microscopias obtidas em função da concentração do polímero condutor. Para esta técnica de mistura, o teor de PAni até 20% não provocou mudanças na morfologia da matriz epoxídica curada com endurecedor a base de TETA.

7. MISTURA FÍSICA RESINA EPOXÍDICA/PAni CURADA COM SISTEMA ANIDRIDO/CATALISADOR

7.1. Introdução e objetivos específicos

Como podemos verificar no capítulo anterior, para a preparação de misturas condutoras de resina epoxídica e polianilina, agentes de cura de natureza básica como aminas, devem ser utilizados em proporções estequiométricas, a fim de se minimizar os efeitos da desdopagem. Neste capítulo pretendemos discutir os resultados de caracterização de misturas de resina epoxídica com a polianilina dopada com dois tipos de ácidos sulfônicos: DBSA e CSA na forma do pó e com a emulsão propriamente dita, empregando-se como agente de cura um endurecedor de natureza ácida, o anidrido hexahidro 4-metilftálico. Devido à necessidade de longos ciclos de cura, ao se utilizar endurecedores a base de anidrido faz-se necessário o uso de um catalisador. Nesta Tese, utilizamos o 2,4,6 – tris(dimetilaminometil)fenol que juntamente com o anidrido escolhido, constituem um sistema em que as melhores condições de cura com a resina epoxídica já foram detalhadamente estudadas na literatura [94]. Para simplificar a nomenclatura, ao longo do capítulo quando tratarmos do sistema de cura mencionaremos apenas sistema anidrido/catalisador omitindo os nomes dos reagentes.

Os objetivos dos estudos realizados neste capítulo foram:

- preparar as misturas Epóxi/PAni.DBSA e epóxi/Pani.CSA mediante o processamento dos componentes manualmente em gral com os complexos condutores na forma de pó e com a emulsão das polianilinas.
- estudar o efeito da concentração e da natureza do aditivo condutor nas propriedades elétricas das misturas
- avaliar o efeito da concentração e da natureza do complexo condutor no aspecto morfológico das misturas curadas;
- estudar a influência da PAni, seja em pó ou emulsão, na estabilidade térmica da matriz epoxídica;
- obter informações através da análise termodielétrica: das relaxações da resina epoxídica curada com sistema anidrido/catalisador e das misturas

epóxi/PAni.DBSA e epóxi/PAni.CSA curadas, avaliando-se a influência da concentração e do tipo de aditivo condutor nessas relaxações.

7.2. Resultados e discussão

7.2.1. Preparação das misturas

A metodologia detalhada da preparação das misturas físicas com o pó do aditivo condutor e com a emulsão está descrita no capítulo 4, mais especificamente nos itens 4.3.3.1 e 4.3.3.3, respectivamente. A mistura física da resina epoxídica com a polianilina em pó ou com a emulsão, foi realizada através do maceramento manual em gral da resina previamente seca com diferentes concentrações do complexo condutor. O pó da PAni foi passado através de uma peneira de 70 mesh e como a PAni.CSA apresentou uma granulometria mais fina, os teores máximos de polianilina para formação de um corpo de prova homogêneo foi muito inferior ao da PAni.DBSA. Após a preparação da mistura, o sistema anidrido/catalisador foi adicionado, as misturas vertidas em moldes de silicone e a cura realizada por 5 horas à 80 °C com posterior pós-cura a 140 °C durante 2 horas.

7.2.2. Caracterização das misturas

7.2.2.1. Determinação das propriedades elétricas das misturas

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados de condutividade elétrica superficial encontrados para as misturas estudadas.

Podemos observar claramente na Tabela 9, a variação da condutividade elétrica com o teor de PAni para ambas as misturas, independente do tipo de dopante empregado. É interessante que pouca quantidade de aditivo condutor já foi suficiente para provocar uma alteração de aproximadamente duas ordens de grandeza no valor da condutividade elétrica. Desta forma, foi possível a obtenção de misturas semicondutoras envolvendo resina epoxídica e PAni, empregando-se um sistema anidrido/catalisador como agente de cura. É importante ressaltar que a mistura permaneceu com a coloração esverdeada após a adição do endurecedor, característica do estado condutor (esmeraldina) da PAni.

O objetivo de se empregar diretamente a emulsão do polímero condutor é a obtenção de um corpo de prova mais homogêneo, já que se empregando o pó só foi possível a preparação de corpos de prova com o teor máximo de 6 e 30% em massa, respectivamente, de PAni.CSA e PAni.DBSA.

Tabela 9. Condutividade elétrica das misturas de resina epoxídica com o pó do aditivo condutor

Composição da mistura				Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
Resina (g)	Anidrido (g)	Catalisador (g)	PAni.DBSA (% em massa)	
10	8,8	0,1	0	$(2,72 \pm 0,2) \times 10^{-10}$
10	8,8	0,1	1	$(2,81 \pm 0,3) \times 10^{-10}$
10	8,8	0,1	2	$(4,32 \pm 0,03) \times 10^{-10}$
10	8,8	0,1	3	$(0,77 \pm 0,4) \times 10^{-9}$
10	8,8	0,1	4	$(1,09 \pm 0,02) \times 10^{-9}$
10	8,8	0,1	5	$(1,50 \pm 0,5) \times 10^{-9}$
10	8,8	0,1	10	$(4,67 \pm 0,1) \times 10^{-7}$
10	8,8	0,1	15	$(2,30 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
10	8,8	0,1	20	$(3,90 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
10	8,8	0,1	30	$(5,30 \pm 0,6) \times 10^{-4}$
Resina (g)	Anidrido (g)	Catalisador (g)	PAni.CSA (% em massa)	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
10	8,8	0,1	1	$(2,89 \pm 0,1) \times 10^{-10}$
10	8,8	0,1	2	$(3,25 \pm 0,02) \times 10^{-9}$
10	8,8	0,1	3	$(5,63 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
10	8,8	0,1	4	$(7,85 \pm 0,1) \times 10^{-7}$
10	8,8	0,1	5	$(9,15 \pm 0,6) \times 10^{-6}$
10	8,8	0,1	6	$(11,43 \pm 0,2) \times 10^{-6}$

O emprego da emulsão do complexo condutor nas misturas permitiu o emprego de até 50 % em massa de polianilina, independente do ácido dopante utilizado, sem comprometer a homogeneidade dos corpos de prova. Em relação aos valores de condutividade elétrica observou-se que, para as misturas com

PAni.DBSA com 20% em massa do pó da PAni alcançou-se um valor de condutividade superior $((3,90 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1})$ ao da mistura com mesma concentração em massa de PAni $((4,50 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1})$ nas misturas com a emulsão direta. Da mesma maneira, em relação à PAni.CSA pôde-se observar que a mistura com 6% em massa do pó da PAni apresentou um valor de condutividade $((11,43 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1})$ de mesma ordem de grandeza que a mistura com 10% em massa da PAni.CSA a partir da emulsão direta $((13,23 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1})$. Porém, pela Figura 46 podemos observar que a concentração onde ocorre a transição de isolante para condutor é tão baixa quanto ao que foi verificado nas misturas físicas com o pó dos aditivos condutores.

Tabela 10. Condutividade elétrica das misturas de resina epoxídica diretamente com a emulsão do polímero condutor.

Composição da mistura				Condutividade elétrica (S.cm^{-1})
Resina (g)	Anidrido (g)	Catalisador (g)	PAni.DBSA (% em massa)	
10	8,8	0,1	0	$(2,72 \pm 0,2) \times 10^{-10}$
10	8,8	0,1	10	$(2,62 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
10	8,8	0,1	20	$(4,50 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
10	8,8	0,1	30	$(7,02 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
10	8,8	0,1	40	$(6,99 \pm 0,5) \times 10^{-5}$
10	8,8	0,1	50	$(8,85 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
Resina (g)	Anidrido (g)	Catalisador (g)	PAni.CSA (% em massa)	Condutividade elétrica (S.cm^{-1})
10	8,8	0,1	10	$(13,23 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
10	8,8	0,1	20	$(3,98 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
10	8,8	0,1	30	$(5,74 \pm 0,5) \times 10^{-5}$
10	8,8	0,1	40	$(2,08 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
10	8,8	0,1	50	$(10,85 \pm 0,8) \times 10^{-4}$

As Figuras 44 e 45 apresentam os resultados das propriedades elétricas plotando-se as curvas do logaritmo da condutividade elétrica em função do teor de PAni em sua forma de pó. Pode-se observar que em torno de 5% em massa

de Pani.DBSA e 2% em massa de PAni.CSA ocorre a transição de isolante a condutor para as misturas estudadas. Estes valores são bem inferiores aos reportados da literatura [68,69] para misturas físicas de epóxi/PAni, empregando-se agentes de cura do tipo anidrido.

A Figura 46 compara as propriedades elétricas das misturas de resina epoxídica e polianilina a partir da emulsão direta do aditivo condutor em função do ácido dopante empregado. Não foram observadas diferenças em termos de valores de condutividade elétrica, pois em ambos a concentração de polímero condutor onde se observa a variação de isolante a condutor ocorre entre 3 e 5% em massa de polianilina.

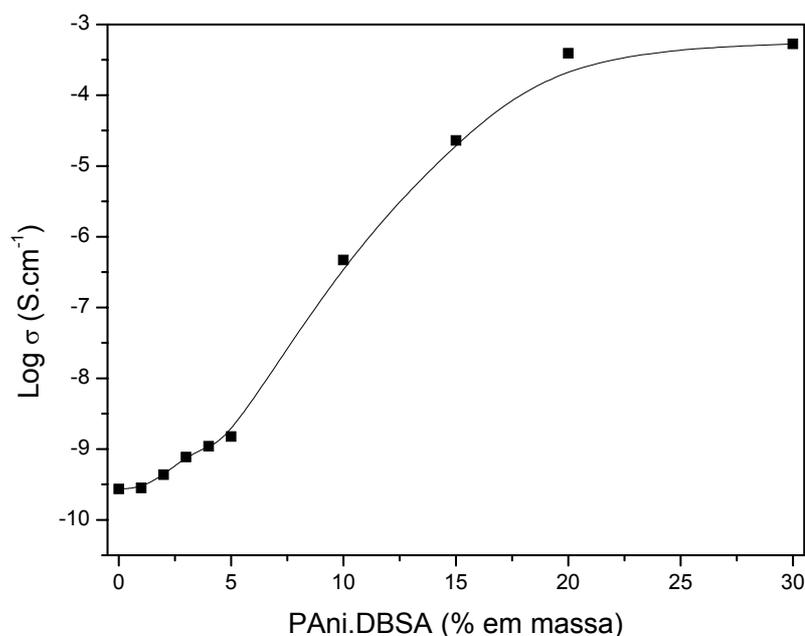


Figura 44. Condutividade elétrica superficial em função da concentração do pó da PAni.DBSA nas misturas físicas com resina epoxídica.

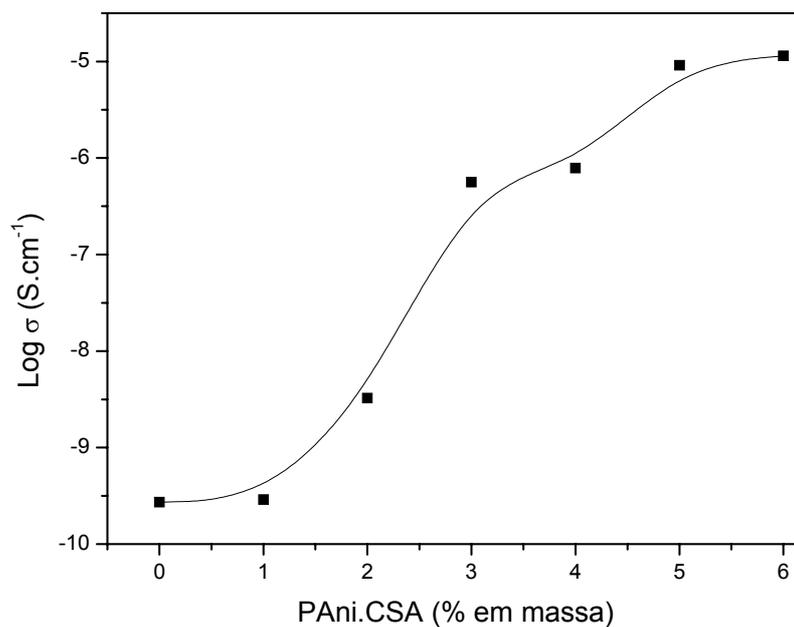


Figura 45. Condutividade elétrica superficial em função da concentração do pó da PAni.CSA nas misturas físicas com resina epoxídica.

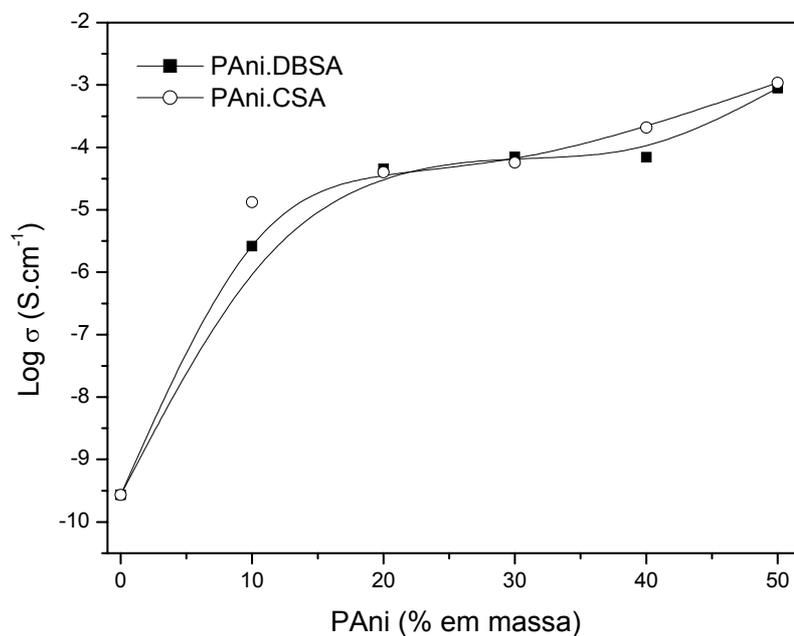


Figura 46. Condutividade elétrica superficial em função da concentração de PAni nas misturas físicas com resina epoxídica a partir da emulsão direta.

Como já foi explicado no capítulo 3 (item 3.2), entende-se por limiar de percolação, a concentração crítica do polímero condutor em misturas com polímeros convencionais, que indica a mudança de condutividade da mistura polimérica com o aumento da concentração do polímero condutor e depende, fundamentalmente, da concentração do aditivo, da viscosidade do meio e da natureza da matriz polimérica [9]. Segundo a literatura [74], a PANi no estado de sal de esmeraldina apresenta-se segregado em fases, sendo uma condutora e conhecida como “ilhas metálicas”. A condutividade elétrica neste estado é devido ao transporte de cargas entre as “ilhas metálicas”, e a condutividade global do polímero não é somente a da fase condutora, e sim, da percolação das regiões condutoras embebidas na matriz isolante [74].

O limiar de percolação de uma mistura pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria da percolação. Segundo a teoria da percolação, a condutividade (σ) da mistura é relacionada com a fração volumétrica do polímero condutor (f) pela seguinte equação [74, 95-97]:

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad \text{Equação 8}$$

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

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula na concentração crítica (limiar de percolação). A fim de se linearizar à equação 8, aplica-se o logaritmo e ambos os lados da equação:

$$\log \sigma = \log c + t \cdot \log(f - f_p) \quad \text{Equação 9}$$

A partir do gráfico de $\log \sigma$ em função do $\log(f - f_p)$ podemos determinar experimentalmente a concentração de aditivo condutor (f_p) correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) da mistura [74].

Os dados experimentais de condutividade elétrica foram ajustados à equação 9, escolhendo-se como limiar de percolação o valor de f_p que melhor ajusta a linha reta no gráfico $\log \sigma$ em função do $\log (f-f_p)$. Os valores do limiar de percolação f_p e do expoente crítico t para as misturas estudadas estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Dados experimentais do limiar de percolação na mistura epóxi/PAni em função do tipo de mistura e do aditivo condutor.

Misturas com o pó da PAni	f_p	t	R
Epóxi/PAni.DBSA	4,5	2,5	0,99
Epóxi/PAni.CSA	1,5	3,3	0,99
Misturas com a emulsão da PAni	f_p	t	R
Epóxi/PAni.DBSA	5,3	2,0	0,99
Epóxi/PAni.CSA	2,7	2,4	0,98

f_p – concentração do complexo condutor correspondente ao limiar de percolação expresso em % em massa, t – expoente crítico, R – coeficiente de correlação linear

Pode observar na Tabela 11 que os dados experimentais apresentaram um bom ajuste linear com valores do coeficiente de correlação tão elevados quanto 0,98 e 0,99. Todas as misturas apresentaram baixos valores de limiar de percolação, independente da técnica de mistura, como se deseja na prática a fim de não provocar o comprometimento das propriedades mecânicas dos materiais. Jia e colaboradores [68] estudaram o efeito da utilização de um agente de cura do tipo anidrido na resistividade elétrica de misturas físicas de epóxi e PAni.DBSA, onde encontraram um limiar de percolação em torno de 20% com a resistividade elétrica na ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Estes valores são bastante superiores aos valores encontrados para as misturas estudadas neste capítulo. As misturas de resina epoxídica com o pó da PAni apresentaram valores de limiar de percolação de 4,5 e 1,5 e expoente crítico de 2,5 e 3,3, respectivamente, com PAni.DBSA e PAni.CSA. Logo, as misturas com PAni.CSA apresentaram um limiar de percolação bem inferior ao das misturas

com PAni.DBSA, apesar de ter sido possível apenas atingir o teor máximo de 6% em massa de PAni. Da mesma forma, comportamento análogo foi observado para as misturas de resina epoxídica com a emulsão dos complexos condutores. As misturas com a emulsão da PAni.DBSA apresentaram limiar de percolação de 5,3 e expoente crítico de 2,0, enquanto que com PAni.CSA observou-se um limiar de percolação de 2,7 e um expoente crítico de 2,4. Neste caso também, a mistura com a emulsão da PAni.CSA apresentou um valor bem mais baixo de limiar de percolação.

7.2.2.2. Avaliação da estabilidade térmica das misturas

A Figura 47 apresenta os termogramas das amostras de resina epóxi pura e para as misturas com 10, 15 e 20% em massa do pó de PAni.DBSA curadas com o sistema anidrido/catalisador.

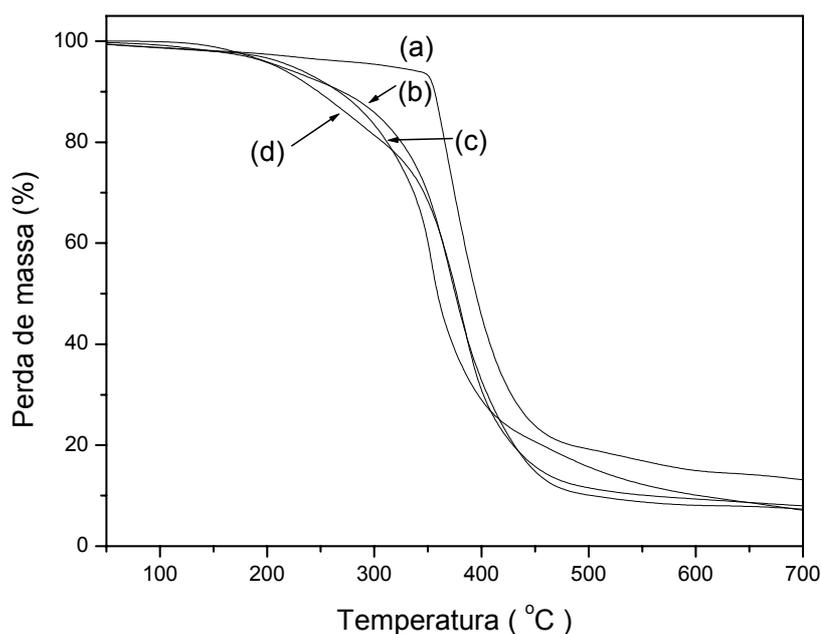


Figura 47. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas epóxi com (b) 10%, (c) 15% e (d) 20% em massa do pó da PAni.DBSA curadas com o sistema anidrido/catalisador.

Pode-se observar na Figura 47 que a resina pura curada com o sistema anidrido/catalisador apresentou uma temperatura inicial de degradação em torno de 360 °C e um teor final de resíduo a 700 °C de aproximadamente 13%.

Estas características são semelhantes aos resultados de análise termogravimétrica para a resina epóxi curada com endurecedor a base de TETA (item 6.2.2.4). Entretanto, ao contrário das misturas curadas com endurecedor a base de aminas, a adição de PAni.DBSA influenciou negativamente a estabilidade térmica das misturas. As misturas com 10 e 15% e massa de PAni apresentaram uma temperatura inicial de degradação térmica em torno de 280 °C, enquanto que a mistura com 20 % apresentou uma temperatura inicial de aproximadamente 260 °C, ou seja, são menos estáveis termicamente do que a resina pura curada. Além disso, a 700 °C apresentaram um teor final de resíduo de aproximadamente 7%, valor inferior ao teor de resíduo da resina epóxi pura e das misturas com agente de cura a base de TETA (item 6.2.2.4). Provavelmente, a interação da PAni com a resina esteja também dificultando a reação de cura neste caso, contribuindo para uma qualidade inferior da rede da matriz epoxídica.

A Figura 48 apresenta os termogramas das misturas com 2, 4 e 6% em massa do pó da PAni.CSA.

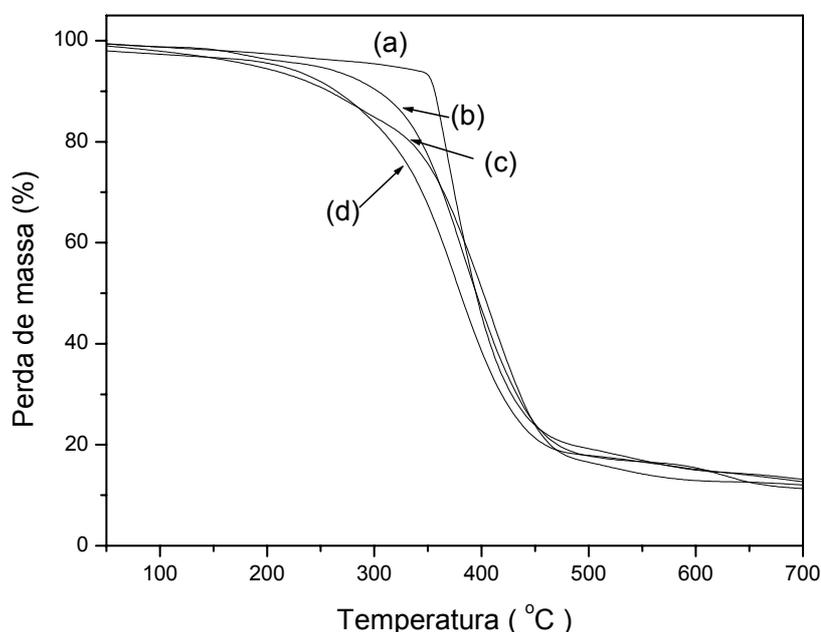


Figura 48. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas epóxi com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% em massa do pó da PAni.CSA curadas com o sistema anidrido/catalisador.

Como pode ser observado na Figura 48, a adição de PAni.CSA também influenciou negativamente a estabilidade térmica da matriz epoxídica. Todas as misturas apresentaram uma queda acentuada aproximadamente em 260 °C, no entanto, apresentaram um resíduo final em torno de 12%, similar ao da resina pura. Provavelmente, estas baixas concentrações de PAni.CSA não estão contribuindo para uma diminuição do grau de reticulação da matriz epoxídica.

A Figura 49 apresenta de modo comparativo os termogramas das misturas de resina epoxídica e polianilina, empregando-se a emulsão do complexo condutor. Todas as misturas apresentaram-se menos estáveis termicamente do que a resina pura curada. Com exceção da mistura com 10% de PAni.DBSA (Figura 49b), as demais misturas apresentaram o início da degradação em torno de 250 °C, similar às misturas físicas preparadas a partir do pó do aditivo condutor. A 700 °C, as misturas com apresentaram um resíduo final em torno de 7 e 11%, para as misturas com PAni.DBSA e PAni.CSA a partir do emprego da emulsão do aditivo, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos encontrados para as misturas com os polímeros condutores na forma de pó.

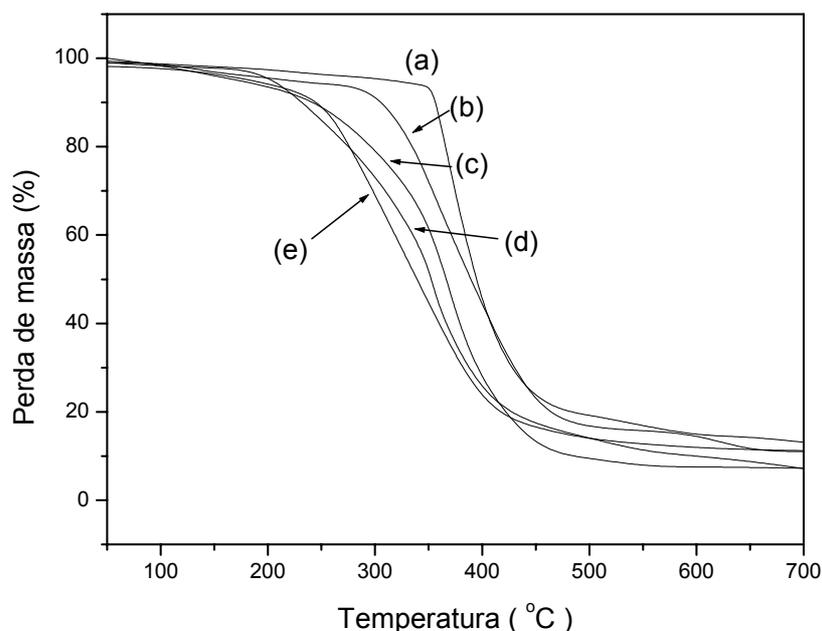


Figura 49. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas epóxi com (b) 10%, (c) 20% em massa da PAni.DBSA a partir da emulsão direta e (d) 10% e

(e) 20% em massa da PAni.CSA a partir da emulsão direta, curadas com o sistema anidrido/catalisador.

7.2.2.3. Análise morfológica

A morfologia das misturas com 10 e 20% do pó da PAni.DBSA foi feita por microscopia eletrônica de varredura das amostras fraturadas a temperatura ambiente e estão apresentadas na Figura 50.

Como pode ser verificado na Figura 50a, que representa a mistura com 10% em massa de PAni.DBSA ($(4,67 \pm 0,1) \times 10^{-7}$) podemos observar alguns domínios de PAni bem dispersos na matriz epoxídica. A boa dispersão do complexo condutor na matriz polimérica contribui fortemente para um aumento na condutividade elétrica do material [9,68,74]. Já a micrografia da mistura com 20% em massa de PAni.DBSA (Figura 50b), apresenta uma morfologia bem diferente da anterior. Neste caso não observamos a presença do domínios do complexo condutor, e sim, a presença de uma rede de aspecto poroso.

