



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**EVANDRO MENDES ALEXANDRINO**

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI (ÉTER IMIDA)/POLIANILINA:  
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA ÁREA DE  
FÍSICO-QUÍMICA.

**ORIENTADOR: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. MARIA ISABEL FELISBERTI**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA

POR EVANDRO MENDES ALEXANDRINO E ORIENTADA PELA PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. MARIA ISABEL FELISBERTI.

---

Assinatura do Orientador

**Campinas, 2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

AL26c Alexandrino, Evandro Mendes (1986-).  
Compósitos poliméricos de poli (éter imida) /  
polianilina: preparação e caracterização / Evandro  
Mendes Alexandrino. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Maria Isabel Felisberti.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Química.

1. Poli (éter imida). 2. Polianilina. 3. Compósitos  
poliméricos. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Polymer composites of poly (ether imide) polyaniline: preparation and  
characterization

**Palavras-chave em inglês:**

Polyetherimide  
Polyaniline  
Polymer composites

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

Maria Isabel Felisberti [Orientador]  
Bluma Guenther Soares  
Ana Flávia Nogueira

**Data de defesa:** 09/02/2012

**Programa de pós-graduação:** Química



*“Genius is one percent inspiration, ninety-nine percent perspiration.”*

**Thomas A. Edison**

*Aos meus pais, por toda dedicação  
e trabalho para que eu chegasse até aqui.*



## **Agradecimentos**

No caminho para o sucesso e para o futuro sempre existirão pedras, dificuldades que temos de enfrentar para que possamos aprender a valorizar os ganhos. Para enfrentar as dificuldades e desafios que a vida nos coloca sempre podemos contar com ajuda daqueles que fazem a diferença. Neste momento de finalização de uma importante etapa em minha vida, gostaria de deixar meus agradecimentos:

- ❖ Aos meus pais e minhas irmãs, pois minha família e meus valores são a base de toda minha formação.
- ❖ A toda minha família e em especial à minha avó, obrigado por tudo.
- ❖ À Professora Bel, por toda a atenção, preciosas conversas e ensinamentos dedicados a este trabalho e à minha formação como profissional e como uma melhor pessoa.
- ❖ À Professora Inez Valéria, agradeço pela minha primeira oportunidade de experimentar o sabor da pesquisa.
- ❖ Ao meu amigo Thiago Ziliani por todas as conversas e aventuras que passamos juntos durante minha vida universitária. Aprendi muito com você.
- ❖ A alguns amigos em especial que fizeram parte da minha história: Gustavo Gaiotto, Bruno Oliveira, Leandro Moura, Tiago Tavares, Raquel Rampasio, Fernanda Vieira, Paulo Savio, Bruno Ito, Pedro Cruz, Leandro Franciscon e muitos outros.
- ❖ A toda galera que fez parte da Atlética da Química comigo e a todos os interquímicas pelos quais passamos juntos.

- ❖ À Técnica do Laboratório de Análise Térmica Fabiana, obrigado pela ajuda e pelas conversas e risadas.
- ❖ À SABIC Innovative Plastics pelo fornecimento da amostra de ULTEM®.
- ❖ A todos os outros técnicos de equipamentos do Instituto de Química da UNICAMP: Mario (mecânica fina), Márcia, Daniel, Raquel etc.
- ❖ À aluna de Doutorado Joyce Araújo e ao Professor Marco-Aurelio De Paoli pela ajuda com as medidas de condutividade elétrica.
- ❖ À Professora Cristina Moniz pela ajuda com a realização das medidas de propriedades dielétricas.
- ❖ Ao aluno de Doutorado Fernando Quites e a Professora Lolly pela ajuda e disposição na realização das medidas de TG-MS.
- ❖ Ao meu colega de grupo Daniel Cocco, por toda a ajuda e sofrimento conjunto no processamento dos compósitos.
- ❖ Agradeço a todos os meus colegas de grupo pela convivência e pelas valiosas discussões e aprendizados: Professora Carminha, Ana Paula, Gabriela, Helton, Larissa, Lívia Contar, Lívia Loiola, Lucas, Marcelo, Márcia Ferrarezzi, Márcia Taipina, Patrícia, Pedro, Rafael, Fabiana, Miguel, Heitor, Sebastián, Sérgio, Rodrigo, Thiago Conceição, Thiago Rufino e em especial a Rosalva.
- ❖ À Técnica do nosso laboratório e minha grande amiga Cintia Saito, obrigado por toda a ajuda nos experimentos, mas, principalmente, obrigado por me fazer rir tanto, obrigado por ser minha amiga.
- ❖ À UNICAMP pela minha formação.
- ❖ Ao IQ-UNICAMP por toda infra-estrutura e suporte.
- ❖ À FAPESP (Proc. nº 2010/03383-0) e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## CURRICULUM VITAE

### Dados pessoais:

Nome: Evandro M. Alexandrino

Endereço: R. Reserva, 253. Carapicuíba -  
SP, Brasil – CEP: 06397-150.

Sexo: Masculino

Tel: +55 11 9205-9854

Nacionalidade: Brasileiro

Data de nascimento: 09/07/1986

email: evandro.alexandrino@gmail.com

---

### Formação:

**03/ 2010 – até o presente:** Mestrado em Química – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

Projeto: Compósitos poliméricos de poli (éter imida)/polianilina: preparação e caracterização.

**09/2007 – 03/2008:** Programa de Intercâmbio Santander – Universidade de Salamanca, USAL, Salamanca, Espanha.

**03/2004 - 12/2009:** Bacharel em Química Modalidade Tecnológica – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

---

### Línguas:

Português: Fluência

Inglês: Avançado

Alemão: Básico

Espanhol: Fluência

---

### Experiência Profissional:

**03/2010 – até o presente:** Mestrado em Química – UNICAMP.

Bolsa: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP

Título: Compósitos poliméricos de poli (éter imida)/polianilina: preparação e caracterização.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Isabel Felisberti

---

**08/2010 – 12/2010:** Programa de Estágio Docente, durante a disciplina de Físico-Química I para alunos de graduação do curso do Instituto de Química – UNICAMP, sob supervisão da Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria I. Felisberti.

**06/2008 - 03/2010:** Estagiário de Tecnologia na SABIC Innovative Plastics.

**09/2007 - 02/2008:** Projeto de Pesquisa - Universidade de Salamanca.

Título: Efeito da fotodegradação sobre as propriedades térmicas de nanocompósitos PET/TiO<sub>2</sub>.

Orientador: Prof. Dr. Vicente Rives-Arnau

**07/2006 - 07/2007:** Projeto de Iniciação Científica - Universidade Estadual de Campinas.

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Pesquisa – PIBIC/CNPq

Título: Estudo aprofundado de compósitos cerâmicos de fibras curtas de sílica/silicone.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Inez Valéria Pagotto Yoshida

**01/2005 - 06/2006:** Projeto de Iniciação Científica – Universidade Estadual de Campinas.

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Pesquisa – PIBIC/CNPq

Título: Estudo do comportamento fibras curtas de sílica em SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> compósitos cerâmicos.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Inez Valéria Pagotto Yoshida

---

### Participação em congressos

- 11º Congresso Brasileiro de Polímeros: Alexandrino, E. M.; Felisberti, M. I.; *Compósitos de poli (éter imida)/polianilina*, Campos do Jordão, Brasil, Outubro 2011.
- European Polymer Congress 2011: Alexandrino, E. M.; Felisberti, M. I.; *Preparation and characterization of a polyetherimide/polyaniline composite*, Granada, Espanha, Junho 2011.
- 8<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry: Rives, V.; Alexandrino, E. M.; Herrera, M.; Martinez-Gallego, S.; *Effect of photodegradation on the thermal properties of PET-TiO<sub>2</sub> nanocomposites*, Bratislava, Eslováquia, Julho 2008.
- XV Congresso Interno de Iniciação Científica: Alexandrino, E. M.; Yoshida, I. V. P.; *Nanofios em CMC obtidos por pirólise de compósitos poliméricos de sílica*, Campinas, Brasil, Outubro 2007.
- 30º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Alexandrino, E. M.; Yoshida, I. V. P.; Pires, A. T. N.; *Nanofios em CMC obtidos por pirólise de compósitos poliméricos de sílica*, Águas de Lindóia, Brasil, Maio 2007.

- V Encontro SBPmat, Brazilian MRS Meeting: Yoshida, I. V. P.; Alexandrino, E. M.; *Nanowires in the Si-C-O based ceramic composites*, Florianópolis, Brasil, Outubro 2006 - **apresentação oral.**
  - XIV Congresso Interno de Iniciação Científica: Alexandrino, E. M.; Yoshida, I. V. P.; *Compósitos de matriz cerâmica de fibras curtas de sílica/SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>*, Campinas, Brasil, Outubro 2006.
  - 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Alexandrino, E. M.; Yoshida, I. V. P.; Silva, V. P.; *Obtenção de CMCs por pirólise de compósitos precursores poliméricos de fibras curtas de sílica/silicona*, Águas de Lindóia, Brasil, Maio 2006.
- 

**Proceedings:**

- Proceedings of the European Polymer Congress 2011, ACS Publications, p. 924; 1244. (ISBN: 978-84-694-3124-5).
  - 8<sup>th</sup> Conference on Solid State: Book of Abstracts, 2008, p. 230.
- 

**Premiações acadêmicas:**

- Melhor painel da área de Materiais na 29º Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Maio 2006.
- Mérito Científico no XIV Congresso Interno de Iniciação Científica, Outubro 2006.



---

## RESUMO

### COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI(ÉTER IMIDA)/POLIANILINA: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

A combinação de polianilina (PAni) com termoplásticos, elastômeros e termorrígidos na forma de compósitos e blendas tem sido amplamente estudada nas últimas duas décadas. Entretanto, a utilização de termoplásticos de alto desempenho térmico em compósitos ou blendas com polianilina tem sido pouco explorada devido às altas temperaturas de processamento destes termoplásticos e no fato de que, nestas condições, a PAni se apresenta termicamente instável de acordo com a natureza do dopante utilizado. A poli(éter imida) (PEI) é um termoplástico de engenharia que apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas, porém apresenta altas temperaturas de processamento. Nesta dissertação de Mestrado, PAni foi sintetizada em escala laboratorial através de oxidação química, gerando a PAni dopada com ácido clorídrico (PAni HCl). A PAni HCl foi desdopada e redopada para obtenção de PAni dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico (PAni APTS) ou com um complexo de cobalto com acetonitrila (PAni CoAcn). Foram preparados compósitos de PEI com PAni APTS, com teor de PAni entre 2,5 a 20% em massa, por extrusão em uma mini-extrusora dupla rosca. Compósitos de PEI plastificada (PEIR) com resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP) também foram preparados com PAni APTS ou PAni CoAcn, com a mesma faixa de concentração em massa. As PAni sintetizadas e os compósitos foram caracterizados por métodos térmicos, morfológicos, mecânicos e elétricos. Os compósitos apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, principalmente os compósitos com PAni CoAcn, porém eles apresentam características de materiais isolantes.



## **ABSTRACT**

### **POLYMER COMPOSITES OF POLYETHERIMIDE/POLYANILINE: PREPARATION AND CHARACTERIZATION**

The combination of polyaniline (PAni) with thermoplastics, thermosets and elastomers as composites and blends has been widely studied in the last two decades. However, the use of high thermal performance thermoplastic in composites or blends with polyaniline has been little explored due to the high processing temperatures of these thermoplastics and the fact that under these conditions the PAni presents thermal instability according to the nature of the dopant used. The polyetherimide (PEI) is an engineering thermoplastic presenting good thermal and mechanical properties, however, it is processed in the melting state at high temperatures. In this dissertation, PAni was synthesized in laboratory scale by chemical oxidation, leading to hydrochloric acid doped PAni (PAni HCl). The PAni HCl was dedoped and redoped to obtain *p*-toluene sulfonic acid doped PAni (PAni APTS) or a cobalt - acetonitrile complex doped PAni (PAni CoAcn). PEI composites were prepared with PAni APTS, in the composition range of 2.5 to 20wt%, by extrusion in a twin screw mini-compounder. PEI plasticized composites (PEIR) with resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP), were also prepared with PAni APTS and PAni CoAcn, at the same composition range. The PAni synthesized and the composites were characterized by thermal, morphological, mechanical and electrical methods. The composite exhibited good mechanical and thermal properties, especially those with PAni CoAcn, nevertheless they still stand as insulating materials.



---

**SIGLAS E ABREVIATURAS**

$\alpha$	Coeficiente de expansão térmica linear
<b>ACS</b>	Ácido canforsulfônico
<b>ADDBS</b>	Ácido dodecilbenzenosulfônico
<b>APTS</b>	Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico
<b>DMTA</b>	Análise dinâmico-mecânica
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura
<b>E'</b>	Módulo de armazenamento
$\epsilon'$	Componente real da permissividade dielétrica
<b>E''</b>	Módulo de perda
$\epsilon''$	Componente imaginária da permissividade dielétrica
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energia dispersiva
<b>EMIS</b>	Material absorvedor de radiação eletromagnética
<b>EPDM</b>	Borracha de etileno – propileno – dieno
$\epsilon_r$	Permissividade dielétrica complexa
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier
<b>GPC</b>	Cromatografia de exclusão em gel
<b>HIPS</b>	Poliestireno de alto impacto
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
$M_n$	Massa molar média numérica
$\mu_r$	Permeabilidade magnética complexa
<b>MWCNT</b>	Nanotubo de carbono de parede múltipla
<b>NMP</b>	<i>n</i> – metil – pirrolidona
<b>Noryl®</b>	Blenda comercial de PPO e HIPS
<b>OM</b>	Microscopia óptica
<i>p</i>	Concentração do material condutor

---

<b>PAc</b>	Poliacetileno
<b>PA</b>	Poliamidas
<b>PAni</b>	Polianilina
<b>PAni APTS</b>	Polianilina dopada com ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico
<b>PAni CoAcn</b>	Polianilina dopada com um complexo de cobalto e acetonitrila
<b>PAni CuCl<sub>2</sub></b>	Polianilina dopada com um complexo de cloreto de cobre
<b>PAni EB</b>	Polianilina na forma base esmeraldina
<b>PAni HCl</b>	Polianilina dopada com ácido clorídrico
<b>PAni/LiBF<sub>4</sub></b>	Polianilina dopada com tetrafluorborato de lítio
<b>PAni Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub></b>	Polianilina dopada com lítio e um complexo de cloreto de cobalto
<b>PAni Na<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub></b>	Polianilina dopada com sódio e um complexo de cloreto de cobalto
<b>PBT</b>	Poli(tereftalato de butila)
<b>PC</b>	Policarbonato
<b><i>p<sub>c</sub></i></b>	Concentração no limiar de percolação
<b>PEC</b>	Polímeros extrinsecamente condutores de eletricidade
<b>PEI</b>	Poli(éter imida)
<b>PEI/PAni</b>	
<b>APTS X%, PEIR/PAni APTS X% e PEIR/PAni CoAcn X%</b>	Compósitos poliméricos de poli(éter imida), com ou sem adição de 9% do plastificante resorcinol bis(difenil fosfato), com X% de polianilina dopada com ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico ou com um complexo de cobalto e acetonitrila

---

---

<b>PEIR X%</b>	Poli(éter imida) plastificada com X% de resorcinol de bis(difenil fosfato)
<b>PET</b>	Poli(tereftalato de etileno)
<b>PIC</b>	Polímeros intrinsecamente condutores de eletricidade
<b>PMMA</b>	Poli(metacrilato de metila)
<b>PPO</b>	Poli(óxido de fenileno)
<b>PPP</b>	Poli( <i>p</i> -fenileno)
<b>PPV</b>	Poli( <i>p</i> -fenileno vinilideno)
<b>PPY</b>	Polipirrol
<b>PT</b>	Politiofeno
<b>PVC</b>	Poli(cloreto de vinila)
<b>RDP</b>	Resorcinol bis(difenil fosfato)
<b>RPM</b>	Rotações por minuto
$\sigma$	Condutividade elétrica do compósito
$\sigma_0$	Condutividade elétrica no limite de percolação
<b>SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura
$\sigma_s$	Condutividade elétrica superficial
$t$	Constante adimensional que representa o efeito da morfologia na condutividade do sistema
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>TG – MS</b>	Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>TMA</b>	Análise termomecânica
<b>TPI</b>	Poliimidas termoplásticas
<b>T<sub>γ</sub></b>	Temperatura máxima da transição $\gamma$

---

<b>V<sub>p</sub></b>	Velocidade da frente de fratura principal
<b>V<sub>s</sub></b>	Velocidade da frente de fratura secundária
<b>XRD</b>	Difratometria de raios-X

---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura</b>	<i>pág.</i>
<b>Figura 1</b> – Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores	6
<b>Figura 2</b> – Condutividade elétrica de alguns materiais classificados como condutores, semicondutores e isolantes	7
<b>Figura 3</b> – Estrutura química da PANi	8
<b>Figura 4</b> - Principais estados de oxidação da PANi: (a) leucoesmeraldina, (b) pernigranilina e (c) esmeraldina	9
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de polimerização da PANi	14
<b>Figura 6</b> – Estrutura química de alguns dos ácidos orgânicos mais utilizados na dopagem de PANi	17
<b>Figura 7</b> - Estrutura proposta por Ryu et <i>al.</i> para a PANi dopada com LiBF <sub>4</sub>	18
<b>Figura 8</b> – Principais aplicações de PANi	21
<b>Figura 9</b> - Estrutura da PEI (Ultem® série 1000)	22
<b>Figura 10</b> – Dependência do limite de percolação com a razão de aspecto da carga condutora	25
<b>Figura 11</b> – Espectros de FTIR das PANi obtidas em escala laboratorial	43
<b>Figura 12</b> – Curvas de DSC das amostras de PANi obtidas para o segundo aquecimento do <b>Programa 2</b>	45
<b>Figura 13</b> - Curvas de DSC das amostras de PANi obtidas para o segundo aquecimento do <b>Programa 1</b>	46
<b>Figura 14</b> – Difractogramas de raios-X das PANi obtidas em escala laboratorial: (a) antes do DSC; (b) após o aquecimento até 320°C	47

