

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de Polianilina e Pó
de Borracha de Pneu**

Wagner Souza Machado

**Maio de 2008
Itajubá-MG**

**UNIVERSIDADE FE
DERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de Polianilina e Pó
de Borracha de Pneu**

Wagner Souza Machado

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para
Engenharia como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em
Ciências em Materiais para Engenharia.**

Área de Concentração: Polímeros e Cerâmicas

Orientador: Demétrio Artur Werner Soares – UNIFEI

Co-orientador: Maria Elena Leyva González – UNIFEI

**Maio de 2008
Itajubá-MG**

A Fernanda pelo apoio incondicional, a minha família que sempre incentivou meus estudos e principalmente a Deus, por ter me dado força e perseverança para concluir mais esta etapa de minha vida.

Agradecimentos

Aproveito a oportunidade para agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho, com seus conhecimentos, incentivos, e críticas. Em especial agradeço:

- Ao professor Dr. Demétrio Artur Werner Soares, por sua orientação, profissionalismo, amizade e permanente dedicação ao meu processo de formação científica.
- À professora Dra. Maria Elena Leyva González, pela co-orientação, participação e amizade que tiveram um papel importante no desenvolvimento de meu trabalho.
- À professora Dra. Márcia Gomes Oliveira, do Instituto Nacional de Tecnologia, pela preparação das misturas com polietileno e pela caracterização mecânica
- À professora Dra. Bluma Guenther Soares, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela execução da microscopia eletrônica de varredura.
- Ao professor Dr. Élcio Barrak, da Universidade Federal de Itajubá, pela análise termogravimétrica.
- À minha esposa Fernanda, por seu apoio e compreensão incondicional que tem me estimulado nos momentos mais difíceis.
- À minha família, por sua solidariedade, compreensão e incentivo ao meu desenvolvimento.
- Aos colegas de curso, que contribuíram com a amizade e discussões enriquecedoras.
- Aos professores do curso de mestrado pelo desenvolvimento do meu conhecimento teórico e científico.
- Aos funcionários da UNIFEI, em especial aqueles do Instituto de Ciências Exatas, pela colaboração necessária para realização deste trabalho.
- A CAPES e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	6
2.1. Objetivo Principal	6
2.2. Objetivos Específicos.....	6
CAPÍTULO 3 – POLÍMEROS CONJUGADOS.....	7
3.1. Introdução	7
3.2 Sistema π	9
3.3 Transporte eletrônico em polímeros conjugados.....	12
CAPÍTULO 4 – POLIANILINA	15
4.1. Introdução	15
4.2. Dopagem de Polianilinas por protonação.....	16
4.3. Síntese de Polianilinas	16
4.4. Estrutura e Morfologia de Polianilinas	17
CAPÍTULO 5 – MISTURAS POLIMÉRICAS COM POLIANILINA	19
5.1. Introdução	19
5.2. Técnica de mistura por polimerização “in situ”	19
5.3. Técnica de mistura em solução.....	20
5.3. Técnica de mistura por processamento mecânico de fusão	21
5.4. Pó de Borracha de Pneu em misturas poliméricas	21
CAPÍTULO 6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	23
6.1. Princípios básicos da teoria da percolação aplicada à condutividade elétrica de misturas	23
6.2. Espectroscopia de impedância.....	27
6.3. Espectroscopia dielétrica	34
CAPÍTULO 7 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
7.1. Materiais Utilizados.....	38
7.2. Equipamentos Utilizados	38

7.3. Métodos de Preparação das Amostras	39
7.3.1. Síntese química da polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (PANI.DBSA).....	39
7.3.2. Obtenção do pó de borracha de pneu de diferentes granulometrias	39
7.3.3. Síntese “in situ” da PANI.DBSA na presença de pó de borracha de pneu (PBP)	40
7.3.4. Preparação da mistura física de PBP/PANI.DBSA	40
7.3.5. Preparação da mistura por polimerização “in situ” da PANI.DBSA na presença do PBP.....	41
7.3.6. Preparação da mistura do PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA	41
7.4. Técnicas de Caracterização	42
7.4.1. Análise Termogravimétrica	42
7.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
7.4.3. Determinação da condutividade elétrica <i>dc</i>	44
7.4.4 Caracterização Elétrica <i>ac</i>	46
7.4.5. Caracterização Mecânica	47
CAPÍTULO 8 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	49
8.1 Caracterização Termogravimétrica.....	49
8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
8.3. Condutividade elétrica <i>dc</i>	53
8.4. Espectroscopia de impedância.....	59
8.5 Espectroscopia dielétrica das misturas PBP/PANI.DBSA.....	67
8.5.1 Condutividade elétrica <i>ac</i>	67
8.5.2 Propriedades dielétricas	69
8.6 Espectroscopia dielétrica das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA.....	74
8.7 Caracterização mecânica das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA.....	78
CAPÍTULO 9 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	80
CAPÍTULO 10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades [25].....	7
Figura 3.2 - Comparação da condutividade de alguns polímeros condutores: PA – Poliacetileno;.....	8
PANI – Polianilina; PP – Poli(p-fenileno); Ppi – Polipirrol.....	8
Figura 3.3 – Exemplos de polímeros conjugados, e seus respectivos <i>gaps</i> (lacunas de energia)	8
Figura 3.4 – Esquema de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição de orbitais sp^2 forma a ligação σ e a sobreposição dos orbitais p_z forma a ligação π	9
Figura 3.5 – Diagrama de orbitais moleculares ligante e antiligante de uma ligação dupla entre	10
carbonos.	10
Figura 3.6 – Superposição dos orbitais p_z na molécula de benzeno formando um sistema de elétrons π delocalizados.....	10
Figura 3.7 – (a) Bandas de energia formadas para a molécula de benzeno devido à sobreposição dos orbitais moleculares. (b) Distribuição de estados eletrônicos similar à estrutura de bandas de semicondutores inorgânicos para o polifenileno unidimensional e n tendendo a infinito.....	11
Figura 3.8 – (a) Desordem dos estados eletrônicos de um semicondutor orgânico, W é a diferença em energia entre os níveis e R , é a distância espacial entre os níveis de energia. (b) Distribuição gaussiana dos níveis HOMO e LUMO de energia, com representação dos níveis de defeitos estruturais e químicos no interior da região de energia proibida.....	12
Figura 3.9 – Esquema de níveis eletrônicos em um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por <i>hopping</i> . E_f : nível de Fermi; R : diferença da localização espacial entre os estados; W : distância energética entre os estados.	13
Figura 4.1 – a) Composição geral da polianilina indicando as unidades reduzidas e oxidadas; b) polímero completamente reduzido; c) polímero “meio” oxidado; d) polímero completamente oxidado.	15
Figura 4.2 – Esquemas de dopagem por protonação da polianilina obtendo-se o sal esmeraldina.....	16
Figura 6.1 – Percolação de um fluido através de um meio poroso, modelado por uma rede de canais interconectados (alguns dos quais bloqueados, aleatoriamente), ilustrando um processo de percolação.	24
Figura 6.2. Curva clássica da teoria de percolação, relacionando a condutividade de uma mistura polimérica versus a fração volumétrica do aditivo condutor (Nasr, 1999).	26
Figura 6.3 – Gráfico da impedância no plano complexo usando coordenadas retangulares e polares..	28
Figura 6.4 – (a) e (d) mostram dois circuitos RC comumente usados em espectroscopia de impedância; (b) e (e) mostram os gráficos de impedância; (c) e (f) mostram os gráficos de admitância de cada um dos circuitos respectivamente.....	29

Figura 6.5 – Gráfico no plano complexo na representação de impedância.....	31
Figura 6.6 – Modelo elétrico proposto para sistemas com perdas	33
Figura 6.7 – Capacitor de placas paralelas com superfície carregada (Ku, 1987).	34
Figura 7.1 – Esquema do equipamento utilizado para a preparação das misturas PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.....	41
Figura 7.2 – Corpos de provas para caracterização mecânica de PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.....	42
Figura 7.3 – Corpos de provas para caracterização elétrica de PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.....	42
Figura 7.4 – Amostras PBP/PANI.DBSA cobertas com uma camada fina de prata para contato elétrico.....	44
Figura 7.5 – Câmara de medições utilizada para caracterização elétrica.....	44
Figura 7.6 – Esquema de montagem utilizado para a determinação da condutividade elétrica <i>dc</i> das amostras de PBP/PANI.DBSA.....	45
Figura 7.7 – Amostras PBP/PANI.DBSA cobertas com uma camada fina de prata para uso de anel de guarda.....	45
Figura 7.8 – Esquema de montagem utilizado para a caracterização elétrica <i>ac</i> das amostras de PBP/PANI.DBSA, PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.....	46
Figura 7.9 – Curva típica de Tensão x Deformação para polímeros.....	48
Figura 8.1 – Análise termogravimétrica da PANI.DBSA. Taxa de aquecimento = 20°C/min; massa utilizada = 6,703mg; atmosfera = ar.....	49
Figura 8.2 – Comparação da análise termogravimétrica da PANI.DBSA, do PBP1000/PANI.DBSA e do PBP.....	50
Figura 8.3 – Análise termogravimétrica do PBP. Taxa de aquecimento = 20°C/min; massa utilizada = 17,314 mg; atmosfera = ar.....	51
Figura 8.4 – Micrografia obtida por MEV para a PANI.DBSA.....	51
Figura 8.5 – Micrografia obtida por MEV para a mistura física PBP1000/PANI.DBSA.....	52
Figura 8.6 – Micrografia obtida por MEV para a mistura “in situ” PBP1000/PANI.DBSA.....	52
Figura 8.7 – Micrografia obtida por MEV para a mistura física PBP320/PANI.DBSA. Ampliação (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes.....	53
Figura 8.8 – Micrografia obtida por MEV para a mistura “in situ” PBP320/PANI.DBSA. Ampliação (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes.....	53
Figura 8.9 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP/PANI.DBSA obtidas por diferentes técnicas de mistura com PBP1000.....	54
Figura 8.10 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP1000/PANI.DBSA e PBP320/PANI.DBSA obtidas por mistura física.....	55

Figura 8.11 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP1000/PANI.DBSA e PBP320/PANI.DBSA obtidas por mistura “in situ”.	56
Figura 8.12 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP/PANI.DBSA ajustadas pela lei de potência da teoria da percolação.	58
Figura 8.13 – Parte real da impedância em função da frequência para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP320.	60
Figura 8.14 – Curvas de impedância para diferentes concentrações PANI.DBSA em peso, preparada por mistura física com PBP1000.	61
Figura 8.15 – Curvas de impedância para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por mistura “in situ” com PBP1000.	61
Figura 8.16 – Curvas de impedância para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por mistura física com PBP320.	62
Figura 8.17 – Curvas de impedância das diferentes amostras PBP/PANI.DBSA contendo 20% do polímero condutor em peso.	63
Figura 8.18 – Tempo de relaxação em função da concentração de PANI.DBSA para diferentes misturas PBP/PANI.DBSA.	66
Figura 8.19 – Condutividade ac em função da frequência para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP320.	68
Figura 8.20 – Constante dielétrica relativa em função da frequência para as misturas PBP/PANI.DBSA preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP32.	70
Figura 8.21 – Perda dielétrica em função da frequência para as misturas PBP/PANI.DBSA preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP32.	72
Figura 8.22 – Fator de dissipação em função da frequência para as misturas PBP/PANI.DBSA preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP32.	73
Figura 8.23 – Condutividade ac em função da frequência para as misturas (a) PEAD/PBP-PANI.DBSA com diferentes concentrações de PBP/PANI.DBSA e (b) PEAD/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI.DBSA.	75
Figura 8.24 – Constante dielétrica em função da frequência para as misturas (a) PEAD/PBP-PANI.DBSA com diferentes concentrações de PBP/PANI.DBSA e (b) PEAD/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI.DBSA.	76

Figura 8.25 – Perda dielétrica em função da frequência para as misturas (a) PEAD/PBP-PANI.DBSA com diferentes concentrações de PBP/PANI.DBSA e (b) PEAD/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI.DBSA. 77

Figura 8.26 – Propriedades mecânicas das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA. 79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 6.1 – Aplicações da teoria de percolação.....	24
Tabela 8.1 – Condutividades <i>dc</i> das diferentes amostras de PBP/PANI.DBSA.....	57
Tabela 8.2 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes pela teoria da percolação.....	57
Tabela 8.3 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de impedância.....	64
Tabela 8.4 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente para cada amostra.....	65
Tabela 8.5 – Tempos de relaxação obtidos para as diferentes misturas PBP/PANI.DBSA.....	66
Tabela 8.6 – Condutividades <i>ac</i> das diferentes amostras de PBP/PANI.DBSA, $f = 50\text{Hz}$	67

LISTA DE ABREVIATURAS

BR	Borracha de Butadieno
CPE	Constant Phase Element
CSA	Ácido Canforsulfônico
DBSA	Ácido Dodecilbenzenossulfônico
ddp	Diferença de potencial
EPDM	Poli (etileno- <i>co</i> -propileno- <i>co</i> -dieno)
EVA	Poli (etileno- <i>co</i> -acetato de vinila)
PIC	Polímeros Intrinsecamente Condutores
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Borracha Nitrílica
PANI	Polianilina
PANI.DBSA	Polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico
PANI.CSA	Polianilina dopada com ácido canforsulfônico
PANI.HCl	Polianilina dopada com ácido clorídrico
PANI.TSA	Polianilina dopada com ácido toluenossulfônico
PBP	Pó de borracha de pneu
PBP320	Pó de Pneu com granulometria menor que 320 μ m
PBP1000	Pó de Pneu com granulometria média entre 630 μ m e 1000 μ m
PBP/PANI.DBSA	Mistura polimérica entre a polianilina dopada com DBSA e PBP
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEAD/PANI.DBSA	Mistura polimérica entre a polianilina dopada com DBSA e PEAD
PEAD/PBP-PANI.DBSA	Mistura polimérica entre a mistura PBP/PANI.DBSA e PEAD
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
SBS	Poli (estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno)
SEBS	Poli (estireno- <i>b</i> -(etileno- <i>a</i> -butadieno)- <i>b</i> -estireno)
TGA	Análise Termogravimétrica
TSA	Ácido toluenossulfônico
VRH	Variable Range Hopping

RESUMO

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que atrai considerável atenção dos pesquisadores devido a seu comportamento eletroquímico peculiar e sua boa estabilidade química e ambiental. Inúmeros trabalhos sobre preparação de polímeros condutores contendo uma matriz polimérica e a PANI têm relatado a obtenção de materiais com boas características físicas e químicas, indicando possibilidades promissoras para a utilização da PANI. A incorporação de frações de pó de borracha de pneu (PBP) em mistura com termoplásticos e elastômeros pode ser uma opção para o reaproveitamento do PBP, aumentando o mercado de reciclagem da borracha e incentivando a preocupação com o meio ambiente. Neste trabalho é apresentado o estudo das propriedades elétricas de misturas poliméricas da polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (PANI.DBSA) e o PBP (PBP/PANI.DBSA) e também das misturas poliméricas utilizando uma matriz termoplástica de PEAD com PANI.DBSA e com PBP/PANI.DBSA. São apresentadas todas as etapas de preparação e caracterização destas misturas poliméricas. As misturas PBP/PANI.DBSA foram caracterizadas através de medidas da condutividade dc e ac , e também por medidas das propriedades dielétricas. Os resultados da caracterização das misturas PBP/PANI.DBSA foram interpretados em função da morfologia das misturas preparadas por diferentes técnicas e com diferentes granulometrias de PBP, indicando forte dependência tanto da técnica de preparação quanto da granulometria do PBP utilizado. Todas as misturas preparadas apresentaram um comportamento percolativo para a condutividade dc . As propriedades dielétricas das misturas indicaram a presença de processos de relaxação a baixas frequências, relacionadas à polarização interfacial e/ou nos eletrodos. As misturas com a matriz termoplástica foram caracterizadas através de medidas das propriedades dielétricas e medidas das propriedades mecânicas. Os resultados obtidos da caracterização mecânica indicaram perda considerável da resistência e da elasticidade da mistura causada pela baixa interação entre a matriz de PEAD e os materiais condutores utilizados (PANI.DBSA e PBP/PANI.DBSA). Os resultados da caracterização dielétrica indicaram a influência do conteúdo de negro de fumo do PBP na perda dielétrica da mistura PEAD/PBP-PANI.DBSA.

ABSTRACT

The polyaniline (PANI) is a polymer that attracts the researchers' considerable attention due to its particular electrochemistry behavior and its good chemical stability and environmental stability. Countless works about conducting polymer preparation containing a polymeric matrix and PANI have been telling the materials obtained with good physical and chemical characteristics, indicating promising possibilities for the PANI use. Among the used polymeric matrix it can mention thermoplastic and elastomeric matrix. The fractions incorporation of ground tire rubber (GTR) in thermoplastic and elastomeric matrix blends is an option for GTR reclaiming, increasing the rubber recycle market and motivating the environment concern. In this work is presented the electrical and mechanical properties study of polymer blends among the dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline (PANI.DBSA) and GTR (GTR/PANI.DBSA) and also of the polymer blends using a HDPE thermoplastic matrix with PANI.DBSA and with GTR/PANI.DBSA. All the preparation and characterization stages of this polymer blend are presented. The GTR/PANI.DBSA blends were characterized through conductivity *dc* and *ac* measures, and also for dielectrics properties measures. The GTR/PANI.DBSA blends characterization results were interpreted in function of the blends morphology. Different techniques and GTR particle size were used to prepare the blends. The blends containing HDPE as thermoplastic matrix were characterized through dielectrics properties measures and mechanical properties measures. The results of mechanical properties indicated a considerable loss of blend resistance strength and blend elasticity caused by the low interaction between the HDPE thermoplastic matrix and the conductive materials used (PANI.DBSA and GTR/PANI.DBSA). The dielectrics characterization results indicated that the carbon black present in GTR influences the dielectric loss of the HDPE/GTR-PANI.DBSA blend.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O descobrimento dos polímeros intrinsecamente condutores devia ter sido a solução para a obtenção de plásticos condutores, pois teoricamente, eles deveriam combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. No entanto, isto não foi possível até o momento devido às baixas propriedades mecânicas que estes polímeros apresentam. Assim, uma das áreas de maior pesquisa neste campo é o desenvolvimento de polímeros condutores que possam ser processáveis [1].

A polianilina (PANI) é uma das famílias mais estudada de polímeros intrinsecamente condutores. Isto devido à sua facilidade de síntese, boa estabilidade ambiental e relativamente alta condutividade elétrica [2]. Tradicionalmente, a PANI é obtida por via química na forma de pó com baixo grau de cristalinidade e orientação molecular, o que está associado com valores médios de condutividade elétrica [3]. No seu estado não-dopado (base de esmeraldina EB) é ligeiramente solúvel em alguns solventes polares e na forma dopada (sal de esmeraldina ES) só é solúvel em ácidos concentrados, isto faz com que a PANI seja classificada como um material de difícil tratamento. Esta característica é resultado de sua estrutura química, que combina a presença de anéis aromáticos e duplas ligações conjugadas a uma forte interação de pontes de hidrogênio entre cadeias adjacentes, provocando uma significativa rigidez da cadeia macromolecular e fazendo com que este polímero seja insolúvel nos solventes orgânicos comuns [4].

Em 1992 foi desenvolvido o método conhecido como “processabilidade induzida pelo contra-íon”, o qual consiste em realizar a protonação da EB com ácidos orgânicos funcionalizados fazendo com que o contra-íon melhore a solubilidade da PANI em solventes orgânicos comuns e facilite sua processabilidade por fusão [5]. Diversas metodologias foram seguidas para realizar a protonação com ácidos orgânicos funcionalizados, uma das mais importantes consistiu na síntese de PANI em emulsão na presença do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) permitindo a formação do sal polimérico, PANI.DBSA, condutor e solúvel em solventes orgânicos comuns [3].

Uma das áreas de pesquisa que também pretende resolver o problema da processabilidade dos polímeros intrinsecamente condutores é aquela que busca o desenvolvimento de misturas poliméricas condutoras com polímeros convencionais adequados. A partir da dopagem da EB com ácidos orgânicos funcionalizados surgiu-se a

possibilidade de mistura entre a PANI e polímeros convencionais, pois esta dopagem aumenta a estabilidade térmica da PANI permitindo seu processamento a temperaturas em torno de 150°C [6-8] melhorando sua solubilidade em solventes comuns aos polímeros convencionais possibilitando sua mistura em solução [9,10].

Várias misturas entre polímeros convencionais e polímeros intrinsecamente condutores têm sido desenvolvidas nas últimas décadas. Materiais poliméricos condutores com características de termoplásticos, elastômeros e elastômeros-termoplásticos (preparados por diversos procedimentos) têm encontrado amplas aplicações como materiais antiestáticos, sensores de pressão e absorvedores de radiação eletromagnética [11-15].

Entre os polímeros convencionais utilizados nestas misturas está a borracha, que após a descoberta do processo de vulcanização, passou a desempenhar um papel importante na indústria mundial, sendo largamente utilizada. Este processo confere à borracha melhor resistência mecânica e maior elasticidade possibilitando diversas aplicações, sendo uma delas a produção de pneus para veículos automotivos, que são compostos aproximadamente por 14% de borracha natural, 27% de borracha sintética (BR (butadieno) e SBR (copolímero estireno-butadieno)), 28% de negro de fumo, 14% de aço e 16% de outros materiais (tecido, óleos, pigmentos) [16].

Com o desenvolvimento da indústria automobilística no século XX, o consumo de pneus aumentou consideravelmente. No Brasil são colocados no mercado, aproximadamente, 61 milhões de pneus por ano sendo que cerca de 38 milhões são resultado da produção nacional e 23 milhões são pneus reaproveitados (usados importados e recauchutados). Deste total, pelo menos 50% dos pneus produzidos anualmente são descartados e dispostos em locais inadequados, com um passivo ambiental superior a 100 milhões de pneus [17].

Uma vez que existe no mundo inteiro uma grande preocupação com a preservação ambiental é necessário o estabelecimento urgente de iniciativas racionais para o descarte ou para reutilização destes pneus descartados. O descarte destes pneus implica em custos financeiros como, por exemplo, transporte e manutenção de aterros, tornando-se negativo do ponto de vista econômico e ecológico. Sendo assim, a reutilização surge como uma tentativa de solucionar tais problemas [18].

Para o reaproveitamento destes pneus, é preciso haver reciclagem. No entanto, a reciclagem dos pneus sem condições de rodagem ou reforma ainda é um desafio, pois a composição da borracha vulcanizada confere a este material alta resistência química e física, fazendo da reciclagem um processo complexo e ainda não viável economicamente [17,19].

Um dos principais mercados para a reutilização desse material é a indústria de artefatos de borracha que, após a trituração dos pneus, regenera a borracha mediante a adição de óleos aromáticos e produtos químicos desvulcanizantes. Com a pasta resultante deste processo as indústrias produzem tapetes de automóveis, solados de sapato, pisos industriais e borrachas de vedação, entre outros. No entanto, os processos atuais utilizam, em geral, metodologias complexas, o que encarece e limita sua aplicação em larga escala [17,19].

Para o uso da borracha em misturas é necessário realizar o processo de vulcanização, para aumentar sua resistência mecânica. Porém, a vulcanização de misturas entre borracha e polímeros condutores prejudica os valores de condutividade elétrica do produto final [20-22].

Assim, este trabalho tem como objetivo introduzir a borracha já vulcanizada, proveniente da trituração de pneus usados, em composições poliméricas com a polianilina. Este procedimento permitirá aproveitar as características elastoméricas da borracha vulcanizada sem afetar as propriedades elétricas da polianilina e, de maneira inovadora, aproveitar a borracha proveniente do pneu descartado.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

Este trabalho de dissertação tem como principal objetivo obter uma mistura polimérica condutora através da mistura da polianilina dopada com dodecilbenzenossulfônico (PANI.DBSA) e pó de borracha de pneu (PBP) de diferentes granulometrias. A mistura (PBP/PANI.DBSA) será processada com polietileno de alta densidade (PEAD) a fim de obter um material condutor de eletricidade com características mecânicas de resistência e elasticidade melhores que aquelas apresentadas pelo polímero condutor.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação da mistura polimérica PBP/PANI.DBSA a partir da :
 - Síntese química da polianilina em dispersão aquosa do pó de borracha de pneu de diferentes granulometrias;
 - Mistura física em almofariz da polianilina com o pó de borracha de pneu de diferentes granulometrias;
- Preparação de mistura com polietileno de alta densidade, PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA;
- Estudo das propriedades térmicas e da morfologia da mistura polimérica PBP/PANI.DBSA;
- Caracterização elétrica *ac* e *dc* das misturas poliméricas PBP/PANI.DBSA, PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA;
- Avaliação das propriedades mecânicas das diferentes composições das misturas poliméricas PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.

CAPÍTULO 3 – POLÍMEROS CONJUGADOS

3.1. Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC – polímeros intrinsecamente condutores) têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta [23], tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas (figura 3.1). Isto, porque estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados Metais Sintéticos (“Synthetic Metals”) [24].

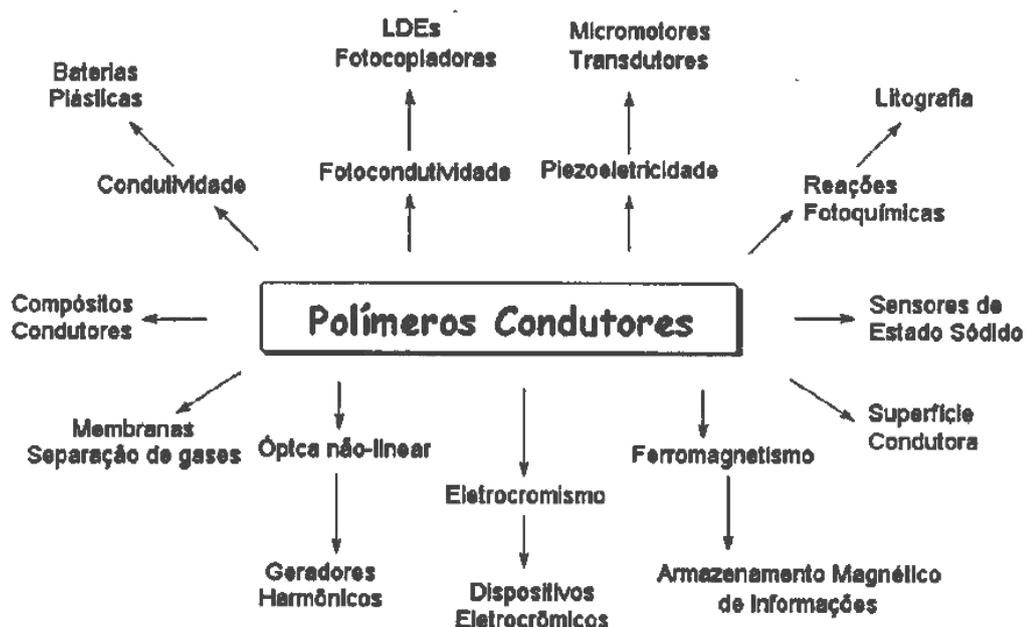


Figura 3.1 – Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades [25].

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 [23], pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade, $\sigma = 10^{-5}$ S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^2$ S/cm). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contra-íon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor).

A figura 3.2 mostra uma comparação da condutividade de alguns destes polímeros com polímeros isolantes, metais e semicondutores.

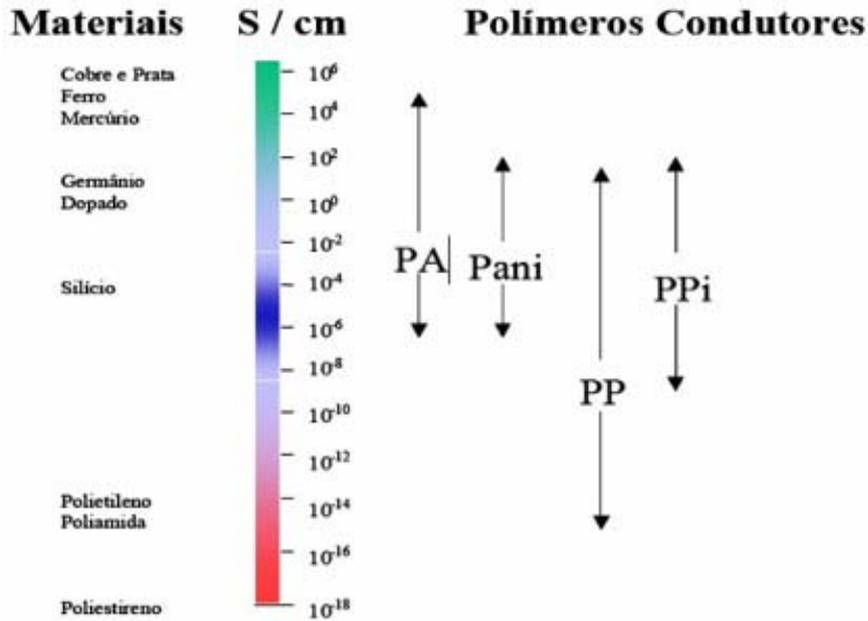


Figura 3.2 - Comparação da condutividade de alguns polímeros condutores: PA – Poliacetileno; PANI – Polianilina; PP – Poli(p-fenileno); PPI – Polipirrol.

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros conjugados (figura 3.3), que têm baixo potencial de oxidação. Estes possuem ligações químicas que levam ao aparecimento de um elétron desemparelhado (elétron π) por átomo de carbono. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula [26].

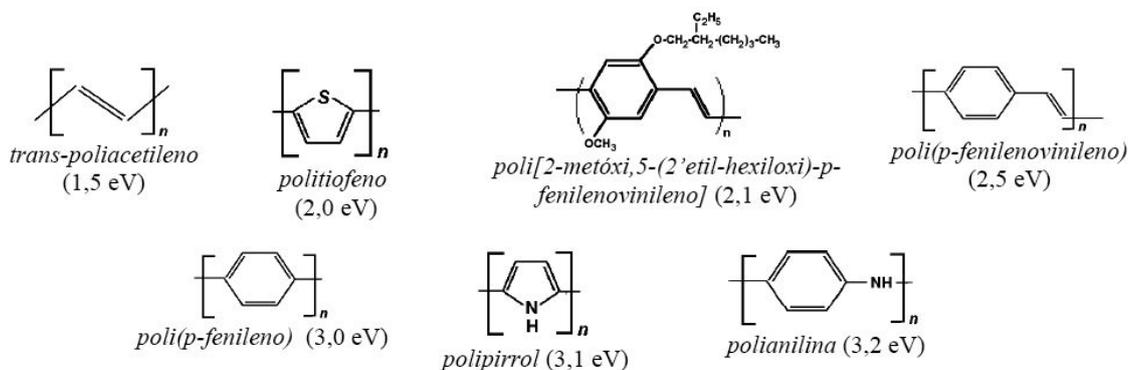


Figura 3.3 – Exemplos de polímeros conjugados, e seus respectivos *gaps* (lacunas de energia)

Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores como: polifenílenos, polipirróis, politiofenos, e polianilinas. O poliacetileno [23] ainda é o polímero que alcançou o maior valor de condutividade, igualando-se ao cobre (10^5 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental, insolubilidade e infusibilidade do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

3.2 Sistema π

A presença de ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) é a principal responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros conjugados. Como as ligações envolvendo o carbono correspondem às principais ligações presentes numa cadeia polimérica é necessário entender como essas ligações influenciam as propriedades destes polímeros. A configuração eletrônica do carbono isolado em seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, porém em sistemas conjugados a configuração de menor energia é aquela onde o átomo de carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 (com três elétrons por átomo) e um orbital remanescente p_z que se localiza perpendicularmente ao plano que contém os orbitais sp^2 , como mostrado na figura 3.4 [27]. Este fenômeno de hibridização ocorre devido a diferença de energia ser muito pequena entre os orbitais $2s$ e $2p$, levando a superposição dos mesmos e formando assim orbitais híbridos com configurações: sp , sp^2 e sp^3 .

