

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**BLENDAS DE POLIANILINA E PLÁSTICOS DE  
ENGENHARIA**

**SÉRGIO MITZAKOFF**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Orientador

Campinas -SP

(1997)

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	unicamp
V.	M. 699 b
Ex.	
TOMO BC/	33192
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	26/03/98
N.º CPD	

CM-00107591-6

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

M699b Mitzakoff, Sérgio  
Blendas de polianilina e plásticos de engenharia /  
Sérgio Mitzakoff.-- Campinas,[SP : s.n.], 1997,

Orientador: Marco-Aurelio de Paoli

Dissertação ( Mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química.

1.\*Polímero condutor. 2.\*Mistura mecânica. I. De  
Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Cam-  
pinas. Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais,  
pelo amor e dedicação*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Marco pela amizade e orientação.

À Patrícia pela síntese da polianilina em larga escala.

Aos demais colegas do laboratório, Ana Flávia, Camila, Carla, Daltamir, Dermeval, Dirnei, Emerson, Liliana, Márcia, Márcio, Milena, Milene, Oscar, Patrícia, Roselena, Silmara, Walter e Wilson, pelo maravilhoso convívio.

A todos os professores e funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida

## CURRICULUM VITAE

## DIPLOMA

Bacharel em Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994

## PUBLICAÇÕES

W.A. Gazotti, Jr., G. Casalbore-Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M.C. Gallazzi e M.-A. De Paoli, "*Conductive Polymer Blends as Electrochromic Materials*", submetido à *Eletochim. Acta*.

## CONGRESSOS INTERNACIONAIS

W.A. Gazotti, Jr., G. Casalbore-Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M.C. Gallazzi e M.-A. De Paoli, "*Conductive Polymer Blends as Electrochromic Materials*", 2<sup>nd</sup> International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films, Dourdan, França, Setembro 1997

S. Mitzakoff, W.A. Gazotti Jr., W.R. Waldman e M.-A. De Paoli, "*An Electrochromic Thermoplastic Blend*", V Simpósio Latino-americano de Polímeros, III Simpósio Ibero-americano de Polímeros, Mar Del Plata, Argentina, 2-5 Dezembro 1996

## CONGRESSOS NACIONAIS

S. Mitzakof e M.-A. De Paoli, "*Processamento de Blendas Condutoras de Polianilina e Plásticos de Engenharia*", aceito para apresentação no 4º congresso da ABPOL, Salvador, 28 Setembro-2 Outubro 1997

S. Mitzakof e M.-A. De Paoli, "*Blendas de PET/Polianilina Preparadas por Mistura Mecânica*", 19 Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, Maio 1996

E.L. Silva, S. Mitzakof e R. Rittner Neto, "*Estudos de Efeitos dos Substituintes em RMN de C<sup>13</sup> de Compostos 1,3-dicarbonílicos  $\alpha$ -monosubstituídos*", 15 Reunião Anual da SBQ, Caxambu, Maio 1992

## ABREVIACÕES

- ACS - ácido canforsulfônico  
ADBS - ácido dodecilbenzeno-sulfônico  
APTS - ácido *p*-tolueno sulfônico  
BC - banda de condução  
BV - banda de valência  
DES - descarga eletrostática  
DSC - calorimetria diferencial de varredura  
E - módulo de Young  
ECS - eletrodo de calomelano saturado  
FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier  
GPC - cromatografia por permeação em gel  
IEM - interferência eletromagnética  
 $M_n$  - massa molar numérica  
PAni - polianilina  
PB - polibutadieno  
PET - poli(tereftalato de etileno)  
PIC - polímero intrinsecamente condutor  
PPO - poli(2,6-dimetil-1,4-oxifenileno)  
PS - poliestireno  
RRF - região de rádio-freqüências  
SEM - microscopia eletrônica de varredura  
 $T_f$  - temperatura de fusão  
 $T_g$  - temperatura de transição vítrea  
TGA - análise termogravimétrica  
 $w_c$  - grau de cristalinidade  
 $\Delta E$  - variação de energia  
 $\Delta H_f$  - entalpia de fusão do polímero  
 $\Delta H_f^\circ$  - entalpia de fusão do polímero 100% cristalino  
 $\eta$  - concentração de portadores de carga  
 $\mu$  - mobilidade dos portadores de carga  
 $\sigma$  - condutividade eletrônica

**ÍNDICE**

RESUMO	III
SYNOPSIS	IV
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>	
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2 MECANISMO DE CONDUÇÃO NOS POLÍMEROS CONDUTORES	4
1.3 ESTRUTURA DA POLIANILINA	7
1.4 SÍNTESE DA POLIANILINA	9
1.4.1 SÍNTESE QUÍMICA	9
1.4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA	12
1.5 CONDUTIVIDADE DA POLIANILINA	13
1.5.1 EFEITO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO	13
1.5.2 EFEITO DO pH	14
1.5.3 EFEITO DA UMIDADE	15
1.5.4 OUTROS FATORES	16
1.6 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA PANI	17
1.7 PROCESSABILIDADE	18
1.8 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	20
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS</b>	22
<b>CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL</b>	
3.1 REAGENTES	24
3.2 SÍNTESE DA POLIANILINA	24
3.3 PREPARAÇÃO DAS BLENDS	24
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	27

<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA	29
4.1.1 ESTABILIDADE TÉRMICA E CONDUTIVIDADE	29
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR	32
4.2 BLENDA PET/PANI	33
4.2.1 CURVAS DE TORQUE	33
4.2.2 CONDUTIVIDADE	35
4.2.3 ESTABILIDADE TÉRMICA	36
4.2.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	38
4.2.5 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR	40
4.2.6 MORFOLOGIA	41
4.3 BLENDA NORYL/PANI	44
4.3.1 CURVAS DE TORQUE	44
4.3.2 ESTABILIDADE TÉRMICA	44
4.3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	47
4.3.4 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR	47
4.3.5 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^{5-2}$	48
4.3.6 RESULTADO DO PLANEJAMENTO $3^2$	54
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES</b>	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO 7 - BIBLIOGRAFIA</b>	<b>60</b>



**RESUMO****BLENDAS DE POLIANILINA E PLÁSTICOS DE ENGENHARIA**

Um dos polímeros condutores mais estudados atualmente é a polianilina (PAni), devido à sua alta estabilidade ao meio ambiente, condutividade elétrica relativamente elevada, facilidade de síntese, boa reversibilidade nas reações redox e inúmeras aplicações tecnológicas possíveis. Entretanto este material possui baixa solubilidade e difícil de ser processado com os métodos usados na indústria de plásticos. A obtenção de blendas e compósitos envolvendo polímeros convencionais e condutores é uma solução para melhorar a processabilidade, com o objetivo de produzir materiais que mantenham as propriedades mecânicas dos polímeros comuns, aliadas às propriedades elétricas dos polímeros condutores.

Nesta dissertação descreve-se um método para a obtenção de blendas PET/PAni e Noryl<sup>®</sup>/PAni através de mistura mecânica dos polímeros. A polianilina foi preparada em escala pré-piloto e foi dopada com ácido p-tolueno sulfônico. O objetivo do projeto é preparar materiais processáveis em equipamentos utilizados em escala comercial. A preparação dos compósitos Noryl/PAni foi otimizada com dois tipos de planejamentos fatoriais. A caracterização dos materiais foi realizada através de medidas de condutividade, FTIR, TGA, DSC, SEM, microscopia óptica, curvas tensão-deformação. Os resultados indicaram valores satisfatórios de condutividade nos dois casos, na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  S·cm<sup>-1</sup> para compósitos contendo uma concentração de apenas 5% de polianilina (v/v). Materiais com esta faixa de condutividade são utilizados na confecção de produtos capazes de dissipar a eletricidade estática. Porém os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do poliéster são bastante alteradas com a formação da blenda, enquanto o outro termoplástico não sofre alterações tão drásticas.

Concluimos que a preparação de materiais condutores através de técnicas utilizadas em indústrias de processamento de plásticos é viável. Os valores de condutividades alcançados são satisfatórios e as propriedades mecânicas da blenda Noryl/PAni foram mantidas próximas do plástico sem a carga.

## SYNOPSIS

### BLEND OF POLYANILINE AND ENGINEERING PLASTICS

Polyaniline (PAni) is one of the most important conducting polymers because of its high stability at room temperature, relatively high electrical conductivity, ease of synthesis, reversibility in redox reactions and many possible technological applications. However, this material has low solubility is difficult to process with the methods currently used by the plastics industry. Blends and composites obtained by mixing common and conducting polymers is an alternative to improve processability envisaging the production of materials that maintain mechanical properties of usual polymers combined to the electrical properties of conducting polymers.

In this work a method for obtaining blends of PET/PAni and Noryl<sup>®</sup>/PAni through mechanical mixing of polymers is described. PAni was synthesized in pilot-plant scale and was doped with p-toluene-sulphonic acid (APTS). The aim of this work is to prepare processable conducting materials for large scale utilization. The preparation of the Noryl/PAni blends was optimized using two types of factorial planning. The materials were characterized by conductivity measurements, FTIR, TGA, DSC, SEM, optical microscopy and stress-strain curves. The results indicated satisfactory values of conductivity in both cases, being in the range of  $10^{-5}$  to  $10^{-7}$  S·cm<sup>-1</sup> for blends containing only 5% of PAni (v/v). Materials with conductivity in this range are used for the preparation of products that are able to dissipate electrostatic electricity. However, the results showed that the mechanical properties of the polyester were altered within the blend, while the other thermoplastic did not show drastic alterations.

We concluded that this is a straightforward preparation of conducting materials using technics applied in industries. The values for conductivity obtained were satisfactory and the mechanical properties of the Noryl/PAni blend were maintained close to the unfilled plastic.

# 1 - INTRODUÇÃO

---

## 1.1 Considerações Gerais

A aplicação tecnológica inicial dos polímeros foi substituir os isolantes a base de papel usados na primeira metade do século. Nos anos 60, devido ao crescimento do setor eletrônico, surgiu a necessidade da produção de plásticos condutores e as indústrias incorporaram cargas condutoras, como fibras metálicas, fibras de carbono ou negro de fumo condutor à matrizes poliméricas. Estes polímeros foram denominados condutores extrínsecos, já que as cargas incorporadas asseguram a condução eletrônica do material, e são utilizados para blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. Porém, a incorporação de cargas sólidas pode tornar o produto final quebradiço e causar problemas no processamento<sup>1</sup>.

Alguns polímeros contendo ligações duplas conjugadas e/ou anéis aromáticos em suas cadeias (elétrons  $\pi$ ) apresentam propriedades atípicas, como baixos potenciais de ionização, alta afinidade eletrônica e transições eletrônicas de baixa energia. Esta classe de macromoléculas, chamadas de polímeros intrinsecamente condutores (PIC), pode ser oxidada ou reduzida mais fácil e reversivelmente que polímeros convencionais. A oxidação-redução é efetuada por agentes de transferência de carga, convertendo o polímero isolante em condutor<sup>1</sup>. Estes agentes são chamados dopantes, em analogia à dopagem dos semicondutores inorgânicos, embora em quantidades muito superiores, já que a massa do dopante pode chegar a 50% da massa total do composto. A formação de cargas positivas ou negativas (oxidação ou redução) é neutralizada pela incorporação de contra-íons presentes no sistema.

Um marco importante na pesquisa dos polímeros intrinsecamente condutores foi o trabalho de Shirakawa<sup>2</sup>, o qual dopou o poliacetileno com iodo<sup>3</sup>, obtendo condutividade da ordem de  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , oito ordens de grandeza superior aos filmes não dopados. O iodo atua como agente oxidante neste caso, retirando elétrons  $\pi$  da cadeia polimérica com a formação de uma carga positiva no polímero, neutralizada pelo ânion  $\text{I}_3^-$ . Atualmente<sup>4</sup> já foram relatadas sínteses nas quais este polímero condutor alcança condutividades da ordem de  $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , muito próximas às condutividades de metais, como o cobre ( $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), como mostra a Figura 1. Outro fato que despertou o interesse da comunidade científica foi a

descoberta da preparação e dopagem eletroquímica do poliacetileno por MacDiarmid<sup>5</sup>. Assim, muitos outros polímeros condutores começaram a ser pesquisados, como o poli(*p*-fenileno)<sup>6</sup>, polipirrol<sup>7</sup>, politiofeno<sup>8</sup> e polianilina<sup>9</sup>, cujas estruturas são mostradas abaixo:

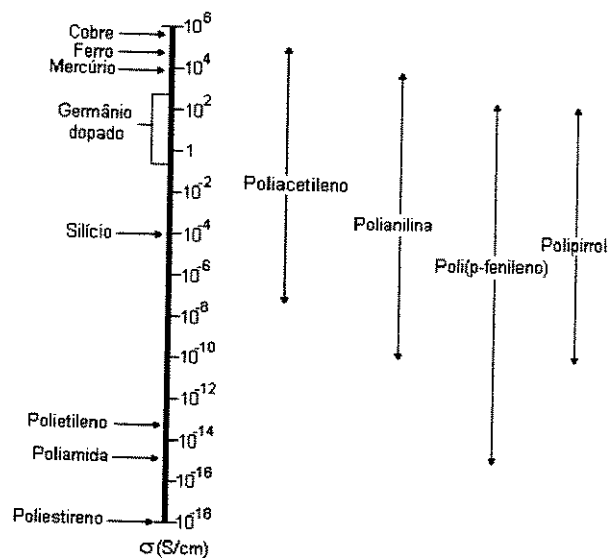
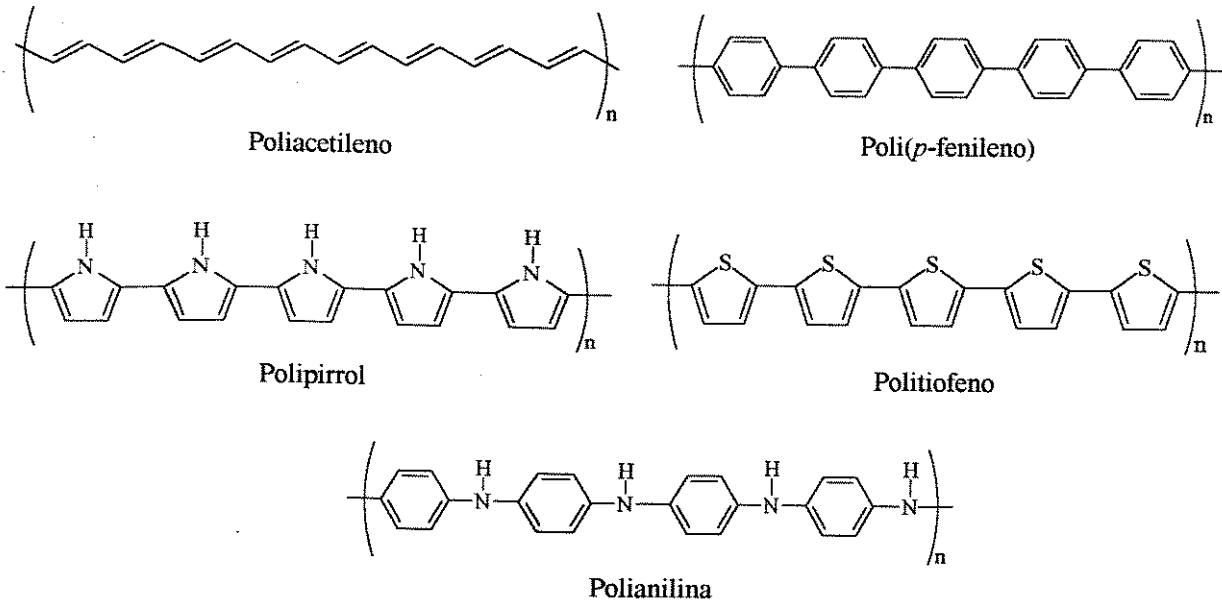


Figura 1: Comparação entre as condutividades dos PIC e outros materiais<sup>1</sup>

É interessante notar a larga faixa de condutividade apresentada pelos polímeros condutores. Sua condutividade pode ser controlada através do nível de dopagem, ou seja, do seu estado de oxidação. Esta característica ímpar habilita estes materiais a serem utilizados como isolantes ou condutores e é a base de sua aplicação em baterias recarregáveis.

Atualmente, polímeros condutores representam uma importante área de pesquisa, com um grande potencial comercial, pois as aplicações tecnológicas destes materiais são inúmeras: baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais e até músculos artificiais<sup>10</sup>. Porém, alguns problemas envolvendo estes polímeros dificultam atualmente a sua aplicação comercial, como fragilidade e pequena resistência ao impacto. A maioria dos polímeros condutores possui pouca estabilidade ambiental na forma condutora, devido à reação com vapor de água e oxigênio da atmosfera. Outro fator a ser considerado é o fato destes polímeros serem obtidos na forma de um pó que se degrada antes da fusão. A insolubilidade em solventes comuns é causada pela inflexibilidade das cadeias poliméricas. A conjugação, necessária para a condutividade, confere rigidez à cadeia. O baixo grau de liberdade para rotação entre as ligações carbono-carbono impõe uma barreira à solvatação, dificultando ainda mais seu processamento através de técnicas utilizadas atualmente em indústrias<sup>1</sup>.

Uma alternativa para processar os polímeros condutores é a obtenção de blendas e compósitos envolvendo polímeros convencionais e condutores. O objetivo é produzir materiais que mantenham as propriedades mecânicas, a processabilidade e a estabilidade dos polímeros usuais, aliadas às propriedades elétricas, eletroquímicas e eletrocromáticas dos PIC. O termo blenda é utilizado de várias maneiras na literatura e não existe uma definição única para a palavra. Esta dissertação segue a definição mais geral do termo, também utilizada por vários autores de renome, como Utracki<sup>11</sup>. Segundo este, uma blenda é uma mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros.

Grande parte dos trabalhos envolvendo polímeros condutores utiliza a polianilina (PAni). A principal vantagem deste material em relação aos outros PIC é a sua excelente estabilidade ambiental na forma condutora. Outras propriedades desejadas são: boa condutividade elétrica (de  $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , para um polímero de alto peso molecular uniaxialmente orientado); facilidade de síntese (devido à utilização de soluções aquosas); boa reversibilidade nas reações redox; baixo custo do monômero e alto rendimento. Porém sua insolubilidade e infusibilidade (degrada-se antes de atingir seu ponto de fusão) dificultam seu processamento.

## 1.2 Mecanismo de Condução nos Polímeros Condutores

Inicialmente propôs-se que o mecanismo de condução poderia ser explicado pelo modelo de bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos, onde a oxidação ou redução da cadeia polimérica causaria respectivamente a remoção de elétrons da banda de valência ou a adição de elétrons na banda de condução. Este modelo foi abandonado com a descoberta de que a condutividade nestes polímeros não está associada a elétrons desemparelhados, mas à portadores de cargas de spin zero<sup>12</sup>. Para explicar a condutividade no poliacetileno, Su e cols.<sup>13</sup> propuseram que durante o processo de polimerização poderiam surgir defeitos estruturais na cadeia, com a formação de radicais no estado não dopado, chamados de *sóliton* neutro. O defeito deslocalizado provoca o aparecimento de um estado eletrônico localizado no *gap*, como mostra a Figura 2:

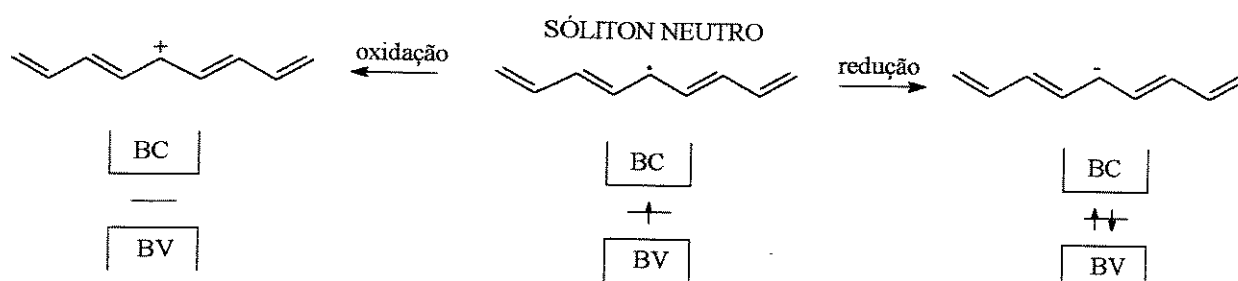
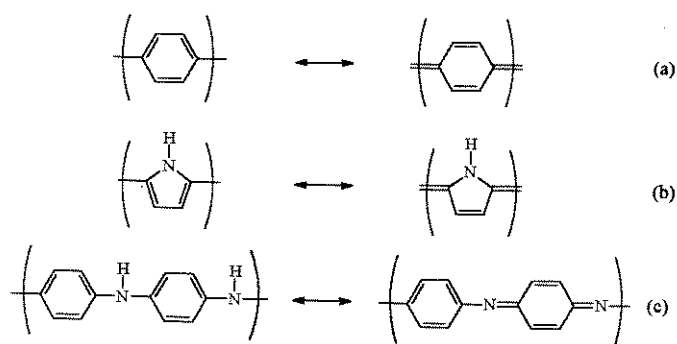


Figura 2: Representação esquemática de *sólítions* no poliacetileno

Quando a cadeia polimérica é oxidada ou reduzida, formam-se *sólítions* carregados com spin zero, mostrando que a condução eletrônica envolve somente bandas preenchidas no estado fundamental.

Embora este modelo explique a condutividade no poliacetileno, ele falha na explicação de outros PIC, como o poli(*p*-fenileno), o polipirrol e a polianilina. Estes materiais não possuem formas ressonantes (benzênica ↔ quinônica) de mesma energia, requeridas para os *sólítions*. Este fato é mais contundente na polianilina, onde a formação da estrutura quinônica requer a perda de prótons do nitrogênio, como mostra a Figura 3.

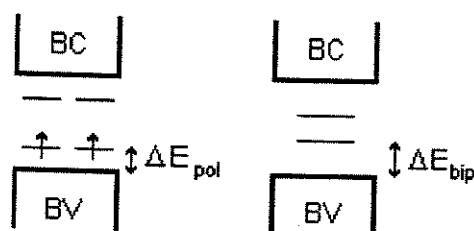
As estruturas quinônicas possuem uma energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que as aromáticas. A localização de uma carga na cadeia polimérica pode ser energeticamente favorável com uma distorção (relaxação) do retículo, criando estados eletrônicos localizados no *gap*, devido ao deslocamento energético acima da banda de valência e abaixo da banda de condução. Quando um elétron é removido, a localização da



**Figura 3:** Formas de ressonância para alguns polímeros condutores  
(a) poli(p-fenileno), (b) polipirrol e (c) polianilina

carga será favorecida se o ganho de energia for maior que a energia de distorção do retículo ao redor da carga, formando um *polaron*. O *polaron* é definido como um cátion radical ( $\text{spin} = \frac{1}{2}$ ) associado a uma distorção do retículo e a presença de estados eletrônicos no meio do gap<sup>12</sup>.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, duas situações são possíveis: o elétron é removido em outro ponto da cadeia, formando outro *polaron*, ou é removido do *polaron* já existente. Neste caso forma-se um *bipolaron*, definido como um par de cargas (dicátion) associadas a uma forte distorção do retículo. A energia recebida pela interação com o retículo deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Cálculos teóricos indicam que a relaxação do retículo em torno de duas cargas é maior que em torno de uma, e, como resultado, a energia do *bipolaron* ( $E_{\text{bip}}$ ) é maior que a do *polaron* ( $E_{\text{pol}}$ ) uma vez que os estados eletrônicos deste situam-se mais próximos à banda de valência (Figura 4).