---

<b>Figura 15</b> – Espectros de FTIR da PAni EB obtida antes e após o aquecimento até 320°C	48
<b>Figura 16</b> – Modelo de reticulação da PAni EB sob tratamento térmico	49
<b>Figura 17</b> – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para as PAni obtidas em escala laboratorial	50
<b>Figura 18</b> – Micrografias obtidas por SEM para as PAni sintetizadas em escala laboratorial: (a) PAni EB; (b) PAni APTS; (c) PAni CoAcn	52
<b>Figura 19</b> – Estrutura proposta por Tang e colaboradores para um polímero de coordenação PAni – Co	53
<b>Figura 20</b> - Condutividade elétrica relativa da PAni APTS e da PAni CoAcn após tratamento térmico a $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$	57
<b>Figura 21</b> – Fotografias das amostras de PAni após tratamento térmico: APTS (a) 1 min, (b) 5 min e (c) 10 min; CoAcn (d) 1 min, (e) 5 min e (c) 10 min	58
<b>Figura 22</b> – Estrutura química do RDP	63
<b>Figura 23</b> – Efeito da adição de RDP na transição vítrea da PEI: (a) curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento; (b) temperatura de transição vítrea x % RDP	64
<b>Figura 24</b> – Curvas dilatométricas para a PEI pura e para a PEIR plastificada com 9% em massa de RDP	66
<b>Figura 25</b> - Comportamento dinâmico-mecânico para as formulações de PEI plastificadas: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda	67
<b>Figura 26</b> – Módulo de armazenamento para as formulações de PEI plastificadas, próximo a região de transição vítrea	68

---

- 
- Figura 27** - Módulo de perda em função da temperatura para as formulações de PEI plastificadas: (a) transição  $\gamma$ ; (b) transição  $\beta$  69
- Figura 28** – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) observada pelo módulo de perda e por calorimetria diferencial de varredura em função da fração mássica de plastificante.  $T_\gamma$  em função da fração mássica de plastificante. 70
- Figura 29** – Tensão máxima na ruptura para as formulações de PEI plastificadas com RDP 72
- Figura 30** – Módulo de Young para as formulações de PEI plastificadas com RDP 73
- Figura 31** – Tensão máxima na ruptura e temperatura de transição vítrea x fração mássica de RDP nas formulações de PEI 74
- Figura 32** - Micrografias obtidas por SEM das superfícies de fratura após o ensaio de tração: (a) PEI (b) PEIR3%; (c) PEIR6%; (d) PEIR9% , (e) PEIR12%, (f) PEIR15% 76
- Figura 33** – Modelo proposto por Du e colaboradores para a formação de marcas cônicas 77
- Figura 34** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEI, PEIR, RDP e PAni EB 78
- Figura 35** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEI, PAni APTS e para os compósitos PEI/PAni APTS 79
- Figura 36** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEIR, PAni APTS e para os compósitos PEIR/PAni APTS 80
-

- 
- Figura 37** - Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEIR, PANi CoAcn e para os compósitos PEIR/PAni CoAcn 81
- Figura 38** – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Programa 2 para os compósitos: (a) PEI/PAni APTS; (b) PEIR/PAni APTS; (c) PEIR/PAni CoAcn 82
- Figura 39** – Comportamento dinâmico-mecânico para os compósitos com 10% de PANi e para a matriz de PEI, plastificados e não plastificados: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda 83
- Figura 40** – Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos com 10% de PANi e para a matriz PEI, plastificados e não plastificados: (a) transição  $\gamma$ ; (b) transição  $\beta$  83
- Figura 41** – Transição  $\alpha$  para os compósitos com 10% de PANi e para a matriz PEI, plastificados e não plastificados 84
- Figura 42** - Micrografias óticas dos compósitos PEI/PAni APTS: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 20% 85
- Figura 43** - Micrografias óticas dos compósitos: (a) PEI/PAni APTS 5%; (b) PEIR/PAni APTS 5%; (c) PEIR/PAni CoAcn 5% 86
- Figura 44** - Micrografia de filme do compósito PEIR/PAni CoAcn 10% obtida por SEM e submetida a ensaio de mapeamento por EDS para cobalto 87
- Figura 45** - Tensão máxima na ruptura para os compósitos de PEI/PAni APTS, plastificados ou não, e PEIR/PAni CoAcn 88
- Figura 46** – Módulo de Young dos compósitos PEI/PAni APTS, PEIR/PAni APTS e PEIR/PAni CoAcn 89
-

<b>Figura 47</b> - Micrografias obtidas por SEM dos corpos da fratura dos corpos de prova tracionados: (a) e (b) PEI/PAni APTS 10%; (c) e (d) PEIR/PAni APTS 10%; (e) e (f) PEIR/PAni CoAcn 10%	91
<b>Figura 48</b> – Condutividade elétrica superficial obtida para os compósitos por meio do método 4 pontas	92
<b>Figura 49</b> - Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para as PAni obtidas em escala laboratorial e não utilizadas na preparação dos compósitos	101
<b>Figura 50</b> – Análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas para detecção de fragmentos com M/z 2 para as PAni sintetizadas	103
<b>Figura 51</b> – Formação de grupos carbazóis pela fusão de grupos reduzidos a altas temperaturas para a PAni	103
<b>Figura 52</b> - Análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas para detecção de fragmentos com M/z 92 para PAni APTS	104
<b>Figura 53</b> - Análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas para detecção de fragmentos com M/z 17 para as PAni sintetizadas	105
<b>Figura 54</b> – Analisador de redes vetorial 8510C	106
<b>Figura 55</b> – Permissividade dielétrica para os compósitos PEI/PAni APTS na faixa de frequências da Banda X	107
<b>Figura 56</b> – Permissividade dielétrica para os compósitos PEIR/PAni APTS na faixa de frequências da Banda X	108
<b>Figura 57</b> – Permissividade dielétrica para os compósitos PEIR/PAni CoAcn na faixa de frequências da Banda X	108



---

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela</b>	<i>pág.</i>
<b>Tabela 1</b> – Condições de processamento dos compósitos PEI/PAni APTS	33
<b>Tabela 2</b> – Condições utilizadas para o processamento da PEI de acordo com a porcentagem em massa de plastificante	34
<b>Tabela 3</b> - Condições de processamento dos compósitos PEIR/PAni APTS e PEIR/PAni CoAcn	36
<b>Tabela 4</b> – Principais bandas observadas no espectro de FTIR das PAni obtidas em escala laboratorial e suas respectivas atribuições	44
<b>Tabela 5</b> – Condutividade elétrica superficial ( $\sigma_s$ ) para as PAni obtidas em escala laboratorial	55
<b>Tabela 6</b> - Condutividade elétrica superficial de algumas das PAni sintetizadas	100



---

**ÍNDICE****CAPÍTULO I: CONSIDERAÇÕES GERAIS**

<b>Prefácio.....</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>5</b>
<i>1.1 Polímeros intrinsecamente condutores.....</i>	<i>5</i>
<i>1.2 Polianilina.....</i>	<i>8</i>
<i>1.2.1 Rotas sintéticas.....</i>	<i>11</i>
<i>1.2.2 Estratégias de dopagem.....</i>	<i>15</i>
<i>1.2.3 Aplicações.....</i>	<i>18</i>
<i>1.3 Termoplásticos de Engenharia.....</i>	<i>21</i>
<i>1.3.1 Poli (éter imidas).....</i>	<i>22</i>
<i>1.4 Compósitos poliméricos condutores de eletricidade.....</i>	<i>23</i>
<b>2.OBJETIVOS.....</b>	<b>29</b>
<b>3. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
<i>3.1 Metodologia.....</i>	<i>31</i>
<i>3.1.1 Síntese da polianilina base esmeraldina (PAni EB).....</i>	<i>31</i>
<i>3.1.2 Dopagem da PAni EB com ácido p-tolueno sulfônico</i> <i>(PAni APTS).....</i>	<i>32</i>
<i>3.1.3 Dopagem da PAni EB com um complexo de</i> <i>Co-Acetonitrila (PAni CoAcn).....</i>	<i>32</i>
<i>3.1.4 Preparação dos compósitos PEI/PAni APTS.....</i>	<i>33</i>
<i>3.1.5 Preparação da matriz de PEI plastificada.....</i>	<i>34</i>
<i>3.1.6 Preparação dos compósitos PEIR/PAni APTS e</i> <i>PEIR/PAni CoAcn.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2 Caracterização.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	<i>36</i>

---

<i>3.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</i>	<i>37</i>
<i>3.2.3 Espectroscopia infravermelho (FTIR).....</i>	<i>37</i>
<i>3.2.4 Difractometria de raios-X (XRD).....</i>	<i>38</i>
<i>3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</i>	<i>38</i>
<i>3.2.6 Condutividade elétrica – Método 4 pontas.....</i>	<i>38</i>
<i>3.2.7 Condutividade elétrica x tratamento térmico.....</i>	<i>39</i>
<i>3.2.8 Cromatografia de exclusão em gel (GPC).....</i>	<i>39</i>
<i>3.2.9 Análise dinâmico-mecânica (DMTA).....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.10 Ensaio mecânicos de tração.....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.11 Microscopia óptica (OM).....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.12 Análise termomecânica (TMA).....</i>	<i>40</i>
<b>CAPÍTULO II: Polianilina</b>	
<i>II.1 Análise estrutural.....</i>	<i>43</i>
<i>II.2 Análise térmica.....</i>	<i>49</i>
<i>II.3 Análise morfológica.....</i>	<i>51</i>
<i>II.4 Propriedades elétricas.....</i>	<i>53</i>
<b>CONCLUSÕES PARCIAIS.....</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO III: Compósitos de poli(éter imida)/polianilina</b>	
<i>III.1 Efeito do plastificante nas propriedades da PEI.....</i>	<i>63</i>
<i>III.2 Caracterização dos compósitos.....</i>	<i>77</i>
<i>III.2.1 Propriedades térmicas.....</i>	<i>77</i>
<i>III.2.2 Propriedades morfológicas.....</i>	<i>85</i>
<i>III.2.3 Propriedades mecânicas.....</i>	<i>87</i>
<i>III.2.4 Propriedades elétricas.....</i>	<i>90</i>
<b>CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>95</b>

---

PROPOSTAS PARA CONTINUIDADE DO PROJETO.....	97
Anexo I <i>PAni CuCl<sub>2</sub>, PAni Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> e PAni Na<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub></i> .....	99
Anexo II <i>Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)</i> .....	102
Anexo III <i>Propriedades dielétricas</i> .....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111



# **CAPÍTULO I:**

## **Considerações gerais**



## **Prefácio**

A expansão do uso de componentes e circuitos eletrônicos em diversos dispositivos e equipamentos tem proporcionado avanços tecnológicos significantes em diversas áreas nas últimas décadas. A rápida proliferação destes levou a necessidade de desenvolvimento de materiais capazes de blindar interferências eletromagnéticas, proteger contra corrosão e descargas eletrostáticas [1]. A interferência eletromagnética pode causar, desde o mau funcionamento de aparelhos eletrônicos até corromper dados em sistemas computacionais de larga escala ou a interrupção de funcionamento de dispositivos médicos como marca-passos [1].

A utilização de compósitos poliméricos extrinsecamente condutores de eletricidade (PEC) está entre uma das principais estratégias utilizadas para a proteção de equipamentos eletrônicos, uma vez que estes materiais podem ser, em geral, moldados e servir tanto como material estrutural, como de blindagem [2]. Na produção destes compósitos são utilizadas cargas como, por exemplo, negro de fumo e fibra de carbono [3] e, mais recentemente, grafite [4, 5], nanotubos de carbono [6, 7], grafeno [8] e nanofios metálicos [9]. Outra importante opção para o preparo de compósitos poliméricos condutores é a utilização de polímeros intrinsecamente condutores de eletricidade (PIC), como carga condutora. Os PIC constituem uma classe de polímeros com ligações insaturadas conjugadas, que na forma dopada chega a apresentar condutividade elétrica comparável a de condutores metálicos [10, 11]. Entre os polímeros da classe dos PIC utilizados na preparação de compósitos para proteção de dispositivos eletrônicos destacam-se a polianilina (PAni) e o polipirrol (PPY), principalmente devido a estabilidade das propriedades

condutoras em condições ambientes e a rota sintética relativamente fácil e econômica [12, 13].

A combinação de PANi com termoplásticos, elastômeros e termorrígidos na forma de compósitos e blendas tem sido amplamente estudada nas últimas décadas [13 – 17]. Entretanto, a utilização de termoplásticos de alto desempenho térmico em compósitos ou blendas com PANi tem sido pouco explorada. A justificativa para tal fato está nas altas temperaturas de processamento utilizadas para tais termoplásticos e no fato de que, nestas condições, a PANi se apresenta termicamente instável de acordo com a natureza do dopante utilizado. Em vista destas dificuldades, diversas estratégias têm sido desenvolvidas buscando dopantes que proporcionem estabilidade térmica em ampla faixa de temperatura e condutividade elétrica à PANi. Dentre os dopantes descritos na literatura destacam-se os ácidos orgânicos sulfonados, como o ácido canforsulfônico (ACS), o ácido dodecilbenzenosulfônico (ADDBS) e o ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS), e os ácidos de Lewis. Em geral para estes últimos, a dopagem envolve a formação de complexos com metais de transição ou mecanismo de “pseudoprotonação” da PANi [11].

Este trabalho visa a combinação das propriedades térmicas únicas da poli(éter imida) (PEI), um termoplástico de alto desempenho térmico e mecânico, com as propriedades elétricas da PANi, utilizando esta como carga funcional na preparação de compósitos poliméricos PEI/PAni. Os compósitos foram preparados por meio de extrusão, utilizando-se a PEI comercial ULTEM® (SABIC Innovative Plastics) como a matriz e PANi dopada com um ácido orgânico sulfonado ou dopada com um sal (ou complexo) de um metal de transição, além da adição do plastificante resorcinol bis(difenil fosfato)

(RDP). Os materiais obtidos foram caracterizados usando a determinação das propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e morfológicas.

## 1. Introdução

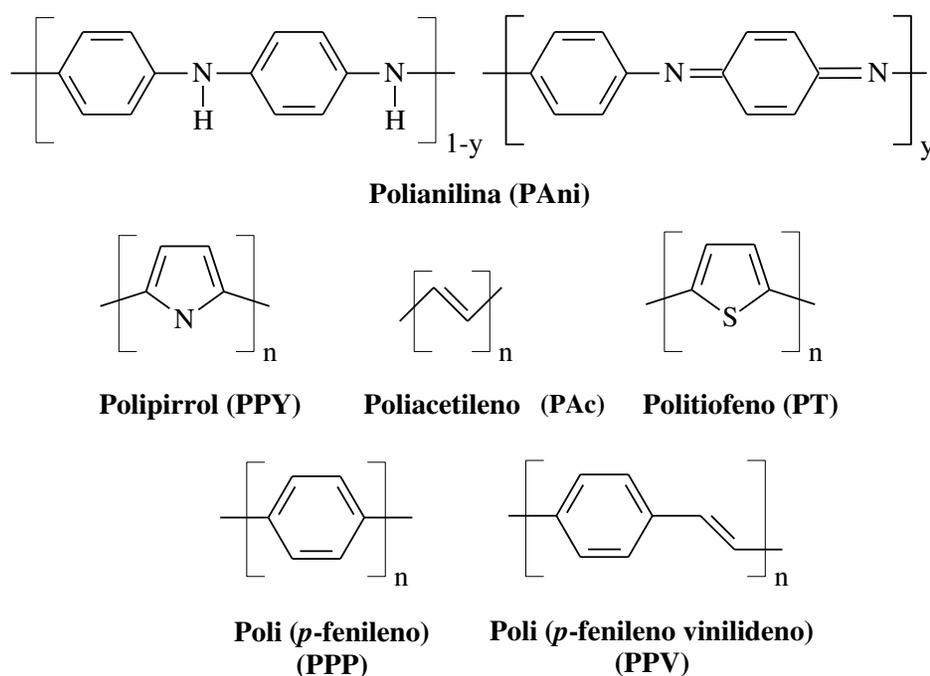
### 1.1 Polímeros intrinsecamente condutores

Originalmente, os polímeros encontraram inúmeras aplicações tecnológicas graças as suas propriedades isolantes tanto térmicos, quanto elétricos. Especificamente no que diz respeito às propriedades elétricas, a maioria dos polímeros convencionais apresenta condutividade elétrica inferior a  $10^{-13}$  S/cm [18]. Porém, em meados dos anos 60, com o crescimento do setor de eletrônicos, o desenvolvimento de novos materiais poliméricos passou a considerar as necessidades deste novo mercado. A incorporação de cargas condutoras, como fibras metálicas, fibras de carbono ou negro de fumo às matrizes poliméricas convencionais foi a principal via escolhida para gerar os *polímeros extrinsecamente condutores* (PEC) [18; 19]. Porém, diversas dificuldades foram encontradas no desenvolvimento destes novos materiais, tais como o comprometimento das propriedades mecânicas, o aumento da densidade e a limitação do campo de aplicação [18].

A partir da década de 70, uma nova classe de polímeros (denominada *polímeros intrinsecamente condutores* (PIC) (20)) despertou grande interesse da comunidade acadêmica. Estes polímeros apresentavam elevada condutividade eletrônica resultante da elevada mobilidade eletrônica proporcionada por um sistema  $\pi$  conjugado. Os estudos de Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger [11, 20, 21, 22] envolvendo a síntese do poliacetileno e sua dopagem, responsável por conferir elevada

condutividade elétrica ao polímero [23], representam um marco no desenvolvimento científico e tecnológico desta classe de polímeros. O reconhecimento destes trabalhos viria anos mais tarde, quando, em 2000, Shirakawa, Heeger e MacDiarmid receberam o Prêmio Nobel de Química “*pela descoberta e desenvolvimento de polímeros eletronicamente condutores*” [24].

Entre os polímeros que compõem a classe dos PIC os mais conhecidos são as polianilinas (PAni) e seus derivados, o polipirrol (PPY), o politiofeno (PT), o poliacetileno (PAC), o poli(*p*-fenileno) (PPP) e o poli(*p*-fenileno vinilideno) (PPV). As estruturas destes polímeros encontram-se na Figura 1 [11, 25, 26].

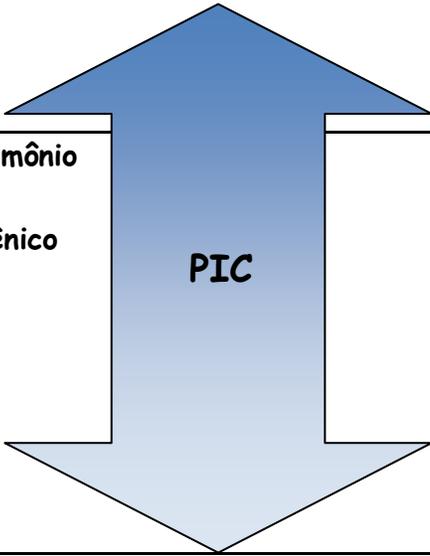


**Figura 1** – Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores [11, 25, 26].

Os polímeros intrinsecamente condutores podem apresentar ampla faixa de condutividade elétrica, dependendo de uma série de fatores, como, por

exemplo, o tipo de dopante, características estruturais (cristalinidade, massa molar), etc. Na Figura 2 encontram-se alguns exemplos de materiais e suas respectivas condutividades elétricas.