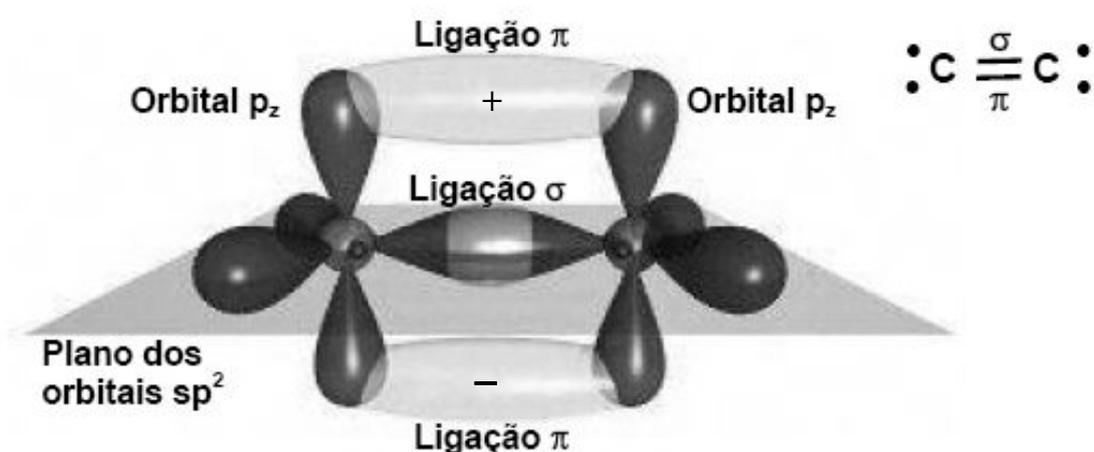


Figura 3.4 – Esquema de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição de orbitais sp^2 forma a ligação σ e a sobreposição dos orbitais p_z forma a ligação π .

A superposição das funções de onda destes orbitais atômicos pode ser construtiva ou destrutiva, levando à formação de orbitais moleculares denominados ligante e antiligante (\ast), respectivamente. Assim, em uma ligação dupla entre carbonos há a formação de quatro orbitais moleculares: σ , σ^\ast , π e π^\ast (figura 3.5). A configuração mais estável é aquela onde dois elétrons ocupam os orbitais moleculares σ e π [28].

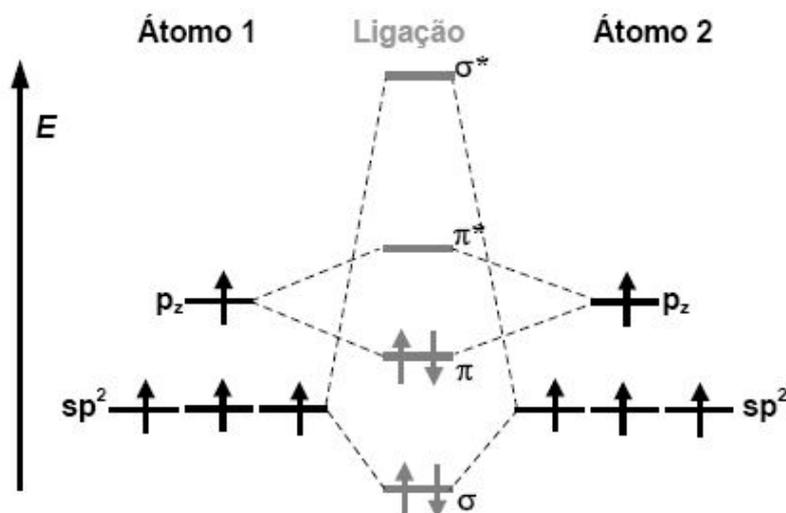


Figura 3.5 – Diagrama de orbitais moleculares ligante e antiligante de uma ligação dupla entre carbonos.

Pode-se observar na figura 3.5 que a diferença de energia entre os orbitais π e π^\ast é menor que entre os orbitais σ e σ^\ast , indicando que a ligação σ é mais forte que a ligação π . Na molécula de benzeno C_6H_6 , por exemplo, os elétrons das ligações π , por apresentarem ligações mais fracas, estão delocalizados no anel aromático, permitindo que a densidade de probabilidade eletrônica se espalhe pela molécula (figura 3.6) ao contrário dos elétrons da ligação σ onde a densidade de probabilidade eletrônica se concentra entre os átomos de carbono e hidrogênio [28].

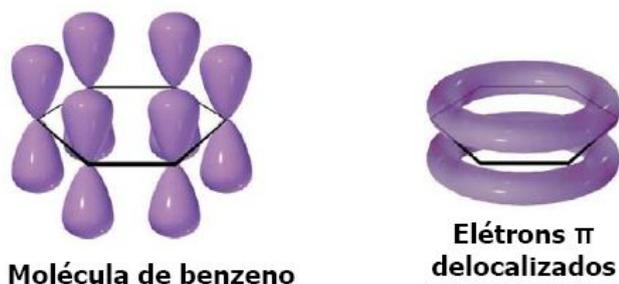


Figura 3.6 – Superposição dos orbitais p_z na molécula de benzeno formando um sistema de elétrons π delocalizados.

Numa cadeia polimérica ideal a interação entre os orbitais π irá fazer com que o elétron fique totalmente delocalizado. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema π irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A figura 3.7(a) ilustra qualitativamente a formação dos níveis de energia para uma molécula de benzeno. Estendendo esta análise para o polímero polifenileno, composto de n moléculas de benzeno ligadas entre si, ocorre uma grande sobreposição de orbitais. Se considerarmos n muito grande, e o polifenileno como uma molécula unidimensional ideal, forma-se uma banda de energia similar àquela encontrada para semicondutores inorgânicos (figura 3.7(b)). A banda π corresponde à banda de valência (BV) e o nível de energia mais alto ocupado nesta banda é denominado HOMO (highest occupied molecular orbital). A banda π^* corresponde à banda de condução (BC) e o nível de energia mais baixo desocupado nesta banda é denominado LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) [29].

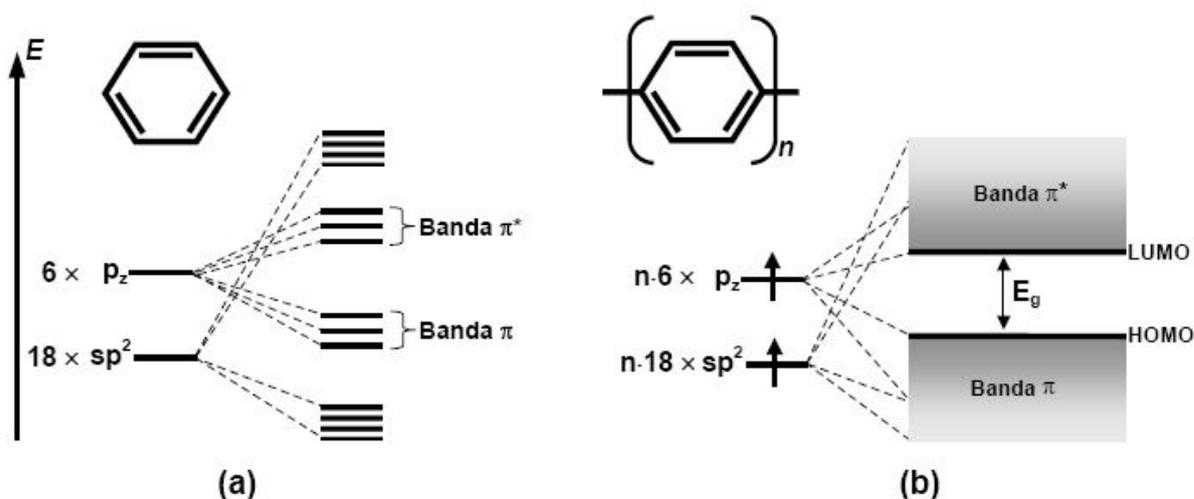


Figura 3.7 – (a) Bandas de energia formadas para a molécula de benzeno devido à sobreposição dos orbitais moleculares. (b) Distribuição de estados eletrônicos similar à estrutura de bandas de semicondutores inorgânicos para o polifenileno unidimensional e n tendendo a infinito.

A diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO é conhecida como lacuna de energia (*gap* ou *band gap*). Em muitos polímeros conjugados, este valor está entre 1,5V e 3,5V (figura 3.3) por isso eles são freqüentemente chamados de semicondutores orgânicos.

3.3 Transporte eletrônico em polímeros conjugados

Este modelo de bandas contínuas é idealizado para polímeros de cadeia infinita onde os efeitos das extremidades e os defeitos configuracionais são desprezados. Os polímeros podem apresentar uma distribuição de cadeias com comprimentos diferentes além de uma morfologia desorganizada formada por cadeias descontínuas e entrelaçadas. Estes defeitos produzem variações locais nos níveis HOMO e LUMO (figura 3.8(a)). Assim, uma maneira conveniente de representar o diagrama de bandas nestes materiais é através de uma distribuição gaussiana de estados (figura 3.8(b)) [30].

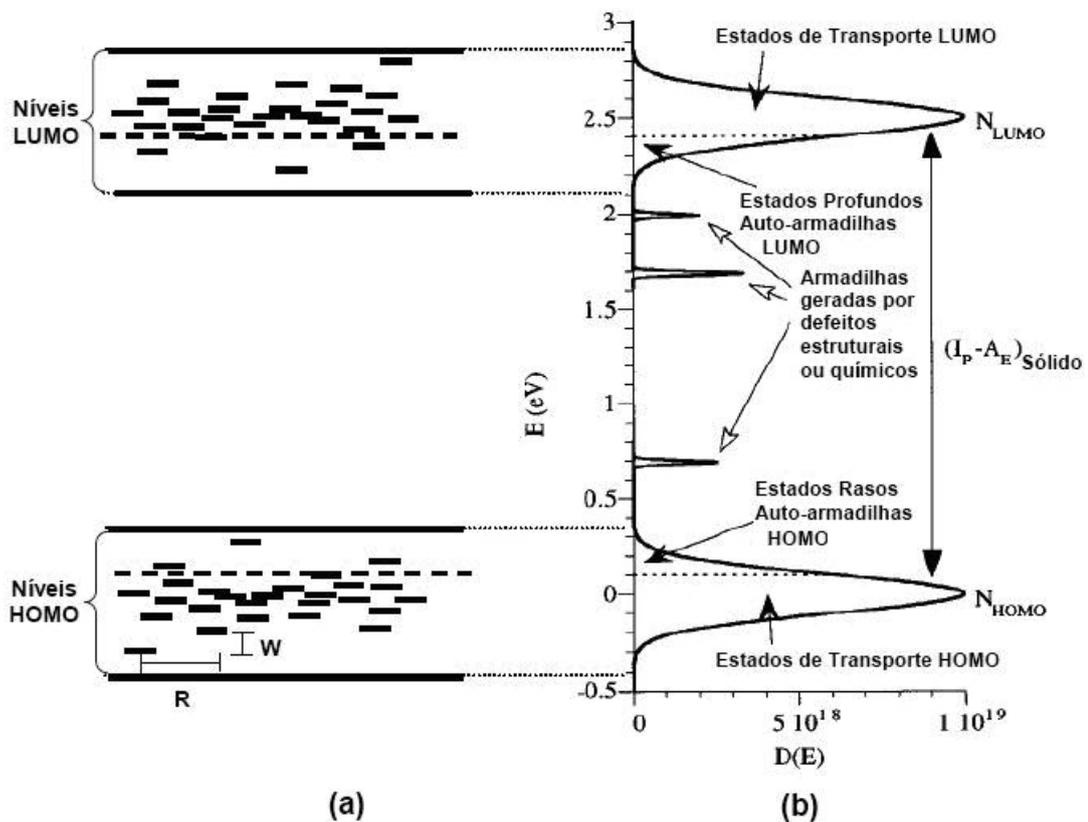


Figura 3.8 – (a) Desordem dos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico, W é a diferença em energia entre os níveis e R , é a distância espacial entre os níveis de energia. (b) Distribuição gaussiana dos níveis HOMO e LUMO de energia, com representação dos níveis de defeitos estruturais e químicos no interior da região de energia proibida.

Neste modelo, o transporte ocorre nas regiões de maior densidade de estados, ou seja, onde a distância (R) e a diferença energética (W) entre os estados são menores. Nas regiões de menor densidade de estados, próximas às bordas das gaussianas, a transição entre estados é desfavorecida.

Outro aspecto importante é o surgimento de defeitos que derivam de vários aspectos, por exemplo, inserção de impurezas durante a síntese química (defeitos químicos) e quebra de ligações químicas na cadeia polimérica (defeitos estruturais). Estes defeitos criam níveis intermediários entre os níveis HOMO e LUMO podendo ser eletricamente ativos e agir como armadilhas de carga desempenhando um papel importante no transporte de cargas destes polímeros.

O transporte de cargas nestes polímeros é diferente daquele que ocorre em materiais eletrônicos cristalinos. Os elétrons em uma rede cristalina estão livres e se movem em um potencial periódico. Estes elétrons possuem estados estacionários como consequência da periodicidade do potencial e estão delocalizados por todo o cristal [31]. Em semicondutores orgânicos amorfos surgem estados localizados, distribuídos de forma aleatória, devido ao potencial não periódico no qual os elétrons se movem [32]. O transporte de elétrons entre estes estados localizados, feito através do tunelamento assistido por fônons, é conhecido por “*hopping*” (saltos) [33].

A figura 3.9 mostra um diagrama esquemático de uma estrutura de bandas com estados localizados no “*gap*” distribuídos aleatoriamente no espaço e em termos de energia com o nível de Fermi indicado no centro do “*gap*”. Os elétrons tunelam de sítios ocupados para sítios vazios com ajuda de fônons. A dependência da condutividade por *hopping* com a temperatura é descrita apropriadamente pela teoria VRH (*Variable Range Hopping*). Com o aumento da temperatura mais fônons estarão disponíveis para assistir uma transição para níveis de mais alta energia, aumentando assim a probabilidade de tunelamento e conseqüentemente a condutividade.

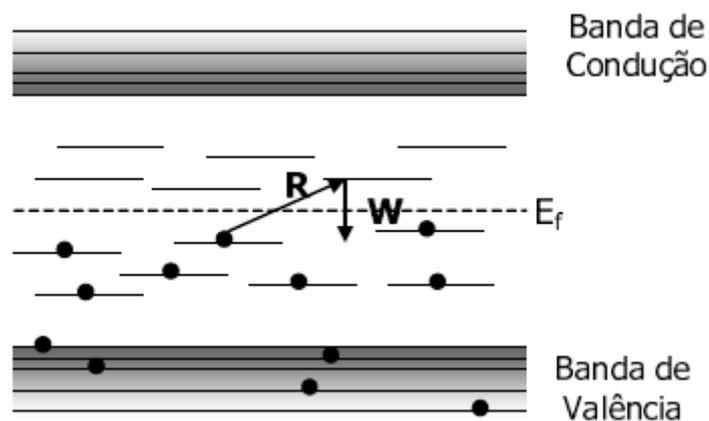


Figura 3.9 – Esquema de níveis eletrônicos em um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por *hopping*. E_f : nível de Fermi; R: diferença da localização espacial entre os estados; W: distância energética entre os estados.

A expressão da condutividade em função da temperatura, segundo a teoria VRH, é:

$$\sigma(T) = \sigma_o(T) \exp \left[- \left(\frac{T_o}{T} \right)^{\frac{1}{1+n}} \right] \quad (3.1)$$

Na equação 3.1 n é a dimensão do sistema onde o processo de *hopping* ocorre e $\sigma_o(T)$ está relacionado com a distância média de *hopping*. A temperatura característica T_o está relacionada com o inverso do comprimento de localização e com a densidade eletrônica no nível de Fermi. Para $n = 1$ o mecanismo de transporte é conhecido na literatura por mecanismo de Efros. Para $n = 3$ o mecanismo de transporte é conhecido na literatura por mecanismo de Mott.

CAPÍTULO 4 – POLIANILINA

4.1. Introdução

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) (figura 4.1a) é composta por y e $1-y$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. Ela pode existir em diferentes estados de oxidação variando do estado completamente reduzido, leucoesmeraldina (figura 4.1b), onde $y = 1$, até o estado completamente oxidado, pernigranilina (figura 4.1d), onde $y = 0$. O estado “meio” oxidado, ($y = 0,5$), chamado esmeraldina (figura 4.1c) é composto de uma seqüência de duas unidades benzenóides e uma unidade quinóide [34].

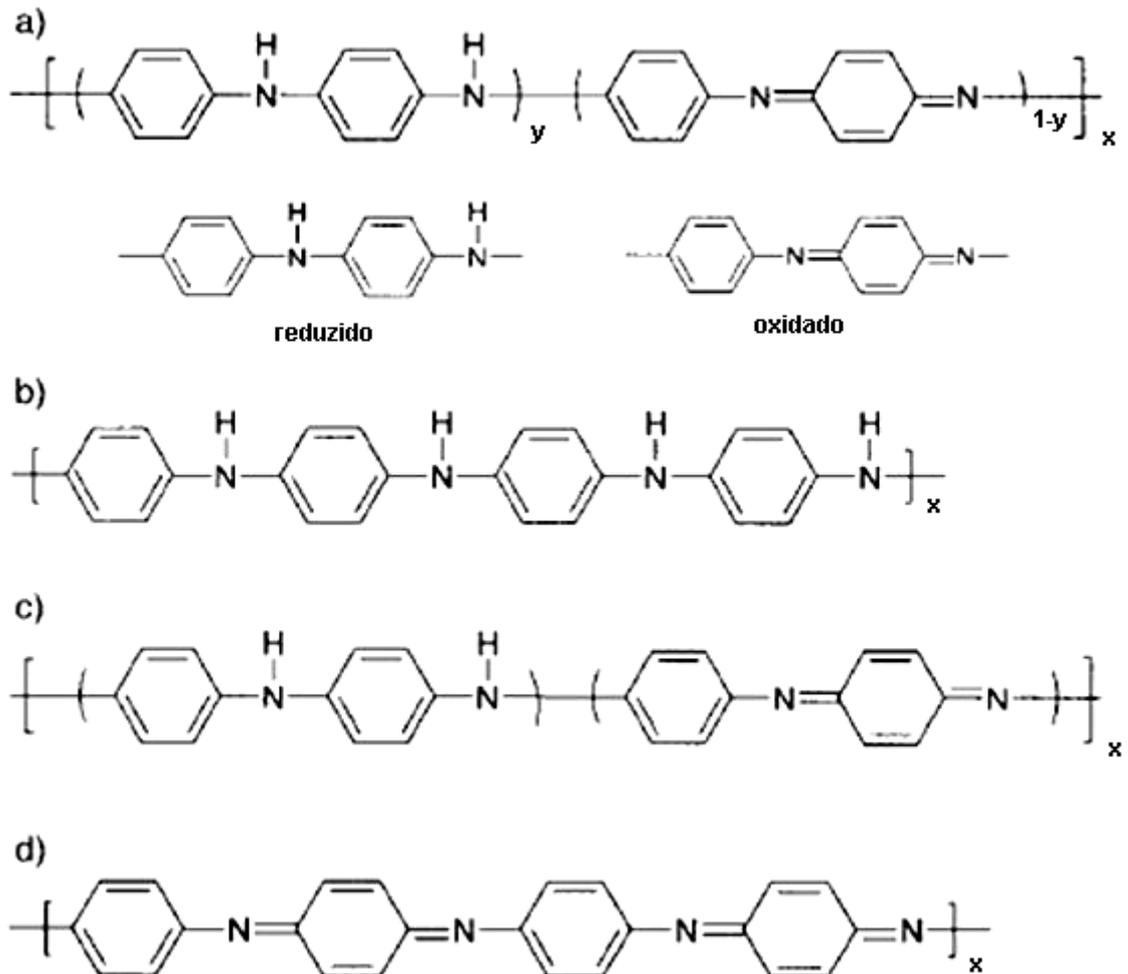


Figura 4.1 – a) Composição geral da polianilina indicando as unidades reduzidas e oxidadas; b) polímero completamente reduzido; c) polímero “meio” oxidado; d) polímero completamente oxidado.

4.2. Dopagem de Polianilinas por Protonação

A forma dopada da polianilina altamente condutora pode ser obtida a partir da dopagem por protonação. A dopagem por protonação é aquela que ocorre sem a alteração do número de elétrons (oxidação ou redução) associado à cadeia polimérica. A protonação da base esmeraldina (figura 4.2) ocorre em solução aquosa ácida (HX) e produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando a formação do sal de esmeraldina. A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (MOH) [35].

Os demais polímeros condutores [36] possuem em geral íons de carbono, porém o sal de esmeraldina difere destes apresentando-se como um polímero no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

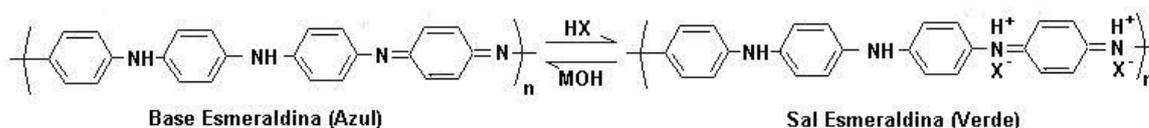


Figura 4.2 – Esquemas de dopagem por protonação da polianilina obtendo-se o sal esmeraldina.

O tipo de dopante utilizado (ácido inorgânico, ácido orgânico ou poliácido) influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, morfologia, estabilidade térmica e condutividade elétrica.).

4.3. Síntese de Polianilinas

A PANI pode ser sintetizada quimicamente na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado (síntese convencional), ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes [37]. O baixo custo do monômero aliado à facilidade de síntese e de dopagem da polianilina fazem com que a síntese desse polímero seja economicamente viável já sendo comercializada por algumas indústrias, para aplicações especiais num primeiro estágio.

A síntese química convencional [38,39] da PANI tem a grande vantagem de produzir um polímero de massa molar relativamente alta e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde.

Por outro lado, a síntese eletroquímica [40] da PANI possui algumas vantagens sobre a síntese química convencional: não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização “in situ” por técnicas espectroscópicas; e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada.

As condições de síntese da PANI também influenciam nas características estruturais e morfológicas bem como nas suas propriedades finais. Vários estudos têm sido realizados para selecionar as condições mais apropriadas de síntese que podem melhorar a condutividade elétrica e demais propriedades do polímero [41- 44].

4.4. Estrutura e Morfologia de Polianilinas

A estrutura e morfologia da PANI dependem não só do método de síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) e das condições de processamento do polímero. Desta forma, um grande número de estruturas amorfas e cristalinas, com diferentes morfologias, pode ser obtido devido à variedade de métodos de síntese e de dopantes existentes. A estrutura mais estudada – até agora e também a melhor definida – é a da PANI não dopada e a dopada com HCl.

A polianilina foi considerada durante muito tempo um material amorfo [45], porém recentemente detectou-se em medidas por difração de raios-X um grau de cristalinidade de até 50% [46,47]. Isto é muito interessante, pois sabe-se que para os polímeros condutores em geral, a condutividade elétrica aumenta com o grau de orientação e cristalinidade do polímero [48].

Os primeiros estudos, nesta área, foram realizados por Wang *et al.* [48] que demonstraram que a polianilina não dopada apresentava difratogramas de difração de raios-X característicos de uma amostra amorfa. Entretanto quando o polímero é dopado com HCl a cristalinidade aumenta de 5 % (pH = 6) para até 30 % (pH = 0-1). Observou-se que as condições de polimerização influenciam na cristalinidade, sendo que os maiores valores obtidos foram para a síntese com persulfato de amônio e ácido clorídrico.

Altos valores de condutividade observados recentemente [49] para a PANI de alta massa molar ($\sigma = 7.000 \text{ S/cm}$) foram obtidos para um polímero basicamente amorfo. Isto dá ensejo à controvérsia quanto ao efeito da cristalinidade e confirma a grande influência da microestrutura apresentada pelo polímero.

A investigação da morfologia superficial da polianilina tem sido realizada predominantemente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, mostrando ser dependente das condições de síntese, dopagem e processamento. Estudos em polianilina sintetizada por via química (em pó) apresentaram uma morfologia granular, para amostras dopadas e não dopadas. Contudo, o tamanho de grão apresentou-se maior para o polímero dopado. Mais tarde uma morfologia fibrilar para o polímero foi obtida para filmes de PANI e derivados [50,51].

A morfologia da PANI obtida por via eletroquímica também é influenciada pelas condições de síntese. Observou-se uma morfologia fibrilar quando a eletro-síntese, a um potencial constante, foi realizada nos ácidos perclóricos ou tetrafluorobóricos, e granular nos ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico [49]. O fator determinante do tamanho destas estruturas foi atribuído à taxa de polimerização, de maneira que baixas velocidades de reação favoreceram a formação de agregados poliméricos maiores. As polianilinas com estruturas fibrilares apresentaram maior resistência mecânica que as granulares [49].

A polianilina [52], assim como outros polímeros [53], pode formar géis quando em solução. Isto permite a obtenção de filmes-géis de polianilina que possuem uma estrutura reticulada de moléculas poliméricas unidas entre si por micro-domínios cristalinos. Nestes filmes, os micro-domínios funcionam como ligações cruzadas físicas.

A polianilina na forma de filmes convencionais, filmes-géis ou de fibras pode também ter uma morfologia bastante orientada. Isto é conseguido pelo processamento através da técnica de estiramento por zona, na qual o aquecimento é localizado para evitar a relaxação das cadeias após a orientação [52].

CAPÍTULO 5 – MISTURAS POLIMÉRICAS COM POLIANILINA

5.1. Introdução

Embora vários polímeros condutores tenham sido sintetizados e investigados, a polianilina, o polipirrol, o politiofeno e seus derivados são freqüentemente os mais utilizados devido à combinação das propriedades elétricas com uma boa estabilidade, baixo custo e facilidade de síntese e tratamento [54]. Em algumas revisões no assunto podem-se encontrar várias tentativas de aplicações práticas para estes polímeros [55-61], porém nas últimas décadas os esforços se voltaram para seu uso em misturas com polímeros convencionais [62-66]. Esta tendência ocorreu pela necessidade de substituir os aditivos condutores inorgânicos tradicionais (negro de fumo, grafite, fibras de carbono e metais pulverizados) e de melhorar a processabilidade, as propriedades mecânicas e a estabilidade dos polímeros condutores. Estas misturas poliméricas possibilitaram aplicações dos polímeros condutores em diferentes áreas, como blindagem eletromagnética e absorção de microondas [67,68], dissipação de eletricidade estática [4], colas condutoras [69], membrana de materiais condutores [70], tintas anticorrosivas [71] e sensores [72,73].

Entre os polímeros condutores a PANI é conhecido como tendo provavelmente a melhor combinação de estabilidade, condutividade, e baixo custo [5,74,75]. Como conseqüência, suas misturas condutoras estão bem próximas de aplicações em larga escala [62,67-73]. Porém, a escolha do melhor método para produzir estas misturas com características específicas ainda é um problema não resolvido. O problema surge porque o método de produção influencia significativamente nas propriedades da mistura. Entre os principais métodos utilizados estão: mistura por polimerização “in situ”, mistura em solução e mistura mecânica, cada um deles tendo vantagens e limitações.

5.2. Técnica de mistura por polimerização “in situ”

A mistura da PANI por polimerização “in situ” é uma técnica de grande interesse, pois permite obter em uma única etapa um material polimérico facilmente processável, com baixo limiar de percolação, transparência e relativamente alta condutividade elétrica. Como a maioria dos polímeros isolantes utilizados nestas misturas são incompatíveis com a PANI,

este processo permite obter uma melhor mistura entre os dois componentes que aquela obtida por mistura mecânica [76].

Esta mistura consiste em polimerizar o monômero correspondente ao polímero condutor na presença da matriz isolante. Nestes sistemas, a utilização de ácidos orgânicos funcionalizados como dopantes constitui um aspecto importante porque conferem estabilidade à emulsão ao agir como surfactante mantendo-a homogênea durante a polimerização da anilina. Outra vantagem das misturas preparadas por polimerização “in situ” é que podem ser processadas tanto por fusão como por solução [77].

Na literatura se reporta alguns trabalhos onde são obtidas misturas por polimerização “in situ” entre a polianilina e elastômeros como, SBS [78,79], SEBS sulfonado [80] e NBR [21]. Estas misturas apresentaram altas condutividades e este método aumentou a compatibilidade entre a PANI e a matriz polimérica utilizada, resultando assim num limiar de percolação mais baixo que aqueles apresentados por outras técnicas de mistura.

5.3. Técnica de mistura em solução

A mistura da PANI por solução é comumente preparada a partir da dissolução da PANI e da matriz isolante em um solvente comum. Este método de mistura se tornou possível após o desenvolvimento da técnica de processabilidade induzida pelo “contra-íon” que envolve a obtenção de complexos poliméricos formados pela polianilina e sua protonação com ácidos orgânicos funcionalizados (DBSA, CSA, TSA, etc) [5]. Estes dopantes, além de tornar a polianilina condutora, melhoram sua solubilidade em solventes comuns o que facilita a obtenção de misturas entre a polianilina e polímeros convencionais.

Este método consiste em dissolver tanto a PANI dopada com ácidos orgânicos funcionalizados quanto a matriz polimérica a ser utilizada em um solvente comum. Após a homogeneização das soluções de PANI e da matriz polimérica, estas são misturadas e finalmente filmes da mistura polimérica são obtidos pela evaporação do solvente. A miscibilidade entre os polímeros da mistura é um fator importante a se considerar.

Vários trabalhos são encontrados na literatura na preparação de misturas por solução de polianilina e matrizes poliméricas como, NBR [81], SBS [9], EPDM [82] e PU [83]. Nestas misturas se empregam diferentes ácidos orgânicos funcionalizados reportando-se baixo limiar de percolação, boas propriedades mecânicas e interessantes propriedades elétricas.