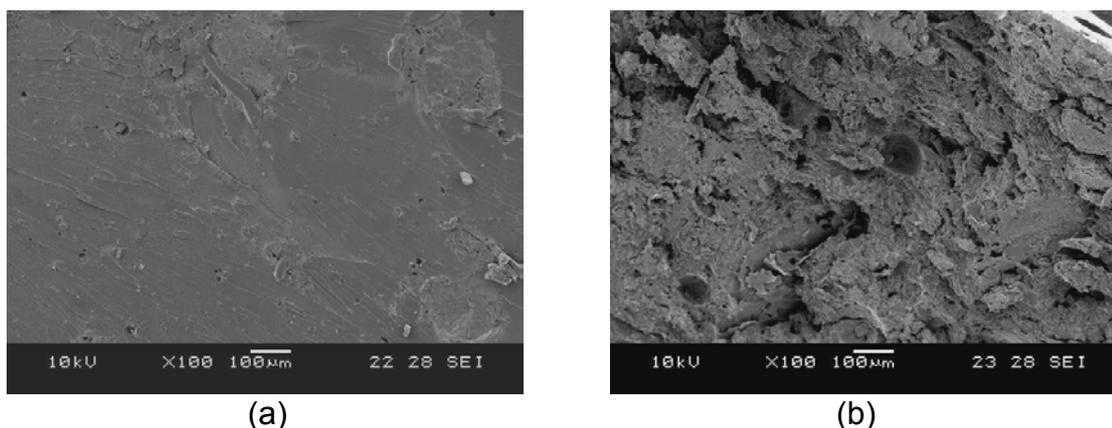


Figura 50. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA com (a) 10% e (b) 20% de pó PAni.DBSA curadas com o sistema anidrido/catalisador.

A Figura 51 apresenta a micrografia da mistura com 4% em massa do pó da PAni.CSA. Podemos verificar a presença de domínios bem distribuídos do complexo condutor na matriz da resina. Em virtude das pequenas concentrações de polianilina empregadas nestas misturas, dispensou-se a análise morfológica das demais pois não são esperadas diferenças significativas em suas morfologias. A boa dispersão do aditivo condutor na matriz polimérica, pode estar sendo responsável pela maior condutividade elétrica da mistura ($(7,85 \pm$

$0,1) \times 10^{-7}$) em relação à mistura com mesma concentração de PAni.DBSA $((1,09 \pm 0,02) \times 10^{-9})$.

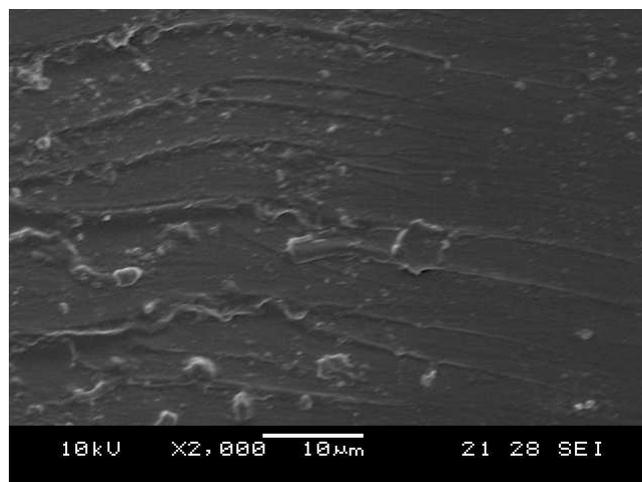


Figura 51. Micrografia SEM da mistura física de resina epóxi com 4% em massa do pó da PAni.CSA curada com o sistema anidrido/catalisador.

A seguir, serão apresentadas as microscopias das misturas físicas preparadas a partir da dispersão da emulsão direta do complexo condutor na matriz da resina epoxídica. As amostras analisadas foram fraturadas a duas temperaturas distintas, à temperatura ambiente e criogenicamente, a fim de se existe influência do tipo de fratura das espécies na morfologia das misturas estudadas [68]. A Figura 52 apresenta as micrografias da mistura epóxi/PAni.DBSA com 10% em massa do polímero condutor. Pode-se observar que as microscopias das amostras fraturadas à temperatura ambiente apresentaram um aspecto rugoso. Como esta mistura pode conter um excesso de DBSA, que age como plastificante na matriz, a superfície apresenta uma característica rugosa, não observando-se desta forma, as partículas dispersas do polímero condutor. No entanto, nas morfologias das amostras fraturadas criogenicamente, as partículas de PAni.DBSA são melhor observadas. Logo, para este sistema a fratura criogenicamente parece ser a melhor alternativa para estudar a influência da PAni.DBSA na matriz epoxídica.

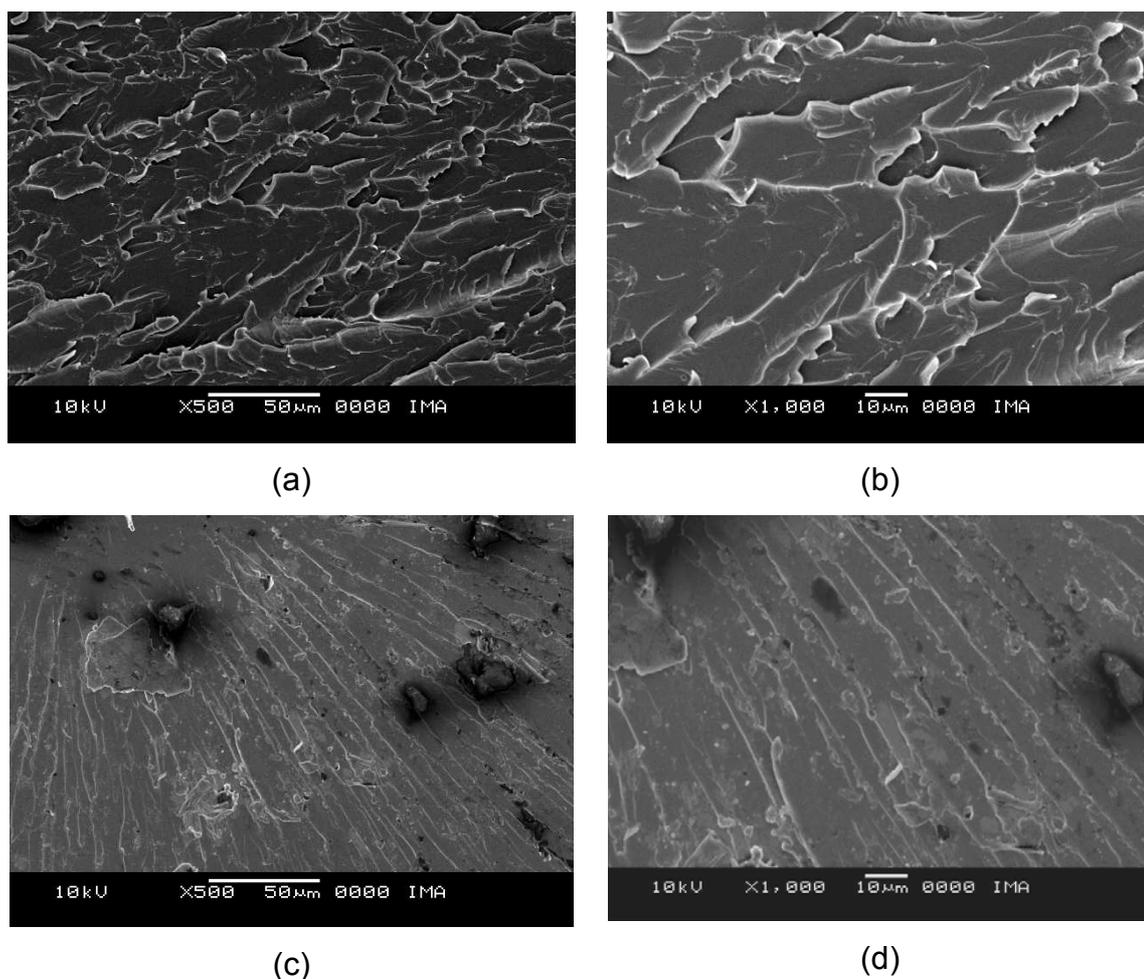


Figura 52. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão direta 10% de PAni.DBSA: (a,b) amostras fraturadas a temperatura ambiente e (c,d) amostras fraturadas criogenicamente curadas com o sistema anidrido/catalisador.

A Figura 53 apresenta as micrografias da mistura epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão empregando-se 20% em massa de PAni.DBSA, sendo que as amostras foram fraturadas criogenicamente. A presença de PAni.DBSA é facilmente observada pela presença de aglomerados na matriz epoxídica.

A Figura 54 apresenta as micrografias das amostras das misturas epóxi/PAni.CSA a partir da emulsão direta, fraturadas criogenicamente. Pode-se observar a presença dos domínios de polianilina dispersos na matriz, sem serem verificadas diferenças significativas em relação à concentração de polianilina na matriz. Em ambas, observam-se pequenos domínios do polímero condutor dispersos na matriz epoxídica.

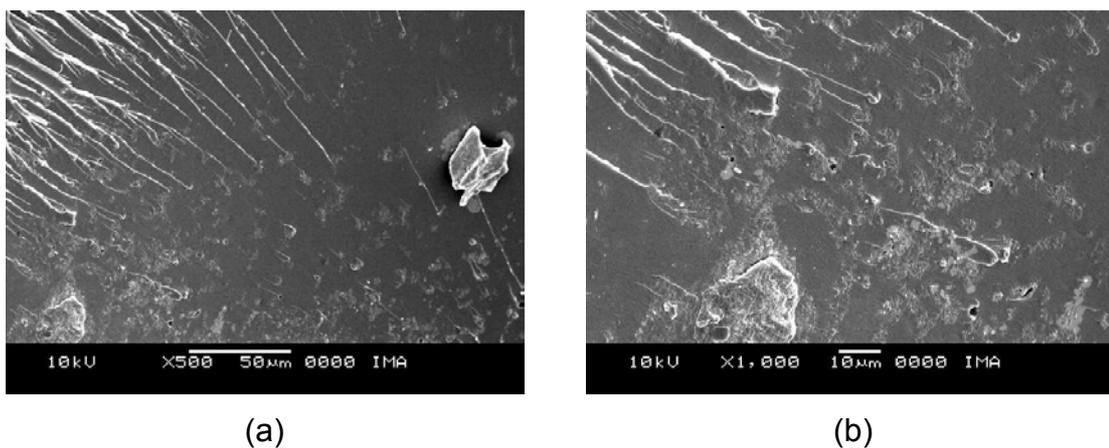


Figura 53. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão direta 20% de PAni.DBSA: fraturadas criogenicamente e curadas com o sistema anidrido/catalisador.

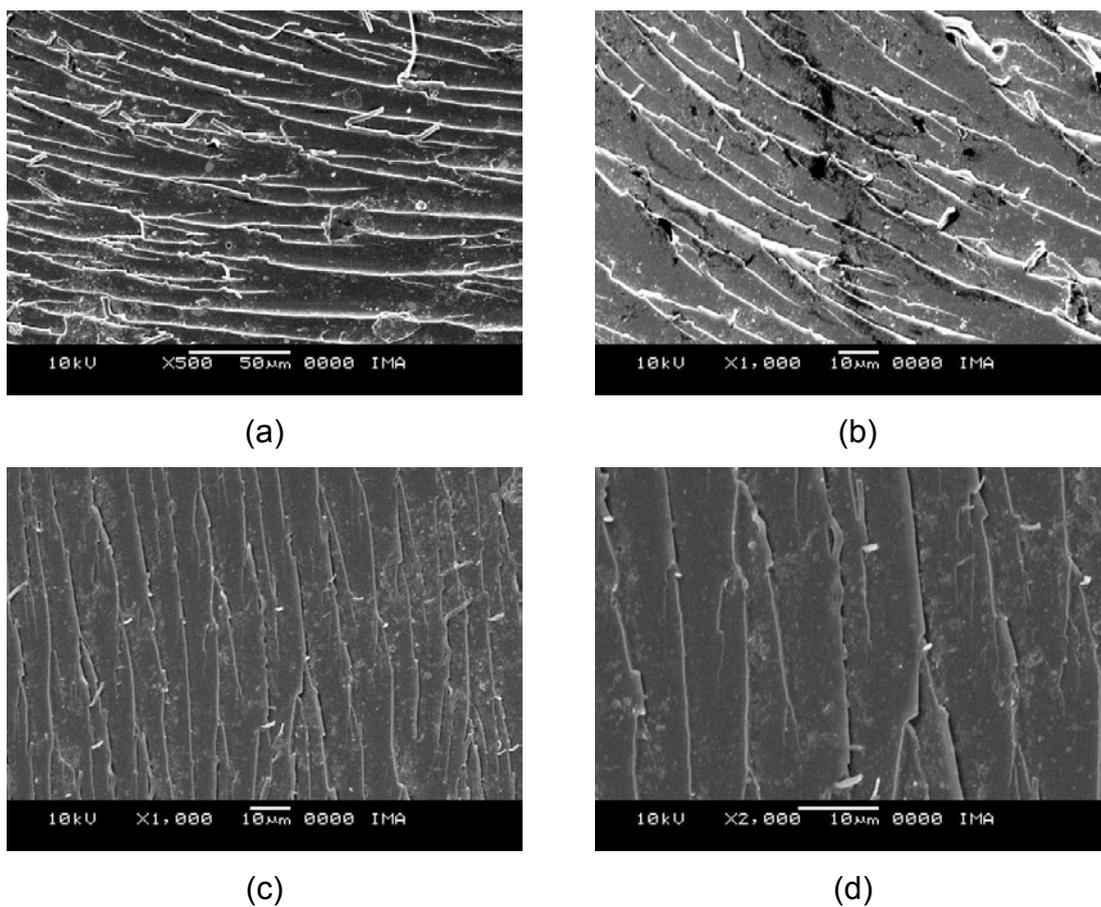


Figura 54. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão direta 20% de PAni.DBSA: fraturadas criogenicamente e curadas com o sistema anidrido/catalisador.

7.2.2.4. Avaliação das propriedades dielétricas

As análises dielétricas deste item referem-se as propriedades dielétricas da resina epóxi pura e das misturas físicas com o pó do aditivo condutor curadas com o sistema anidrido/catalisador, e da mesma forma que no item 6.2.2.6, foram realizadas em um analisador termodielétrico DETA da TA Instruments modelo 2970, utilizando como células de medida sensores de placas paralelas.

A Figura 55 apresenta a perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura para diferentes freqüências, para a resina epoxídica curada com anidrido. Uma relaxação é observada entre -50 e -10 °C, menos pronunciada que a observada para a resina pura curada com endurecedor a base de amina (item 6.2.2.6), podendo ser atribuída à relaxação β da matriz epoxídica [90-92].

Devido à forte contribuição da condutividade no espectro dielétrico do sistema epóxi-anidrido, manifestado pelo pronunciado aumento da perda dielétrica com a temperatura, aplicou-se o formalismo matemático do módulo elétrico (M^*) aos dados experimentais a partir da equação 7 (item 6.2.2.6) [73], a fim de se separar o processo dipolar dos fenômenos condutivos e interfaciais. Os valores calculados de M'' (parte imaginária do módulo elétrico) em função da temperatura para o sistema epóxi-anidrido estão apresentados na Figura 56.

A primeira relaxação que pode ser observada entre -60 e -10 °C, apesar de pouco pronunciada pode ser atribuída à relaxação β da matriz epoxídica [90-92] e a segunda, entre 140 °C e 190 °C, que corresponde à temperatura de transição vítrea da matriz epoxídica curada com o sistema anidrido/catalisador. Estes valores foram superiores aos valores de T_g para o sistema epóxi-TETA estudado no capítulo anterior (item 6.2.2.6).

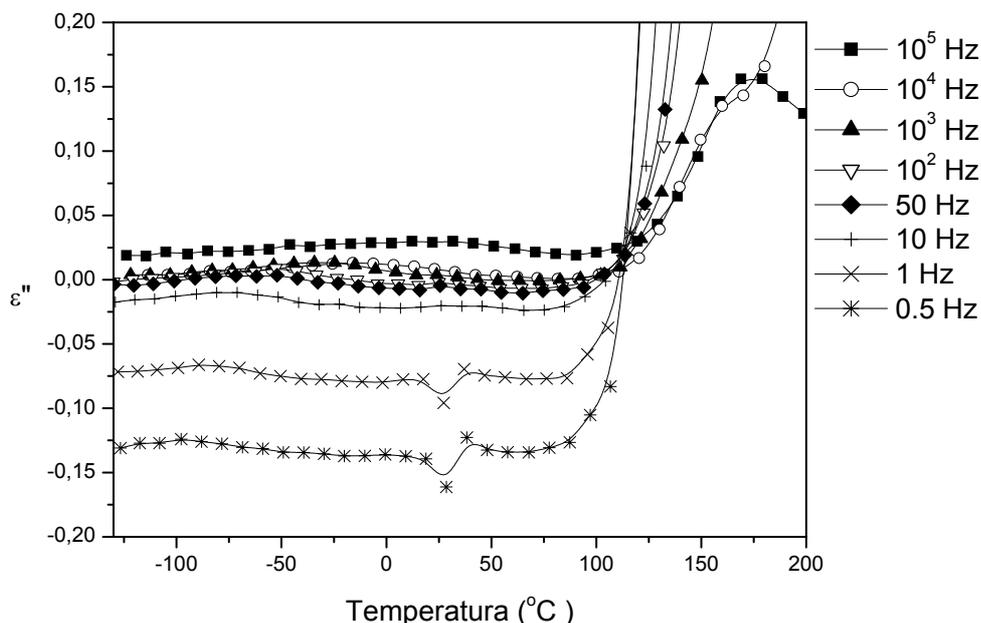


Figura 55. A perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes freqüências para o sistema epóxi-anidrido.

A Figura 57 apresenta a ϵ'' em função da temperatura para o sistema epóxi-PAni.DBSA/anidrido com 10 % (curvas a) e 20 % (curvas b) em massa do complexo condutor. Observam-se em ambos os casos, uma relaxação entre -80 e -50 °C, correspondente à relaxação β da matriz epoxídica. Além disso, picos pronunciados são observados em baixas freqüências (entre 0,5 e 10 Hz) independente da concentração de PAni.DBSA, em torno de 25 °C. Leyva [74] estudou as propriedades dielétricas de misturas a base de SBS e PAni.DBSA, verificando que com a diminuição da freqüência de medição, observaram-se duas relaxações, uma em torno de 20 °C atribuída à PAni.DBSA e a segunda em torno de 80 °C relacionada ao segmento do poliestireno. Da mesma forma, provavelmente esta relaxação pronunciada a baixas freqüências para as misturas epóxi/PAni.DBSA, pode ser relacionada à presença da PAni.DBSA na mistura. No entanto, não se observa a relaxação dielétrica associada à Tg da matriz epoxídica, devido ao pronunciado aumento da perda dielétrica ϵ'' com a temperatura a partir de aproximadamente 100 °C, devido à forte contribuição dos fenômenos da condutividade iônica e/ou polarização interfacial.

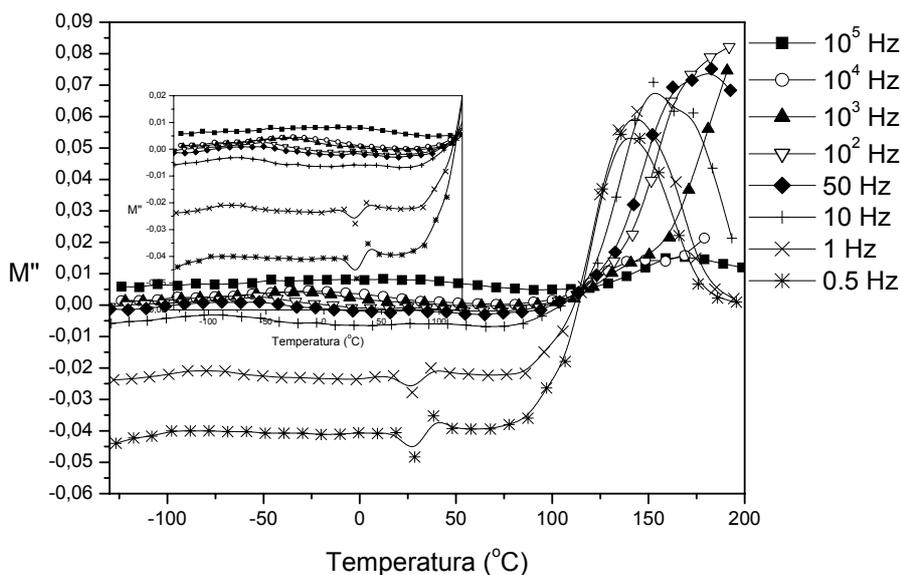
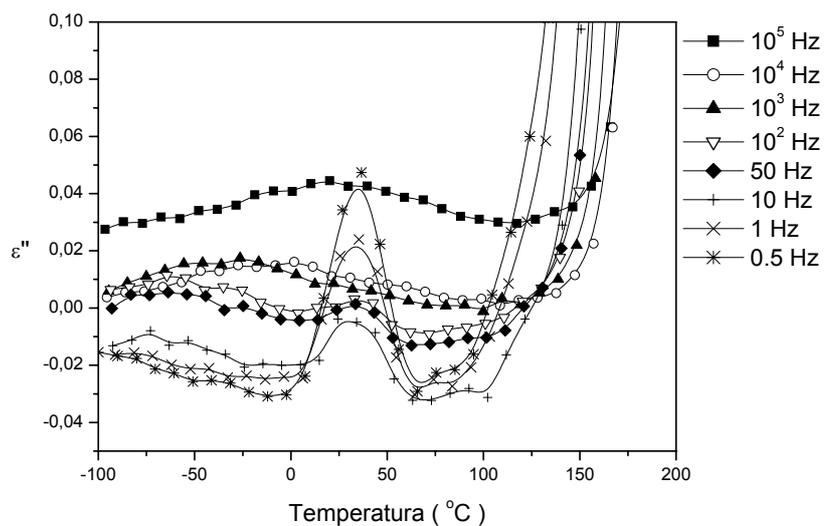


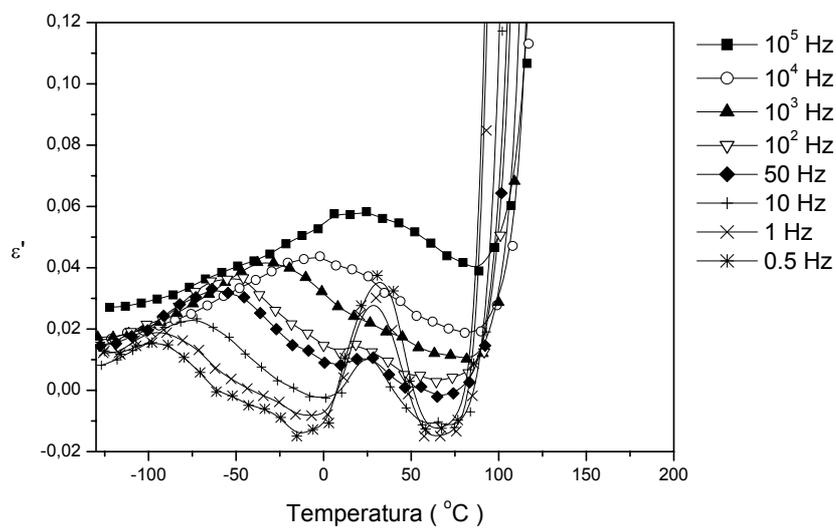
Figura 56. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-anidrido.

Para atenuar o efeito da condutividade iônica e/ou polarização interfacial sobre a relaxação dielétrica utilizamos o formalismo matemático do módulo elétrico descrito anteriormente (Equação 7; item 6.2.2.6). A Figura 58 mostra o comportamento da parte imaginária do módulo elétrico M'' com a temperatura na faixa de baixas e altas frequências para estes sistemas.

Em ambos os sistemas observamos as relaxações associadas à relaxação β da matriz epoxídica, sendo esta mais pronunciada na mistura com 20 % em massa de PAni.DBSA (Figura 57b), e ainda, a relaxação a baixas frequências de medição associada ao complexo condutor empregado. Podemos ainda, empregando este formalismo matemático observar à T_g da matriz epoxídica. O efeito da adição da PAni.DBSA no decréscimo da T_g da matriz só é mais significativo com a adição de 20% de PAni.DBSA. A Figura 58 compara a parte imaginária do módulo elétrico para a resina pura e as misturas na frequência de 10 Hz.

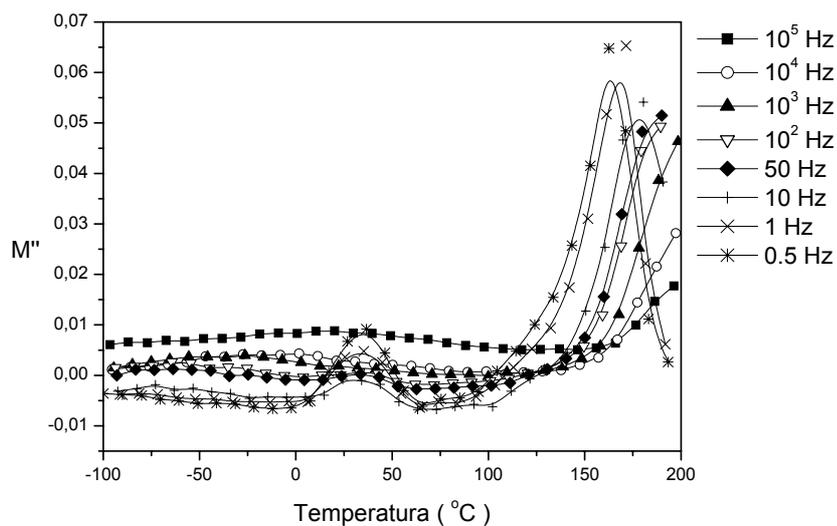


(a)

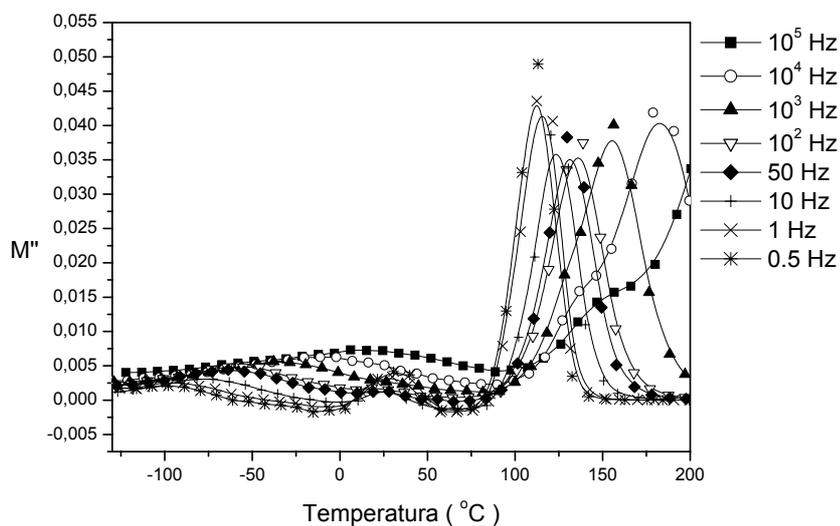


(b)

Figura 57. Perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-PAni.DBSA/anidrido com (a) 10 e (b) 20 % em massa de PAni.DBSA.