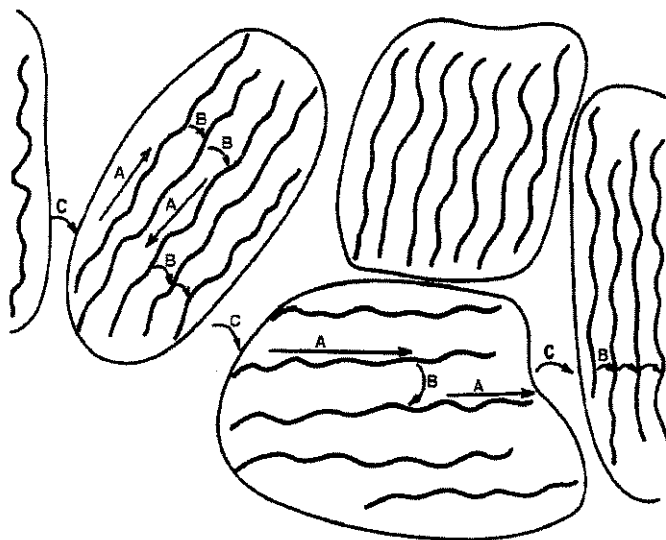


**Figura 4:** Estrutura eletrônica de uma cadeia polimérica em dois *polarons* e um *bipolaron*

A literatura indica que os *polarons* são mais facilmente ionizáveis que a cadeia polimérica, ocorrendo assim a formação de mais *bipolarons* em polímeros com um alto nível de dopagem, enquanto os *polarons* são a maioria para níveis baixos de dopagem<sup>14</sup>.

A um nível macroscópico, Matveeva<sup>15</sup> sugere que a condutividade nos polímeros condutores ocorre devido aos “saltos” (hopping) dos portadores de carga, no caso *polarons*

e *bipolarons*, entre as cadeias poliméricas. Pelo menos três elementos contribuem para a mobilidade dos portadores: o transporte intramolecular, governado pelo deslocamento dos *polarons* e *bipolarons* na cadeia polimérica, o transporte intermolecular (ou intercadeia) e o contato entre partículas, governados pelos saltos dos portadores, como mostra a Figura 5:



**Figura 5:** Rede de condutividade em um PIC, com A indicando transporte intramolecular, B o transporte intercadeia e C indicando transporte interpartículas

A condutividade ( $\sigma$ ) é proporcional ao produto da concentração de portadores livres ( $\eta$ ) pela mobilidade dos portadores ( $\mu$ ). A concentração de portadores decresce exponencialmente com o aumento da energia de separação das bandas (*gap*). Polímeros com ligações conjugadas têm energias de *gap* relativamente grandes e  $\eta$  é muito pequeno à temperatura ambiente. Esta é a razão de sua baixa condutividade quando não dopados, apesar de possuir uma estrutura favorável à condução (alta mobilidade dos portadores). A dopagem destes polímeros aumenta a concentração de portadores e é acompanhada pela oxidação-redução das cadeias. Por exemplo, na oxidação, o aceptor de elétrons dopante remove um elétron da cadeia, deixando um *polaron*. Caso este *polaron* possua energia térmica suficiente para livrar-se da atração coulômbica entre as cargas opostas, ele irá contribuir com a condutividade, movendo-se pelo polímero<sup>1</sup>.

Constatou-se que a condutividade de um polímero era relativamente insensível ao agente dopante, bastando que este possuísse força suficiente para ionizar a cadeia. Medidas do efeito Hall<sup>1</sup> foram realizadas para saber se os portadores responsáveis pelo processo de condução são transportados através do polímero ou através do arranjo formado pelos dopantes, já que a concentração destes é muito alta. O resultado indicou portadores com



carga positiva em polímeros dopados com aceptores de elétrons (semicondutor tipo p) e portadores negativos para polímeros dopados com doadores de elétrons (semicondutor tipo n). Assim conclui-se que o transporte elétrico nestes polímeros conjugados ocorre via cadeia polimérica<sup>1</sup>.

Estudos posteriores mostraram que a dopagem destes polímeros fornece muitos portadores em potencial, que precisam se mover para contribuir com a condutividade. O fator limitante no processo de condução de um polímero dopado é, portanto, a mobilidade dos portadores, principalmente a mobilidade interpartícula<sup>1</sup>.

### 1.3 Estrutura da Polianilina

A polianilina pode existir sob vários estados de oxidação, dependendo da maneira na qual é sintetizada. De uma maneira mais geral, a polianilina é representada pela Figura 6, contendo  $y$  unidades repetidas na forma reduzida e  $1-y$  unidades oxidadas, com  $y$  podendo variar continuamente de um a zero<sup>16</sup>.

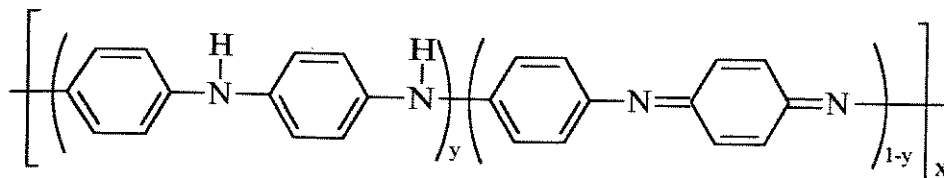


Figura 6: Representação geral da polianilina

Assume-se três formas básicas, sendo a leucoesmeraldina a forma totalmente reduzida do polímero, com  $y = 1$  (Figura 7 A), a esmeraldina (7 B) é o estado de oxidação com 25% das formas amina transformadas em imina ( $y = 0,5$ ) e a pernigranilina (7 C) é o polímero na sua forma totalmente oxidada, com  $y = 0$  (50% das aminas convertidas em iminas). Outros dois estados intermediários também são citados ocasionalmente, a protoesmeraldina ( $y = 0,75$ ) e a nigranilina ( $y = 0,25$ ).

Quando a esmeraldina entra em contato com um ácido de Brønsted HX (dopagem), alguns átomos de nitrogênio são protonados, criando cargas positivas que se deslocizam na cadeia conjugada - Figura 8. O fenômeno de condução eletrônica é observado principalmente neste estado de oxidação. O estado não dopado também é chamado de base esmeraldina, enquanto o polímero dopado também é tratado por sal esmeraldina. O processo

de dopagem é reversível, bastando o contato do sal esmeraldina com uma base de Brønsted em solução aquosa para que ocorra a desprotonação (Figura 8).

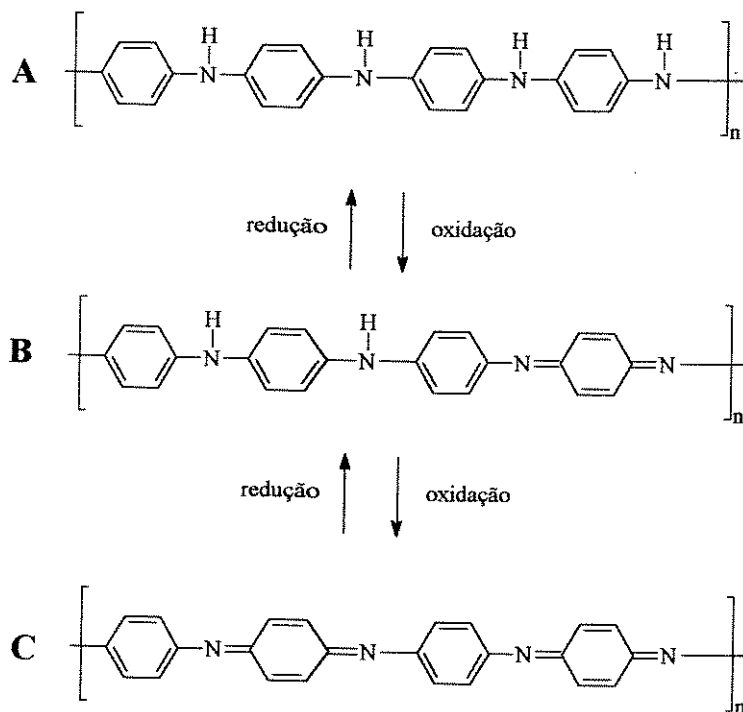


Figura 7: Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina

Na verdade, a estrutura indicada na Figura 8 como o sal esmeraldina 50% protonado não condiz com o fato deste material ser paramagnético. O dicátion (*bipolaron*) mostrado deveria ser diamagnético, mas os muitos estudos magnéticos revelaram o contrário<sup>16</sup>. A estrutura proposta então para o polímero protonado é um cátion radical polisemiquinônico, consistindo de dois *polarons* separados, conforme mostra a Figura 9<sup>16</sup>.

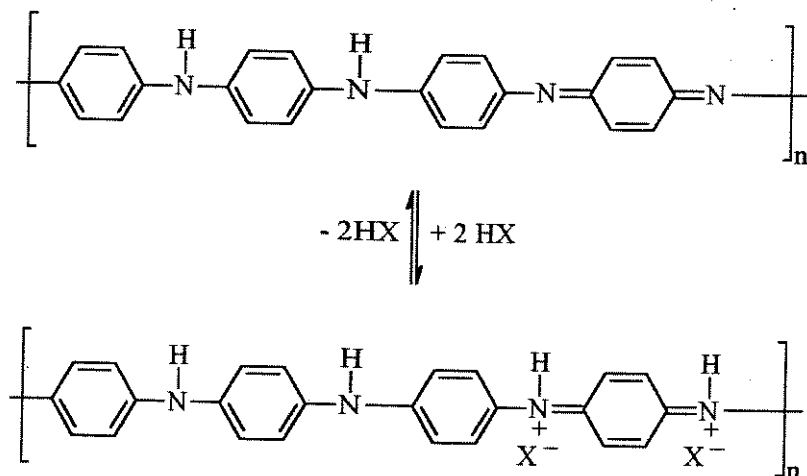


Figura 8: Dopagem da polianilina

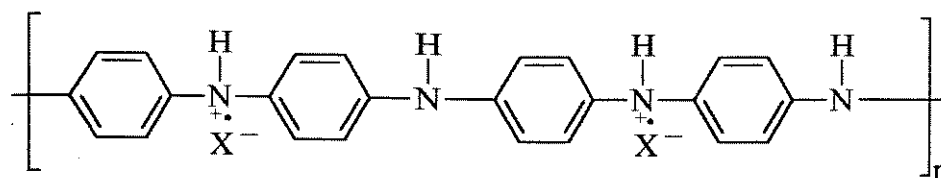


Figura 9: Estrutura proposta para a PAni dopada<sup>16</sup>

## 1.4 Síntese da Polianilina

A síntese da polianilina é alcançada tanto pela oxidação química do monômero, quanto pela oxidação eletroquímica do mesmo em um eletrodo inerte. O meio reacional é geralmente ácido, e a maneira pela qual o produto é preparado depende de sua aplicação. A preparação eletroquímica fornece filmes finos e bem ordenados, mas a quantidade é limitada pelo tamanho do eletrodo. Vantagens deste método são: desnecessária adição de agente oxidante e catalisador e facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas. O método químico é utilizado quando maiores quantidades são desejadas, com a obtenção da PAni na forma de um pó já dopado. Desta maneira, a polianilina é obtida com massa molar maior e é mais facilmente manejada, facilitando o estudo de suas propriedades físicas. Atualmente existem indústrias comercializando a polianilina, como a Neste Chemicals (Finlândia), a Uniax Corporation, a Allied Signal Corporation (EUA) e Applications-Chemie & Technologies (França - 580 US\$ / kg), mas com aplicação comercial limitada<sup>10</sup>. No Brasil não existem empresas produzindo polianilina, que pode ser adquirida através da Aldrich, dopada com ácidos organo-sulfonados a US\$ 77,00 / 25 g. No entanto, nosso grupo está desenvolvendo um processo em escala piloto<sup>55</sup> para futuras aplicações em maior escala deste polímero condutor. O preço estimado do produto preparado a partir desta planta é de US\$ 38,00 / 100 g.

### 1.4.1 SÍNTESE QUÍMICA

A síntese química da polianilina pode utilizar vários agentes oxidantes, como persulfato de amônio<sup>17</sup>, dicromato de potássio<sup>18</sup>, iodato de potássio<sup>18</sup> e peróxido de hidrogênio<sup>19</sup>. Os ácidos utilizados podem ser orgânicos (ácido p-tolueno sulfônico<sup>20</sup>, dodecilbenzeno sulfônico<sup>21</sup> e canforsulfônico<sup>22</sup>), inorgânicos (HCl<sup>40</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>23</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>24</sup>, HClO<sub>4</sub><sup>25</sup>) e poliácidos (poli(vinil sulfônico)<sup>10</sup> e poli(estireno sulfônico)<sup>26</sup>). O sistema mais

comumente usado envolve o persulfato de amônio e HCl em meio aquoso, com pH entre 0 e 2. A concentração de HCl não deve ultrapassar 2 M na síntese contendo este oxidante, pois ocorre a degradação do produto<sup>27</sup>. A concentração de monômero varia entre 0,01 e 2M e a razão molar entre agente oxidante e monômero varia entre 2 e 1<sup>10</sup>. Alguns autores também utilizam uma razão molar menor que a unidade, com anilina em excesso<sup>28</sup>, pois um excesso de oxidante pode contribuir com a degradação do polímero, segundo Geniès<sup>29</sup>. Um estudo foi realizado para se descobrir a influência da razão molar monômero/oxidante no rendimento da reação e na condutividade da polianilina obtida<sup>18</sup>. Fixou-se a concentração de HCl em 2 M, de anilina em 0,44 M, e variou-se a concentração de três agentes oxidantes: persulfato de amônio, iodato de potássio e dicromato de potássio. A razão molar anilina/oxidante normalizada é calculada pela seguinte fórmula:

$$K = \frac{2,5 \cdot n_{an}}{n_e \cdot n_{ox}}$$

onde:

$n_{an}$  = número de moles de anilina

$n_{ox}$  = número de moles do agente oxidante

$n_e$  = número de elétrons necessários para reduzir uma molécula de agente oxidante

Assume-se que a polianilina é obtida na sua forma esmeraldina (50% oxidada). Assim, essa reação envolve a retirada de 2,5 elétrons, em média, a partir de cada molécula de anilina durante a síntese. Os autores concluíram que um excesso de agente oxidante aumenta o rendimento, mas reduz a condutividade do material, que apresenta valor máximo com persulfato de amônio em pequena quantidade (~20 S/cm).

A síntese química realizada com  $(NH_4)_2S_2O_8$ , HCl 1 M e razão anilina/oxidante 4:1 foi monitorada pela técnica de potencial elétrico de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) em função do tempo de polimerização<sup>30</sup>. A Figura 10 apresenta o perfil da síntese da polianilina, que passa por um máximo a 0,75 V (ponto A), decaindo em seguida e estabilizando em 0,43 V. No ponto A isolou-se a pernigranilina, no ponto B praticamente todo o oxidante já foi consumido e no ponto C obteve-se a polianilina em seu estado de oxidação intermediário (esmeraldina). Este estudo demonstra que a pernigranilina é um oxidante suficientemente forte para polimerizar o monômero de anilina residual, com formação de esmeraldina e com sua conseqüente redução para este estado.

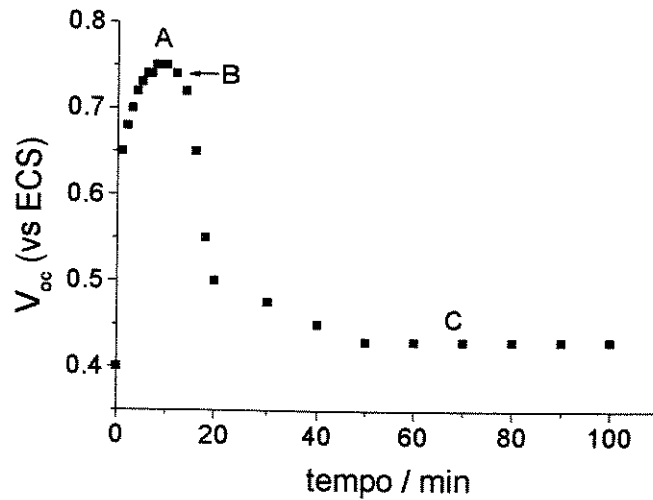


Figura 10: Perfil de  $V_{oc}$  vs. tempo para a síntese da PANi<sup>30</sup>

Através de estudos de GPC (Cromatografia de Permeação a Gel), McDiarmid e cols. observaram uma distribuição bimodal da massa molar de PANi obtida quimicamente. As análises foram realizadas com a polianilina desdopada, pois o polímero é insolúvel na sua forma condutora. Os solventes utilizados foram tetraidrofurano - THF (massas molares de 2900 e 282000 g/mol) e N-metil pirrolidona - NMP (13000 e 335000 g/mol). Através destes resultados os autores concluíram que NMP é um solvente melhor para a base esmeraldina<sup>31</sup>.

O mecanismo proposto para a reação de polimerização é<sup>32</sup>:

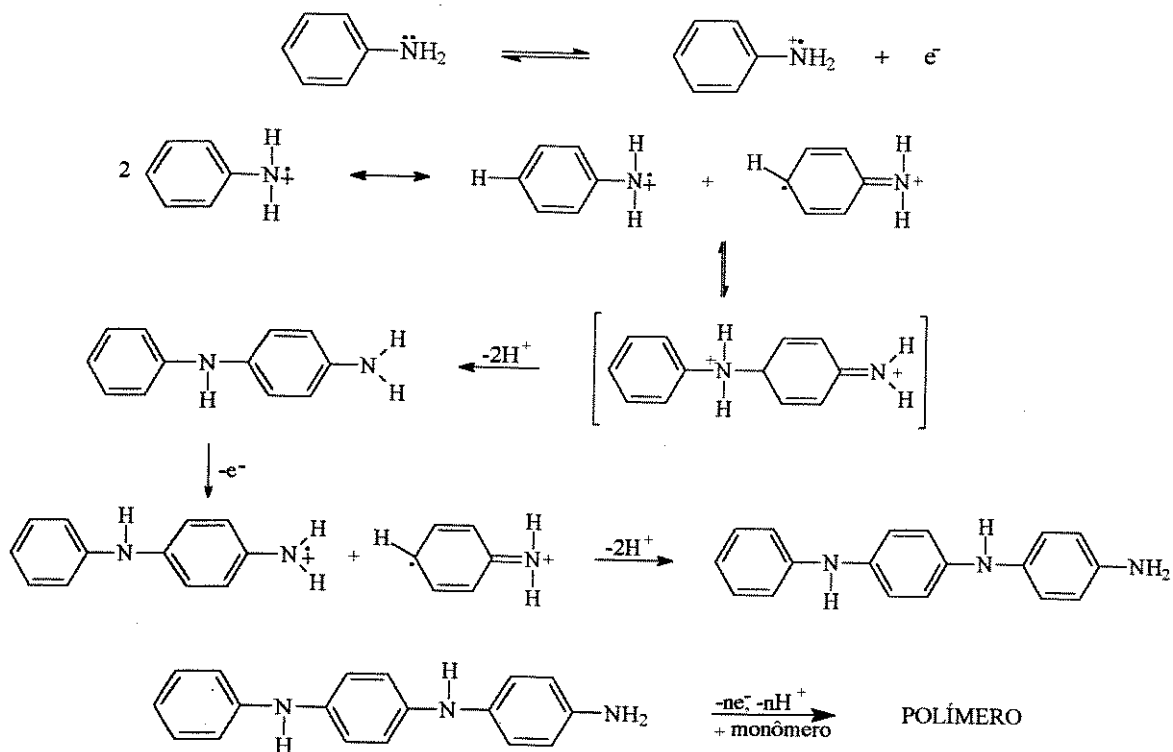


Figura 11: Mecanismo de polimerização da anilina<sup>32</sup>

O primeiro passo, independente do pH do meio, é a oxidação da anilina com a formação de um cátion radical estabilizado por ressonância. As formas canônicas reagem entre si, formando a *p*-aminodifenilamina preferencialmente. Esta é oxidada mais facilmente que o monômero, e outro cátion radical surge, reagindo com outra molécula monomérica (radical na posição *para*). Assim forma-se um trímero e prossegue a polimerização<sup>32</sup>.

#### 1.4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A síntese eletroquímica consiste na oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte, como platina ou ouro. Vidro condutor, eletrodos de carbono vítreo e aço inox também já foram utilizados<sup>10</sup>. O meio reacional pode ser aquoso ou orgânico. Normalmente empregam-se três métodos na síntese: potenciostático, no qual aplica-se um potencial fixo, podendo variar entre 0,7 e 1,2 V (vs. ECS em solução aquosa)<sup>33</sup>, potenciodinâmico, onde utiliza-se uma varredura de potencial na faixa de -0,2 a 1,2 V (vs. ECS em sol. aquosa)<sup>34</sup> e galvanostático<sup>33</sup>, método que mantém a densidade de corrente constante e inferior a 10 mA·cm<sup>-2</sup>.

É consenso geral que o modo potenciodinâmico leva à formação de produtos mais homogêneos e melhor aderidos à superfície do eletrodo<sup>32</sup>. Também é possível observar a formação do polímero, coletar informações qualitativas a respeito do seu crescimento e saber o potencial de oxidação do monômero.

A preparação da PANi pelo método eletroquímico facilita o controle da espessura do filme (de acordo com a carga consumida no processo), além de possibilitar a caracterização do material *in situ*. Apesar do interesse tecnológico ser recente, a polianilina já havia sido sintetizada pela primeira vez no século passado por Letheby<sup>35</sup> pela oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico.

Geniès e cols. também realizaram estudos de GPC na polianilina sintetizada química e eletroquimicamente. A esmeraldina sintetizada quimicamente também apresentou uma distribuição bimodal da massa molar (4500 e 130000 g/mol), enquanto o outro método apresentou somente um pico no cromatograma (95000 g/mol)<sup>36</sup>. Este resultado foi explicado pelo maior controle do potencial de oxidação na síntese eletroquímica. O potencial de oxidação na síntese química somente pode ser controlado pela velocidade de adição e pela concentração do agente oxidante no meio reacional.

## 1.5 Condutividade da Polianilina

Normalmente, polímeros condutores são dopados pela oxidação ou redução parcial do sistema de elétrons  $\pi$  da macromolécula. Portanto, o número de elétrons associados ao polímero diminui ou aumenta durante o processo de dopagem. Já a base esmeraldina pode ser dopada a seu estado condutor sem que haja mudança do número de elétrons da cadeia.

A condutividade da polianilina depende principalmente do pH da solução da síntese, do estado de oxidação do polímero e do conteúdo de umidade presente no sistema<sup>37</sup>.

### 1.5.1 EFEITO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO

O estado de oxidação do produto final depende de vários fatores como método de síntese, agente oxidante / potencial utilizado e ácido dopante / eletrólito. A síntese química clássica que utiliza persulfato de amônio e HCl produz a PANi em seu estado de oxidação intermediário, com aproximadamente 25% das aminas oxidadas em iminas.

Estudos de condutividade da polianilina em função do estado de oxidação foram realizados, demonstrando que o polímero passa por um máximo de condutividade em um estado intermediário de oxidação, como mostra a Figura 12<sup>38</sup>.