5.3. Técnica de mistura por processamento mecânico de fusão

A mistura mecânica é um método importante do ponto de vista industrial permitindo o processamento dos componentes em grande escala. Para um novo material é sempre importante considerar uma possível produção em escala industrial, porém é necessário que a PANI tenha uma estabilidade térmica suficiente para resistir ao processo de mistura por fusão. Assim, a matriz polimérica utilizada deve possuir uma temperatura de fusão abaixo daquela onde há a degradação térmica da PANI.

A dopagem da PANI com ácidos orgânicos funcionalizados permite sua mistura com uma variedade maior de matrizes poliméricas, uma vez que aumenta a sua estabilidade térmica. De acordo com Poussin et al., a PANI não-dopada (base esmeraldina), a PANI dopada com HCl (PANI.HCl), a PANI dopada com *p*-TSA (PANI.TSA) e a PANI dopada com DBSA (PANI.DBSA) apresentam uma estabilidade a pelo menos 200°C, 100°C, 260-300°C e 260°C, respectivamente [81].

O processamento mecânico por fusão pode ser feito em misturadores cilíndricos, misturadores fechados tipo bambury ou extrusoras de roscas simples ou dupla. Em misturadores cilíndricos e do tipo bambury, primeiramente a matriz polimérica é amolecida em um misturador mecânico, em seguida a PANI é adicionada e misturada mecanicamente junto à matriz polimérica, formando assim um material que pode ser moldado em uma injetora ou prensa hidráulica com aquecimento controlado para a obtenção de corpos de prova. Parâmetros como temperatura, tempo de processamento e velocidade de rotação dos cilindros ou parafusos pode ser responsável pela degradação do produto final sendo conveniente uma otimização destes parâmetros para evitar tanto a degradação térmica quanto a degradação por cisalhamento [84].

Algumas misturas mecânicas de polianilinas e polímeros convencionais como, PSS [85], SBS [86], NBR [87] e EPDM [88,89] são citados na literatura. Estas misturas apresentaram propriedades elétricas interessantes sem considerável prejuízo de suas propriedades mecânicas.

5.4. Pó de Borracha de Pneu em misturas poliméricas

A incorporação de frações de pó de borracha de pneu (PBP) em mistura com termoplásticos e elastômeros é uma opção para o reaproveitamento do PBP. As matrizes

poliméricas recentemente utilizadas foram: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloreto de polivinila (PVC), resinas epóxis e resinas de poliésteres insaturadas [90].

O uso de borrachas em misturas com polímeros condutores é muito atraente devido às propriedades mecânicas exclusivas que estas apresentam [76-89], porém os valores de condutividade medidos para estas misturas não são tão altos, isto porque provavelmente o processo de vulcanização pode contribuir para a desdopagem e/ou degradação da polianilina [20-22].

Assim, uma nova possibilidade é a mistura de PBP e PANI.DBSA tentando associar as propriedades elastoméricas do PBP às propriedades elétricas da PANI.DBSA. O uso do PBP já vulcanizado nesta mistura não afetará as propriedades elétricas da PANI e esta mistura poderá então ser processada termomecanicamente junto ao polietileno de alta densidade (PEAD), a fim de obter um material com boas propriedades mecânicas de resistência e elasticidade, e propriedades elétricas que possibilitem sua aplicação como sensor de pressão, proteção contra interferência eletromagnética ou dissipação de eletricidade estática.

CAPÍTULO 6 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Neste capítulo serão descritos os fundamentos básicos da teoria da percolação aplicada à condutividade elétrica de misturas poliméricas; uma introdução à técnica de espectroscopia de impedância bem como a forma de se obter grandezas físicas a partir das curvas no plano complexo da impedância e finalmente uma descrição das grandezas físicas envolvidas na caracterização dielétrica de misturas poliméricas.

6.1. Princípios básicos da teoria da percolação aplicada à condutividade elétrica de misturas

A PANI.DBSA se encontra segregada em fases, sendo uma condutora que forma as denominadas “ilhas metálicas” apresentando uma alta condutividade e outra fase isolante. A condutividade *dc* da PANI.DBSA se estabelece pela percolação das regiões condutoras embebidas na matriz. Este mesmo processo ocorre para a condutividade nos compósitos e misturas de polímeros condutores e isolantes. Devido à importância do fenômeno de percolação para explicar a condutividade global, tanto nos polímeros intrinsecamente condutores como em suas misturas com outros polímeros convencionais, será feita nesta seção uma introdução aos princípios básicos deste fenômeno.

Existem duas formas pelas quais um fluido atravessa um meio desordenado: difusão e percolação. As idéias fundamentais da teoria de percolação foram enunciadas em 1957 na obra dos cientistas ingleses S. R. Broadbent e J. M. Hammersley [91]. Hammersley considerou a passagem de um fluido através de uma rede de canais, com alguns desses canais (de forma aleatória) estando bloqueados. Um esquema dessa situação de percolação é mostrado na figura 6.1 com uma rede de canais idealizados na forma de hexágonos. Um mapa desta rede é mostrado na parte inferior da figura 6.1. O processo de percolação pode ser visto em termos do fluxo de um fluido através de um meio representado por caminhos interconectados. No processo de percolação, o fluido pode ser retido em determinados pontos e não continuar sua trajetória. Desta forma chega um momento no qual o meio é saturado pelo fluido. Um exemplo prático deste fenômeno na natureza é quando flui água através do solo. Podemos dizer que a água percola através do solo até que este é saturado, quando observamos a pequena lagoa na superfície da terra.

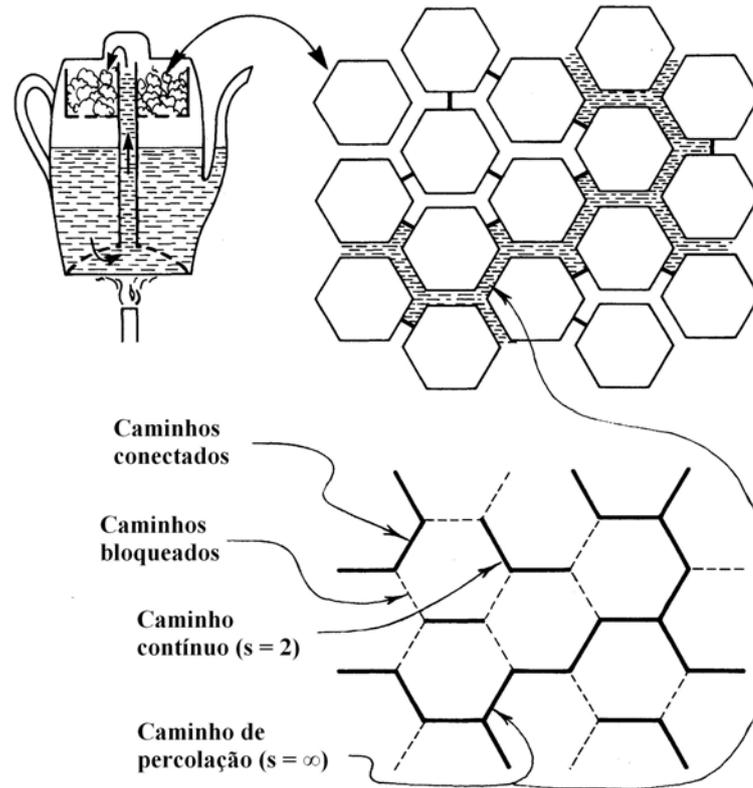


Figura 6.1 – Percolação de um fluido através de um meio poroso, modelado por uma rede de canais interconectados (alguns dos quais bloqueados, aleatoriamente), ilustrando um processo de percolação.

Nas últimas décadas, esta teoria passou a ser necessária para compreender um extenso número de fenômenos de transição, relacionados principalmente à física e à química. A tabela 6.1 ilustra algumas situações na física, na química e na biologia, onde as idéias da teoria da percolação são aplicadas.

Tabela 6.1 – Aplicações da teoria de percolação.

Fenômeno ou Sistema	Transição
Comunicação ou rede de resistores	Desconectado/Conectado
Mistura entre condutor e isolante	Isolante/metal
Mistura entre supercondutor e metal	Condução metálica/Supercondutividade
Quarks no núcleo atômico	Confinamento/Não confinamento
Vulcanização	Líquido/Gel
Transição vítrea em polímeros	Líquido/Estado vítreo

Os fenômenos descritos pela Teoria de Percolação pertencem aos chamados “fenômenos críticos”. Estes fenômenos caracterizam-se por um “ponto crítico” no qual certas

propriedades do sistema mudam de maneira brusca. Próximo ao “ponto crítico”, o sistema comporta-se como se estivesse dividido em blocos de propriedades diferentes e estes blocos crescem ilimitadamente de maneira desordenada até aproximar-se ao “ponto crítico”. Os blocos encontram-se dispostos desordenadamente, pelo qual, ao olhar uma fotografia instantânea do sistema é difícil observar alguma regularidade [91].

As propriedades físicas estão inseparavelmente ligadas com a geometria. Portanto, uma série de propriedades do sistema situadas perto do “ponto crítico” é determinada de acordo com a “geometria da desordem”. O mais interessante desta geometria é que, devido aos grandes tamanhos dos blocos, ela não depende da estrutura atômica da substância e por esta razão, possui propriedades universais idênticas para muitos sistemas completamente diferentes. Disto deriva-se o comportamento universal das propriedades físicas que se manifestam na periferia dos “pontos críticos” [91].

A teoria da percolação é uma ferramenta matemática baseada inteiramente em considerações estatísticas. Ela pode ser usada somente para descrever misturas poliméricas (ou outros sistemas heterogêneos) em casos onde as partículas estão distribuídas estatisticamente e as interações interfaciais entre as partículas não são significativas.

Na figura 6.2 é exemplificado o fenômeno de percolação para uma mistura entre um polímero convencional e um aditivo condutor. De acordo com a teoria de percolação no “ponto crítico”, conhecido como limiar de percolação, as propriedades elétricas do sistema mudam bruscamente. Microscopicamente, o limiar de percolação é o ponto no qual aparece o primeiro caminho contínuo de longitude macroscópico [92].

Observa-se na curva que representa o fenômeno de percolação que, para baixas concentrações volumétricas do aditivo condutor, a condutividade da mistura é essencialmente aquela do meio isolante e a região pode ser chamada de não percolativa (região A, figura 6.2). Quando a fração volumétrica do aditivo condutor aumenta, se atinge o limiar de percolação e a partir deste ponto acontece um drástico aumento da condutividade em função do aumento da fração volumétrica do aditivo condutor na mistura. A região onde aumento da condutividade ocorre abruptamente (região B, figura 6.2) denomina-se região de percolação. Se depois da região de percolação, continuamos aumentando a fração volumétrica do aditivo condutor na mistura, atingiremos um valor de condutividade igual à do aditivo condutor puro. Portanto, aumentos maiores de aditivo condutor não ocasionam aumentos significativos na condutividade (região C, figura 6.2) [92].

O limiar de percolação de uma mistura pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria de percolação. Segundo a teoria da percolação, a condutividade (σ) da

mistura é relacionada com a fração volumétrica do polímero condutor (f) pela seguinte equação [93-96]:

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad \text{para } f > f_p \quad (6.1)$$

onde σ_c = condutividade da fase condutora, f_p = fração volumétrica do polímero condutor no limiar de percolação, t = expoente crítico.

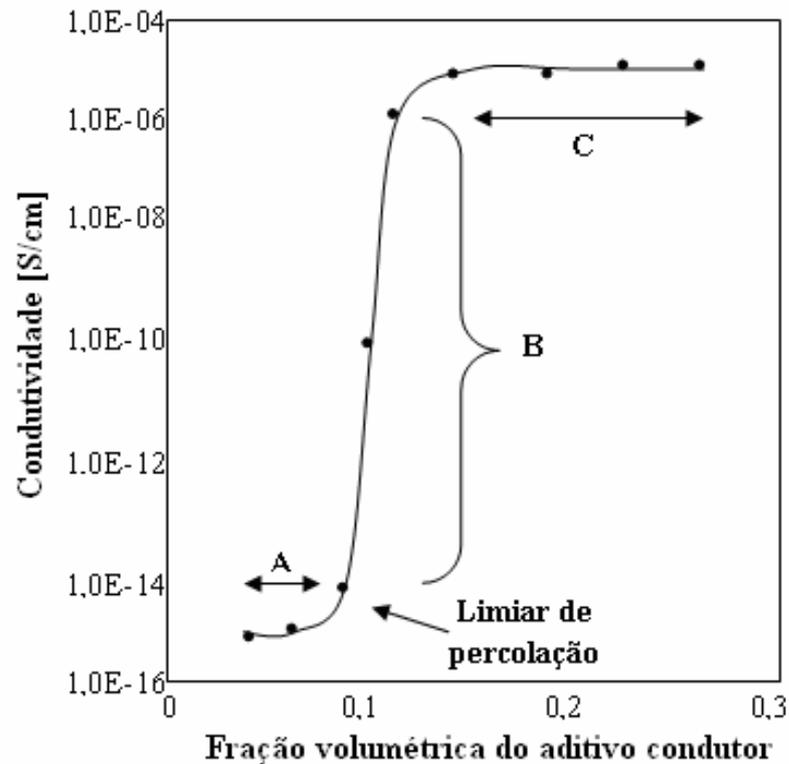


Figura 6.2. Curva clássica da teoria de percolação, relacionando a condutividade de uma mistura polimérica versus a fração volumétrica do aditivo condutor (Nasr, 1999).

Aplicando o logaritmo à equação (6.1), esta é transformada na equação linear 6.2:

$$\log \sigma = \log \sigma_c + t \log(f - f_p) \quad (6.2)$$

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

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula à concentração crítica (limiar de percolação), e o valor esperado deve ser $t = 2$ para sistemas tridimensionais [92]. No entanto, valores de $t > 2$ são relatados na

literatura [96], sendo explicados por Levon, Margolina & Patashinsky [97] como um fenômeno de múltipla percolação.

Valores de $t < 2$ podem surgir devido ao transporte por *hopping* termicamente induzido entre partes da fase condutora desconectadas ou fracamente conectadas [98,99]. Na literatura o expoente crítico $t = 1,99$ foi obtido para uma mistura de PMMA/PANI.CSA para uma temperatura de 10 K, onde o *hopping* termicamente induzido é desprezível e a condução só ocorre quando a rede condutora é formada. Para temperatura de 300K o expoente crítico encontrado para esta mesma mistura foi $t = 1,33$ [100].

6.2. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância nos últimos anos vem sendo bastante utilizada em fundamentos e aplicações na ciência de materiais, particularmente na eletroquímica. Esta é uma técnica bastante útil para a observação de uma grande variedade de processos microscópicos que ocorrem quando se aplica um estímulo elétrico a um determinado sistema. Estes efeitos incluem transporte de elétrons através de materiais condutores, sua transferência nas interfaces com os eletrodos, fluxo de átomos carregados ou aglomeração de partículas a partir de defeitos no eletrólito [101].

Várias propriedades intrínsecas que influenciam a condutividade de um sistema material-eletrodo podem ser estudadas utilizando a espectroscopia de impedância. Estes parâmetros podem ser divididos em duas categorias: a) aqueles que caracterizam o material como condutividade, constante dielétrica, mobilidade das cargas e concentração de equilíbrio de espécies carregadas; e b) aqueles que caracterizam a interface eletrodo-material, como as constantes de razão reação-adsorção, capacitância na região da interface e coeficientes de difusão de espécies neutras no eletrodo.

A técnica mais comum e mais simples usada para caracterização é a medida da impedância, diretamente no domínio da frequência, aplicando um sinal de tensão de frequência bem determinada à interface e medindo a defasagem e a amplitude ou a parte real e imaginária da corrente resultante naquela frequência.

No domínio da frequência ao aplicar-se um sinal monocromático $V(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ a uma célula obtém-se uma corrente estacionária $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$, onde θ é a diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente medida. A partir desta corrente pode-se definir uma grandeza denominada impedância elétrica dada por:

$$Z(\omega) \equiv \frac{V(t)}{I(t)} \quad (6.3)$$

Sua fase é $\theta(\omega)$, e seu módulo é:

$$|Z(\omega)| \equiv \frac{V_m}{I_m(\omega)} \quad (6.4)$$

A impedância é um conceito mais geral que a resistência elétrica pois leva em consideração a diferença de fase e tem se tornado fundamental e essencial na engenharia elétrica. A impedância é representada por um número complexo $Z = a + ib$. O número imaginário $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$ representa uma rotação anti-horária de $\pi/2$ relativa ao eixo x . Assim, a parte real de Z , “ a ”, está na direção do eixo real x , e a parte imaginária “ b ” está ao longo do eixo y . Logo, uma impedância $Z = Z' + iZ''$ é uma grandeza vetorial e pode ser representada no plano complexo tanto em coordenadas retangulares quanto em coordenadas polares, como mostrado na figura 6.3.

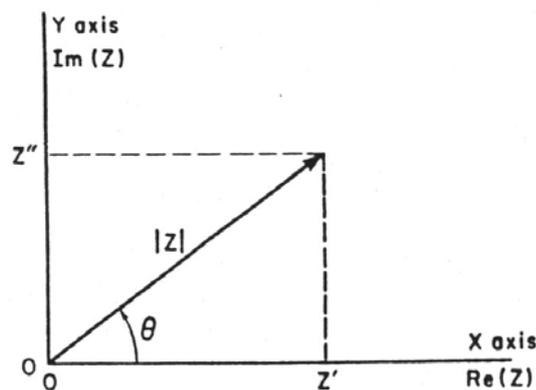


Figura 6.3 – Gráfico da impedância no plano complexo usando coordenadas retangulares e polares

Observando a figura 6.3, tem-se:

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{e} \quad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \text{sen}(\theta) \quad (6.5)$$

Onde o ângulo de fase é dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (6.6)$$

E o módulo é dado por:

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (6.7)$$

Isto define o diagrama de Argand ou plano complexo, largamente usado em matemática e engenharia elétrica. Na forma polar, Z pode ser escrito como

$Z(\omega) = |Z| \exp(i\theta)$, que pode ser colocada na forma retangular usando-se a relação de Euler: $\exp(i\theta) = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$.

A figura 6.4 mostra dois tipos de circuitos RC muito comuns em espectroscopia de impedância e suas respostas típicas Z e Y no plano complexo.

O circuito equivalente 6.4(a) é freqüentemente usado em sólidos e líquidos e a figura 6.4(b) é a resposta para esse circuito. Um sistema eletrodo-material em uma célula de medição possui uma capacitância geométrica $C_g = C_l$ e uma resistência volumétrica $R_V = R_l$ em paralelo, uma com a outra. Para este circuito equivalente, o tempo de relaxação dielétrica do material é dado por $\tau_D = R_l C_l$. Muitas vezes, esse tempo é tão pequeno ($< 10^{-7}$ s) que para altas freqüências angulares aplicadas, $\omega_{máx}$, a condição $\omega_{máx} \tau_D \ll 1$ é satisfeita e pouco ou nada da curva de impedância da figura 6.4(b) é observado. Sabe-se que a freqüência de pico do semicírculo da figura 6.4(b), ω_p , satisfaz a relação $\omega_p \tau_D = 1$, então somente quando $\omega_{máx} \tau_D \gg 1$ é obtido o semicírculo completo mostrado nesta figura.

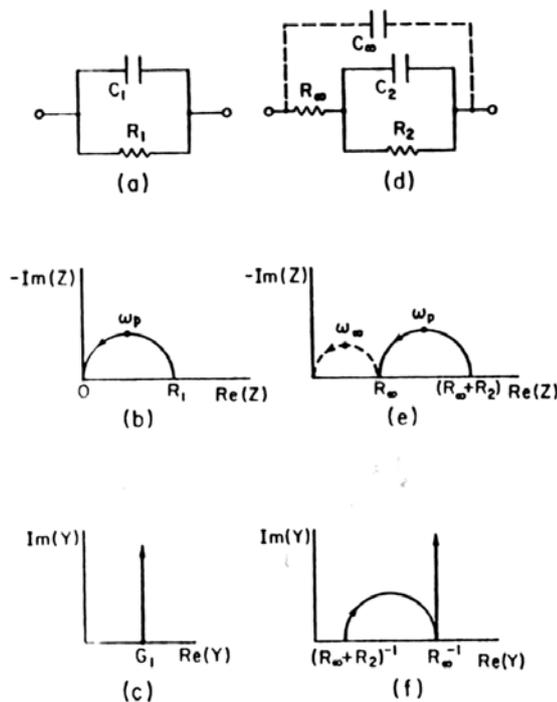


Figura 6.4 – (a) e (d) mostram dois circuitos RC comumente usados em espectroscopia de impedância; (b) e (e) mostram os gráficos de impedância; (c) e (f) mostram os gráficos de admitância de cada um dos circuitos respectivamente.

Freqüentemente encontra-se R_l e C_l paralelos cuja resposta está associada com uma reação heterogênea no eletrodo. Assim tem-se a resistência da reação, $R_l = R_R$, e a capacitância difusa de dupla camada na região de polarização próxima aos eletrodos, $C_l = C_R$. No circuito da figura 6.4(d) tem-se uma combinação dos dois casos: a capacitância

geométrica, $C_g = C_l = C_\infty$, a resistência volumétrica, $R_V = R_l = R_\infty$, $R_2 = R_R$ e $C_2 = C_R$. As respostas apresentadas nas figuras 6.4(e) e 6.4(f) só são obtidas quando $R_\infty C_\infty \ll R_2 C_2$ e os dois arcos aparecem distintos um do outro. A resposta proveniente de R_∞ e C_∞ na figura 6.4(e) está tracejada para destacar que esta é freqüentemente obtida em freqüências muito altas, região que é facilmente observada.

No plano complexo, a seta indica a direção em que a freqüência aumenta. Devido a impedância de espectroscopia envolver capacitâncias e raramente indutâncias é comum fazer o gráfico da parte imaginária em função da parte real do complexo conjugado da impedância, Z^* , ao invés de usar a impedância complexa Z .

As impedâncias dos circuitos das figuras 6.4(a) e 6.4(d) serão:

$$Z_a = \frac{R_1}{[1 + i\omega R_1 C_1]} \quad (6.8)$$

$$Z_d = \frac{[(R_2 + R_\infty) + i\omega C_2 R_2 R_\infty]}{(1 - \omega^2 R_2 C_2 R_\infty C_\infty) + i\omega(R_\infty C_\infty + R_2 C_2 + R_2 C_\omega)} \quad (6.9)$$

Embora muitas vezes se possam desprezar efeitos de elementos de resistência distribuídos no material, quando acontece destes elementos de resistência aparecerem distribuídos ao longo do material, o centro do semicírculo apresentado na resposta se encontra deslocado para cima ou para baixo do eixo real.

Os dados apresentados no plano complexo, embora a freqüência não apareça explicitamente, podem mostrar padrões de resposta que, freqüentemente, são úteis na identificação dos processos físico-químicos envolvidos na resposta elétrica do sistema material-eletrodo.

Os valores estimados das grandezas R_l , C_l , tempos de relaxação, da capacitância de contato e de outros parâmetros são extraídos da análise dos dados experimentais que produzem um arco de semicírculo completo no plano complexo, como a figura 6.4(b). Na prática, contudo, os dados experimentais raramente produzem um arco de semicírculo completo com seu centro no eixo real do plano complexo. Existem três perturbações que podem levar à perda de parte do arco de semicírculo no plano complexo:

1) O arco não passa pela origem, ou porque existem outros arcos em regiões de freqüências maiores e/ou porque $R_\infty > 0$ (figura 6.5).

$$I_Z \equiv \left[1 + (i\omega\tau_R)^\alpha \right]^{-1} \equiv \left[1 + (is)^\alpha \right]^{-1} \quad (6.11)$$

Aqui, $s = \omega\tau_R$ é uma variável de frequência normalizada, e I_Z é a forma adimensional de Z_{ZARC} normalizada. A expressão Z_{ZARC} implica em uma impedância localizada somente entre os pontos R_0 e R_∞ da curva Z^* .

Quando $\alpha = 1$, X_0 é igual a Y_0 e o círculo está sobre o eixo real indicando que não houve nenhuma das três perturbações anteriormente mencionadas.

Da figura 6.5 é possível obter o valor máximo da parte imaginária da impedância, este valor corresponde a Y_0 . A partir da frequência correspondente a $Y_0, f_{m\acute{a}x}$, pode-se determinar o tempo de relaxação (τ_R), de acordo com a expressão:

$$\omega_{m\acute{a}x} \cdot \tau_R = 1 \quad (6.12)$$

onde $\omega_{m\acute{a}x} = 2\pi f_{m\acute{a}x}$.

A abscissa de Y_0, X_0 , é o centro do arco Z^* no eixo real, e então, pode-se escrever:

$$Z' - R_\infty = X_0 \equiv \frac{R_R}{2} \quad (6.13)$$

Agora, pelo gráfico de Z^* , se pode estimar os valores de X_0, R_R e τ_R . Também é possível obter o valor de θ para se encontrar a posição do centro do círculo. Da figura 6.5 nota-se que W, r e X_0 são os lados de um triângulo retângulo que contém os ângulos θ e χ . A relação desses ângulos se dá pelas equações:

$$\chi \equiv \frac{\pi}{2} - \theta \equiv \frac{\pi}{2} \cdot \alpha \quad (6.14)$$

$$\frac{Y_0}{X_0} = \tan\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad (6.15)$$

Quando $\alpha < 1$ então $X_0 \neq Y_0$ e o tempo de relaxação da amostra apresenta uma dispersão possivelmente causada pela não-homogeneidade do material e pela presença de elementos de impedância distribuídos pelo material. Assim, o centro do semicírculo se encontrará deslocado para baixo do eixo real, e τ_R deve ser expresso como:

$$\tau_R^\alpha = A_o R_R \quad (6.16)$$

onde A_o é um valor de capacitância próximo do valor da capacitância real da amostra.

Como não é mais possível definir um capacitor ideal, C_R , que reflita a dispersão provocada na resposta elétrica proveniente de elementos de impedância distribuídos, deve se alterar o modelo elétrico apresentado na figura 6.4(a), que passa a apresentar um elemento de fase constante ($CPE = Constant Phase Element$) (figura 6.6). Este elemento tem como função manter a tensão e a corrente defasadas por um ângulo constante bem definido. Para um capacitor ideal este ângulo é sempre de 90° , porém o CPE pode ter esse ângulo fixado em qualquer valor entre 0° e 90° . A resposta elétrica deste elemento pode caracterizar tanto efeitos de perdas ôhmicas quanto efeitos de polarização.

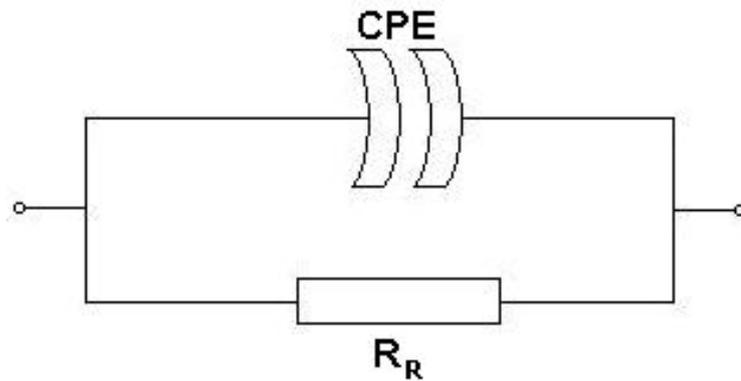


Figura 6.6 – Modelo elétrico proposto para sistemas com perdas

O elemento indicado como CPE é uma função empírica do tipo:

$$Z_{CPE}^{-1} = A_o (i\omega)^\alpha \quad (6.17)$$

Nota-se que, se $\alpha = 1$ e $A_o = C_R$, Z_{CPE} se resume a uma reatância capacitiva ($Z = 1/i\omega C$) e se $\alpha = 0$, a impedância Z_{CPE} , representa uma grandeza real associada diretamente a um termo dissipativo. Pode-se assim, com a utilização do CPE, ajustar o grau de polarizabilidade do bloco armazenador de energia, e modelar um material com um componente reativo não perfeito. Isto se adapta bem à realidade de um polímero condutor, onde os processos de rearranjo estrutural envolvem não apenas polarização, mas também perdas devido ao transporte elétrico ao longo das cadeias poliméricas na estrutura sob análise.

Um aspecto importante da caracterização do sistema é a relação dos parâmetros obtidos a partir das curvas no plano complexo de Z^* , como R_R , C_R , τ_R , A_o e α , com as grandezas físicas de interesse, tais como, condutividades, tempos de relaxação e energias de ativação.

6.3. Espectroscopia dielétrica

A medida e o uso da função complexa $\varepsilon^*(\omega)$ (equação 6.18) é particularmente apropriada para materiais dielétricos que têm uma condutividade muito baixa, assim seu uso possibilita a obtenção de resultados quando se estuda misturas poliméricas entre matrizes isolantes e polímeros condutores com concentrações muito baixas do material condutor, nestas concentrações a condutividade do material se aproxima da condutividade da matriz isolante.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (6.18)$$

A constante dielétrica ε' , ou permissividade dielétrica, está relacionada fisicamente com a quantidade de energia elétrica armazenada num material dielétrico quando este é colocado entre dois eletrodos (figura 6.7), quer dizer, a constante dielétrica é uma medida da facilidade com a qual o material dielétrico (sob um campo elétrico) é capaz de orientar seus dipolos elétricos com o campo [102].

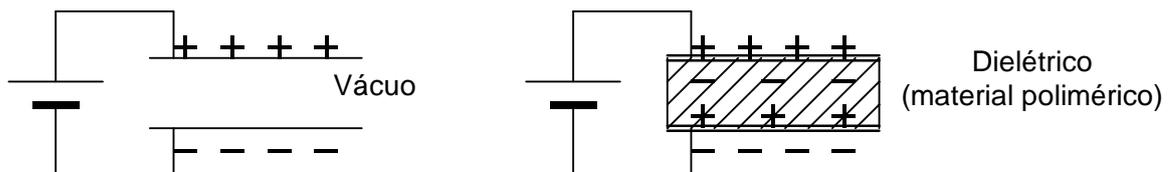


Figura 6.7 – Capacitor de placas paralelas com superfície carregada (Ku, 1987).

Portanto a constante dielétrica ε' de um material dielétrico pode ser determinada pela razão entre a capacitância (C) entre os eletrodos com e sem o material dielétrico (ou polimérico) (Equação 6.17 e figura 6.7) [102].

$$\varepsilon' = \frac{C_{\text{dielétrico}}}{C_{\text{vácuo}}} \quad (6.19)$$

Para um material dielétrico, o aumento da capacitância ocorre porque as cargas de polarização próximo às superfícies do eletrodo tendem a reduzir a ddp entre tais eletrodos, assim mais cargas são armazenadas nos eletrodos até que a ddp estabelecida nesses eletrodos corresponda à ddp da fonte de tensão como indica a figura 6.7. Portanto, a diferença encontrada entre a capacitância no material dielétrico, $C_{\text{dielétrico}}$ e a capacitância no vácuo, $C_{\text{vácuo}}$ é devida à polarização do material dielétrico, sendo esta uma quantidade adimensional.