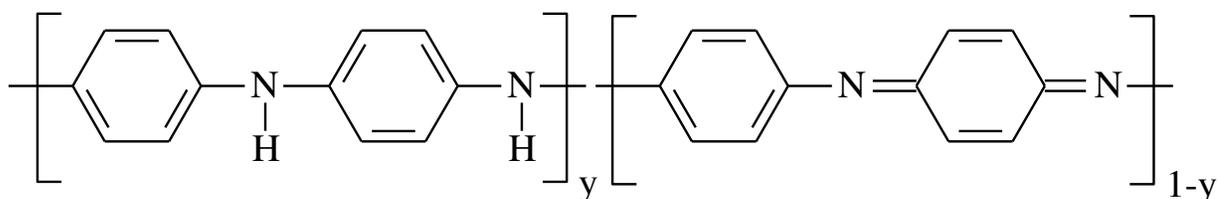
Condutividade (S/cm)		Materiais
Condutores metálicos	$10^6$	Cobre
		Ferro
	$10^4$	Grafite
		Bismuto
Semi-condutores	$10^2$	
		Índio/Antimônio
	$10^0$	
		Gálio/Arsênio
	$10^{-2}$	Germânio
	$10^{-4}$	Silício
Isolantes	$10^{-6}$	
	$10^{-8}$	
	$10^{-10}$	Vidro
	$10^{-12}$	
	$10^{-14}$	
	$10^{-16}$	Diamante
	Enxofre	
$10^{-18}$	Polietileno	
	Poliestireno	
$10^{-20}$	Teflon®	
	Quartzo	



**Figura 2** – Condutividade elétrica de alguns materiais classificados como condutores, semicondutores e isolantes (adaptado da referência [27]).

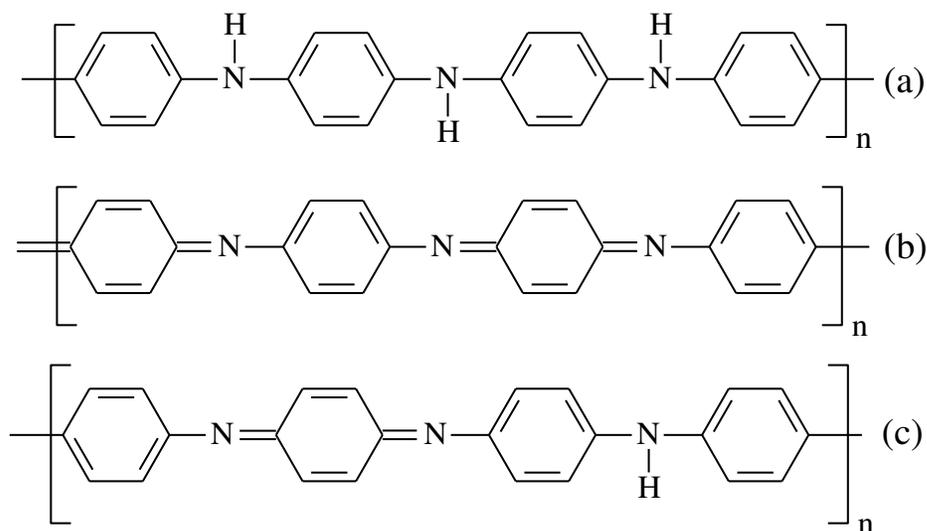
## 1.2 Polianilina

A polianilina (PAni) é um polímero conjugado que compõe a classe dos PIC, a qual pode se apresentar sob diversos estados de oxidação. A Figura 3 apresenta a estrutura da PAni, que pode ser formada por “y” estruturas reduzidas (benzênicas) e “1-y” estruturas oxidadas (quinolídicas), sendo que y pode variar entre 0 e 1 [13, 28].



**Figura 3** – Estrutura química da PAni [13].

A PAni é classificada em três formas básicas de acordo com o valor de y. Para y=1 a PAni é denominada leucoesmeraldina; para y=0,5 é denominada esmeraldina e para y=0 é denominada pernigranilina (Figura 4) [11, 23]. A forma esmeraldina, também conhecida como base esmeraldina (PAni EB), se torna condutora quando é submetida a um processo denominado dopagem. Este processo consiste da interação de ácidos de Lewis ou ácidos de Brønsted com o par de elétrons livres dos nitrogênios imídicos, dando origem a estruturas denominadas *polarons* [11, 13].



**Figura 4** - Principais estados de oxidação da PANi: (a) leucoesmeraldina, (b) pernigranilina e (c) esmeraldina [11].

As principais vantagens da PANi frente aos outros polímeros que compõem a classe dos PIC são a maior estabilidade das propriedades elétricas em condições ambientes na forma dopada, a relativa facilidade e menor custo para sua produção, atribuído principalmente ao menor custo de seu monômero (anilina) [11], maior estabilidade térmica na forma condutora comparativamente a outros PIC, ampla faixa de condutividade elétrica, além de interessantes propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas [29].

A PANi é com certeza um dos mais importantes e estudados polímeros da família dos PIC. O ápice do reconhecimento da importância científica e tecnológica deste polímero nas últimas décadas pode ser representado pelo Prêmio Nobel de Química do ano 2000, que foi entregue a H. Shirakawa, A. J. Heeger e A. G. MacDiarmid, sendo este último um dos mais importantes expoentes na pesquisa de PANi, principalmente desde seu trabalho publicado no ano de 1985 [30].

No entanto, a história da PANi remete a muito antes dos trabalhos de MacDiarmid. O monômero da PANi, a anilina, já era produzido na primeira metade do século XIX a partir de resíduos de alcatrão do carvão da indústria de gás, sendo utilizada principalmente na substituição de corantes naturais [20]. Mais tarde, com a descoberta da toxicidade seletiva deste material a alguns tipos de bactérias, a anilina teve forte apelo na indústria farmacêutica e medicinal [20].

Em 1834, o alemão F. F. Runge [27, 31] relatou a formação de um sólido azul-esverdeado a partir da oxidação da anilina. Em 1862, Dr. Henry Letheby [20], físico e membro do Conselho de Saúde em Londres, inicialmente interessado nos efeitos tóxicos deste material, relatou a formação de um precipitado azul-esverdeado no anodo durante a eletrólise da anilina [20, 27, 32]. Quando submetido a um tratamento redutor, o precipitado se tornava incolor, e quando novamente oxidado o precipitado recuperava sua coloração azulada [20, 32]. Letheby produziu muitos outros trabalhos e na virada do século era possível encontrar um grande número de trabalhos na comunidade científica interessados naquele precipitado, e ao seu trabalho é atribuído o nascimento da PANi e um dos primeiros marcos em eletropolimerização [20, 27]. Em 1910 e 1912, Green e Woodhead publicaram dois trabalhos descrevendo a PANi como “octâmeros”, os quais poderiam existir em quatro diferentes estados de oxidação [33, 34, 35]. Na década de 1960, a PANi começou a despertar mais ainda o interesse como um polímero condutor de eletricidade, com interessantes resultados apresentados por Honzl e Tlustáková [36], na dopagem de PANi com íons iodeto, e principalmente pelo grupo de Jozefowicz [37, 38, 39]. Porém, como citado por György Inzelt em seu livro [20], os resultados “não geraram grande emoção naquele momento”. A partir da década de 80, os trabalhos de MacDiarmid, Epstein e

seus colaboradores [30, 40, 41, 42] despertaram um significativo interesse tecnológico e científico sobre a PANi, provavelmente tornando este o polímero intrinsecamente condutor mais estudado nas últimas décadas. Atualmente, as principais aplicações comerciais de PANi são desenvolvidas pela Ormecon GmbH [43], na Alemanha, cujos produtos encontram aplicações como revestimentos condutores e proteção contra corrosão, pela Panipol Oy, indústria finlandesa [44], além da Eeonyx [45], a qual desenvolve produtos baseados em PANi direcionados a proteção contra eletricidade estática, e a Fibron Technologies [46], com aplicações nas áreas de sensores, compósitos, dispersões, displays eletrocromicos e muitas outras, ambas nos Estados Unidos.

### 1.2.1 Rotas sintéticas

A PANi pode ser sintetizada por meio de duas rotas principais: química e eletroquímica [13, 14]. Em ambos os casos a polimerização ocorre em meio ácido [13]. A síntese química, em geral, resulta na PANi na forma de um pó fino, enquanto que a síntese eletroquímica possibilita a obtenção da PANi na forma de filme depositada sobre um eletrodo.

A síntese eletroquímica da PANi é um dos métodos mais utilizados para a síntese de PANi em casos em que não há necessidade de produção de elevadas quantidades do polímero, possibilitando a obtenção de filmes finos e homogêneos [13]. Este método permite ainda a caracterização da PANi *in situ*, por meio de técnicas como as espectroscopias UV-Vis, infravermelho e Raman, e métodos condutimétricos, como a voltametria cíclica, impedância, etc. [14]

Em geral, a polimerização eletroquímica da PANi é realizada utilizando-se um eletrodo de platina [14], porém é possível encontrar diversos trabalhos na literatura relatando a utilização de outros materiais como eletrodo, como, por exemplo, ferro [47, 48], cobre [49], zinco [14], cromo-ouro [50], chumbo [14], paládio [14] e carbono (vítreo, pirolítico ou grafite) [14, 51]. O meio reacional utilizado pode tanto ser aquoso quanto orgânico [13]. Os métodos eletroquímicos são geralmente empregados na polimerização de PANi sob três condições diferentes: (i) corrente constante (galvanostático), (ii) potencial constante (potenciostático) e (iii) potencial de varredura/cíclico (potenciodinâmico) [11]. Em geral, o método potenciodinâmico permite a obtenção de filmes mais homogêneos e melhor aderidos à superfície do eletrodo [52], além de facilitar a obtenção de outros parâmetros relativos à polimerização como o potencial de oxidação do monômero [13].

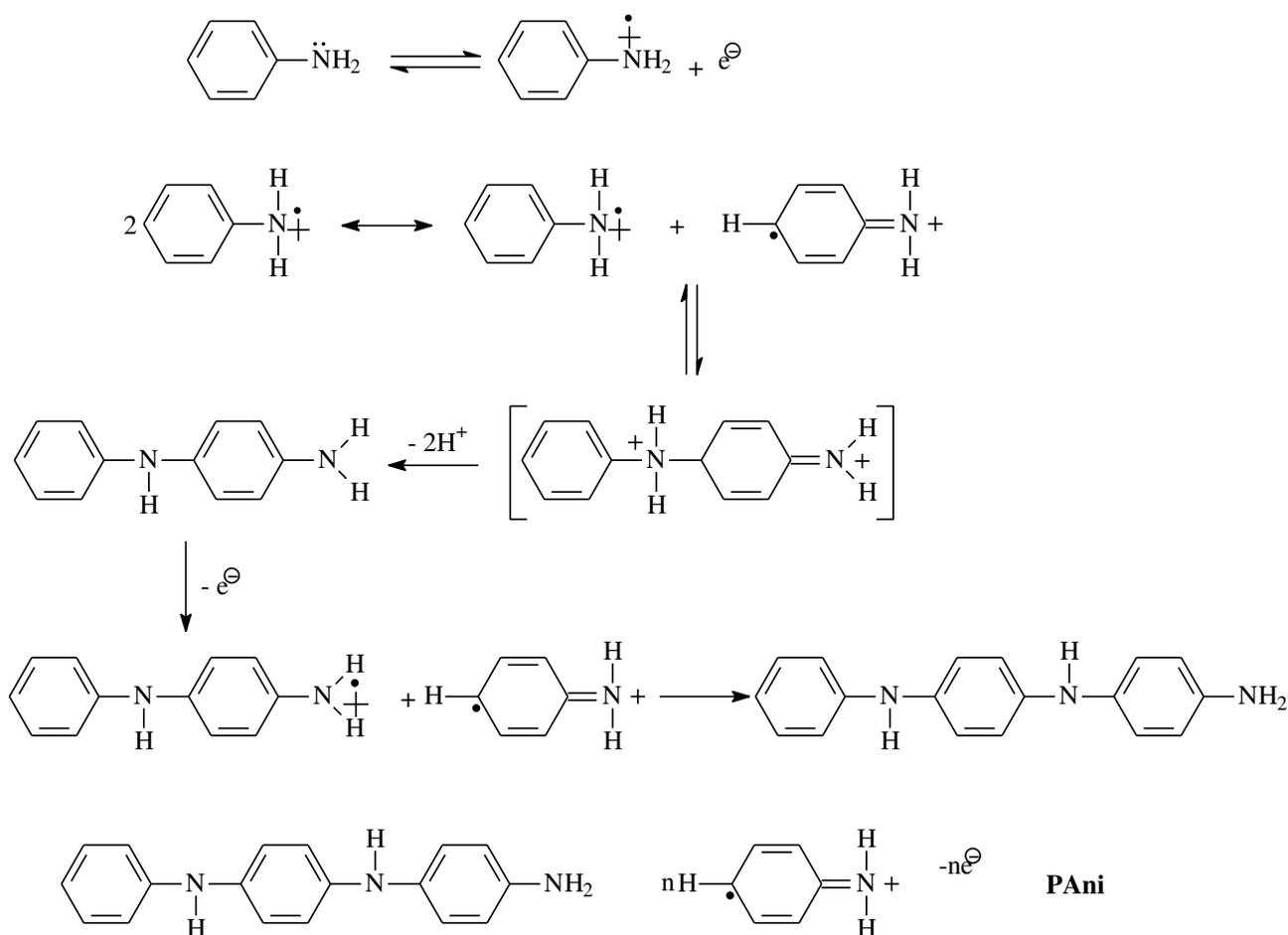
Em teoria, para que a polimerização da anilina ocorra são necessários 2 elétrons e, dependendo do grau de oxidação desejado, mais um determinado número de elétrons [14]. Zotti e colaboradores [53] concluíram que a taxa de deposição de PANi sobre o eletrodo em meio aquoso depende da concentração do íon anilinium, e não da concentração do ácido, embora a acidificação do meio seja essencial para que a reação ocorra. Além disso, Zotti também demonstrou que a forma pernigranilina apresenta um efeito catalítico durante a polimerização [53].

O método químico é utilizado, em geral, quando maiores quantidades de produtos são requeridas, sendo possível a obtenção da PANi com maior massa molar, na forma de um pó e já dopada. Diversos métodos podem ser utilizados de acordo com as propriedades, formas e dimensões desejadas para as partículas de PANi, como por exemplo nanotubos [54], nanofios e nanoflakes [55]. A síntese química da PANi trata-se de uma reação de oxidação e diversos

são os oxidantes descritos na literatura, destacando o persulfato de amônio, o dicromato de potássio, o iodato de potássio e o peróxido de hidrogênio [13, 56, 57, 58]. Assim como para a rota eletroquímica, o meio reacional pode ser aquoso ou orgânico, e a síntese deve ocorrer na presença de um ácido [14]. Este pode ser um ácido inorgânico, um poliácido ou um ácido orgânico [59]. Gazotti e De Paoli [60] relatam que na presença de ácidos em um meio reacional aquoso, o equilíbrio reacional da síntese da PANi é deslocado para a produção da forma dopada, a qual é menos solúvel que a forma desdopada, resultando assim na obtenção de maiores rendimentos.

A rota sintética proposta neste trabalho é uma das mais bem conhecidas para a PANi, utilizando HCl como o ácido dopante e persulfato de amônio como agente oxidante. O mecanismo de polimerização é apresentado na Figura 5 [13, 61].

No mecanismo proposto, independentemente do pH do meio, a reação de polimerização envolve a oxidação da anilina, com a consequente formação de um cátion radical estabilizado por ressonância, o qual pode levar a formação de sub-produtos [14, 53]. As formas canônicas reagem entre si, formando preferencialmente a *p*-aminodifenilamina. Esta é oxidada mais facilmente que o monômero, e assim outro cátion radical surge, reagindo com outra molécula monomérica (radical na posição *para*), formando-se um trímero que dará sequência a série de reações até a formação do polímero [61]. A polimerização da PANi é classificada por alguns autores na literatura como uma reação auto-catalítica [14, 62].



**Figura 5** – Mecanismo de polimerização da PANi [61].

Podem ser encontradas diversas rotas de síntese de PANi na literatura. Millard [63] e Shen [64], por exemplo, desenvolveram um método de polimerização por plasma em fase gasosa, o qual foi utilizado por Diaz e colaboradores [65] na síntese de polímeros condutores. Apesar da possibilidade de obtenção de PANi sem a necessidade de oxidante e solvente, a alta energia associada ao plasma leva à degradação do polímero obtido. Outra metodologia bastante empregada na síntese de PANi e, principalmente na síntese de nanoestruturas, copolímeros e na obtenção de materiais com melhor

processabilidade, é a polimerização em emulsão [66, 67]. As PANi obtidas por este método apresentam boa processabilidade por métodos em solução, massa molar relativamente alta e boa condutividade elétrica [68]. A ampla gama de métodos relatados na literatura para síntese de PANi é composta ainda por polimerização catalisada por enzimas [69], foto-induzida [70], polimerização interfacial [71, 72], entre outros métodos [11].