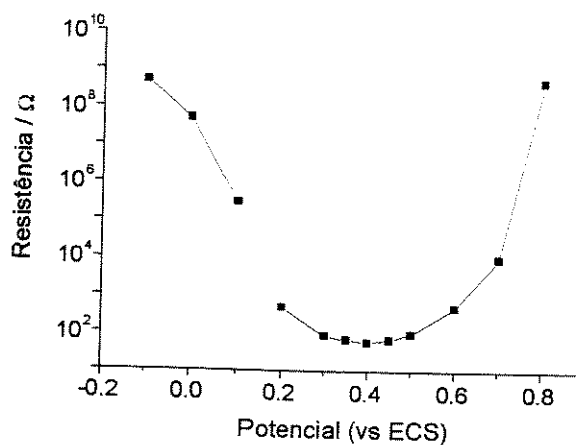


Figura 12: Resistência elétrica em função do potencial aplicado<sup>38</sup>

Em um potencial de  $-0,1$  V (vs. ECS), a PANi encontra-se no estado leucoesmeraldina e possui uma resistência de  $10^9$   $\Omega$ . Na medida em que se aumenta o potencial, as cadeias da polianilina oxidam-se, tornando o material mais condutor. A condutividade alcança um máximo em um potencial de  $0,4$  V, correspondendo ao estado

esmeraldina e volta a diminuir com subsequente oxidação da polianilina, até que o estado pernigranilina seja atingido (0,8 V), com uma resistência de aproximadamente  $10^9 \Omega^{38}$ .

A análise elementar não é suficientemente acurada para a determinação do estado de oxidação da PANi, pois as estruturas diferem uma da outra por um número relativamente pequeno de átomos de hidrogênio<sup>16</sup>. O estado de oxidação da polianilina pode ser determinado quantitativamente pelo método de Asturias e cols<sup>39</sup>. A polianilina é reduzida pelo par  $Ti^{+3}/Ti^{+4}$  a seu estado de oxidação leucoesmeraldina. O excesso de íons  $Ti^{+3}$  é titulado com uma concentração conhecida de íons  $Fe^{+3}$  (par  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ), determinando-se assim o estado de oxidação inicial do composto. Quando uma mesma amostra de esmeraldina é reduzida sob atmosfera inerte e sob ar, os resultados diferem razoavelmente. O valor obtido em atmosfera inerte apresentava um grau de oxidação menor ( $y \approx 0,6$ ) que o esperado teoricamente, de 50%. Já sob ar o grau de oxidação resultante foi maior que o esperado ( $y \approx 0,4$ ). Isto indica que o oxigênio do ar oxida algumas unidades da leucoesmeraldina e que o estado de oxidação esmeraldina propriamente dito nunca foi alcançado<sup>39</sup>.

### 1.5.2 EFEITO DO pH

MacDiarmid e cols. sintetizaram a polianilina quimicamente utilizando HCl como dopante, desdoparam-na e verificaram seu comportamento quando equilibrada em soluções ácidas de diferentes valores de pH<sup>40</sup>. A condutividade do polímero é muito baixa para soluções com um pH igual ou maior a quatro. Em soluções mais ácidas, a condutividade cresce abruptamente até estabilizar-se em um valor de aproximadamente  $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , mesmo para valores de pH muito baixos (Figura 13).

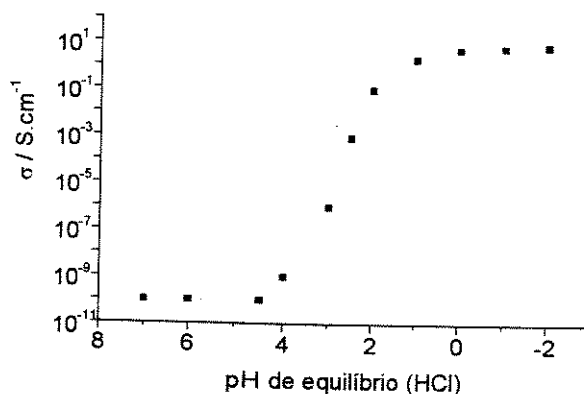


Figura 13: Relação entre a condutividade e o pH de equilíbrio da solução de HCl<sup>40</sup>



O nível de dopagem da PANi tende a estabilizar-se em torno de 50% (Figura 14), pois a repulsão coulômbica entre dois nitrogênios protonados adjacentes seria muito grande para níveis maiores. Isto explica o fato da condutividade da polianilina não aumentar em pH menores que zero<sup>40</sup>.

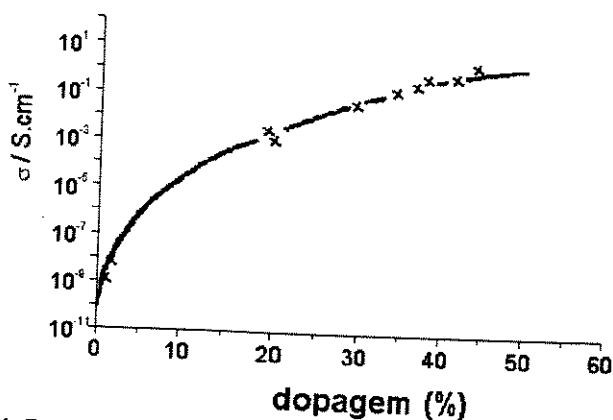


Figura 14: Relação entre a condutividade e o nível de dopagem na PANi<sup>40</sup>

### 1.5.3 EFEITO DA UMIDADE

Nechtschein e cols. estudaram o efeito da pressão de vapor de água sobre a polianilina<sup>41</sup>. O polímero foi sintetizado quimicamente e equilibrado em diferentes valores de pH, entre 0 e 6. Os autores variaram a pressão de vapor do sistema e constataram um aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza na condutividade (em atmosfera saturada de vapor de água) para todas as amostras, independentemente do pH. Estudos de RMN indicaram que em  $pH = 0$  e com uma pressão de vapor próxima à saturação na temperatura ambiente, a proporção entre água e anilina (monômero) é de 1:1. Os autores concluíram que para uma dada pressão de vapor, a quantidade de água adsorvida depende do grau de protonação do polímero<sup>41</sup>.

Angelopoulos e cols. prepararam um filme de esmeraldina dopado com HCl, submetendo-o à vácuo por um período de dez horas e aumentando a pressão de vapor em seguida<sup>42</sup>. Este procedimento foi repetido várias vezes. Os autores observaram uma diminuição na condutividade com a aplicação do vácuo. Porém a condutividade tornava a melhorar em atmosfera úmida. O valor da condutividade não alcança o valor inicial, pois o vácuo também remove parte do ácido dopante (HCl), que é volátil.

Estes resultados indicam que a água adsorvida participa do processo de condução da PANi. Os autores sugeriram que a polianilina é composta por algumas partículas isolantes e

outras condutoras (as “ilhas metálicas”). Foi proposto que as moléculas de água diminuem a resistência interpartícula entre as “ilhas metálicas”, pois o íon  $[H_3O]^+$  dopa sítios da polianilina ainda desdopados<sup>42,43</sup>.

#### 1.5.4 OUTROS FATORES

Quando a polianilina é colocada em contato com um solvente e um dopante apropriado, ocorre o fenômeno da dopagem secundária<sup>44</sup>. As cadeias poliméricas sofrem uma mudança conformacional, devido à interação com o solvente, passando de enoveladas a estendidas, o que favorece a condução eletrônica. MacDiarmid e Epstein relataram que filmes de polianilina dopada com ácido canfórsulfônico apresentam uma condutividade de  $0,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , quando preparados a partir de uma solução em clorofórmio<sup>44</sup>. Na medida em que se adiciona *m*-cresol à solução, a condutividade dos filmes aumenta, alcançando um máximo de  $178 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , em filmes preparados a partir de soluções contendo somente cresol. A melhor interação do solvente aromático (mais polar) com as cargas do sistema afasta os contra-ânions da cadeia polimérica aumentando a repulsão eletrostática da mesma, tornando-a menos enovelada<sup>44</sup>.

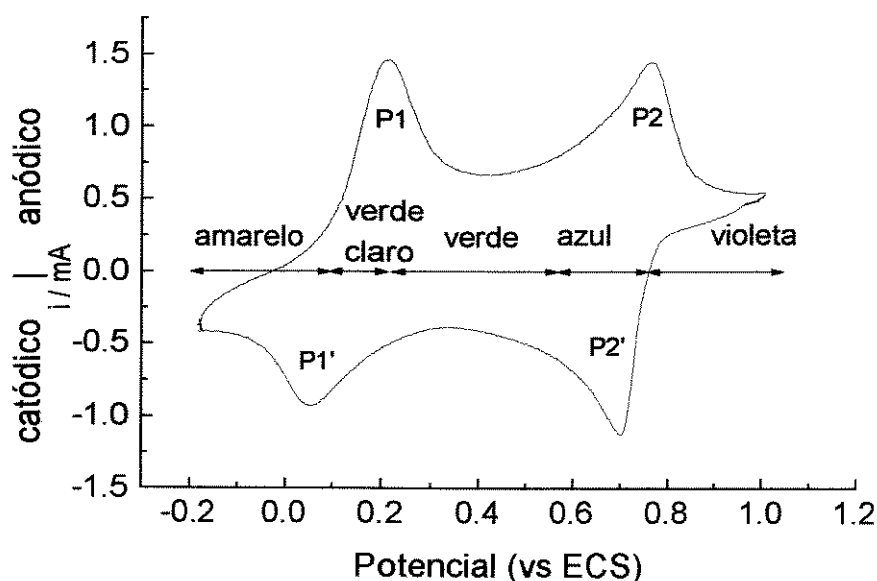
A influência da massa molar sobre a condutividade da PANi também foi analisada fracionando-se amostras por GPC. Segundo a literatura, a condutividade do polímero cresce com o aumento da massa molar até um limite de  $150000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a partir do qual permanece constante<sup>10</sup>.

Outra maneira de melhorar a performance da polianilina é aumentando a orientação de filmes e fibras uniaxialmente. Adams e cols<sup>45</sup> mostraram que a condutividade de filmes aumenta significativamente na direção paralela ao estiramento, atingindo valores superiores a  $6000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , sendo o maior valor relatado na literatura para polímeros condutores estáveis em condições ambientes.

A polianilina pode sofrer um efeito de auto-dopagem quando o estado esmeraldina reage com ácido sulfúrico concentrado. Ocorre a substituição no anel aromático de um hidrogênio por um grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Este polímero sulfonado ( $\sigma = 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mantém-se dopado mesmo em meios neutros ou ligeiramente básicos, pois o próton dopante está quimicamente ligado à estrutura polimérica<sup>46</sup>.

## 1.6 Propriedades Eletroquímicas da PANi

A principal maneira de estudar os diferentes estados de oxidação e o comportamento redox da polianilina é a voltametria cíclica de um filme de PANi depositado sobre um eletrodo inerte, em solução eletrolítica ácida sem o monômero. A voltametria cíclica consiste na aplicação de uma varredura de potencial sobre o sistema a uma velocidade constante, enquanto a resposta de corrente é analisada. O voltamograma cíclico característico da PANi, em uma solução de HCl 1 M é apresentado na figura 15<sup>47</sup>:



**Figura 15:** Voltamograma cíclico para o sal esmeraldina<sup>47</sup>, com as respectivas mudanças na coloração do material

A resposta eletroquímica é idêntica para ambos os métodos de síntese. A figura apresenta dois pares de processos redox (P1/P1' e P2/P2') entre -0,2V e 1,0V vs. ECS. O pico P1 é associado à interconversão entre os estados leucoesmeraldina e esmeraldina<sup>47</sup>. A oxidação deste estado intermediário à forma totalmente oxidada (pernigranilina) ocorre no segundo pico anódico (P2). Após atingir 1,0V, o potencial diminui e ocorre a redução dos processos descritos anteriormente. O pico P2' mostra a redução da pernigranilina ao estado esmeraldina, o qual é reduzido à leucoesmeraldina no processo mostrado pelo pico P1'. Algumas vezes observa-se um pico adicional, intermediário aos picos redox citados. Este pico é atribuído à espécies degradadas e/ou reticulação nas cadeias poliméricas<sup>48</sup>. O deslocamento dos picos catódicos (P1' e P2') em relação aos anódicos pode ser explicado pela maior estabilidade do composto na sua forma oxidada. Quando o potencial atinge 1,0V

e começa a decrescer, inicia-se o processo de redução da pernigranilina, mais planar, à sua forma esmeraldina, ocorrendo uma mudança conformacional. A energia requerida para este processo é maior que no processo contrário devido a essa mudança, e o respectivo pico sofre um deslocamento.

MacDiarmid e cols. estudaram a dependência dos potenciais de oxidação em relação ao pH da solução eletrolítica<sup>47</sup>. Constataram que com valores de pH entre 1 e 4, o potencial da reação inicial de oxidação correspondente ao primeiro par de picos é independente do pH. Já o segundo par de picos (P2 e P2') é dependente da acidez da solução e é observado em potenciais menores com o aumento da alcalinidade do eletrólito (em pH = 4 ele ocorre a 0,3V vs. ECS). Os autores constataram que os processos de oxidação e redução descritos não ocorrem em valores de pH maiores que 4 e também observaram que o grau de protonação aumenta com a acidez do eletrólito, mas diminui com o estado de oxidação.

A Figura 15 também mostra uma importante característica da polianilina, o fenômeno do eletrocromismo, que pode ser explicado como a mudança de coloração de um material quando o potencial do meio é variado. Ou seja, o polímero é amarelo em um potencial entre -0,2 e 0,0V (estado leucoesmeraldina), passando para verde claro (protoesmeraldina), verde (esmeraldina), azul (nigranilina) e finalmente violeta (pernigranilina). Deve-se ressaltar que estas cores correspondem ao polímero protonado<sup>47</sup>.

A reversibilidade das reações de oxi-redução é observada quando a varredura de potencial é realizada entre -0,2 e 0,6V vs. ECS em pH = -0,2. Quando a faixa é estendida a 1,0V ocorre a degradação do polímero após poucos ciclos<sup>47</sup>. O voltamograma se deforma com o aumento do número de ciclos, devido a um processo de degradação irreversível. Stilwell e cols. relataram que a degradação da PANi resulta na formação, principalmente, de *p*-benzoquinina, devido à hidrólise das espécies com maior estado de oxidação<sup>49</sup>.

## 1.7 Processabilidade

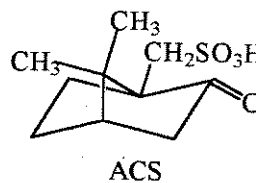
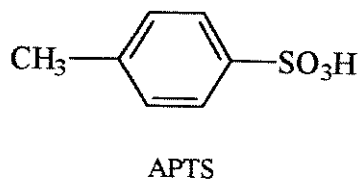
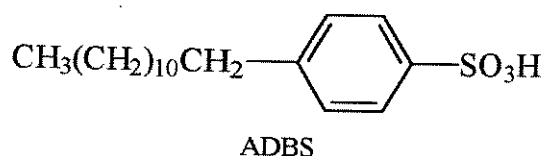
O termo processamento aplicado nesta dissertação refere-se à métodos empregados nas indústrias de transformação de resinas plásticas. Dentre estes métodos incluem-se a extrusão, injeção, moldagem por sopro, termoformagem, etc.

A polianilina sintetizada quimicamente dopada com HCl é obtida na forma de um pó verde, o qual degrada antes de atingir a fusão e é insolúvel em solventes comuns. Além disso, o HCl é um ácido volátil, não permitindo o aquecimento da PANi a temperaturas

superiores a 100 °C, sem que ocorra uma queda na condutividade do material<sup>50,51</sup>. Esta limitação na processabilidade dificulta sua aplicação comercial em larga escala. A única maneira de processar a PANi na forma de filmes é desdopá-la e dissolve-la em NMP, com a formação de um filme após a evaporação do solvente e posterior dopagem com vapores de HCl ou outro ácido dopante<sup>52</sup>.

Este método é, no entanto, inviável para se tornar um processo industrial. Porém, descobriu-se que alguns dopantes melhoravam a solubilidade<sup>20</sup> e a estabilidade térmica da polianilina<sup>53,54</sup>. Estes dopantes são ácidos funcionalizados cujos ânions são surfactantes em sua maioria. Além de dopar a PANi, estes ácidos plastificam as cadeias, facilitando o processamento “a quente” por métodos convencionais<sup>55</sup>. As moléculas dos surfactantes também induzem a solubilização do composto, pois a interação entre os solventes orgânicos e as grandes moléculas dopantes é maior que no caso de ânions menores, como o cloreto, por exemplo. Outra vantagem destes dopantes é o aumento que acarretam na estabilidade térmica da polianilina sem que haja decréscimo significativo na condutividade, podendo ser processada com polímeros convencionais (obtenção de blendas e compósitos)<sup>53,54,56</sup>.

Os principais ácidos funcionalizados utilizados são o *p*-tolueno sulfônico (APTS), dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e canforsulfônico (ACS), cujas estruturas estão mostradas abaixo:



Outra maneira de melhorar a processabilidade da polianilina é a preparação de derivados da polianilina. Normalmente grupos funcionais polares ou grupos alquila são introduzidos no monômero, obtendo-se polímeros mais solúveis em solventes comuns. A substituição de um hidrogênio no nitrogênio amínico por grupos alquila já foi realizada<sup>57,58</sup>, assim como a substituição no anel aromático<sup>59,60</sup>. Estes polímeros podem ser sintetizados por métodos idênticos à polianilina, tanto química como eletroquimicamente, são realmente mais solúveis, mas as propriedades alcançadas nem sempre igualam-se às da PANi. A

presença destes grupos substituintes causa impedimento estérico, levando à distorções na planaridade da cadeia, dificultando a transição eletrônica e conseqüentemente diminuindo a condutividade<sup>10</sup>. O polímero que mais se destaca é a poli(*o*-metoxi anilina), com uma condutividade de aproximadamente  $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , bastante solúvel em dimetilformamida e THF, mantendo basicamente as mesmas propriedades de seu precursor<sup>60</sup>.

Como o interesse comercial nos polímeros condutores, em particular na polianilina, é crescente, o desenvolvimento de métodos para o processamento destes compostos é importante. Por isso a obtenção de blendas e compósitos envolvendo polímeros condutores e convencionais é de extrema importância, pois o ajuste aos métodos utilizados atualmente, como extrusão, injeção ou termoformagem não seria necessário. Dentre os métodos já desenvolvidos, podem destacar-se a polimerização eletroquímica do polímero condutor em um eletrodo inerte contendo uma matriz isolante<sup>61,62</sup>, polimerização oxidativa do PIC na presença de uma dispersão aquosa do polímero convencional<sup>63,64</sup> ou de uma emulsão orgânica do mesmo<sup>65,66</sup>, oxidação química do monômero adsorvido à superfície do polímero comum<sup>67,68</sup>, preparação do polímero isolante via processo sol-gel na presença de um polímero condutor<sup>69</sup>, obtenção de um filme após evaporação do solvente no qual os polímeros foram previamente dissolvidos<sup>70,71,72</sup>, mistura mecânica dos polímeros através de extrusão<sup>73,74,75</sup>. Uma revisão destes processos foi publicada recentemente<sup>76</sup>.

## 1.8 Aplicações Tecnológicas

Alguns produtos envolvendo a polianilina estão sendo comercializados atualmente, entre eles:

- baterias de lítio e PANi (3V) recarregáveis (Bridgestone-Seiko)<sup>77</sup>
- recobrimento condutor em fibras têxteis (Milliken Co.)<sup>78,79</sup> e para eliminação de carga estática na microeletrônica (Hitachi-Maxwell, IBM)<sup>80</sup>
- proteção contra corrosão de aço (Zipperling Kessler Co.)<sup>81</sup>
- diodos emissores de luz (LED) flexíveis (Uniax Co.)<sup>82,83</sup>

Várias empresas (Uniax Co., Neste, AMERICHEM, IBM, BASF, Delco, Polaroid Co., 3M, Toyota, General Motors, Mitsubishi Electric Co., Westinghouse) têm desenvolvido

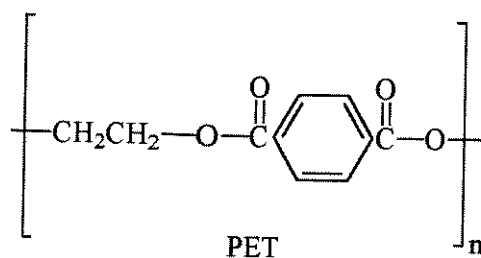
aplicações para o mercado de polímeros condutores (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 1996)<sup>84</sup>.

Além das aplicações atualmente comercializadas, inúmeras outras estão sendo pesquisadas, como membranas separadoras de gases<sup>85</sup>, sensores para gases<sup>86</sup>, sensores ópticos para pH<sup>87</sup>, dispositivos eletrocromáticos<sup>88</sup>, dispositivos fotoeletroquímicos<sup>89</sup>, células fotovoltaicas<sup>90</sup>, supercapacitores<sup>91</sup>, revestimentos antiestáticos e blindagem contra interferência eletromagnética<sup>92</sup>, no qual este trabalho se encaixa.

### 1.9 Plásticos de Engenharia

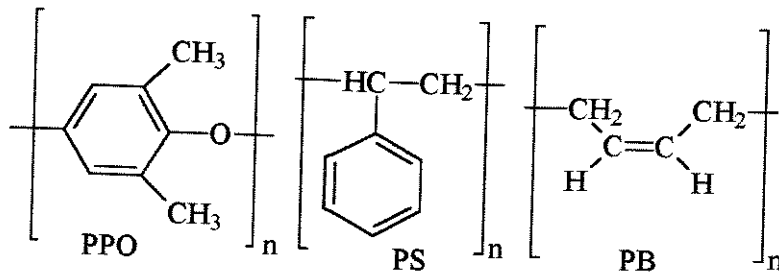
Plásticos de engenharia são definidos como plásticos que podem substituir materiais comumente utilizados em aplicações de engenharia, como metais ou madeira, melhorando as propriedades do produto e tornando os custos finais menores<sup>1</sup>. Estes plásticos possuem resistência à altas temperaturas e resistência a agentes químicos como ácidos, bases ou solventes.

O PET, cuja unidade monomérica é mostrada abaixo, é um dos termoplásticos mais utilizados atualmente, principalmente na área de embalagens, garrafas e fibras. O poliéster utilizado neste estudo foi a resina RHOPET<sup>®</sup> B90S, fornecida pela Rhodia-Ster. É uma resina modificada usada na confecção de garrafas de refrigerante não retornáveis.



O Noryl é uma blenda composta pelos polímeros poli(2,6-dimetil-1,4-oxifenileno) - PPO - e poliestireno de alto impacto - HIPS (poliestireno modificado com polibutadieno (PB)), cujas estruturas estão mostradas abaixo. O poliestireno de alto impacto é obtido a partir da polimerização de uma solução de estireno contendo polibutadieno. O elastômero fica disperso na matriz polimérica na forma de partículas discretas. Ocorre uma interação química (enxertia) entre as cadeias crescentes do poliestireno e a borracha, reticulação do

elastômero e oclusão da fase contínua de PS dentro das partículas de PB. No HIPS comercial obtido a partir deste método, a quantidade elastomérica fica limitada a no máximo 14% em massa<sup>1</sup>. A modificação do poliestireno tem como objetivo diminuir a fragilidade deste plástico, que é muito quebradiço. O elastômero provoca um aumento de várias ordens de grandeza na resistência à impacto do PS. A resina utilizada no estudo continha 50% de PPO e 50% de HIPS, sendo a blenda de maior resistência ao impacto, chamada Noryl<sup>®</sup> 731-780, cedida pela G.E. Plastics. Este plástico de engenharia é bastante utilizado na indústria automobilística, elétrica e de construção.





## 2 - OBJETIVOS

---

Esta dissertação descreve um método para a obtenção de uma blenda que possa ser processada em equipamentos utilizados em escala comercial, como extrusoras ou injetoras, e que ao mesmo tempo seja condutora. Desta maneira, artefatos para proteção de interferências eletromagnéticas (IEM) ou na região de rádio-freqüências (RRF) e para proteção contra descarga eletrostática (DES) poderiam ser confeccionados. A aplicação tecnológica depende da condutividade final do produto. A condutividade superficial requerida para DES varia entre  $10^{-11}$  e  $10^{-2}$  S/□ e entre  $10^{-2}$  e  $10^2$  S/□ para IEM<sup>93</sup>. É importante proteger componentes eletrônicos sensíveis ou produtos químicos explosivos da descarga eletrostática. Por isso a produção de embalagens protetoras é importante.