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 dos íons. Como o movimento iônico no polímero só ocorre depois da transição vítrea, este não é significativo e a ϵ'' representa somente a energia requerida para alinhar os dipolos quando o polímero se encontra no estado vítreo [103].

O fator de dissipação é expresso como a tangente de delta ($\tan \delta$), também conhecida como tangente de perda. A $\tan \delta$ é um parâmetro adimensional muito útil, e é uma medida da razão entre a perda dielétrica (ϵ'') e a constante dielétrica (ϵ').

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.20)$$

O fator de dissipação ou tangente do ângulo de perdas é uma medida das perdas dissipadas em forma de calor pelas moléculas do polímero, como resultado da polarização dielétrica, quando o mesmo é exposto a um campo elétrico [104].

As perdas dielétricas nos dielétricos sólidos precisam ser consideradas em conexão com sua estrutura. O fator de dissipação é baixo em polímeros “apolares”, e o valor varia pouco com a temperatura e frequência do campo elétrico. A presença de antioxidantes ou de outros aditivos pode causar aumento nas perdas dielétricas, particularmente a baixas frequências do campo. A degradação térmica ou oxidação dos polímeros, a cura incompleta de resinas ou elastômeros, além da umidade podem causar o aumento na $\tan \delta$ [104].

A perda dielétrica (ϵ'') nos polímeros e seu mais provável tempo de relaxação (τ) dependem da constituição química da unidade constitucional repetitiva da cadeia, sendo importante o número de grupos polares, a natureza, o tamanho, interações intramoleculares e intermoleculares e mobilidade das unidades. Quando existem grandes interações intramoleculares e intermoleculares, as unidades repetitivas são menos móveis, portanto os tempos de relaxação serão maiores [105].

A posição do pico máximo na curva ε'' versus ω (curva isoterma) depende da temperatura, comumente o pico se desloca para altas frequências [104] quando se incrementa a temperatura do experimento. Igualmente a posição do máximo na curva ε'' versus temperatura (curva isócronas) depende da frequência do campo elétrico aplicado. Comumente em altas frequências o pico se desloca para altos valores da temperatura.

Por outro lado, a perda dielétrica ε'' é proporcional à condutividade do material [105]. Portanto, o complexo dielétrico pode ser expresso nos seguintes termos:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i[\sigma(\omega)/\omega \cdot e_0] \quad (6.21)$$

onde $\sigma(\omega)$ é a condutividade total a determinada frequência e e_0 a constante dielétrica do vácuo ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$).

Para os materiais de baixa condutividade é comum representar a parte imaginária do complexo dielétrico como a soma linear dos componentes correspondentes à condução e à perda dielétrica devido à relaxação, sendo o complexo dielétrico observado igual a [105]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i[\varepsilon''_{relax} + \sigma_0/\omega \cdot e_0] \quad (6.22)$$

onde σ_0 é a condutividade dc.

Quando cargas são impedidas de se movimentar, seja porque foram atrapalhadas por defeitos estruturais do material ou pela interface ou porque não podem ser livremente descarregadas no eletrodo de medição (fenômeno conhecido como, eletrodo de polarização), o resultado observado é um acúmulo de carga que induzirá sua carga imagem e provocará o aumento do momento dipolar. Tal distorção pode evidenciar-se quando a capacitância da amostra apresenta um incremento que não é compatível com uma real elevação da constante dielétrica. Este fenômeno constitui um mecanismo separado de polarização e é conhecido como polarização interfacial [102].

A polarização interfacial é um tipo de polarização que apresentam os sistemas heterogêneos como resultado do acúmulo de carga virtual na interface de dois meios que têm diferentes constantes dielétricas, ε_1 e ε_2 e condutividades σ_1 e σ_2 , sempre que [102]:

$$\varepsilon_1 \cdot \sigma_2 = \varepsilon_2 \cdot \sigma_1 \quad (6.23)$$

Na prática, um material homogêneo sempre tem regiões de não-uniformidade, podendo estar presente uma segunda fase e originando assim sistemas heterogêneos. Por exemplo: os estabilizadores adicionados aos polímeros para prevenir a degradação; as impurezas, tais como, monômero, água, solvente; as fibras e tintas que também podem formar fases separadas, etc. As complicações também podem provir do eletrodo de medição, devido a um contato incompleto com a amostra resultando num efeito de polarização no eletrodo. Outro tipo de descontinuidade pode aparecer em polímeros que apresentam poros. Todos estes efeitos anômalos podem estar sempre presentes conduzindo a resultados totalmente errados se não são reconhecidos ou evitados [102].

CAPÍTULO 7 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e materiais utilizados neste trabalho, os procedimentos de síntese, o processamento da mistura polimérica condutora e os procedimentos utilizados para caracterização das amostras.

7.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados foram: Anilina (Merck), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (Merck), ácido dodecilbenzenossulfônico (B. Herzog), água destilada, álcool etílico, pó de borracha de pneu (PBP) fornecido pela Recauchutadora Itaipava, polietileno de alta densidade (PEAD) com índice de fluidez, MFI = 0,33 g/10 min, fornecido pela Braskem.

7.2. Equipamentos Utilizados

A seguir são listados os equipamentos envolvidos neste trabalho:

- Reator de Polimerização: reator de batelada com agitação mecânica;
- Balança digital com faixa de operação de 0,01-120,00g e precisão de 0,01g, modelo 444-33 de marca Kern;
- Prensa hidráulica com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático, de marca Marconi;
- Prensa hidráulica com circulação de água, de marca Marconi;
- Molde para preparação dos corpos de prova;
- Micrômetro com faixa de 0,01-25,00mm com precisão de 0,01mm, de marca Mitutoyo;
- Analisador Termogravimétrico de marca Perkin Elmer;
- Câmara interna de mistura acoplada a reômetro de torque Haake, Modelo PolyLab OS.;
- Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL 2000;
- Misturador interno Haake Rheomix;
- Máquina de Ensaio de tração EMIC, modelo DL 2000;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, modelo JSM-5300LV;
- Unidade Fonte Medidora modelo 237, de marca Keithley;

- Microcomputador com placa GPIB, para aquisição de dados;
- Software LabVIEW para controle e operação dos equipamentos via interface IEEE-448 padrão;
- LCR Meter HP4284A de marca Agilent Technologies;
- Caixa de teste Dielectric Test Fixture modelo 16451B, de marca Agilent Technologies.

7.3. Métodos de Preparação das Amostras

A síntese da PANI.DBSA e da mistura “in situ” com PBP foram feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Biomateriais no Instituto de Ciências Exatas da UNIFEI. A preparação das amostras foi feita no Laboratório de Cerâmicas do Núcleo Experimental Interdisciplinar (NEI) no Instituto de Ciências Exatas da UNIFEI.

7.3.1. Síntese química da polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (PANI.DBSA)

A síntese da polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) foi realizada em meio aquoso. O DBSA foi dissolvido em água sob agitação mecânica e posteriormente adicionado a anilina. Em seguida foi adicionada lentamente uma solução aquosa do oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). A polimerização foi mantida a temperatura ambiente durante 24 h. Finalizado o tempo, a dispersão aquosa foi desestabilizada precipitando-se o polímero em álcool. O precipitado foi filtrado sob vácuo, lavado com álcool, e seco em estufa a 70 °C por 48h. Finalmente, o polímero seco foi triturado em almofariz, e um pó fino de cor verde escura foi obtido.

As razões entre os componentes da reação foram: $(K_2Cr_2O_7)/Anilina = 0,5$ molar, $DBSA/Anilina = 1,5$ molar, $água/DBSA = 30$ (razão em massa).

7.3.2. Obtenção do pó de borracha de pneu de diferentes granulometrias

O PBP fornecido pela Recauchutadora Itaipava foi peneirado para a determinação da granulometria média do PBP utilizado na mistura. Para isto utilizou-se três peneiras com diâmetros 1,00mm, 0,63mm e 0,32mm. Após o processo de peneiração obteve-se PBP com

quatro granulometrias diferentes. A primeira com diâmetros maiores que 1,00mm, a segunda com diâmetros entre 0,63mm e 1,00mm, a terceira com diâmetros entre 0,32mm e 0,63mm e a quarta com diâmetros menores que 0,32mm. A maior parte do PBP apresentou diâmetros entre 1,00mm e 0,63mm, assim as granulometrias escolhidas para as misturas foram aquela com diâmetros entre 1,00mm e 0,63mm, denominada PBP1000, por ser necessária grande quantidade de material para a preparação das misturas com PEAD e aquela com diâmetros menores que 0,32mm, denominada PBP320, buscando assim uma maior variação a fim de facilitar a comparação dos resultados.

7.3.3. Síntese “in situ” da PANI.DBSA na presença de pó de borracha de pneu (PBP)

A síntese da polianilina dopada com DBSA na presença do PBP1000 e PBP320 foi realizada em meio aquoso. O DBSA foi dissolvido em água sob agitação mecânica e posteriormente adicionou-se a anilina. Então o PBP foi adicionado em diferentes concentrações e em seguida foi adicionada lentamente uma solução aquosa do oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). A polimerização foi mantida a temperatura ambiente durante 24 h. Finalizado o tempo, a dispersão aquosa foi desestabilizada precipitando-se o polímero em álcool. O precipitado foi filtrado sob vácuo, lavado com álcool, e seco em estufa a 70 °C por 48h. Finalmente, o polímero seco foi triturado em almofariz e um pó fino foi obtido.

As razões entre os componentes da reação foram: $(K_2Cr_2O_7)/Anilina = 0,5$ molar, $DBSA/Anilina = 1,5$ molar, $água/DBSA = 30$ (razão em massa), $PBP/Anilina = 60/40, 66/33, 80/20, 90/10$ e $95/5$ (razão em massa). Foram utilizados PBP1000 e PBP320.

7.3.4. Preparação da mistura física de PBP/PANI.DBSA

Neste método, foram misturados em um almofariz o pó fino de PANI.DBSA e o PBP1000 ou PBP320. A massa total utilizada foi 0,3 g e as concentrações relativas de PBP/PANI.DBSA foram: 60/40, 66/33, 80/20, 90/10 e 95/5. O pó resultante da mistura foi colocado em um molde cilíndrico de diâmetro igual a 9,0 mm e prensado em uma prensa hidráulica Marconi com aquecimento elétrico controlado a uma temperatura de 150°C e pressão de $3,5 \times 10^8$ Pa durante 15 min. Obtendo assim amostras cilíndricas de espessuras aproximadamente 3mm.

7.3.5. Preparação da mistura por polimerização “in situ” da PANI.DBSA na presença do PBP

Para a preparação das amostras de PANI.DBSA sintetizadas na presença do PBP colocou-se o pó fino resultante da síntese (item 7.3.3.) no molde cilíndrico e prensou-se nas mesmas condições utilizadas para as amostras preparadas por mistura física (item 7.3.4.)

7.3.6. Preparação dos corpos de prova cilíndricos relativos à mistura do PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA

A obtenção do compósito PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA ocorreu na Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais, DPCM – Instituto Nacional de Tecnologia, INT, pela professora doutora Márcia Gomes Oliveira. As misturas foram preparadas em um misturador de câmara interna Haake Rheomix acoplado a reômetro de torque Haake, equipado com rotores tipo cam conforme figura 7.1.

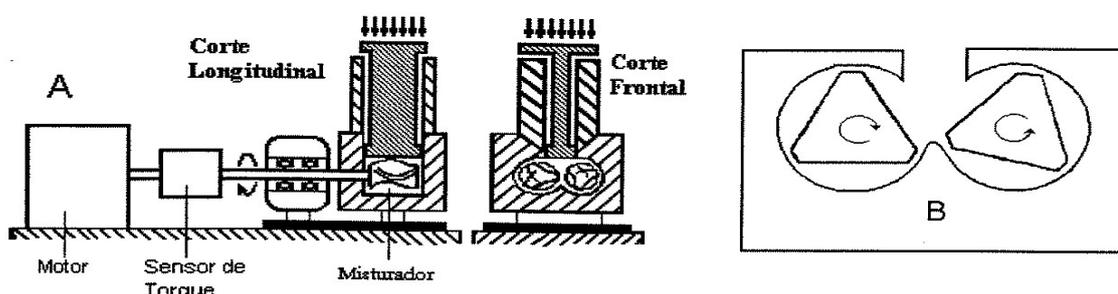


Figura 7.1 – Esquema do equipamento utilizado para a preparação das misturas PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA

As misturas foram realizadas a 160°C e 60 rpm. Inicialmente o PEAD foi amolecido durante 2 minutos, após este tempo a PANI.DBSA ou a mistura PBP1000/PANI.DBSA 1:1, preparada por polimerização “in situ” como descrito no item 7.3.3, foi adicionada ao misturador e o processamento continuou por mais 3 minutos. Terminado o processamento por fusão o material foi retirado do misturador e preparados por moldagem por injeção.

A mistura foi aquecida a 200°C, durante 5 min, para a moldagem em uma prensa hidráulica, sob uma pressão de $3,5 \times 10^8$ Pa. Finalmente a mistura foi resfriada, durante 5 min, em prensa hidráulica com circulação de água.

A partir da moldagem foram preparados "tapetes" de dimensões de 80 x 80 x 2mm e cortados de acordo com a Norma ASTM D-638-84, preparando sete corpos de prova no formato de "gravata", como mostrado na figura 7.2, para os testes das propriedades mecânicas de resistência à tração e deformação na ruptura.



Figura 7.2 – Corpos de provas para caracterização mecânica de PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.

Para a caracterização elétrica foram cortados amostras cilíndricas com diâmetro de 56mm e espessuras de 2mm. (figura 7.3)



Figura 7.3 – Corpos de provas para caracterização elétrica de PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.

As concentrações utilizadas para a preparação das amostras de PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA foram: 98/2, 96/4, 94/6, 92/8, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50.

7.4. Técnicas de Caracterização

7.4.1. *Análise Termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica muito útil para caracterizar a estabilidade térmica de materiais poliméricos através da medição da taxa de decomposição das substâncias que constituem o material a ser investigado. Esta técnica é bastante utilizada no estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar sua estabilidade térmica e oxidativa.

A medição da perda de massa em função da temperatura (aquecimento a uma taxa temporal) é realizada em uma atmosfera definida, geralmente em condições inertes (nitrogênio) ou em um ambiente oxidativo (ar ou oxigênio, por exemplo). A perda de massa é medida em uma balança eletrônica.

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Caracterização Térmica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá, pelo professor Élcio Barrak.

Neste trabalho, esta técnica foi empregada para se ter conhecimento do comportamento térmico do PBP1000, da PANI.DBSA e da mistura PBP1000/PANI.DBSA obtida pelo método de síntese “in situ”, e determinar sua temperatura de decomposição.

Os termogramas foram obtidos em um analisador termogravimétrico TGA-7 da Perkin-Elmer, utilizando-se o modo dinâmico. As amostras foram submetidas a uma velocidade de aquecimento controlada e a variação de massa foi monitorada em função da temperatura.

A análise termogravimétrica da PANI.DBSA, do PBP1000 e da mistura PBP1000/PANI.DBSA obtida pela técnica de polimerização “in situ” foi feita a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 25°C à 350°C, utilizando-se atmosfera de ar comum.

7.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da PANI tem sido investigada, predominantemente, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Neste trabalho, foi estudada a morfologia das misturas PBP/PANI.DBSA obtida por diferentes técnicas e com PBP de diferentes granulometrias.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela professora doutora Bluma Guenther Soares.

A micrografia foi obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL JSM-5300, com uma aceleração de voltagem de 15 kV. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras de pós. A preparação de amostra foi feita espalhando o pó sobre uma fita condutora de carbono dupla-face colocada sobre um porta amostra.

7.4.3. Determinação da condutividade elétrica *dc*

A caracterização elétrica *dc* das amostras foi realizada no Laboratório de Caracterização Eletro-óptica de Materiais no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá. Para a caracterização elétrica *dc* das amostras de PBP/PANI.DBSA foram feitos contatos elétricos nas pastilhas com um filme fino de prata (figura 7.4). A aplicação do filme de prata é importante para que o campo elétrico aplicado na amostra seja homogêneo na superfície da amostra de forma que não haja região de maior concentração de fluxo de corrente.



Figura 7.4 – Amostras PBP/PANI.DBSA cobertas com uma camada fina de prata para contato elétrico.

A caracterização elétrica *dc* foi feita através de medidas da corrente elétrica em função da tensão aplicada na amostra utilizando-se uma Unidade Fonte Medidora modelo 237 da marca Keithley operando como fonte de tensão e medidora de corrente. Este equipamento é controlado por um micro-computador via placa de aquisição GPIB e um programa em plataforma LabVIEW. As amostras são colocadas em uma câmara de medições elétricas entre dois eletrodos (figura 7.5), numa configuração tipo “sanduíche”, e a caracterização elétrica é feita sob vácuo de 1×10^{-2} Pa e com possibilidade de variação de temperatura até 400 °C.

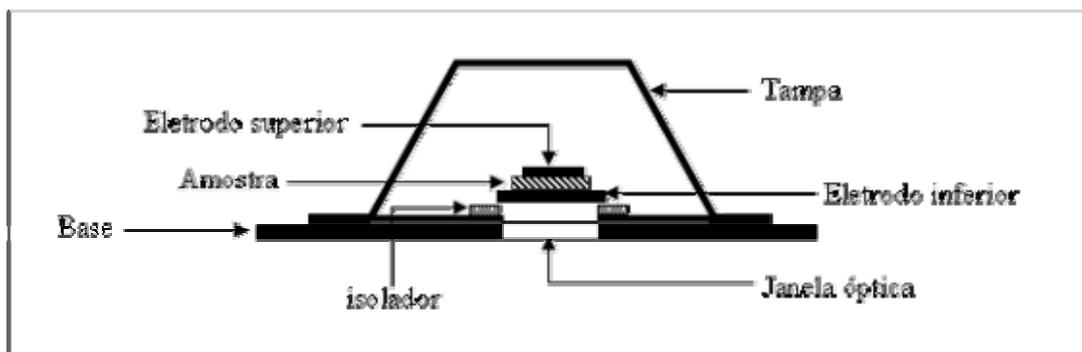


Figura 7.5 – Câmara de medições utilizada para caracterização elétrica.

Na figura 7.6 segue um esquema da montagem experimental utilizada na caracterização elétrica *dc* das amostras.

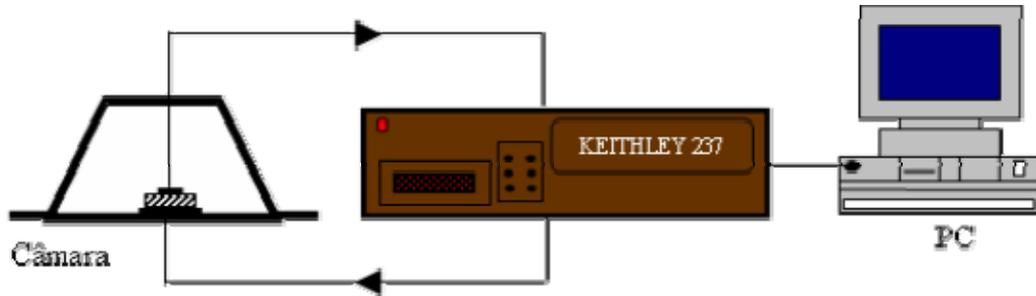


Figura 7.6 – Esquema de montagem utilizado para a determinação da condutividade elétrica *dc* das amostras de PBP/PANI.DBSA.

Para obtenção de curvas $I \times V$, foram feitas medidas da corrente elétrica variando a tensão de 0 a 10V, com passo de 0,2V, sob vácuo de 1×10^{-2} Pa.

A condutividade elétrica *dc*, σ_{dc} foi obtida a partir da equação 7.1.

$$\sigma = \frac{G.e}{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (7.1)$$

onde G é a condutância, obtida da inclinação da curva $I \times V$, e é a espessura da amostra e d é o diâmetro da amostra.

Um problema que surge em medidas elétricas utilizando a técnica de dois pontos tipo “sanduíche” é a corrente de superfície que flui pelas bordas da amostra medida. Para se evitar este problema utiliza-se uma montagem onde um anel de guarda é utilizado para se anular esta corrente. Para isto algumas amostras foram pintadas com cola prata como mostrado na figura 7.7, onde o espaço entre a região interna e externa evita a fuga de correntes pela superfície do material.



Figura 7.7 – Amostras PBP/PANI.DBSA cobertas com uma camada fina de prata para uso de anel de guarda.

Os resultados obtidos para as amostras medidas desta forma não apresentaram variações significativas nos valores de condutividades obtidos, indicando que a corrente de superfície pode ser desprezada ao ser comparada com a corrente que flui pelo volume da amostra. Assim, por uma questão de simplicidade as demais amostras foram pintadas como mostrado na figura 7.4.

7.4.4 Caracterização Elétrica ac

As medidas elétricas *ac* foram realizadas no Laboratório de Caracterização Eletro-ótica de Materiais no Departamento de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá. A caracterização elétrica *ac* foi feita através da execução de curvas da parte real da impedância em função da parte imaginária da impedância e medidas da constante dielétrica e da perda dielétrica em função da frequência, utilizando o equipamento Agilent HP4284A. Este equipamento é controlado por um micro-computador via placa de aquisição GPIB, utilizando a plataforma LabVIEW para a operação. Também foi utilizada uma caixa de teste Agilent 16451B onde a amostra é colocada entre dois eletrodos, numa configuração tipo “sanduíche”, e a caracterização elétrica é feita à temperatura ambiente.

Na figura 7.8 segue um esquema da montagem experimental utilizado na caracterização elétrica *ac* das amostras.

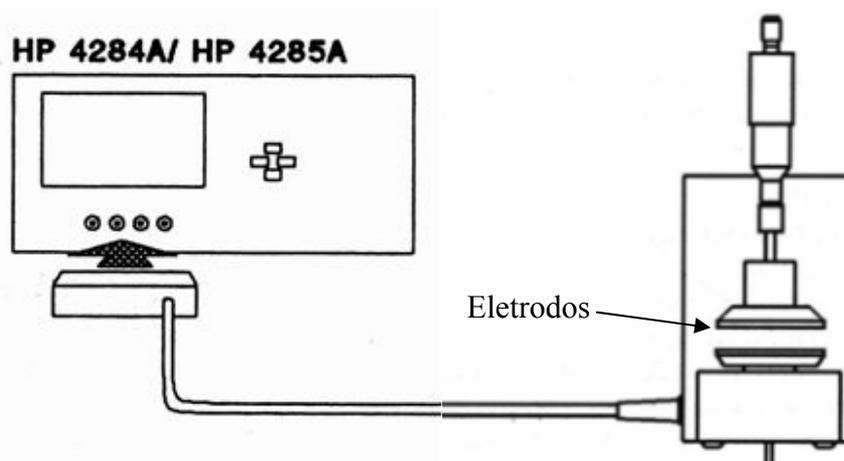


Figura 7.8 – Esquema de montagem utilizado para a caracterização elétrica *ac* das amostras de PBP/PANI.DBSA, PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA

A caracterização foi feita em temperatura ambiente e com um sinal alternado de 50mV para cada uma das amostras com diferentes concentrações, variando a frequência de 100Hz a 1MHz. A frequência variou progressivamente para cada faixa de frequência: 100Hz – 1kHz (passo de 50Hz), 1 – 10kHz (passo de 500Hz), 10 – 100kHz (passo de 5kHz) e 100kHz – 1MHz (passo de 50kHz).

Na caracterização acima se mede a amplitude ($|Z|$) e o ângulo de defasagem (θ) da impedância em função da frequência e a partir da equação 7.2 e 7.3 obtém-se a parte real e imaginária da impedância das amostras.

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos \theta \quad (7.2)$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \cdot \sin \theta \quad (7.3)$$

Mede-se também a resistência paralela equivalente (R_p) e capacitância paralela equivalente (C_p) das amostras em função da frequência, usando as equações 7.4, 7.5, 7.6 e 7.7 determina-se a constante dielétrica (ϵ'), a perda dielétrica (ϵ''), a condutividade ac (σ_{ac}) e o fator de dissipação (D) das amostras em função da frequência, respectivamente.

$$\epsilon' = \frac{e \cdot C_p}{\pi \cdot r^2 \cdot \epsilon_0} \quad (7.4)$$

$$\epsilon'' = \frac{e}{\omega \cdot R_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \epsilon_0} \quad (7.5)$$

$$\sigma_{ac} = \frac{e}{R_p \cdot \pi \cdot r^2} \quad (7.6)$$

$$D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7.7)$$

onde e é a espessura da amostra, r é o raio da amostra, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

7.4.5. Caracterização Mecânica

A determinação das propriedades mecânicas das misturas PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA foram realizadas na Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais, DPCM – Instituto Nacional de Tecnologia, INT, pela professora doutora Márcia Gomes Oliveira. Os ensaios de tração foram realizados segundo norma ASTM D-638, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL 2000, com velocidade de separação de garras igual a 10 mm/min. Outras condições dos ensaios de tração foram:

distância entre as garras = 25,4 mm; distância entre as marcas = 7,62 mm; umidade relativa do ar = 50%; temperatura ambiente = 24-25°C; a garra utilizada foi do tipo mecânica.

As propriedades mecânicas foram obtidas através de curvas da deformação em função da tensão aplicada, como mostra a figura 7.9. A partir deste gráfico é possível determinar a resistência à tração e a deformação na ruptura do material.

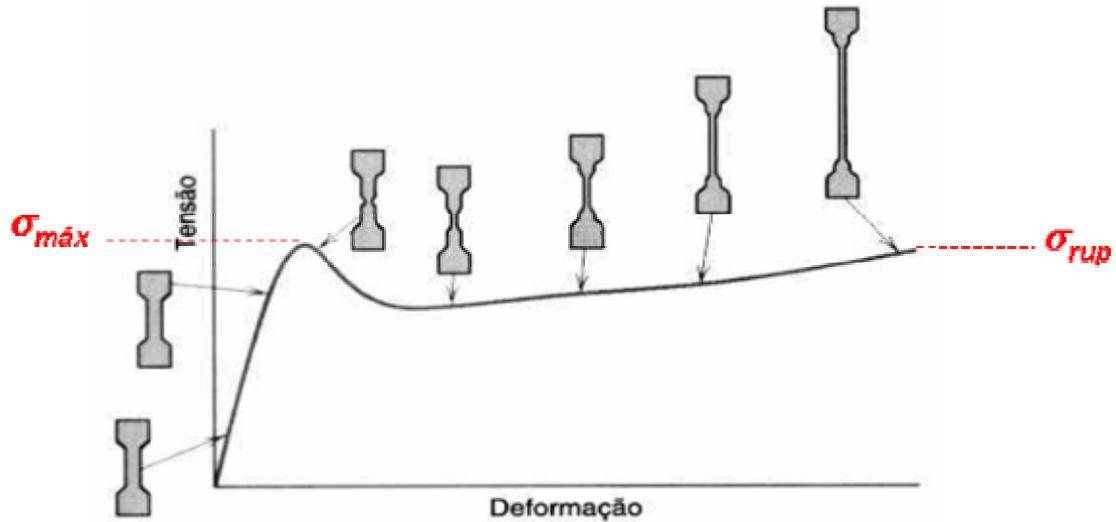


Figura 7.9 – Curva típica de Tensão x Deformação para polímeros.

CAPÍTULO 8 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização termogravimétrica, da caracterização morfológica através da microscopia eletrônica de varredura, a determinação da condutividade elétrica *dc* e a caracterização *ac* das misturas PBP1000/PANI.DBSA e PBP320/PANI.DBSA preparadas por mistura física e pela técnica de polimerização “in situ”. Também são discutidas a caracterização *ac* e as propriedades mecânicas das misturas PEAD/PANI.DBSA e PEAD/PBP-PANI.DBSA.

8.1 Caracterização Termogravimétrica

A figura 8.1 mostra a curva termogravimétrica para a PANI.DBSA pura. A primeira variação de massa (entre 50°C – 100°C) observada na figura 8.1 é devida à perda de umidade. A segunda perda de massa (entre 130°C – 270°C) é atribuída à degradação do dopante DBSA. Acima de 277°C acontece a degradação da cadeia da polianilina, observando-se um resíduo de 25% que não se degrada a esta temperatura que possivelmente são segmentos de cadeias reticulados mais estáveis.

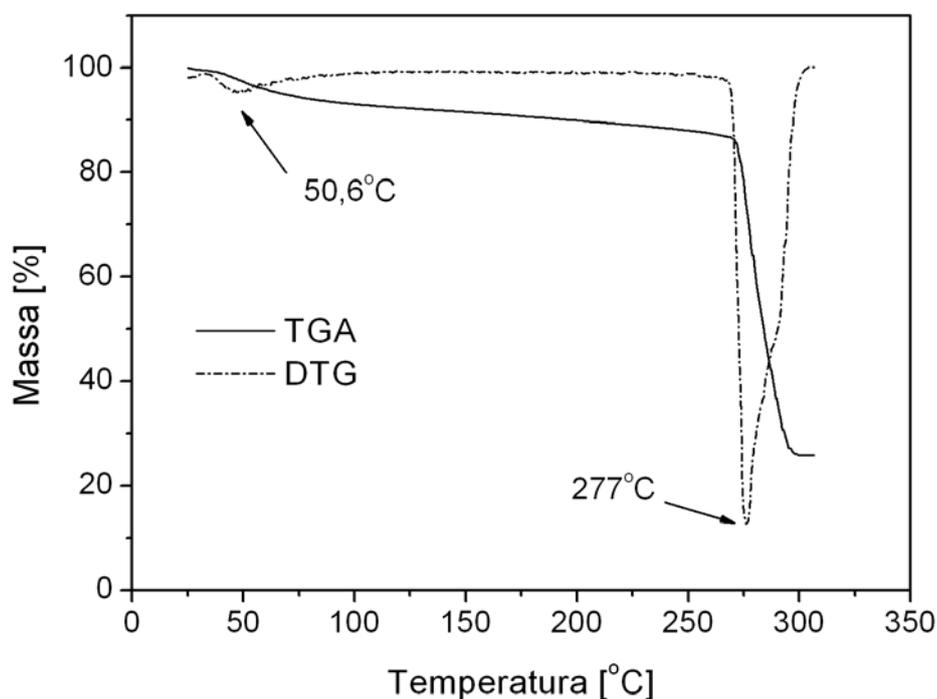


Figura 8.1 – Análise termogravimétrica da PANI.DBSA. Taxa de aquecimento = 20°C/min; massa utilizada = 6,703mg; atmosfera = ar.