(a)



(b)

Figura 58. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para os sistemas epóxi-PAAni.DBSA/anidrido com (a) 10 e (b) 20 % em massa de PAAni.DBSA.

Pela Figura 59, podemos verificar que com 10 % de PAAni.DBSA até foi observado um aumento na T_g da matriz epoxídica. Porém, a adição de 20 % em massa do aditivo condutor já foi suficiente para provocar o decréscimo no valor de T_g da resina, provavelmente pela maior quantidade de DBSA na amostra.

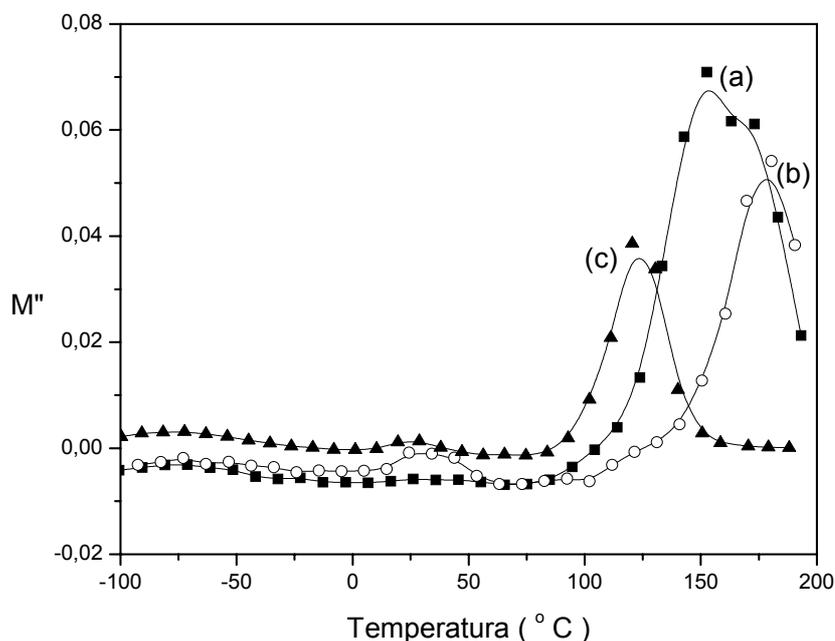
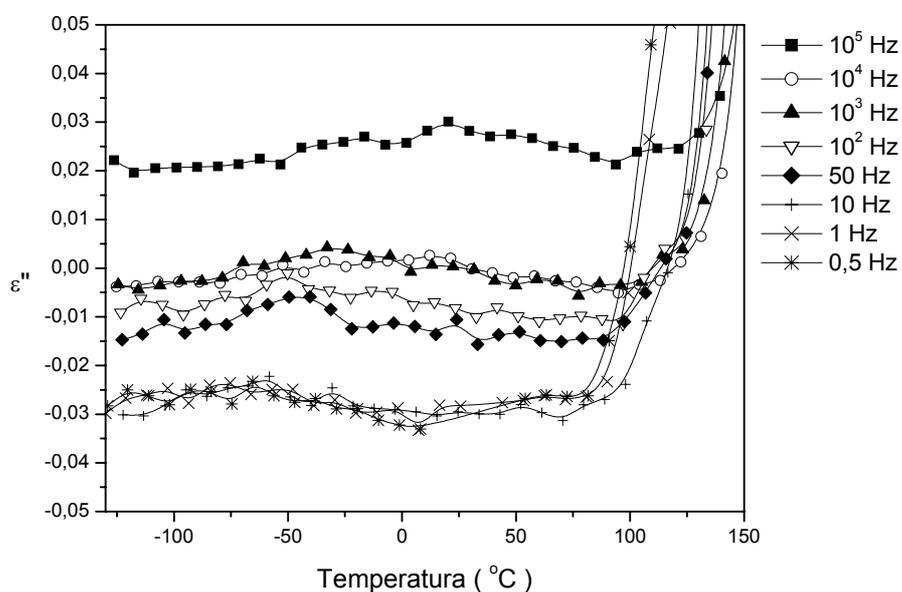


Figura 59. Parte imaginária do módulo de perda (M'') em função da temperatura para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 0, (b) 10 e (c) 20 phr de PAni.DBSA.

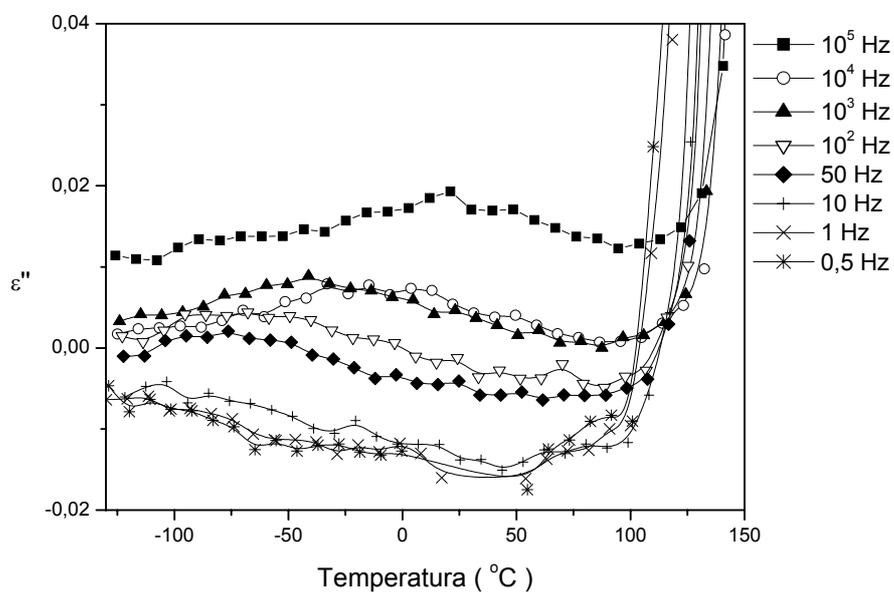
Da mesma forma, as propriedades dielétricas das misturas físicas com o pó da PAni.CSA foram avaliadas. A Figura 60 apresenta as curvas da perda dielétrica, ϵ'' , em função da temperatura a diferentes frequências para misturas com 2% (Figura 60a) e 4% em massa (Figura 60b). Observa-se uma relaxação a baixa temperatura, que pode estar associada a relaxação β da matriz epoxídica. Devido, provavelmente à forte contribuição dos fenômenos de condutividade iônica e/ou polarização interfacial, verifica-se o aumento pronunciado de ϵ'' com o aumento da temperatura a partir de 100 °C. O mesmo artifício de se aplicar o formalismo matemático do módulo elétrico foi empregado para estas misturas.

A Figura 61 apresenta a parte imaginária do módulo elétrico, M'' , em função da temperatura a diferentes frequências para as misturas com 2 e 4% em massa de PAni.CSA. Podemos observar claramente, a relaxação associada à T_g da matriz epoxídica na faixa de temperatura entre, aproximadamente, 140 °C e 190 °C. Para visualizar melhor o efeito da PAni.CSA na T_g da resina, a Figura 61

apresenta a parte imaginária do módulo elétrico em função da temperatura na frequência fixa de 10 Hz para os três sistemas.

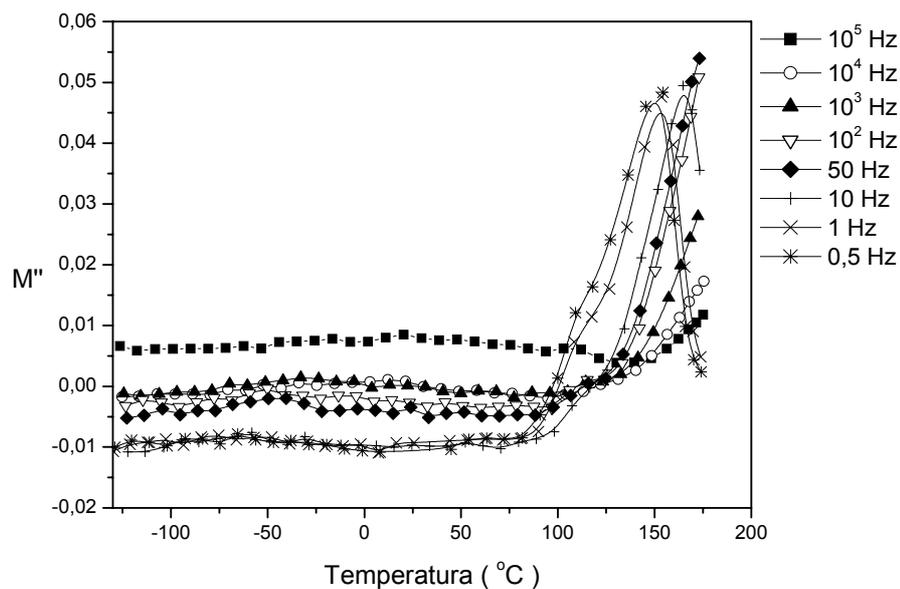


(a)

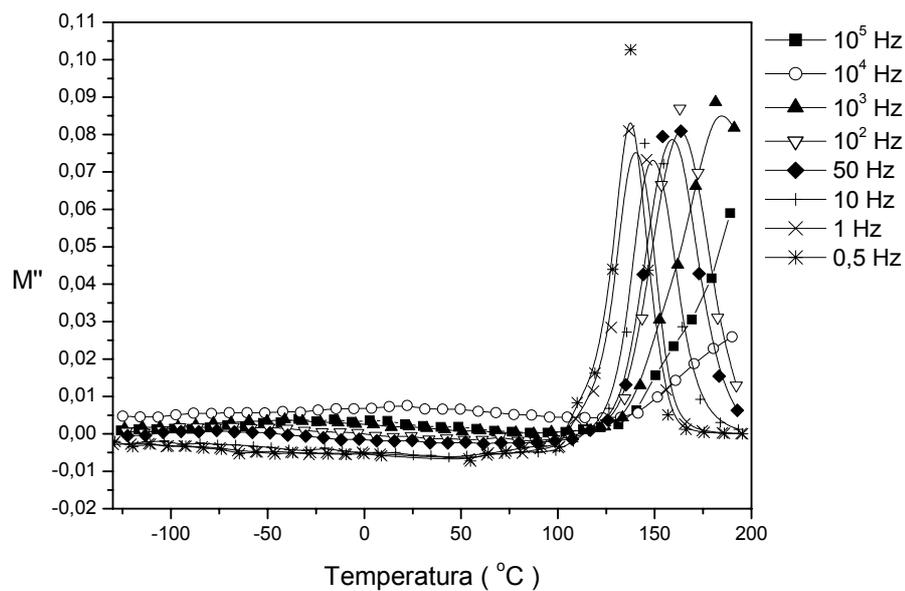


(b)

Figura 60. Perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-PAni.CSA/anidrido com (a) 2 e (b) 4 % em massa de PAni.CSA.



(a)



(b)

Figura 61. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para os sistemas epóxi-PAAni.CSA/anidrido com (a) 2 e (b) 4 % em massa de PAAni.CSA.

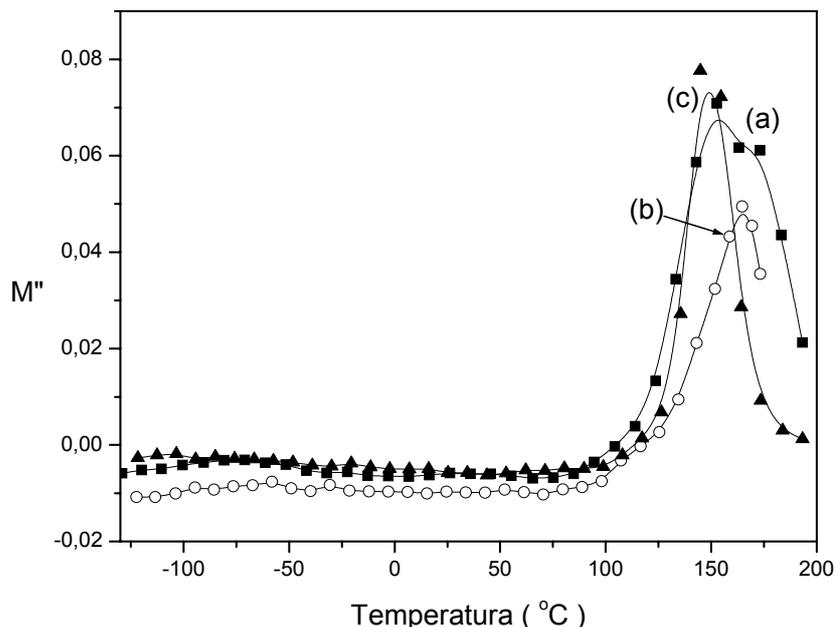


Figura 62. Parte imaginária do módulo de perda (M'') em função da temperatura para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/anidrido com (a) 0, (b) 2 e (c) 4% de PAni.CSA.

Pode-se observar pela Figura 62 que a adição de PAni.CSA nas concentrações de 2 e 4% em massa, não provocaram variação significativa na T_g da matriz epoxídica. Com 4% de PAni.CSA pôde-se verificar um ligeiro aumento em relação à T_g da resina pura. Isto é compreensível, visto que a estrutura do ácido CSA torna-o mais rígido que o DBSA, fazendo com que não haja o efeito “plastificante” na rede. Um material mais rígido tende a aumentar o valor da T_g da matriz. Em virtude da quantidade de PAni ser baixa, o aumento observado também foi discreto.

O valor da energia de ativação da transição vítreo-borrachosa (T_g) está relacionado com a barreira energética que as cadeias do polímero precisam alcançar para que aconteçam movimentos de pequenos segmentos de cadeia. Como a relaxação dielétrica associada a T_g é termicamente ativada, podemos utilizar a equação de Arrhenius (Equação 10), para calcular a energia de ativação (E_a) correspondente a esta transição [74,98-100]. A partir do coeficiente angular da reta que melhor ajusta os dados experimentais no gráfico

do $\log f$ (Hz) versus $1/T$ (K^{-1}), obtêm-se os valores de energia de ativação apresentados na Tabela 12 para as misturas estudadas.

$$f = f_0 e^{(E_a/RT)}$$

Equação 10

Observamos que a E_a da transição vítreo-borrachosa da mistura resina epoxídica/PAni.DBSA é menor que aquele obtido para a resina pura. Isto deve ser consequência de imperfeições da rede da matriz epoxídica curada, provocadas pela presença do polímero condutor. No entanto, a energia de ativação não sofre variação significativa quando a mistura é preparada com a PAni.CSA, provavelmente à maior rigidez do CSA e o menor número de imperfeições na rede da matriz curada.

Tabela 12. Energia de ativação da relaxação dielétrica associada a T_g da matriz epoxídica

Amostra	Ea relacionada à relaxação da T_g
	(Kcal/mol)
Resina epoxídica	57,7
Epóxi/PAni.DBSA (10%)	42,3
Epóxi/PAni.DBSA (20%)	43,2
Epóxi/PAni.CSA (2%)	55,8
Epóxi/PAni.CSA (4%)	54,2

7.3. Conclusões parciais

Foi possível a obtenção de misturas semicondutoras envolvendo resina epoxídica e PAni, empregando-se um sistema anidrido/catalisador como agente de cura, permanecendo-se a mistura com a coloração esverdeada após a adição do endurecedor, característica do estado condutor (esmeraldina) da PAni.

O emprego da emulsão do complexo condutor nas misturas permitiu o emprego de até 50 % em massa de polianilina, independente do ácido dopante utilizado, sem comprometer a homogeneidade dos corpos de prova, e além disso, observou-se que a concentração onde ocorre a transição de isolante para

condutor é tão baixa quanto ao que foi verificado nas misturas físicas com o pó dos aditivos condutores.

As misturas de resina epoxídica com o pó da PANi apresentaram valores de limiar de percolação de 4,5 e 1,5 e expoente crítico de 2,5 e 3,3, respectivamente, com PANi.DBSA e PANi.CSA, empregando-se a Teoria da Percolação. Logo, as misturas com PANi.CSA apresentaram um limiar de percolação bem inferior ao das misturas com PANi.DBSA, apesar de ter sido possível apenas atingir o teor máximo de 6% em massa de PANi. Da mesma forma, comportamento análogo foi observado para as misturas de resina epoxídica com a emulsão dos complexos condutores. As misturas com a emulsão da PANi.DBSA apresentaram limiar de percolação de 5,3 e expoente crítico de 2,0, enquanto que com PANi.CSA observou-se um limiar de percolação de 2,7 e um expoente crítico de 2,4. Neste caso também, a mistura com a emulsão da PANi.CSA apresentou um valor bem mais baixo de limiar de percolação.

Quanto à estabilidade térmica, independente do método de preparação da mistura física, a adição de polianilina afetou negativamente a estabilidade térmica da resina, comparando-se com a resina pura.

Quanto à análise morfológica, a boa dispersão do pó de PANi.CSA na matriz polimérica, pode estar sendo responsável pela maior condutividade elétrica da mistura ($(7,85 \pm 0,1) \times 10^{-7}$) em relação à mistura com mesma concentração de PANi.DBSA ($(1,09 \pm 0,02) \times 10^{-9}$).

As microscopias das amostras das misturas de epóxi/PANi.DBSA a partir da emulsão direta fraturadas à temperatura ambiente apresentaram um aspecto rugoso, podendo ser devido ao excesso de DBSA presente na emulsão, que age como plastificante na matriz. No entanto, nas morfologias das amostras fraturadas criogenicamente, as partículas de PANi.DBSA são mais bem observadas. Logo, para este sistema a fratura criogênica parece ser a melhor alternativa para estudar a influência da PANi.DBSA na matriz epoxídica.

Quanto ao estudo das propriedades dielétricas das misturas preparadas a partir do pó do polímero condutor, a primeira relaxação que pode ser observada entre -60 e -10 °C, apesar de pouco pronunciada pode ser atribuída à relaxação β da matriz epoxídica e a segunda, entre 140 °C e 190 °C, que corresponde à temperatura de transição vítrea da matriz epoxídica curada com o sistema

anidrido/catalisador, nas curvas de M'' em função da temperatura. Estes valores foram superiores aos valores de T_g para o sistema epóxi-TETA estudado no capítulo anterior .

Em relação às misturas com PANi.DBSA, nas curvas de M'' em função da temperatura, em ambos os sistemas observamos as relaxações associadas à relaxação β da matriz epoxídica, sendo esta mais pronunciada na mistura com 20 % em massa de PANi.DBSA, e ainda, a relaxação a baixas frequências de medição associada ao complexo condutor empregado. Podemos ainda, empregando este formalismo matemático observar à T_g da matriz epoxídica. O efeito da adição da PANi.DBSA no decréscimo da T_g da matriz só é mais significativo com a adição de 20% de PANi.DBSA.

Analisando-se a influência da PANi.DBSA na T_g da matriz, verificou-se que com 10 % de PANi.DBSA até foi observado um aumento na T_g da matriz epoxídica. Porém, a adição de 20 % em massa do aditivo condutor já foi suficiente para provocar o decréscimo no valor de T_g da resina, provavelmente pela maior quantidade de DBSA na amostra.

A adição de PANi.CSA nas concentrações de 2 e 4% em massa, não provocaram variação significativa na T_g da matriz epoxídica. Com 4% de PANi.CSA pôde-se verificar um ligeiro aumento em relação à T_g da resina pura. Isto é compreensível, visto que a estrutura do ácido CSA torna-o mais rígido que o DBSA, fazendo com que não haja o efeito “plastificante” na rede. Um material mais rígido tende a aumentar o valor da T_g da matriz. Em virtude da quantidade de PANi ser baixa, o aumento observado também foi discreto.

Em relação à energia de ativação (E_a) da transição vítreo-borrachosa da mistura resina epoxídica/Pani.DBSA, verificou-se que esta é menor que aquele obtido para a resina pura. Isto deve ser conseqüência de imperfeições da rede da matriz epoxídica curada, provocadas pela presença do polímero condutor. No entanto, a energia de ativação não sofre variação significativa quando a mistura é preparada com a PANi.CSA, devido provavelmente à maior rigidez do CSA e o menor número de imperfeições na rede da matriz curada.

8. MISTURA POR POLIMERIZAÇÃO “IN SITU”

8.1. Introdução e objetivos específicos

Anteriormente abordamos os procedimentos mais utilizados e encontrados na literatura para obtenção de misturas entre polímeros condutores e resina epoxídica. Neste capítulo, estudaremos a mistura entre a resina epóxi e os complexos condutores pela técnica de polimerização “in situ” da anilina na presença do dopante e da matriz isolante. Consideramos esta técnica de mistura de grande interesse, uma vez que permite obter em uma única etapa a mistura de interesse, com baixo limiar de percolação e relativamente alta condutividade elétrica. Além disso, este método é o mais interessante na formulação de tintas.

O Capítulo tem como primeiro objetivo a preparação de misturas condutoras de eletricidade envolvendo resina epoxídica e polianilina, em uma única etapa, empregando-se dois diferentes dopantes. O segundo objetivo seria o estudo das misturas epóxi/PAni e pode ser dividido nos seguintes itens:

- estudar o efeito da concentração e da natureza do aditivo condutor nas propriedades elétricas das misturas.
- avaliar o efeito da concentração e da natureza do complexo condutor no aspecto morfológico das misturas curadas;
- avaliar a estabilidade térmica das misturas preparadas por polimerização “in situ” comparadas às obtidas por mistura física.
- obter informações através da análise termodielétrica das relaxações presentes nas misturas preparadas por polimerização “in situ” em função da natureza do ácido dopante empregado.

8.2. Resultados e discussão

8.2.1. Preparação das misturas

A metodologia detalhada da preparação das misturas por polimerização “in situ”, está descrita no capítulo 4, mais especificamente no item 4.3.3.5. A partir deste

procedimento, foram obtidas misturas resina epóxi/PAni.DBSA e resina epóxi/PAni.CSA, variando-se a composição percentual de PAni.DBSA e PAni.CSA na mistura pela adição de diferentes proporções de anilina na solução inicial conforme apresentado nas Tabelas 13 e 14.

A emulsão é então concentrada em evaporador rotatório para retirar o excesso de solvente. O sistema anidrido/catalisador foi adicionado e as misturas vertidas em moldes de silicone. O processo de cura foi realizado por 5 horas à 80 °C com posterior pós-cura a 140 °C durante 2 horas.

Tabela 13. Razões anilina:resina epóxi utilizadas na polimerização “in situ” empregando-se DBSA como ácido dopante

Resina epoxídica (g)	Razão anilina:epóxi (em % massa)	Resina epóxi (% em massa)	Anilina (% em massa)
8,0	1:9,2	90	10
8,0	1:4,0	80	20
8,0	1:2,3	70	30
8,0	1:1,5	60	40
8,0	1:1	50	50
8,0	1,0,67	40	60
8,0	1:0,43	30	70

Tabela 14. Razões anilina:resina epóxi utilizadas na polimerização “in situ” empregando-se CSA como ácido dopante

Resina epoxídica (g)	Razão anilina:epóxi (em % massa)	Resina epóxi (% em massa)	Anilina (% em massa)
10,0	1:18,9	95	5
10,0	1:9,0	90	10
10,0	1:5,7	85	15
10,0	1:4,0	80	20
10,0	1:2,3	70	30
10,0	1:1	50	50

A concentração de polianilina nas misturas é determinada por análise gravimétrica.

8.2.2. Caracterização das misturas

8.2.2.1. Determinação das propriedades elétricas das misturas

A Tabela 15 apresenta os resultados de condutividade elétrica superficial, bem como os teores de polianilina nas misturas determinados por análise gravimétrica.

Podemos observar que as misturas preparadas por polimerização “in situ” alcançaram valores elevados de condutividade na ordem de grandeza de 10^{-2} S.cm⁻¹. Para as misturas com PAni.DBSA observa-se que 30% em massa de polianilina já produz uma mistura com alto valor de condutividade elétrica, e ainda, superior aos valores encontrados para as misturas físicas. O mesmo comportamento podemos verificar com as misturas com PAni.CSA, em que torno de 20% do complexo condutor, obtêm-se uma mistura com valor de condutividade da ordem de grandeza de 10^{-3} S.cm⁻¹.

Tabela 15 Composição e condutividade elétrica das misturas preparadas por polimerização “in situ”.

Composição da mistura				Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
Resina (g)	Anilina (g)	Conversão (%)	PAni.DBSA (% em massa)	
8,0	0,87	20,4	2,2	$(1,49 \pm 0,6) \times 10^{-7}$
8,0	2,0	28,8	7,2	$(6,10 \pm 0,6) \times 10^{-4}$
8,0	3,4	27,5	11,8	$(7,67 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
8,0	5,3	26,8	17,8	$(12,32 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
8,0	8,0	29,9	30,0	$(2,93 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
8,0	12,0	24,3	36,4	$(4,50 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
8,0	18,7	25,3	59,1	$(5,14 \pm 0,5) \times 10^{-2}$

Resina (g)	Anilina (g)	Conversão (%)	PAni.CSA (% em massa)	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
10	0,53	37,0	1,9	$(0,61 \pm 0,02) \times 10^{-7}$
10	1,1	38,3	4,2	$(2,92 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
10	1,8	41,1	7,4	$(3,11 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
10	2,5	42,8	11,1	$(5,83 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
10	4,3	48,9	21,0	$(12,27 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
10	10	43,7	44,0	$(1,43 \pm 0,6) \times 10^{-2}$

As Figuras 63 e 64 apresentam os resultados das propriedades elétricas plotando-se as curvas do logaritmo da condutividade elétrica em função do teor anilina empregado para a preparação da mistura. Pode-se observar que para ambas as misturas, a transição de isolante a condutor ocorre a baixas concentrações de anilina, em valores inferiores a 10% em massa.

A Figura 65 compara as propriedades elétricas das misturas por polimerização “in situ” em função da natureza do dopante empregado na mistura.

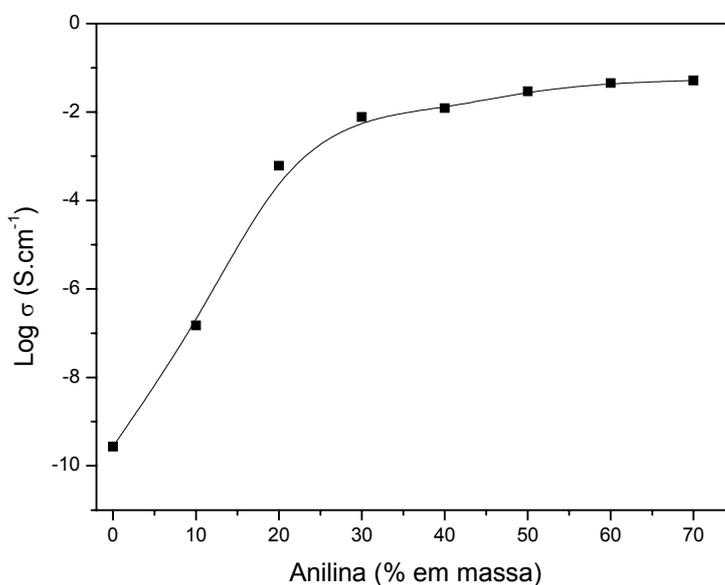


Figura 63. Condutividade elétrica superficial em função da concentração de anilina nas misturas por polimerização “in situ” empregando-se DBSA como dopante.