Para esta tarefa foram escolhidos a polianilina dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico e os termoplásticos PET e Noryl<sup>®</sup>. Para o caso do Noryl, pretende-se chegar a uma equação que descreva a porcentagem de polianilina a ser adicionada para que haja a máxima condutividade possível com a menor depreciação das propriedades mecânicas.

## 3 - PARTE EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Reagentes

A anilina (Vetec p.a.) foi destilada sob pressão reduzida antes da reação de polimerização.

Os reagentes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Reagen p.a.), HCl (Quimex p.a.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth p.a.),  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Carlo Erba p.a.), ácido *p*-tolueno sulfônico - APTS - comercial (Hoechst (95%)), foram utilizados sem purificação prévia.

O PET - resina RHOPET<sup>®</sup> B90S (Rhodia-Ster), viscosidade intrínseca  $0,78 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ , foi seco durante 14 h em uma estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  antes de processado. O Noryl<sup>®</sup> 731-780 foi utilizado como recebido do fornecedor (GE Plastics).

### 3.2 Síntese da Polianilina

A polianilina foi sintetizada quimicamente em escala pré-piloto (reator de 4 L) usando uma solução 1,5 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como oxidante, a qual foi gotejada sobre uma solução 0,4 M em anilina ( $K = 0,8$ ) e 1 M em HCl contendo concentrações catalíticas de uma solução saturada de  $\text{CoSO}_4$ . O pó obtido foi filtrado, lavado com água e seco em estufa até que sua massa atingisse um valor constante<sup>55</sup>.

A polianilina dopada com HCl foi deixada sob agitação em uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M durante 24 h (processo de desdopagem) e posteriormente agitada em uma solução de APTS 1 M durante o mesmo período. O produto foi filtrado e seco em estufa ( $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até massa constante.

### 3.3 Preparação das Blendas

As blendas foram preparadas em um misturador com rotores conrotatórios, acoplado a um reômetro de torque Haacke (Rheocord 90). As quantidades de PANi-APTS adicionadas ao PET foram 1, 5, 10, 15 e 30% (v/v), com uma granulação entre 149 e 62  $\mu\text{m}$ . Os dois compostos foram adicionados simultaneamente à câmara de mistura (Figura 16 B), a uma temperatura de  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , com os rotores a 30 rpm, por 5 min.

Para os compósitos contendo Noryl e PANi-APTS fez-se inicialmente um planejamento fatorial fracionário de dois níveis ( $2^{5-2}$ ) envolvendo as variáveis temperatura, velocidade de rotação dos rotores, tempo de mistura, tamanho das partículas de PANi-APTS e quantidade do polímero condutor. As respostas analisadas foram a condutividade e a percentagem de deformação na ruptura das blendas. Os ensaios foram realizados em duplicata para que se pudesse estimar os erros envolvidos no processamento. As duplicatas estão apresentadas em parênteses nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 resume os fatores e os níveis estudados e a Figura 16 mostra os cortes lateral e frontal do equipamento utilizado.

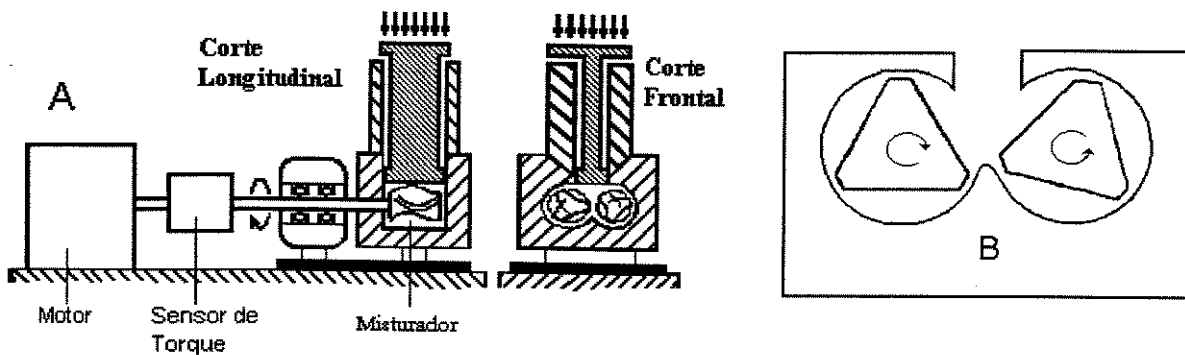


Figura 16: equipamento utilizado (A), com detalhe da câmara de mistura (B)

Tabela 1: planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  utilizado

Fator	Nível	
	-	+
1 velocidade do rotor (rpm)	30	50
2 tempo de mistura (min)	3	5
3 Concentração de PANi-APTS (%)	5	15
4 Granulação ( $\mu\text{m}$ )	149>PANi>62	62>PANi>44
5 Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	260	270

Ordem	1	2	3	4	5
4 (3)	-	-	-	-	+
2 (8)	+	-	-	+	-
8 (1)	-	+	-	+	-
5 (4)	+	+	-	-	+
3 (2)	-	-	+	+	+
7 (5)	+	-	+	-	-
1 (7)	-	+	+	-	-
6 (6)	+	+	+	+	+

Como se trata de um planejamento fracionário, atribui-se ao fator 4 os sinais correspondentes ao produto das colunas 1, 2 e 3. Ao fator 5 foram atribuídos os sinais do produto as colunas 1 e 2. A ordem de realização dos experimentos foi sorteada, pois os ensaios devem ser feitos em ordem totalmente aleatória para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, isto é, para impedir que erros atípicos sejam associados a determinadas combinações de níveis. Em um planejamento fatorial, estuda-se a influência que um certo número de variáveis tem sobre a resposta do sistema. Um planejamento de dois níveis ( $2^{5-2}$ ) envolve valores extremos (simbolizados por + e -), escolhidos pelo pesquisador. É o caso mais simples e é utilizado em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. Em um planejamento completo envolvendo 5 variáveis ( $2^5$ ), seriam necessários 32 experimentos (64 no caso de duplicatas), muito trabalhoso para um estudo inicial. É estatisticamente possível obter-se praticamente os mesmos resultados trabalhando com 5 variáveis mas fazendo apenas 8 ensaios ( $2^{5-2}$ ) - 16 para duplicatas<sup>94</sup>.

As velocidades de rotação estudadas foram escolhidas devido à recomendação da utilização de uma velocidade entre 30 e 60 rpm para processamento de termoplásticos no aparelho. O tempo de mistura não poderia ser muito longo, pois prejudicaria os componentes da mistura (devido a possibilidade de degradação), mas deveria permitir uma boa homogeneização dos polímeros. As quantidades de polianilina selecionadas para o estudo foram baseadas nos resultados obtidos com as blendas PET/PAni. A polianilina foi peneirada de acordo com a granulação anteriormente citada, que corresponde à faixa de maior distribuição do tamanho das partículas obtidas na síntese. A temperatura de processamento não poderia ser menor que 260 °C, temperatura mínima de processamento do Noryl, segundo seus fornecedores, nem maior do que 270 °C, devido ao início da degradação da PAni.

Após a verificação dos fatores realmente significativos provenientes do estudo fatorial, cujos resultados estão detalhados na seção 4.3.5, constatou-se que somente as variáveis velocidade do rotor, concentração de PAni e temperatura de processamento influenciavam significativamente as respostas desejadas. Efetuou-se então um estudo fatorial envolvendo três níveis, um superior, um intermediário e um inferior (denominados 1, 0 e -1 respectivamente) e dois fatores, velocidade do rotor e concentração de PAni, resumido na Tabela 2. O fator temperatura não pôde ser analisado pois o primeiro estudo indicou uma

melhora na deformação de ruptura para temperaturas menores, e 260 °C é a temperatura mínima de processamento. Este segundo planejamento nos forneceu equações que simulam o comportamento das respostas em função das variáveis. Portanto seria possível a previsão de uma resposta com variáveis não analisadas (dentro dos limites estudados).

Tabela 2: planejamento 3<sup>2</sup> utilizado

	Fator	Nível		
		-1	0	+1
1	Velocidade do rotor (rpm)	40	50	60
2	Concentração de PAni-APTS (%)	1	3	5

Ordem	1	2
5(3)	-1	-1
4(9)	-1	0
6(2)	-1	+1
3(5)	0	-1
8(7)	0	0
9(1)	0	+1
1(8)	+1	-1
7(6)	+1	0
2(4)	+1	+1

Os níveis foram escolhidos a partir dos resultados do primeiro planejamento. Como as propriedades mecânicas melhoraram com o aumento da velocidade dos rotores, optou-se pela faixa de 40 a 60 rpm (velocidade máxima recomendada para termoplásticos). A condutividade variou pouco nos compósitos contendo 5 e 15% de PAni, mas a deformação na ruptura é menor nos casos de maior concentração do polímero condutor. Por isso optou-se por um estudo com quantidades de PAni entre 1 e 5%. Mais detalhes são fornecidos na seção 4.3.

### 3.4 Caracterização dos Produtos

As medidas de condutividade volumétrica da polianilina e dos compósitos PET/PAni foram realizadas em um sistema “quatro pontas” Alessi Industries, com distância de 0,159 cm entre as pontas, acoplado a uma fonte Keithley 236. Os compósitos PET/PAni foram moídos e prensados em pastilhas de aproximadamente 1 mm de espessura e 1,2 cm de

diâmetro durante 30 s a 450 MPa. As blendas Noryl/PAni foram moídas em moinho de facas e prensadas a 260 °C sob 450 MPa por 3 min, formando filmes de 0,5 mm de espessura, os quais foram cortados posteriormente em placas de 1 cm<sup>2</sup>. Utilizou-se o método de Coleman<sup>95</sup>, adaptado por R. Faez<sup>96</sup>, para as medidas de condutividade das blendas. Neste método utilizam-se quatro fios de ouro com uma distância de 2,56 mm entre eles em contato com a amostra, que sofre uma pressão constante. Aplica-se um potencial nos fios externos medindo-se a corrente nos fios internos.

Os espectros no infravermelho foram realizados em um aparelho FTIR Perkin Elmer 1600 na forma de pastilhas de KBr contendo as amostras, prensadas por 1 min sob vácuo a 450 MPa.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho de TGA da TA Instruments, modelo 2050 sob fluxo de ar sintético e argônio a 60 ml·min<sup>-1</sup>, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Experimentos de calorimetria diferencial de varredura foram realizados em um aparelho TA Instruments modelo 2910 sob nitrogênio (fluxo de 60 ml·min<sup>-1</sup>) com a mesma razão de aquecimento e resfriamento (10 °C·min<sup>-1</sup>).

Para as análises microscópicas de superfícies de fratura foram utilizados um metalizador Balzers MED 020, suportes de cobre e um microscópio eletrônico de varredura JEOL TS-300 operando em 20 kV. As fraturas foram feitas sob nitrogênio líquido. As micrografias ópticas foram obtidas em um microscópio óptico Olympus CBA-K com um aumento de 100 vezes. Os filmes utilizados nesta técnica foram prensados a 260 °C (PET/PAni) e 250 °C (Noryl/PAni).

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina EMIC (DL-2000) a uma velocidade de tração de 10 mm·min<sup>-1</sup>, utilizando-se uma cela de 500 N. Os corpos de prova foram preparados segundo norma ASTM (D-882).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da Polianilina

#### 4.1.1 ESTABILIDADE TÉRMICA E CONDUTIVIDADE

Embora a substituição do ácido dopante (APTS por HCl) acrescente uma etapa ao processo, ela é necessária devido às condições de processamento dos compósitos. A polianilina pode ser obtida dopada diretamente com APTS, mas o rendimento desta reação é inferior ao obtido com HCl (60-70<sup>97</sup> % contra 95-99<sup>55</sup> %). A estabilidade térmica da PANi-HCl é pequena<sup>50,51</sup>, pois o ácido é volátil, fato que diminui a condutividade do polímero mesmo a temperaturas relativamente baixas. O ácido *p*-tolueno sulfônico torna a PANi estável nas condições utilizadas, mantendo os valores de condutividade próximos aos valores iniciais. A Figura 17 apresenta uma isoterma da PANi-APTS sob ar sintético a 270 °C. Os 12 % de massa perdidos provêm da umidade residual, primeiro processo, e da água de hidratação, segundo processo de perda de massa.

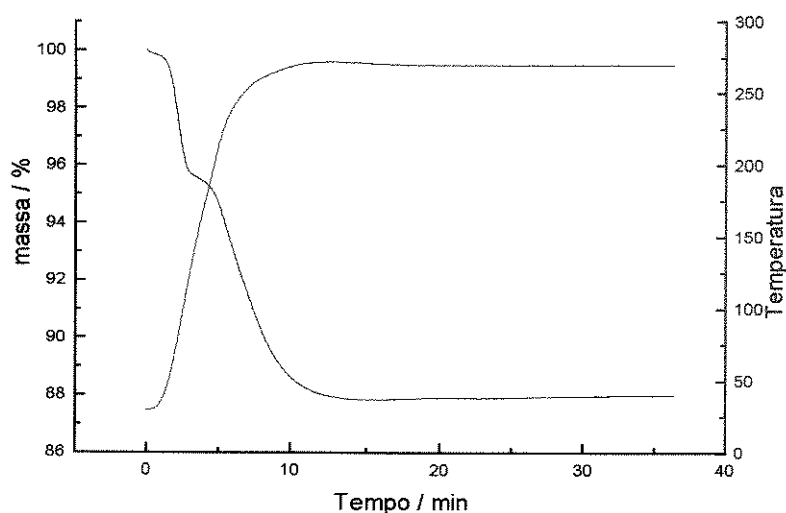


Figura 17: Isoterma da PANi-APTS a 270 °C

O segundo processo de perda de massa é mais lento e ocorre em uma faixa de temperatura bastante grande (120 a 270 °C). Este comportamento pode ser explicado pela forte interação que as moléculas de água têm com as cadeias da polianilina através de pontes de hidrogênio, podendo ser considerado como um efeito de dopagem secundária.

A condutividade volumétrica da polianilina utilizada nos compósitos, obtida desta maneira é de  $8,36 \pm 0,15 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Uma amostra deste material foi aquecido em uma mufla a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min apresentando um valor de condutividade de  $0,25 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Esta diminuição é causada pela remoção da água de hidratação, como já foi explicado na seção 1.5.3. O método das quatro pontas é o mais empregado em medidas de condutividade de semicondutores, incluindo polímeros. As pontas são colocadas em linha, com espaçamento fixo entre elas. A corrente é aplicada nas pontas externas e o potencial desenvolvido entre as internas é medido. A equação I relaciona a condutividade volumétrica com a corrente aplicada e o potencial<sup>98</sup>. Nesta, I é a corrente aplicada, V é o potencial lido, w a espessura da pastilha, C é o fator de correção tabelado que relaciona o diâmetro da pastilha com a distância entre as pontas e F é outro fator de correção tabelado, relacionando a espessura da amostra e a distância entre as pontas<sup>98</sup>.

$$\sigma = \frac{I}{V \cdot w \cdot C \cdot F} \quad (\text{equação I})$$

A Figura 18 refere-se ao teste de estabilidade térmica sob atmosfera inerte (Ar) do ácido *p*-tolueno sulfônico, da polianilina na sua forma desdopada (base esmeraldina) e da PANi dopada. A curva vermelha mostra um processo de perda de massa entre  $100$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , referente à perda de água de hidratação do ácido. Após esta temperatura ocorre a sua decomposição. Já a base esmeraldina é bastante estável, com o início da degradação da cadeia polimérica por volta de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para a polianilina dopada observa-se inicialmente uma pequena perda de massa (5%) referente à água residual. Após  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre a decomposição da estrutura polimérica. Primeiramente ocorre a volatilização de água de hidratação, depois a degradação do dopante e finalmente a cadeia é decomposta. A massa de dopante é de 40 % no complexo PANi-APTS, mas não é possível distinguir os processos de perda de massa causados pelo dopante e pelo polímero separadamente na curva. A  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , o ácido dopante praticamente já está degradado, enquanto no polímero houve uma perda de massa de somente 10%. Isto indica que há uma estabilização do dopante no complexo formado. Por outro lado, a adição de dopante acarreta outros processos de decomposição na cadeia da polianilina, pois a massa residual a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  é praticamente nula no polímero dopado, enquanto ainda há 40% de massa residual na base esmeraldina. Este fato pode ser explicado pelo aumento das distâncias intermoleculares que as cadeias do ácido dopante



causam no polímero condutor. Este aumento diminuiria a quantidade de reticulação das cadeias poliméricas, com conseqüente diminuição da massa residual.

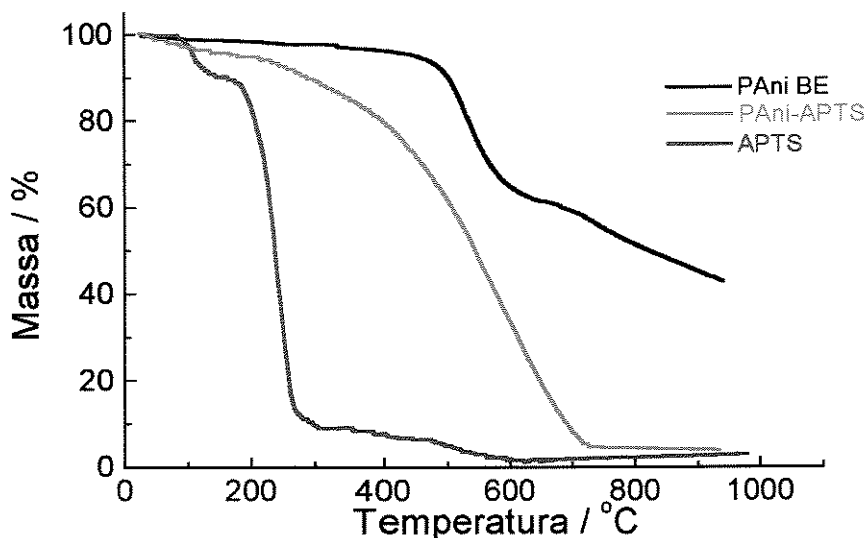


Figura 18: TGA das polianilinas sob atmosfera inerte (Ar)

A Figura 19 mostra as curvas de perda de massa para as polianilinas dopada e desdopada sob um fluxo de ar sintético, para simular as condições de processamento. Até uma temperatura de 100 °C ocorre a perda de água residual, por volta de 5%. O processo seguinte é a perda de massa devido à água de hidratação, o qual ocorre até aproximadamente 300 °C. Até esta temperatura o composto retém cerca de 88% de sua massa inicial. O próximo processo é a decomposição do ácido *p*-tolueno sulfônico dopante.

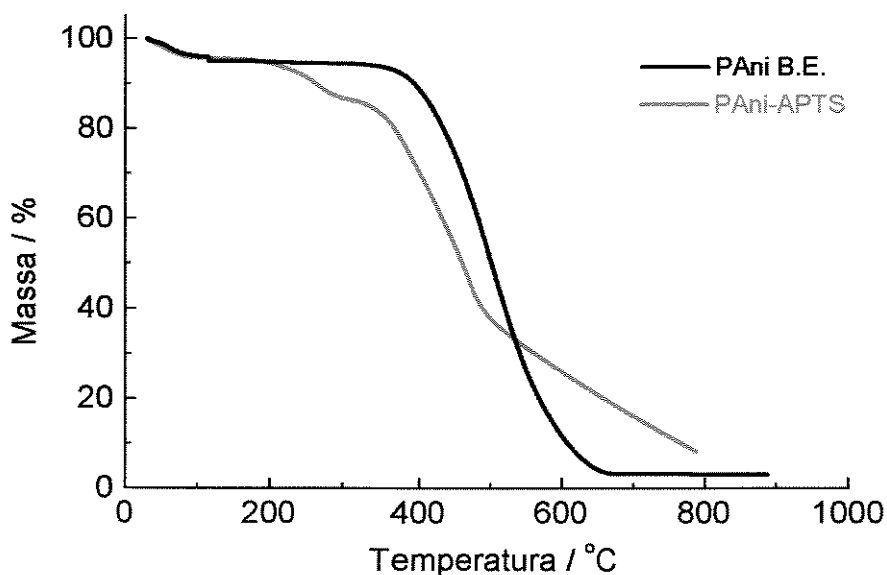


Figura 19: TGA das polianilinas sob ar sintético

Após 480 °C, com 40% da massa polimérica inicial, a inclinação da curva muda, indicando o início de outro processo de decomposição mais lento, atribuído ao processo de fragmentação e decomposição da cadeia polimérica da PANi. A base esmeraldina praticamente não apresenta o processo de perda de massa intermediário. Este resultado concorda com os dados da literatura, que indicam uma maior quantidade de água de hidratação no composto dopado<sup>41,99</sup>. Não há estudos dos produtos de decomposição da polianilina na literatura, porém Neoh e cols. afirmam que o processo de perda de massa é mais rápido em ar sintético devido à formação de compostos voláteis através da oxidação do polímero acima de 350 °C<sup>100</sup>.

#### 4.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

A Figura 20 traz os espectros de FTIR da polianilina dopada e desdopada. Os espectros são semelhantes abaixo de 1800  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro da polianilina dopada apresenta uma banda larga e intensa entre 4000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , característica de polímeros condutores, devido à transições eletrônicas nesta região<sup>32</sup>. Esta banda encobre o estiramento simétrico e assimétrico da ligação N-H, entre 3500 e 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 3000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas causadas pela deformação axial da ligação C-H em anéis aromáticos. As bandas na

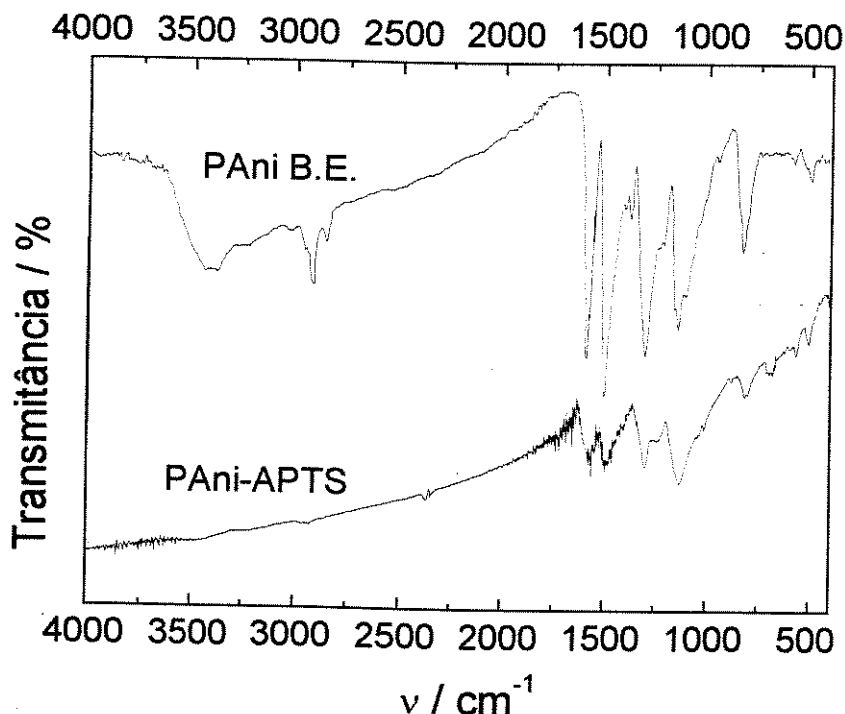


Figura 20: espectros de FTIR das polianilinas

região de  $1580\text{ cm}^{-1}$  são ocasionadas pelo estiramento da ligação C=C do anel quinônico e na região de  $1490\text{ cm}^{-1}$  pela ligação C=C do anel benzênico<sup>41</sup>. A intensidade destas bandas pode dar uma idéia do estado de oxidação da polianilina. Quando a intensidade é semelhante, trata-se do estado esmeraldina, como é possível observar nos espectros. Na região de  $1300\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$  ocorre o estiramento da ligação C-N de aminas aromáticas. Por volta de  $1140\text{ cm}^{-1}$  ocorre a deformação angular no plano do anel aromático da ligação C-H. Em  $820\text{ cm}^{-1}$  ocorre a deformação angular fora do plano da ligação C-H nos anéis aromáticos 1,4 substituídos.