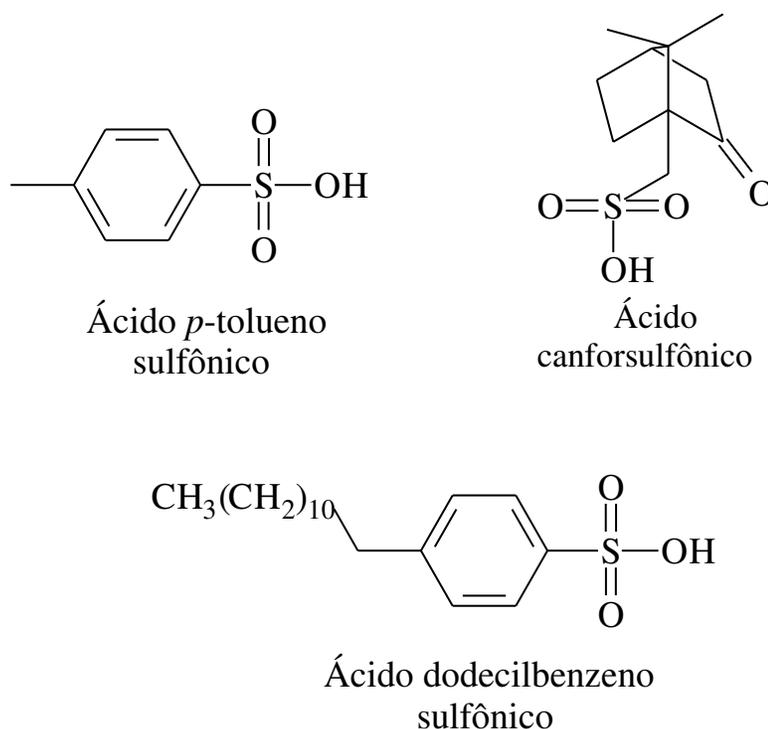
### **1.2.2 Estratégias de dopagem**

A condutividade elétrica da PANi, assim como outras propriedades, como a estabilidade térmica e a processabilidade, estão intimamente ligadas a identidade do dopante utilizado. Diversas estratégias envolvendo ácidos inorgânicos [30], poliméricos [73], orgânicos de cadeia longa, principalmente ácidos sulfônicos [74] e fosfóricos [75], ou ácidos de Lewis [76, 77] têm sido estudadas e relatadas na literatura.

A dopagem de PANi com HCl se destacou como uma das mais conhecidas, principalmente a partir dos trabalhos de MacDiarmid [30]. A rota sintética por oxidação química de PANi dopada diretamente com HCl apresenta bom rendimento, acima de 80%, e o produto apresenta condutividade na ordem de até 10 S/cm [11]. O material é obtido na forma de um pó verde, que degrada antes de atingir a fusão, e ainda é insolúvel na maioria dos solventes comuns. O dopante evolui da estrutura a temperaturas menores que 200°C, podendo reagir com a estrutura da PANi, clorando os anéis quinolídicos e acelerando a degradação térmica do polímero [78]. Outros ácidos inorgânicos relatados na literatura como dopantes para PANi são o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e o HClO<sub>4</sub> [79, 80]. Em todos os casos, os materiais

são inadequados para serem processados por meio dos métodos usuais para polímeros, como casting, extrusão, moldagem por injeção, por sopro ou termoformagem.

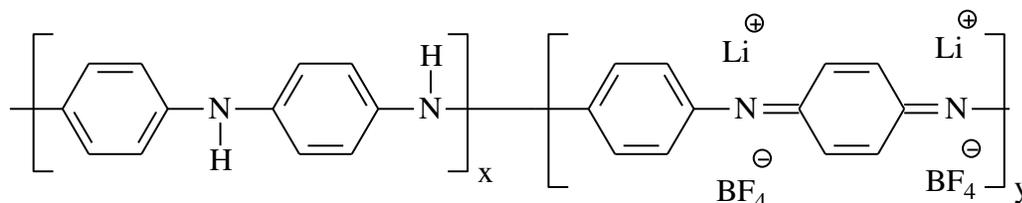
A utilização de ácidos orgânicos sulfonados de cadeia longa como o ácido canforsulfônico (ACS), o ácido dodecilbenzenosulfônico (ADDBS) e o ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS) (Figura 6) têm proporcionado bons resultados em relação à estabilidade térmica e a processabilidade da PANi, já que estes ácidos, quando em excesso, podem também atuar como plastificante possibilitando o processamento da PANi por métodos tradicionais, no estado plastificado e em solução [81]. Neoh e colaboradores [82] demonstraram que filmes de PANi dopada com esses ácidos orgânicos apresentavam maior estabilidade térmica quando comparados com filmes dopados com HClO<sub>4</sub>. Paul e Pillai [83] doparam PANi com ácidos sulfônicos derivados de 3-pentadecilfenol, e de 3-pentadecilanisol e do ácido acético 3-pentadecilfenóxido. Os materiais dopados foram passíveis de processamento por “casting” e no estado fundido, gerando filmes com condutividade de até 65 S/cm. Sanju e colaboradores [84] doparam a PANi com 4-(4-hidróxi-bifenil-3-azo) ácido benzenosulfônico, obtendo materiais com estabilidade térmica em atmosfera de nitrogênio até aproximadamente 300°C e condutividade elétrica de 0,1 S/cm.



**Figura 6** – Estrutura química de alguns dos ácidos orgânicos mais utilizados na dopagem de PANi.

Os nitrogênios da PANi podem também atuar tanto como bases de Lewis, como bases de Brønsted. A dopagem com ácidos de Lewis pode proporcionar propriedades magnéticas diferenciadas à PANi, além de maior estabilidade térmica [85, 86, 87]. Sais de metais alcalinos têm sido utilizados como dopantes e neste caso cátions metálicos leves, como Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, estão envolvidos no processo de dopagem denominado “pseudoprotonação”. Os cátions desempenham a mesma função que os prótons na dopagem com ácidos de Brønsted [88]. Ryu e colaboradores [76] sintetizam PANi dopada com LiBF<sub>4</sub> que apresentou condutividade da ordem de 0,1 S/cm e solubilidade em *n*-metil-pirrolidona (NMP). A estrutura proposta para a PANi/LiBF<sub>4</sub> encontra-se na Figura 7. Sarma e colaboradores [89] preparam PANi dopada com BF<sub>3</sub>, obtendo ao final um material com notável estabilidade térmica após a

realização de tratamentos de envelhecimento térmico, observando o aumento da condutividade elétrica após tratamentos realizados a 140°C e com tempos de exposição de até 6 h.



**Figura 7** - Estrutura proposta por Ryu et *al.* para a PAni dopada com LiBF<sub>4</sub> [76].

A utilização de metais de transição, em geral, leva a formação de complexos com a cadeia de PAni. Diversos trabalhos na literatura relatam uma diversidade de metais de transição envolvidos na dopagem da PAni, como Fe [86, 90, 91, 92], Sn [90], Pd [93], Zn [94], Cu [87, 92], Co [85, 87], Al e Ga [77]. A PAni dopada com estes metais de transição pode apresentar, além de propriedades elétricas e eletrocromáticas, propriedades magnéticas, por exemplo. A principal desvantagem da utilização de metais de transição é a susceptibilidade de alguns complexos à hidrólise [77].

### 1.2.3 Aplicações

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores, a PAni é com certeza um dos que desperta maior interesse no meio acadêmico e no meio produtivo. Suas características únicas possibilitam uma ampla gama de aplicações, entre as quais se destacam a proteção de metais contra corrosão [95, 96], blindagem contra interferências magnéticas [97], proteção contra descargas eletrostáticas

[98], sensores [99], entre muitas outras aplicações envolvendo áreas multidisciplinares [11].

A aplicação de polímeros intrinsecamente condutores na proteção de metais ferrosos e não-ferrosos contra a corrosão é de grande interesse, graças as propriedades condutoras de eletricidade destes polímeros e a possibilidade de substituição dos metais pesados usualmente utilizados para tal fim [100]. A aplicação de PANi, na forma de base esmeraldina ou seu sal, na cobertura de substratos ferrosos baseia-se não só nas suas características eletroquímicas, como também de barreira a gases, a qual depende do estado de oxidação e do grau de protonação da PANi [101, 102]. Estudos de corrosão com aço macio realizados em soluções diluídas de HCl e NaCl demonstram que a forma base esmeraldina é mais efetiva na proteção contra corrosão que a forma sal esmeraldina [103], o que poderia estar relacionado com a capacidade da forma base esmeraldina de absorver os agentes de corrosão como dopantes.

O desenvolvimento e expansão na utilização de dispositivos eletrônicos, principalmente na área de telecomunicações, têm gerado maior atenção na produção de materiais capazes de fornecer blindagem contra ondas eletromagnéticas e que apresentam propriedades anti-estáticas [104]. Além da importância no bom funcionamento de equipamentos, a blindagem de radiação eletromagnética também está relacionada à saúde dos usuários, sendo que a exposição a ondas eletromagnéticas pode ser a causa de problemas como nervosismo, insônia, dores de cabeça, etc [105]. Os polímeros intrinsecamente condutores apresentam capacidade de absorção de radiação eletromagnética, diferentemente dos metais que blindam radiação eletromagnética por meio de reflexão, apresentando potencial também no desenvolvimento de tecnologias de camuflagem militar [105]. Trivedi e Dhawan [106], em estudos com PANi

depositada sobre um tecido, demonstraram que o tipo de dopante, o grau de dopagem e a camada depositada determinam a eficiência de blindagem.

A PANi também encontra aplicações na área de sensores. O desenvolvimento de sensores químicos ou biosensores é baseado na habilidade de mudança das propriedades químicas e ópticas deste material frente a estímulos [107]. Sangodkar e colaboradores [108] desenvolveram um biosensor baseado na deposição da PANi e na imobilização de enzimas efetuadas eletroquimicamente e sensível a uréia, glicose e triglicerídeos. Sensores indicadores de pH foram desenvolvidos por Jin e colaboradores [109], utilizando-se das propriedades eletrocromáticas da PANi. Outros exemplos envolvem ainda a construção de sensores para detecção de  $\text{NO}_2$  (g) [110],  $\text{NH}_3$  (g) [111], entre outros gases.

Muitas outras aplicações são encontradas para a PANi na literatura, envolvendo desde a utilização na produção de membranas [112] e materiais eletro-reológicos [113] até a produção de músculos artificiais [114]. A Figura 8 resume em parte as diversas aplicações deste polímero.

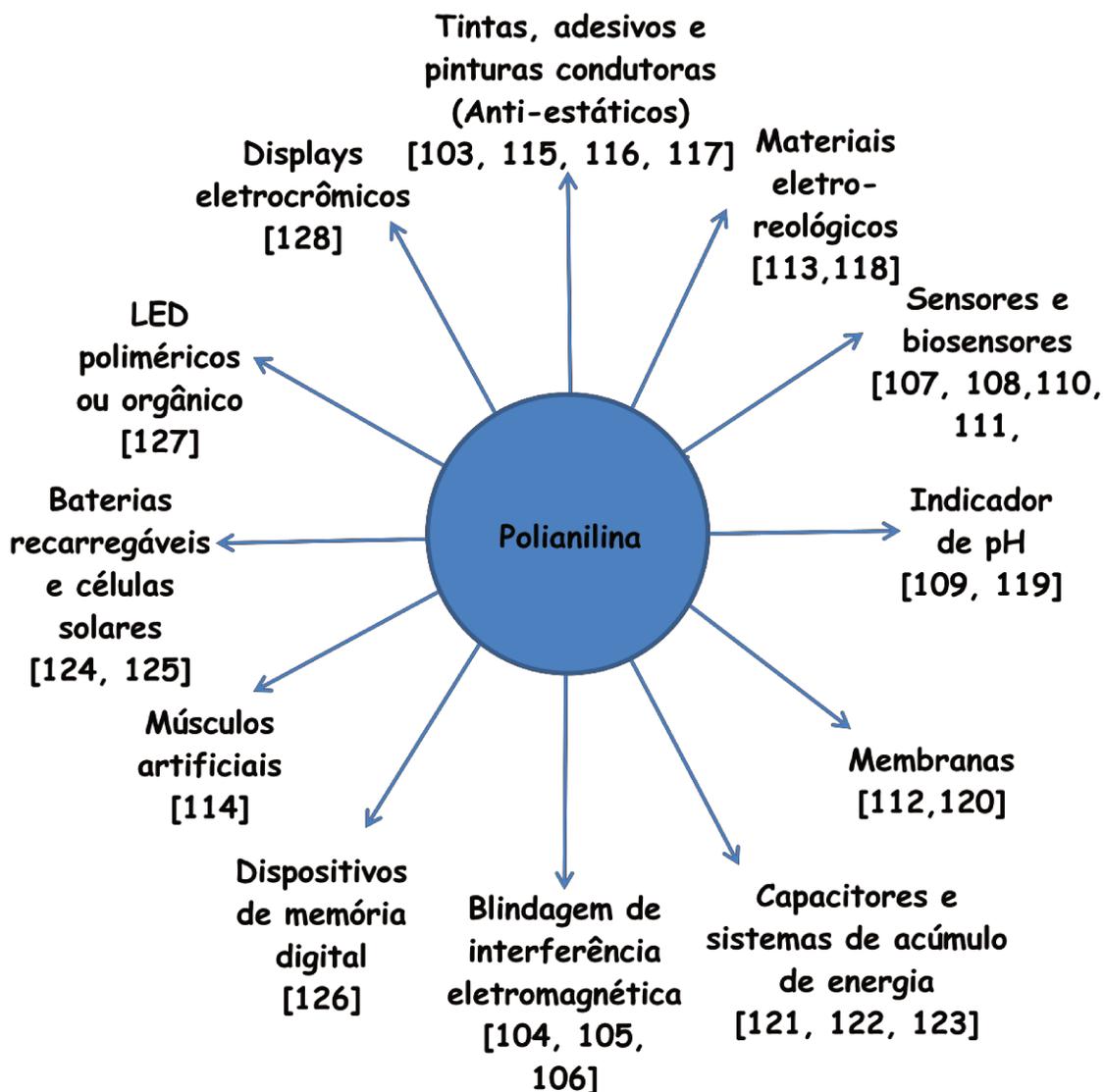


Figura 8 – Principais aplicações de PAni [11].

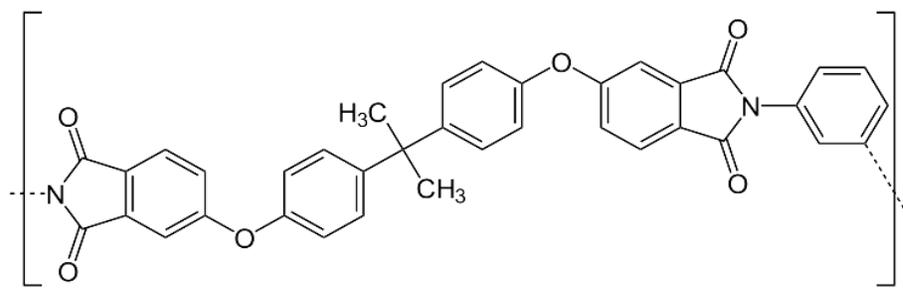
### 1.3 Termoplásticos de engenharia

Polímeros termoplásticos são materiais que liquefazem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível [129]. Idealmente, o aquecimento não promove reações químicas entre as cadeias poliméricas,

apenas diminui a densidade de interações inter e intramoleculares, tornando o material moldável [129]. Os termoplásticos podem ser materiais semicristalinos ou amorfos. Alguns exemplos de polímeros termoplásticos de engenharia são o policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butila) (PBT), as poliamidas (PA), poli(cloreto de vinila) (PVC) e as poliimidas termoplásticas (TPI) e poli(éter imidas) (PEI), poliolefinas, entre muitos outros.

### 1.3.1 Poli(éter imida)s

A poli(éter imida) (PEI) é um termoplástico de engenharia, desenvolvido na década de 70 pela General Eletrics Inc.. É um polímero amorfo, transparente e de coloração amarelada, apresentando elevada temperatura de transição vítrea (aproximadamente 217°C), boa processabilidade, estabilidade dimensional, excelentes propriedades mecânicas, como alto módulo elástico, resistência inerente a chama com baixa evolução de fumaça e resistência química [130, 131]. A PEI é um material isolante, podendo apresentar valores de resistividade elétrica da ordem de  $10^{17}$   $\Omega$ /cm. É comercializado sob o nome de Ultem® pela SABIC Innovative Plastics. A estrutura da série 1000 deste material pode ser vista na Figura 9 [132].



**Figura 9** - Estrutura da PEI (Ultem® série 1000) [132].

Os grupos éter na estrutura da PEI provém flexibilidade a cadeia, baixa viscosidade no estado fundido, enquanto que os grupos imida aromáticos são responsáveis pela alta estabilidade térmica e pelas excelentes propriedades mecânicas no estado sólido [131]. Estas características permitem que a PEI seja um polímero passível de moldagem por métodos termo-mecânicos, como a extrusão, a moldagem por injeção, a moldagem a sopro, etc..

As principais aplicações para a poli(éter imida) são, no momento, as placas de circuito eletrônicos, discos rígidos para computadores, usos em diversas partes estruturais de automotivos e compósitos para aplicações aeroespaciais [132]. Outras aplicações podem ser encontrados na página da SABIC Innovative Plastics, incluindo os mercados de eletroeletrônicos, transportes e *healthcare* [133]. Na literatura também é reportada a utilização de poli(éter imida) na confecção de membranas poliméricas para separação de gases, motivada pela alta estabilidade térmica e mecânica em uma ampla faixa de temperatura [134 – 137].

#### **1.4 Compósitos poliméricos condutores de eletricidade**

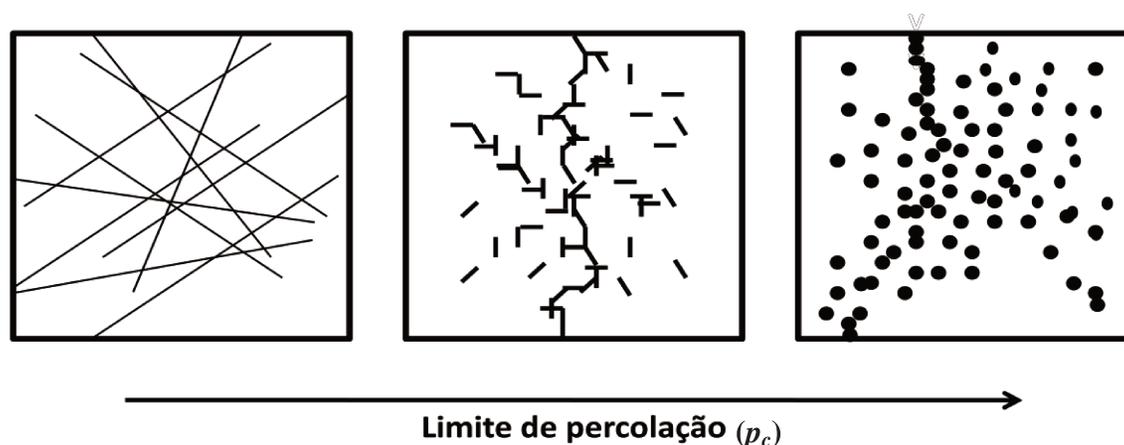
De acordo com a IUPAC, materiais compósitos são definidos como materiais multicomponentes e multifásicos, excluindo-se fases gasosas, para os quais ao menos uma das fases é contínua [138]. Estes são definidos como compósitos poliméricos quando ao menos uma das fases é um polímero [138]. A introdução de cargas condutoras em uma matriz polimérica isolante pode levar a produção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade, os quais são classificados como *polímeros extrínsecamente condutores* (PEC) [18, 19].