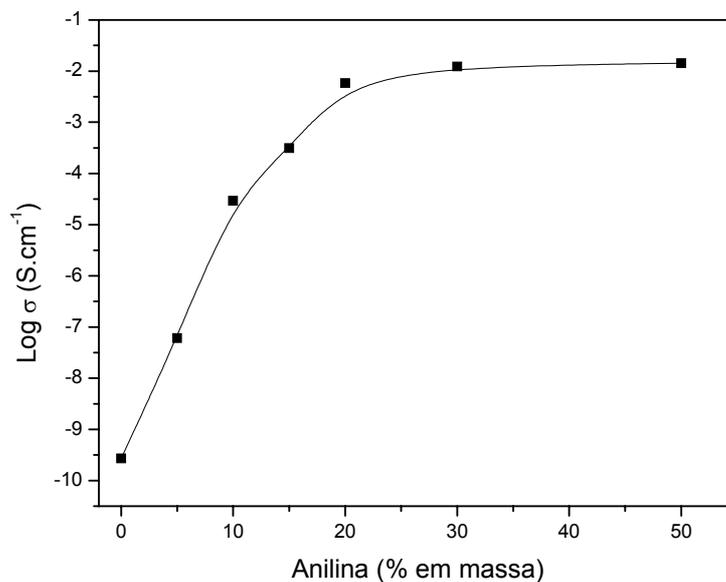


Figura 64. Condutividade elétrica superficial em função da concentração de anilina nas misturas por polimerização “in situ” empregando-se CSA como dopante.

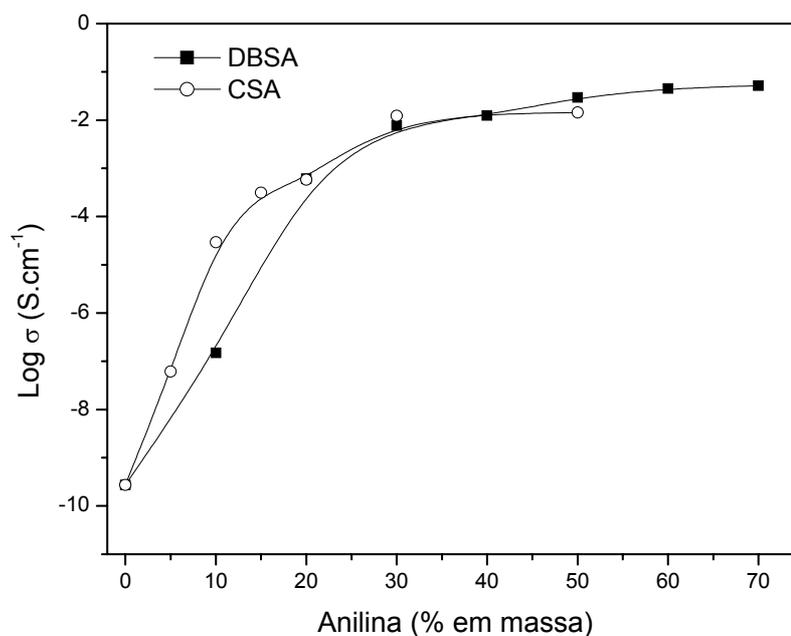


Figura 65. Comparação entre o comportamento da condutividade elétrica superficial das misturas preparadas por polimerização “in situ” em função do ácido dopante.

Observando-se a Figura 65, podemos verificar que até 10% em massa de anilina as misturas com CSA como dopante apresentaram valores superiores de condutividade. No entanto, para concentrações a partir de 20% de anilina, os valores de condutividade foram similares.

Analogamente ao estudo realizado no capítulo 7 (item 7.2.2.1), a partir do gráfico de $\log \sigma$ em função do $\log(f - f_p)$ podemos determinar experimentalmente a concentração de anilina (f_p) correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) da mistura [74].

Os dados experimentais de condutividade elétrica foram ajustados à equação 9 (item 7.2.2.1), escolhendo-se da mesma forma que no capítulo anterior, como limiar de percolação o valor de f_p que melhor ajusta a linha reta no gráfico $\log \sigma$ em função do $\log(f - f_p)$. Os valores do limiar de percolação f_p e do expoente crítico t para as misturas estudadas estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Dados experimentais do limiar de percolação para as misturas preparadas por polimerização “in situ” em função do ácido dopante

Misturas por polimerização “in situ”	f_p	t	R
DBSA	7,0	4,0	0,98
CSA	4,9	3,4	0,94

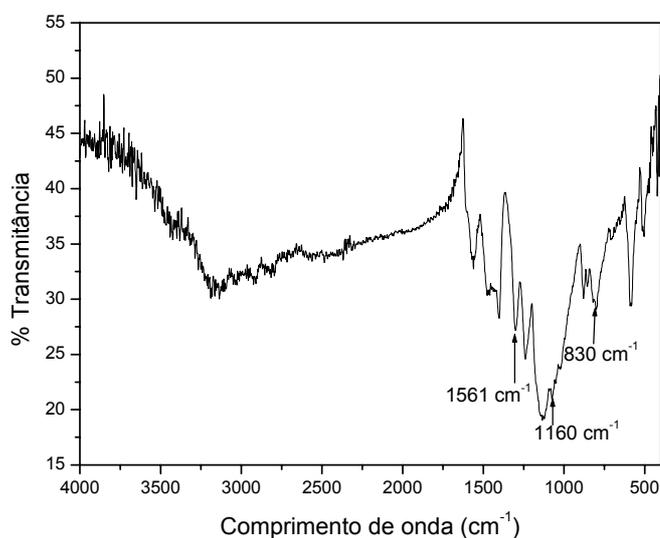
f_p – concentração de anilina empregada na mistura correspondente ao limiar de percolação expresso em % em massa, t – expoente crítico, R – coeficiente de correlação linear

As misturas apresentaram baixos valores de limiar de percolação, independente da natureza do dopante, visto que o valor de f_p reportado está relacionado à concentração de anilina empregada na mistura. Logo, a concentração de polianilina necessária para que a mistura passe de um estado isolante para condutor é um valor pequeno. Estes resultados são bastante interessantes, pois, verificou-se que é possível a obtenção de misturas de resina epoxídica e polianilina com valores relativamente elevados de condutividade elétrica, e baixo limiar de percolação, a fim de não haver um comprometimento das propriedades mecânicas do material. Estes resultados ainda mostram que o expoente crítico para a mistura

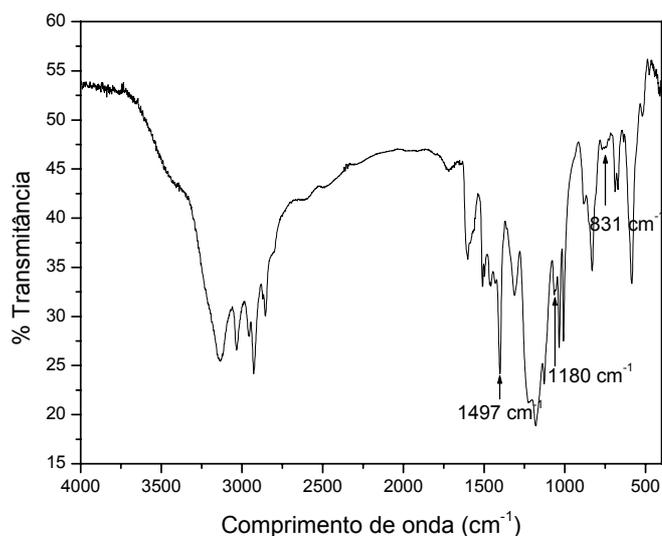
empregando-se DBSA como dopante é 4,0. Este valor é reportado da literatura como característico de sistemas que apresentam dupla percolação, encontrando-se os caminhos interconectados no interior de caminhos conectados entre si, o que se denomina como conectividade hierárquica, sendo o último caminho conectado o responsável pela condutividade elétrica [74,101].

8.2.2.2. Avaliação das interações entre PANi e resina epoxídica durante a polimerização in situ

Três amostras de diferentes misturas epóxi/PAni.DBSA foram estudadas, antes do processo de cura, neste item. Misturas físicas a partir do pó e da emulsão direta com 10% em massa de PANi.DBSA e a mistura in situ com 20% em massa de anilina (11,8% em massa de PANi.DBSA) foram filtradas cuidadosamente para separação das partes insolúvel e solúvel dessas misturas. Com a porção solúvel foram preparadas soluções em clorofórmio e analisadas por UV-Visível. A parte insolúvel foi estudada por infravermelho para avaliar as possíveis interações nos diferentes métodos de preparação. A Figura 66 apresenta os espectros referentes às misturas físicas.



(a)



(b)

Figura 66. Espectros na região do infravermelho da fração insolúvel das misturas físicas resina epóxi/PAni.DBSA (10% em massa de PAni.DBSA) (a) mistura física com o pó da polianilina e (b) mistura física a com a emulsão

Dentre os vários picos que apareceram nos resultados, nas Figuras os principais e de maior interesse foram assinalados. Em ambos os espectros, podemos assinalar as bandas na região entre $1590 - 1490 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas aos anéis benzeno e quinona, e as bandas em torno de 1160 cm^{-1} , associadas às vibrações do grupo $\text{N}=\text{C}$ correspondentes ao anel quinóide, atribuída a condutividade elétrica da polianilina [9,74]. Devido à sobreposição de bandas características da resina epoxídica, a banda a 1200 cm^{-1} característica do grupo SO_3 presente no contra-íon, não se encontra tão nítida nos espectros das misturas. A Figura 67 apresenta o espectro da porção insolúvel da mistura polimerizada in situ.

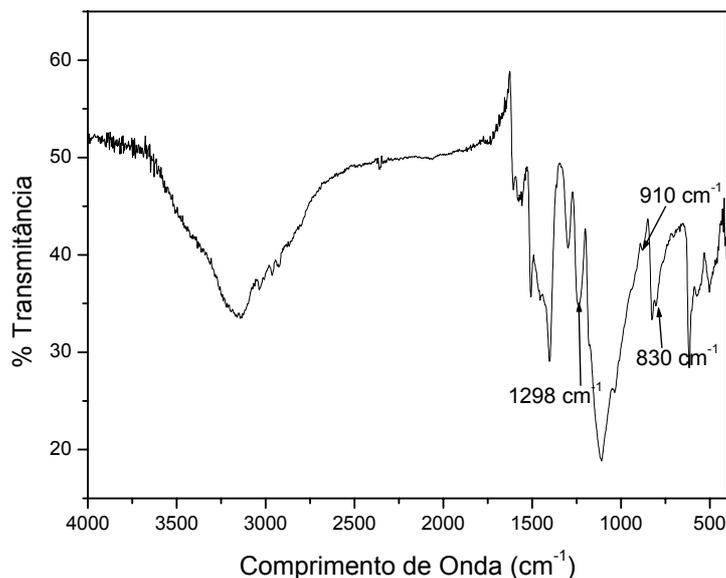
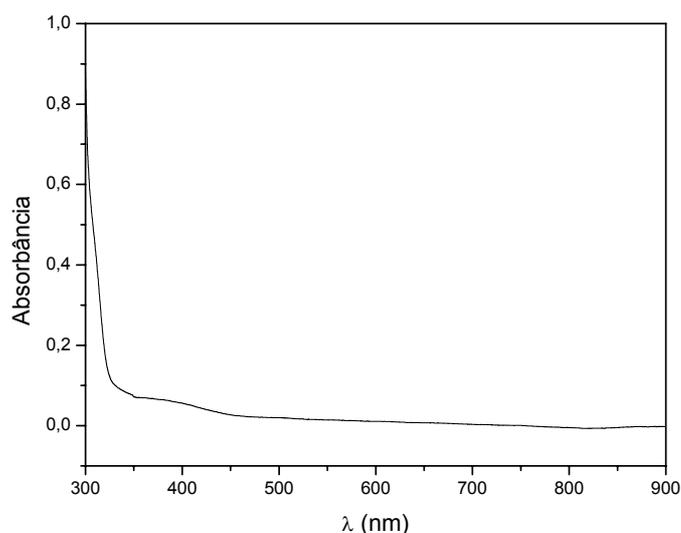


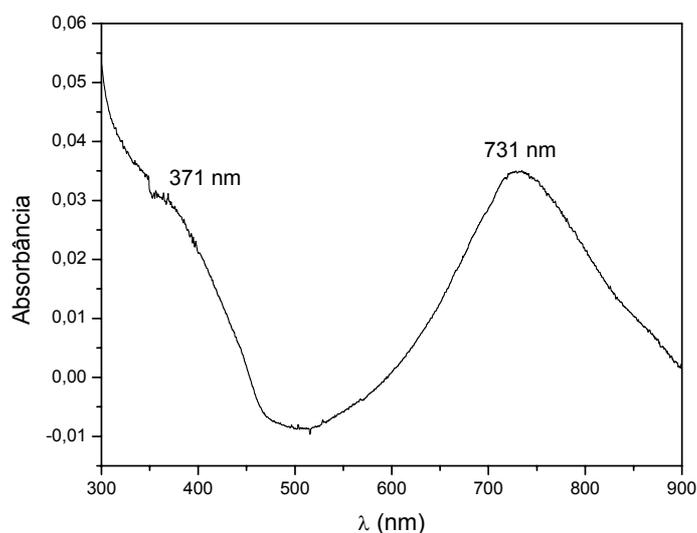
Figura 67. Espectro na região do infravermelho para a fração insolúvel da mistura polimerizada in situ com 20% em massa de anilina (11,8% em massa de PAni.DBSA).

Na Figura 67 podemos assinalar a banda a 910 cm^{-1} característica do grupo epoxídico e a banda a 1298 cm^{-1} correspondente a ligação C-O-C. Além disso, bem como nos outros espectros, a banda a 830 cm^{-1} característica do anel aromático também pode ser assinalada.

A seguir as Figuras 68 e 69 apresentam os espectros na região do UV-Visível das soluções das frações solúveis após a filtração. O espectro (a) não apresenta nenhuma banda, comportamento característica da resina pura em solução. A solução do material apresentou uma coloração amarelada e translúcida característica da resina solubilizada em clorofórmio. No espectro (b), referente à mistura com a emulsão, pode-se observar as bandas características da polianilina no estado esmeraldina. A banda a 731 nm está relacionada com a protonação dos grupos imina da cadeia de polianilina. Ou seja, neste caso, parte da polianilina foi solubilizada juntamente com a resina na mistura e a solução apresentou uma coloração verde clara.



(a)



(b)

Figura 68. Espectros na região UV-Visível da fração solúvel das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA: com 10% em massa de PAni.DBSA: (a) com o pó da polianilina e (b) com a emulsão do complexo condutor.

A Figura 69 apresenta o espectro na região do UV-Visível da fração solúvel da mistura polymerizada in situ que apresentou uma coloração esverdeada intensa. Pode-se observar que a banda relacionada à protonação dos grupos iminas da cadeia de polianilina encontra-se deslocada para um valor superior ao anterior, 771 nm. Este deslocamento está associado com um maior grau de protonação dos grupos imina e, neste caso, pode estar referente à uma maior quantidade de

polianilina nesta mistura.

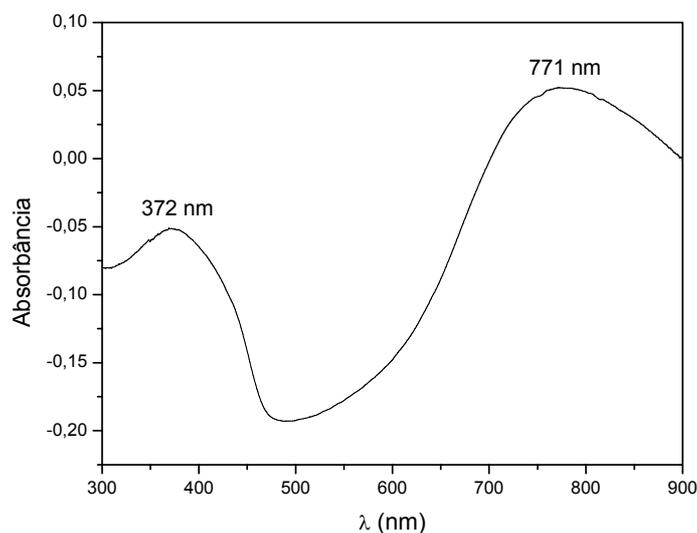


Figura 69. Espectros na região UV-Visível da fração solúvel das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA: com 10% em massa de PAni.DBSA: (a) com o pó da polianilina e (b) com a emulsão do complexo condutor.

Portanto, os resultados acima sugerem que durante a preparação da polianilina na presença da resina epoxídica, parte da anilina reagiu, através do seu grupo amina, com os anéis epoxídicos presentes na matriz, podendo estar dando origem a um copolímero [55].

8.2.2.3. Avaliação da estabilidade térmica das misturas

A Figura 70 apresenta os termogramas das misturas preparadas por polimerização in situ na presença de DBSA, com 10 e 20% em massa de anilina, o que corresponde a 2,2 e 7,2 % em massa de PAni.DBSA, respectivamente. Além dos termogramas das misturas foram incluídos os termogramas da resina pura curada com anidrido e da PAni.DBSA pura.

As misturas apresentaram temperatura inicial de degradação inferior à resina pura curada, como já era esperado. As misturas apresentaram temperaturas iniciais em torno de 290 °C e 240 °C, para 10 e 20% em massa de anilina, respectivamente. Ou seja, uma maior concentração de polianilina contribui para uma menor estabilidade térmica da mistura. Entretanto, é possível observar pelos termogramas

que o resíduo a 700 °C ficou em torno de 28 e 26%, respectivamente. Este valor é superior ao da resina pura (13%), e ainda das misturas físicas (7%).

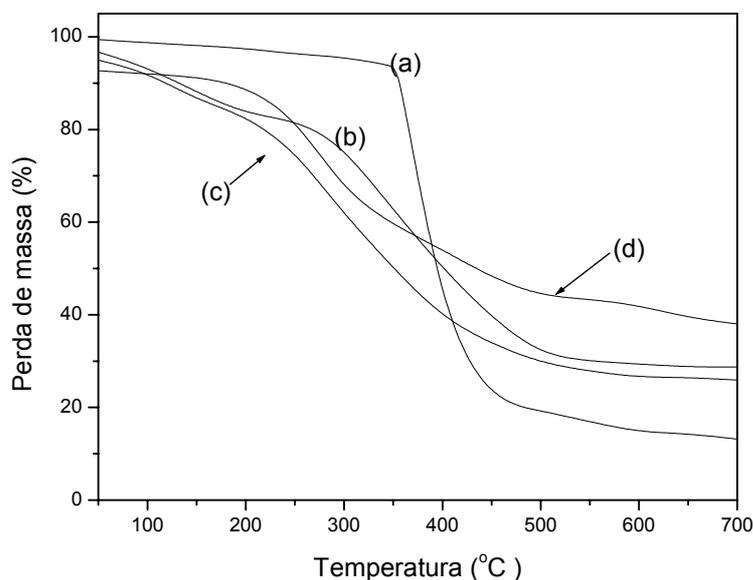


Figura 70. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas in situ com (b) 10% (2,2% em massa de PANi.DBSA) e (d) 20% em massa anilina (7,2% em massa de PANi.DBSA) e (d) PANi.DBSA.

As interações efetivas entre os componentes, com a formação de copolímeros devido à capacidade dos grupos amina provenientes da polianilina reagirem com os grupos epoxídicos da matriz, podem estar contribuindo para um aumento do grau de material reticulado em relação às misturas físicas e à resina pura.

A Figura 71 apresenta os termogramas das misturas preparadas por polimerização in situ na presença de CSA, com 10 e 20% em massa de anilina que corresponde à 4,2 e 11,1 % em massa de PANi.CSA, respectivamente. De forma análoga à anterior, os termogramas da resina pura curada com anidrido e da PANi.CSA foram adicionados para efeito de comparação. Podemos observar que da mesma forma que as misturas anteriores, as misturas apresentaram estabilidade térmica inferior ao da resina, com temperaturas iniciais de degradação em torno de 298 e 230 °C, respectivamente. Da mesma maneira, a adição de PANi.CSA colaborou para a diminuição da estabilidade térmica das misturas. No entanto, ambas apresentaram teor de resíduo em torno de 30%. Sugere-se, da mesma

forma, que as interações oriundas da reação entre a polianilina e a resina durante a polimerização, estejam contribuindo para o acréscimo no grau de resíduo nessas misturas em relação à resina pura (13%) e às misturas físicas (12%).

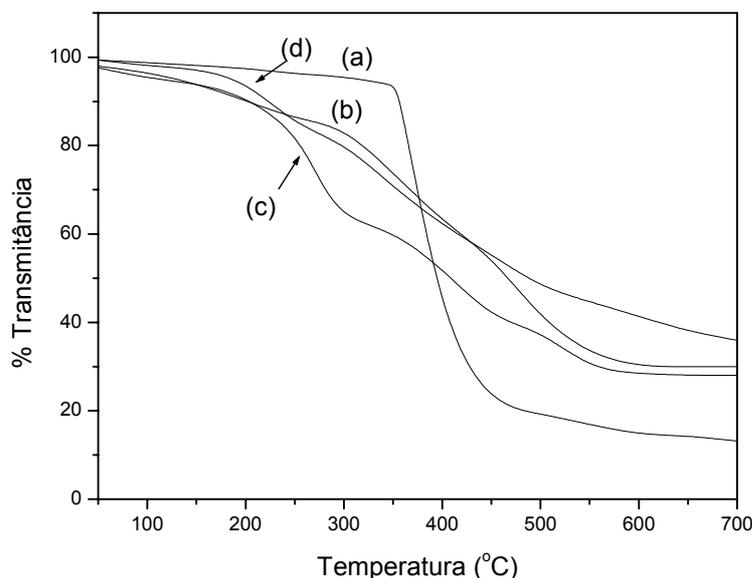


Figura 71. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas in situ com (b) 10% (4,2% em massa de PAni.CSA) e (d) 20% em massa anilina (11,1% em massa de PAni.CSA) e (c) PAni.CSA.

8.2.2.4. Análise morfológica

As morfologias das misturas preparadas por polimerização in situ estão apresentadas nas Figuras 72 e 73, para as misturas com PAni.DBSA e PAni.CSA em diferentes aumentos, respectivamente. Em ambos os casos, as micrografias com baixa concentração de polianilina, os domínios do complexo condutor formam agregados que se encontram isolados na matriz epoxídica. Quando a concentração de polianilina é aumentada na mistura, estes agregados se interconectam, permitindo assim a formação de uma rede condutora a baixas concentrações do polímero condutor (~7,2% em massa de PAni.DBSA e ~4,2% em massa de PAni.CSA). Este comportamento é relatado na literatura para misturas de outras matrizes poliméricas com PAni.DBSA [74]. A morfologia microtubular visualizada nas morfologias apresentadas é responsável pelo baixo valor do limiar de percolação destas misturas.

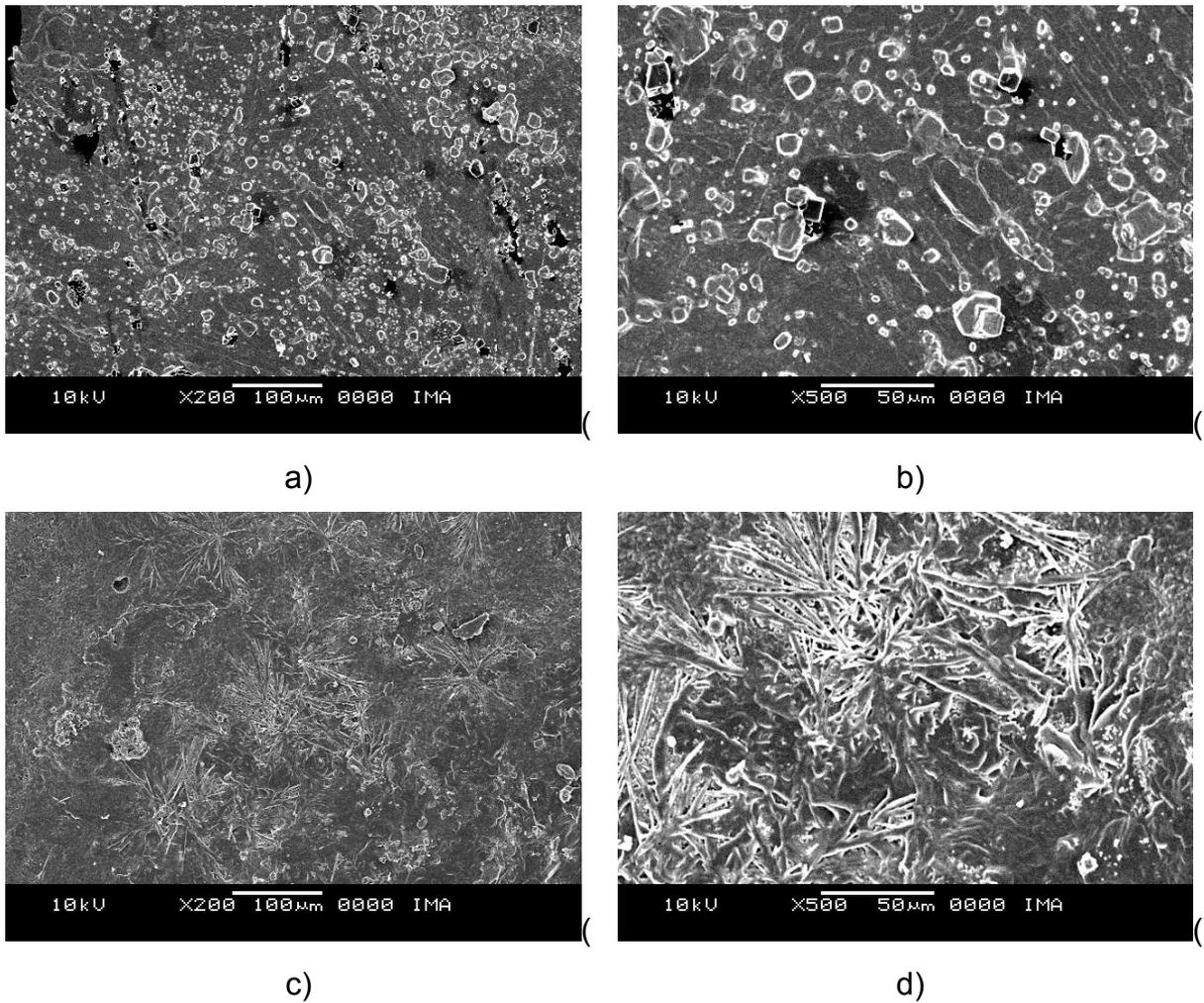


Figura 72. Micrografias SEM das misturas in situ com PANi.DBSA: (a,b) ~2,2% em massa (c,d) ~ 7,2% em massa com diferentes aumentos curadas com o sistema anidrido/catalisador.