Na figura 8.2 as curvas termogravimétricas da mistura PBP/PANI.DBSA 1:1 e do PBP são apresentadas junto com a da PANI.DBSA, onde é possível comparar a perda de massa destes materiais com o aumento da temperatura. Nesta figura a primeira perda de massa para a mistura PBP/PANI.DBSA ocorre também entre 50°C e 100°C correspondente à perda de umidade. A segunda perda, devido à degradação do dopante DBSA, também ocorre na mesma faixa de temperatura que para a PANI.DBSA pura, entre 130°C e 300°C. Porém, observa-se que a mistura PBP/PANI.DBSA é mais estável termicamente que a PANI pura, pois a terceira perda de massa devido à degradação da cadeia de PANI.DBSA ocorre à temperatura de 300°C.

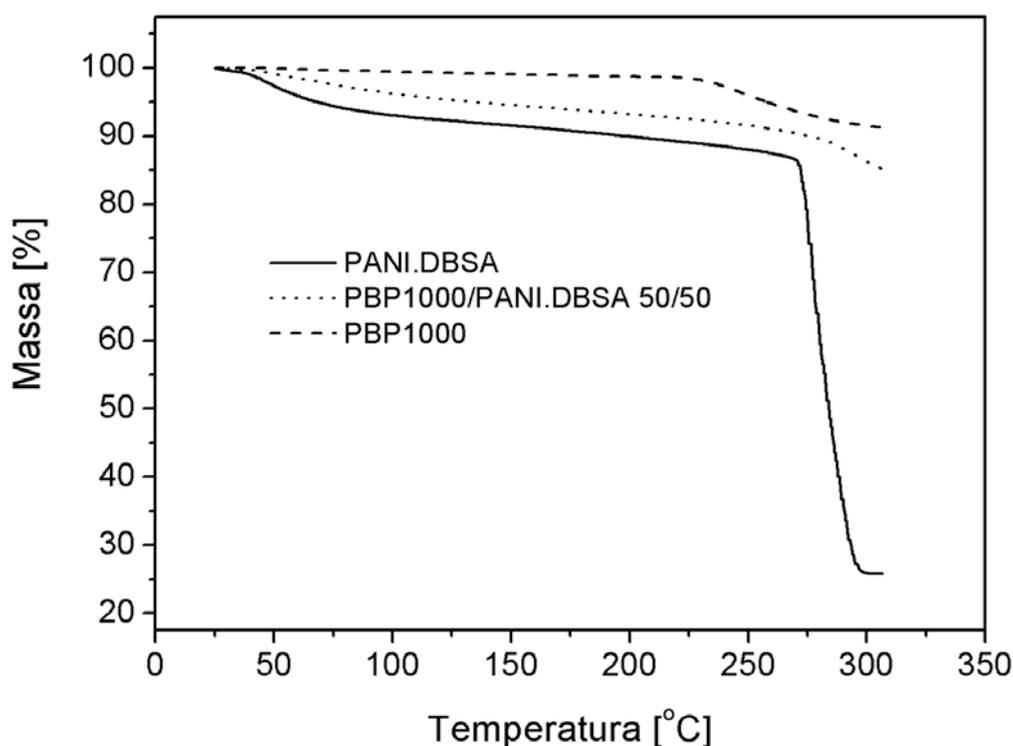


Figura 8.2 – Comparação da análise termogravimétrica da PANI.DBSA, do PBP1000/PANI.DBSA e do PBP.

A figura 8.3 mostra a curva termogravimétrica do PBP puro até 800°C. Nela observa-se que ocorre uma perda considerável de massa entre 200°C e 500°C, esta perda pode ser atribuída ao conteúdo orgânico do PBP. Nota-se que entre 500 e 800°C, o material mostra-se estável apresentando um resíduo de aproximadamente 35% indicando a presença de material inorgânico (negro de fumo, arame de aço, e outras substâncias).

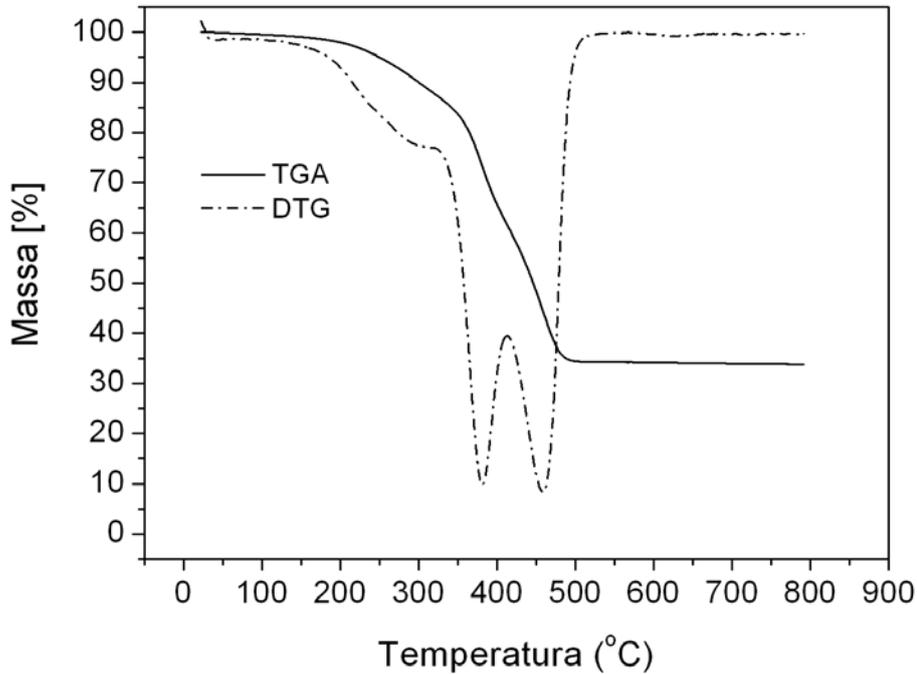


Figura 8.3 – Análise termogravimétrica do PBP. Taxa de aquecimento = 20°C/min; massa utilizada = 17,314 mg; atmosfera = ar.

8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 8.4, 8.5 8.6, 8.7 e 8.8 mostram as micrografias, obtidas por MEV da PANI.DBSA e das misturas PBP/PANI.DBSA, preparadas por mistura física e por mistura “in situ”, com concentrações iguais a 10% em peso do polímero condutor.

Observa-se na figura 8.4 que a PANI.DBSA apresenta uma morfologia granular com bastante rugosidade. Comparando-se a micrografia da PANI.DBSA pura (figura 8.4) com as micrografias das misturas nota-se que a PANI.DBSA aparece dispersa sobre os grãos de PBP, que em geral são muito maiores que os aglomerados de PANI.DBSA.

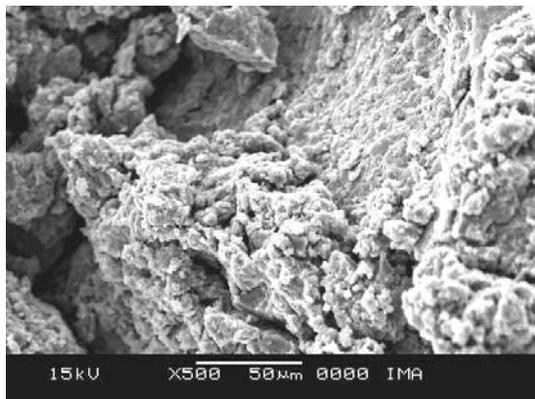


Figura 8.4 – Micrografia obtida por MEV para a PANI.DBSA.

Comparando as figuras 8.5 e 8.6 observa-se que a utilização de diferentes técnicas de misturas, para a mistura PBP1000/PANI.DBSA, levou a obtenção de amostras com morfologia superficiais diferentes. Nas figuras 8.5 e 8.6, percebe-se que pequenos aglomerados de PANI.DBSA se dispersaram mais homogeneamente sobre os grãos de PBP quando foi utilizada a técnica de mistura por polimerização “in situ” da polianilina, na presença do PBP. Este resultado mostra que o método da mistura física foi menos eficaz na dispersão do PANI.DBSA, no caso onde os grãos de PBP são maiores.

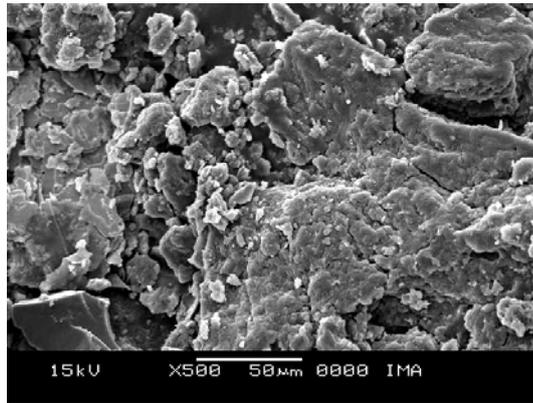


Figura 8.5 – Micrografia obtida por MEV para a mistura física PBP1000/PANI.DBSA.

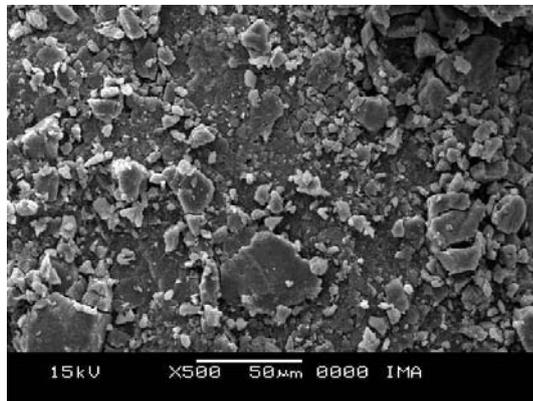


Figura 8.6 – Micrografia obtida por MEV para a mistura “in situ” PBP1000/PANI.DBSA.

Na figura 8.7, uma amostra obtida por mistura física com PBP320, pode-se observar uma boa dispersão da PANI.DBSA. Esta dispersão indica que a técnica da mistura física mostrou-se mais eficaz com grãos menores de PBP do que com grãos maiores, como mostrado na figura 8.5.

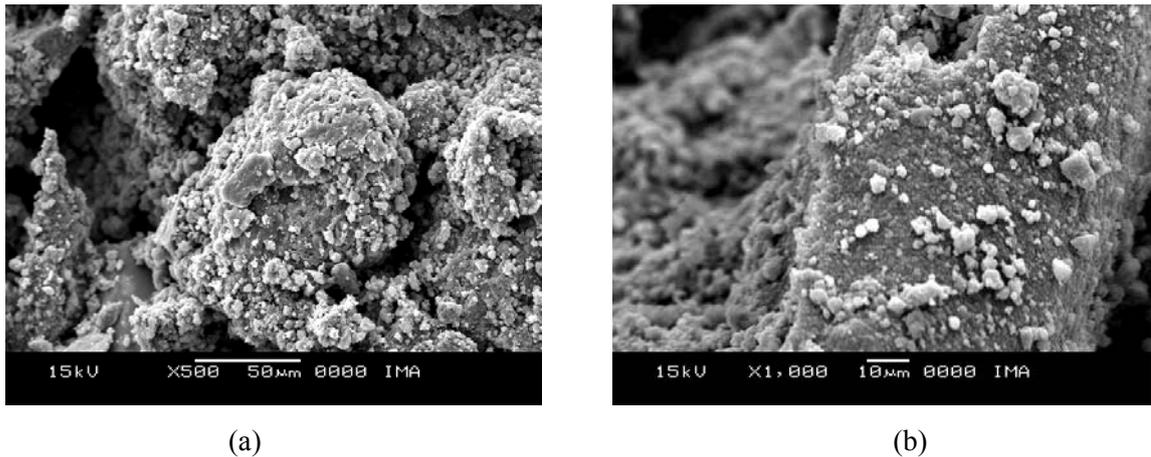


Figura 8.7 – Micrografia obtida por MEV para a mistura física PBP320/PANI.DBSA. Ampliação (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes.

A morfologia apresentada para a mistura “in situ” com PBP320 apresentou-se bastante heterogênea, figura 8.8, com formação de agregados de PANI.DBSA em certas regiões e regiões onde não há PANI.DBSA, sobre os grãos de PBP.

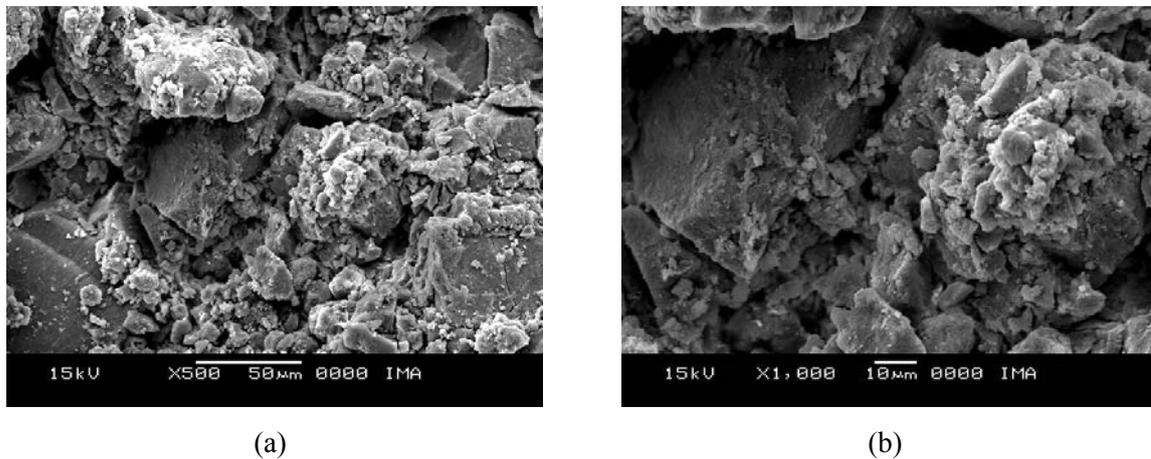


Figura 8.8 – Micrografia obtida por MEV para a mistura “in situ” PBP320/PANI.DBSA. Ampliação (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes.

8.3. Condutividade elétrica *dc*

Uma importante característica na preparação de misturas condutoras de polianilina e polímeros isolantes é o limiar de percolação. No caso onde a matriz isolante utilizada é a borracha de pneu vulcanizada, a forças interfaciais devem ser desprezíveis, e a teoria da percolação pode ser útil para a determinação desse limiar. Um baixo valor deste limiar resulta em boas propriedades elétricas para baixas concentrações de polianilina, que favorecem a

manutenção das propriedades mecânicas da mistura. Em geral, o comportamento da condutividade de misturas pode ser explicado a partir da morfologia da fase condutora. Este comportamento pode ser dividido em duas regiões. Quando a fase condutora está dispersa na matriz a condutividade apresentada pela mistura é próxima a da matriz. À medida que a fase condutora aumenta, ela passa de uma fase dispersa para uma fase contínua e a condutividade aumenta abruptamente. Este crescimento abrupto ocorre devido à formação de um caminho condutor através da fase isolante possibilitando a condução da corrente elétrica. Uma vez formado este caminho condutor, a adição de mais PANI à mistura altera a condutividade final de modo pouco pronunciado.

Na figura 8.9 são apresentadas as condutividades elétricas dc das misturas PBP1000/PANI.DBSA, obtidas pela técnica de mistura física e por mistura “in situ”, em função da porcentagem de PANI em peso.

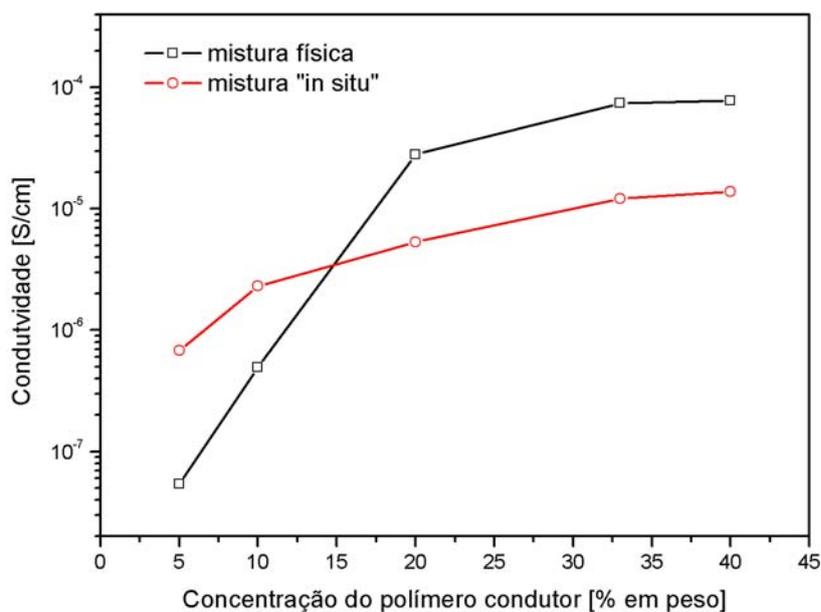


Figura 8.9 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP/PANI.DBSA obtidas por diferentes técnicas de mistura com PBP1000.

Da figura 8.9 pode-se observar que a técnica de mistura física levou à obtenção de amostras com maior condutividade para concentrações de PANI.DBSA a partir de 20% em peso. Isto pode estar relacionado à formação de maiores agregados de PANI.DBSA para as amostras preparadas por mistura física favorecendo a formação de caminhos condutivos. Entretanto, observa-se que para concentrações menores ocorreu o contrário, as amostras preparadas pela técnica de polimerização “in situ” apresentaram maiores condutividades. Este comportamento é devido a uma dispersão mais homogênea da PANI.DBSA sobre os grãos de

PBP1000 nas misturas obtidas pela técnica de polimerização “in situ”, como visto na micrografia da figura 8.6. Esta melhor dispersão possibilita a formação de caminhos condutores a uma baixa concentração de PANI.DBSA.

Outro fator que pode afetar a condutividade de misturas poliméricas é a granulometria dos componentes da mistura. Para isto foram utilizadas duas granulometrias diferentes de PBP: uma entre 0,63mm e 1,00mm (PBP1000) e outra menor que 0,32 mm (PBP320). O objetivo é comparar seu efeito na condutividade do material. Estes resultados são mostrados nas figuras 8.10 e 8.11.

O gráfico apresentado na figura 8.10 mostra um comportamento para a condutividade elétrica semelhante àquele obtido em função das diferentes técnicas de mistura, ou seja, a diminuição do grão de PBP também facilitou a formação de caminhos condutores à baixa concentração de PANI.DBSA. Isto é justificado, como no caso das misturas preparadas com PBP1000 utilizando a técnica de polimerização “in situ”, pela dispersão mais homogênea da PANI.DBSA sobre os grãos de PBP320, como visto na micrografia da figura 8.7.

O menor valor da condutividade para altas concentrações de PANI.DBSA na mistura física com PBP320, como mostrado na figura 8.10, pode ser devido à formação de menores agregados e melhores distribuídos da PANI.DBSA. A maior área superficial total dos grãos PBP320 comparados aos PBP1000 deve levar a formação de agregados menores de PANI.DBSA, pois é na superfície dos grãos de pó de pneu onde se distribuem estes agregados de PANI.DBSA.

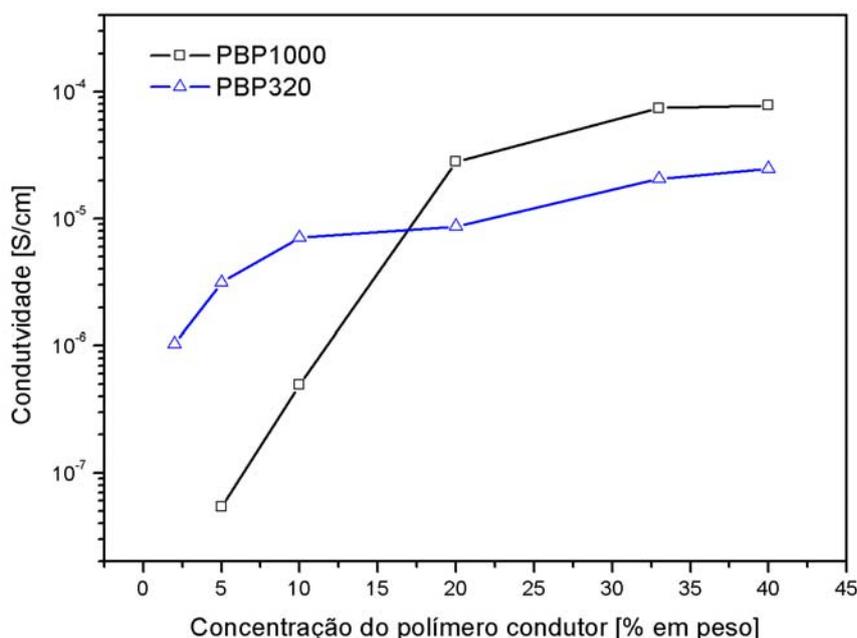


Figura 8.10 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP1000/PANI.DBSA e PBP320/PANI.DBSA obtidas por mistura física.

Na figura 8.11 pode-se notar que o uso de PBP320 na preparação de misturas por polimerização “in situ” levou a obtenção de misturas com condutividades elétrica menores. Para baixas concentrações, este comportamento está associado à dificuldade de formação da fase contínua condutora de PANI.DBSA devido à observada pouca dispersão da PANI.DBSA sobre o PBP320 com acúmulo de pequenos aglomerados localizados de PANI.DBSA, de forma não homogênea, na mistura (figura 8.8 (a), (b)). Se o acúmulo de aglomerados localizados de PANI.DBSA persistiu a concentrações mais altas, aliado à maior área superficial total dos grãos de PBP320, a menor condutividade obtida também nestas altas concentrações fica justificada.

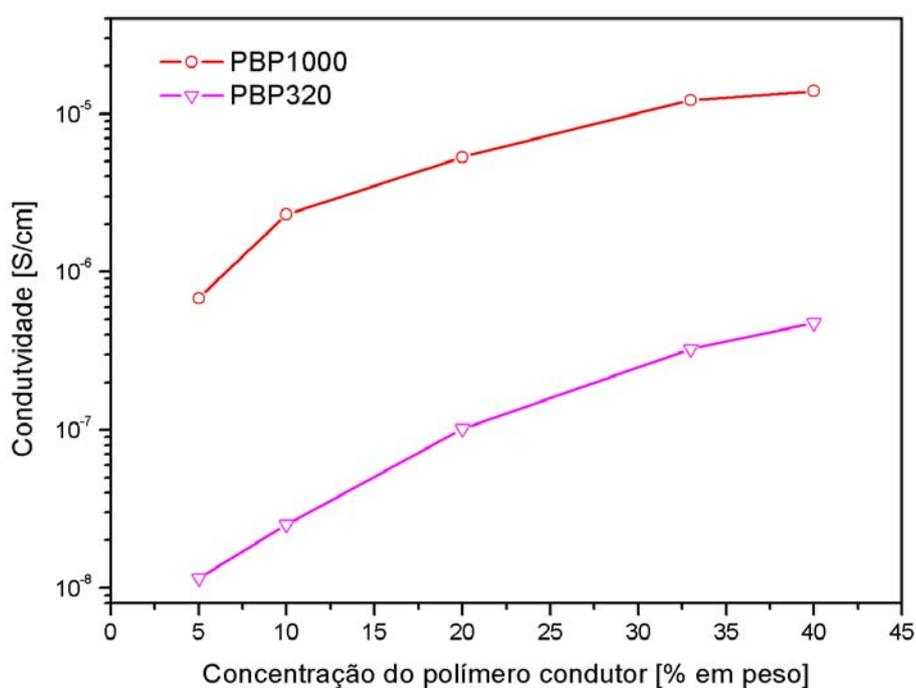


Figura 8.11 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP1000/PANI.DBSA e PBP320/PANI.DBSA obtidas por mistura “in situ”.

Na tabela 8.1 são apresentados os valores das condutividades de cada uma das amostras medidas.

Como já foi dito, um fator importante a se determinar é o limiar de percolação das misturas. Porém, as figuras 8.9, 8.10 e 8.11 não indicam um limiar de percolação bem definido, isto se deve em parte por não ter sido possível a preparação de amostras a concentrações abaixo de 5%. Entretanto, o comportamento apresentado é característico de um sistema percolativo e para se ter uma estimativa do limiar de percolação destas misturas foi feito uma tentativa de ajuste à lei de potência da teoria da percolação (equação 6.1).

Tabela 8.1 – Condutividades dc das diferentes amostras de PBP/PANI.DBSA

Concentração do polímero condutor [% em peso]	Condutividade dc [S/cm]			
	Mist. física com PBP1000	Mist. “in situ” com PBP1000	Mist. física com PBP320	Mist. “in situ” com PBP320
2	-----	-----	$1,0 \times 10^{-6}$	-----
5	$5,4 \times 10^{-8}$	$6,8 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-8}$
10	$4,9 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-8}$
20	$2,8 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$
33	$7,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-7}$
40	$7,8 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-7}$
PANI.DBSA	$5,1 \times 10^{-4}$			

Para a obtenção dos parâmetros σ_o , f_p e t da equação 6.1, esta foi linearizada de acordo com a equação 6.2 e foi feito o gráfico de $\log(\sigma)$ em função de $\log(f/f_p)$. O parâmetro f_p foi variado até a obtenção da reta com melhor coeficiente de correlação R^2 , e desta reta foram obtidos os demais parâmetros.

Na tabela 8.2 são apresentados os valores obtidos para cada um dos parâmetros e na figura 8.12 é apresentado o ajuste para cada uma das curvas mostradas nas figuras 8.9, 8.10 e 8.11.

Tabela 8.2 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes pela teoria da percolação

	σ_o [S/cm]	f_p [%]	t	R^2
PBP1000/PANI.DBSA	$5,1 \times 10^{-4}$	8,1	1,8	0,934
Mistura Física				
PBP1000/PANI.DBSA	$5,9 \times 10^{-5}$	2,2	1,3	0,939
Mistura “in situ”				
PBP320/PANI.DBSA	$8,1 \times 10^{-5}$	0,9	1,1	0,931
Mistura Física				
PBP320/PANI.DBSA	$2,5 \times 10^{-7}$	6,2	1,5	0,928
Mistura “in situ”				

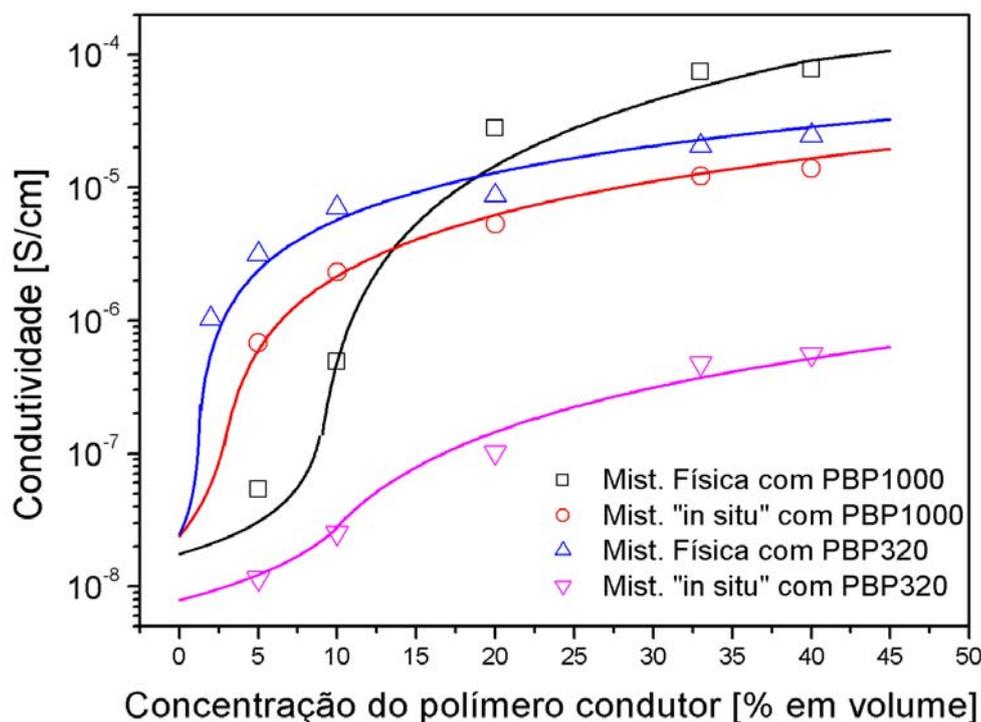


Figura 8.12 – Comparação da condutividade elétrica das misturas de PBP/PANI.DBSA ajustadas pela lei de potência da teoria da percolação.

Na tabela 8.2, observa-se que tanto o tipo de técnica quanto a granulometria do PBP utilizado nas misturas influencia os resultados. A condutividade da fase condutora seguiu o comportamento já apresentado na figura 8.9, com a amostra obtida por mistura física com PBP1000 apresentando maior condutividade para concentrações de PANI.DBSA acima de 10%.

A mistura física com PBP320 apresentou menor limiar de percolação, porém observa-se uma menor condutividade para a fase condutora, este resultado está de acordo com o comportamento observado na figura 8.10.

A técnica de mistura “in situ” com PBP1000 possibilitou a obtenção de amostras com limiar de percolação menor que a de mistura física. Este resultado também está relacionado a uma melhor dispersão da PANI.DBSA facilitando a formação da fase condutora contínua a baixas concentrações de PANI.DBSA. Porém a diminuição do tamanho das partículas de PBP na técnica de mistura “in situ” não favorece a formação da fase contínua, o que fica demonstrado pelo alto valor do limiar de percolação obtido.

Com relação aos expoentes críticos, todas as misturas apresentaram valores abaixo do esperado para t ($t = 2$ para um sistema tridimensional). Porém, este comportamento aparece

devido ao transporte por *hopping* termicamente induzido entre partes da fase condutora desconectadas ou fracamente conectadas [98]. Na literatura o expoente crítico $t = 2$ foi obtido para uma mistura de PMMA/PANI.CSA para uma temperatura de 10 K, onde o *hopping* termicamente induzido é desprezível e a condução só ocorre quando a rede condutora é formada [100].

Na tabela 8.2 também são apresentados os coeficientes de correlação obtidos para cada ajuste, como estes não estão muito próximos de $R^2=1$ os valores encontrados servem apenas como uma estimativa dos parâmetros a fim de possibilitar uma comparação entre os resultados obtidos.

8.4. Espectroscopia de impedância

Para a caracterização *ac* das amostras preparadas por mistura física e mistura “in situ” e com PBP1000 e PBP320, estas foram dispostas como dielétricos em um capacitor de placas paralelas, ou seja, colocadas entre dois eletrodos permitindo a obtenção de resposta ao longo de seu volume (figura 7.8).