A adição destas cargas em uma matriz termoplástica provoca uma transição brusca na condutividade elétrica do material quando é atingido um volume percentual crítico, o qual é denominado *limite de percolação* [139]. O limite de percolação é afetado pela natureza da matriz polimérica, pela geometria da carga, pelas interações polímero-carga, pela tensão superficial, pela cristalinidade, pela viscosidade no estado fundido e pelas condições de processamento utilizadas [139]. Em compósitos poliméricos condutores de eletricidade o limite percolação representa a formação de uma rede contínua condutora da carga embebida na matriz polimérica [140].

A condutividade elétrica para um compósito baseado em um polímero condutor/matriz isolante, próxima ao limiar de percolação pode ser calculada por meio da equação (1):

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (1)$$

onde,  $\sigma_0$  é a condutividade elétrica no limite de percolação,  $\sigma$  é a condutividade elétrica do compósito,  $p$  é a concentração do material condutor,  $p_c$  é a concentração no limiar de percolação e  $t$  é uma constante adimensional que representa o efeito da morfologia na condutividade do sistema [140]. Utilizando-se a equação (1) obtém-se para cargas na forma de esferas rígidas um limite de percolação teórico de 16% em volume [141]. O aumento na razão de aspecto da carga leva a diminuição no valor encontrado para o limite de percolação, representado pela Figura 10 [142].



**Figura 10** – Dependência do limite de percolação com a razão de aspecto da carga condutora, adaptado da referência [142].

Na indústria, diversos polímeros de engenharia são utilizados na preparação de compósitos poliméricos condutores de eletricidade, entre os quais estão as poliamidas (12, 6/10 e 6), o poli(tereftalato de butila), o policarbonato, o polietileno, a poli(éter sulfona), a poli(éter éter cetona), o poli(tereftalato de etileno), a poli(éter imida), etc [143]. Entre as cargas mais usuais utilizadas na indústria estão as fibras de carbono e o negro de fumo, este último motivado principalmente pelo seu baixo custo [143]. Compósitos condutores de eletricidade comerciais utilizando matriz de PEI são produzidos pela SABIC Innovative Plastics utilizando-se fibras de carbono como carga condutora [143]. Na literatura são reportados compósitos condutores de eletricidade nos quais se utiliza PEI como matriz e cargas condutoras na forma de nanotubos ou nanofibras de carbono. Kumar e colaboradores [144] preparam compósitos de PEI e nanotubos de carbono (MWCNT) funcionalizados por “casting”, observando um aumento na condutividade elétrica de 12 ordens de grandeza com apenas 0,5% em massa de nanotubos (atingindo condutividade elétrica da ordem de  $10^{-6}$  S/cm). Filmes de PEI com

nanofibras de carbono apresentaram condutividade elétrica na ordem de  $10^{-9}$  S/cm e  $10^{-7}$  S/cm, para o material com má e boa dispersão de 2% de nanofibras de carbono, respectivamente [145]. Cakar e colaboradores desenvolveram um compósito de PEI com grafite para aplicação na área de sensores de vapores de solvente [146].

Compósitos poliméricos e blendas baseados em PANi como componente condutor são amplamente relatados na literatura, sendo preparados por diversos métodos [14, 15, 16]. Na preparação de compósitos e blendas por métodos termo-mecânicos, a PANi pode ser utilizada tanto como carga infusível, tanto como carga fusível [17]. Para agir como carga infusível a PANi deve estar distribuída uniformemente na matriz termoplástica escolhida e deve ser estável na temperatura de processamento do compósito [17]. Uma ampla gama de matrizes, incluindo termoplásticos e elastômeros, são utilizados na preparação destes compósitos. Uma das primeiras blendas baseadas em termoplásticos de engenharia e um polímero condutor foi preparada por De Paoli e colaboradores [147], utilizando-se o PVC como matriz termoplástica e o polímero condutor polipirrol. Mitzakoff e De Paoli [13] preparam blendas de PANi dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico com os termoplásticos de engenharia poli(tereftalato de etileno) (PET) e Noryl® (uma blenda de poli(óxido de fenileno - PPO e poliestireno de alto impacto - HIPS), utilizando um misturador interno acoplado a um reômetro de torque operando a 260 – 270°C e 30 rpm por aproximadamente 5 minutos, com as blendas alcançando condutividade elétrica na faixa de  $10^{-5}$  S/cm e  $10^{-7}$  S/cm, respectivamente. O limite de percolação encontrado para as blendas com PET foi de 6,4% em massa e para o Noryl® foi de 4,8%. Uma importante conclusão deste trabalho foi a ação do ácido *p*-tolueno sulfônico na hidrólise do PET, dando assim origem a um material duro e quebradiço [13]. Outros

trabalhos importantes desenvolvidos por este grupo de pesquisa citam blendas de PANi dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico e elastômeros, como o EPDM [148 – 151]. Recentemente foi desenvolvido neste grupo um compósito de fibras de curauá recobertas com PANi dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico dispersas em uma matriz poliamida 6 por extrusão, com condutividade na faixa de  $10^{-7}$  S/cm [152]. Morgan e colaboradores [153] prepararam blendas e compósitos de PANi dopada com HCl, ácido *p*-tolueno sulfônico ou ácido dodecilbenzeno sulfônico com PMMA, utilizando moldagem por compressão por 3 minutos a 210°C. Comparando a condutividade de alguns materiais moldados por compressão com materiais moldados por injeção, Morgan e colaboradores observaram que os materiais moldados por injeção apresentaram, em geral, menor condutividade, com limite de percolação variando de 15% para materiais moldados por compressão em relação a mais de 20% para os materiais injetados [153], sendo este efeito relacionado ao alinhamento das cargas em uma direção nos materiais submetidos à moldagem por injeção.



## **2. Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de compósitos poliméricos de poli(éter imida)/polianilina por meio de extrusão e o estudo de suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas e suas inter-relações com a composição dos compósitos, dopante e com a morfologia.

Para atingir estes objetivos, adotaram-se as seguintes estratégias:

- Síntese de PANi HCl em escala laboratorial, desdopagem e redopagem deste polímero com diferentes tipos de dopante, selecionando-se aqueles que apresentam maior estabilidade térmica e condutividade elétrica para o preparo dos compósitos. A estratégia de desdopagem da PANi HCl e redopagem da PANi com outros dopantes deve-se à necessidade de obtenção de um alto rendimento da síntese da PANi para posterior processamento dos compósitos e ao fato de que a síntese de PANi com HCl é amplamente relatada na literatura e fornece elevados valores de rendimento [138].
- Preparação dos compósitos de PEI com PANi APTS por meio de extrusão. Caracterização térmica, morfológica, mecânica, elétrica e dielétrica.
- Plastificação da matriz de PEI com resorcinol bis(difenil fosfato). Preparação de compósitos de PEI plastificada com PANi APTS e com PANi CoAcn. Caracterização térmica, morfológica, mecânica, elétrica e dielétrica.



### 3. Experimental

#### 3.1 Metodologia

##### 3.1.1 Síntese da polianilina base esmeraldina (PAni EB)

A PAni foi sintetizada em escala laboratorial (balão de 2 L), tomando-se como base a metodologia descrita na referência [154]. A 400 mL de uma solução aquosa 0,4 M em anilina (Vetec, 99%), previamente destilada, 1 M em HCl (Synth, P. A.) e 3 M em NaCl (Synth, 99,5%) foram adicionados 250 mL de uma solução aquosa 3 M em  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Synth, 98%), 1 M em HCl e 3 M em NaCl, gota a gota durante aproximadamente 2 h, sob agitação constante e temperatura variando na faixa de  $-10^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$ . Após o término da adição, a temperatura e a agitação foram mantidas por mais 2 h. Ao final, foi obtido um precipitado na cor verde escuro, que foi filtrado e lavado com duas porções de aproximadamente 125 mL de uma solução de água:etanol (5:2 em volume).

O sólido obtido foi seco sob vácuo durante aproximadamente três dias, até que sua massa fosse constante. Ao final, foi obtido um sólido verde-escuro, na forma de um pó fino (PAni HCl).

A PAni HCl foi suspensa em uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M por 24 h, e após filtração, foi lavada com solução água:etanol e seca sob vácuo por aproximadamente 72 h, resultando em cerca de 12 g de um sólido azul-escuro (PAni EB), equivalente a um rendimento de 80%, em relação a massa inicial de anilina.

A PAni EB foi submetida ao processo de redopagem. As amostras de PAni dopadas que apresentaram melhor condutividade elétrica e estabilidade térmica (com ácido *p*-tolueno sulfônico e com um complexo de cobalto e

acetonitrila) foram então escolhidas para preparação dos compósitos. Alguns resultados preliminares de outras amostras PANi sintetizadas e não utilizadas na preparação dos compósitos encontram-se no Anexo I.

### **3.1.2 Dopagem da PANi EB com ácido *p*-tolueno sulfônico (PANi APTS)**

Considerando – se o mero de PANi EB  $C_{24}H_{18}N_4$ , a PANi EB foi suspensa em uma solução aquosa 1 M em ácido *p*-tolueno sulfônico (Vetec, 98,5%), em uma razão molar PANi:dopante de aproximadamente 1:2, por 24 h, sendo separada por filtração após esse período, lavada com uma solução água:etanol e seca sob vácuo por aproximadamente 72 h. Ao final, obteve-se um sólido na forma de pó fino de cor verde-escuro (PANi APTS).

### **3.1.3 Dopagem da PANi EB com um complexo de Co-Acetonitrila (PANi CoAcn)**

O método utilizado para a preparação de PANi complexada com  $Co^{2+}$  foi baseado no trabalho de Hasik e colaboradores [155]. Preparou-se uma solução 0,05 M  $CoCl_2$  a partir de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (Synth, 98%) em acetonitrila (Vetec, P.A.). O  $CoCl_2$  foi seco em estufa por 1 h para retirada de água e imediatamente adicionado a acetonitrila, dando origem a uma solução com coloração azul intensa. A PANi EB foi suspensa nesta solução por 48 h, sendo filtrada após esse período e seca sob vácuo por aproximadamente 72 h. Ao final, obteve-se um sólido na forma de pó fino de cor azul-escuro (PANi CoAcn).

### 3.1.4 Preparação dos compósitos PEI/PAni APTS

Os compósitos poliméricos foram preparados em uma mini-extrusora dupla rosca DSM Xplore (IQ – UNICAMP). PEI (ULTEM® 1010), fornecida pela SABIC Innovative Plastics, foi previamente moída em um moinho de bancada Marconi MA 048 (IQ – UNICAMP). Todas as formulações foram preparadas utilizando-se 50% de PEI moída e 50% de PEI na forma de grânulos, para facilitar a pré mistura manual e a alimentação da extrusora. Antes da extrusão a PEI foi seca em estufa a 150°C por 5 h e a PAni foi seca a vácuo por no mínimo 2 h. Foram preparados compósitos com teor de PAni APTS variando entre 2,5% e 20%. As condições de extrusão e moldagem por injeção se encontram resumidas na Tabela 1. Os corpos de prova norma ASTM D1708 para ensaio de tração foram moldados por injeção em uma mini-injetora DSM Xplore (IQ – UNICAMP).

**Tabela 1** – Condições de processamento dos compósitos PEI/PAni APTS.

<b>Extrusão</b>	
<b>Zonas 1, 2 e 3</b>	330°C
<b>“Melt” (cabecote)</b>	310°C
<b>RPM</b>	100
<b>Tempo de residência</b>	30 s
<b>Moldagem por injeção</b>	
<b>“Heater”</b>	340°C
<b>Molde</b>	150°C
<b>Pressões (Etapa 1/Etapa 2/Etapa 3)</b>	8 bar/8 bar/8 bar

### 3.1.5 Preparação da matriz de PEI plastificada

Visando abrandar as condições de processamento dos compósitos foi utilizado o plastificante resorcinol bis(difenil fosfato) (Fyrolflex® RDP), fornecido pela Supresta. Foram adicionados 3%, 6%, 9%, 12% e 15% em massa de RDP em relação à massa de PEI. Inicialmente, a PEI, previamente moída, foi misturada manualmente com 9% em massa do plastificante. A temperatura de processamento foi determinada diminuindo-se gradativamente a partir da temperatura utilizada para a PEI pura, até que fosse atingida a temperatura mínima para o processamento. Os corpos de prova para ensaios mecânicos de tração foram preparados de acordo com o procedimento do item 3.1.4 e as condições de extrusão e moldagem por injeção utilizadas para cada um dos materiais encontram-se resumidas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Condições utilizadas para o processamento da PEI de acordo com a porcentagem em massa de plastificante.

% RDP	3%	6%	9%	12%	15%
<b>Extrusão</b>					
Zonas 1, 2 e 3	320°C	310°C	300°C	290°C	280°C
“Melt” (cabeçote)	300°C	290°C	280°C	260°C	250°C
RPM	100	100	100	100	100
Tempo de residência	30 s				
<b>Moldagem por injeção</b>					
“Heater”	330°C	320°C	310°C	300°C	290°C
Molde	150°C	150°C	160°C	160°C	160°C
Pressões (Etapa 1/Etapa 2/Etapa 3)	8 bar/ 8 bar/ 8bar				

### **3.1.6 Preparação dos compósitos PEIR/PAni APTS e PEIR/PAni CoAcn**

Buscando-se o equilíbrio entre as propriedades térmicas da PEI e as condições de processamento dos compósitos, foram adicionados 9% em massa de RDP em relação à massa de PEI em cada compósito. A PEI plastificada recebeu a denominação de PEIR, enquanto os compósitos plastificados receberam a denominação PEIR/PAni X, onde X define o dopante. Utilizou-se apenas PEI moída para preparação dos compósitos plastificados, para melhor dispersão do plastificante na pré-mistura. Os componentes foram misturados manualmente antes da extrusão. Foram preparados compósitos com teor de PAni APTS ou PAni CoAcn variando entre 2,5 e 20% em massa. Os corpos de prova para ensaios mecânicos de tração foram preparados de acordo com o procedimento do item 3.1.4 e as condições utilizadas na preparação dos compósitos plastificados encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3** - Condições de processamento dos compósitos PEIR/PAni APTS e PEIR/PAni CoAcn.

<b>Extrusão</b>	
<b>Zonas 1, 2 e 3</b>	300°C
<b>“Melt” (cabecote)</b>	280°C
<b>RPM</b>	100
<b>Tempo de residência</b>	30 s
<b>Moldagem por injeção</b>	
<b>“Heater”</b>	310°C
<b>Molde</b>	160°C
<b>Pressões (Etapa 1/Etapa 2/Etapa 3)</b>	8 bar/8 bar/8 bar

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para a avaliação da estabilidade térmica das amostras de PAni e dos compósitos foi efetuada a termogravimetria em uma termobalança TGA 2050 EGA furnace TA Instruments (IQ-UNICAMP). As amostras foram aquecidas de 40°C até 980°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo constante de ar sintético de 100 mL/min.

### **3.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi efetuada utilizando o equipamento DSC 2910 TA Instruments (IQ - UNICAMP). As amostras da PANi e dos compósitos foram submetidas ao **Programa 1** de análise, para avaliação das transições envolvidas na faixa de temperatura de processamento dos compósitos: aquecimento inicial de 25°C a 320°C, a 20°C/min, seguido de resfriamento até 25°C a 10°C/min e um novo aquecimento até 320°C a 10°C/min, sob atmosfera inerte.

As amostras de PANi também foram submetidas ao **Programa 2** de análise, para estudo detalhado de um evento térmico presente entre 160°C e 200°C: aquecimento de 25°C a 150°C, a 20°C/min, seguido de resfriamento até 25°C a 10°C/min e um novo aquecimento até 320°C a 10°C/min. Foi realizado um pequeno furo no porta-amostra antes do início da análise para evolução de gases e umidade.

### **3.2.3 Espectroscopia infravermelho (FTIR)**

Para análise da estrutura das PANi obtidas após a síntese e processos de dopagem e desdopagem, foram obtidos os espectros infravermelho de transmitância das amostras dispersas em KBr em um espectrômetro Bomem MB-series B-100 (IQ – UNICAMP), operando entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Foram obtidos espectros também para as amostras de PANi EB antes e após o aquecimento até 320°C no ensaio de DSC para avaliação das mudanças estruturais.

### **3.2.4 Difractometria de raios-X (XRD)**

A difratometria de raios-X das amostras de PANi antes e após o ensaio de DSC foram efetuadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD7000 (IQ – UNICAMP), na faixa de  $2\theta$  entre  $5^\circ - 50^\circ$ , utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5418 \text{ \AA}$ ) a uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA.

### **3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

As análises morfológicas da PANi e da fratura resultante dos ensaios de tração dos compósitos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, num microscópio JEOL JSM-6360LV (IQ-UNICAMP), operando a 20 keV. As amostras de PANi foram preparadas por meio da deposição das partículas sob a fita de carbono. Todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro/paládio (80/20), empregando-se um metalizador modular de alto vácuo Baltec MED 20 (IQ-UNICAMP). Para algumas amostras foi realizada a análise de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) em conjunto com a análise de SEM.

### **3.2.6 Condutividade elétrica – Método 4 pontas**

A determinação da condutividade elétrica das amostras de PANi foi realizada utilizando-se o método quatro pontas [156]. As amostras de PANi foram moldadas por compressão a pressão de aproximadamente 170 kPa, utilizando-se cerca de 150 mg de material em um molde para preparação de pastilhas de KBr. Foram obtidos discos com diâmetro entre 12,5-13,0 mm e espessura de aproximadamente 0,8 mm. As medidas foram realizadas utilizando-se um eletrômetro programável Keithley 617 e um sensor tipo 4

pontas com contadores de ouro, com espaçamento de 1,15 mm entre os eletrodos de ouro (IQ – UNICAMP).

### **3.2.7 Condutividade elétrica x tratamento térmico**

Para determinação do comportamento da condutividade elétrica das amostras de PANi, foi realizado em um forno tubular EDG Modelo EDGCON 5P FV2 (IQ – UNICAMP) o tratamento térmico em pastilhas de PANi APTS e PANi CoAcn a  $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ , sob ar atmosférico, realizando-se isoterms de 1, 5, 10 e 30 minutos. A condutividade elétrica das pastilhas foi determinada, antes e após o tratamento térmico, pelo método 4 pontas, como descrito no item 3.2.6. As medidas foram realizadas em duplicata.