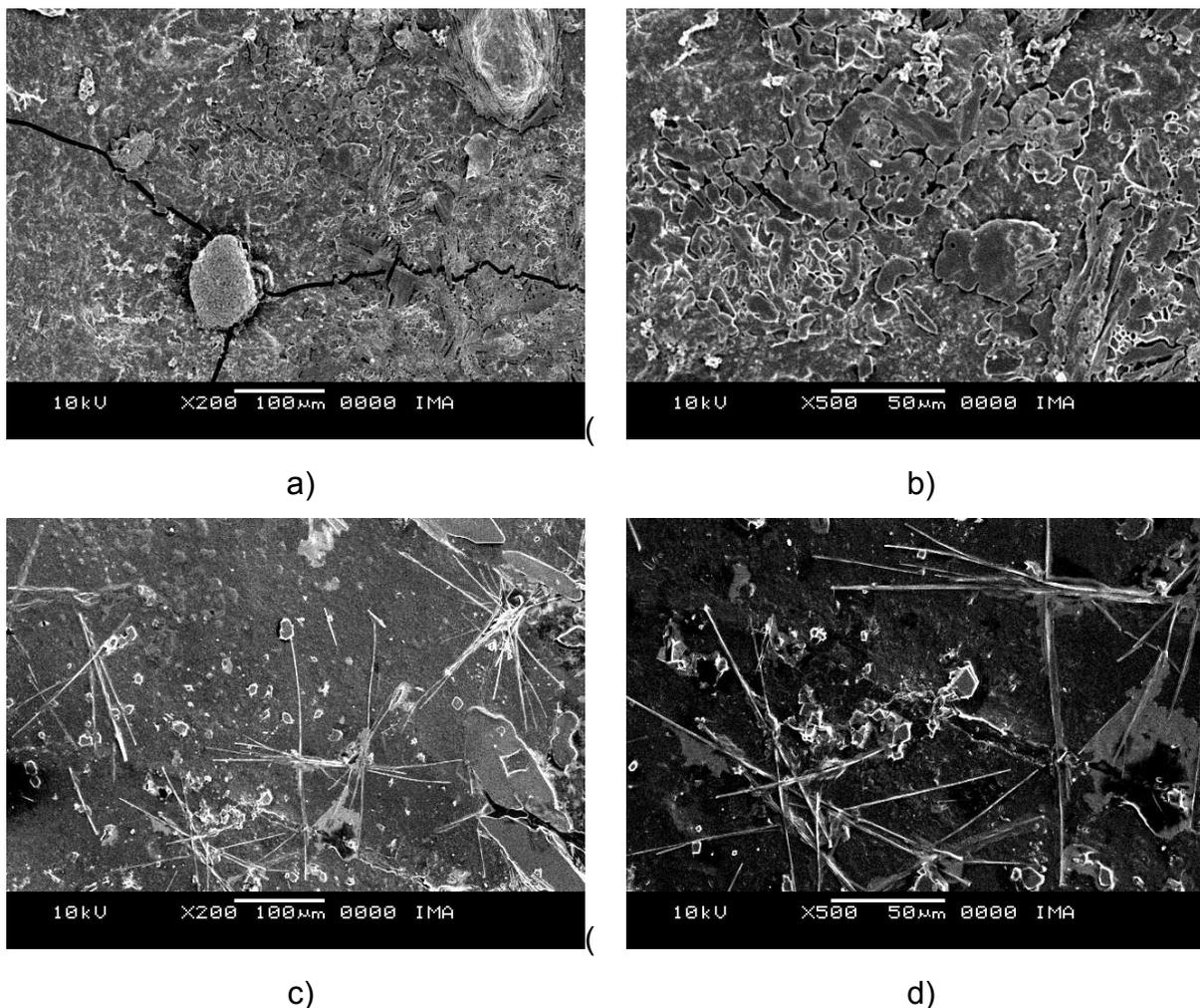


Figura 73. Micrografias SEM das misturas in situ com PANi.CSA: (a,b) ~1,9% em massa (c,d) ~ 4,2% em massa com diferentes aumentos curadas com o sistema anidrido/catalisador.

8.2.2.5. Avaliação das propriedades dielétricas

As análises dielétricas deste item referem-se as propriedades dielétricas das misturas preparadas por polimerização in situ curadas com o sistema anidrido/catalisador. De maneira análoga aos capítulos anteriores, foram realizadas em um analisador termodielétrico DETA da TA Instruments modelo 2970, utilizando como células de medida sensores de placas paralelas.

Como a análise dielétrica é limitada para amostras com baixa condutividade elétrica, a Figura 74 apresenta a perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura somente para a mistura com 10% em massa de anilina (~ 2,2% em massa de PANi.DBSA).

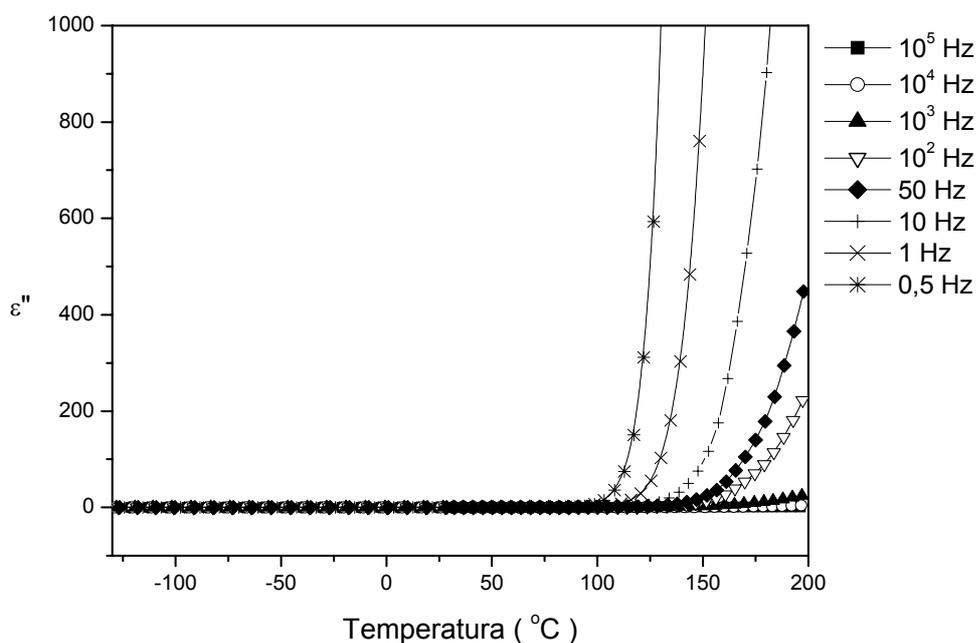


Figura 74. A perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes frequências para a mistura in situ epóxi/PAni.DBSA (~2,2 % em massa de PAni.DBSA).

Devido à forte contribuição da condutividade no espectro dielétrico e/ou o efeito da polarização interfacial [74,102], manifestado pelo pronunciado aumento da perda dielétrica com a temperatura, de maneira análoga aos capítulos anteriores aplicou-se o formalismo matemático do módulo elétrico (M^*) aos dados experimentais a partir da equação 7 (item 6.2.2.6) [73], a fim de se separar o processo dipolar dos fenômenos condutivos e interfaciais. Os valores calculados de M'' (parte imaginária do módulo elétrico) em função da temperatura para a mistura estão apresentados na Figura 75.

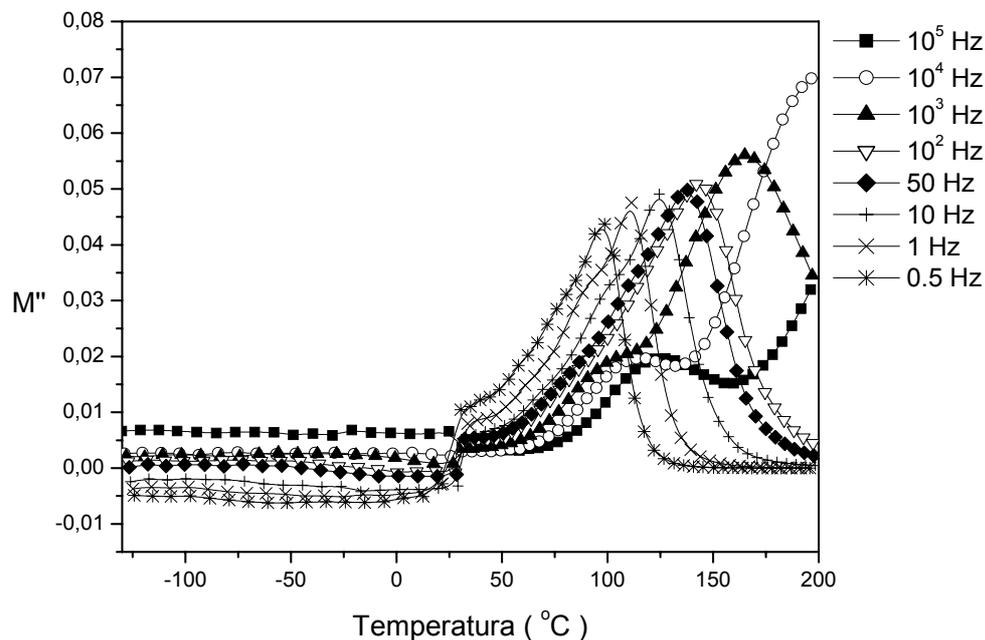
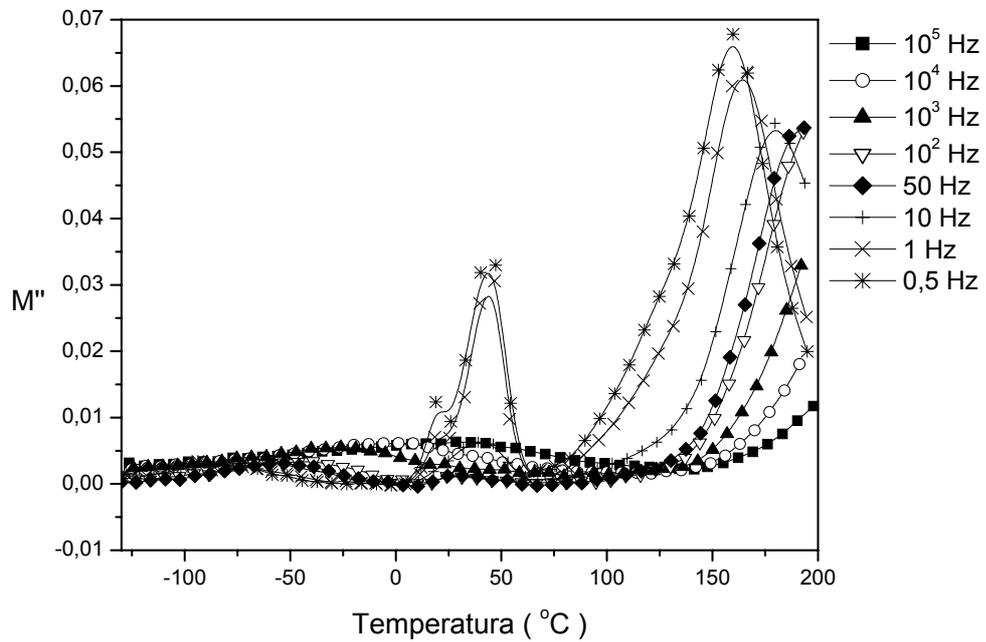


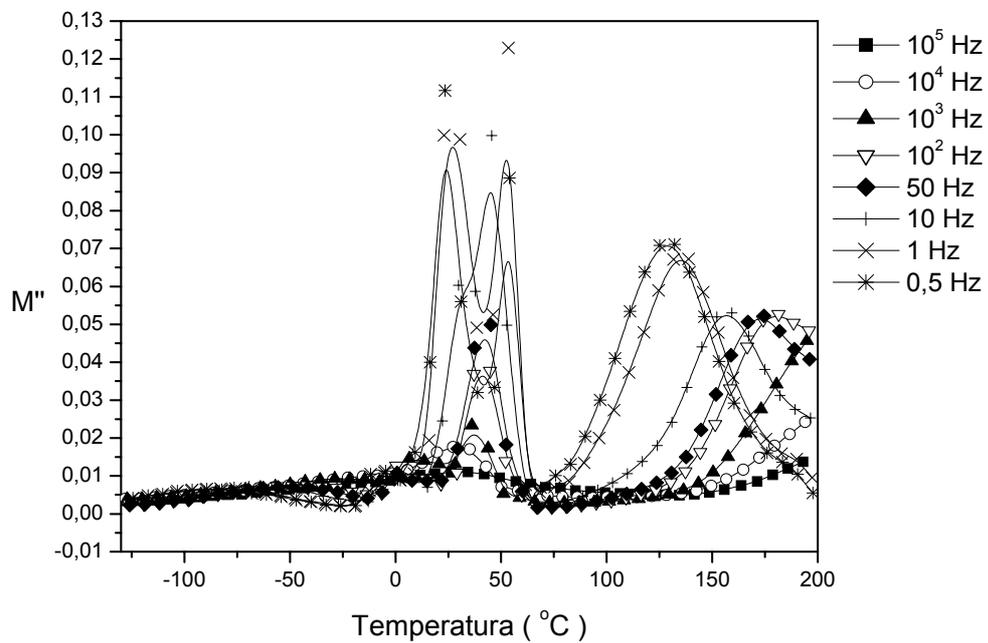
Figura 75. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para a mistura in situ epóxi/PAni.DBSA com 10% em massa de anilina (~2,2% em massa de PAni.DBSA).

Na Figura 75 observamos somente uma relaxação a alta temperatura entre 100 e 180 °C, de acordo com o aumento da frequência. Esta relaxação pode ser atribuída a T_g da mistura. Nota-se que a relaxação β da resina não é observada para esta mistura.

A Figura 76 apresenta a parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura para as misturas in situ epóxi/PAni.CSA com 5 e 10% em massa de anilina, que corresponde à aproximadamente 1,9 e 4,2% em massa de PAni.CSA, respectivamente. Independente da concentração de PAni, pode-se observar a relaxação a baixa temperatura associada a relaxação β da resina epoxídica em entre -75 e -50 °C e uma relaxação a elevada temperatura que corresponde à T_g da mistura. Da mesma forma que nas misturas físicas, observa-se um pico em torno de 30 °C somente a baixas frequência (0,5 a 50 Hz). A literatura reporta este comportamento para misturas com PAni.DBSA e atribui este pico à relaxação da cadeia de polianilina [74,93]. Pode-se verificar que a intensidade dos picos é tão maior quanto maior a concentração de PAni na mistura.



(a)



(b)

Figura 76. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para a mistura in situ epóxi/PAni.CSA com (a) 5% em massa de anilina ($\sim 1,9\%$ em massa de PAni.CSA), (b) 10% em massa de anilina ($\sim 4,2\%$ em massa de PAni.CSA).

A Figura 77 apresenta a parte imaginária do módulo elétrico em função da temperatura para as misturas preparadas in situ e a resina pura curada com anidrido, a frequência de 10 Hz, para verificar a influência do método de preparação da mistura e da natureza do agente dopante na Tg.

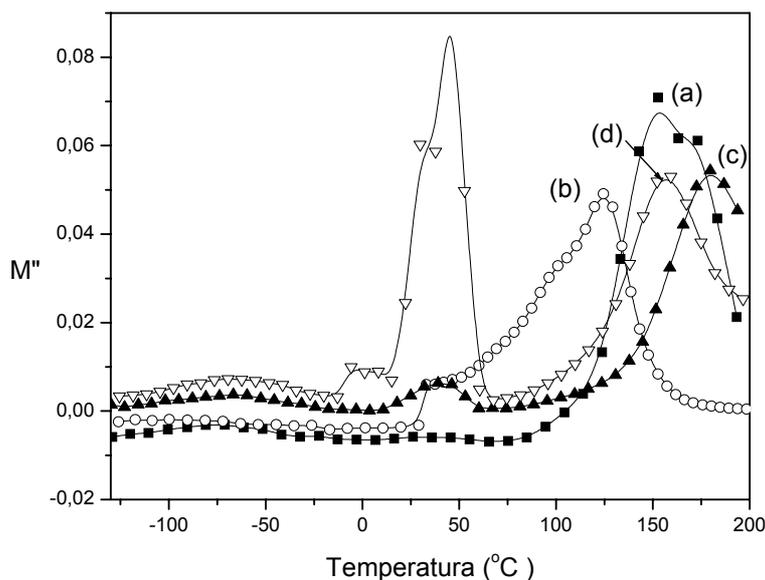


Figura 77. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para (a) resina pura curada com anidrido, (b) mistura in situ epóxi/PAni.DBSA 10% em massa de anilina (~2,2% em massa de PAni.DBSA), (c) mistura in situ epóxi/PAni.CSA 5% em massa de anilina (~1,9% em massa de PAni.CSA) e (d) mistura in situ epóxi/PAni.CSA 10% em massa de anilina (~4,2% em massa de PAni.CSA) a 10 Hz.

Pode-se verificar pela Figura 77 que há um decréscimo na Tg da mistura in situ epóxi/PAni.DBSA em relação à resina. Este resultado pode ser atribuído ao efeito plastificante do DBSA. Em relação as misturas epóxi/PAni.CSA não se observa variações significativas no valor da Tg. Neste caso, a rigidez do CSA faz com que não haja um efeito plastificante e, ao contrário, provoca até um ligeiro aumento na Tg em relação à resina pura.

De maneira análoga aos cálculos da energia de ativação realizados para as misturas estudadas no capítulo 7, utilizou-se a equação de Arrhenius (Equação 10, item 7.2.2.4), para calcular a energia de ativação (E_a) correspondente a transição vítreo-borrachosa [74,98]. A partir do coeficiente angular da reta que melhor ajusta

os dados experimentais no gráfico do $\log f$ (Hz) versus $1/T$ (K^{-1}), obtêm-se os valores de energia de ativação apresentados na Tabela 17 para a resina pura e as misturas estudadas neste capítulo.

Observamos que a E_a da transição vítreo-borrachosa da mistura resina epoxídica/PAni.DBSA é menor que aquele obtido para a resina pura, como observado para as misturas físicas no capítulo anterior. Isto deve ser consequência de imperfeições da rede da matriz epoxídica curada, provocadas pela presença do polímero condutor. Em relação à mistura física, a mistura in situ apresentou um valor de E_a de ativação menor, provavelmente por nesta mistura uma melhor dispersão do complexo condutor na matriz poder ser alcançada. De forma similar, a energia de ativação é menor tanto em relação à resina pura como às misturas físicas, quando a mistura é preparada com a PAni.CSA

Tabela 17. Energia de ativação da relaxação dielétrica associada a T_g da matriz epoxídica

Amostra	Ea relacionada à relaxação da T_g (Kcal/mol)
	M'' vs T
Resina epoxídica	57,7
Epóxi/PAni.DBSA in situ (~2,2%)	40,5
Epóxi/PAni.CSA in situ (~1,9%)	39,9
Epóxi/PAni.CSA in situ (~4,2%)	41,7

8.3. Conclusões parciais

Neste capítulo podemos concluir através dos resultados de propriedades elétricas, que as misturas preparadas por polimerização in situ apresentaram elevados valores de condutividade elétrica com baixos teores de polianilina. As misturas apresentaram valores baixos de f_p de 7,0 e 4,9% em massa de anilina para as misturas epóxi/PAni.DBSA e epóxi/PAni.CSA, respectivamente, que correspondem a pequenas concentrações de polianilina. Esta técnica de mistura, portanto, mostrou-se bem eficiente para a preparação de misturas condutoras sem necessidade de elevadas quantidades do complexo condutor.

Os estudos de espectroscopia na região do infravermelho e análise de

ultravioleta na região do UV-Visível das misturas epóxi/PAni.DBSA preparadas pelas três técnicas diferentes sugeriram que durante a preparação da polianilina na presença da resina epoxídica, parte da anilina reage, através do seu grupo amina, com os anéis epoxídicos presentes na matriz, podendo estar dando origem a um copolímero.

Quanto à estabilidade térmica, todas as misturas independentes da natureza do dopante, apresentaram temperatura inicial de degradação inferior à da resina pura, porém apresentaram teor de resíduo a 700 °C superior tanto ao da resina pura como das misturas físicas. Isto ocorre provavelmente devido às interações efetivas entre os componentes, com a formação de copolímeros devido à capacidade dos grupos amina provenientes da polianilina reagirem com os grupos epoxídicos da matriz. Estas interações podem estar sendo responsáveis pela fração maior de material reticulado nesta misturas.

Quanto à análise morfológica, em ambos os casos nas micrografias com maior concentração de polianilina foram observadas estruturas microtubulares, devido a interconexão dos agregados de polianilina, dando origem a uma rede condutora a baixas concentrações do complexo condutor.

Em relação à análise dielétrica, devido à forte contribuição dos fenômenos de condutividade iônica e/ou polarização interfacial, os estudos foram realizados em termos da parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura. Comparando-se as misturas estudadas com a resina pura curada com anidrido, observou-se um decréscimo na Tg da mistura in situ epóxi/PAni.DBSA em relação à resina. Este resultado pode ser atribuído ao efeito plastificante do DBSA. Em relação às misturas epóxi/PAni.CSA não se observam variações significativas no valor da Tg. Neste caso, a rigidez do CSA faz com que não haja um efeito plastificante e, ao contrário, provoca até um ligeiro aumento na Tg em relação à resina pura.

Em relação à energia de ativação, observamos que a E_a da transição vítreo-borrachosa da mistura resina epoxídica/PAni.DBSA e resina epoxídica/PAni.CSA é menor que aquela obtida para a resina pura, que deve ser consequência de imperfeições da rede da matriz epoxídica curada, provocadas pela presença do polímero condutor. Em relação à mistura física, a mistura in situ apresentou um valor de E_a de ativação ainda menor, provavelmente por nesta mistura existir interações mais fortes entre o complexo condutor e a matriz.

9. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS DE RESINA EPOXÍDICA E POLIANILINA

9.1. Introdução e objetivos específicos

Até o capítulo 8 procuramos caracterizar os diferentes tipos de misturas estudadas nesta Tese, tanto em função do tipo de método de preparação bem como da natureza do ácido dopante. Neste capítulo, abordaremos os resultados dos testes de propriedades mecânicas de tração e flexão e a avaliação da capacidade de adesão das misturas através de testes de cisalhamento em juntas de aço.

Como já foi dito, o endurecedor é um composto que reage com as moléculas da resina epoxídica para formar as ligações cruzadas, fazendo parte da estrutura física do material [10,11]. As características químicas e físicas do endurecedor, como flexibilidade, peso molecular, bem como a relação entre os grupos funcionais da resina e do endurecedor, irão influenciar diretamente no mecanismo de cura e nas propriedades mecânicas finais do sistema após a cura [103]. Por isso, neste capítulo avaliaremos também a influência da natureza do endurecedor nas propriedades finais das misturas.

Como é relatado na literatura, a baixa resistência mecânica da polianilina impossibilita sua aplicação e dificulta sua processabilidade [1-3]. A busca pelo sinergismo entre boas propriedades mecânicas e elétricas é que justifica o grande número de grupos de pesquisa desenvolvendo misturas e compósitos a base de polianilina.

Os principais objetivos deste capítulo foram:

- estudar o efeito da concentração, da natureza do aditivo condutor, da técnica de preparação e da natureza do endurecedor nas propriedades de resistência à tração e à flexão das misturas estudadas.
- avaliar a capacidade de adesão das misturas em juntas de aço, em função da concentração, da natureza do aditivo condutor, do método de obtenção da mistura e da natureza do endurecedor empregado.

9.2. Resultados e discussão

9.2.1. Preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos

A metodologia detalhada da preparação dos corpos de prova está descrita no capítulo 4, mais especificamente nos itens 4.3.5.1, 4.3.5.2 e 4.3.5.3, para os testes de resistência à tração, flexão e cisalhamento, respectivamente. Para os ensaios de resistência à tração e à flexão, foram preparados moldes de silicone, nos quais vertiam-se as misturas com a proporção adequada de endurecedores e submetia-os aos ciclos específicos de cura.

Para os testes de adesão, depositou-se uma porção da mistura juntamente com os endurecedores na região de junção das juntas jateadas e, posteriormente, submetia-os aos ciclos de cura.

Para efeito de comparação foram preparadas misturas físicas com aproximadamente a mesma composição em massa de polianilina estimada gravimetricamente nas misturas in situ. A Tabela 18 apresenta as composições das misturas físicas preparadas para a avaliação das propriedades mecânicas e as composições das misturas in situ estudadas estão apresentadas na Tabela 19, e constituem as mesmas misturas estudadas no capítulo anterior (item 8.2.2.1). É importante salientar que estas misturas foram curadas com dois tipos de endurecedores, já empregados ao longo da Tese.

Tabela 18 Composição das misturas físicas

Composição das misturas físicas (% em massa)			
Resina (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Resina (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)
98	2,0	98	2,0
93	7,0	96	4,0
88	12,0	93	7,0 ^(a)
82	18,0		
70	30,0 ^(a)		

(a) Esta concentração é a limite para formação de um corpo de prova homogêneo, sem aglomerados do pó.

Tabela 19. Composições das misturas preparadas por polimerização in situ

Composição das misturas in situ (% em massa)			
Resina (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Resina (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)
97,8	2,2	98,1	1,9
92,8	7,2	95,8	4,2
88,2	11,8	92,6	7,4
82,2	17,8	88,9	11,1
70,0	30,0	79,0	21,0
63,6	36,4		

9.2.2. Avaliação das propriedades mecânicas das misturas

9.2.2.1. Determinação das propriedades de resistência à tração

O teste de tração avalia a resistência dos materiais sobre o carregamento axial, no qual somente existe a tensão normal. Neste item foram avaliadas as propriedades das misturas físicas a partir do pó das polianilinas e as misturas in situ. Nestes testes, não foi avaliada a resistência das misturas físicas preparadas a partir da emulsão direta, devido à dificuldade de preparação dos corpos de prova. A presença de excesso de solvente na emulsão dificultou a preparação de bons corpos de prova, adequados ao teste.

Primeiramente, são apresentados na Tabela 20 os resultados dos testes de resistência à tração para as misturas físicas e in situ curadas com endurecedor a base de TETA, empregando-se o ácido DBSA como dopante.

Tabela 20. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas epóxi/PAni.DBSA curadas com TETA

Mistura física resina epoxídica/PAni.DBSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
100	0	46,2 ± 2,2	4,90 ± 0,1
93	7	43,9 ± 1,4	3,70 ± 0,2
88	12	28,9 ± 3,8	2,10 ± 0,5
82	18	12,3 ± 4,9	1,2 ± 0,1
70	30	5,80 ± 1,8	0,6 ± 0,02
Mistura "in situ" resina epoxídica/PAni.DBSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
97,8	2,2	35,9 ± 1,5	4,00 ± 0,2
92,8	7,2	29,5 ± 2,3	3,15 ± 0,3
88,2	11,8	18,9 ± 3,5	2,80 ± 0,1
82,2	17,8	9,30 ± 1,2	1,50 ± 0,1
70,0	30,0	3,60 ± 2,1	1,20 ± 0,2
63,6	36,4	1.60 ± 0,9	0,90 ± 0,1

Pode-se observar pelos valores apresentados na Tabela 20, que as misturas resina epoxídica/PAni.DBSA independente do método de preparação, apresentaram valores inferiores aos apresentados pela resina pura. Este comportamento era esperado, visto que, a polianilina é um material quebradiço com baixas propriedades mecânicas. No entanto, para a mistura física com 7% em massa do complexo condutor, a variação do valor de tensão máxima não foi tão significativo, sofrendo uma queda mais brusca a partir de 12% em massa. Porém, em relação à mistura in situ, a adição de 2,2 % em massa de polianilina já foi suficiente para provocar um

decrécimo mais acentuado nas propriedades das misturas em relação à resina pura.