Na figura 8.13 estão representados a parte real da impedância em função da frequência para as diferentes amostras de PBP/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI em peso. A amostra PBP320/PANI.DBSA preparada pela técnica de polimerização “in situ” não foi medida devido sua baixa condutividade. Observa-se nestas figuras que acima de uma frequência crítica a parte $Re(Z)$ diminui com a frequência. Pode-se ver também que esta frequência crítica aumenta com o aumento da concentração de PANI.DBSA nas amostras. Para frequências abaixo da frequência crítica o valor da parte real da impedância tende ao valor da resistência *dc* da amostra.

Nas figuras 8.14, 8.15 e 8.16 são apresentadas curvas no plano complexo da impedância para as amostras de PBP/PANI.DBSA. Como os arcos obtidos aparecem no quarto quadrante será apresentado o negativo da parte imaginária no eixo das ordenadas. As figuras apresentam a forma de um semicírculo com o seu centro abaixo do eixo real, indicando a presença de uma única função de distribuição de tempos de relaxação. Não foi possível, na faixa de frequência investigada, a obtenção de um semicírculo completo para todas as amostras. Para amostras com concentrações maiores de PANI.DBSA, os tempos de relaxação aparecem em frequências acima de 1MHz estando assim fora do limite de frequência do equipamento utilizado.

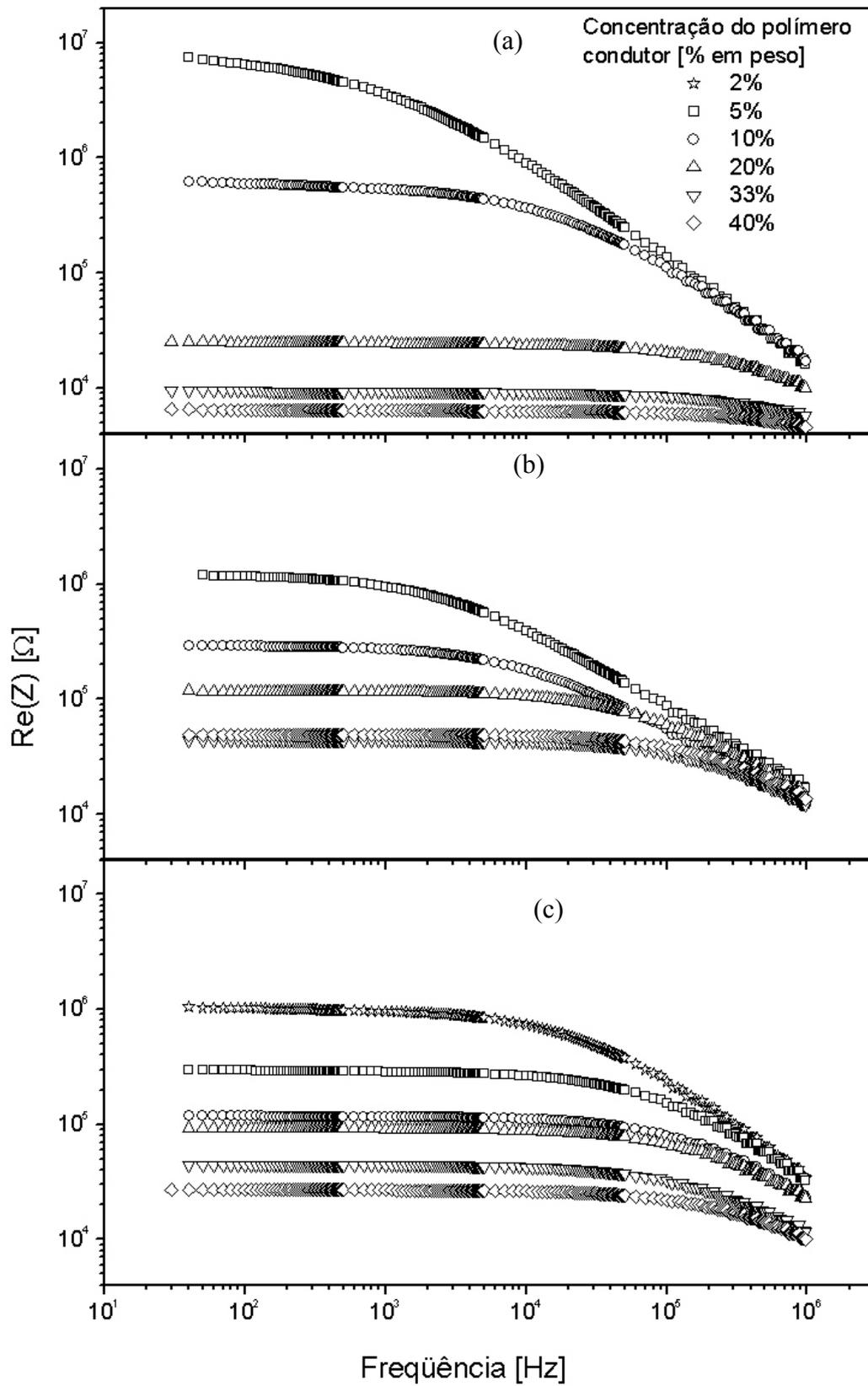


Figura 8.13 – Parte real da impedância em função da frequência para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP320.

Os semicírculos (figuras 8.14, 8.15 e 8.16) apresentam seu centro deslocado para baixo do eixo real, desviando-se do modelo de Debye [106]. Este comportamento está relacionado à presença de elementos de impedância distribuídos pelo material devido às diferentes condutividades e constantes dielétricas dos componentes da mistura e é descrito pelo modelo de Cole-Cole [107]. Este comportamento é típico de sistemas onde ocorrem perdas tanto por efeitos de condução elétrica quanto por efeitos de polarização.

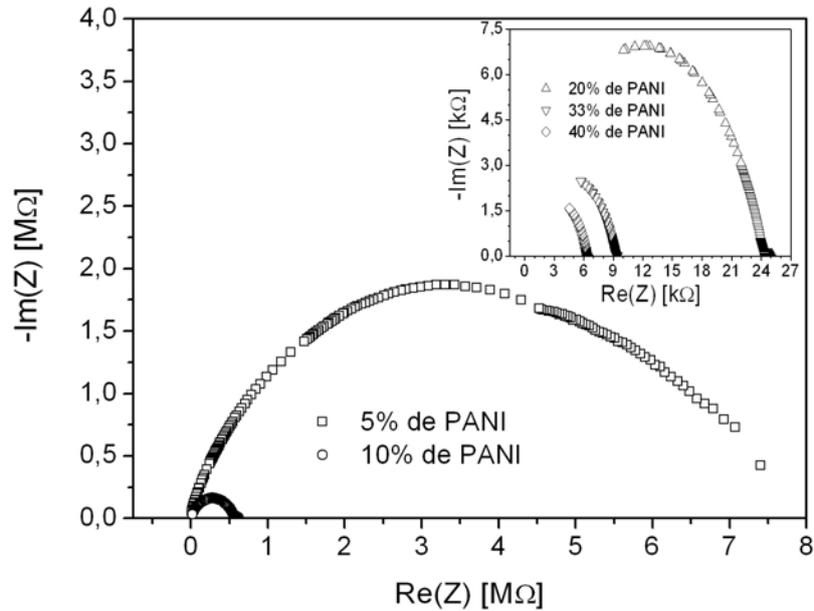


Figura 8.14 – Curvas de impedância para diferentes concentrações PANI.DBSA em peso, preparada por mistura física com PBP1000.

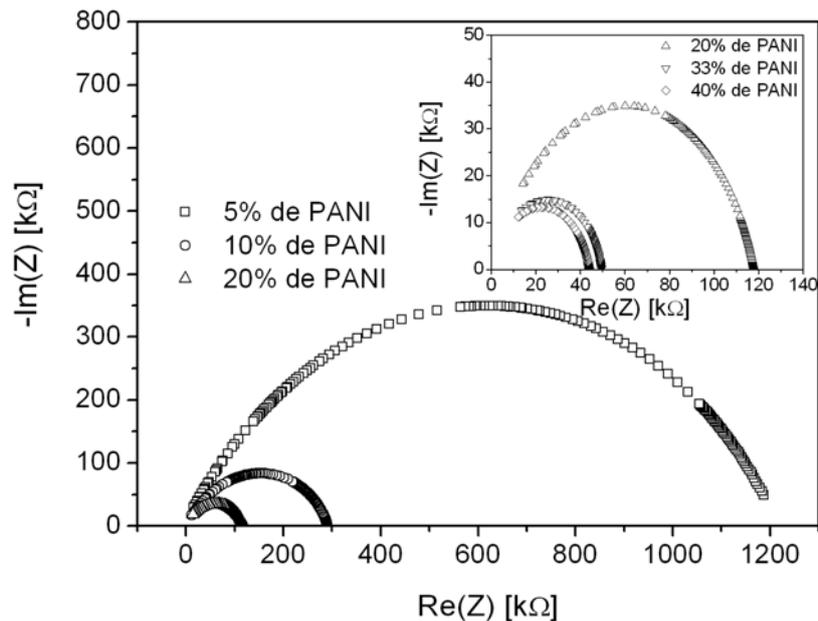


Figura 8.15 – Curvas de impedância para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por mistura “in situ” com PBP1000.

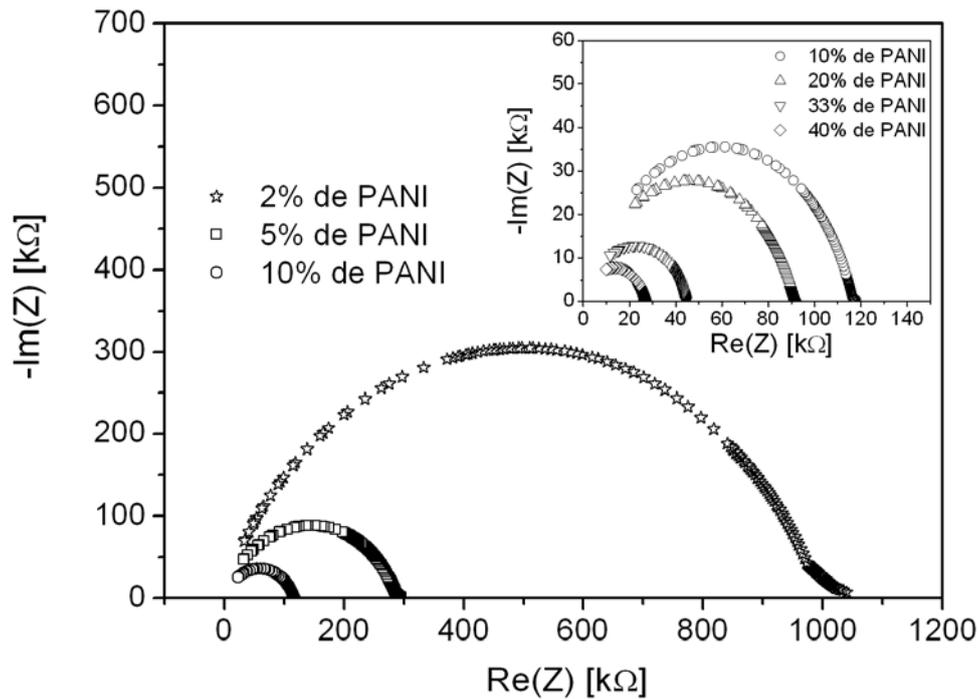


Figura 8.16 – Curvas de impedância para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por mistura física com PBP320

O circuito elétrico que simula este comportamento seria um resistor em paralelo com um elemento de fase constante, como mostrado na figura 6.5.

Assim, pode-se usar a equação de um semicírculo para ajustar as curvas obtidas e, a partir dos parâmetros obtidos do ajuste, determinar o valor dos componentes (resistor e impedância do CPE) do circuito elétrico que simula o comportamento de cada uma das amostras. A equação utilizada para o ajuste foi:

$$-\text{Im}(Z) = \sqrt{(Y_o - W)^2 - (\text{Re}(Z) - X_o)^2} + W \quad (8.1)$$

onde Y_o é o valor máximo da parte imaginária de Z , X_o é o valor da parte real de Z correspondente a Y_o e W é a distância entre o eixo $\text{Re}(Z)$ e o centro do arco como indicado na figura 6.4.

Utilizando esta equação foi possível ajustar todas as curvas de impedância mostradas nas figuras 8.14, 8.15 e 8.16. Na figura 8.17 são mostrados os ajustes das curvas de impedância de três amostras com mesma concentração de PANI.DBSA. Como pode ser observado, os ajustes obtiveram bons fatores de correlação. A amostra preparada por mistura física com PBP1000 apresentou menor resistência que as outras duas e conseqüentemente maior condutividade, uma vez que possuem praticamente as mesmas dimensões. Este resultado está de acordo com aquele discutido na apresentação das condutividades dc destas amostras.

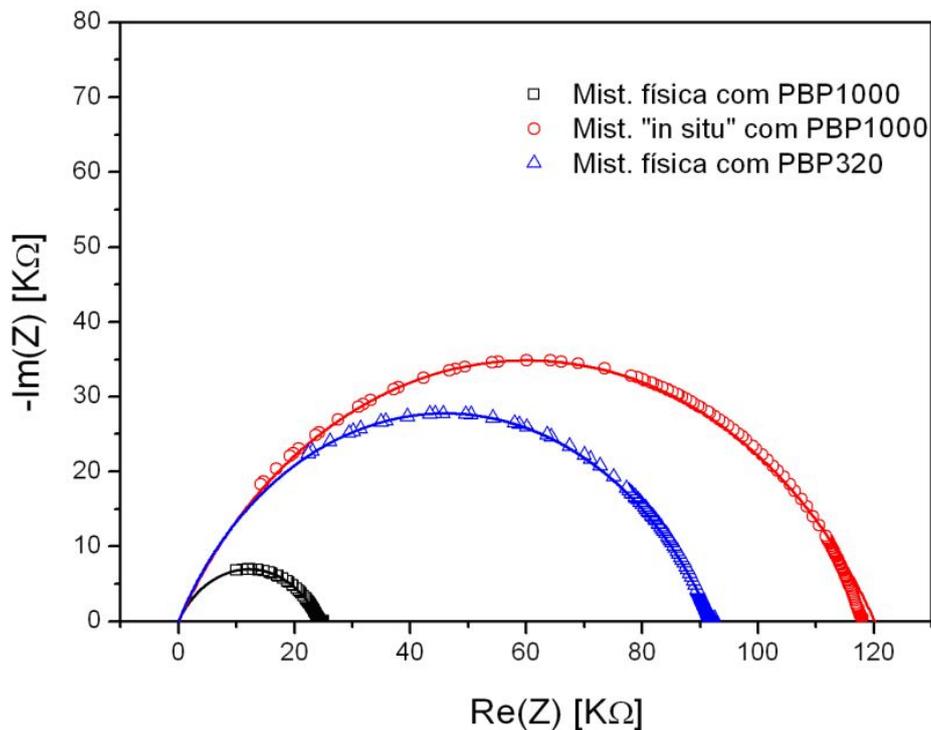


Figura 8.17 – Curvas de impedância das diferentes amostras PBP/PANI.DBSA contendo 20% do polímero condutor em peso.

Na tabela 8.3 são apresentados os parâmetros Y_o , X_o e W obtidos do ajuste para cada uma das amostras. As incertezas apresentadas são aquelas obtidas do ajuste realizado através do software Origin 7.0[®].

A partir dos parâmetros obtidos no ajuste pode-se determinar os valores dos elementos que compõem o circuito elétrico equivalente (figura 6.5) que simula a resposta elétrica das amostras. Para calcular a resistência equivalente R_R utiliza-se a equação:

$$R_R = 2.X_o \quad (8.2)$$

Para a determinação dos valores das constantes A_o e α que resultam na impedância empírica Z_{CPE} (equação 6.17) utiliza-se as equações:

$$\alpha = \frac{1}{45} \arctan\left(\frac{Y_o}{X_o}\right) \quad (8.3)$$

$$A_o = \frac{\tau_R^\alpha}{R_R} \quad (8.4)$$

Na tabela 8.4, observa-se que os valores das resistências equivalentes diminuem com a concentração de PANI.DBSA. O parâmetro A_o , como já discutido na seção 6.2, representa o efeito reativo dos elementos distribuídos pelo material.

Os menores valores de α obtidos correspondem às amostras com PBP1000 preparadas através de mistura física. Assim pode-se afirmar que a diminuição do tamanho de grãos de PBP na mistura física (PBP320/PANI.DBSA) ou o uso da técnica de mistura “in situ” para a preparação das amostras com PBP1000 (PBP1000/PANI.DBSA) levaram a uma distribuição dos tempos de relaxação com mais baixa dispersão, indicando, conseqüentemente, maiores homogeneidades.

Os tempos de relaxação para cada uma das amostras preparadas foram obtidos a partir da frequência correspondente ao ponto onde a ordenada é máxima ($f_{m\acute{a}x}$), nas curvas de impedância (figuras 8.14, 8.15 e 8.16), utilizando a equação 6.12.

Tabela 8.3 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de impedância

Técnicas de mistura	Polímero condutor [%]	X_o [k Ω]	Y_o [k Ω]	W [k Ω]	$f_{m\acute{a}x}$ [kHz]	R^2
Mistura Física com PBP1000	5	3432 \pm 14	1869 \pm 10	1563 \pm 9	1,2	0,984
	10	282,7 \pm 1,4	161,5 \pm 1,1	121,2 \pm 0,9	21	0,984
	20	4,654 \pm 0,017	2,563 \pm 0,013	2,091 \pm 0,012	660	0,980
	33	4,632 \pm 0,016	2,555 \pm 0,012	2,077 \pm 0,010	2186	0,981
	40	3,193 \pm 0,019	1,817 \pm 0,015	1,376 \pm 0,014	2356	0,978
Mistura “in situ” com PBP1000	5	613,5 \pm 2,6	349,2 \pm 1,8	264,3 \pm 1,5	4,2	0,945
	10	149,4 \pm 2,4	83,51 \pm 0,16	65,89 \pm 0,14	15	0,946
	20	60,07 \pm 0,14	34,85 \pm 0,12	25,22 \pm 0,11	100	0,982
	33	25,14 \pm 0,12	14,92 \pm 0,09	10,22 \pm 0,07	320	0,989
	40	22,47 \pm 0,13	13,30 \pm 0,09	9,17 \pm 0,08	330	0,985
Mistura Física com PBP320	2	504,0 \pm 0,9	305,0 \pm 0,7	199,0 \pm 0,6	29	0,993
	5	144,6 \pm 2,0	88,47 \pm 0,17	56,13 \pm 0,14	120	0,973
	10	59,09 \pm 0,09	35,54 \pm 0,05	23,55 \pm 0,04	190	0,996
	20	45,96 \pm 0,04	27,73 \pm 0,02	18,23 \pm 0,02	280	0,998
	33	22,59 \pm 0,05	12,92 \pm 0,03	9,67 \pm 0,02	300	0,996
	40	13,60 \pm 0,03	7,76 \pm 0,01	5,84 \pm 0,01	500	0,999

Tabela 8.4 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente para cada amostra

Técnicas de mistura	Polímero condutor [%]	R_R [k Ω]	A_o [nF]	α
Mistura Física com PBP1000	5	6864	504	0,635
	10	575,4	717	0,661
	20	9,308	6152	0,641
	33	9,264	2823	0,642
	40	6,386	2991	0,659
Mistura “in situ” com PBP1000	5	1227	994	0,659
	10	298,8	1986	0,649
	20	120,1	1108	0,669
	33	50,28	998	0,682
	40	44,94	1135	0,680
Mistura Física com PBP320	2	1008	223	0,693
	5	289,2	270	0,699
	10	118,2	550	0,689
	20	91,92	526	0,691
	33	45,18	1167	0,682
	40	27,20	1899	0,660

Na figura 8.18 é apresentado o gráfico dos tempos de relaxação em função da concentração de PANI.DBSA para cada uma das amostras medidas. Na tabela 8.5 são apresentados os valores destes tempos de relaxação obtidos das curvas de impedância. Na figura 8.18 percebe-se uma diminuição do tempo de relaxação com o aumento da concentração de PANI.DBSA para todas as amostras medidas. Isto ocorre porque com o aumento da concentração de PANI.DBSA há a formação de uma fase condutora contínua que apresenta tempos de relaxação cada vez menores devido ao aumento da condutividade.

Os resultados obtidos para os tempos de relaxação de todas as três misturas investigadas concordaram com os resultados obtidos para as condutividades dc destas amostras.

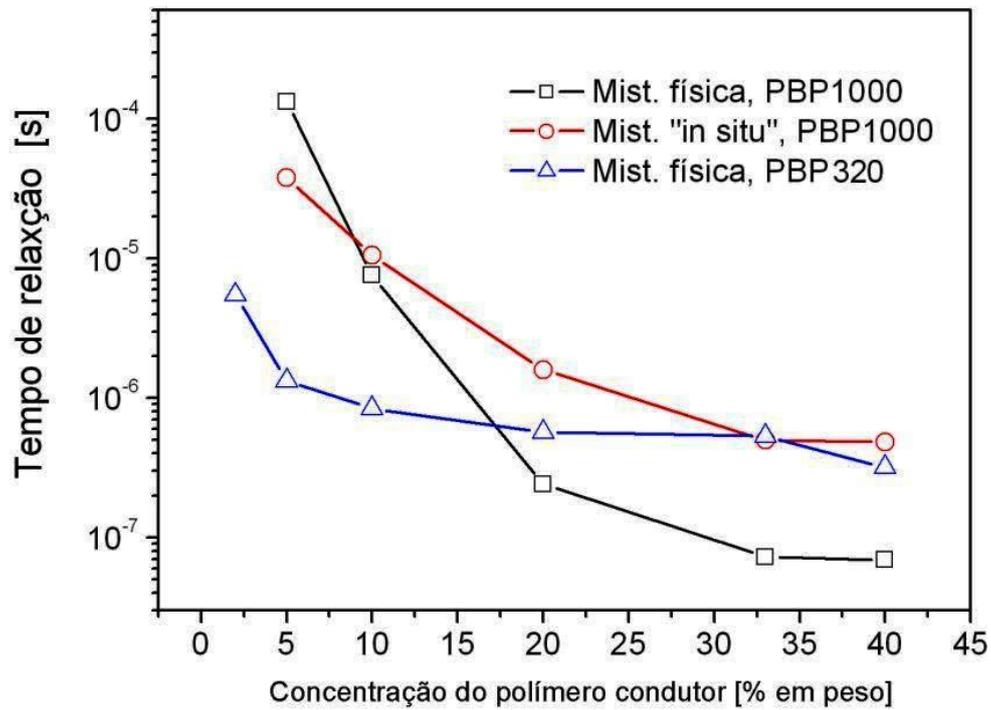


Figura 8.18 –Tempo de relaxação em função da concentração de PANI.DBSA para diferentes misturas PBP/PANI.DBSA

Tabela 8.5 – Tempos de relaxação obtidos para as diferentes misturas PBP/PANI.DBSA

Concentração do polímero condutor [% em peso]	Tempo de Relaxação [s]		
	Mist. Física com PBP1000	Mist "in situ" com PBP1000	Mist. Física com PBP320
2	-----	-----	5,45 x 10 ⁻⁶
5	1,33 x 10 ⁻⁴	3,79 x 10 ⁻⁵	1,33 x 10 ⁻⁶
10	7,58 x 10 ⁻⁶	1,06 x 10 ⁻⁵	8,38 x 10 ⁻⁷
20	2,41 x 10 ⁻⁷	1,59 x 10 ⁻⁶	5,68 x 10 ⁻⁷
33	7,28 x 10 ⁻⁸	4,97 x 10 ⁻⁷	5,31 x 10 ⁻⁷
40	6,92 x 10 ⁻⁸	4,82 x 10 ⁻⁷	3,18 x 10 ⁻⁷

8.5 Espectroscopia dielétrica das misturas PBP/PANI.DBSA

A partir dos valores obtidos para a capacitância paralela equivalente e para a resistência paralela equivalente, medidas em função da frequência, pode-se determinar a condutividade ac (σ_{ac}), a constante dielétrica (ϵ'), a perda dielétrica (ϵ'') e o fator de dissipação (D) utilizando as equações (7.4 – 7.7).

8.5.1 Condutividade elétrica ac

A condutividade ac em função da frequência para materiais semi-condutores desordenados apresenta dois regimes com comportamentos diferentes, separados por uma frequência crítica f_c . Para frequências baixas, a condutividade $\sigma_{ac}(f)$ é aproximadamente constante, com valor próximo à condutividade dc :

$$\sigma_{ac}(f) \approx \sigma_{dc} \quad \text{para } f \ll f_c \quad (8.5)$$

Para altas frequências, $\sigma_{ac}(f)$ aumenta com a frequência e sua dependência, de acordo com o modelo de transporte de cargas por *hopping* em materiais desordenados obedece a uma lei de potência dada por:

$$\sigma_{ac}(f) = A.f^s \quad \text{para } f \gg f_c \quad (8.6)$$

onde A é uma constante e s é um parâmetro entre 0 e 1.

Na tabela 8.6 são apresentados os valores da condutividade ac :

Tabela 8.6 – Condutividades ac das diferentes amostras de PBP/PANI.DBSA, $f = 50\text{Hz}$

Concentração do polímero condutor [% em peso]	Condutividade ac [S/cm]		
	Mist. física com PBP1000	Mist. “in situ” com PBP1000	Mist. física com PBP320
2	-----	-----	$1,1 \times 10^{-6}$
5	$8,3 \times 10^{-8}$	$6,4 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-6}$
10	$7,5 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-6}$
20	$2,6 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-6}$
33	$7,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
40	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$
PANI.DBSA		$5,1 \times 10^{-4}$	

A condutividade ac em função da frequência, para as diferentes misturas PBP/PANI.DBSA, são mostradas na figuras 8.19. Nesta figura, pode-se observar que a condutividade permanece constante para baixas frequências na faixa de 50Hz até a frequência crítica, f_c , e então aumenta com a frequência acima de f_c de acordo com as equações 8.5 e 8.6.

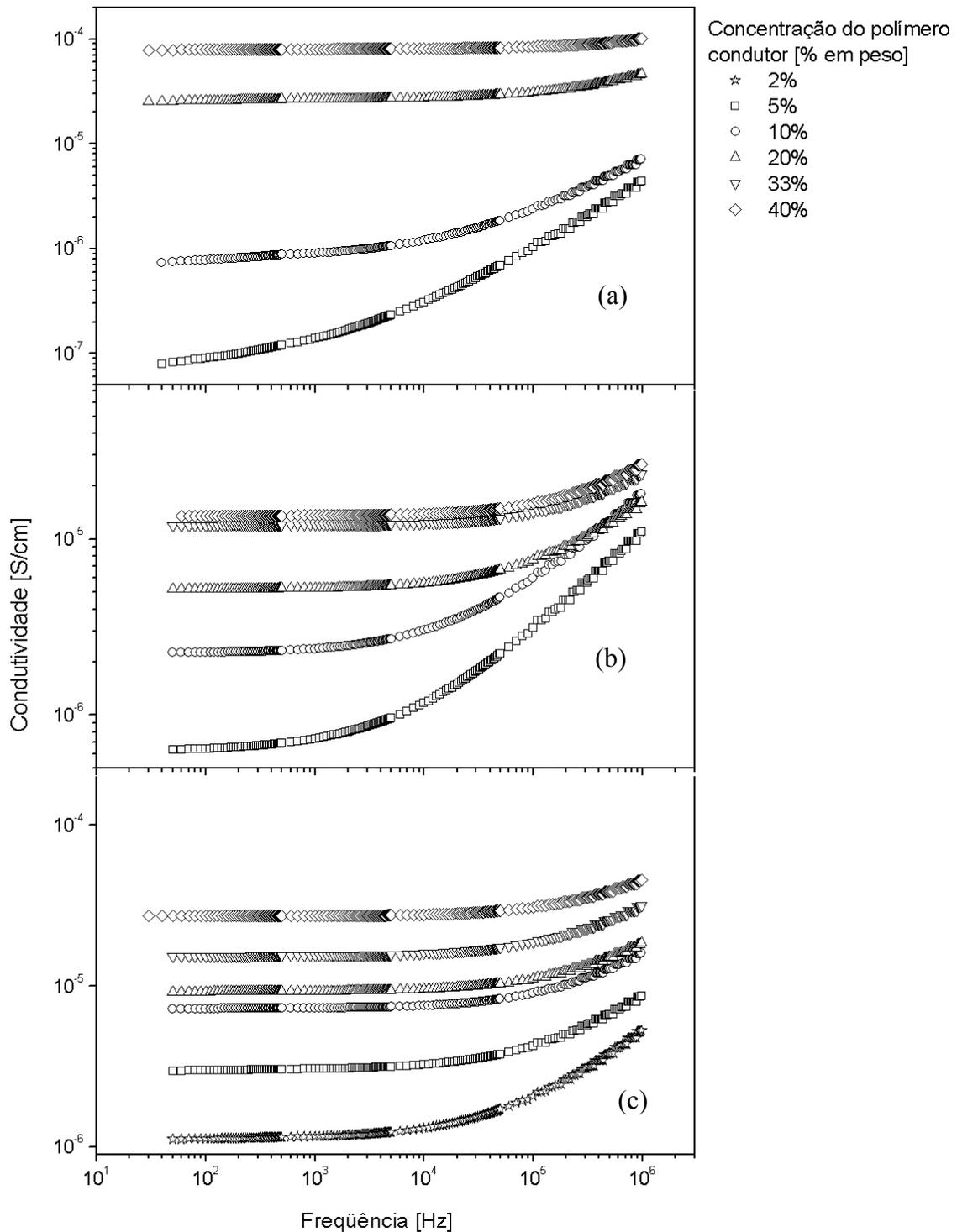


Figura 8.19 – Condutividade ac em função da frequência para diferentes concentrações de PANI.DBSA em peso preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP320.

É possível observar que a inclinação da curva para frequências acima de f_c diminui com o aumento da concentração de PANI este comportamento ocorre, pois para altas concentrações de PANI a condutividade tende a ter um comportamento metálico onde a condutividade não varia com a frequência.

Para baixas frequências, o valor da condutividade ac tende a se aproximar do valor obtido para a condutividade dc para todas as amostras investigadas (tabela 8.6). Acima de f_c o acréscimo na condutividade ocorre devido à diminuição da impedância das regiões capacitivas da amostra.

8.5.2 Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas de uma mistura dependem de três fatores principais: (1) as propriedades das fases constituintes, principalmente sua constante dielétrica e condutividade; (2) a fração de volume relativa entre as fases; e (3) a morfologia da conexão entre as fases. A dependência da constante dielétrica e da perda dielétrica com a frequência, para as misturas de PBP/PANI.DBSA, são mostradas na figuras 8.20 e 8.21, respectivamente.