## 4.2 Blendas PET/PAni

### 4.2.1 CURVAS DE TORQUE

Na Figura 21 observa-se as curvas de torque x tempo para o PET e suas blendas a 30 rpm e 270 °C. O aumento inicial do torque é provocado pela introdução do material ainda sólido no misturador. O torque necessário para manter a velocidade dos rotores aumenta até um máximo, chamado “pico de carregamento”, quando todo material está dentro do aparelho. O torque diminui com a fusão do material, até a estabilização, onde todo o termoplástico se encontra fundido. Como o carregamento dos polímeros é feito manualmente, o pico de carregamento é pouco reprodutível.

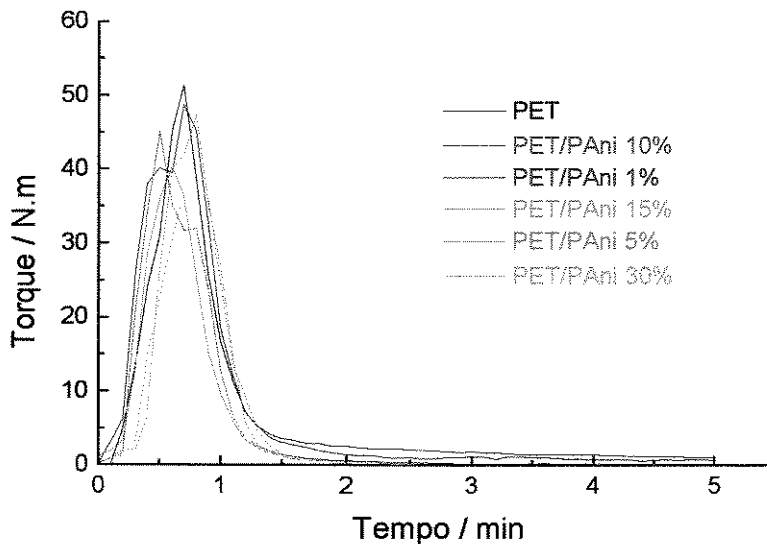


Figura 21: curvas de torque x tempo das blendas PET/PAni-APTS

A região das curvas após o pico de carregamento aparece ampliada na Figura 22. O torque referente ao PET é maior, comparado às blendas, principalmente naqueles contendo 5% ou mais de polímero condutor. Isto ocorre porque o ácido dopante e a água contida na PANi hidrolisam as cadeias do poliéster, tornando as blendas menos viscosas que o termoplástico puro. Como o material contendo 1% de PANi-APTS possui a menor quantidade de ácido, o comportamento de sua curva de torque é mais semelhante ao da curva do PET. Uma indicação da hidrólise pode ser obtida pela comparação entre curvas de torque de um compósito contendo 10% de base esmeraldina e outro contendo somente APTS, na concentração existente em 10% de PANi dopada, Figura 23.

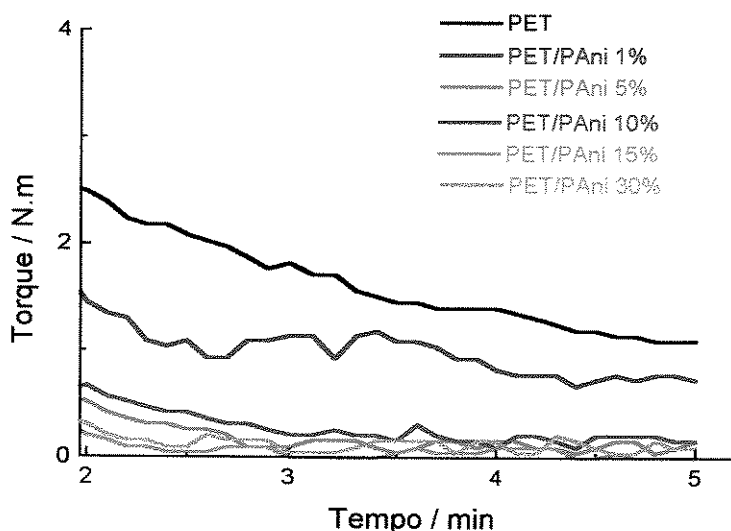


Figura 22: ampliação da Figura 21

As curvas de torque poderiam comprovar a hidrólise das cadeias do poliéster, pois a viscosidade do polímero tende a diminuir quando suas cadeias são diminuídas. Porém não se observa a queda do torque em função do tempo para as blends com concentração de PAni superior à 5%. Isto pode ser explicado pela resolução do aparelho, que está na faixa na qual as curvas se estabilizam.

Uma maneira de se determinar quantitativamente o grau de hidrólise do PET é através de seu espectro de infravermelho. As bandas referentes às ligações O-H de hidroxilas terminais ( $3542\text{ cm}^{-1}$ ) e de carboxilas terminais ( $3256\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser analisadas. O aumento na intensidade destas bandas indica um grau de hidrólise maior. A absorvância pode ser corrigida em função da espessura do filme<sup>101</sup>. Infelizmente os espectros com mais de 10% de polianilina não possuem resolução suficiente nesta região, impossibilitando determinações quali ou quantitativas. Além disso, a obtenção de espectros de transmitância no infravermelho não é possível devido à falta de transparência dos filmes carregados com porcentagens maiores que 5%.

A hidrólise das cadeias do poliéster foi determinada através de titulação do polímero com NaOH em álcool benzílico, seguindo o procedimento de Pohl<sup>102</sup>. De acordo com este método, obtivemos uma concentração de grupos ácidos de  $36 (\pm 2)$  equivalentes por tonelada para o PET virgem. Depois de processado normalmente, a concentração destes grupos aumenta ligeiramente, para  $44 (\pm 4)$  equivalentes por tonelada. O produto processado com ácido possui  $1114 (\pm 21)$  eq. por tonelada, comprovando a hidrólise das

cadeias durante o processamento, considerando que todo o APTS degrada-se durante o processamento do produto PET + APTS (Figura 18).

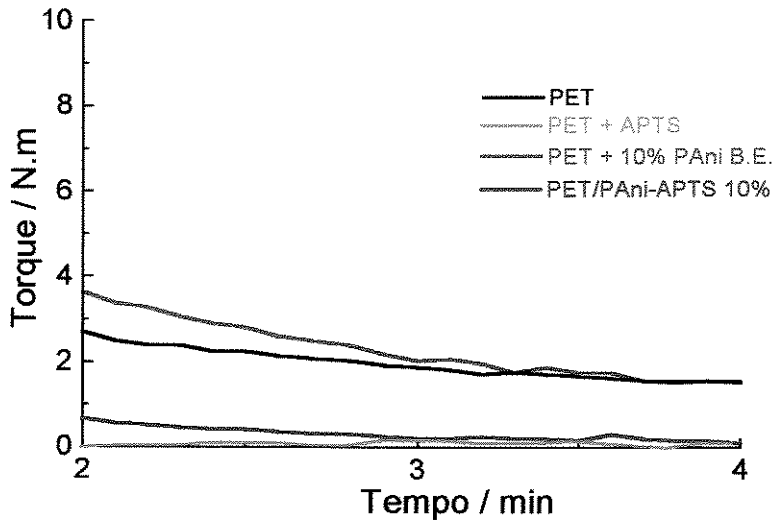


Figura 23: Comparação entre as curvas de torque das polianilinas dopada e desdopada

O mecanismo autocatalítico de hidrólise é mostrado na Figura 24<sup>1</sup>. Ocorre a formação de um poliálcool e de um poliácido, diminuindo a massa molar do polímero e gerando mais prótons, os quais podem aumentar a velocidade de degradação.

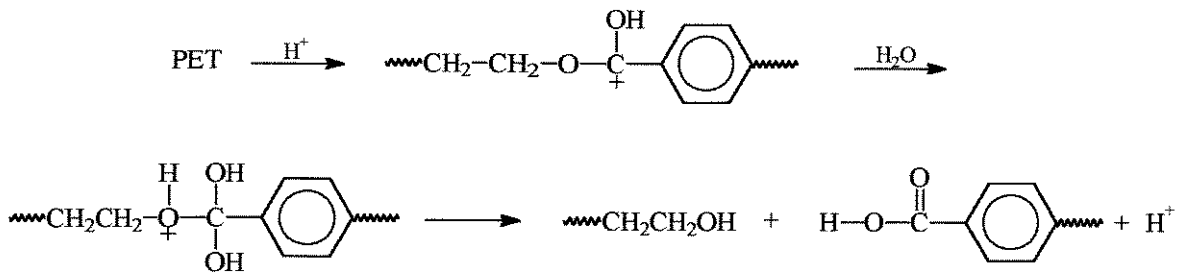


Figura 24: Mecanismo de hidrólise no PET

#### 4.2.2 CONDUTIVIDADE

A variação de condutividade dos compósitos é mostrada na Figura 25. A adição de 1% de PANi causa um aumento de algumas ordens de grandeza na condutividade da matriz. Nota-se que a partir de um limite de 5% de PANi-APTS (v/v) no termoplástico, grandes variações na condutividade não são observados. A explicação para que haja um aumento de condutividade nas matrizes isolantes com a adição de PANi é a formação de uma rede de

partículas condutoras conectadas. Partículas de polianilina devem estar próximas o suficiente para que haja o transporte de cargas entre elas. O volume limite de partículas condutoras

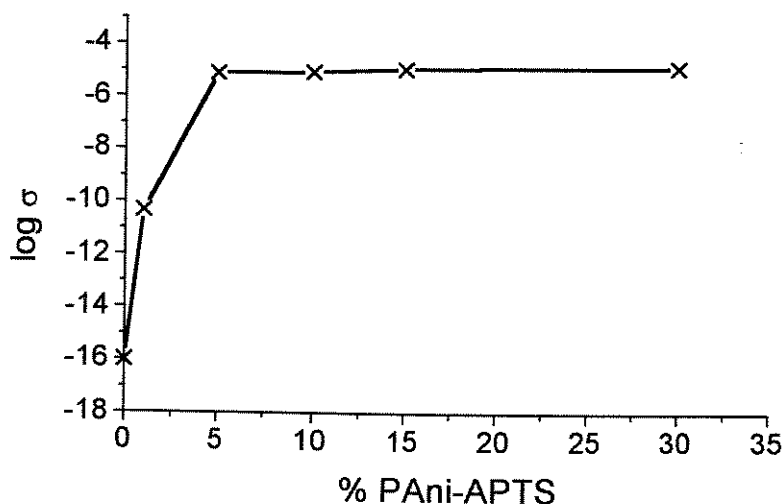


Figura 25: medidas de condutividade (4 pontas) das blendas PET/PAni

adicionadas na matriz isolante para que ocorra a conexão entre as partículas é definido como o “limite de percolação”. Este limite é visualizado macroscopicamente por um aumento brusco na condutividade do material. Por isso, quanto melhor a dispersão das partículas condutoras, melhores serão os resultados.

O valor do limite de percolação neste caso está entre 1 e 5% de PANi na blenda. Este valor é muito inferior ao relatado na literatura para partículas esféricas condutoras tridimensionais dispersas em uma matriz isolante, que é de 16 %<sup>75</sup>.

#### 4.2.3 ESTABILIDADE TÉRMICA

A Figura 26 apresenta as curvas de TGA das blendas e de seus componentes obtidas em ar sintético. O processo de decomposição do PET e das blendas é muito semelhante. O início da decomposição do PET ocorre a aproximadamente 350 °C. A estabilidade térmica é inversamente proporcional à quantidade de PANi-APTS nos materiais, pois a blenda contendo 30% de polímero condutor inicia o processo de perda de massa a 300 °C. O principal processo de decomposição da cadeia do PET ocorre quando as ligações são quebradas termicamente, formando carboxilas terminais e grupos vinil éster. Ocorre então a liberação de alguns gases, sendo CO<sub>2</sub>, CO e acetaldeído os principais produtos formados na termo-oxidação do polímero. O sólido resultante sofre reticulação com a formação de

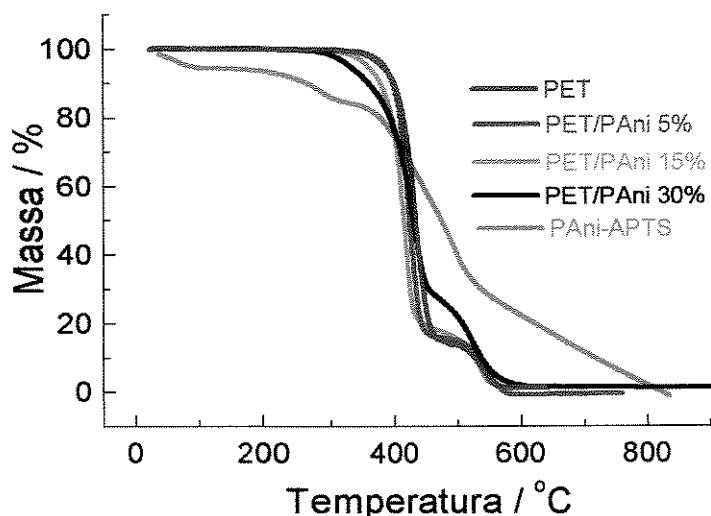


Figura 26: Curvas de TGA das blendas PET/PAni

polímeros altamente reticulados<sup>103</sup>. A decomposição destas cadeias poliênicas inicia-se a aproximadamente 500 °C e acontece no segundo processo de decomposição apresentado na Figura 26.

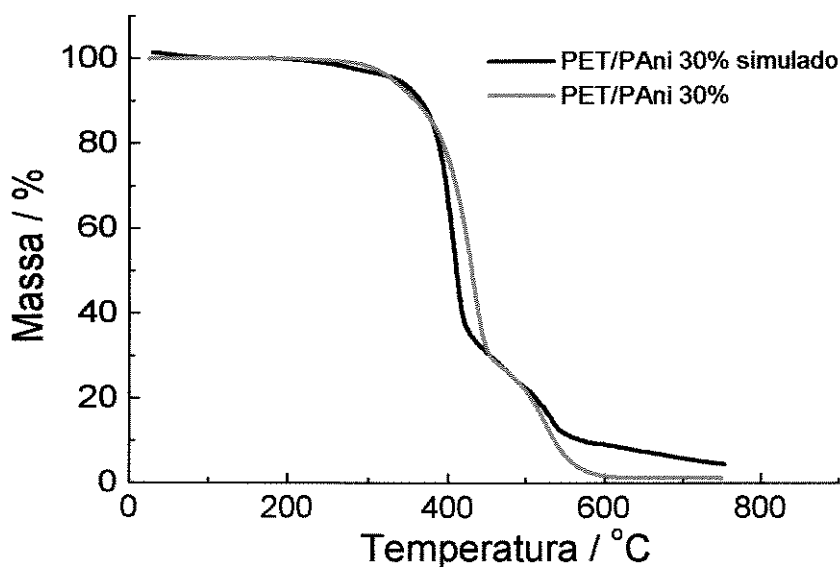


Figura 27: Estudo da blenda PET/PAni 30%

A Figura 27 mostra uma simulação feita para a blenda PET/PAni 30%. Foi feita uma média ponderada da curva de perda de massa do PET e da curva da PAni na razão 70:30. Esta simulação é semelhante à curva experimental obtida para a blenda, mas a taxa de perda de massa da blenda é menor do que a prevista pela curva simulada. Isto indica que a hidrólise das cadeias de PET causadas pela polianilina afeta o comportamento da curva de perda de massa da blenda em seu processos de degradação. A presença do polímero



condutor também afeta a curva acima de 500 °C, onde os resíduos de PET provocam a completa degradação do resíduo de polianilina, indicando a interação dos componentes da blenda neste estágio.

#### 4.2.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos nos experimentos de DSC para o PET e suas blends com polianilina (sob N<sub>2</sub>). As medidas foram obtidas no segundo aquecimento a fim de eliminar a história térmica do polímero. O PET é um polímero semi-cristalino apresentando temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) e de fusão (T<sub>f</sub>), conforme mostra a Tabela 4.

A adição de polianilina dopada acarreta em uma distribuição bimodal de tamanho de cristais. Este fato é outra indicação que ocorre hidrólise na matriz polimérica durante o processamento, pois podemos notar que com o aumento da concentração de PAni aumenta a distribuição de tamanho de cristais, ou seja, aumenta a polidispersidade.

Nas blends com mais de 15% de PAni, observa-se um pico de fusão largo, sem definição de temperatura, indicando uma larga distribuição de tamanho dos cristalitos. A blenda contendo 10% de polianilina desdopada possui um comportamento similar ao poliéster puro, com um pico de fusão bem definido em 248 °C, a mesma temperatura da matriz. A curva de DSC denominada PET + APTS refere-se à mistura de PET com o ácido *p*-tolueno sulfônico em uma quantidade equivalente a uma blenda contendo 10% de PAni dopada. Esta curva é similar às curvas das blends PET/PAni e indica a participação do dopante na hidrólise do PET. O grau de cristalinidade (w<sub>c</sub>) foi obtido segundo a equação II<sup>1</sup>, onde ΔH<sub>f</sub> é a entalpia de fusão da fração cristalina do polímero, obtida através da integração do pico de fusão, e ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (calculado teoricamente).

$$w_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \quad (\text{equação II})$$

O valor de ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> utilizado para o PET<sup>1</sup> foi de 138 J·g<sup>-1</sup>. Os valores são praticamente constantes, excetuando-se a blenda contendo 30% de PAni. A maior quantidade de

polianilina interfere fisicamente no processo de cristalização da matriz, pois as cadeias do PET não conseguem agrupar-se no arranjo cristalino ideal devido à presença da PANi.

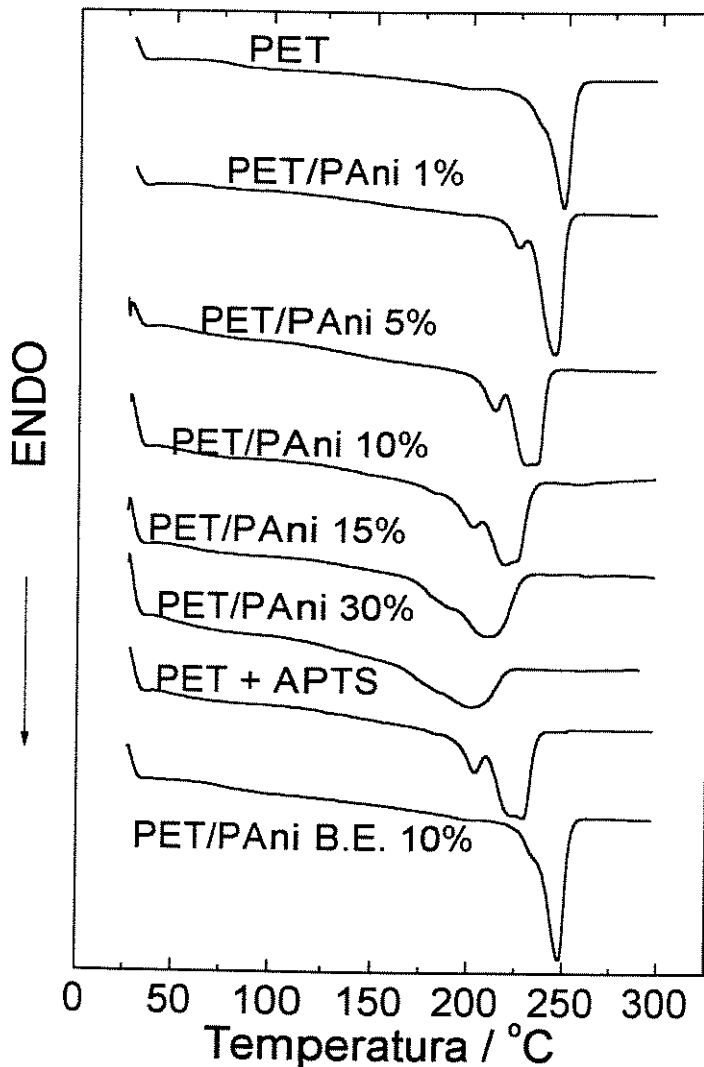


Figura 29: DSC das blendas PET/PAni (10 °C/min, sob N<sub>2</sub>)

O comportamento da  $T_g$ , diminuindo com a adição de polianilina dopada também é explicado pela hidrólise da matriz polimérica. Para polímeros de alta massa molar, a  $T_g$  é essencialmente independente da massa molar, mas conforme as cadeias diminuem seu tamanho, ocorre um decréscimo no valor da  $T_g$ . Esta diminuição é causada pelas “pontas” das cadeias, mais livres que segmentos no interior da cadeia. A fórmula que relaciona a massa molar numérica ( $M_n$ ) com a  $T_g$  é mostrada na equação III<sup>1</sup>, onde  $T_g(\infty)$  é a temperatura de transição vítrea no limite de massa molar infinita e  $K$  é uma constante que reflete o maior volume livre nas proximidades dos fins das cadeias. A  $T_g$  do PET não varia na blenda contendo polianilina desdopada, mas na mistura PET/ácido dopante varia,

indicando que a variação da  $T_g$  nas blendas não é causada pela interação entre os dois polímeros, mas pela hidrólise das cadeias.

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M_n} \quad (\text{equação III})$$

**Tabela 4:** valores de  $w_c(\%)$ ,  $T_g(^{\circ}\text{C})$  e  $T_f(^{\circ}\text{C})$  para as blendas PET/PAni

	$w_c (\%)$	$T_g (\pm 0,1 ^{\circ}\text{C})$	$T_f (\pm 0,1 ^{\circ}\text{C})$
PET	29	77	248
PET/PAni 1%	33	71	244
PET/PAni 5%	33	63	229
PET/PAni 10%	32	59	218
PET/PAni 15%	29	60	209
PET/PAni 30%	17	52	200
PET + APTS	32	51	229
PET/PAni-E.B.	30	77	248

Estudos relatados recentemente na literatura indicam que a polianilina pode ser dopada com sais iônicos, como  $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{LiBF}_4$ , atingindo condutividades da ordem de  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nestes casos, os cátions metálicos ligam-se ao nitrogênio imínico, tomando o lugar do próton<sup>104</sup>. Este tipo de dopagem é chamada de pseudoprotônica e poderia ser utilizada no processamento da blenda PAni/poliéster, evitando assim sua hidrólise.

#### 4.2.5 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

A Figura 28 mostra os espectros no infravermelho do PET e das blendas. As blendas contendo mais de 10% de polianilina apresentam um espectro semelhante à PAni na região de 4000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Já nas regiões de número de onda menor, as bandas de absorção do polímero condutor são encobertas pelas bandas do poliéster e não são observadas. No poliéster e nas blendas contendo 1 e 5% de PAni, observa-se as bandas causadas pelo estiramento simétrico da ligação C-H em compostos saturados e aromáticos na região de 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda referente à ligação O-H também pode ser vista nestes três casos por volta de 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Na blenda contendo 5% de PAni observa-se uma banda a 3111  $\text{cm}^{-1}$  causada pelos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação N-H. Em 1720  $\text{cm}^{-1}$  ocorre o estiramento da ligação C=O. As vibrações do esqueleto envolvendo as ligações C-C do anel

aromático aparecem na região de  $1600-1400\text{ cm}^{-1}$  e as bandas entre  $1300$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  são causadas pela deformação angular C-H no plano do anel aromático e pelo estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-O. As bandas de absorção na região do infravermelho das ligações referentes ao PET não mudam com a adição de PANi, indicando mais uma vez a não interação entre os componentes na blenda.