A Figura 78 permite visualizar melhor as diferenças entre os resultados encontrados para as misturas curadas com TETA. Está claro, que as misturas preparadas por polimerização in situ apresentaram resistência à tração inferior às misturas preparadas pela técnica de mistura dos componentes em gral.

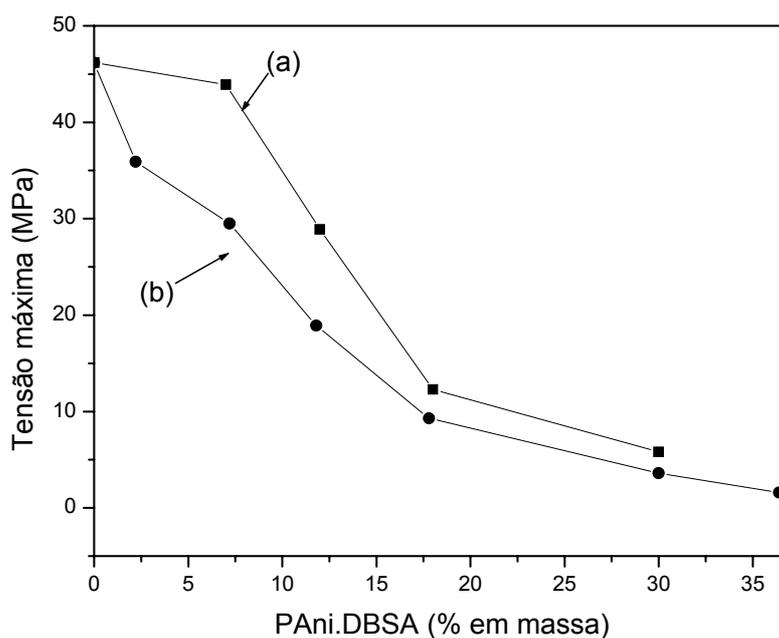


Figura 78. Curvas de tensão máxima em função da concentração em massa de PAni.DBSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com endurecedor a base de TETA.

As propriedades inferiores alcançadas na mistura preparada por polimerização in situ (Figura 78b), podem ser atribuídas a um excesso do agente de cura na amostra. A possível reação entre a polianilina e os grupos epoxídicos da resina, originando um copolímero, diminuem o número de grupos funcionais presentes na amostra para reagir com os grupos funcionais do endurecedor. Este excesso de moléculas de agente de cura pode estar atuando como um plastificante na rede da matriz epoxídica, contribuindo para a redução das propriedades [55,].

A Figura 79 apresenta os resultados da deformação em função da concentração de PAni.DBSA. A partir de aproximadamente 12% em massa do aditivo condutor, a mistura in situ passou a apresentar valores superiores de deformação em relação à mistura física.

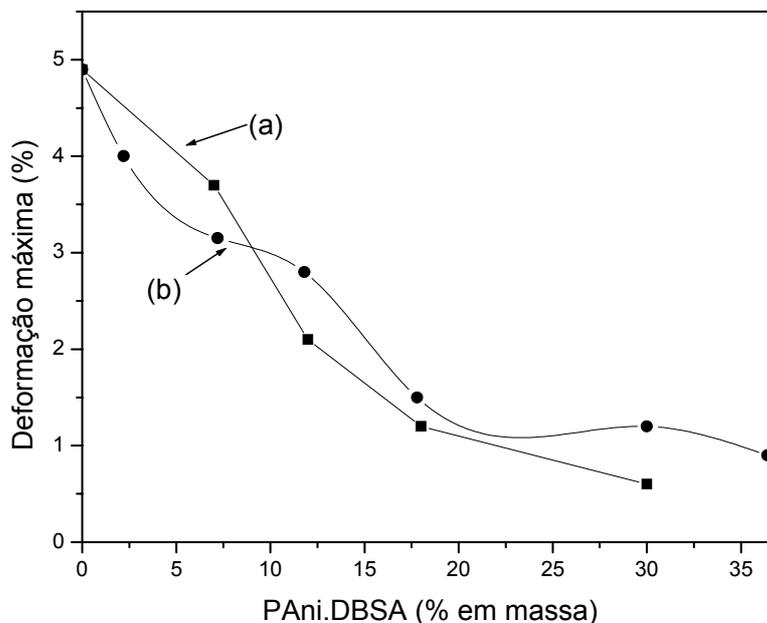


Figura 79. Curvas de deformação máxima em função da concentração em massa de PAni.DBSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com endurecedor a base de TETA.

A Tabela 21 apresenta os resultados de resistência à tração das misturas curadas com o sistema anidrido/catalisador, empregando-se o DBSA como ácido dopante.

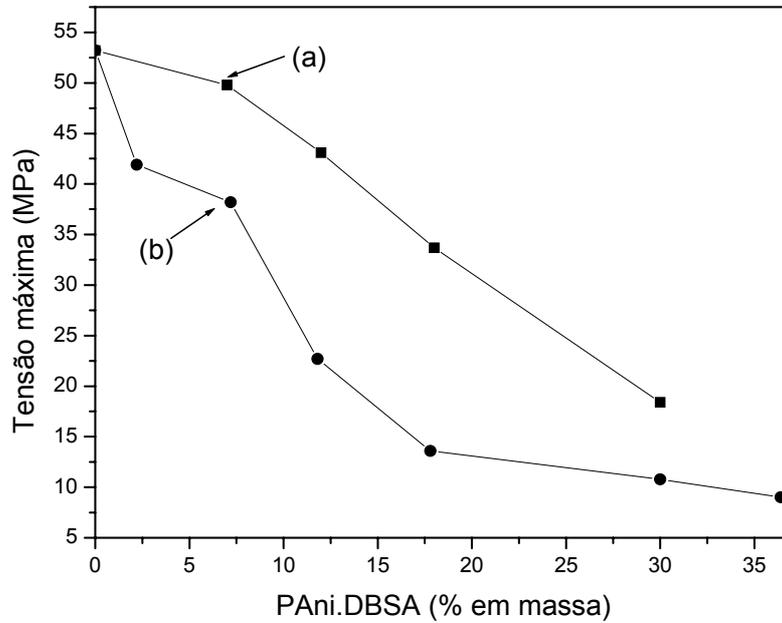
A adição de polianilina na mistura provoca um decréscimo nas propriedades de tração, de maneira análoga ao observado para as misturas curadas com TETA, porém os valores de tensão e deformação máxima são superiores aos encontrados anteriormente. Os endurecedores do tipo anidrido, apesar de exigirem longos ciclos de cura a altas temperaturas, apresentam as características de conferirem melhores propriedades mecânica e elétricas em relação aos endurecedores a base de amina.

Tabela 21. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas epóxi/PAni.DBSA curadas com sistema anidrido/catalisador

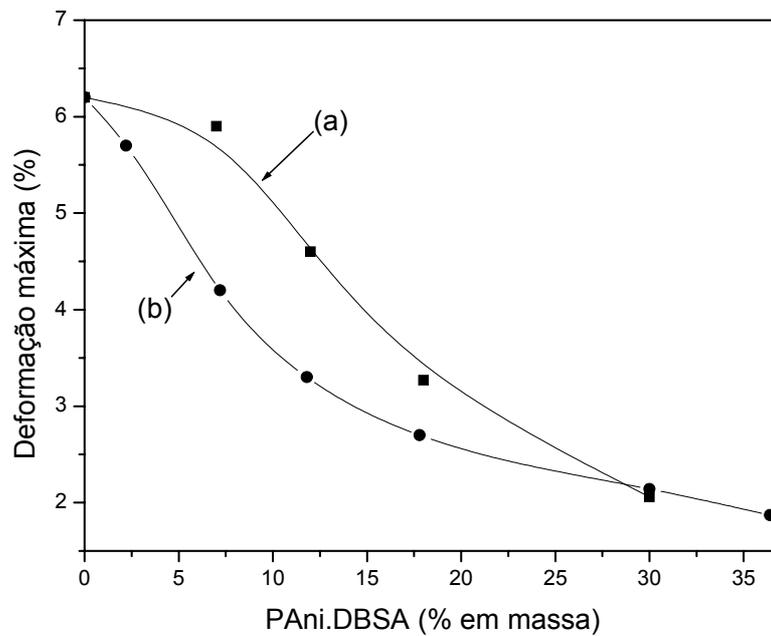
Mistura física resina epoxídica/PAni.DBSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
100	0	53,2 ± 3,8	6,20 ± 0,3
93	7	49,8 ± 2,4	5,90 ± 0,1
88	12	43,1 ± 4,3	4,60 ± 0,5
82	18	33,7 ± 3,2	3,27 ± 0,2
70	30	18,4 ± 4,1	2,06 ± 0,3
Mistura "in situ" resina epoxídica/PAni.DBSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
97,8	2,2	41,9 ± 3,8	5,70 ± 0,5
92,8	7,2	38,2 ± 3,1	4,20 ± 0,1
88,2	11,8	22,7 ± 1,6	3,30 ± 0,3
82,2	17,8	13,6 ± 2,8	2,70 ± 0,5
70,0	30,0	10,8 ± 1,3	2,14 ± 0,4
63,6	36,4	9,02 ± 0,8	1,87 ± 0,3

A Figura 80 permite ilustrar melhor os comportamentos da tensão e deformação máxima em função da concentração de PAni.DBSA para as duas misturas estudadas. Para ambas propriedades, a mistura física apresentou valores superiores ao da mistura preparada por polimerização in situ. Isto se deve provavelmente o desproporcionamento entre os grupos funcionais do endurecedor e da resina epoxídica, provocando o efeito plastificante e a formação de uma rede com menor grau de ligações cruzadas.

Da mesma maneira, as misturas com PANi.CSA foram submetidas aos ensaios de resistência à tração, empregando-se os dois tipos de endurecedores e a Tabela 22 apresenta os resultados avaliados para as misturas curadas com TETA.



(a)



(b)

Figura 80. Curvas de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.DBSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com o sistema anidrido/catalisador.

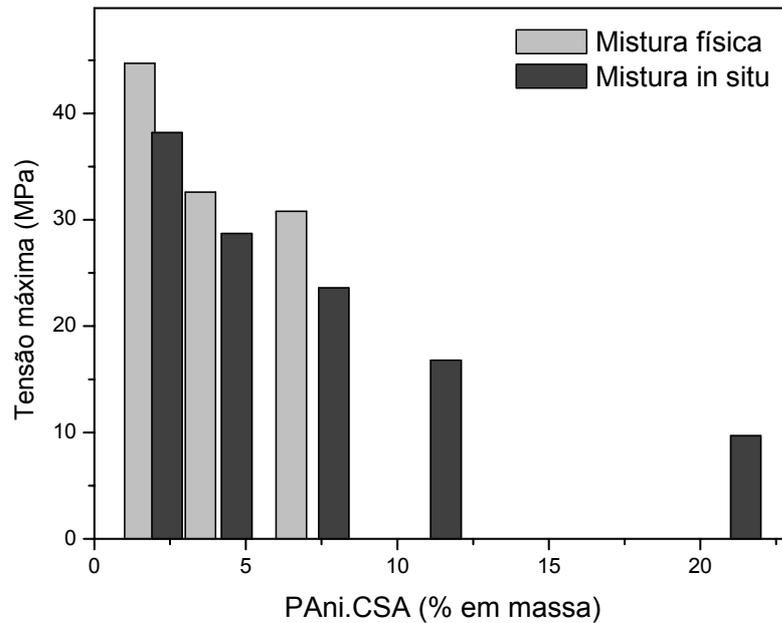
Tabela 22. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas epóxi/PAni.CSA curadas com TETA

Mistura física resina epoxídica/PAni.CSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
100	0	46,2 ± 2,2	4,9 ± 0,1
98	2,0	44,7 ± 3,5	3,4 ± 0,3
96	4,0	32,6 ± 2,1	3,0 ± 0,5
93	7,0	30,8 ± 1,8	2,67 ± 0,2
Mistura “in situ” resina epoxídica/PAni.CSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
98,1	1,9	38,2 ± 1,4	3,87 ± 0,2
95,8	4,2	28,7 ± 2,2	3,10 ± 0,5
92,6	7,4	23,6 ± 1,3	2,62 ± 0,2
88,9	11,1	16,8 ± 2,6	2,08 ± 0,5
79,0	21,0	9,7 ± 3,4	1,06 ± 0,3

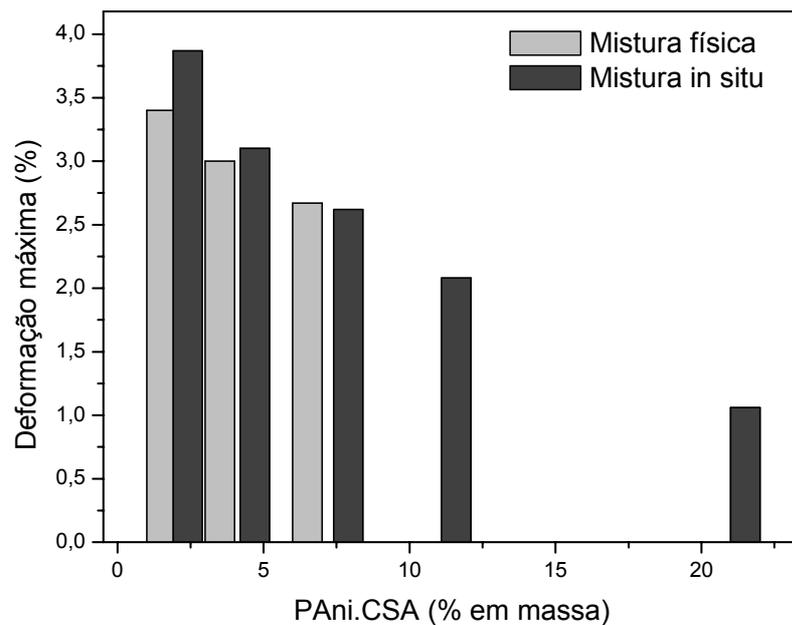
Para uma melhor visualização das diferenças entre os resultados apresentados para os dois tipos de mistura, os dados foram dispostos em forma de um gráfico em colunas apresentado na Figura 81, devido à existência somente de três pontos para a mistura física.

Da mesma forma que para as misturas com PAni.DBSA curadas com TETA, as misturas com PAni.CSA apresentaram um decréscimo em ambas as propriedades. As misturas físicas comparativamente às misturas in situ,

apresentaram melhores resultados de resistência à tração. Em relação à deformação máxima, a mistura in situ com 1,9% apresentou uma ligeira superioridade em relação à correspondente mistura física. As demais, não apresentaram diferenças significativas em relação à técnica de mistura empregada.



(a)



(b)

Figura 81. Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.CSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com TETA.

Tabela 23. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas epóxi/PAni.CSA curadas com sistema anidrido/catalisador

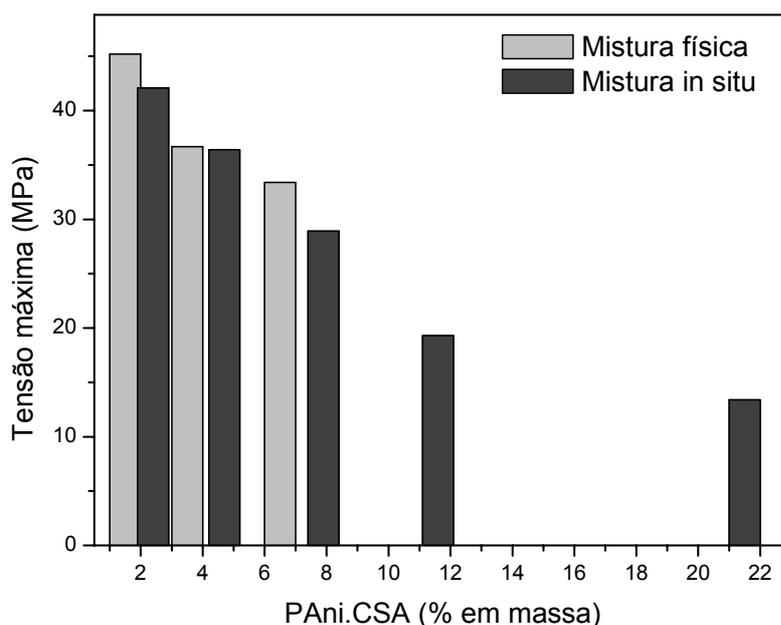
Mistura física resina epoxídica/PAni.CSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
100	0	53,2 ± 3,8	6,2 ± 0,3
98	2,0	45,2 ± 2,3	4,02 ± 0,4
96	4,0	36,7 ± 1,2	3,72 ± 0,5
93	7,0	33,4 ± 2,4	2,83 ± 0,3
Mistura "in situ" resina epoxídica/PAni.CSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
98,1	1,9	42,1 ± 2,8	4,72 ± 0,6
95,8	4,2	36,4 ± 1,3	3,90 ± 0,2
92,6	7,4	28,9 ± 2,5	3,25 ± 0,5
88,9	11,1	19,3 ± 4,0	2,78 ± 0,3
79,0	21,0	13,4 ± 2,2	1,96 ± 0,1

A Tabela 23 apresenta os resultados para as misturas resina epoxídica/PAni.CSA curadas com o sistema anidrido/catalisador.

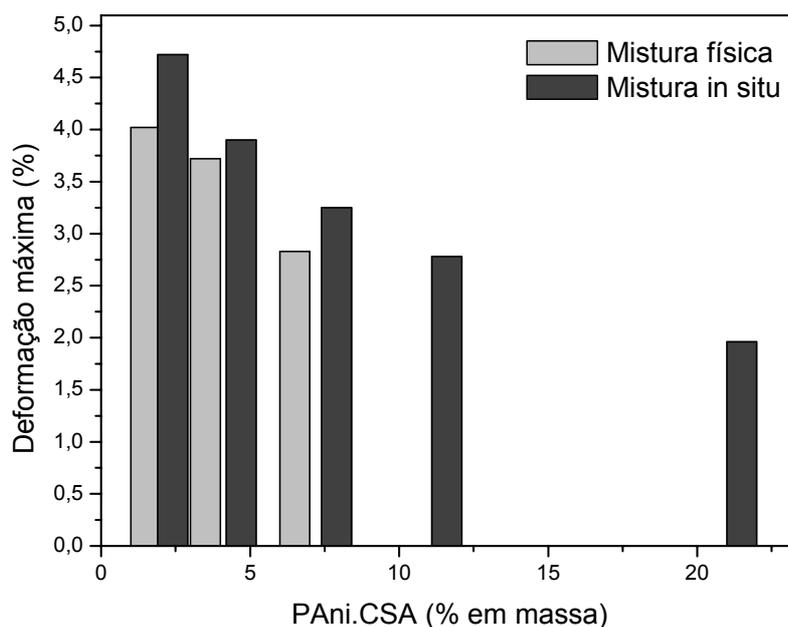
Como esperado, a adição de polianilina produz um decréscimo nas propriedades da resina, devido ao seu já mencionado comportamento quebradiço e de baixa propriedade mecânica. A Figura 82 apresenta de forma comparativa, os resultados dispostos na Tabela acima.

As propriedades das misturas curadas com o sistema anidrido/catalisador apresentaram-se superiores como nos demais casos. Porém, como pode ser melhor visualizado na Figura 82, a deformação máxima nesta mistura apresentou-se superior às correspondentes misturas físicas. Este comportamento pode estar sugerindo uma maior flexibilidade do material obtido pela técnica de mistura in situ.

De uma forma geral, podemos concluir que a cura cíclica com anidrido conferiu melhores propriedades mecânicas às misturas e, além disso, a técnica in situ conferiu propriedades inferiores em relação aos resultados de resistência à tração. Em relação à deformação máxima, somente a mistura in situ epóxi/PAni.CSA apresentou resultados superiores, o que pode estar indicando uma maior flexibilidade dessa mistura em relação às demais estudadas.



(a)



(b)

Figura 82. Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.CSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com sistema anidrido/catalisador.

9.2.2.2. Determinação das propriedades de resistência à flexão

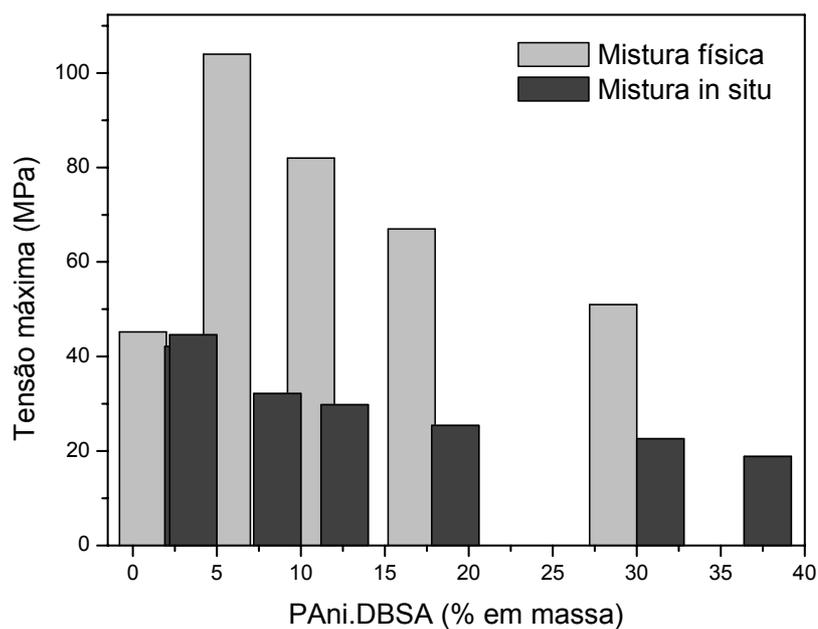
O teste de flexão em 3 pontos, foi realizado conforme descrito no item 4.3.5.2 do capítulo 4. Como os resultados de resistência à tração permitiram verificar que as propriedades com o sistema de cura anidrido/catalisador foram superiores, estes item apresenta os resultados para o ensaio de resistência de flexão para as misturas físicas e in situ, curadas com esse sistema.

A Tabela 24 apresenta os resultados para as misturas resina epoxídica/PAni.DBSA.

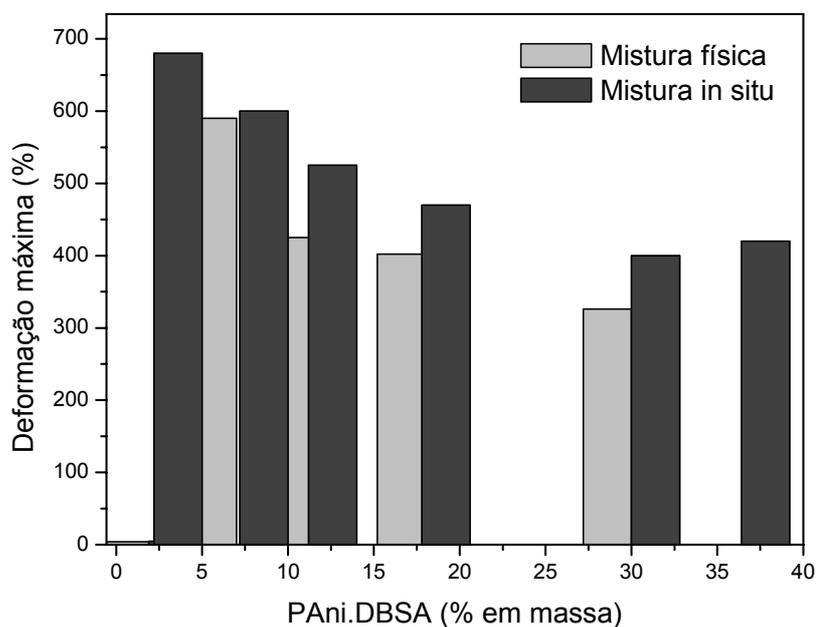
Tabela 24. Resultados dos testes de resistência à flexão das misturas epóxi/PAni.DBSA curadas com sistema anidrido/catalisador

Mistura física resina epoxídica/PAni.DBSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
100	0	112 ± 0,5	670 ± 57
93	7	104 ± 0,4	590 ± 32
88	12	82,0 ± 0,2	425 ± 27
82	18	67,0 ± 0,5	402 ± 36
70	30	51,0 ± 0,2	326 ± 13
Mistura "in situ" resina epoxídica/PAni.DBSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.DBSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
97,8	2,2	44,6 ± 0,2	680 ± 42
92,8	7,2	32,2 ± 0,1	600 ± 22
88,2	11,8	29,8 ± 0,2	550 ± 55
82,2	17,8	25,4 ± 0,5	470 ± 33
70,0	30,0	22,6 ± 0,3	400 ± 38
63,6	36,4	18,9 ± 0,2	420 ± 28

Podemos observar na Tabela 24 que a adição de polianilina produziu um decréscimo na resistência à flexão da resina pura. Além disso, está claro que a mistura in situ apresentou valores bem inferiores da tensão máxima alcançada se compararmos às misturas físicas. A Figura 83 apresenta a comparação entre as misturas estudadas.



(a)



(b)

Figura 83. Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PANi.DBSA para os testes de resistência à flexão das (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com sistema anidrido/catalisador.

Entretanto, apesar de apresentar valores inferiores de tensão máxima, as misturas in situ resultaram em valores superiores de deformação máxima. Inclusive, com aproximadamente 2,2 % em massa de PAni.DBSA a mistura apresentou uma deformação similar á da resina pura e as demais foram superiores aos valores encontrados para as misturas físicas. Isto sugere maior flexibilidade dessas misturas.

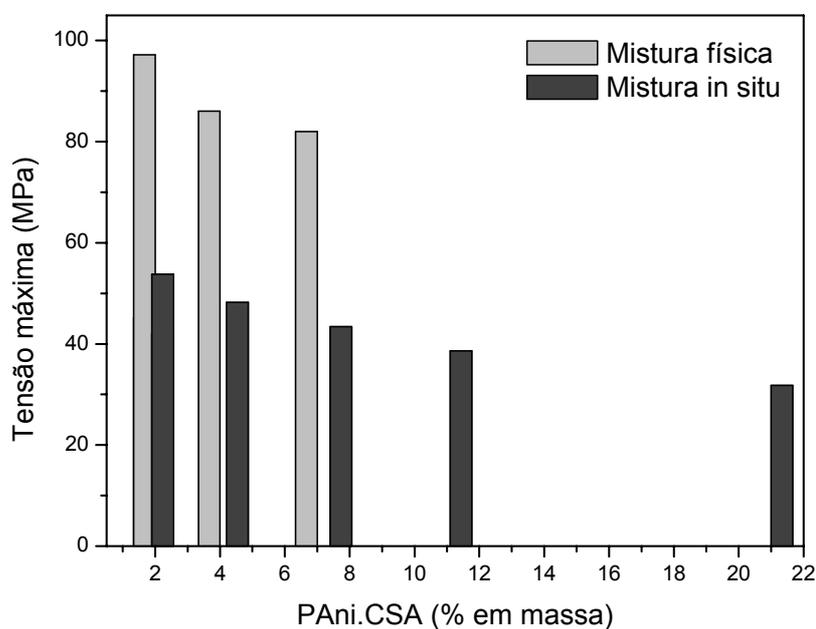
A Tabela 25 apresenta os resultados encontrados para as misturas resina epoxídica/PAni.CSA.