### **3.2.8 Cromatografia de exclusão em gel (GPC)**

A massa molar, e sua distribuição, da fração solúvel em DMF (PEI) dos compósitos foi determinada por cromatografia de exclusão em gel (GPC), utilizando o equipamento Viscotek GPCmax VE 2001 (IQ – UNICAMP), com detectores Viscotek VE 3580 RI Detector e Viscotek UV Dectector 2500, pré-coluna Viscotek TGuard 10 X 4,6 mm, três colunas Viscotek T6000M 300 X 7,8 mm e partículas de 10  $\mu\text{m}$ , conectadas em série e aquecidas a 60  $^\circ\text{C}$ . Solução de LiBr (Dinâmica) 10  $\text{mmol L}^{-1}$  em DMF (Synth, destilado) filtrada e degasada foi utilizada como fase eluente e para preparar as soluções a 4,0  $\text{mg mL}^{-1}$ . Após filtração em filtros PTFE 0,45  $\mu\text{m}$  e 0,22  $\mu\text{m}$  (Watchman) as soluções foram injetadas por sistema automatizado em volumes de 100  $\mu\text{L}$ , com eluição a taxa de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ . A curva de calibração foi gerada pelo software do equipamento, OMNISEC<sup>®</sup>, a partir dos valores de  $M_p$  de padrões de poliestireno (PS, Viscotek) injetados, com massas molares compreendidas na faixa de 1.050 a 3.800.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

### **3.2.9 Análise dinâmico-mecânica (DMTA)**

As análises dinâmico-mecânicas dos compósitos foram realizadas no equipamento DMTA V Rheometric Scientific (IQ – UNICAMP), no modo de flexão, sob frequência de 3 Hz, taxa de aquecimento de 2°C/min entre -150°C e 300°C. Foram utilizados corpos de prova com dimensões aproximadas de 3,20 mm de espessura x 12,9 mm de largura x 22 mm de comprimento.

### **3.2.10 Ensaios mecânicos de tração**

Os ensaios mecânicos de tração para os compósitos foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos modelo EMIC DL 2000 (IQ – UNICAMP) à taxa de deformação de 10 mm/min a 25°C e 50% de umidade relativa, de acordo com a norma ASTM D1708.

### **3.2.11 Microscopia óptica (OM)**

A caracterização morfológica dos compósitos foi realizada por microscopia óptica em microscópio Nikon H550S (IQ – UNICAMP) utilizando filmes com espessura de 1 µm obtidos por microtomagem de corpos de prova injetados em um micrótomo Leica Modelo RM2255.

### **3.2.12 Análise termomecânica (TMA)**

Ensaios de dilatométrica para a PEI, com e sem a adição de plastificante, foram realizados em um analisador termomecânico TMA 2940 TA Instruments (IQ – UNICAMP). As amostras foram aquecidas de 0°C a 250°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, de acordo com a norma ASTM E228. Foram utilizadas amostras no formato de um cubo, com áreas com dimensões de (3,2±0,2) mm.

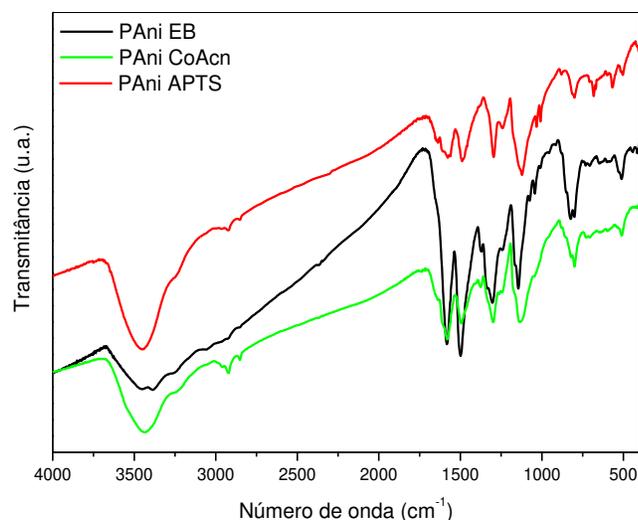
# **CAPÍTULO II:**

## **Polianilina**



## II.1 Análise estrutural

A análise estrutural das PANi obtidas em escala laboratorial foi realizada utilizando-se espectroscopia infravermelho. Os espectros obtidos para PANi EB, PANi APTS e PANi CoAcn podem ser vistos na Figura 11. As principais absorções para cada uma das amostras encontram-se listadas na Tabela 4. Entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , o espectro das PANi apresenta uma banda larga e intensa, característica dos polímeros condutores e atribuída a transições eletrônicas que ocorrem nesta região [13, 52]. Desta forma, as absorções relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico N-H, em  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, são parcialmente encobertas. As absorções referentes às ligações C=C do anel aromático e no anel quinolídico são observadas aproximadamente em  $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando a obtenção de polianilina com estado de oxidação intermediário para todos os materiais analisados [13].



**Figura 11** – Espectros de FTIR das PANi obtidas em escala laboratorial.

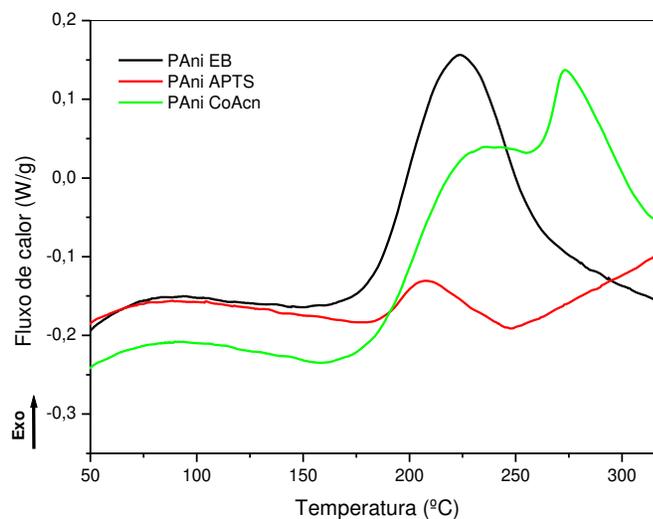
**Tabela 4** – Principais bandas observadas no espectro de FTIR das PAni obtidas em escala laboratorial e suas respectivas atribuições.

Atribuições	Bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> )		
	PAni EB	PAni APTS	PAni CoAcn
$\nu_s$ N-H	3450	3450	3440
$\nu$ C=C (quinolídico)	1580	1580	1580
$\nu$ C=C (aromático)	1500	1490	1490
$\nu$ C-N (aromático)	1300	1300	1300
$\delta$ C-H (aromático)	1140	1120	1140
$\nu$ SO <sub>3</sub>	-	680	-

De acordo com modelo relatado na literatura [157, 158], é possível estimar o estado de oxidação da PAni por meio da análise da intensidade relativa das absorções referentes a  $\nu_{C=C}$  para os grupos aromáticos e quinolídicos. A forma esmeraldina da PAni deve apresentar a razão de intensidade entre estas duas bandas igual a 1 [157]. O resultado da análise do espectro da PAni EB indica que este material é constituído por 50% de grupos oxidados (imina) e 50% de grupos reduzidos (amina), uma vez que a razão das bandas em 1580 cm<sup>-1</sup> e 1490 cm<sup>-1</sup> é igual a 0,95, confirmando a obtenção da forma esmeraldina.

Utilizando-se o **Programa 2** de aquecimento descrito no item 3.2.2, as amostras de PAni foram submetidas a análise de DSC com o objetivo de se estudar possíveis eventos térmicos que ocorrem durante um primeiro aquecimento até 320°C e que levam a alterações químicas. Os porta-amostras foram furados na parte superior para evolução de umidade, possibilitando

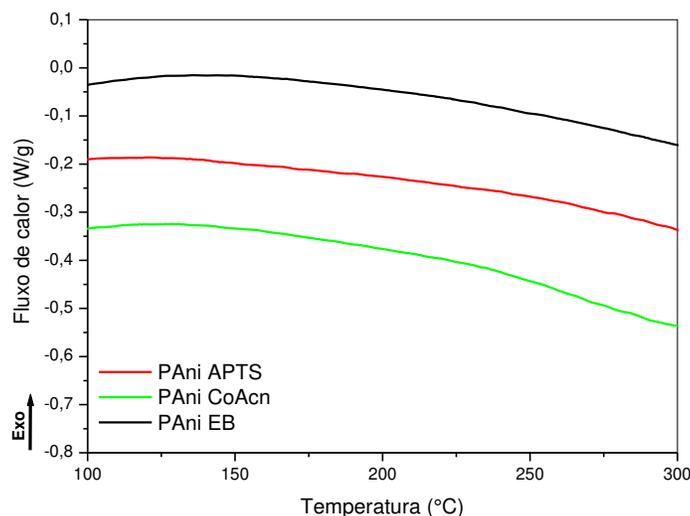
assim a melhor visualização dos eventos térmicos que ocorreram acima de 180°C. As curvas obtidas para o **segundo aquecimento do Programa 2** são apresentadas na Figura 12. Para todas as amostras observou-se um evento exotérmico, com início por volta de 160°C para a PAni EB e PAni CoAcn e 180°C para a PAni APTS. Tal evento, de acordo com a literatura, pode estar relacionado a reticulação da PAni [159 – 162]. A intensidade do sinal observado para este evento para a PAni APTS é menor em comparação às outras amostras de PAni. Para a PAni CoAcn e para a PAni APTS um segundo evento foi observado acima de 250°C.



**Figura 12** – Curvas de DSC das amostras de PAni obtidas para o segundo aquecimento do **Programa 2**.

Para verificação da reversibilidade dos eventos observados na Figura 12, as amostras de PAni foram submetidas a análise de DSC adotando-se o **Programa 1** de aquecimento. As curvas encontram-se na Figura 13. A segunda etapa de aquecimento deste **Programa** não apresenta nenhum evento térmico na faixa de temperatura do experimento (25°C a 320°C). Este comportamento está de acordo com a proposta de que os eventos

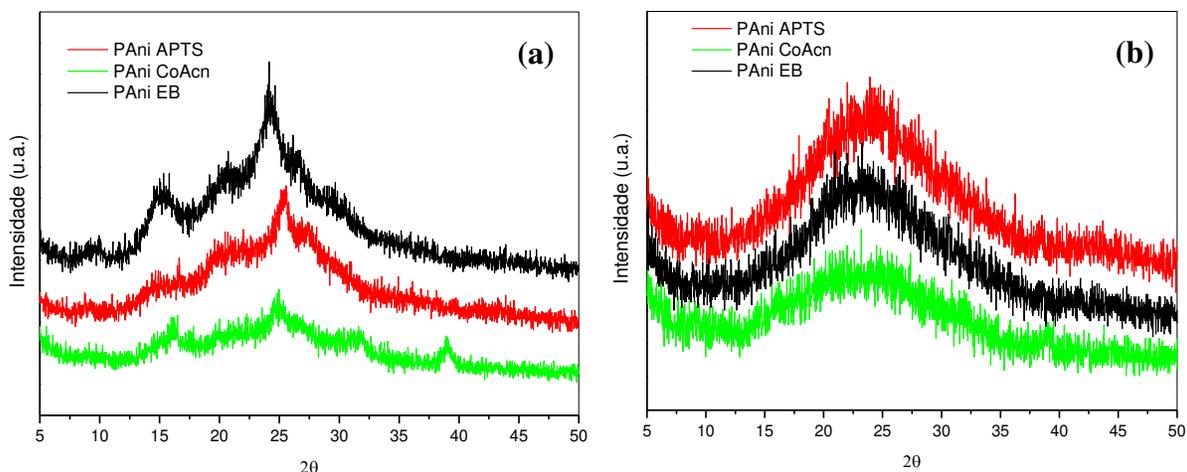
térmicos observados para a PANi são irreversíveis. Além disto, observa-se que a PANi APTS e a PANi CoAcn não apresentam transição vítrea na faixa de temperatura de processamento, indicando que estes materiais são bons candidatos para serem utilizados como cargas particuladas não passíveis de plastificação nas condições de preparo dos compósitos.



**Figura 13** - Curvas de DSC das amostras de PANi obtidas para o segundo aquecimento do **Programa 1**.

A análise de difratometria de raios-X foi realizada para as amostras de PANi antes e após as mesmas serem submetidas ao programa de aquecimento do DSC até 320 °C. Os difratogramas encontram-se na Figura 14. As amostras de PANi dopada ou não apresentam-se inicialmente como um polímero semi-cristalino e os padrões de difração observados para os três materiais ocorrem a aproximadamente  $2\theta = 19^\circ$ ,  $2\theta = 15^\circ$  e  $2\theta = 24^\circ$ . Chen e Lee [163] encontraram para a PANi em forma de pó um padrão de difração similar ao encontrado para as amostras de PANi sintetizadas neste trabalho. Chaudhari e Kelkar [164] demonstraram o aumento do grau de cristalinidade da PANi dopada com ácido fórmico ou com HCl em relação a forma base esmeraldina.

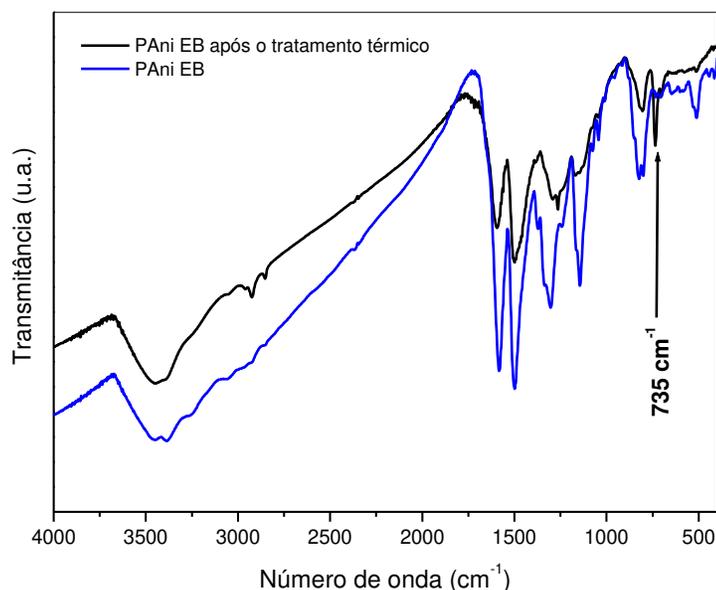
Tal comportamento não foi observado nos difratogramas obtidos para a PANi APTS e para a PANi CoAcn. Para a PANi CoAcn são observados mais dois picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 32^\circ$  e  $2\theta = 39^\circ$ , que estão possivelmente relacionados com o complexo de cobalto, cuja a estrutura e composição não foram estabelecidas. Na Figura 14(b) podem ser vistos os difratogramas para os materiais após aquecimento até  $320^\circ\text{C}$ . Os difratogramas são característicos de um material amorfo, apresentando um halo em  $2\theta = 24^\circ$ . Observa-se para a PANi CoAcn a difração em  $2\theta = 39^\circ$ , indicando uma vez mais que esta difração esta relacionada ao complexo de cobalto. A diminuição de ordem a longas distâncias após a exposição dos materiais ao tratamento térmico vai de encontro ao modelo de reticulação proposto [162].



**Figura 14** – Difratogramas de raios-X das PANi obtidas em escala laboratorial: (a) antes do DSC; (b) após o aquecimento até  $320^\circ\text{C}$ .

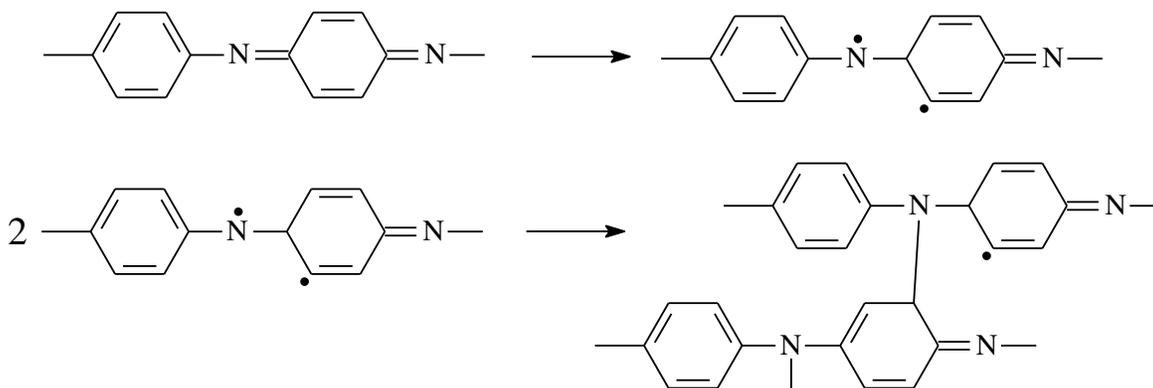
As mudanças estruturais na amostra de PANi EB, antes e após ser submetida ao aquecimento até  $320^\circ\text{C}$ , foram avaliadas por espectroscopia infravermelho. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 15. Observa-se o aparecimento de uma absorção em  $735\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação de anel

aromático orto substituído. De acordo com modelo proposto na literatura, a reticulação da PANi pode ser indicada pela conversão de anéis quinolínicos em anéis benzênicos. A análise da intensidade relativa das vibrações em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  para a PANi EB revela um aumento relativo de grupos benzênicos, com a diminuição da razão entre elas de 0,95 para 0,80. Os resultados estão de acordo com o aparecimento da banda em  $735\text{ cm}^{-1}$  para a PANi EB.



**Figura 15** – Espectros de FTIR da PANi EB obtida antes e após o aquecimento até  $320^{\circ}\text{C}$ .

O modelo proposto por Scher et al. [162] para a reticulação da PANi EB em atmosfera inerte envolve a formação de radicais livres devido a quebra de uma ligação dupla de um grupo imida (Figura 16). Estes radicais podem reagir com outros radicais em outras cadeias de PANi gerando uma rede. Tal efeito pode afetar as propriedades de condutividade elétrica da PANi [161].