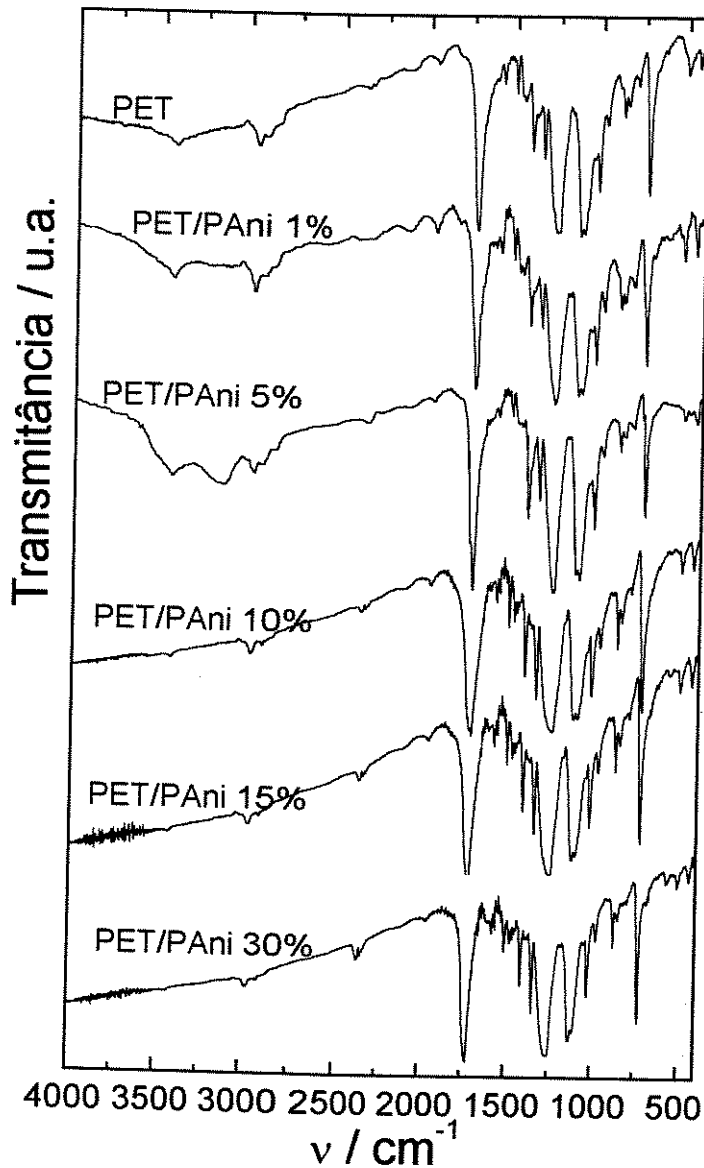
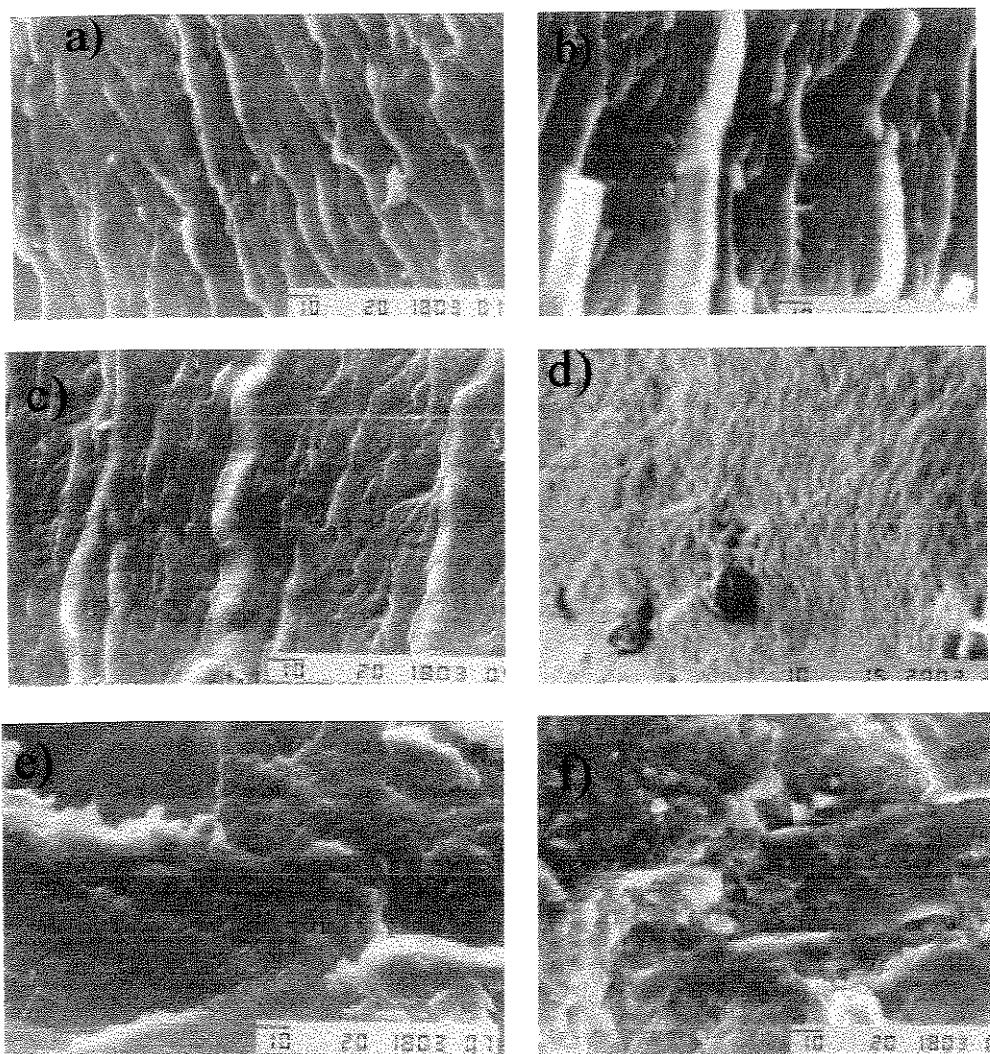


Figura 28: Espectros de FTIR para as blendas PET/PANI

Observa-se uma inversão na intensidade das bandas a  $1325$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  para as blendas contendo entre 5 e 10 % de polímero condutor. Esta inversão pode ser explicada pela mudança estrutural que ocorre nestas blendas, conforme podemos observar no estudo morfológico.

## 4.2.6 MORFOLOGIA

A micrografia da superfície de fratura do PET e das blendas é mostrada na Figura 30 com um aumento de 750 vezes. O poliéster apresenta uma morfologia das fraturas na forma de estrias. Este padrão ocorre igualmente nas blendas contendo 1 e 5 % de PANi. Na blenda contendo 10 % de PANi ocorre uma transição, e as estrias apresentam-se de forma mais compacta. Já nas blendas contendo 15 e 30 % de PANi, a morfologia muda bastante, com fraturas do tipo escamas superpostas, provavelmente devido à hidrólise das cadeias de PET pelo ácido dopante da polianilina. A barra apresentada nas micrografias representa 10  $\mu\text{m}$ .

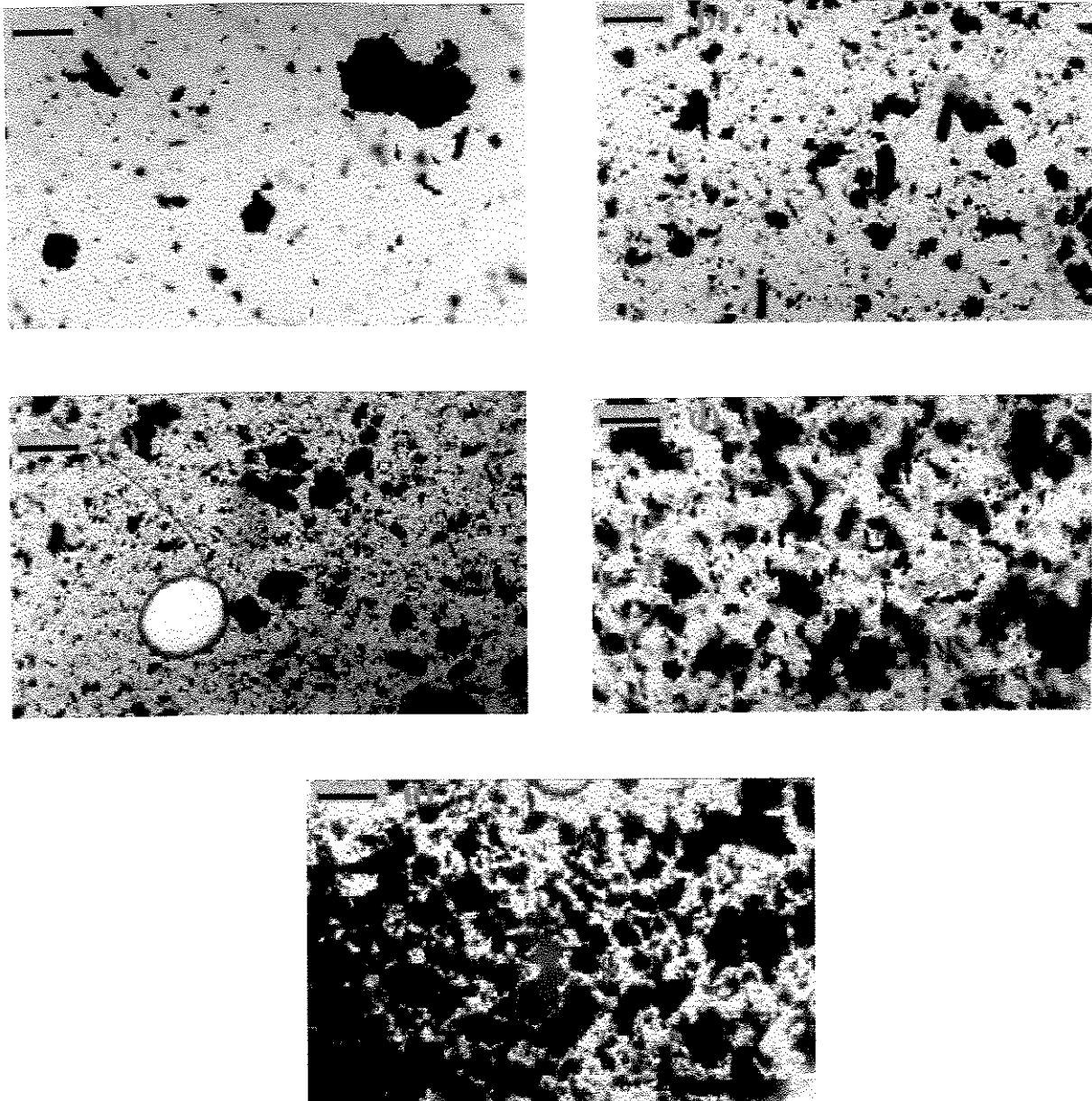


**Figura 30:** Micrografias (750 vezes) a) PET, b) PET/PAni 1%, c) 5%, d) 10%, e) 15%, f) 30%

As micrografias apresentadas na Figura 31 indicam a imiscibilidade entre as fases da blenda. A polianilina encontra-se dispersa na matriz de PET sem formas definidas. O

tamanho das partículas varia, mas a maioria possui diâmetros menores que 50  $\mu\text{m}$ . A barra apresentada representa 100  $\mu\text{m}$ .

Isto indica que durante o processamento no misturador as partículas sofrem a redução do diâmetro médio com o cisalhamento, já que a PANi peneirada possuía um diâmetro entre 62 e 149  $\mu\text{m}$ . Isto favorece a dispersão do polímero condutor no compósito, melhorando as propriedades mecânicas e também a condutividade do produto.



**Figura 31:** Micrografias ópticas (100 vezes) das blendas PET/PAni a) 1%, b) 5%, c) 10%, d) 15%, e) 30%. A barra corresponde a 100 $\mu\text{m}$ .

A polianilina é constituída de agregados de partículas, com uma morfologia que pode ser caracterizada como esferas dentro de esferas. Shacklette<sup>74</sup> e cols. relataram que o

tamanho médio dos grãos de polianilina é de 50  $\mu\text{m}$ , os quais consistem de pequenas esferas com diâmetro de 1  $\mu\text{m}$ . Após um exame mais detalhado os autores constataram que estas esferas também eram formadas por esferas ainda menores, com diâmetro entre 0,05 e 0,2  $\mu\text{m}$ .

Este fato pode explicar a facilidade com que as partículas de polianilina sofrem redução em seus diâmetros durante o processamento. Também poderia explicar o pequeno limite de percolação, pois as partículas maiores, ao se “desmancharem”, deixariam várias partículas menores nas proximidades, formando a rede de esferas condutoras em distâncias suficientes para que o fenômeno da condução eletrônica ocorra. A condutividade e o baixo limite de percolação observados para estas blendas (menor que a condutividade da polianilina mesmo acima do limite de percolação) podem ser explicados pela presença de oligômeros de anilina existentes entre as partículas do polímero condutor, atuando como “pontes condutoras” entre estas partículas. Os oligômeros possuem condutividades menores que as cadeias poliméricas e seriam o fator limitante na condutividade das blendas.

A hidrólise das cadeias de PET foi comprovada através da diminuição da viscosidade das blendas indicadas pelas curvas de torque, pela maior concentração de carboxilas determinadas por titulação, pela diminuição da  $T_g$  e da  $T_f$ , pela inversão observada nos espectros de FTIR entre as blendas contendo 5 e 10 % e pela morfologia das superfícies de fratura das mesmas.

### 4.3 Blendas Noryl/PAni

#### 4.3.1 CURVAS DE TORQUE

As curvas de torque x tempo apresentadas na Figura 32 mostram que a PAni-APTS exerce pouca ou nenhuma influência sobre o comportamento reológico do Noryl. Isto é indicado pela estabilização das curvas na mesma faixa de torque do termoplástico, nas mesmas condições de processamento (260 °C, 30 rpm e 5 min). Na prática este resultado indica que as blendas podem ser processadas nas mesmas condições do Noryl. Este fato é importante pois torna a produção das blendas economicamente viável, sem gastos adicionais na adaptação de novos processos. O valor do torque depois de estabilizado é muito superior ao do PET, pois trata-se de um polímero amorfo, cuja viscosidade é muito maior em relação a materiais semicristalinos que apresentam fusão.

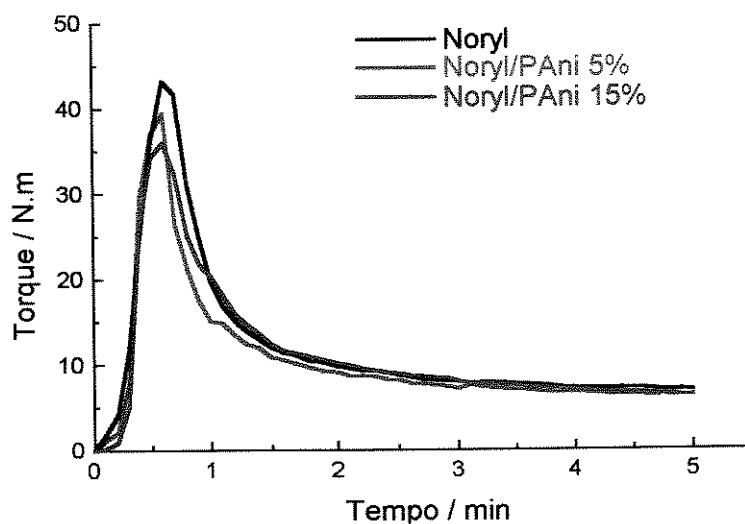


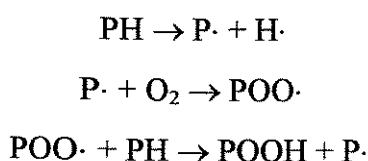
Figura 32: curvas de torque x tempo para as blendas Noryl/PAni

#### 4.3.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

A Figura 33 apresenta a análise térmica aplicada ao Noryl e às blendas contendo polianilina dopada. Há um pequeno processo de perda de massa para os polímeros entre 200 e 400 °C, referente ao antioxidante utilizado no Noryl. A perda de massa é um pouco maior nas blendas, pois nesta faixa de temperatura a PAni perde água e após 300 °C inicia-se a degradação do dopante. Por estas razões a perda de massa da blenda contendo 15 % de PAni-APTS nesta região de temperatura é um pouco mais acentuada. O poliestireno é

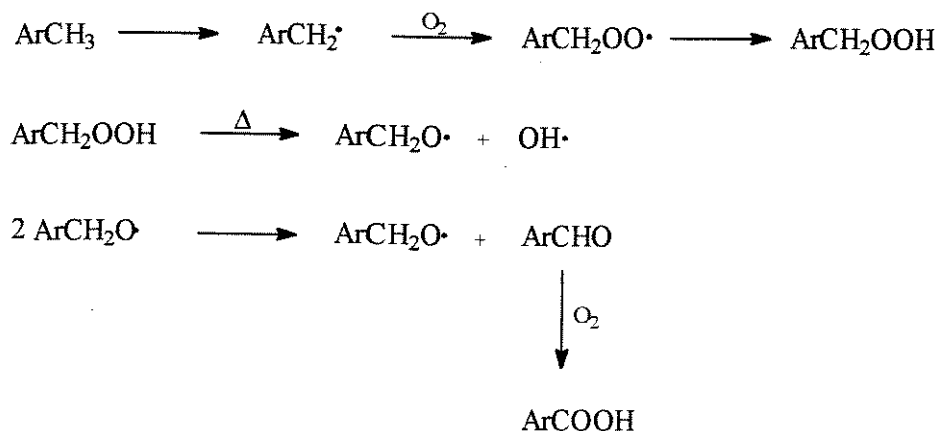


termicamente menos estável do que o PPO, com início de perda de massa antes de 300 °C. No processo de degradação térmica do PS, gera-se um radical polimérico, o qual, na presença de oxigênio, forma um peroxi radical. Este radical abstrai um hidrogênio do carbono terciário de uma cadeia polimérica, formando um hidroperóxido polimérico. Este processo de propagação prossegue enquanto houver oxigênio, como mostra o Esquema 1. A degradação térmica deste hidroperóxido produz uma variedade de compostos carbonílicos, além de gerar monômeros, dímeros e trimeros.



Esquema 1: Processo termo-oxidativo no PS

O PPO puro tem o início de perda de massa a 370 °C em atmosfera oxidante (ar sintético)<sup>105</sup>. O mecanismo de termo-oxidação deste polímero é semelhante ao do PS. Os processos são induzidos por radicais formados pela oxidação de grupos fenólicos terminais e de hidroperóxidos presentes inicialmente no PPO. Estes radicais podem abstrair um hidrogênio de grupos metila com formação de radicais benzílicos, os quais reagem rapidamente com oxigênio produzindo grupos hidroperóxidos (Esquema 2)<sup>106</sup>. Estes hidroperóxidos são termicamente instáveis e geram outros radicais. Estes radicais formam poliálcoois e polibenzaldeídos, que são oxidados com formação de ácidos benzóicos. A mistura dos materiais acarreta em um aumento da estabilidade térmica do poliestireno, pois os radicais poliméricos (P· no Esquema 1) capturam hidrogênios cedidos tanto pelo PPO como pelo PB<sup>107,108</sup>



Esquema 2: Mecanismo termo-oxidativo para o PPO (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>106</sup>

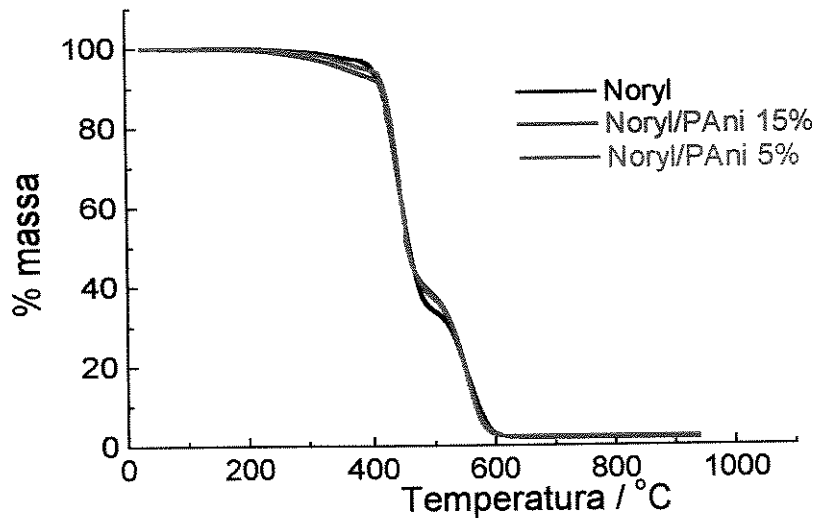


Figura 33: curvas de TGA das blendas Noryl/PAni

O estudo mostrado na Figura 34 indica que nos processos iniciais, a polianilina não interage com o termoplástico, pois a curva de perda de massa da blenda com 15% de polímero condutor é muito semelhante à curva simulada com a média ponderada dos componentes da blenda. Isto mostra que a blenda possui a mesma estabilidade térmica dos seus componentes, fato importante para que as temperaturas de processamento sejam mantidas para este novo composto. Após 600 °C, com a completa decomposição do termoplástico, observa-se um ligeiro desvio entre a curva simulada e a curva obtida experimentalmente. Isto indica que neste processo a degradação do Noryl contribui para a degradação do polímero condutor.

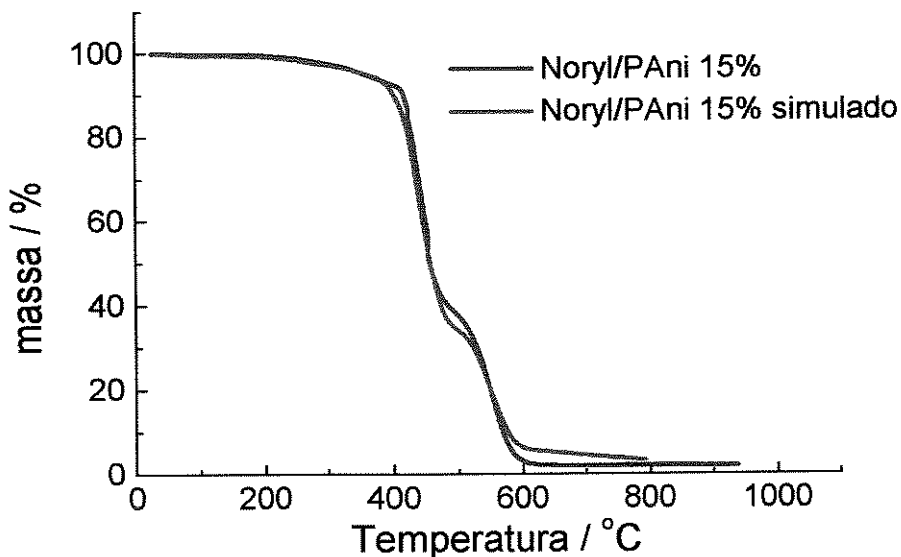


Figura 34: estudo da blenda Noryl/PAni 15%

### 4.3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A Figura 36 apresenta as curvas de DSC das amostras de Noryl, Noryl/PAni 5% e Noryl/PAni 15% processadas nas mesmas condições. Como o Noryl é uma blenda miscível de dois termoplásticos amorfos, o poliestireno e o poli(2,6-dimetil-1,4-oxifenileno), não se observa pico de fusão ou cristalização, mas apenas uma  $T_g$  em uma temperatura intermediária à  $T_g$  dos polímeros puros, 100 °C para o PS e 210 °C para o PPO. A  $T_g$  do Noryl pode ser calculada teoricamente através da equação de Fox<sup>1</sup>, onde  $T_g$  é dada em Kelvin e  $w_1$  e  $w_2$  são as frações em massa de PS e PPO respectivamente, equação IV.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{372,2} + \frac{w_2}{485,2} \quad (\text{equação IV})$$

Para a blenda estudada, contendo 50% de cada componente, o valor da  $T_g$  calculado é 148 °C, concordando com os valores obtidos pela calorimetria diferencial de varredura. A temperatura de transição vítrea não varia nos casos estudados, o que também indica que não há interação entre o Noryl e a polianilina.