Para todas as amostras medidas observa-se que a constante dielétrica e a perda dielétrica aumentam com a diminuição da frequência. Este comportamento está relacionado a efeitos de polarização interfacial e/ou polarização nos eletrodos, ocorrendo entre a interface dos agregados de PANI.DBSA e de PBP e/ou entre os eletrodos e a superfície da amostra respectivamente. Em baixas frequências, a polarização acompanha a variação do campo elétrico assim os efeitos de perda dielétrica são altos e resultam numa alta capacitância devido ao acúmulo de cargas nas regiões de contato entre as fases. Em frequências altas, a variação do campo elétrico é muito rápida e a indução de efeitos de polarização na interface das fases não acompanha esta variação resultando em uma perda dielétrica baixa e constante dielétrica também baixa. Uma característica de sistemas onde ocorre transporte de cargas e, conseqüentemente, perdas ôhmicas devido à condução elétrica é a grande variação da constante dielétrica e da perda dielétrica na faixa de frequência investigada [41].

Na figura 8.20 pode-se observar para a mistura física com PBP1000 (a) e para a mistura “in situ” com PBP1000 (b) que para concentrações de PANI.DBSA a partir de 20%, aparecem duas regiões onde a constante dielétrica varia de forma diferente, uma em baixas frequências onde a variação da constante dielétrica é mais abrupta e outra a partir de 200Hz onde a variação é menor. Para a mistura física com PBP320 este comportamento ocorre para todas as concentrações de PANI.DBSA, embora a frequência onde se inicia este

comportamento para a concentração de PANI.DBSA de 2% seja muito baixa e dificulte sua confirmação. Este fenômeno deve ocorrer devido à polarização interfacial e/ou polarização nos eletrodos sendo necessário medir-se a constante dielétrica a frequências menores para sua confirmação. Nos arcos da parte imaginária em função da parte real da impedância, na figura 8.16 e 8.17, também pode ser verificado um desvio em baixas frequências, correspondendo a estas polarizações.

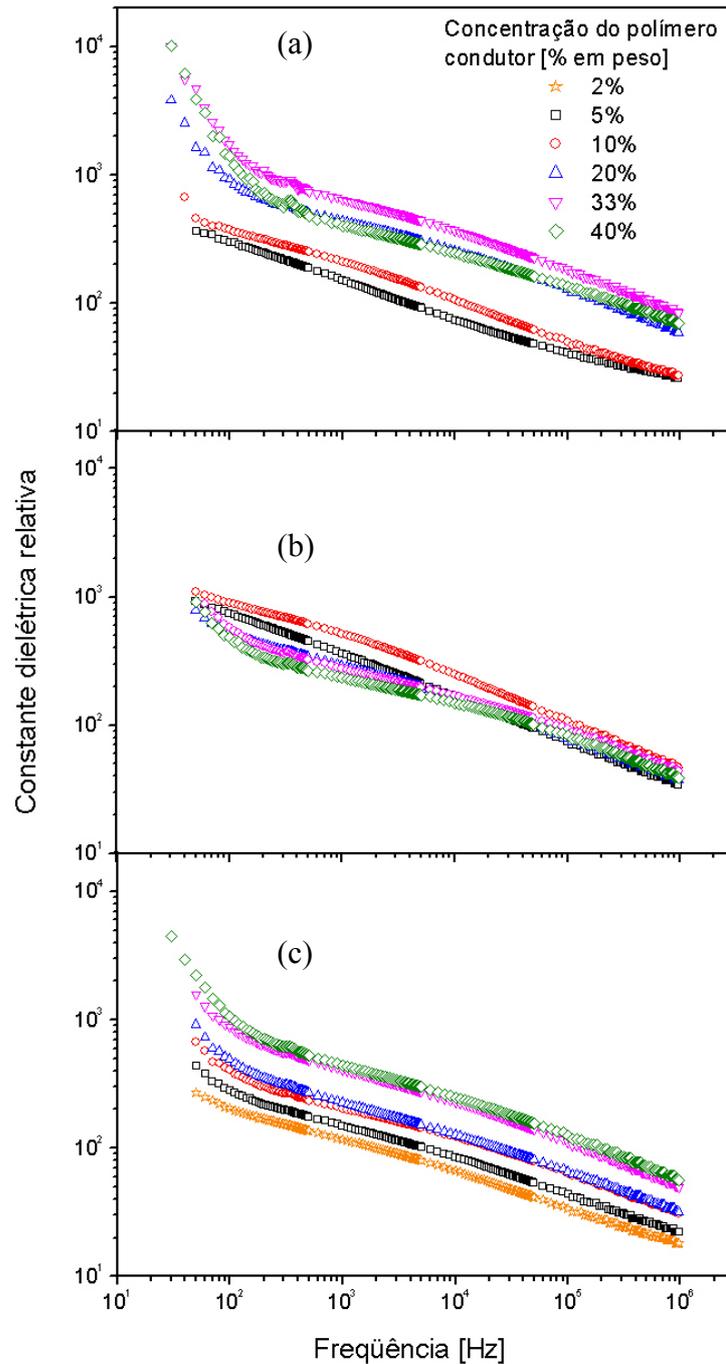


Figura 8.20 – Constante dielétrica relativa em função da frequência para as misturas PBP/PANI.DBSA preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP32.

Na figura 8.20(a) e 8.20(c) pode-se ver um aumento da constante dielétrica com o aumento da concentração de PANI.DBSA, este aumento está relacionado à maior constante dielétrica da PANI.DBSA comparada ao PBP, resultando em uma constante dielétrica maior para a mistura. Para a mistura “in situ” com PBP1000 (figura 8.20b) observa-se que a constante dielétrica não variou consideravelmente com a concentração de PANI.DBSA, apresentando um valor ligeiramente maior para a mistura com concentração de 10%. Os valores das constantes dielétricas obtidos pela medida da capacitância equivalente das misturas se comportam como o parâmetro A_o obtidos pelo ajuste das curvas de impedância, indicando que a capacitância equivalente medida é influenciada pelos elementos de impedância distribuídos pelo material.

Na figura 8.21 pode-se observar que a variação da perda dielétrica com a frequência apresenta uma inclinação constante em quase toda a faixa de frequência medida para cada uma das diferentes misturas obtidas, e não apresentou nenhum pico nesta faixa de frequências.

A perda dielétrica, ε'' , pode ser considerada como a soma de três efeitos distintos [103]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{dc} + \varepsilon''_{MW} + \varepsilon''_D \quad (8.7)$$

onde ε''_{dc} é devido à condutividade dc , ε''_{MW} é devido à polarização interfacial ou de Maxwell-Wagner e ε''_D é a polarização devido à orientação de dipolos.

Diferentes equações matemáticas têm sido desenvolvidas para distinguir entre a perda dielétrica proveniente de processos condutivos dc daquela vinda de outros processos [103-105]. Considerando a amostra como um resistor e um capacitor em paralelo, a perda dielétrica devido a condutividade dc é dada por:

$$\varepsilon''_{dc} = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi f \varepsilon_o} \quad (8.8)$$

A perda dielétrica devido à polarização de Maxwell-Wagner ou interfacial é dada por:

$$\varepsilon''_{MW} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{K}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (8.9)$$

onde ε_∞ é a constante dielétrica da amostra para altas frequências, K a constante dielétrica da amostra na interface e τ é o tempo de relaxação da polarização interfacial.

Tomado o logaritmo das expressões 8.8 e 8.9 duas curvas diferentes são obtidas, uma linha reta para ε''_{dc} e uma curva sigmoideal para ε''_{MW} .

Visto que na figura 8.21 a inclinação das curvas da perda elétrica em função da frequência em escala logarítmica é constante, este resultado sugere que os processos de perda

por condução dc são mais significativos que aqueles de perda por polarização interfacial e/ou polarização nos eletrodos. Esta inclinação é maior para as amostras preparadas por mistura física com PBP1000 e por mistura física com PBP320. Este resultado está relacionado a uma maior condutividade apresentada por estas duas misturas resultando em uma maior variação da perda dielétrica com a frequência.

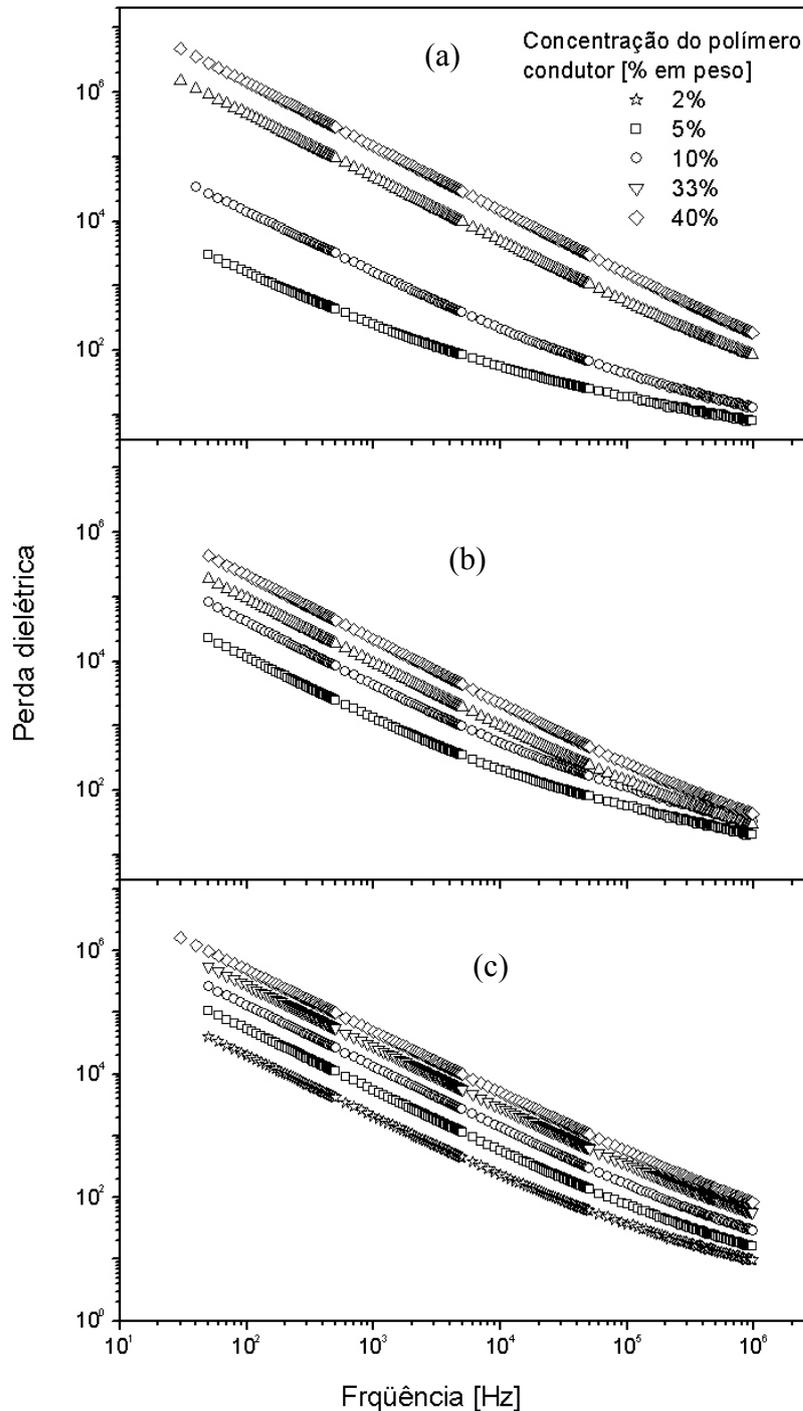


Figura 8.21 – Perda dielétrica em função da frequência para as misturas PBP/PANI.DBSA preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP32.

Na figura 8.22 é apresentado o gráfico do fator de dissipação para cada uma das amostras preparadas em função da frequência.

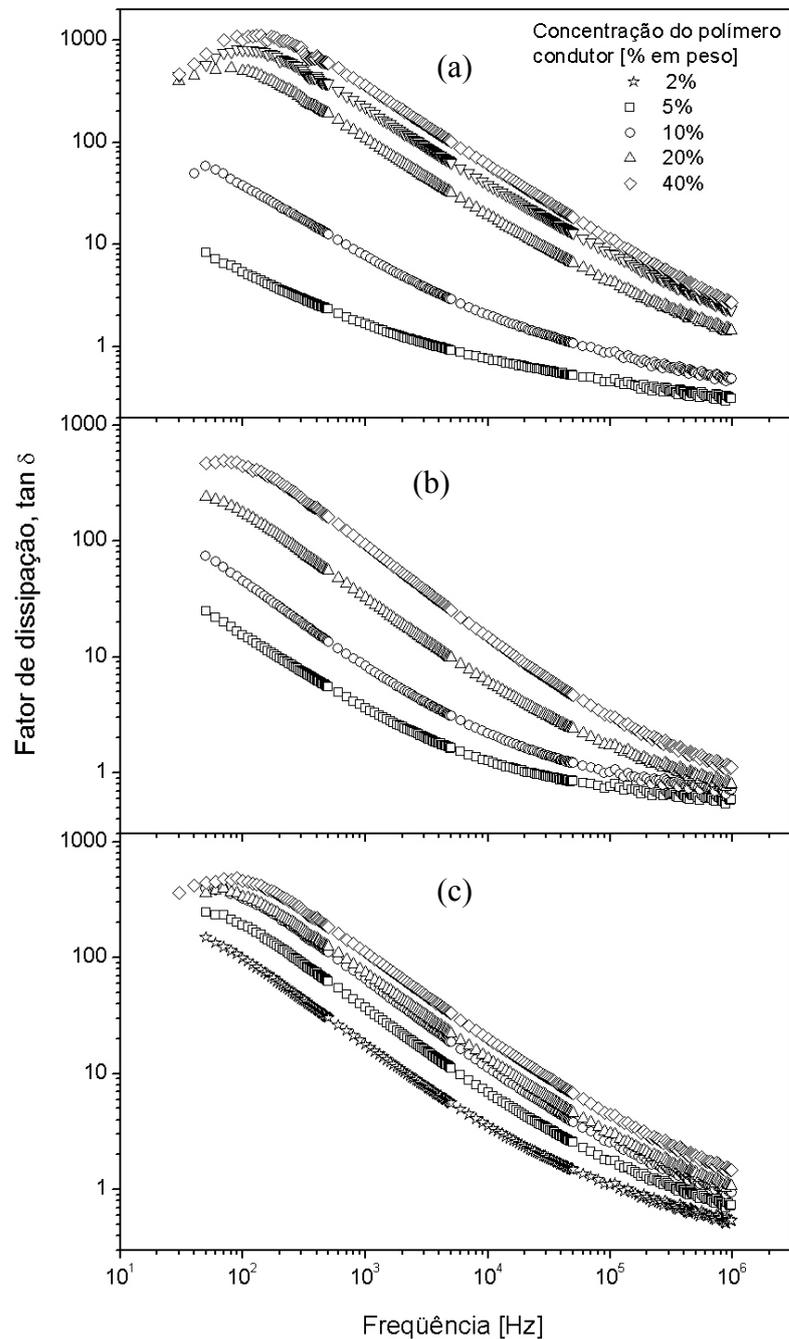


Figura 8.22 – Fator de dissipação em função da frequência para as misturas PBP/PANI.DBSA preparada por: (a) mistura física com PBP1000; (b) mistura “in situ” com PBP1000; (c) mistura física com PBP32.

Para as amostras com concentração de PANI.DBSA maiores, ou seja, maiores condutividades, o fator de dissipação apresenta um máximo e em seguida diminui com a frequência. Para concentrações menores este máximo não é obtido, ele possivelmente ocorre

em frequências mais baixas. Este máximo pode estar relacionado à relaxação da polarização interfacial e/ou polarização nos eletrodos, pois ocorre em baixas frequências, e apenas para as amostras com maiores concentrações de PANI.DBSA correspondendo ao comportamento indicado nas curvas de constante dielétrica em função da frequência, para baixas frequências.

Nas figuras 8.21 e 8.22 tanto a perda dielétrica quanto o fator de dissipação aumentaram com a concentração de PANI.DBSA, indicando um maior efeito de perda ôhmica devido ao aumento da condução das misturas com maiores concentrações de PANI.DBSA.

8.6 Espectroscopia dielétrica das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA

As condutividades *ac* das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA são apresentadas nas figuras 8.23. Na figura 8.23(a), a condutividade *ac* da mistura PEAD/PBP-PANI.DBSA não pode ser obtida para baixas frequências devido aos baixos valores de condutividades apresentados (menores que 10^{-10} S/cm). Para a faixa de frequência investigada a condutividade *ac* aumenta com a frequência de acordo com a lei de potência expressa na equação 8.6. Para as amostras sem o PBP a condutividade *ac* foi maior, apresentando um valor que tende a ficar constante a baixas frequências que corresponde ao valor da condutividade *dc*. Com o aumento da frequência a condutividade *ac* também aumenta de acordo com a lei de potência expressa na equação 8.6.

As propriedades dielétricas (constante dielétrica e perda dielétrica) das misturas na matriz de PEAD são mostradas nas figuras 8.24 e 8.25. Na figura 8.24 pode se comparar a constante dielétrica da mistura com e sem PBP. A mistura com PBP1000 apresentou menores constantes dielétricas. Para baixas concentrações de material condutor na mistura (PBP/PANI.DBSA e PANI.DBSA), ambas as amostras apresentaram um comportamento típico de um isolante onde a constante dielétrica não variou de forma considerável para a faixa de frequência investigada. A constante dielétrica aumenta com concentração do componente condutor para ambas as misturas e diminui com a frequência apresentando comportamento semelhante a aquele já discutido para PBP/PANI.DBSA.

Na figura 8.25, observa-se comportamentos diferentes da perda dielétrica para as misturas com e sem PBP. Para as misturas com PBP a perda dielétrica apresentou um processo de relaxação que deve estar associada à relaxação da polarização interfacial que aparece como conseqüências das fases PEAD e PBP1000 devido à presença de negro de fumo no PBP (aproximadamente 30%). Este comportamento encontra-se reportado na literatura

para misturas de PEAD e negro de fumo, apresentando também um processo de relaxação [108].

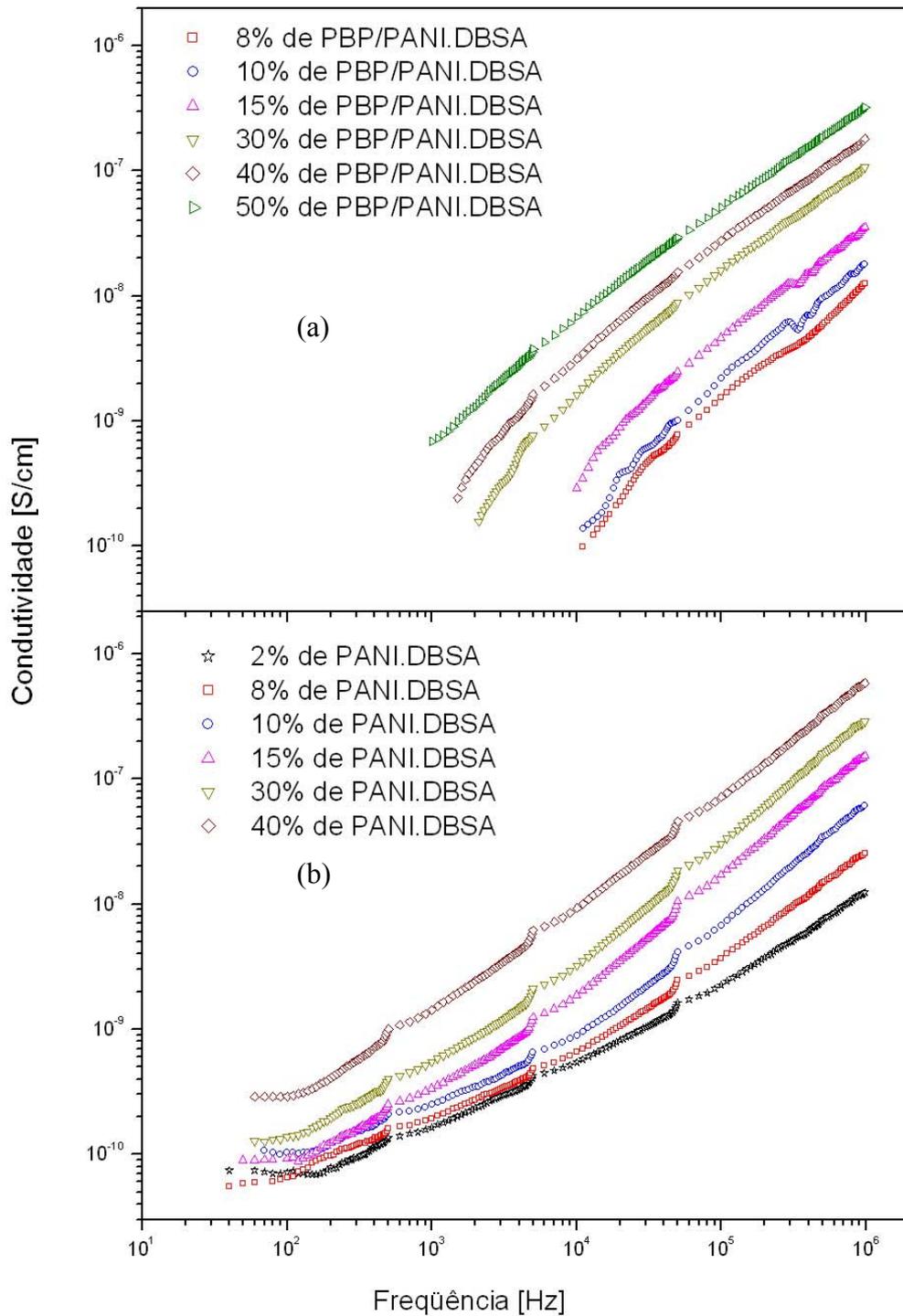


Figura 8.23 – Condutividade ac em função da frequência para as misturas (a) PEAD/PBP-PANI.DBSA com diferentes concentrações de PBP/PANI.DBSA e (b) PEAD/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI.DBSA.

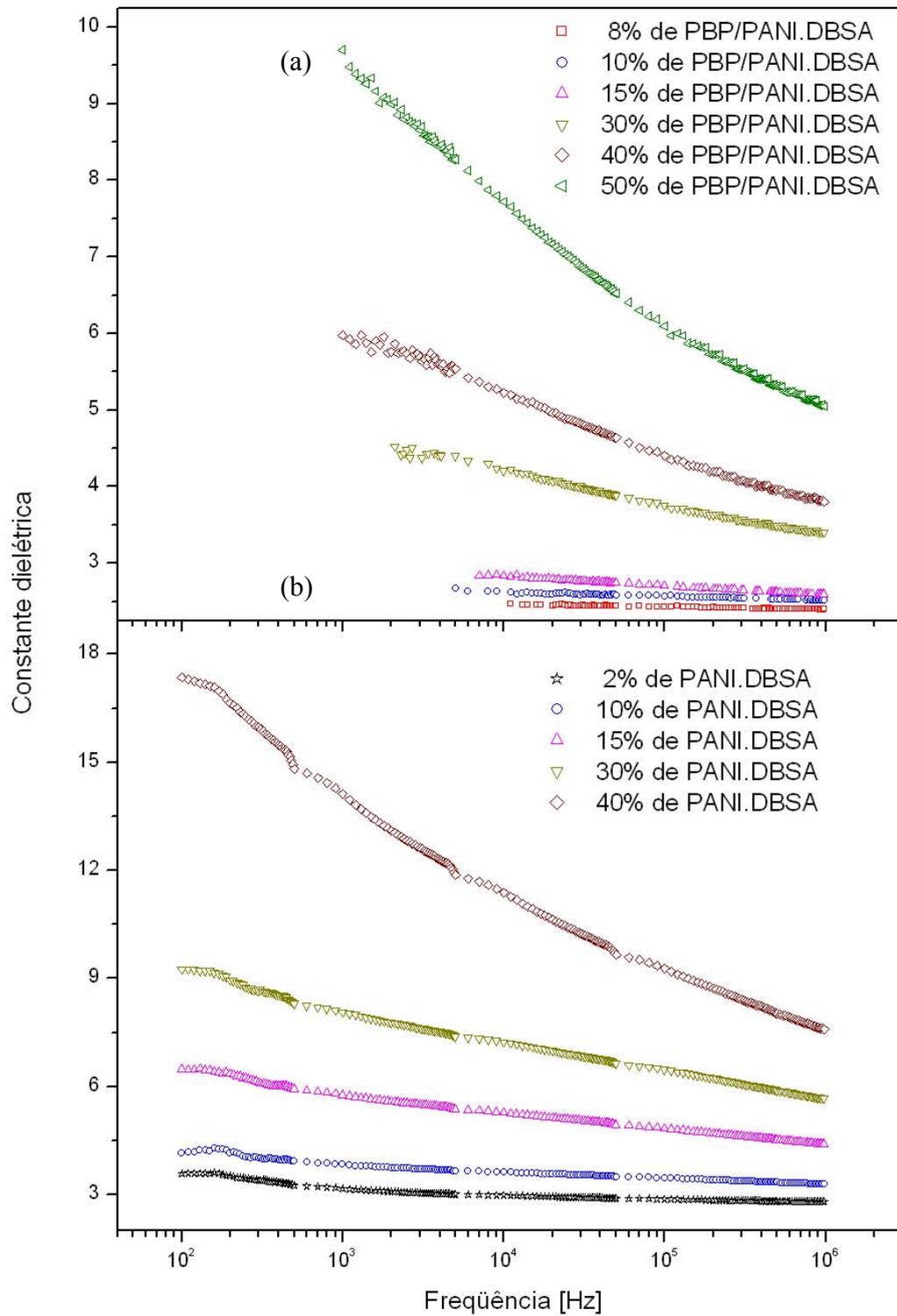


Figura 8.24 – Constante dielétrica em função da frequência para as misturas (a) PEAD/PBP-PANI.DBSA com diferentes concentrações de PBP/PANI.DBSA e (b) PEAD/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI.DBSA.

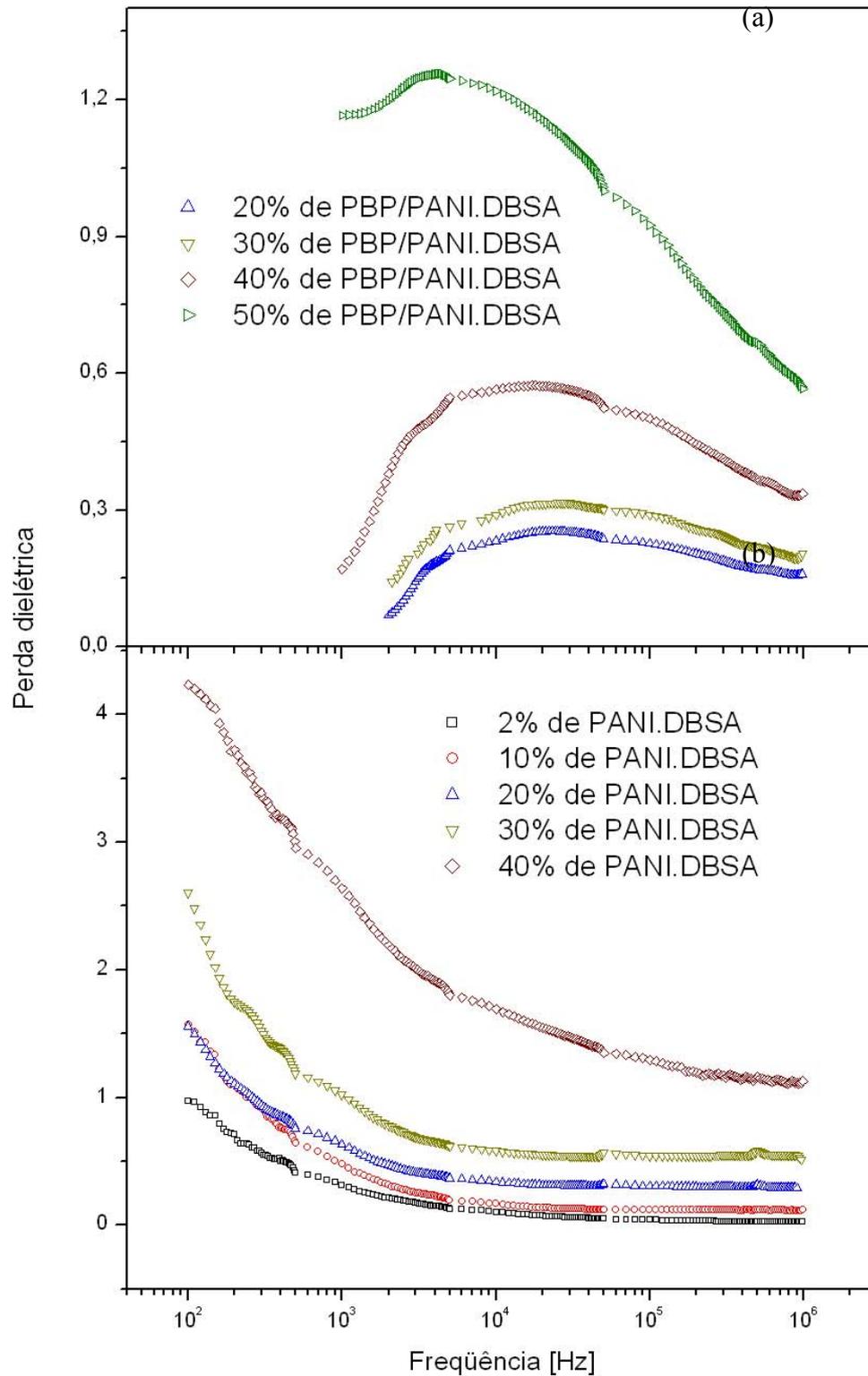


Figura 8.25 – Perda dielétrica em função da frequência para as misturas (a) PEAD/PBP-PANI.DBSA com diferentes concentrações de PBP/PANI.DBSA e (b) PEAD/PANI.DBSA com diferentes concentrações de PANI.DBSA.

8.7 Caracterização mecânica das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA

Os resultados das propriedades mecânicas das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA são apresentados na figura 8.26. Observa-se que as propriedades mecânicas investigadas sofreram alterações pequenas em função da presença do PBP, uma vez que os valores correspondentes obtidos permaneceram bem próximos um do outro, tanto para resistência à tração quanto para a deformação na ruptura em função da concentração do material condutor.

Pode-se ver que para baixas concentrações de PBP/PANI.DBSA ou PANI.DBSA na mistura com PEAD, até 10%, a diminuição da resistência à tração não foi muito grande. As amostras com PBP e baixas concentrações do aditivo condutor apresentaram uma menor resistência à tração. Isto se deve a incompatibilidade entre as diferentes fases da mistura que se encontram segregadas. Na mistura com PBP esta segregação é maior, pois existem três fases distintas, justificando os menores valores de resistência à tração.