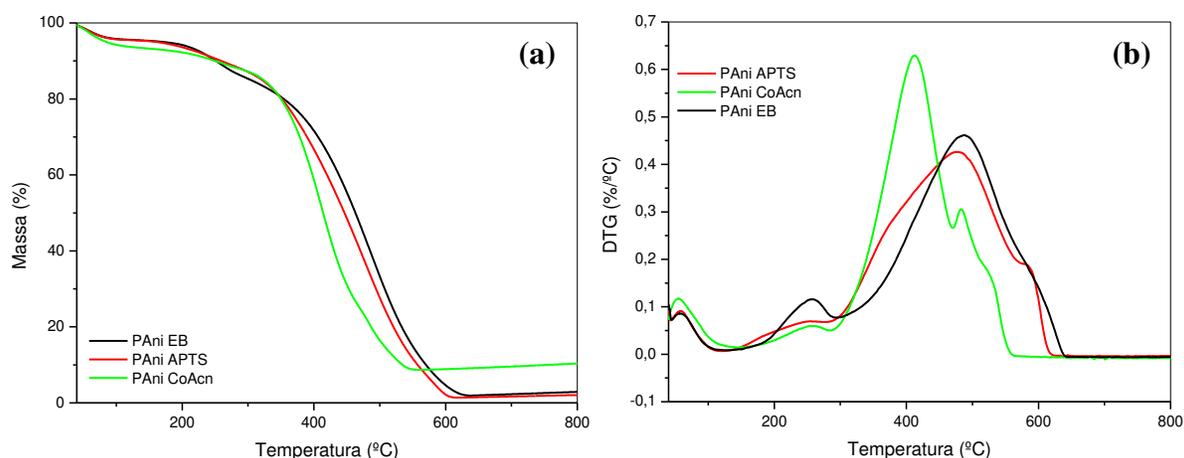


**Figura 16** – Modelo de reticulação da PANi EB sob tratamento térmico [162].

## II.2 Análise térmica

As curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante e a derivada destas curvas para as PANi sintetizadas encontram-se na Figura 17. As três curvas apresentam uma variação de massa de aproximadamente 3,5% - 7% até 100°C, atribuída à umidade residual; uma segunda variação de massa de aproximadamente 4,5% - 10% ocorre entre 180°C e 300°C, a qual pode estar relacionada com a saída de moléculas voláteis, como oligômeros e dopante, no caso do ácido *p*-tolueno sulfônico. De acordo com Mitzakoff [13], este processo também pode estar relacionado à desorção de moléculas de água que apresentam forte interação com as cadeias de PANi por meio de ligações de hidrogênio, o que foi considerado pelo autor como um efeito de dopagem secundário. Resultados preliminares de TG-MS se encontram no Anexo II e suportam a hipótese da saída de moléculas de água em temperaturas próximas a 300°C. A partir de 300°C ocorrem os eventos de degradação da cadeia polimérica de PANi. Para a PANi EB este evento ocorre com variação de massa de aproximadamente 84%, sendo que a taxa máxima de variação de

massa ocorre a 488°C. Para a PANi APTS este evento envolve uma variação de massa de aproximadamente 81% e a taxa máxima de variação de massa ocorre a 477°C, e um outro evento pouco definido é observado com variação de massa de 6,2% e taxa máxima de variação de massa a 580°C. A PANi CoAcn apresenta dois eventos de variação de massa bem definidos, demonstrando que o mecanismo de degradação termo-oxidativa sofre forte influência do dopante: o primeiro com variação de massa de 63% e taxa máxima de variação de massa à 413°C, e o segundo com variação de massa de 16,5% e taxa máxima de variação de massa à 482°C. A análise do resíduo resulta em 3,7% para a PANi EB e 2,6% para PANi APTS, os quais podem ser atribuídos a resíduos dos sais utilizados na síntese da PANi, e 11,2% para PANi CoAcn, atribuído também a presença do Co como dopante.



**Figura 17** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para as PANi obtidas em escala laboratorial.

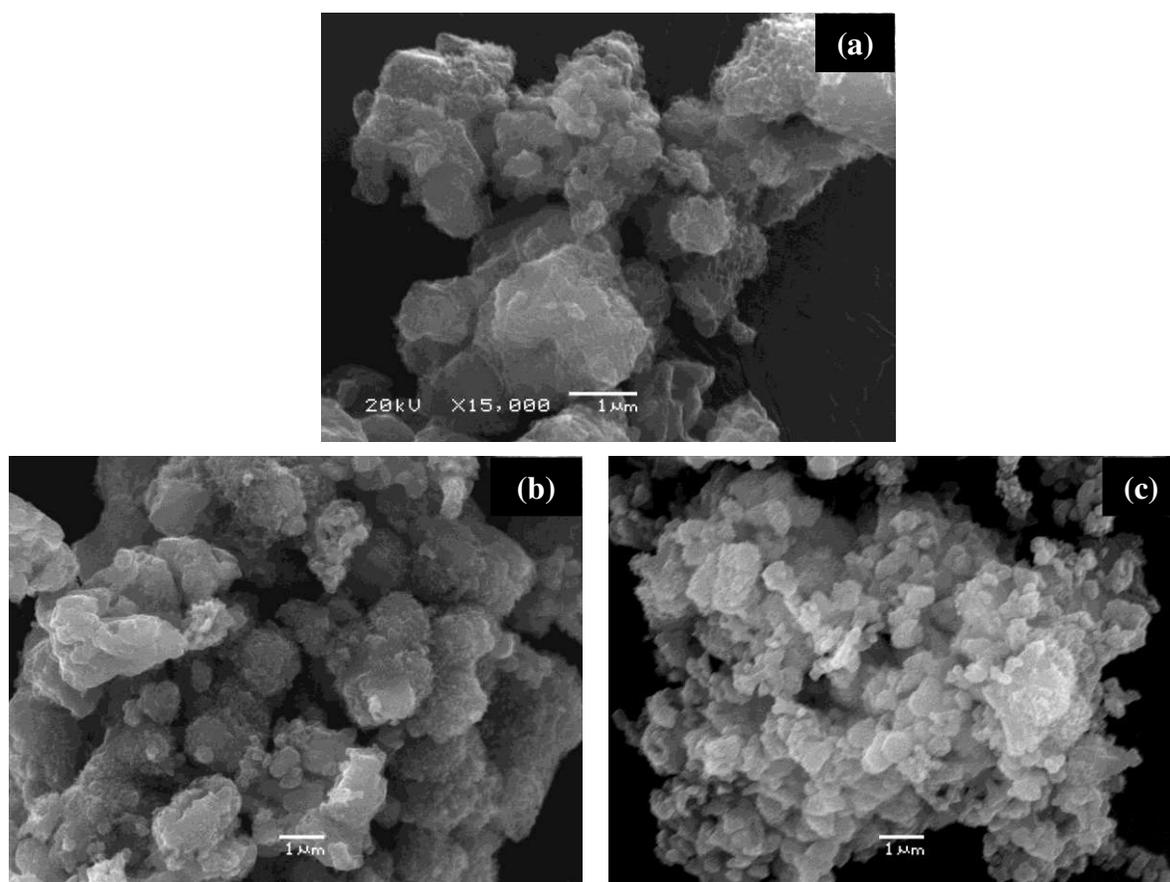
A mudança do perfil de degradação observada na Figura 18 (b) para a PANi CoAcn em relação a PANi APTS e a PANi EB pode estar relacionada a uma ação catalítica do cobalto na oxidação dos produtos de degradação da PANi. Qi e colaboradores [165] estudaram a degradação termo-oxidativa da

PAni por meio de termogravimetria acoplada à técnica de espectrometria de massas (TG – MS). As análises revelaram fragmentos de massa 18, 30, 44 e 46 uma, atribuídos às espécies H<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> respectivamente, e associados a produtos do primeiro evento de degradação da PAni. Chang e Liu [166] demonstraram a capacidade do cobalto na oxidação de anilinas, podendo levar a formação de nitrobenzenos ou azoxibenzenos na presença de um meio oxidante. Tal comportamento pode ser o responsável pelo deslocamento da taxa máxima de variação de massa do evento principal de degradação da PAni CoAcn para temperaturas menores em relação a PAni APTS e a PAni EB. Foram realizados ensaios preliminares de TG – MS das PAni sintetizadas e, por ainda não serem conclusivos, os resultados encontram-se no Anexo II.

### **II.3 Análise morfológica**

As micrografias obtidas por SEM para PAni EB, PAni APTS e para PAni CoAcn são apresentadas na Figura 18. Em ambas as micrografias observam-se aglomerados globulares, sendo estes aglomerados aparentemente menores para a PAni CoAcn (Figura 18(c)). A formação de aglomerados para a PAni dopada é relatada na literatura [11] e atribuída a alta tensão superficial deste material devido a presença de cargas na estrutura. De acordo com Roichman e colaboradores [167] durante a síntese da PAni, oligômeros formados dão origem a núcleos, os quais crescem e dão origem a partículas primárias com diâmetro de aproximadamente 10 nm. Estas partículas primárias dão origem a agregados, os quais apresentam diâmetro de aproximadamente 0,5 µm, e estes agregados podem formar aglomerados, com dimensões de aproximadamente 10 µm. Ainda segundo Roichman e

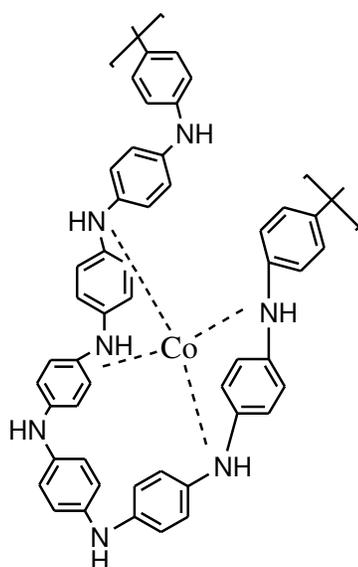
colaboradores [167], a morfologia da PANi está fortemente relacionada à taxa de oxidação, gerando agregados maiores e menos densos com o aumento desta taxa. O tamanho dos aglomerados aumenta com o número de agregados e com a duração da síntese. As características morfológicas podem afetar diretamente a condutividade elétrica da PANi, principalmente quando as mesmas são submetidas a um processo de redopagem, o qual ocorre de forma não-homogênea, dopando uma fina camada da superfície dos agregados [167].



**Figura 18** – Micrografias obtidas por SEM para as PANi sintetizadas em escala laboratorial: (a) PANi EB; (b) PANi APTS; (c) PANi CoAcn.

A formação de aglomerados menores para a PANi CoAcn pode ser um indicativo de menor tensão superficial deste material devido aos diferentes

mecanismos de dopagem: para PANi APTS a dopagem se dá pela protonação da cadeia de PANi e para PANi CoAcn o modelo proposto envolve a formação de um complexo entre a cadeia de PANi e Co. Porém, a formação de aglomerados maiores para PANi EB em relação a PANi CoAcn demonstra que ainda deva haver algum outro efeito causado pela adição do metal de transição como dopante. Tang e colaboradores [85] observaram a formação de partículas aproximadamente esféricas de PANi complexada com Co, com diâmetro na faixa de 50 – 200 nm, atribuídas a capacidade do íon Co de formar ligações com mais de um nitrogênio da cadeia de PANi (Figura 19), inter- ou intramolecular, dando origem a agregados mais “enovelados” ou “retorcidos”.



**Figura 19** – Estrutura proposta por Tang e colaboradores [85] para um polímero de coordenação PANi – Co.

## II.4 Propriedades elétricas

A condutividade elétrica superficial ( $\sigma_s$ ) das PANi obtidas em escala laboratorial foi determinada utilizando-se o método de quatro pontas,

variando-se o potencial de entrada entre 5 V e 75 V. Todas as análises foram realizadas em duplicata e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5. É possível observar que o processo de dopagem ocorreu de forma efetiva tanto no caso da PANi APTS, quanto no caso da PANi CoAcn provocando um aumento de 7 e 6 ordens de grandeza, respectivamente, na condutividade elétrica em relação a PANi EB.

As condições de polimerização podem afetar diretamente a condutividade, como observado por Roichman e colaboradores [167]. Apesar de proporcionar maior valor de rendimento, razões molares oxidante/monômero levam a materiais menos condutores [168]. Mitzakoff [13] preparou PANi APTS utilizando o mesmo método de redopagem utilizado no presente trabalho, porém partindo de uma PANi EB sintetizada utilizando-se razão molar oxidante/monômero 50% menor em relação a utilizada neste trabalho, observando a condutividade para a PANi APTS de  $(8,36 \pm 0,15)$  S/cm. Em contrapartida, Kulkarni e colaboradores [169] preparam PANi APTS dopando diretamente a PANi durante a síntese do polímero com o ácido *p*-tolueno sulfônico obtendo um material com condutividade de 1,46 S/cm. Este valor abaixo do observado por Mitzakoff [13] é inesperado, pois a razão molar de oxidante/monômero, é aproximadamente 4 vezes maior em comparação as condições sintéticas adotadas por Kulkarni e colaboradores. É importante ressaltar que diferentes condições de síntese também podem resultar em diferentes morfologias, as quais influenciam a condutividade elétrica da PANi. As condições de síntese utilizadas neste trabalho, em que a PANi foi sintetizada utilizando-se uma alta razão molar de oxidante/monômero, levam a obtenção de maior valor de rendimento, porém poderiam também levar a produção de maiores agregados o que leva a diminuição da área superficial passível de sofrer o processo de redopagem, assim como a um maior grau de

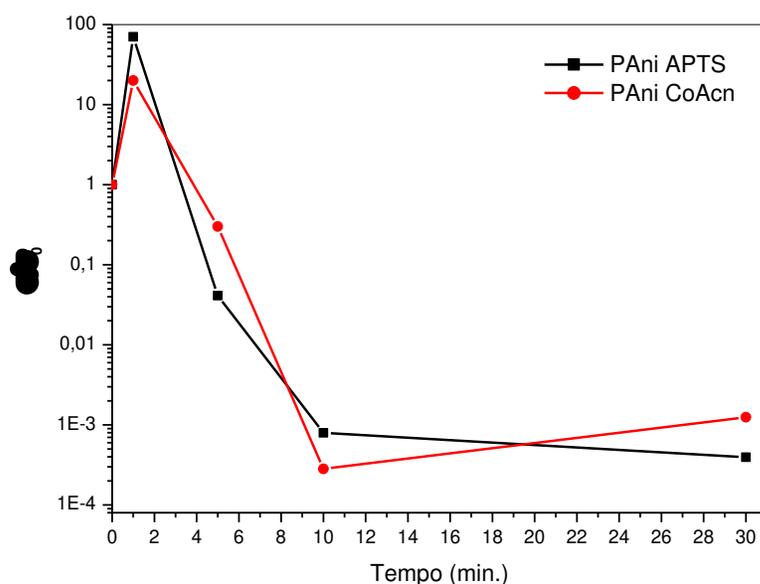
oxidação da cadeia polimérica, suportado pelo baixo valor de condutividade encontrado para a PANi HCl em relação a outros trabalhos reportados na literatura [11, 40], o que explicaria o menor valor de condutividade elétrica obtido. Para a PANi CoAcn sintetizada de acordo com o método proposto por Hasik e colaboradores [155] não há informações sobre a condutividade elétrica. Tang e colaboradores [85] sintetizaram um polímero de coordenação PANi-Co utilizando  $\text{CoCl}_2$  em meio aquoso acidificado com HCl, obtendo valores de condutividade elétrica da ordem de 0,5 S/cm. De acordo com o trabalho de Hasik e colaboradores [155], sistemas como esse podem apresentar dopagem secundária do HCl também, o que explicaria os valores maiores de condutividade elétrica em comparação aos obtidos neste trabalho.

**Tabela 5** – Condutividade elétrica superficial ( $\sigma_s$ ) para as PANi obtidas em escala laboratorial.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade Elétrica (S/cm)</b>
<b>PAni EB</b>	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-9}$
<b>PAni HCl</b>	$(4,1 \pm 0,6) \times 10^{-2}$
<b>PAni APTS</b>	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
<b>PAni CoAcn</b>	$(7,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$

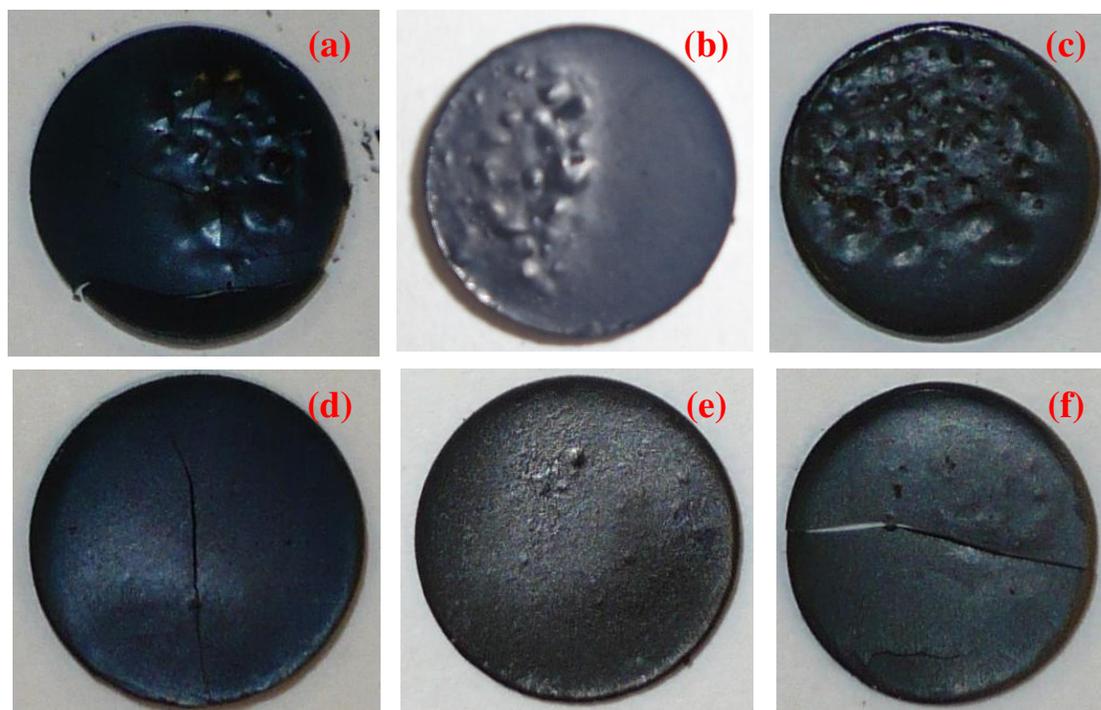
Os ensaios de condutividade elétrica foram realizados também após a realização de um tratamento térmico a  $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$  para avaliação do efeito da possível reticulação da PANi resultante do aquecimento nas propriedades

elétricas. Os resultados obtidos da variação relativa da condutividade com o tempo de exposição a 300°C encontram-se na Figura 20. O mesmo comportamento foi observado tanto para a PANi APTS, quanto para a PANi CoAcn, apresentando um ligeiro aumento da condutividade elétrica para um baixo tempo de tratamento térmico (1 min) e a queda rápida da condutividade com o aumento de exposição a este tratamento, o que de acordo com o modelo de reticulação da PANi sob tratamento térmico proposto anteriormente, está relacionado ao grau de reticulação da PANi. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Tapia e colaboradores [161] com filmes de PANi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que demonstram que o tratamento térmico levou a um aumento inicial da condutividade elétrica dos filmes, atribuído a aproximação das cadeias poliméricas, porém após um período de tempo de exposição a este tratamento a condutividade elétrica da PANi voltou a diminuir. Mitzakoff [13] realizou o tratamento térmico em PANi APTS em uma mufla a 250°C, por cinco minutos. Ao final observou-se uma diminuição de aproximadamente 1 ordem de grandeza na condutividade elétrica da PANi, assim como observado na Figura 20. Mitzakoff atribuiu esta diminuição à remoção da água de hidratação. Resultados de experimentos preliminares de análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas (TG – MS), apresentados no Anexo II, indicam que a proposta de Mitzakoff é plausível.