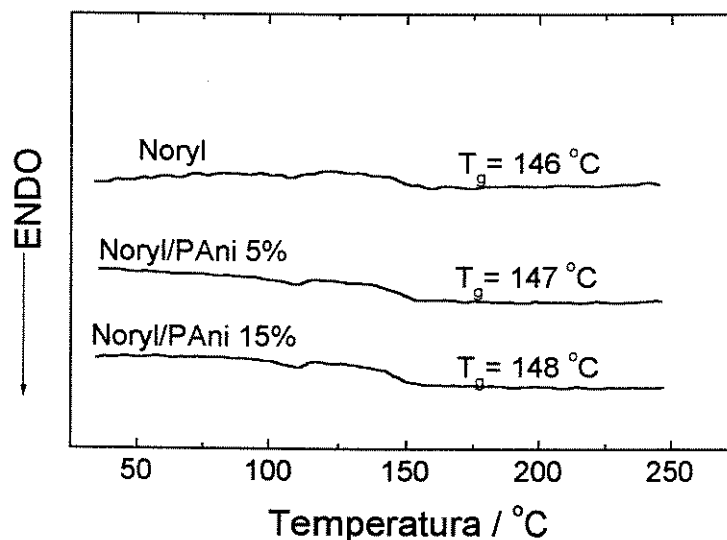


Figura 36: curvas de DSC 10 °C·min<sup>-1</sup>, sob N<sub>2</sub>

### 4.3.4 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 35 comparam o Noryl com as blendas contendo polianilina. As bandas em 3070 e 3030 cm<sup>-1</sup> referem-se às deformações axiais da ligação C-H em anéis aromáticos e as bandas em 2920 e 2850 cm<sup>-1</sup>, às deformações axiais

C-H alifáticas. As deformações axiais das ligações C-C dos anéis aparecem a 1600 e 1470  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas causadas pela deformação axial simétrica e assimétrica das ligações C-O-C ocorrem em 1022  $\text{cm}^{-1}$  e 1170  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As bandas intensas nas regiões de baixa frequência, entre 900 e 675  $\text{cm}^{-1}$  resultam de deformação fora do plano das ligações C-H do anel. No produto contendo 5% de polianilina não se observa nenhuma banda característica da polianilina, já para aquele com 15% de PANi-APTS percebe-se a larga banda característica de polímeros condutores entre 4000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

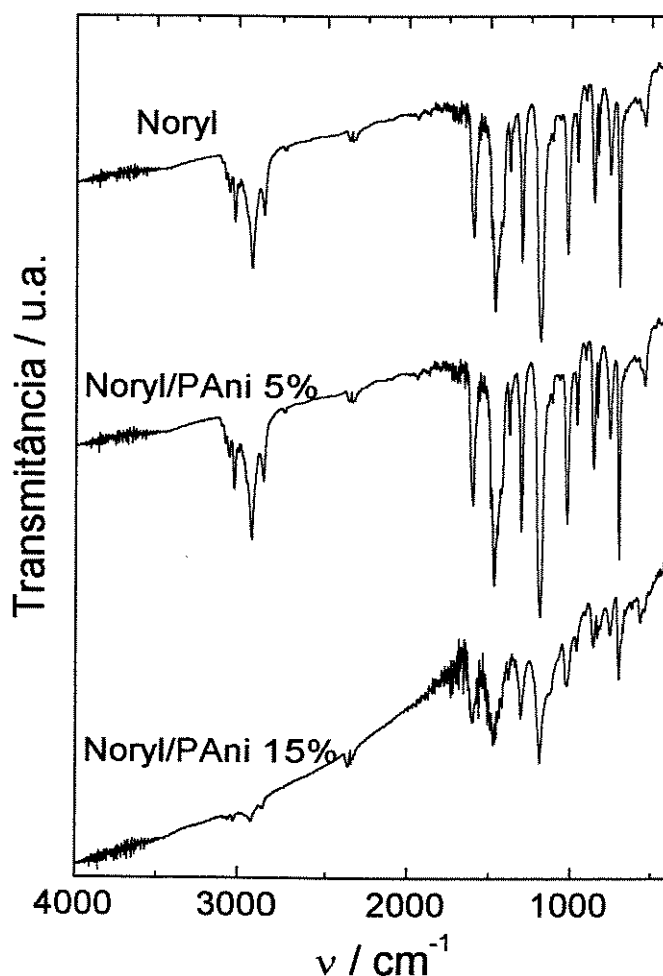


Figura 35: FTIR das blendas Noryl/PAni

#### 4.3.5 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^{5-2}$

A Figura 37 mostra os ensaios de tração realizados para o estudo das blendas. Utilizou-se o Noryl virgem para efeito de comparação, o qual foi apenas moído. O Noryl é um termoplástico com propriedades mecânicas que variam muito, dependendo de sua composição. É tenaz quando contém alta quantidade de PPO ou quebradiço com alta

quantidade de PS. Porém, é mais fácil de ser processado com uma fração maior de PS. O problema é que devido à alta  $T_g$ , a temperatura de processamento do PPO é muito alta (em torno de 360 °C), acarretando na decomposição parcial do polímero. Em todas as blendas deste estudo verificou-se que a deformação na ruptura ( $\epsilon_b$ ) da blenda diminui bastante com a adição de polianilina. A diminuição das forças de coesão entre as moléculas causadas pela introdução do polímero condutor reflete-se diretamente na deformação na ruptura. Já o módulo de Young (E) aumenta nas blendas contendo 5% de polianilina, em relação ao Noryl (1,2 GPa  $\pm$  0,1). O módulo é menor para os compósitos com maior quantidade de PANi. Este fato pode indicar que a polianilina, quando adicionada em pequenas quantidades, atua como uma carga de reforço. Os resultados estão resumidos na Tabela 5. Os dados apresentados na deformação de ruptura e no módulo de elasticidade são referentes à média dos dois ensaios feitos para cada estudo (cada ensaio é constituído de ao menos cinco corpos de prova, segundo a norma ASTM utilizada). O desvio padrão apresentado é uma estimativa do erro associado à média destes dois ensaios. Com base nestes resultados pode-se estimar quais as variáveis de maior importância no planejamento citado. Ou seja, é possível saber quais os fatores que realmente influenciam nas propriedades que se deseja estudar.

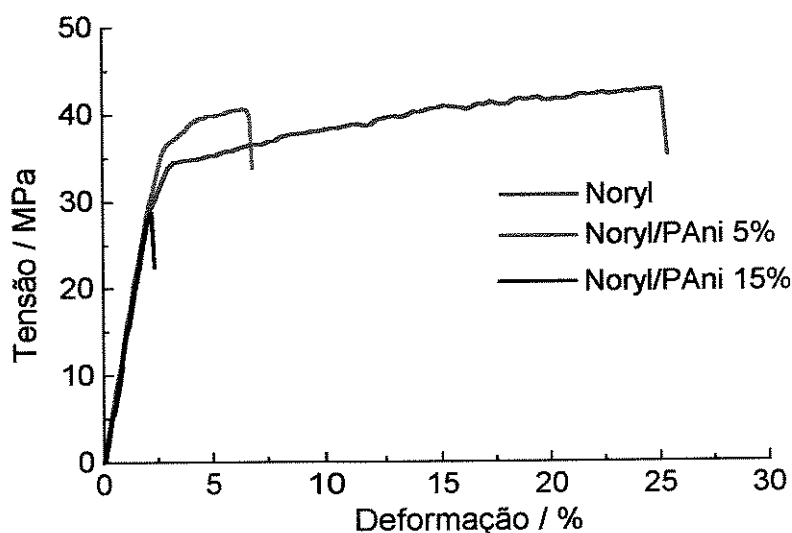


Figura 37: curvas tensão x deformação para o primeiro planejamento fatorial

O maior problema envolvendo blendas ou compósitos de termoplásticos com polímeros condutores é a drástica alteração das propriedades mecânicas destes materiais<sup>109</sup>. Por isso, analisou-se a influência que cada variável tem sobre a deformação na ruptura e sobre a condutividade das blendas. Analisando-se os resultados, pode-se dizer que quando a velocidade do rotor, variável 1, é aumentada de 30 para 50 rpm (do nível - para o nível +) a

deformação na ruptura aumenta em média 0,8%. Quando se muda o nível da variável 3, concentração de PANi, de - para + tem-se uma diminuição de 4,28% na deformação. Os demais resultados obtidos no planejamento fatorial analisando-se a deformação na ruptura e a condutividade das blendas contendo 5 e 15 % do polímero condutor estão resumidos na Tabela 7. Os valores em negrito correspondem aos efeitos estatisticamente significativos a um nível de 95% de confiança.

**Tabela 5:** Resumo das curvas tensão x deformação para o estudo fracionário ( $2^{5-2}$ )

1	2	3	4	5	Def. na Ruptura(%)	Mód.Elast. (GPa)
-	-	-	-	+	$5,0 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$
+	-	-	+	-	$7,3 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,1$
-	+	-	+	-	$6,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$
+	+	-	-	+	$6,6 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,1$
-	-	+	+	+	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
+	-	+	-	-	$2,7 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
-	+	+	-	-	$2,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$
+	+	+	+	+	$1,8 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$

As medidas de condutividade das blendas Noryl/PAni foram obtidas através do método de Coleman<sup>95</sup>. Os resultados estão resumidos na Tabela 6. Percebe-se que as condutividades praticamente não variam nas blendas com 5 ou 15% de polímero condutor. Este resultado é concordante com a blenda PET/PAni, onde não se observou aumento significativo na condutividade em frações maiores que 5% em volume de polianilina. Neste caso pode-se afirmar que somente a variável 3 apresenta variação significativa, num nível de 95% de confiança, ou seja, quando a quantidade de polianilina é aumentada de 5 para 15% tem-se um aumento de  $3,57 \cdot 10^{-7}$  em média na condutividade da blenda.

**Tabela 6:** Resumo das condutividades obtidas no planejamento fracionário ( $2^{5-2}$ )

1	2	3	4	5	Condutividade ( $\cdot 10^7$ S/cm)
-	-	-	-	+	$4,22 \pm 0,25$
+	-	-	+	-	$3,49 \pm 0,13$
-	+	-	+	-	$3,79 \pm 0,44$
+	+	-	-	+	$5,16 \pm 0,16$
-	-	+	+	+	$7,42 \pm 0,09$
+	-	+	-	-	$7,86 \pm 0,16$
-	+	+	-	-	$7,56 \pm 0,07$
+	+	+	+	+	$8,11 \pm 0,21$

A Figura 38 apresenta a dependência da condutividade na blenda Noryl/PAni 15 % com o potencial aplicado. Pode-se considerar que o material possui um comportamento “ôhmico” (a condutividade não depende do potencial aplicado) a partir de um potencial de 3 V.

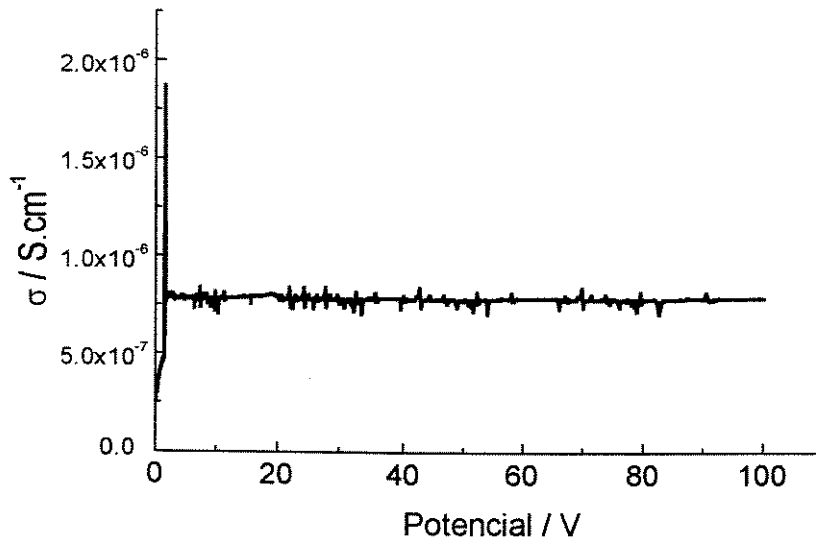


Figura 38: condutividade em função do potencial aplicado para a blenda Noryl/PAni 15%

Tabela 7: resultados do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$

	1	2	3	4	5
$\varepsilon_b$ (%)	0,80	0,05	-4,28	0,20	-0,88
$\sigma$ ( $\cdot 10^7$ S.cm <sup>-1</sup> )	0,03	0,05	3,57	0,03	0,01

A Figura 39 mostra o resultado da microscopia óptica para duas blendas processadas da mesma maneira (260 °C, 30 rpm, 5 min). As diferenças estão na concentração e no tamanho das partículas (a-5% PAni e granulação entre 62 e 44  $\mu\text{m}$  e b-15% PAni e granulação entre 149 e 62  $\mu\text{m}$ ). Pode-se perceber que as partículas têm aproximadamente o mesmo tamanho, indicando uma redução no diâmetro das partículas durante o processamento. Como foi constatado que a variável tamanho da partícula (número 4 do planejamento) não influencia significativamente as respostas analisadas, este fato pode explicar seu comportamento no planejamento fatorial, pois o tamanho das partículas é semelhante nas blendas.

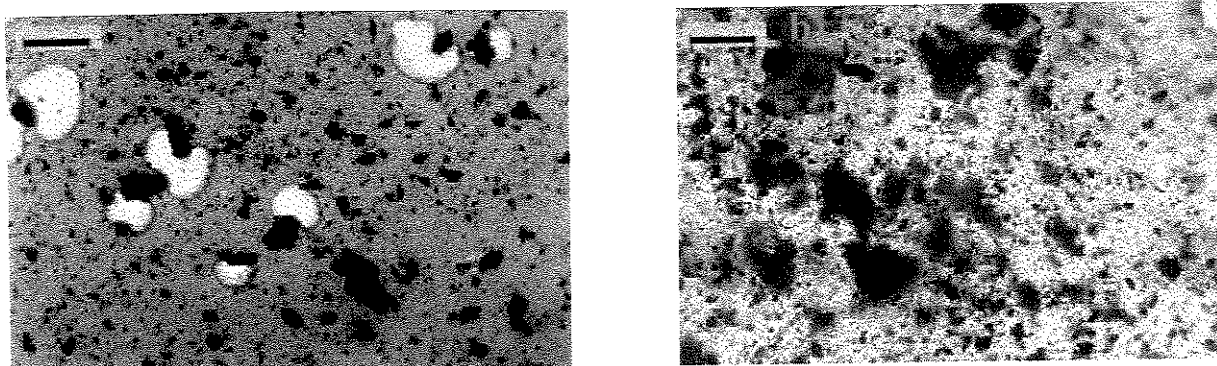


Figura 39: Micrografia óptica (aumento de 100 vezes) das blendas Noryl/PAni a) 5% e b) 15%. A barra corresponde a 100 $\mu$ m

O fato da variável 1 (velocidade do rotor) aumentar a deformação na ruptura quando seu valor é elevado pode ser explicado pela melhor homogeneização alcançada. Com as partículas de polianilina melhor dispersas, a matriz manteve suas propriedades originais.

O tempo de mistura (variável 2) não influencia nenhuma das respostas analisadas e optou-se por utilizar o menor tempo no estudo posterior.

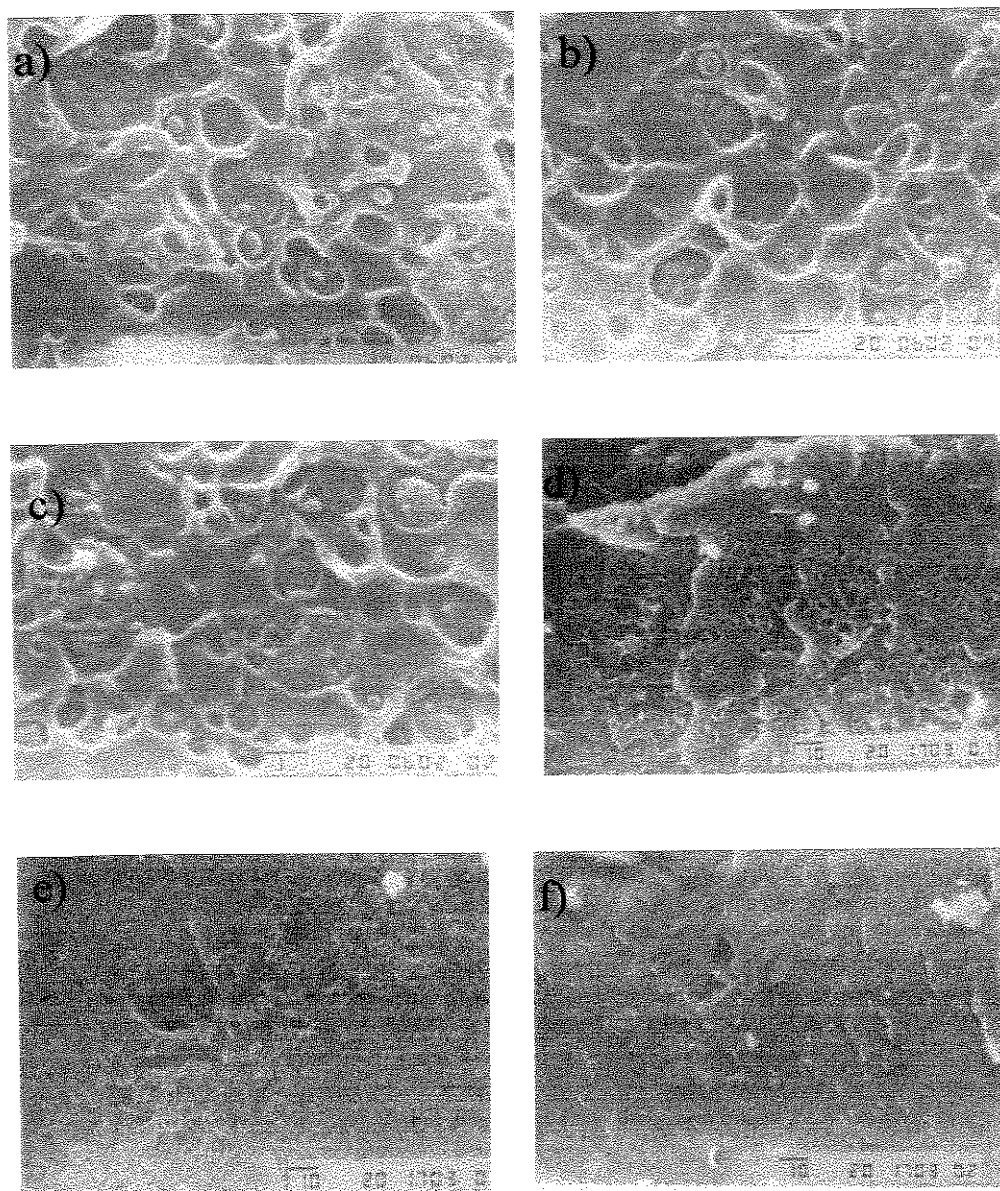
O aumento da concentração de PAni na blanda acarreta numa diminuição da deformação na ruptura. Isto ocorre devido ao maior contato entre as fases imiscíveis, aumentando as tensões interfaciais e diminuindo a adesão entre as fases. Como consequência, as propriedades mecânicas do composto ficam empobrecidas. O fato da condutividade ser influenciada muito fracamente pode ser explicado pelo limite de percolação, o qual já deve ter sido ultrapassado com 5% de polianilina no material.

A temperatura de processamento (variável 5) não influencia significativamente na condutividade do produto final. Isto contraria as expectativas, pois maiores temperaturas tornam o termoplástico menos viscoso, permitindo uma melhor homogeneização das partículas do polímero condutor na matriz. Por outro lado, menores temperaturas de processamento favorecem o cisalhamento das partículas de polianilina, tornando a blanda mais homogênea. Uma explicação possível seria a pequena diferença entre as temperaturas estudadas, que não afetam significativamente a viscosidade e o cisalhamento durante processamento. Já a deformação na ruptura diminui com o aumento desta variável. Isto pode ser explicado pela maior degradação causada na matriz polimérica com temperaturas maiores.

A Figura 40 apresenta as micrografias das superfícies de fratura do Noryl e de duas blendas Noryl/PAni. As três primeiras micrografias possuem um aumento de dez mil vezes e as outras de 500 vezes. As amostras foram obtidas após o processamento e prensagem dos



filmes com espessura de 0,5 mm, os quais foram fraturados crioscopicamente. É interessante notar a presença de duas fases no sistema. Uma fase contínua constituída pelo PPO e pelo PS (miscíveis) e outra fase contendo partículas redondas e pequenas (diâmetro médio de 0,5  $\mu\text{m}$ ) que podem ser atribuídas ao polibutadieno. Pode-se perceber que a polianilina não causa mudanças na matriz de Noryl. As micrografias de menor ampliação das superfícies de fratura dos compósitos mostram uma morfologia bastante compacta para a blenda com 15% de PANi. Esta morfologia pode explicar a pequena deformação na ruptura desta blenda. As outras micrografias não apresentam formas tão compactas, principalmente no termoplástico puro. Como consequência, a  $\epsilon_b$  é maior nas outras blendas.



**Figura 40:** microrgrafias a) e d) Noryl, b) e e) Noryl/Pani5%, c) e f) Noryl/PAni 15%. As barras representam 1 e 10 $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### 4.3.6 RESULTADO DO PLANEJAMENTO 3<sup>2</sup>

O objetivo deste segundo planejamento fatorial é a construção de modelos matemáticos para representar os sistemas em estudo<sup>94</sup>. Planejamentos de dois níveis (pontos) são explicados por modelos lineares. A adição de um nível ao estudo permite a visualização de desvios da linearidade. Portanto, podemos analisar se o modelo linear se ajusta ao sistema em estudo.

A Figura 41 mostra os resultados dos ensaios de tração realizados nas blendas Noryl/PAni processadas a 260 °C por 3 min e 50 rpm. Percebe-se a diminuição da  $\epsilon_b$  proporcionalmente ao aumento da concentração do polímero condutor. A Tabela 8 indica os resultados dos ensaios mecânicos para todas as variáveis estudadas.