A deformação na ruptura diminuiu consideravelmente com o aumento das concentrações do material condutor na mistura. Este decréscimo da deformação na ruptura com o aumento da concentração de PBP/PANI.DBSA ou de PANI.DBSA na mistura deve ser conseqüência da redução da flexibilidade da cadeia polimérica de PEAD pela presença da cadeia rígida da PANI.DBSA ou da mistura PBP/PANI.DBSA. A mistura PEAD/PBP-PANI.DBSA apresentou uma deformação na ruptura melhor, indicando que a presença do PBP confere seu caráter de elastômero à mistura, porém somente à concentrações muito baixas de PBP/PANI.DBSA.

Os resultados mostrados na figura 8.26 demonstram que apesar das propriedades elastoméricas do PBP que deveria conferir à mistura propriedades de um termoplástico elastomérico, estas propriedades não foram obtidas de maneira satisfatória. Isto porque a incompatibilidade entre as fases PEAD, PANI.DBSA e PBP acarreta uma pobre interação entre a matriz, PEAD, e os materiais condutores utilizados, PANI.DBSA e PBP1000/PANI.DBSA. Assim, para uma melhora destas propriedades há a necessidade do uso de um compatibilizante que melhore esta interação. O uso deste compatibilizante permitirá a obtenção de materiais que incorporem, ao menos em determinadas concentrações de seus componentes, as propriedades elastoméricas provenientes do PBP e as características condutoras da PANI.DBSA.

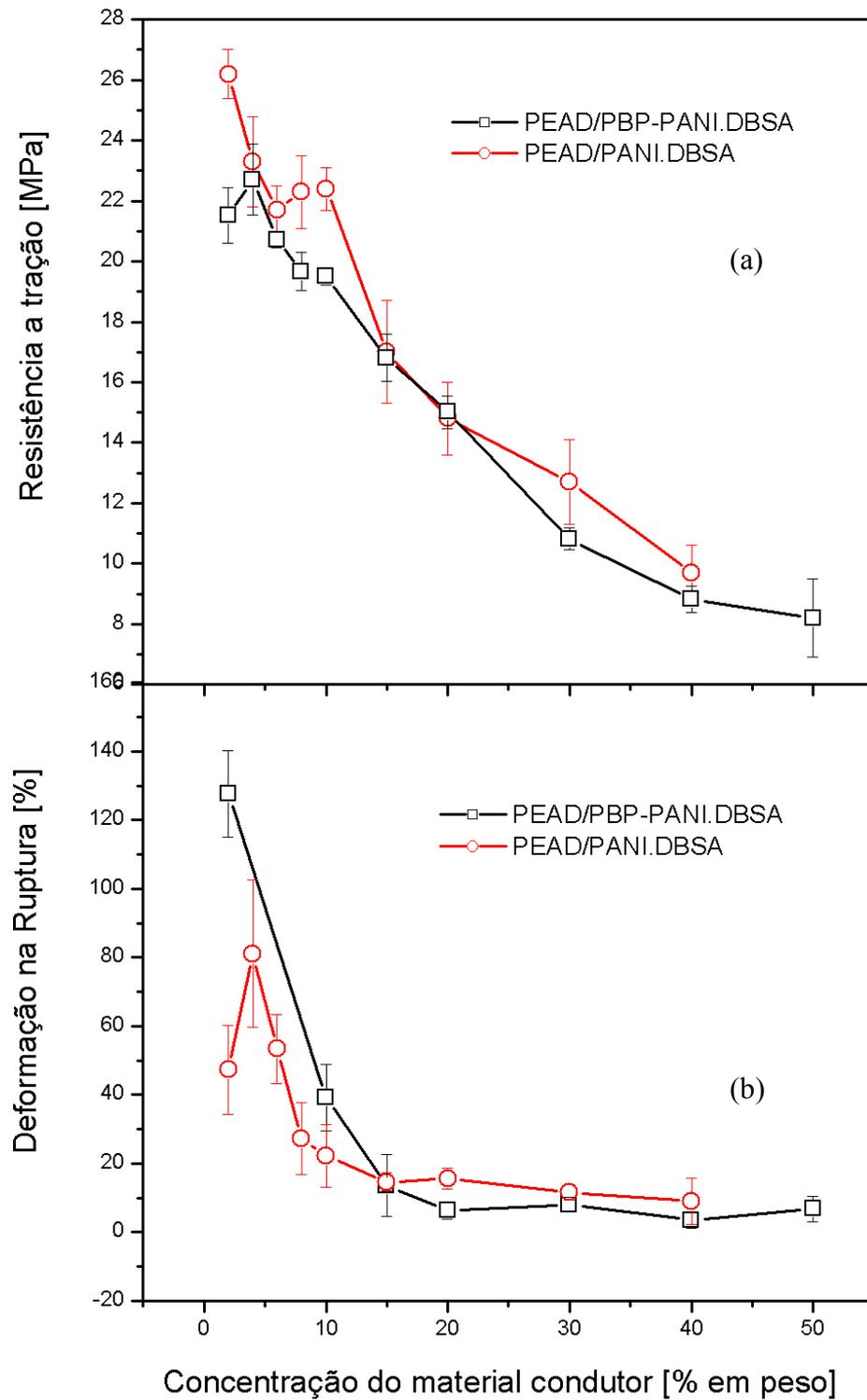


Figura 8.26 – Propriedades mecânicas das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA e PEAD/PANI.DBSA.

CAPÍTULO 9 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados apresentados nesta dissertação verificou-se que tanto a técnica de mistura utilizada para a preparação das amostras de PBP/PANI.DBSA quanto o tamanho dos grãos de PBP usados nestas misturas influenciam a morfologia e conseqüentemente as propriedades elétricas finais das amostras investigadas.

A análise termogravimétrica mostrou que a mistura polimérica, PBP/PANI.DBSA, apresentou estabilidade térmica melhor se degradando a uma temperatura maior que a PANI.DBSA pura.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu obter informações sobre a morfologia da amostra de PANI.DBSA pura e das misturas PBP/PANI.DBSA. Observou-se uma morfologia granular para a PANI.DBSA pura e que a dispersão da granulação da PANI.DBSA sobre a superfície dos grãos de pó de pneu foi mais efetiva para a mistura física com PBP320 e para a mistura “in situ” com PBP1000.

A condutividade dc de todas as misturas em função da concentração de PANI.DBSA apresentou um comportamento percolativo, sendo que os menores limiares de percolação 0,8% e 2,2%, correspondem à mistura física com PBP320 e à mistura “in situ” com PBP1000, respectivamente. O grau de dispersão da PANI.DBSA na superfície do pó de pneu é o fator determinante do limiar de percolação.

A análise dos resultados da espectroscopia de impedância conduz a um circuito elétrico equivalente que exige a presença de um elemento de fase constante, conforme modelo de Cole-Cole. Os arcos obtidos são únicos com pouco ou nenhum efeito de contato. Os valores do parâmetro α obtidos indicaram uma menor dispersão dos tempos de relaxação para as misturas que apresentaram maior dispersão da PANI.DBSA sobre os grãos de PBP. Assim, α pode ser usado para se obter uma estimativa da homogeneidade do material a ser investigado.

As condutividades ac em função da frequência das misturas PBP/PANI.DBSA se comportam como em sistemas desordenados apresentando dois regimes distintos, separados por uma frequência crítica. Em baixas frequências, as condutividades ac concordam com os valores obtidos para a condutividade dc .

O estudo das propriedades dielétricas mostrou que tanto a constante dielétrica quanto a perda dielétrica aumentaram com a diminuição da frequência indicando a existência de processos de relaxação devido a polarização interfacial e/ou polarização nos eletrodos.

Tanto a constante dielétrica quanto a perda dielétrica aumentaram com a concentração de PANI.DBSA indicando um maior efeito de perda ôhmica devido ao aumento da condução das misturas com maiores concentrações de PANI.DBSA.

A investigação das propriedades dielétricas das misturas PEAD/PBP-PANI.DBSA indicaram a presença de um processo de relaxação devido à polarização interfacial entre o PEAD e o PBP. Este processo de relaxação permitiu concluir que há uma separação de fases entre o PEAD e o PBP.

No estudo das propriedades mecânicas observou-se que a adição de pequenas quantidades de PANI.DBSA ou de PBP/PANI.DBSA à matriz termoplástica de PEAD ocasionou uma drástica diminuição tanto da resistência à tração como da deformação na ruptura das amostras. Assim, pôde-se concluir que há a necessidade de se adicionar à mistura um compatibilizante. Com baixas concentrações do aditivo na matriz termoplástica obteve-se uma maior deformação de ruptura quando o aditivo utilizado foi com PBP, por isto espera-se que o uso de compatibilizante poderá agregar propriedades elastoméricas do PBP à mistura.

Trabalhos futuros poderão ser realizados com o objetivo de melhorar a compatibilidade entre o PBP/PANI.DBSA e o PEAD com o uso de compatibilizantes.

Estudos mais detalhados devem ser realizados a fim de se compreender o efeito do tamanho do grão de pó de pneu na dispersão da PANI.DBSA, já que esta dispersão teve comportamento cruzado quando foi feita a comparação da dispersão em função do tamanho do pó de pneu ou em função da técnica de mistura.

Quanto a possíveis aplicações, estes materiais podem ser investigados com respeito às suas propriedades relacionadas à absorção de radiação eletromagnética ou quanto à variação de suas propriedades elétricas em função da pressão ou da temperatura. No primeiro caso o material desenvolvido teria aplicações em sistemas de blindagem e proteção magnética, nos outros casos, dispositivos transdutores e sensores de temperatura poderiam ser desenvolvidos.

CAPÍTULO 10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACHADO, W. S.; MOREIRA, J. C.; ONMORI, R. K.; WANG, S. H.; SOARES, D. A. W. “Analysis of Conducting Poly(o-methoxyaniline) Blends by Impedance Spectroscopy”. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246, n. 1, p. 132-139, fev. 2007.
- [2] ALVARES, D. A.; MOREIRA, J. C.; SOARES, D. A. W.; MACHADO, W. S.; SCURACCHIO, C. H.; ONMORI, R. K. “Study of Conductivity of dEPDM Rubber and PANi Blends”. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246, n. 1, p. 343-346, fev. 2007.
- [3] BARRA, G. M. O.; LEYVA, M. E.; GORELOVA, M. M.; SOARES, B.G.; SENS, M. “X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Conductivity of Polyaniline Doped With Dodecylbenzenesulfonic Acid as a Function of the Synthetic Method”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 556-565, abr. de 2001.
- [4] STENGER-SMITH, J.D. “Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications”, **Progress Polymer Science**, v. 23, p. 57-79, 1998.
- [5] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER A.J. “Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers”; **Synthetic Metals**, v. 48, p. 91-97, 1992.
- [6] LEYVA, M. E.; BARRA, G.M. O.; GORELOVA, M. M.; MATTOSO, L.H.; SOARES, B.G.; SENS, M. “Melt-Processed Polyaniline/EVA Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 114-123, 2001.
- [7] LEYVA, M. E.; BARRA, G.M. O.; GORELOVA, M. M.; SOARES, B.G.; SENS, M. “Conducting SBS Block Copolymer-Polyaniline Blends Prepared by Mechanical Mixing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 626-633, 2001.
- [8] LEYVA, M. E.; KHASTGIR, D.; SOARES, B.G. “Dynamic-mechanical and dielectric relaxations of SBS block copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing”. **Polymer**, v. 43, p. 7505-7513, 2002.
- [9] LEYVA, M. E.; BARRA, G.M. O.; SOARES, B.G.; SENS, M. “Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution”. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 443-449, 2001.
- [10] LEYVA, M. E.; BARRA, G.M. O.; SOARES, B.G.; SENS, M. “Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers”. **Synthetic Metals**, v. 130, p.239-245, 2002.
- [11] SOARES, B. G.; PINHO, M. S.; NUNES, R. C. R. “Avaliação do desempenho dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Brasil, v. 9, n. 4, p. 23-27, 1999.
- [12] SOARES, B. G.; PINHO, M. S.; NUNES, R. C. R. “Aging effect on the reflectivity measurements of polychloroprene matrices containing carbon black and carbonyl-iron powder”. **Polymer Degradation and Stability**, Inglaterra, v. 73, p. 1-5, 2001.
- [13] SOARES, B. G.; PINHO, M. S.; NUNES, R. C. R.; CARVALHO, A. S.; GREGORI, M. L. “Addition effect of barium and strontium titanate on the reflectivity of ferri and ferromagnetic composites”. **Microwave and Optical Technology Letters**, New York, v. 32, n. 5, p. 325-327, 2002.
- [14] SOARES, B. G.; PINHO, M. S.; NUNES, R. C. R. “Performance of radar absorbing materials by waveguide measurements for X- and Ku-band frequencies”. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 2321-2327, 2002.

- [15] SOARES, B. G.; SOUZA JR, F. G. DE; MICHEL, R. C. "A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites". **Polymer Testing**, The Neederlands, v. 24, n. 8, p. 998-1004, 2005.
- [16] Rubber Manufacturer's Association, 2000. Washington, DC. Acessada em 13/05/2006.
- [17] TUNES, A. "Um Fim para os Restos da Indústria" - **Revista Globo Ciência**, ano 8, n. 85, p. 26-31, Agosto de 1998.
- [18] ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. "Reclamation and recycling of waste rubber". **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 7, p. 909-948, set. 2000.
- [19] ANDRIETTA, A. J. "Pneus e meio ambiente: um grande problema requer uma grande solução". <http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipeus.htm>. Acessado em 21/06/2006.
- [20] SOARES, B. G.; SOUZA JR., F. G.; ALMEIDA, M. S. M.; PINTO, J. C. "Preparation of the semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline". **Polymer Testing**, v. 26, p. 692-697, 2007.
- [21] SOARES, B. G.; AMORIM, G. S.; SOUZA JR, F. G. DE; OLIVEIRA, M. G. DE; SILVA, J. E. P. DA. "The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber". **Synthetic Metals**, Inglaterra, v. 156, n. 2-4, p. 91-98, 2006.
- [22] SOARES, B. G.; AMORIM, G. S.; OLIVEIRA, M. G.; SILVA, J. E. P. DA. "Conducting elastomer blends based on nitrile rubber and Pani.DBSA". **Macromolecular Symposia**, Alemanha, v. 233, p. 95-101, 2006.
- [23] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. "Electrical conductivity in doped polyacetylene". **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- [24] EPSTEIN, A. J.; MACDIARMID, A.G. "Electronic Phenomena in Polyaniline". **Proceedings of the First International Conference on Frontiers of Polymer Research**, 20-25 January 1991, New Delhi, India, Frontiers of Polymer Research, 339-349, ed. by P.N. Prosad and J.K. Nigam (1991).
- [25] MAIA, D.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. "Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras". **Química Nova**, v. 23, p. 204, 2000.
- [26] HEEGER, A. J. "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials". **Synthetic Metals**, v. 125, n.1, p. 23-42, nov. 2001.
- [27] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 4^a edição, Prentice Hall, 1991.
- [28] ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6^a edição, Oxford University Press, 1990.
- [29] K. C. Kao, W. Hwang; *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press (1981).
- [30] CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; LIDZEY, D. G. "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes". **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 12, p. 6326-6342, 15 dez. 1997.
- [31] MADELUNG, O. **Introduction to solid state theory**. 1^a edição, ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1978.
- [32] MOTT, N. F. **Metal Insulators Transitions**. 2^a edição, ed. Taylor Francis, 1990.
- [33] ROTH, S. **One-Dimensional Metals**. 1^a edição, ed. VCH Weinheim, 1995.

- [34] MACDIARMID, A.G. "Synthetic metals: A novel role for organic polymers (Nobel lecture)". **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.
- [35] JAYASHREE, A.; SRINIVASAN, P.; SATHYANARAYANA, D. N. "Conducting Polyaniline Blend and Composite". **Progress on Polymer Science**, v. 23, p. 993-1018, 1998.
- [36] MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; "Polyanilines, oxidation states". **The Polymeric Materials Encyclopedia**. 1ª edição, ed. CRC PRESS, 1996.
- [37] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades Química Nova, v.19(4), p.388-399, 1996.
- [38] GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. "Polyaniline - A Historical Survey". **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139, 1990.
- [39] MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. "Polyaniline - Pernigraniline, an Isolable Intermediate in the Conventional Chemical Synthesis of Emeraldine". **Synthetic Metals**, v. 41-43, p.711, 1991.
- [40] WANG, B.; TANG, J.; WANG, F. "Electrochemical Polymerization of Aniline". **Synthetic Metals**, v. 18, p. 324, 1987.
- [41] LEYVA, M. E.; KHASTGIR, D.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. "Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques". **European Polymer Journal**, v. 42, p. 676-686, 2006.
- [42] LEYVA, M. E.; SOARES, B. G. "Effect of Blend Preparation on Electrical, Dielectric, and Dynamical-Mechanical Properties of Conducting Polymer Blend: SBS_Triblock Copolymer/Polyaniline". **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, p. 354-361, 2007.
- [43] MACDIARMID, A. G.; MANHONAR, S. K.; MATTOSO, L. H. C. "Synthesis of High Molecular Weight Polyaniline at Low temperatures.". Número da patente: WO9309175-A; WO9309175-A2; WO9309175-A1; US5276112-A; US5519111-A, nov. 1992.
- [44] MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. "Electronic Structure of Some Polyanilines". **Synthetic Metals**, v. 18, p. 285, 1987.
- [45] POUGET, J. P.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. "X-Ray Structure of Polyaniline". **Macromolecules**, v. 24, p. 779, 1991.
- [46] JOZEFOWICZ, M. E.; LAVERSANNE, R.; JAVADI, H. H. S.; EPSTEIN, A. J.; POUGET, J. P.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. "Multiple Lattice Phases and Polaron-Lattice Spinless-Defect Competition in Polyaniline".; **Physical Review B**, v. 39, p. 12958-12961, 1989.
- [47] WANG, F.; TANG, J.; WANG, L.; ZHANG, H.; MO, Z. "Study on the Crystallinity of Polyaniline". *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, v. 160, p. 175-184, 1988.
- [48] KANER, R. B.; MACDIARMAD, A. G. "Plastics that Conduct Electricity". **Scientific American**, v. 258, n. 2, p. 106, Fev. 1988.
- [49] KITANI, A.; KAYA, M.; TSUJIOKA, S. I.; SASAKI, K. "Flexible Polyaniline" **Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry**, v. 26, p. 1531-1539, 1988.
- [50] MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M.; BULHÕES, L. O. S.; MACDIARMID, A. G. "Synthesis, Doping, and Processing of High-Molecular-Weight poly(o-methoxyaniline)". **Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry**, v. 32, p. 2147-2153, 1994.

- [51] WAN, M. X. "The Influence of Polymerization Method and Temperature on the Absorption-Spectra and Morphology of Polyaniline". **Synthetic Metals**, v. 31, p. 51-59, 1989.
- [52] OH, E. J.; MIN, Y.; WIESINGER, J. M. "Polyaniline Dependency of Selected Properties on Molecular-Weight". **Synthetic Metals**, v. 55, n. 2-3, p. 977-982, Mar. 1993.
- [53] LI, Z.; MARK, J. E.; CHAN, E. K. M. "Stress-Strain Isotherms in Compression for Thermoreversible Polyethylene Gels". **Macromolecules**, v. 22, n. 11, p. 4273-4277, Nov. 1989.
- [54] PUDA, A.; OGURTSOVA, N.; KORZHENKOB, A.; SHAPOVALA, G. "Some Aspects of Preparation Methods and Properties of Polyaniline blends and Composites with Organic Polymers". **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1701-1753, 2003.
- [55] MACDIARMID, A. G. "Polyaniline and Polypyrrole: Where are We Headed?". **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 27-34, 1997.
- [56] PRON, A.; RANNOU, P. "Processible Conjugated Polymers: from Organic Semiconductor to Organic Metals and Superconductors". **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.
- [57] NOVAK, P.; MULLER, K.; SANTHANAM, K. S. V.; HAAS, O. "Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries". **Chemical Review**, v. 97, n. 1, p. 207-281, 1997.
- [58] GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. "Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline". **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443-1484, 1998.
- [59] PASSINIEMI, P.; ÖSTERHOLM, J. E. "Critical Aspects of Organic Polymer Batteries". **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1-3, p. 637-644, 1987.
- [60] SITARAM, S. P.; STOFFER, J. O.; O'KEEFE, T. J. "Application of Conducting Polymers in Corrosion Protection". **Journal of Coating Technologies**, v. 69, p. 65-71, 1997.
- [61] HUANG, J. C. "Emi Shielding Plastics: a Review". **Advanced Polymer Technologies**, v. 14, n. 2, p. 137-150, 1995.
- [62] BHATTACHARYA, A.; DE, A. "Conducting Composites of Polypyrrole and Polyaniline: a Review". *Progress of Solid State Chemical*, v. 24, n. 3, p. 141-181, 1996.
- [63] DE PAOLI, M.A.; WALTMAN, R. J.; DIAZ, A. F.; BARGON, J. "Conductive Composites from Poly(Vinyl Chloride) and Polypyrrole". **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, v. 15, p. 1015-1016, 1984.
- [64] HAN, M. G.; IM, S. S. "Morphological Study of Conductive Polyaniline/Polyimide Blends. I. Determination of Compatibility by Small-Angle X-Ray Scattering Method." **Polymer**, v. 42, n. 17, p. 7449-7454, 2001.
- [65] JEEVANANDA, T.; SIDDARAMAIAH. "Synthesis and Characterization of Polyaniline Filled PU/PMMA Interpenetrating Polymer Networks". **European Polymer Journal**, v. 39, n. 3, p. 569-578, 2003.
- [66] ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. "Conducting Polyaniline Blends and Composites". **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 6, p. 993-1018, 1998.

- [67] COTTEVIEILLE, D.; LE MÉHAUTÉ, A.; CHALLIOUI, C.; MIREBEAU, P.; DEMAY, J. N. "Industrial Applications of Polyaniline". **Synthetic Metals**, v. 101, n. 1-3, p.703-704, 1999.
- [68] MÄKELÄ, T.; STEN, J.; HUJANEN, A.; ISOTALO, H. "High-Frequency Polyaniline Shields". **Synthetic Metals**, v. 101, n. 1-3, p. 707, 1999.
- [69] HANHI, K.; LONNBERG, V.; PYORALA, K.; LOENNBORG, V.; PYOERAEALAE, K. "Electroconductive Thermoplastic Elastomer Blend-Comprising Doped Polyaniline Blended with ABA Styrene Block Copolymer or Olefin Polymer Blended with Crosslinked Elastomer". **WO Patent** 9.706.213, 1997.
- [70] MISOSKA, V.; DING, J.; DAVEY, J. M.; PRICE, W. E.; RALPH, S. F.; WALLACE, G. G. "Polypyrrole Membranes Containing Chelating Ligands: Synthesis, Characterisation and Transport Studies". **Polymer**, v. 42, p. 8571-8579, 2001.
- [71] WESSLING, B.; POSDORFER, J. "Corrosion Prevention with an Organic Metal (Polyaniline): Corrosion Test-Results". **Electrochemical Acta**, v. 44, n. 12, p. 2139-2147, 1999.
- [72] GANGOPADHYAY, R.; DE, A. "Conducting Polymer Composites: Novel Materials for Gas Sensing". **Sensor Actuator B**, v. 77, p. 326-329, 2001.
- [73] KOUL, S.; CHANDRA, R.; DHAWAN, S. K. "Conducting Polyaniline Composite: a Reusable Sensor Material for Aqueous Ammonia". **Sensor Actuator B**, v. 75, n. 3, p. 151-159, 2001.
- [74] PUD, A. A. "Stability and Degradation of Conducting Polymers in Electrochemical Systems". **Synthetic Metals**, v. 66, n. 1, p. 1-18, 1994.
- [75] MIN, G. "Conducting Polymers and Their Applications in the Film Industry: Polyaniline Polyimide Blended Films. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1-3, p. 1163-1166, 1999.
- [76] MA, Y. M.; LIU, X. W.; GUO, J. S. "The Change of Conductivity During the Stretching of Polyaniline/SBS Composites". **Acta Polymerica Sinica**, n. 1, p. 14-20, fev. 1998.
- [77] XIE, H. Q.; MA, Y. H. "Change of Conductivity of Polyaniline/(Styrene-Butadiene-Styrene) Triblock Copolymer Composites During Mechanical Deformation". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 10, p. 2156-2164, Set. 2000.
- [78] SOUZA JR, F.G.; SOARES, B. G.; MANTOVANI, G. L.; MANJUNATH; SOMASHEKARAPPA, H.; SOMASHEKAR, R.; SIDDARAMAIAH. "Blends of Styrene Butadiene Styrene Tri Block Copolymer/Polyaniline-Characterization by WAXS". **Polymer**, v. 47, p. 2163-2171, 2006.
- [79] SOUZA JR, F. G.; SOARES, B. G.; SIDDARAMAIAH; MANJUNATH; SOMASHEKAR, R. "Blends of Styrene-Butadiene-Styrene Tri-Block Copolymer/ Polyaniline - Characterization by SAXS". **Materials Science and Engineering A**, In press.
- [80] BARRA, G. M. O.; JACQUES, L. B.; ORÉFICE, R. L.; CARNEIRO, J. R. G. "Processing, Characterization and Properties of Conducting Polyaniline-Sulfonated SEBS Block Copolymers". **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2017-2023, 2004.
- [81] YONG, K. C.; FOOT, P. J. S.; MORGAN, H.; COOK, S.; TINKER, A. J. "Conductive Poly(Butadiene-co-Acrylonitrile)-Polyaniline Dodecylbenzenesulfonate [NBR-PANI.DBSA] Blends Prepared in Solution." **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1716-1727, 2006.

- [82] SCHMIDT, V.; DOMENECH, S. C.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; SOLDI, V. "Thermal Stability of Polyaniline/Ethylene Propylene Diene Rubber Blends Prepared by Solvent Casting." **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 519-527, 2004.
- [83] YOSHIKAWA, H.; HINO, T.; KURAMOTO, N. "Effect of Temperature and Moisture on Electrical Conductivity in Polyaniline/Polyurethane (PANI/PU) Blends." **Synthetic Metals**, v. 156, p. 1187-1193, 2006.
- [84] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. "Elastômeros Condutores Derivados do Polipirrol e Borracha de EPDM: Preparação e Propriedades". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 5, p. 19-31, 1995.
- [85] COSTA, L.C.; RUBINGER, C. P. L.; MARTINS, C. R. "Dielectric and Morphological Properties of PANI-DBSA Blended with Polystyrene Sulfonic Acid. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 945-950, 2007.
- [86] SOUZA JR, F. G.; PINTO, J. C.; DE OLIVEIRA, G. E.; SOARES, B. G. "Evaluation of Electrical Properties of SBS/PANI Blends Plasticized With DOP and CNSL Using an Empirical Statistical Model". **Polymer Testing**, v. 26, p. 720-728, 2007.
- [87] SOUZA JR, F. G.; ALMEIDA, M.; SOARES, B. G.; PINTO, J. C. "Preparation of a Semi-Conductive Thermoplastic Elastomer Vulcanizate Based on EVA and NBR Blends with Polyaniline". **Polymer Testing**, v. 26, p. 692-697, 2007.
- [88] FAEZ, R.; DE PAOLI, M. A. "A Conductive Rubber Based on EPDM and Polyaniline I. Doping Method Effect." **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1139-1143, 2001.
- [89] FAEZ, R.; SCHUSTER, R. H.; DE PAOLI, M. A. "A Conductive Elastomer Based on EPDM and Polyaniline II. Effect of the Crosslinking Method." **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2459-2463, 2002.
- [90] LI, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. X. "Structure and Mechanical Properties of SRP/HDPE/POE (EPR or EPDM) Composites." **Polymer Testing**, v. 22, n. 8, p. 859-865, Dez. 2003.
- [91] SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. "Percolation Theory and Conductivity of Disordered Systems". **Uspekhi Fiz. Nauk**, v. 117, p. 401, 1975.
- [92] NASR, G. M.; OSMAN, H. M.; ABU-ABDEEN, M. "On The Percolative Behavior of Carbon Black-Rubber Interlinked Systems." **POLYMER TESTING**, v.18, n. 7, p. 483-493, 1999.
- [93] WANG, Y.; RUBNER, M. F. "Electrically Conductive Semiinterpenetrating Polymer Networks of poly(3-octylthiophene)." **Macromolecules**, v. 25, n. 12, p. 3284-3290, Jun. 1992.
- [94] BANERJEE, P.; MANDAL, B. M. "Blends of HCl-doped Polyaniline Nanoparticles and poly(vinyl chloride) with Extremely Low Percolation Threshold - A Morphology Study". **Synthetic Metals**, v. 74, n. 3, p. 257-261, Out. 1995.
- [95] BANERJEE, P.; MANDAL, B. M. "Conducting Polyaniline Nanoparticle Blends with Extremely Low Percolation Thresholds". **Macromolecules**, v. 28, n. 11, p. 3940-3943, Mai. 1995.
- [96] SOARES, B. G.; GAMBOA, K. M. N.; FERREIRA, A. J. B. "Effect of the Mold Temperature on the Electrical Properties of Carbon-Black-Loaded Polystyrene/SB Block Copolymer Blends". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 4, p. 825-833, Jul. 1998.

- [97] LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z. "Multiple Percolation in Conducting Polymer Blends." **Macromolecules**, v. 26, n. 15, p. 4061-4063, Jul. 1993.
- [98] BALBERG, I.; AZULAY, D.; TOKER, D.; MILLO, O. "Percolation and Tunneling in Composite Materials". **International Journal of Modern Physics B**, v. 18, n. 15, p.2091-2121, 2004.
- [99] EFROS, A.L.; SHKLOVSKII, B.I. "Influence of Electron-Electron Interaction on Hopping Conduction of Disordered Systems". **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 31, p. 97-98, 1987.
- [100] REGHU, M.; YOON, C. O.; YANG, C. Y.; MOSES D.; SMITH P.; HEEGER, A. J. "Transport in Polyaniline Networks Near the Percolation Threshold". **Physical Review B - Condensed Matter**, v. 50, n. 19, 13931-13941, Nov. 1994.
- [101] MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems**. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [102] KU, C. C.; LIEPINS, D. **Electrical Properties of Polymers**. Ed. Hanser Publishers, Munich 1987.
- [103] SMYTH, C. P. **Dielectric Behavior and Structure**. Ed. McGraw-Hill Book Company Inc, New York, 1955.
- [104] MCCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAMS, G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [105] RIANDE, E.; CALLEJA, R. D. **Electrical Properties of Polymers**. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 2004.
- [106] ASAMI, K. "Characterization of Heterogeneous Systems by Dielectric Spectroscopy". **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1617-1659, 2002.
- [107] COLE, K. S.; COLE, R. H. "Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics". **Journal of Chemistry Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
- [108] YACUBOWICZ, J.; NARKIS, M. "Dielectric Behavior of Carbon Black Filled Polymer Composites". **Polymer Engineering and Science**, v.26, n. 22, p. 1568-1573, 1986.