Tabela 25. Resultados dos testes de resistência à flexão das misturas epóxi/PAni.CSA curadas com sistema anidrido/catalisador

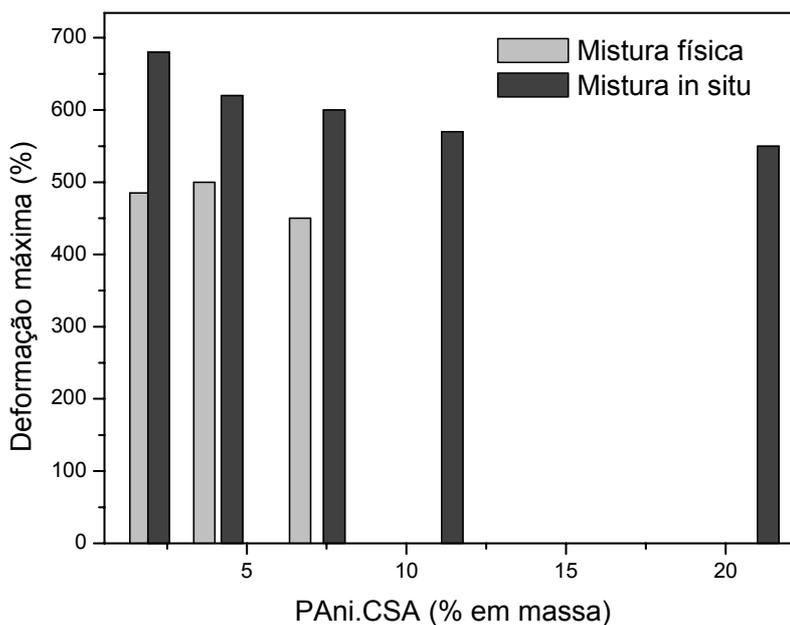
Mistura física resina epoxídica/PAni.CSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
100	0	112 ± 0,5	670 ± 57
98	2,0	97,2 ± 0,2	485 ± 19
96	4,0	86,0 ± 0,5	500 ± 32
93	7,0	82,0 ± 0,3	450 ± 45
Mistura "in situ" resina epoxídica/PAni.CSA			
Resina epoxídica (% em massa)	PAni.CSA (% em massa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação Máxima (%)
98,1	1,9	53,8 ± 0,2	650 ± 40
95,8	4,2	48,2 ± 0,3	620 ± 53
92,6	7,4	43,4 ± 0,1	600 ± 31
88,9	11,1	38,6 ± 0,5	570 ± 19
79,0	21,0	31,8 ± 2,2	550 ± 48

As propriedades de resistência à flexão das misturas com PAni.CSA foram relativamente superiores aos das misturas com PAni.DBSA. Além disso, da mesma

forma que para as misturas com PAni.DBSA, as misturas in situ apresentaram valores de tensão máxima inferiores aos das misturas físicas, bem como valores de deformação máxima superiores, sugerindo maior flexibilidade dessas misturas. Conclui-se que as misturas in situ curadas com o sistema anidrido/catalisador, em relação aos ensaios de flexão, devem apresentar maior flexibilidade que as misturas físicas a partir do pó da polianilina. A Figura 84 apresenta comparativamente as diferenças entre os resultados para as misturas físicas e in situ resina epoxídica/PAni.CSA.



(a)



(b)

Figura 84. Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.CSA para os testes de resistência à flexão das (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com sistema anidrido/catalisador.

9.2.2.3. Avaliação das propriedades mecânicas das juntas de cisalhamento

O teste de cisalhamento é um dos testes de adesão mais importantes para avaliar a resistência mecânica de juntas coladas, devido à geometria da área colada e o modo de aplicação da tensão [103]. Devido à sua grande aplicação e relativa facilidade de realização, foi escolhido como o teste de avaliação do comportamento de adesão das misturas estudadas. As misturas foram dispostas em juntas de aço empregado em dutos, doados pela Petrobrás S. A As juntas eram primeiramente jateadas e armazenadas em dessecador, envolvidas em papel celofane.

Uma vez que a proposta de se empregar a mistura de resina epoxídica e polianilina é em revestimentos anticorrosivos, é de extrema importância uma boa adesão mistura-substrato [14].

Para a realização desses ensaios foram escolhidas duas composições de cada tipo de mistura estudada nesta Tese e os resultados foram obtidos para endurecedores de naturezas diferentes. Cada ensaio foi realizado para 10 amostras e os resultados constituem uma média desses corpos de prova e estão dispostos

nas Tabela 26 e 27, na forma de carga máxima e deformação para camadas de espessura em torno de 0,030 mm.

Em relação às misturas resina epóxi/PAni.DBSA com aproximadamente 7% do aditivo condutor, podemos verificar que a amostra da mistura in situ apresentou valores de carga máxima e deformação bem próximos aos resultados encontrados para a resina pura. Com 18% em massa do aditivo condutor, os valores foram inferiores aos das misturas com menor concentração de PAni.DBSA, porém, a mistura in situ, neste caso, também apresentou os melhores resultados. A mistura física a partir do pó do complexo condutor, no entanto, apresentou para as duas concentrações diferentes, os menores valores de carga máxima, provavelmente devido a mais baixa interação entre o pó da polianilina e a matriz epoxídica, interação esta, que seria inferior ao que ocorre no caso da mistura in situ.

Em relação às misturas com PAni.CSA, o mesmo comportamento é observado, sendo que as misturas com PAni.CSA apresentaram resultados inferiores aos das misturas com PAni.DBSA, concluindo-se que em relação às misturas curadas com TETA, o DBSA foi um dopante mais eficiente em relação à propriedade de adesão estudada.

A Tabela 27 apresenta os resultados do teste de cisalhamento para as misturas curadas com o sistema anidrido/catalisador.

Tabela 26. Resultados dos testes de cisalhamento das juntas coladas para as misturas curadas com TETA

Misturas Epóxi/PAni.DBSA		
Amostras	Carga máxima (N)	Deformação (%)
Resina epóxi	1230 ± 54	6,7 ± 0,4
Epóxi/PAni (7%)-MFísica	920 ± 68	6,2 ± 0,2
Epóxi/PAni (7%)-MEmulsão	1000 ± 32	5,4 ± 0,3
Epóxi/PAni (7,4%)-MInsitu	1200 ± 60	6,5 ± 0,2
Epóxi/PAni (18%)-MFísica	850 ± 42	5,6 ± 0,1
Epóxi/PAni (18%)-MEmulsão	930 ± 64	4,5 ± 0,4
Epóxi/PAni (17,8%)-MInsitu	960 ± 60	5,9 ± 0,3

Misturas Epóxi/PAni.CSA		
Amostras	Carga máxima (N)	Deformação (%)
Epóxi/PAni (7%)-MFísica	850 ± 30	5,6 ± 0,2
Epóxi/PAni (7%)-MEmulsão	930 ± 56	4,5 ± 0,3
Epóxi/PAni (7,2%)-MInsitu	960 ± 23	5,9 ± 0,4
Epóxi/PAni (18%)-MFísica	620 ± 28	4,1 ± 0,3
Epóxi/PAni (18%)-MEmulsão	740 ± 45	5,1 ± 0,5
Epóxi/PAni (17,2%)-MInsitu	815 ± 29	4,8 ± 0,2

Em relação aos resultados apresentados na Tabela 27, não se verificaram diferenças significativas quanto em relação à natureza do endurecedor empregado. Até mesmo para resina epoxídica pura, a curada com o sistema anidrido/catalisador apresenta valores de carga máxima e deformação ligeiramente maior que a resina curada com TETA. Da mesma forma, a mistura in situ apresentou melhores resultados, independente da concentração de polianilina e do dopante empregado. As misturas com PAni.CSA, também neste caso, apresentaram valores inferiores aos das misturas com PAni.DBSA.

Quanto aos resultados obtidos, pode-se concluir que a escolha do tipo de endurecedor será de acordo com a aplicação desejada, pois, em relação à propriedade de adesão avaliada, a natureza do endurecedor não provocou diferenças significativas como no caso das propriedades de resistência à tração.

Tabela 27. Resultados dos testes de cisalhamento das juntas coladas para as misturas curadas com o sistema anidrido/catalisador

Misturas Epóxi/PAni.DBSA		
Amostras	Carga máxima (N)	Deformação (%)
Resina epóxi	1300 ± 72	7,2 ± 0,2
Epóxi/PAni (7%)-MFísica	900 ± 40	6,0 ± 0,1
Epóxi/PAni (7%)-MEmulsão	920 ± 21	5,8 ± 0,4
Epóxi/PAni (7,4%)-MInsitu	1000 ± 62	6,9 ± 0,5
Epóxi/PAni (18%)-MFísica	780 ± 26	6,2 ± 0,2
Epóxi/PAni (18%)-MEmulsão	880 ± 58	5,2 ± 0,3
Epóxi/PAni (17,8%)-MInsitu	930 ± 18	5,4 ± 0,2

Misturas Epóxi/PAni.CSA		
Amostras	Carga máxima (N)	Deformação (%)
Epóxi/PAni (7%)-MFísica	750 ± 38	4,6 ± 0,2
Epóxi/PAni (7%)-MEmulsão	720 ± 23	5,0 ± 0,3
Epóxi/PAni (7,2%)-MInsitu	880 ± 42	4,7 ± 0,1
Epóxi/PAni (18%)-MFísica	550 ± 16	4,2 ± 0,2
Epóxi/PAni (18%)-MEmulsão	600 ± 35	4,9 ± 0,5
Epóxi/PAni (17,2%)-MInsitu	730 ± 59	5,4 ± 0,4

9.3. Conclusões parciais

Quanto aos resultados de resistência à tração, a adição de polianilina independente da natureza do dopante, do endurecedor empregado e da técnica de obtenção da mistura, provocou um decréscimo nas propriedades do material final, como já era esperado, devido à natureza quebradiça e baixa propriedades mecânicas do complexo condutor.

As propriedades inferiores alcançadas na mistura preparada por polimerização in situ, provavelmente são atribuídas a um excesso do agente de cura na amostra. A possível reação entre a polianilina e os grupos epoxídicos da resina, originando um copolímero, diminuem o número de grupos funcionais presentes na amostra para reagir com os grupos funcionais do endurecedor. Este excesso de moléculas de agente de cura pode estar atuando como um plastificante na rede da matriz epoxídica, contribuindo para a redução das propriedades.

Quanto aos resultados de resistência à flexão, as misturas preparadas por polimerização in situ apresentaram valores inferiores de tensão máxima, porém, valores superiores de deformação máxima, o que sugere uma maior flexibilidade dessas misturas.

Em relação à avaliação das propriedades mecânicas das juntas de cisalhamento, teste escolhido para o estudo do comportamento de adesão das misturas obtidas nesta Tese, verificou-se que a mistura preparada por polimerização in situ apresentou os maiores valores de carga e deformação máxima, independente do endurecedor e dopante empregado. Além disso, não foram observadas diferenças significativas entre as propriedades estudadas em função do endurecedor empregado, ou seja, a escolha do endurecedor para um revestimento deverá ser feita com base na sua aplicação final.

Pelos estudos realizados, pôde-se verificar que, ao contrário do que é contestado na literatura [14], é possível a preparação de uma mistura resina epoxídica/polianilina com boa adesão a substratos metálicos, viabilizando o desenvolvimento de revestimentos para aplicações anticorrosivas.

10. CONCLUSÕES GERAIS

1. Em relação à caracterização das polianilinas sintetizadas nesta Tese, os espectros de absorção na região do UV-visível e a análise espectroscópica por FTIR, permitiram caracterizar os complexos condutores obtidos com picos e absorções características dos estados isolante e condutor da polianilina. A estrutura morfológica microtubular é claramente observada na morfologia da PAni.CSA que está de acordo com o maior grau de protonação sugerido no deslocamento da banda polarônica verificado no espectro de absorção na região do UV-Visível.

2. A utilização de endurecedor a base de TETA revelou em misturas físicas com o pó da PAni.DBSA, o fenômeno da desdopagem caracterizado pela coloração azul intensa e a inexistência de mudanças na condutividade elétrica com a maior concentração de polianilina. O fenômeno da desdopagem foi comprovado qualitativamente por análises de absorção na região do UV-Visível de misturas com baixa concentração de polianilina. Os picos de absorção característicos do estado de base de esmeraldina foram observados, evidenciando o estado não condutor das misturas.

3. Estudos de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelaram a existência de uma reação entre a polianilina e a resina epoxídica na faixa de temperatura entre 180 e 220 °C, provavelmente devido à reação de clivagem ácida nos grupos epoxídicos pelo DBSA. Esta reação diminui o número de grupos epoxídicos livres para a reação de cura, contribuindo para um menor grau de ligações cruzadas da rede, verificando-se um decréscimo na T_g da mistura com a adição de PAni.DBSA, o que foi verificado também pela análise termodielétrica (DETA). A partir dessas observações, foram determinadas razões estequiométricas entre TETA e PAni.DBSA para minimizar o efeito da desdopagem e permitir a variação da condutividade elétrica da mistura.

4. As misturas físicas com o pó e a emulsão direta dos complexos condutores empregados nesta Tese (PAni.DBSA e PAni.CSA) foram preparadas variando-se a concentração do aditivo condutor e curadas com um sistema de natureza ácida anidrido/catalisador. Estas misturas apresentaram variações de condutividade

elétrica com baixos valores de limiar de percolação. As misturas físicas não apresentaram diferenças significativas quanto aos valores de condutividade elétrica, porém a mistura preparada com a emulsão direta permite a formação de corpos de prova mais homogêneos.

5. Quanto ao estudo das propriedades dielétricas das misturas físicas curadas com o sistema anidrido/catalisador, em ambos os sistemas independente do ácido dopante empregado, verifica-se que a adição de polianilina provoca alterações no valor da Tg da matriz. Entretanto, a adição de 4% de Pani.CSA, provocou um ligeiro aumento da Tg em relação à resina pura, provavelmente à maior rigidez do CSA, fazendo que não seja observado o efeito “plastificante” da rede como no caso da PAni.DBSA. A energia de ativação da transição vitro-borrachosa foi menor do que o valor encontrado para a resina pura, provavelmente pelas imperfeições na rede da matriz epoxídica provocadas pela presença do aditivo condutor.

6. Quanto aos estudos das misturas obtidas por polimerização in situ, estas apresentaram elevados valores de condutividade elétrica com baixos teores de polianilina. Esta técnica de mistura, portanto, mostrou-se bem eficiente para a preparação de misturas condutoras sem necessidade de elevadas quantidades do complexo condutor. Estudos espectroscópicos de FTIR e análises de absorção na região do UV-Visível para misturas preparadas pelas três técnicas, sugeriram que durante a preparação da polianilina na presença da resina epoxídica, parte da anilina reage, através do seu grupo amina, com os anéis epoxídicos presentes na matriz, podendo estar dando origem a um copolímero em bloco ou graftizado..

7. Em relação à análise dielétrica das misturas preparadas por polimerização in situ, a adição de PAni.DBSA provocou um decréscimo na Tg, enquanto que a adição de PAni.CSA não provocou variações significativas no valor da Tg da resina, de maneira análoga ao ocorrido para as misturas físicas. Conclui-se que, de uma maneira geral, a maior rigidez do CSA, não implica na diminuição da Tg da matriz epoxídica. A Ea da transição vítreo-borrachosa da mistura resina in situ foi do que as misturas obtidas via mistura física, provavelmente por existir interações mais fortes entre o complexo condutor e a matriz.

8. De uma maneira geral, todas as misturas preparadas nesta Tese apresentaram estabilidade térmica inferior às das respectivas matrizes puras. Porém, a mistura por polimerização *in situ* apresentou um valor de resíduo superior a 700 °C, provavelmente pelas interações entre a anilina e os grupos epoxídicos da matriz polimérica.

9. Quanto à morfologia, a baixas concentrações de aditivo condutor nas micrografias das misturas por polimerização *in situ* pôde-se verificar a presença de aglomerados de polianilina, enquanto que, a concentrações superiores ao limiar de percolação, observou-se a interconexão dos agregados dando origem a estruturas microtubulares, podendo-se atribuir aos elevados valores de condutividade elétrica encontrados nessas concentrações.

10. De uma maneira geral, a adição de polianilina produz um decréscimo nas propriedades mecânicas das misturas, sendo que as misturas por polimerização *in situ* apresentaram valores mais inferiores. Quanto aos resultados de resistência à flexão, as misturas preparadas por polimerização *in situ* apresentaram valores inferiores de tensão máxima, porém, valores superiores de deformação máxima, o que sugere uma maior flexibilidade dessas misturas.

11. Em relação ao teste de adesão, verificou-se que a mistura preparada por polimerização *in situ* apresentou os maiores valores de carga e deformação máxima, independente do endurecedor e dopante empregado. Além disso, não foram observadas diferenças significativas entre as propriedades estudadas em função do endurecedor empregado, ou seja, a escolha do endurecedor para um revestimento deverá ser feita com base na sua aplicação final.

12. Com base nos resultados apresentados nesta Tese, conclui-se que é possível a obtenção de uma mistura semicondutora a base de resina epoxídica e polianilina, empregando-se um endurecedor de natureza ácida com boa adesão a substratos de aço, contrariando alguns estudos da literatura que descartam o emprego da polianilina em misturas e compósitos para revestimentos anticorrosivos, devido as suas propriedades de adesão inferiores.

11. SUGESTÕES

1. Fazer o estudo para determinação da razão estequiométrica TETA/PAni por DSC para as misturas com PAni.CSA, para verificar a influência da polianilina dopada com o outro tipo de ácido dopante e, não somente com as misturas físicas, como também, com as misturas in situ.
2. Fazer o estudo para determinação da razão estequiométrica anidrido/PAni por DSC, visto que a razão epóxi/anidrido empregada foi a recomendada pela literatura.
3. Mediante os bons resultados de adesão, realizar ensaios de proteção à corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica e demais testes usualmente empregados.
4. Realizar análises termodinâmico-mecânicas (DMTA) nas misturas preparadas nesta Tese, visto que, a inexistência do equipamento no Instituto, não permitiu a realização das análises.
5. Preparar uma formulação de tinta a partir da mistura in situ, que apresentou os melhores resultados de propriedades elétricas e adesão, e aplicá-la como revestimentos para testes de corrosão e compará-la com tintas utilizadas comercialmente.
6. Empregar como agente de cura na mistura, anidrido do tipo comercial a fim de se baratear o custo do produto final e comparar os resultados com o anidrido empregado na Tese.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K. & Heeger, A. J. (1977); "Synthesis of electrically conducting organic polymers halogen derivatives of poly(acetylene), $(CH)_x$ "; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** **16**, 578-579.
2. Mattoso, L. H. C. (1996); "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades"; **Química Nova** **19**, 388-399.
3. Stenger, J.; Smith, D. (1998); "Intrinsically electrically conducting polymers, synthesis, characterization & their applications"; **Prog. Polym. Sci.** **23**, 57-79.
4. Jouashree, A.; Srinivasan, P. & Sathyanarayana, D. N. (1998); "Conducting polyaniline blends and composites"; **Prog. Polym. Sci.** **23**, 993-1018.
5. Kang, E. T.; Neoh, K. G. & Tan, K. L. (1998); "Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States"; **Prog. Polym. Sci.** **23**, 277-324.
6. De Paoli, M. A.; Peres, R. C. D. & Duek, E. A. R. (1994); "Electrochromism of conductive polymer blends"; **Current Topics in Electrochemistry** **3**, 409-421.
7. Armes, S. P. & Aldissi, M. (1989); "Novel colloidal dispersions of polyaniline"; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** **79**, 88-89
8. Zhang, S.; Ding, Y., Li S.; Luo, X. & Zhou, S. (2002); "Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings"; **Corrosion Science** **44**, 861-869.
9. Barra, G. M. O.; "Preparação e caracterização de polianilina e sua mistura com copolímeros de etileno-acetato de vinila"; Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
10. Garcia, F. G.; "Resinas epoxídicas modificadas com polímeros termoplásticos"; Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
11. Lee, H. & Neville, K.; "**Handbook of Epoxy Resins**", Neville, K., McGraw-Hill, Inc. New York, 1967.

12. Fazenda, J. M. R.; “Resinas epoxídicas”, em “**Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**”, Fazenda, J. M. R., Textonovo Editora e serviços editoriais LTDA, capítulo 5, pp. 323.
13. Cassagnol, C.; Cavarero, M.; Boudet, A & Ricard, A (1999); “Microstructure –conductivity relationship in conducting polypyrrole/epoxy composites”; **Polymer 40**, 1139-1151.
14. Araújo, W. S.; Margarit, I. C. P.; Ferreira, M.; Mattos, O R. & Netto, P. L. (2001); “Undoped polyaniline anticorrosive properties”; **Electrochimica Acta 46**, 1307-1312.
15. Wei, Y.; Wang, J.; Jia, X. & Yeh, J. M. (1995); “Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel”; **Polymer 36**, 4535-4537.
16. Talo, A.; Passiniemi, P.; Forsén, O & Yläsaari, S. (1997); “Polyaniline/Epoxy coatings with good anti-corrosion properties”; **Synthetic Metals 85**, 1333-1334.
17. Lux, F. (1994); “Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings”; **Polymer 35**, 2915-1936.
18. Sherman, R. D.; Middleman, L. M. & Jacobs, S. M. (1983); “Electron transport processes in conductor-filled polymers”; **Polymer Engineering and Science 23**, 36 – 45.
19. MacDiarmid A. G.; Epstein A. J.(1995); “Secondary doping in polyaniline”; **Synthetic Metals 69**, 85-92.
20. Min, Y.; Xia, Y.; MacDiarmid A. G.& Epstein A. J.(1995); “Vapor phase “secondary doping” of polyaniline”; **Synthetic Metals 69**, 159-160.
21. Rannou, P.; Pron, A. & Nechtschein M. (1999); “ UV-vis-NIR Studies of new PANI/dopant/solvent associations with metallic-like behaviour”; **Synthetic Metals 101**, 827-828.
22. Xie, H.; Ma, Y.& Guo, J.(2001); “Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites”; **Synthetic Metals 123**, 47-52.
23. MacDiarmid A G; Epstein A. J.;“Conducting polymers: science and technology”; em: “Anais do 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS”, São Paulo, 1993, p. 335-345.

24. Kohlman, R. S.; Joo, J.; Epstein, A. J.; "Conducting Polymers: Electrical Conductivity; em: "**Physical Properties of Polymers Handbook**", Lide, D. R. (ed), John Wiley & Sons, New York, 1996, 34, p. 453-478.
25. Yong, C.; Smith, P. & Heeger, A. J. (1993); "Counter-ion induced processability of conducting polyaniline"; **Synthetic Metals 55-57**, 3514-3482.
26. Dhawan, S. K. & Trivedi, D. C. (1995); "Synthesis and characterization of poly(o-ethoxyaniline): A processable conducting polymer"; **Journal of Applied Polymer Science 58**, 815-826.
27. Ikkala, O. T.; Lindholm, T. M.; Ruohonec, H.; Seläntausb, M. & Väkipartack, M. (1995); "Phase behavior of polyaniline/dodecylbenzene sulfonic acids mixture"; **Synthetic Metals 69**, 135-136.
28. Davies, S. J.; Ryan, T. G.; Wild, C. J. & Beyer, G. (1995); "Processable forms of conductive polyaniline"; **Synthetic Metals 69**, 209-210.
29. Kuramoto, N. & Tomita, A. (1997); "Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform"; **Synthetic Metals 88**, 147-151.
30. Cao, Y.; Qiu, J. & Smith, P. (1995); "Effect of Solvents and co-solvents on the processability of polyaniline: I. Solubility and Conductivity studies"; **Synthetic Metals 69**, 187-190.
31. Cao, Y & Smith, P. (1995); "Effect of Solvents and co-solvents on the processability of polyaniline: II. Espectroscopy and diffraction studies", **Synthetic Metals 69**, 191-192.
32. Vikki, T.; Pietilä, L.; Östherhölml, H.; Ahjopalo, L.; Takala. A.; Toivo, A.; Levon, K.; Passiniemi, P. & Ikkala, O (1996); "Molecular recognition solvents for eletrically conductive polyaniline"; **Macromolecules 29**, 2945-1953.
33. Li, W. & Wan, M. (1998); "Porous polyaniline films with high conductivity"; **Synthetic Metals 92**, 121-126.
34. Minto, C. D. G. & Vaughan, A S. (1998); "Orientation and conductivity in polyaniline part 2: Chloroform cast films"; **Synthetic Metals 93**, 73-76.

35. Banka, E. & Luzny, W. (1999); "Structural properties of polyaniline with camphorsulfonic acid"; **Synthetic Metals** **101**, 715-716.
36. Djurado, D.; Nicolau, Y. F.; Rannou, P.; Luzny, W.; Samuelsen, E. J.; Terech, P., Bée, M. & Sauvajol, J. L. (1999); "An overall view of the structure of an heterogeneous medium: the conducting polyaniline"; **Synthetic Metals** **101**, 764-767.
37. Torbet, J.; Nicolau, Y. F. & Djurabo, D. (1999); "Orientation of CSA-protonated polyaniline chains in solution in m-cresol and in films induced by a high magnetic field", **Synthetic Metals** **101**, 825-826.
38. Ruckestein. E. & Yin, W. (2001); "Polyaniline co-doped with camphor sulfonic and hydrochloric acids by chemical oxidation in aqueous solution"; **Journal of Applied Polymer Science** **79**, 80-85.
39. Österholm, J. E.; Cao, Y., Klavetter, F. & Smith, P. (1994); "Emulsion polymerization of aniline"; *Polymer* **35**, 2902-2906.
40. Kinlen, P. J.; Liu, J.; Ding, Y., Graham, C. R. & Remsen, E. E. (1998); "Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline"; **Macromolecules** **31**, 1735-1744.
41. Barra, G. M. O.; Leyva, M. E. ; Soares, B. G. & Sens, M. (2002); "Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers"; **Synthetic Metals** **130**, 239-245.
42. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L.; Mokreva, P.; Steiskal, J. & Kratochvil, P. (1993); "Preparation and characterization of aqueous polyaniline dispersions"; **European Polymer Journal** **29**, 1305-1309.
43. Armes, S. P. & Aldissi, M. (1990); "Non-aqueous polypyrrole colloids: synthesis and characterization"; **Synthetic Metals** **37**, 137-144.
44. DeArmitt, C. & Armes, S. P. (1992); "Synthesis of novel polyaniline colloids using chemically grafted poly(Nvinylpyrrolidone) – based stabilizers"; **Journal of Colloid and Interface Science** **150**, 134-141.