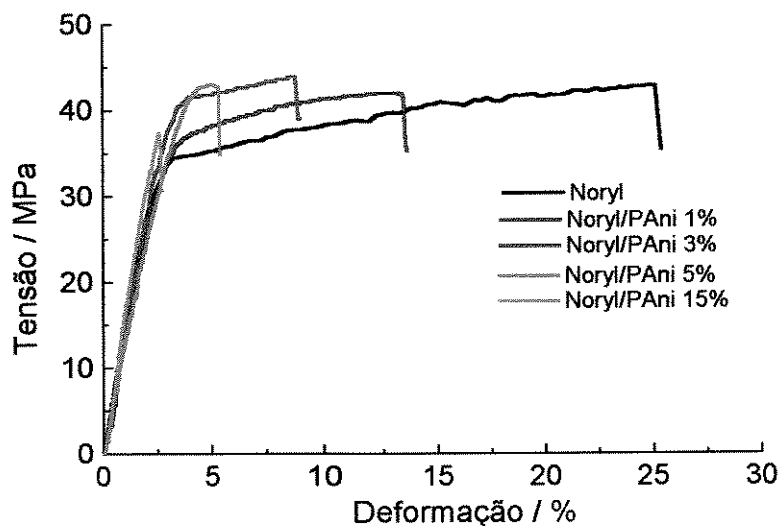


Figura 41: curvas tensão x deformação para as blendas Noryl/PAni

Os resultados da Tabela 8 mostram que, quando a velocidade dos rotores aumenta a deformação na ruptura também aumenta, independentemente do teor de polianilina. Este comportamento sugere novamente que a homogeneização é um fator preponderante para a obtenção de blendas com resistência mecânica mais apropriada. Observa-se que o aumento da concentração de PANi diminui a propriedade estudada, conforme havia previsto o planejamento anterior.

O módulo de Young também sofre influência da quantidade de polianilina adicionada ao compósito. A Tabela 8 indica que módulos maiores são obtidos com 5% de PANi no sistema. As blendas com concentrações menores também apresentam um aumento em seu módulo.

**Tabela 8:** Resultados dos ensaios mecânicos do planejamento 3<sup>2</sup>

1	2	$\epsilon_b$ (%)	E / GPa
-1	-1	12,04 ( $\pm 0,29$ )	1,32 ( $\pm 0,03$ )
-1	0	7,84 ( $\pm 0,64$ )	1,46 ( $\pm 0,04$ )
-1	+1	4,34 ( $\pm 0,45$ )	1,44 ( $\pm 0,20$ )
0	-1	12,46 ( $\pm 0,30$ )	1,39 ( $\pm 0,03$ )
0	0	8,59 ( $\pm 0,12$ )	1,46 ( $\pm 0,21$ )
0	+1	5,25 ( $\pm 0,25$ )	1,46 ( $\pm 0,01$ )
+1	-1	13,33 ( $\pm 0,28$ )	1,40 ( $\pm 0,13$ )
+1	0	9,80 ( $\pm 0,23$ )	1,44 ( $\pm 0,03$ )
+1	+1	6,90 ( $\pm 0,54$ )	1,48 ( $\pm 0,03$ )

De posse destes resultados calculou-se a equação V onde  $\epsilon_b$  é o resultado previsto para a deformação na ruptura em porcentagem, **R** é a velocidade do rotor em rpm e **P** a concentração de PANi em porcentagem (v/v). Os números em parênteses representam os erros dos valores calculados. Este modelo linear é adequado ao sistema. É importante frisar que este modelo é baseado em condições fixas de processamento, como 260 °C por 3 minutos, e que deve ser utilizado na faixa estudada (entre 40 e 60 rpm com concentrações de PANi entre 1 e 5%).

$$\epsilon_b = 9,44 + 0,097 \mathbf{R} - 1,78 \mathbf{P} \quad (\text{equação V})$$

(0,14)      (0,01)      (0,09)

Esta equação indica que a deformação na ruptura aumenta com maiores velocidades de rotação dos rotores e diminui com o aumento da concentração de polianilina.

**Tabela 9:** resultados das medidas de condutividade do planejamento 3<sup>2</sup>

1	2	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )
-1	-1	$< 10^{-12}$
-1	0	$7,03 (\pm 1,63) \cdot 10^{-9}$
-1	+1	$5,27 (\pm 1,33) \cdot 10^{-7}$
0	-1	$< 10^{-12}$
0	0	$9,69 (\pm 0,09) \cdot 10^{-9}$
0	+1	$5,60 (\pm 1,08) \cdot 10^{-7}$
+1	-1	$< 10^{-12}$
+1	0	$8,32 (\pm 1,17) \cdot 10^{-9}$
+1	+1	$4,39 (\pm 0,64) \cdot 10^{-7}$

Não é possível se obter uma equação mais precisa para a dependência do módulo de Young da blenda com as variáveis estudadas no planejamento. Tanto equações lineares quanto quadráticas carecem de falta de ajuste. No entanto é possível observar uma tendência de aumento do módulo com uma maior quantidade de polianilina, indicando novamente que o polímero condutor também atua como carga de reforço em pequenas proporções.

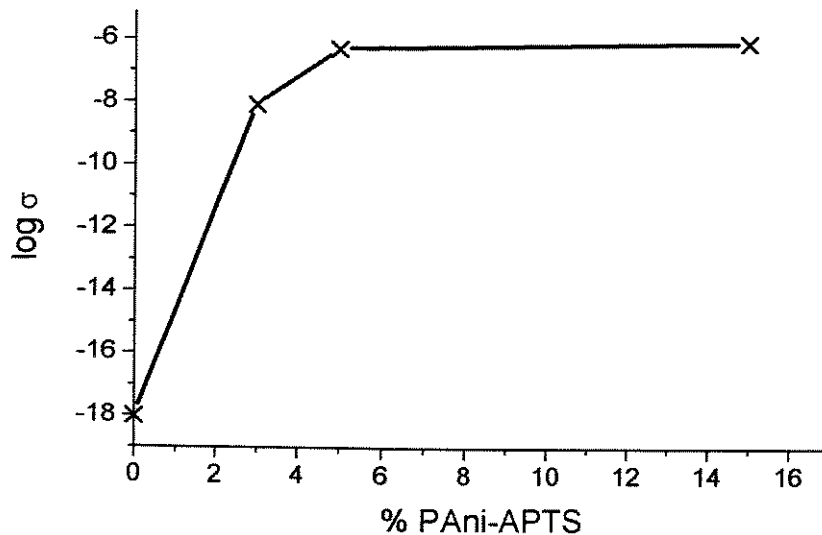


Figura 42: medidas de condutividade (método de Coleman) para as blends Noryl/PAni

A Tabela 9 mostra os resultados de condutividade do planejamento. Não foi possível calcular a equação devido à limitação do aparelho utilizado nas medidas de condutividade, uma vez que a matriz do planejamento ficou incompleta. Pode-se analisar, no entanto, que os valores de condutividade aumentam com maiores concentrações de polianilina, como já era esperado. Mesmo contendo poucos pontos, a Figura 42 indica o que limite de percolação deve estar entre 3 e 5% de polianilina na blenda. O valor do limite depende de vários fatores como matriz isolante, tipo de partículas condutoras ou modo de preparação das blends. Pode-se supor que para estas blends, o valor do limite esteja bem próximo, pois elas foram preparadas de maneira análoga.

Os valores de condutividade desta blenda são inferiores aos da blenda PET/PAni, mesmo naquelas com quantidades iguais de polímero condutor. Deve-se ressaltar que o Noryl possui uma condutividade volumétrica de  $10^{-18}$  S·cm<sup>-1</sup>, menor que a do PET, sendo uma possível explicação para este fato. No entanto, a condutividade alcançada ( $5 \cdot 10^{-7}$  S·cm<sup>-1</sup>) é adequada para aplicação em dispersão de eletricidade estática em embalagens.

## 5 - CONCLUSÕES

---

A condutividade volumétrica aumentou até 11 ordens de grandeza nas blendas PET/PAni em comparação à matriz pura. A condutividade alcançou valores de  $10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup> para os materiais com concentrações a partir de 5% (v/v) de polianilina. Este comportamento indica um limite de percolação inferior a 5%. Este baixo limite pode ser explicado pela presença de oligômeros de anilina entre as partículas do polímero condutor. A hidrólise das cadeias poliméricas do poliéster, causada pela água e pelo dopante do polímero condutor, diminui as propriedades mecânicas do produto final. A estabilidade térmica destes compósitos é semelhante à do poliéster puro. A microscopia óptica mostrou a imiscibilidade entre os polímeros e sugeriu que as partículas de polianilina sofrem uma diminuição de seu diâmetro durante o processamento. As micrografias das superfícies de fratura dos compósitos apresentam uma mudança na morfologia. O padrão com estrias nas blendas com até 10% de PAni dá lugar à uma morfologia na forma de escamas superpostas.

Para as blendas Noryl/PAni verificou-se também um aumento de até 11 ordens de grandeza na condutividade. Os resultados do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  mostraram que a condutividade praticamente não se altera com um aumento de 10% em volume de PAni no compósito. Este fato também indica um limite de percolação menor do que 5% no compósito. O planejamento também indicou que uma boa dispersão e homogeneização são fatores importantes para a manutenção das propriedades mecânicas da matriz polimérica. Observou-se que a polianilina adicionada não influencia as propriedades reológicas do Noryl, pois as curvas de torque x tempo mostraram-se muito semelhantes. A estabilidade térmica do termoplástico, como mostraram as curvas de TGA e DSC, também não sofre mudanças significativas. Os ensaios mecânicos mostraram que a adição de polianilina diminui a deformação na ruptura do termoplástico, mas aumenta o módulo quando a proporção de PAni é de apenas 5% na blenda. O planejamento fatorial  $3^2$  permitiu o cálculo de uma equação que relaciona as variáveis velocidade dos rotores **R** (entre 40 e 60 rpm) e concentração de polianilina **P** (entre 1 e 5%). A equação linear mostra que a deformação na ruptura ( $\epsilon_b$ ) é proporcional à velocidade dos rotores e inversamente proporcional à concentração de PAni.

Com os resultados apresentados pode-se concluir que a obtenção de blendas entre polímeros condutores, que não são processáveis pelos métodos utilizados nas indústrias de processamento, e termoplásticos comuns pode ser feita através de técnicas convencionais, mesmo para polímeros com altas temperaturas de processamento. Desta maneira é possível a confecção de produtos com condutividades suficientes para a eliminação de cargas estáticas, muito importante no setor de embalagens. A polianilina possui a vantagem de ser mais condutora que o negro de fumo condutor e por isso as quantidades adicionadas podem ser menores, com menores mudanças nas propriedades mecânicas da matriz polimérica. Além disso, a PANi possui massa inerente menor do que partículas metálicas, podendo formar produtos mais homogêneos. Outra vantagem é a inexistência de preocupação com a quebra ou orientação de fibras condutoras dentro da matriz polimérica.

## 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

A importância tecnológica de plásticos condutores no setor de embalagens é crescente. Produtos com condutividades não muito elevadas são necessários para proteção contra descargas eletrostáticas, originadas a partir do contato físico entre materiais. Um material antiestático ideal não deixa as cargas se acumularem, mas também deve controlar a velocidade do processo de descarga. Compostos muito condutores causam uma descarga descontrolada. Por estes motivos os materiais apresentados nesta dissertação deverão ser testados de acordo com as normas para o controle de descargas eletrostáticas.

Outra sugestão de trabalho posterior com um dos compósitos desta dissertação é o processamento de um compósito PET/PAni dopada com sais iônicos como  $\text{LiBF}_4$ , como mostra a seção 4.2.5. A provável hidrólise seria evitada e as propriedades mecânicas do compósito seriam melhores.

A produção de um copolímero (enxertado ou bloco) de poliestireno e polianilina seria interessante para que se tentasse uma menor tensão interfacial entre as fases do Noryl e da PAni. Assim o compósito poderia apresentar propriedades mecânicas ainda superiores às demonstradas nesta dissertação. Caso a polianilina venha realmente a substituir outras cargas condutoras em um futuro próximo, este copolímero teria boa aceitação comercial.

## 7 - BIBLIOGRAFIA

---

- 1 - H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, J.I. Kroschwitz, em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, 1985
- 2 - H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, **12**,11 (1974)
- 3 - H. Shirakawa, E.J.Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, 578 (1977)
- 4 - H.Naarman, N. Theophilou, *Synth.Met.*, **22**, 1 (1987)
- 5 - A.G. Macdiarmid, A.J. Heeger, P.J. Nigrey, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, 662 (1979)
- 6 - D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W.Shacklette, R.R. Chance, R.H. Baughman, *J.Chem.Phys.*, **71**, 1506 (1979)
- 7 - K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, 854 (1979)
- 8 - J.W.P. Lin, L.P. Dudek, *J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.*, **18**, 2869 (1980)
- 9 - T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisako, *J.Eletoanal.Chem.*, **161**, 399 (1984)
- 10 - L.H.Mattoso, *Quim.Nova*, **19**, 388 (1996)
- 11 - L.A. Utracki em "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, Munich, 1989, pg 27
- 12 - J.L. Bredas, G.B. Street, *Acc.Chem.Res.*, **18**, 309 (1985)
- 13 - W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys.Rev.Lett.*, **42**, 1698 (1979)
- 14 - R. Chance, D. Bourdeaux, J.L. Bredas, R. Silbey, em "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker Inc., New York, 1986, v.2, cap 24, p. 825
- 15 - E.S. Matveeva, *Synth.Met.*, **79**, 127 (1996)
- 16 - A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, **88**, 317 (1989)
- 17 - W. Huang, B.Humphrey, A. MacDiarmid, *J.Chem.Soc.Farad.Trans.*, **82**, 2385 (1986)
- 18 - M.A.Rodrigues, M.A. De Paoli, *Synth.Met.*, **41-43**, 2957 (1991)
- 19 - J. Michaelson, A. McEvoy, N. Kuramoto, *J.Eletoanal.Chem.*, **287**, 191 (1990)
- 20 - S. Li, Y. Cao, Z. Xue, *Synth.Met.*; **20**, 141 (1987)
- 21 - Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth.Met.*, **55-57**, 3514 (1993)



- 
- 22 - Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Chem.Mater.*, **7**, 443 (1995)
- 23 - K.G. Neoh, K.L. Tan, T.C. Tan, E.T. Kang, *J.Macromol.Sci.-Chem.*, **A27**, 347 (1990)
- 24 - S. Palaniappan, B.H. Narayana, *Termochim.Acta*, **237**, 91 (1994)
- 25 - K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, *J.Macromol.Sci.-Pure Appl.Chem.*, **A29**, 401 (1992)
- 26 - K. Shannon, J.E. Fernandez, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 643 (1994)
- 27 - A.Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth.Met.*, **24**, 193 (1988)
- 28 - A.Pron, *Synth.Met.*, **46**, 277 (1992)
- 29 - E.M. Genies, A.A. Syed, C. Tsintavis, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **121**, 181 (1985)
- 30 - S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth.Met.*, **41-43**, 711 (1991)
- 31 - A.G. MacDiarmid, G. Asturias, D. Kershner, S. Manohar, A. Ray, E. Scherr, Y. Sun, X. Tangand, A.J. Epstein, *Polymer Prep.*, **147**, 130 (1989)
- 32 - E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth.Met.*, **36**, 139 (1990)
- 33 - Kitani, A.; Kaya, M.; Yano, J.; Yoshikawa, K.; Sasaki, K.; *Synth.Met.*, **18**, 341(1987)
- 34 - Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H.; *J.Electroanal.Chem.*; **177**, 281(1984)
- 35 - H. Letheby, *J.Chem.Soc.*, **15**, 161 (1862)
- 36 - E. Geniès, P. Noël, *Synth.Met.*, **46**, 285 (1992)
- 37 - W.W. Focke, G.E. Wnek Y. Wei, *J.Phys.Chem.*, **91**, 5813 (1987)
- 38 - E.W. Paul, A.J. Ricco, M.S. Wrighton, *J.Phys.Chem.*, **89**, 1441 (1985)
- 39 - G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein, *Synth.Met.*, **29**, E157 (1989)
- 40 - A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **121**, 173 (1985)
- 41 - M. Nechtschein, C. Santier, J.P. Travers, J.Chroboczek, A. Alix, M. Ripert, *Synth.Met.*, **18**, 311 (1987)
- 42 - M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, *Synth.Met.*, **21**, 21 (1987)
- 43 - J.P. Travers, M. Nechtschein, *Synth.Met.*, **21**, 135 (1987)
- 44 - A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth.Met.*, **65**, 103 (1994)

- 
- 45 - P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, N. Bernhoeft, *Solid State Commun.*, **91**, 875 (1994)
- 46 - J. Yue, A.J. Epstein, *J.Am.Chem.Soc.*, **112**, 2800 (1990)
- 47 - W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.1*, **82**, 2385 (1986)
- 48 - E.M. Geniès, M. Lapkowski, J.F. Penneau, *J.Electroanal.Chem.*, **249**, 97 (1988)
- 49 - D.E. Stilwell, S.M. Park, *J.Electrochem.Soc.*, **135**, 2497 (1988)
- 50 - T. Hagiwara, M. Yamaura, K. Iwata, *Synth.Met.*, **25**, 243 (1988)
- 51 - M. Kanatzidis, *Chem.Eng.*, **68**, 36 (1990)
- 52 - Maria A. Rodrigues, "Propriedades Eletroquímicas e Eletrocromáticas da Polianilina Preparada Quimicamente" Tese de Doutorado (1992), Unicamp, Campinas
- 53 - D. Rodrigue, J. Riga, J.J. Verbist, *J.Chim.Phys.*, **89**, 1209 (1992)
- 54 - X.H. Wang, Y.H. Geng, L.X. Wang, X.B. Jing, F.S. Wang, *Synth.Met.*, **69**, 265 (1995)
- 55 - Patrícia S. de Freitas, "Preparação de Polianilina em Escala Piloto e seu Processamento" Tese de Doutorado (em andamento), Unicamp, Campinas
- 56 - Y. Wang, M.F. Rubner, *Synth.Met.*, **47**, 255 (1992)
- 57 - S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, K.R. Cromack, J.M. Ginder, A.J. Epstein, *Synth.Met.*, **29**, E349 (1989)
- 58 - L.H. Dao, M. Leclerc, J. Guay, J.W. Chevalier, *Synth.Met.*, **29**, E377 (1989)
- 59 - Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid, *J.Phys.Chem.*, **93**, 495 (1989)
- 60 - W.A. Gazotti Jr., M.A. De Paoli, *Synth.Met.*, **80**, 263 (1996)
- 61 - E.L. Tassi, M.A. De Paoli, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*; 155 (1990)
- 62 - M.A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*; **23**, 1687 (1985)
- 63 - L. Terlemezyan, M. Mihailov, B. Ivanova, *Polym.Bull.*, **29**, 283 (1992)
- 64 - Y. Yang, C. Zhao, D. Cui, J. Hou, M. Wan, M. Xu, *J.Appl.Polym.Sci.*, **56**, 831 (1995)
- 65 - E. Ruckenstein, S. Yang, *Synth.Met.*, **53**, 283 (1993)
- 66 - E. Ruckenstein, Y. Sun, *Synth.Met.*, **74**, 107 (1995)

- 
- 67 - H. Zhang, C.Li, *Synth. Met.*; **44**, 143 (1991)
- 68 - M. Wan, J. Yang, *J.App.Polym.Sci.*, **49**, 1639 (1993)
- 69 - Y. Wei, J.M.Yeh, D.Jin, X.Jia, J.Wang, *Chem.Mater.*, **7**, 969 (1995)
- 70 - L.F. Malmonge, L.H.C. Mattoso, *Polymer*, **36**, 245 (1995)
- 71 - M.Thangarathinvalu, A.K.Tripathi, T.C.Goel, I.K.Varma, *J.App.Polym.Sci.*, **51**, 1347 (1994)
- 72 - C.O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, Y. Cao, A.J. Heeger, *Synth. Met.*; **69**, 245 (1995)
- 73 - C. Conn, N. Booth, J. Unsworth, *Adv.Matter.*, **7**, 790 (1995)
- 74 - L.W. Shacklette, C.C. Han, M.H. Luly, *Synth.Met.*, **55-57**, 3532 (1993)
- 75 - O.T. Ikkala, J. Laakso, K. Vakiparta, E. Virtanen, H. Ruohonen, H. Järvinen, T. Taka, P. Passiniema, J.E. Österholm, Y. Cao, A. Andreatta, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth.Met.*, **69**, 97 (1995)
- 76 - M.A.De Paoli, em "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*", vol 2, H.S.Nalwa ed., John Wiley, New York, 1997
- 77 - T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Poly.Adv.Tech.*, **1**, 33 (1990)
- 78 - R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn, *Synth.Met.*, **28**, C823 (1989)
- 79 - R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, J.W. Fowler, C.N. Barry, *Synth.Met.*, **55-57**, 3707 (1993)
- 80 - A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata, A. Miyake, *Synth.Met.*, **55-57**, 3696 (1993)
- 81 - B. Wessling, *Adv.Mater.*, **6**, 222 (1994)
- 82 - G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992)
- 83 - I.D. Parker, *J.Appl.Phys.*, **75**, 1656 (1994)
- 84 - Y.W. Park, H. Lee, *Synth.Met.*, **69-71**, 2320 (1995)
- 85 - B.R. Mattes, M.R. Anderson, J.A. Conklin, H. Reiss, R.B. Kaner, *Synth.Met.*, **55-57**, 3655 (1993)
- 86 - Q. Pei, O. Inganäs, *Synth.Met.*, **55-57**, 3730 (1993)
- 87 - M.P.T. Sotomayor, M.A. De Paoli, W.A. de Oliveira, *Anal.Chim.Acta*, no prelo (1997)
- 88 - E.A.R. Duek, M.A. De Paoli, M. Mastragostino, *Adv.Mater.*, **4**, 287 (1992)

- 
- 89 - Silmara das Neves, "*Propriedades Fotoeletroquímicas da Polianilina*" Tese de Doutorado (1997), Unicamp, Campinas
- 90 - J. Heinze, "*Topics in Current Chemistry*", **152**, 1 (1990)
- 91 - Carla M.N.P. da Fonseca, "*Desenvolvimento de um Capacitor Eletroquímico Polimérico*" Tese de Doutorado (1997), Instituto de Química, Unicamp, Brasil
- 92 - R.A. Zoppi, M.A. De Paoli, *Quim.Nova*, **16**, 560 (1993)
- 93 - Catálogo da RTP Imagineering Plastics Company
- 94 - B. Barros Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, em "*Planejamento e Otimização de Experimentos*", Ed. Unicamp, Campinas, (1995), pg 101
- 95 - L.B. Coleman, *Rev.Sci.Instrm.*, **46**, 1125 (1975)
- 96 - Roselena Faez, "*Blendas de EPDM com Polímero Condutor Preparadas por Mistura Mecânica*", Tese de Doutorado (em andamento), Unicamp, Campinas
- 97 - Márcio R. Vallim "*Blendas de Polianilina e Borracha Nitrilica*", Dissertação de Mestrado (1995) Instituto de Química, Unicamp, Brasil
- 98 - F. Smits, *Bell Syst.Tech.J.*, 711 (1958)
- 99 - A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtshein, J.P. Travers, C. Menardo, *Synth.Met.*, **29**, E 457 (1989)
- 100 - K.G. Neoh, E.T. Tang, S.H. Khor, K.L. Tan, *Polym.Degrad.Stab.*, **27**, 107 (1990)
- 101 - N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, *Polym.Degrad.Stab.*, **43**, 229 (1994)
- 102 - H.A. Pohl, *Anal.Chem.*, **26**, 1614 (1954)
- 103 - P.A. Spaninger, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, **12**, 709 (1974)
- 104 - S.A.Chen, L.C. Lin, *Adv.Mater.*, **7**, 473 (1995)
- 105 - R.P.Singh, S.Gundiah, *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, **3**, 581 (1982)
- 106 - A. Rivaton, *Polym.Degrad.Stab.*, **49**, 11 (1995)
- 107 - A.B. Boscoletto, M. Checchin, M. Tavan, G. Camino, L. Costa, M.P. Luda, *J.Appl.Polym.Sci.*, **53**, 121 (1994)
- 108 - J. Jachowicz, M. Kryszewski, M. Mucha, *Macromolecules*, **17**, 1315 (1984)
- 109 - J. Laska, K. Zak, A.Prón, *Synth.Met.*, **84**, 117 (1997)