45. Lascelles, F. L. & Armes, S. P. (1995); "Synthesis and characterization of micrometer-sized polypyrrole-polystyrene latexes"; **Advanced Materials** **7**, 864-866.
46. Huang, J. & Wan, M. (1999); "In situ doping polymerization of polyaniline microtubules in the presence of β -naphatlenesulfonic acid"; **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** **37**, 151-157.
47. Huang, J. & Wan, M. (1999); "Polyaniline doped with different sulfonic acids by in situ doping polymerization"; **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** **37**, 1277-1284.
48. Wan, M. & Li, J. (1999); "Microtubules of polyaniline doped with HCl and HBF_4 "; **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** **37**, 4605-4609.
49. Zhang, Z. & Wan, M. (2002); "Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol)"; **Synthetic Metals** **128**, 83-89.
50. Yang, J. P.; Rannou, P.; Plane, J.; Pron, A. & Nechtschein, M. (1998); "Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion"; **Synthetic Metals** **93**, 169-173.
51. Gazotti, W. A.; Faez, R. & De Paoli, M. A (1999); "Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative"; **European Polymer Journal** **35**, 35-40.
52. Jeevananda, T. & Siddaramaiah (2001); "Thermal and morphological studies on ethylene-vinyl acetate copolymer-polyaniline blends"; **Thermochimica Acta** **376**, 51-61.
53. Faez, R. & De Paoli, M. A (2001); "A conductive rubber based on EPDM and polyaniline: I. Doping method effect"; **European Polymer Journal** **37**, 1139-1143.
54. Nasr, G. M.; Osman, H.M; Abe-Abdun, M. & Aboud, A I. (1999); "On the percolative behavior of carbon black-rubber interlinked systems"; **Polymer Testing** **18**, 483-493.
55. Amaral, T. P.; Barra, G. M. O; Barcia, F. L. & Soares, B. G. (2001); "Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica"; **Polímeros: Ciência e Tecnologia** **11**, 149-157.

56. De Paoli, M. A; Zoppi & Felisberti, M. I.; "Conductive elastomeric blends" em "**Polymers Materials Encyclopedia**", Salome, J. C., CRC Press Tokyo, 1996, vol.2, pp. 1455-1461.
57. González, M. E. L.; "Síntese da polianilina em emulsão e sua mistura com poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS), Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.
58. Oh, S. Y.; Koh, H. C.; Choi, J. W.; Rhee, H. W. & Kim, H. S. (1997); "Preparation and properties of electrically conductive polyaniline-polystyrene composites by in situ polymerization and blending"; **Polymer Journal** **29**, 404-409.
59. Xie, H. Q.; Ma, Y. M. & Guo, J. S. (1998); "Conductive polyaniline-SBS composites from in situ polymerization"; **Polymer** **40**, 261-265.
60. Jeon, B. H.; Kim, S.; Choi, M. H. & Chung, I. J. (1999); "Synthesis and characterization of polyaniline-polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization"; **Synthetic Metals** **104**, 95-100.
61. Selin, M. S.; Dawy, M. & Sawaby, A. (1999); "Preparation and characterization of conducting polyaniline", **Polymer Plast. Technol. Eng.** **38**, 713-728.
62. Pérez, R.J.; "Commercial Epoxy Resin Curing Agents", em "**Epoxy Resin Technology**", Bruins, P. F., Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1968, pp. 45-109.
63. Hodd, K.A (1990); "Epoxy Resins", **Rapra Review** **4(2)**, 1-115.
64. Lu, W. K.; Elsenbaumer, R. L. & Wessling, Bernhard (1995); "Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline"; **Synthetic Metals** **71**, 2163-2166.
65. Martins, P. R. A; "Estudo e avaliação do desempenho de polímeros condutores pigmentados com óxido de ferro"; Tese de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.
66. Taló, A.; Forsén, O. & Ylässari, S. (1999); "Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel"; **Synthetic Metals** **102**, 1394-1395.

67. Wang, X. H.; Li, J.; Zhang, J. Y.; Sun, Z. C.; Yu, L.; Jing, X. B.; Wang, F. S., Sun, Z. & Ye, J. (1999); "Polyaniline as marine antifouling and corrosion prevention agent"; **Synthetic Metals** **102**, 1377-1380.
68. Jia, W.; Tchoudakov, R.; Segal, E.; Joseph, R.; Narkis, M. & Siegmann, A. (2003); "Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline-DBSA fillers"; **Synthetic Metals** **132**, 269-278.
69. Jia, W.; Tchoudakov; R., Segal, E.; Narkis, M.&Siegmann, A. (2004); "Electrically conductive composites based on epoxy resin containing polyaniline-DBSA- and polyaniline-DBSA-coated glass fibers"; **Journal of Applied Polymer Science** **91**, 1329-1334.
70. Yang, X.; Zhao, T., Yu, Y. & Wein Y. (2004); "Synthesis of conductive polyaniline/epoxy resin composites: doping of the interpenetrating network"; **Synthetic Metals** **142**, 57-61.
71. Wei, Y.; Li, S.; Jia, X.; Chen, M. H.; Mathai, M. W.; Yeh, J.M.; Li, W.; Wang, Z. Y.; Yang, C.; Gao, J. P.; Jansen, S. A.; Narkis, M.; Siegmann, A. & Hsiech, B. R. em "**Semiconducting Polymers: Applications, properties and synthesis**", Hsiech, B. R. e Wei, Y. (eds), Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 1999, 735, 384-398.
72. Giroto, E. M.; Santos, I. A (2002); "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente"; **Química Nova** **25**, 639-647.
73. Tager, A; "Electrical properties of polymers", em "**Physical Chemistry of Polymers**", A Tager, Mir Publishers, Moscou, 1978, capítulo 11, pp. 306.
74. González, M. E. L.; "Desenvolvimento de misturas condutoras a base de SBS e polianilina", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
75. Huang, W.S.; MacDiarmid, G. (1993), "Optical properties of polyaniline", **Polymer** **34**, 1833-1845.
76. Ginder, J. M.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G. (1989); "Electronic phenomena in polyaniline"; **Synthetic Metals** **29**, 395-400.

77. Maters J. G.; Sum Y.; MacDiarmid A. G. (1991); "Polyaniline: allowed oxidation states"; **Synthetic Metals 41-43**, 715-718.
78. Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Balogh, D. T.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G. (2000); "A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines"; **Synthetic Metals 113**, 19-22.
79. Yin, W.; Ruckenstein, E. (2000); "Soluble polyaniline co-doped with dodecylbenzene sulfonic and hydrochloric acid"; **Synthetic Metals 108**, 39-46.
80. Motheo, A. J.; Santos, J. R.; Venancio, E. C.; Mattoso, L. H. C.(1998); "Influence of different types of acidic dopant on the eletrodeposition and properties of polyaniline films"; **Polymer 39**, 6977-6982.
81. Yin, W.; Ruckenstein, E. (2000); "Water-soluble self-doped conducting polyaniline copolymer"; **Macromolecules 33**, 1129-1131.
82. Trchová, M., Stejskal,J., Prokes, J. (1999); "Infrared spectroscopy of solid-state protonation and oxidation of polyaniline", **Syntehtic Metals 101**, 840-841.
83. Abraham, D., Bharathi, A, Subramanyam, S.V. 91996); "Highly conducting polymer blend films of polyaniline and nylon 6 by cosolvation in an organic acid", **Polymer 37**, 5295-5299.
84. Chandrakanthi, N., Careem, M. A. (2000);"Thermal Stability of polyaniline", **Polymer Bulletin 44**, 101-108.
85. Elondou, J.P., Feve,M., Harran, D., Pascault, J. P. (1995); "Comparative studies of chemical kinetics of an amine system", **Die Angewandte Makromolekulare Chemie 230**, 13-46.
86. Gupta, N., Varma, I. K. (1998); "Curing of diglycidil ether of bisphenol A by aromatic diamines and thermal behaviour of cured resins", **Die Angewandte Makromolekulare Chemie 263**, 41-45.
87. Jang, J., Bae, J., Lee, K. (2005); "Synthesis and characterization of polyaniline nanorods as curing agent and nanofiller for epoxy matrix composite", **Polymer 46**, 3677-3684.

88. Ku, C.C., Liepins, R em “**Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles**”, Hanser Publishers, New York, 1987.
89. Sepe, M.P (1997); “Thermal analysis of polymers” ,**Rapra Review Reports 11**, 34-36.
90. Koike, T. (1992); “Dielectric relaxation during isothermal curing of epoxy resin with aromatic amine”, **Journal of Applied Polymer Science 44**, 679-690.
91. Alig, I.,Jenninger, W.,Schawe, J.E.K. (1999); “Curing kinetics of phase separating thermosets studied by DSC, TMDSC and dielectric relaxation spectroscopy”, **Thermochimica Acta 330**, 167-174.
92. Montserrat.S., Roman,F., Colomer, P. (2003); “Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin”, **Polymer 44**, 101-114.
93. Leyva, M.E., Soares, B.G., Khastigir, D. (2002); “Dynamic-mechanical and dielectric relaxations of SBS block copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing”, **Polymer 43**, 7505-7513.
94. Boey, F.Y.C, Qiang, W. (2000); “Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaaminhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system”, **Polymer 41**, 2081-2094.
95. Banerjee,P., Mandal, B. M. (1995); “Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds”, **Macromolecules 28**, 3940-3943.
96. Soares, B. G., Gamboa, K; M. N., Ferreira, A J. B., Ueti, E., Camargo, S. S. (1998); “Effect of the mold temperature on the electrical properties of carbon-black-loaded polystyrene/SB block copolymer blends”, **Journal of Applied Polymer Science 69**, 825-833.
97. Barra, G. M. O., Jacques, L. B., Oréface, R. L., Carneiro, J. R. G. (2004); “Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers”, **European Polymer Journal 40**, 2017-2023.
98. Nass, K. A., Seferis, J. C. (1990); “Activation Energy determination from dielectric thermal analysis”, **Thermochimica Acta 170**, 19-33.

99. Parthun. M. G., Joahari, G. P. (1992); "Relaxations in thermosets. XVI. Dielectric studies of negative feedback during curing of an epoxide-ethylene-diamine thermoset", **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics** **30**, 655-667.
100. Eloundou, J. P. (2002); "Dipolar relaxations in na epoxy-amine system ", **European Polymer Journal** **38**, 431-438.
101. Levon, K, Margolina, A., Patashinsky, A. Z. (1993); "Multiple percolation in conducting polymer blends", **Macromolecules** **16**, 4061-4063.
102. Chwang, C. P., Liu, C. D, Huamg, S. W., Chao, D. Y., Lee, S. N. (2004); "Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends", **Synthetic Metals** **147**, 275-281.
103. Barcia, F. L.; "Modificação de resina epoxídica com polibutadieno líquido hidroxilado", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

13. ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 3	página
Tabela 1. Resumo das observações visuais durante os testes de corrosão	18
Tabela 2. Comportamento antifouling de vários revestimentos a base de polianilina	22
Tabela 3. Variações das condutividades elétricas das polianilinas dopadas em ambientes marítimos	23
Tabela 4. Compósitos de epóxi/GF-PANI	27
Tabela 5. Composição e condutividade elétrica dos compósitos o-PAni/epóxi	33
 Capítulo 5	
Tabela 6. Condutividade elétrica superficial dos polímeros condutores e rendimento da reação de polimerização	56
 Capítulo 6	
Tabela 7. Composições de resina epoxídica com quantidade estequiométrica da mistura (TETA/ PAni.DBSA) usada para a determinação da temperatura de transição vítrea e condutividade elétrica.	67
Tabela 8. Condutividade elétrica das misturas epóxi/PAni	69
 Capítulo 7	
Tabela 9. Condutividade elétrica das misturas de resina epoxídica com o pó do aditivo condutor	85
Tabela 10. Condutividade elétrica das misturas de resina epoxídica diretamente com a emulsão do polímero condutor.	86
Tabela 11. Dados experimentais do limiar de percolação na mistura epóxi/PAni em função do tipo de mistura e do aditivo condutor	89
Tabela 12. Energia de ativação da relaxação dielétrica associada a Tg da matriz epoxídica	106

Capítulo 8

Tabela 13. Razões anilina:resina epóxi utilizadas na polimerização “in situ” empregando-se DBSA como ácido dopante	110
Tabela 14. Razões anilina:resina epóxi utilizadas na polimerização “in situ” empregando-se CSA como ácido dopante	110
Tabela 15. Composição e condutividade elétrica das misturas preparadas por polimerização “in situ”	111
Tabela 16. Dados experimentais do limiar de percolação para as misturas preparadas por polimerização “in situ” em função do ácido dopante	114
Tabela 17. Energia de ativação da relaxação dielétrica associada a Tg da matriz epoxídica	127

Capítulo 9

Tabela 18. Composição das misturas físicas	130
Tabela 19. Composições das misturas preparadas por polimerização in situ	130
Tabela 20. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas curadas com TETA	131
Tabela 21. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas curadas com sistema anidrido/catalisador	134
Tabela 22. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas curadas com TETA	137
Tabela 23. Resultados dos testes de resistência à tração das misturas epóxi/PAni.CSA curadas com sistema anidrido/catalisador	139
Tabela 24. Resultados dos testes de resistência à flexão das misturas epóxi/ PAni.DBSA curadas com sistema anidrido/catalisador	141
Tabela 25. Resultados dos testes de resistência à flexão das misturas epóxi/PAni.CSA curadas com sistema anidrido/catalisador	143
Tabela 26. Resultados dos testes de cisalhamento das juntas coladas para as misturas curadas com TETA	146
Tabela 27. Resultados dos testes de cisalhamento das juntas coladas para as misturas curadas com o sistema anidrido/catalisador	147

14. ÍNDICE DE FIGURAS

	pagina
Capítulo 1	
Figura 1. Estrutura química da polianilina representada por suas unidades constitucionais repetitivas	2
Capítulo 3	
Figura 2. Esquema de mecanismo de protonação da base de esmeraldina	5
Figura 3. Dopagem secundária. Correlação entre a viscosidade (η_R) da polianilina dopada com ácido canforsulfônico (CSA) em soluções de clorofórmio e m-cresol; espectro eletrônico (UV-Vis) e difratograma de raio-X de filmes de polianilina.CSA preparadas com as composições de solventes indicadas	6
Figura 4. Processos de dopagem, desdopagem e redopagem da polianilina	8
Figura 5. Curva clássica da Teoria da Percolação, relacionando a condutividade de um material polimérico em função da fração volumétrica do aditivo condutor	11
Figura 6. Representação do grupo glicidila	13
Figura 7. Resina epoxídica do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA)	13
Figura 8. Propostas de reações envolvidas na cura da resina epoxídica por aminas alifáticas e aromáticas	15
Figura 9. Representação esquemática da célula de corrosão eletroquímica	17
Figura 10. Resultados de potencial de circuito aberto em solução 0,1 M de HCl em função do tempo: (a) aço revestido com PAni.HCl; (b) aço não revestido	20
Figura 11. Resultados de potencial de circuito aberto em solução de NaCl 3,5 % em função do tempo: (a) aço revestido por EB; (b) aço revestido com PAni.HCl e (c) aço não revestido	20
Figura 12. Curvas de polarização potenciodinâmica de revestimentos de polianilina/resina epoxídica em aço carbono em soluções de NaCl 0,6 M e HCl 0,1 M após uma semana de imersão	21
Figura 13. Resistividade elétrica dos compósitos epóxi/PAni-pó, epóxi-PAni-pasta e epóxi/PAni.PTSA comercial em função da concentração de PAni	24
Figura 14. Termogramas de: (a) PAni-pó; (b) PAni-pasta; e (c) DBSA puro	24
Figura 15. Curvas de DSC de: (a) epóxi/anidrido (10/9); (b) epóxi/DBSA (9/1); (c) epóxi/anidrido/DBSA	26
Figura 16. Curvas de DSC dos compósitos: (a) epóxi/PAni-pó (10% em massa); (b) epóxi/PAni-pasta (10% em massa da PAni-pasta); (c) epóxi/PAni-pasta (60% em massa de PAni-pasta) com anidrido como endurecedor (com razão entre epoxi e anidrido de 10:9)	26
Figura 17. Resistividade elétrica em função do teor de carga para o compósito epóxi/PAni em pó e para dois tipos de compósitos epóxi/GF-PAni	29
Figura 18. Curvas de tensão-deformação para teste de flexão da epóxi pura, epóxi/20%GF-PAni #2, epóxi/20%GF-PAni#2 (com o dobro da concentração de acelerador), e epóxi/PAni em pó.	30
Figura 19. Síntese da o-PAni na forma de base de esmeraldina ($x \sim 4$) via polimerização oxidativa da anilina na presença da p-fenilenodiamina	31
Figura 20. Microscopias eletrônicas de varredura para os compósitos epoxídicos: (a) contendo 1 phr de o-PAni e (b) contendo 1 phr de PAni convencional	32

Figura 21. Micrografia de transmissão para o compósito o-PAni/resina epoxídica contendo 1 phr de o-PAni	32
Figura 22. Condutividade elétrica vs. Concentração de o-PAni para os compósitos de o-PAni/resina epoxídica	34
Capítulo 4	
Figura 23. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas	40
Capítulo 5	
Figura 24. Espectros de absorção na região do UV-Visível dos complexos (a) base de esmeraldina obtida a partir da PAni.DBSA sintetizada via emulsão e (b) PAni.DBSA obtida a partir da síntese em emulsão em tolueno	49
Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Visível dos complexos (a) base de esmeraldina obtida a partir da PAni.CSA sintetizada via emulsão e (b) PAni.CSA obtida a partir da síntese em emulsão em clorofórmio	50
Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho da base de esmeraldina (a) e (b) PAni.DBSA obtidos por síntese em emulsão	52
Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho da PAni.CSA	54
Figura 28. Termogramas dos polímeros condutores: (a) PAni.DBSA e (b) PAni.CSA	55
Figura 29. Micrografias dos complexos condutores sintetizados: (a) PAni.DBSA e (b) PAni.CSA	58
Capítulo 6	
Figura 30. Termogramas de DSC mostrando a cura exotérmica da resina epoxídica com: (a) TETA; (b) PAni.DBSA and (c,d) sistema TETA/PAni.DBSA com (c) 5 phr e (d) 8,25 phr of PAni.DBSA	62
Figura 31. Dependência do calor de reação da resina epoxídica com a concentração de (a) TETA e (b) PAni.DBSA	63
Figura 32. Dependência da temperatura de transição vítrea com o equivalente (a) TETA/epóxi e (b) PAni.DBSA/epóxi	64
Figura 33. O efeito da concentração de TETA no calor de reação da resina epoxídica contendo 10 phr de PAni.DBSA: (a) at 90 °C, relacionado ao TETA e (b) at 230 °C relacionado à PAni.DBSA	66
Figura 34. Dependência do calor total de cura da resina epoxídica contendo 10 phr of PAni.DBSA como função da concentração de TETA	67
Figura 35. Dependência da temperatura de transição vítrea com o teor de PAni.DBSA no sistema epóxi/TETA, mantendo-se a razão estequiométrica da mistura (TETA + PAni.DBSA) em relação à resina epoxídica	68
Figura 36. Espectros de absorção na região do UV-Visível para as misturas de epóxi com (a) 8%, (b) 16% e (c) 25% de PAni.DBSA e (d) da PAni.DBSA pura	71
Figura 37. Termogramas da (a) resina epoxídica curada com TETA e das misturas epóxi com (b) 10%, (c) 15% e (d) 20% de PAni.DBSA curadas com TETA	72
Figura 38. Micrografias das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA com (a) 10 e (b) 20 phr curadas com TETA	74
Figura 39. A perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-TETA	76
Figura 40. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes frequências para o sistema epóxi-TETA	77

Figura 41. Perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes freqüências para o sistema epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 10 e (b) 20 phr de PAni.DBSA	78
Figura 42. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 10 e (b) 20 phr de PAni.DBSA	79
Figura 43. Parte imaginária do módulo de perda (M'') em função da temperatura para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 0, (b) 10 e (c) 20 phr de PAni.DBSA	80
Capítulo 7	
Figura 44. Condutividade elétrica superficial em função da concentração do pó da PAni.DBSA nas misturas físicas com resina epoxídica	87
Figura 45. Condutividade elétrica superficial em função da concentração do pó da PAni.CSA nas misturas físicas com resina epoxídica	87
Figura 46. Condutividade elétrica superficial em função da concentração de PAni nas misturas físicas com resina epoxídica a partir da emulsão direta	88
Figura 47. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas epóxi com (b) 10%, (c) 15% e (d) 20% em massa do pó da PAni.DBSA curadas com o sistema anidrido/catalisador	90
Figura 48. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas epóxi com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% em massa do pó da PAni.CSA curadas com o sistema anidrido/catalisador	91
Figura 49. Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas epóxi com (b) 10%, (c) 20% em massa da PAni.DBSA a partir da emulsão direta e (d) 10% e (e) 20% em massa da PAni.CSA a partir da emulsão direta, curadas com o sistema anidrido/catalisador	92
Figura 50. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA com (a) 10% e (b) 20% de pó PAni.DBSA curadas com o sistema anidrido/catalisador	93
Figura 51. Micrografia SEM da mistura física de resina epóxi com 4% em massa do pó da PAni.CSA curada com o sistema anidrido/catalisador	94
Figura 52. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão direta 10% de PAni.DBSA: (a,b) amostras fraturadas a temperatura ambiente e (c,d) amostras fraturadas criogenicamente curadas com o sistema anidrido/catalisador	95
Figura 53. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão direta 20% de PAni.DBSA: fraturadas criogenicamente e curadas com o sistema anidrido/catalisador	96
Figura 54. Micrografias SEM das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA a partir da emulsão direta 20% de PAni.DBSA: fraturadas criogenicamente e curadas com o sistema anidrido/catalisador	96
Figura 55. A perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes freqüências para o sistema epóxi-anidrido	98
Figura 56. Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para o sistema epóxi-anidrido	99
Figura 57. Perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes freqüências para o sistema epóxi-PAni.DBSA/anidrido com (a) 10 e (b) 20 % em massa de PAni.DBSA	100

- Figura 58.** Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/anidrido com (a) 10 e (b) 20 % em massa de PAni.DBSA 101
- Figura 59.** Parte imaginária do módulo de perda (M'') em função da temperatura para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/TETA com (a) 0, (b) 10 e (c) 20 phr de PAni.DBSA 102
- Figura 60.** Perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes freqüências para o sistema epóxi-PAni.CSA/anidrido com (a) 2 e (b) 4 % em massa de PAni.CSA 103
- Figura 61.** Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para os sistemas epóxi-PAni.CSA/anidrido com (a) 2 e (b) 4 % em 104
- Figura 62.** Parte imaginária do módulo de perda (M'') em função da temperatura para os sistemas epóxi-PAni.DBSA/anidrido com (a) 0, (b) 2 e (c) 4% de PAni.CSA 105
- Capítulo 8**
- Figura 63.** Condutividade elétrica superficial em função da concentração de anilina nas misturas por polimerização “in situ” empregando-se DBSA como dopante 112
- Figura 64.** Condutividade elétrica superficial em função da concentração de anilina nas misturas por polimerização “in situ” empregando-se CSA como dopante 112
- Figura 65.** Comparação entre o comportamento da condutividade elétrica superficial das misturas preparadas por polimerização “in situ” em função do ácido dopante 113
- Figura 66.** Espectros na região do infravermelho da fração insolúvel das misturas físicas resina epóxi/PAni.DBSA (10% em massa de PAni.DBSA) (a) mistura física com o pó da polianilina e (b) mistura física a com a emulsão 115
- Figura 67.** Espectro na região do infravermelho para a fração insolúvel da mistura polimerizada in situ com 20% em massa de anilina (11,8% em massa de PAni.DBSA) 116
- Figura 68.** Espectros na região UV-Visível da fração solúvel das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA: com 10% em massa de PAni.DBSA: (a) com o pó da polianilina e (b) com a emulsão do complexo condutor. 117
- Figura 69.** Espectros na região UV-Visível da fração solúvel das misturas físicas epóxi/PAni.DBSA: com 10% em massa de PAni.DBSA: (a) com o pó da polianilina e (b) com a emulsão do complexo condutor 118
- Figura 70.** Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas in situ com (b) 10% (2,2% em massa de PAni.DBSA) e (d) 20% em massa anilina (7,2% em massa de PAni.DBSA) e (d) PAni.DBSA 119
- Figura 71.** Termogramas da (a) resina epoxídica e das misturas in situ com (b) 10% (4,2% em massa de PAni.CSA) e (d) 20% em massa anilina (11,1% em massa de PAni.CSA) e (d) PAni.CSA 120
- Figura 72.** Micrografias SEM das misturas in situ com PAni.DBSA: (a,b) ~2,2% em massa (c,d) ~ 7,2% em massa com diferentes aumentos curadas com o sistema anidrido/catalisador 121
- Figura 73.** Micrografias SEM das misturas in situ com PAni.CSA: (a,b) ~1,9% em massa (c,d) ~ 4,2% em massa com diferentes aumentos curadas com o sistema anidrido/catalisador. 122
- Figura 74.** A perda dielétrica (ϵ'') em função da temperatura a diferentes freqüências para a mistura in situ epóxi/PAni.DBSA (~2,2 % em massa de PAni.DBSA) 123

- Figura 75.** Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para a mistura in situ epóxi/PAni.DBSA com 10% em massa de anilina (~2,2% em massa de PAni.DBSA) **124**
- Figura 76.** Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para a mistura in situ epóxi/PAni.CSA com (a) 5% em massa de anilina (~1,9% em massa de PAni.CSA), (b) 10% em massa de anilina (~4,2% em massa de PAni.CSA) **125**
- Figura 77.** Parte imaginária do módulo elétrico (M'') em função da temperatura a diferentes freqüências para (a) resina pura curada com anidrido, (b) mistura in situ epóxi/PAni.DBSA 10% em massa de anilina (~2,2% em massa de PAni.DBSA), (c) mistura in situ epóxi/PAni.CSA 5% em massa de anilina (~1,9% em massa de PAni.CSA) e (d) mistura in situ epóxi/PAni.CSA 10% em massa de anilina (~4,2% em massa de PAni.CSA) a 10 Hz **131**
- Figura 78.** Curvas de tensão máxima em função da concentração em massa de PAni.DBSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com endurecedor a base de TETA **138**
- Figura 79.** Curvas de deformação máxima em função da concentração em massa de PAni.DBSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com endurecedor a base de TETA **139**
- Figura 80.** Curvas de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.DBSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com o sistema anidrido/catalisador **141**
- Figura 81.** Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.CSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com TETA **143**
- Figura 82.** Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.CSA para (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com sistema anidrido/catalisador **144**
- Figura 83.** Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.DBSA para os testes de resistência à flexão das (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com sistema anidrido/catalisador **147**
- Figura 84.** Gráficos de tensão e deformação máximas em função da concentração em massa de PAni.CSA para os testes de resistência à flexão das (a) mistura física e (b) mistura in situ curadas com sistema anidrido/catalisador **149**

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)