**Figura 20** - Condutividade elétrica relativa da PANi APTS e da PANi CoAcn após tratamento térmico a  $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ .

Outras evidências de mudança estrutural que foram observadas durante a realização dos experimentos incluem a perda da coloração e brilho para ambos os dopantes após tratamento térmico de 5 minutos e o aumento da dureza das pastilhas, as quais após tratamentos térmicos acima de 5 minutos tornaram-se praticamente impossíveis de serem trituradas e sinterizadas na forma de pastilha novamente. Para a PANi APTS, mesmo com apenas 1 minuto de exposição ao tratamento térmico, foi possível observar a formação de bolhas na superfície das pastilhas, o que poderia ser um indício de evaporação do dopante. A evaporação do dopante estaria de acordo com a queda mais acentuada da condutividade elétrica para a PANi APTS em comparação a PANi CoAcn. As fotografias de algumas pastilhas após o tratamento térmico pode ser vista na Figura 21.



**Figura 21** – Fotografias das amostras de PANi após tratamento térmico: APTS (a) 1 min, (b) 5 min e (c) 10 min; CoAcn (d) 1 min, (e) 5 min e (c) 10 min.

## CONCLUSÕES PARCIAIS

Polianilinas dopadas com ácido *p*-tolueno sulfônico ou com o complexo de cobalto e acetonitrila foram obtidas por síntese em escala laboratorial. A análise termogravimétrica revelou estabilidade termo-oxidativa das PANi é determinada pelo tipo de dopante. Os resultados sugerem um possível efeito catalítico na degradação termo-oxidativa da PANi promovido pelo Co. A presença do Co aparenta ainda ter um efeito sobre a morfologia das PANi, dando origem a um material com aglomerados globulares menores que os observados para as outras amostras.

A análise estrutural das PANi confirmou a obtenção da forma esmeraldina. A análise de DSC revelou um evento exotérmico para as PANi acima de 185°C, atribuído a reticulação da PANi e confirmada por meio de espectroscopia infravermelho. Esta reticulação causa alterações nas propriedades de condutividade elétrica da PANi. Em princípio, as amostras de PANi dopadas com APTS e CoAcn apresentam condutividade elétrica 7 e 6 ordens de grandeza, respectivamente, maiores que a PANi EB. Porém, para ambos dopantes a condutividade elétrica é menor que a observada para outros casos similares na literatura, o que pode ser relacionado às condições de síntese utilizadas com o objetivo de obtenção de maior rendimento em detrimento da condutividade elétrica. Após tratamentos térmicos realizados a  $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ , observou para ambas PANi dopadas com APTS e com CoAcn o aumento em princípio da condutividade elétrica para tempos de exposição de até 1 minuto. A partir de 5 minutos a condutividade elétrica das amostras diminui aproximadamente 1 ordem de grandeza. Para tempos de exposição maiores a condutividade tem uma diminuição de 4 ordens de grandeza, mantendo-se aproximadamente constante a partir deste ponto. Esse comportamento está relacionado à evaporação do dopante para a PANi APTS,

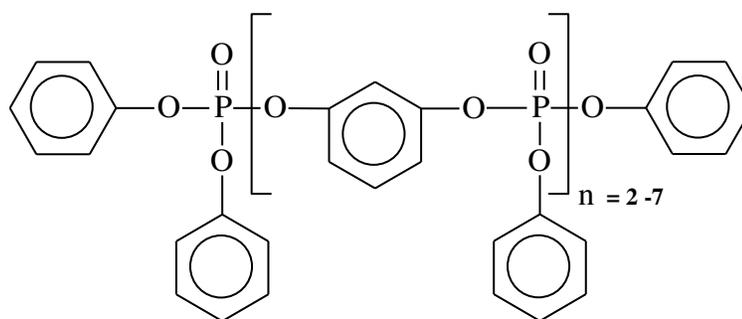
assim como pela reticulação da PANi o que pode ser comprovado empiricamente pelas mudanças na coloração e na dureza das amostras de PANi. O comportamento da condutividade elétrica para tempos curtos de tratamentos térmicos somado as condições planejadas de tempo de residência durante o processamento, de aproximadamente 30 s, permite concluir que as amostras de PANi dopadas com APTS e com CoAcn apresentam estabilidade térmica e de condutividade elétrica satisfatória para preparação dos compósitos.

**CAPÍTULO III:**  
**Compósitos de**  
**poli(éter imida)/**  
**polianilina**



### III.1 Efeito do plastificante nas propriedades da PEI

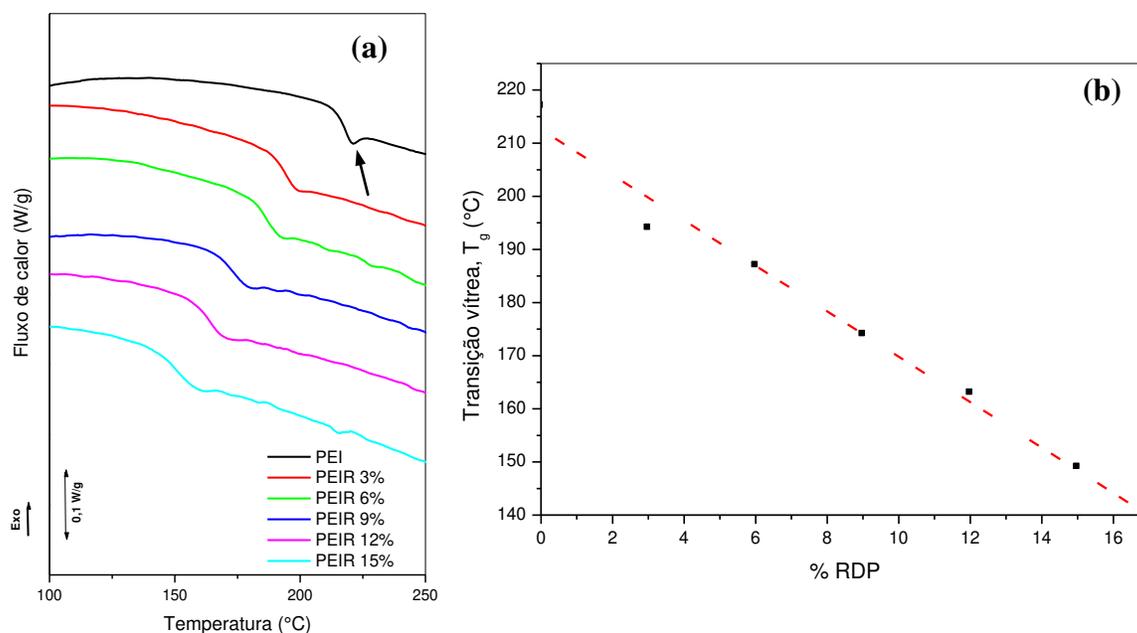
Para avaliação da plastificação da poli(éter imida) foram preparadas amostras contendo 3% (PEIR 3%), 6% (PEIR 6%), 9% (PEIR 9%), 12% (PEIR 12%) e 15% (PEIR 15%) em massa de RDP (resorcinol bis(difenil fosfato)). O RDP é um éster de fosfato oligomérico (60 – 75% de moléculas com  $n = 2$ ), utilizado comercialmente como modificador de fluxo e retardante a chama. A estrutura química do RDP está representada na Figura 22.



**Figura 22** – Estrutura química do RDP.

As formulações foram analisadas por DSC (Figura 23(a)). As curvas obtidas para o segundo aquecimento (**Programa 1**) revelam um abaixamento da temperatura de transição vítrea de 217°C até 149°C com a adição de 15% em massa de RDP. O gráfico de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) x % RDP (Figura 23(b)) revela um comportamento aproximadamente linear do abaixamento da  $T_g$ , indicando que o RDP é um bom plastificante para a PEI. É possível observar também que a adição do plastificante causa a diminuição da entalpia de excesso, a qual representa a diferença energética entre um estado vítreo formado mais próximo do equilíbrio e um estado vítreo formado nas condições de resfriamento do experimento e está relacionada com a cinética de

formação deste estado. A entalpia de excesso se manifesta na curva de DSC na forma de um pico, tal como indicado pela flecha na Figura 23 (a).



**Figura 23** – Efeito da adição de RDP na transição vítrea das formulações de PEI plastificada: (a) curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento; (b) temperatura de transição vítrea x % RDP.

Ensaio de dilatométrica foram realizados para as amostras de PEI pura e de PEI com 9% em massa de plastificante. As curvas obtidas encontram-se na Figura 24. Abaixo da temperatura de transição vítrea os materiais apresentam comportamento similar, sendo o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) aproximadamente constante. Para a PEI pura  $\alpha_{PEI} = 7,16 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e para PEI plastificada  $\alpha_{PEIR 9\%} = 7,45 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Ao se aproximarem da temperatura de transição vítrea, ambos os materiais sofrem um processo de contração, que se manifesta na curva dilatométrica como um pico, antes de expandirem.

Próximo a transição vítrea as cadeias poliméricas têm mobilidade suficiente para que algumas relaxações se manifestem. No caso da PEI

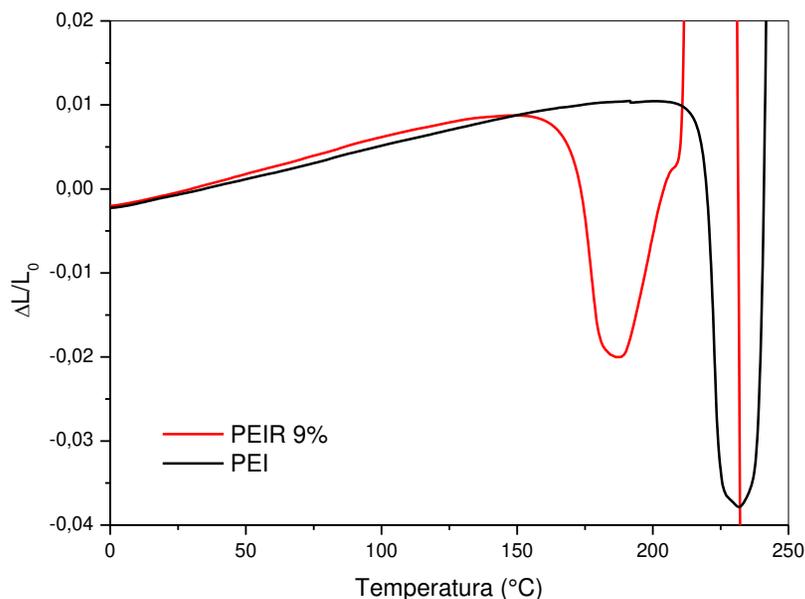
constata-se que estas relaxações acarretam em contração da ordem de 120%. Isso significa que a PEI após ser submetida às condições de processamento/termo-moldagem por compressão resultou em um material com maior volume livre e “mais distante” do equilíbrio. Tal idéia é reforçada pela observação referente à entalpia de excesso nas curvas de DSC da Figura 23 (a).

A adição do plastificante não só reduz a temperatura de transição vítrea, como também a entalpia de excesso e a contração (da ordem de 65%) em temperaturas próximas à transição vítrea. A diminuição destes dois parâmetros indica que a PEI plastificada alcança o estado vítreo em uma condição de menor energia, isto é, mais próxima do equilíbrio, como consequência da diminuição dos tempos de relaxação resultante da plastificação.

Acima da temperatura de transição vítrea, a PEI e a PEIR expandem e o coeficiente de expansão térmica é  $0,07 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $0,112 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente. Uma vez que se trata de uma mistura de uma macromolécula (PEI) com outra de relativa baixa massa molar (plastificante) este comportamento é o esperado. A mistura por ter maior volume livre que a PEI expande de forma mais pronunciada. Entretanto, não foi observado comportamento similar a este à temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea. Uma hipótese é que o aumento de volume livre conferido à PEI pela adição de 9% em massa de plastificante tenha sido compensado pelo empacotamento mais eficiente das cadeias causado pela maior mobilidade molecular (diminuição dos tempos de relaxação) nas condições de formação do estado vítreo. Esta hipótese é suportada pelas evidências experimentais de que corpos de prova moldados por injeção contraem durante o resfriamento no molde e que esta contração é tão mais acentuada quanto maior o teor de plastificante. Além disso, os resultados termodilatometria também suportam a hipótese que o estado vítreo

---

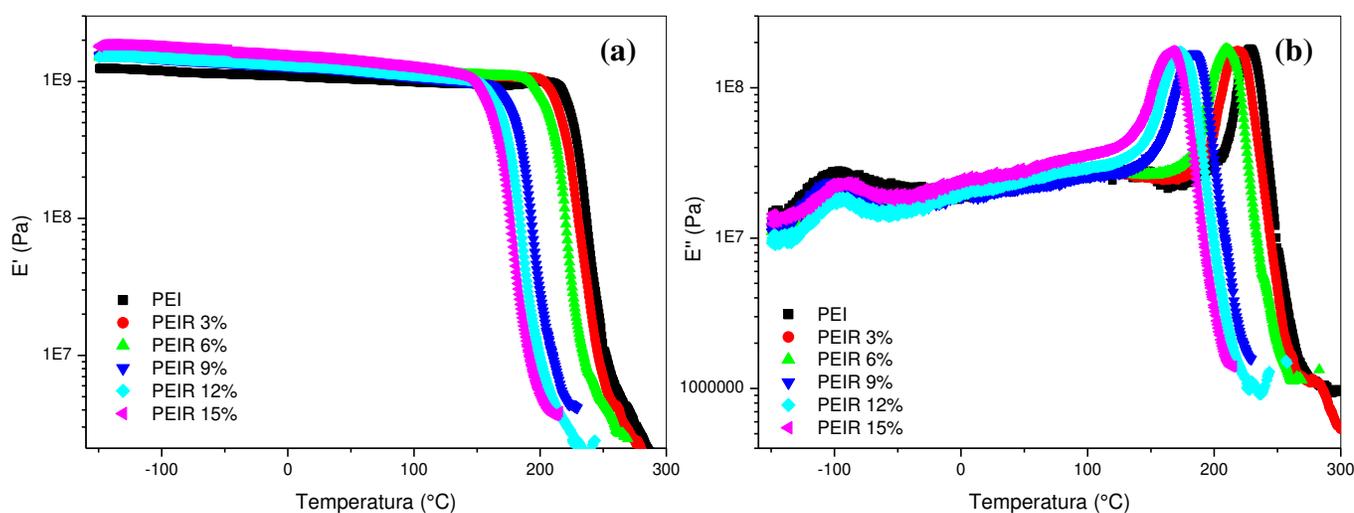
da PEI plastificada esta mais próximo do equilíbrio, com a menor contração observada nos ensaios realizados.



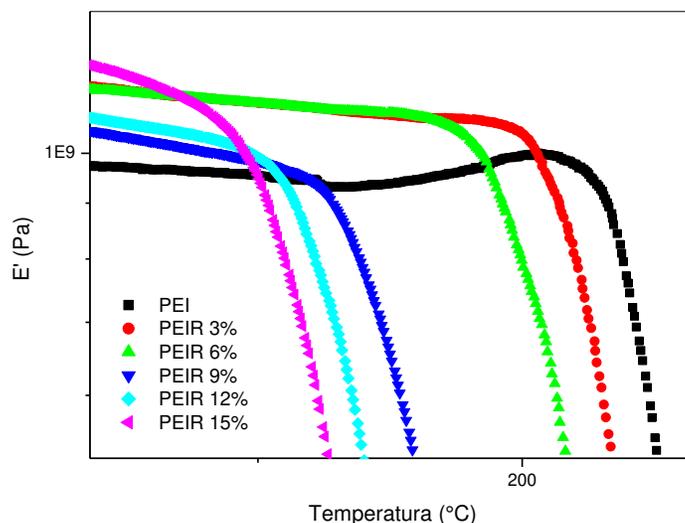
**Figura 24** – Curvas dilatométricas para a PEI pura e para a PEIR plastificada com 9% em massa de RDP.

Ensaio dinâmico-mecânico foram realizados para formulações de PEI com diferentes teores de RDP. As curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e do módulo de perda ( $E''$ ) encontram-se na Figura 25. As curvas de  $E' \times T$  mostram que acima da temperatura de transição vítrea o módulo diminui cerca de três ordens de grandeza para os materiais plastificados e não plastificados. A temperaturas próximas, porém inferior à temperatura de transição vítrea é possível observar um ligeiro aumento do módulo de armazenamento, o qual é mais evidente para PEI pura (Figura 26). Este efeito pode ser relacionado com o comportamento observado nas curvas dilatométricas e nas curvas de DSC,

em relação à entalpia de excesso e à contração do material. As curvas de  $E''$  x T revelam três transições ( $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ ). A transição  $\gamma$  (Figura 27(a)), atribuída a relaxações a curtas distâncias envolvendo poucos segmentos da cadeia da PEI e influenciadas pela presença de umidade [170], é observada para todas as formulações como um pico com máximo em aproximadamente  $-100^{\circ}\text{C}$ . A transição  $\beta$  (Figura 27(b)), uma relaxação larga atribuída a relaxações envolvendo os grupos aromáticos e benzeimida [170], é observada também para todas as composições, como um pico com máximo em aproximadamente  $104^{\circ}\text{C}$ .

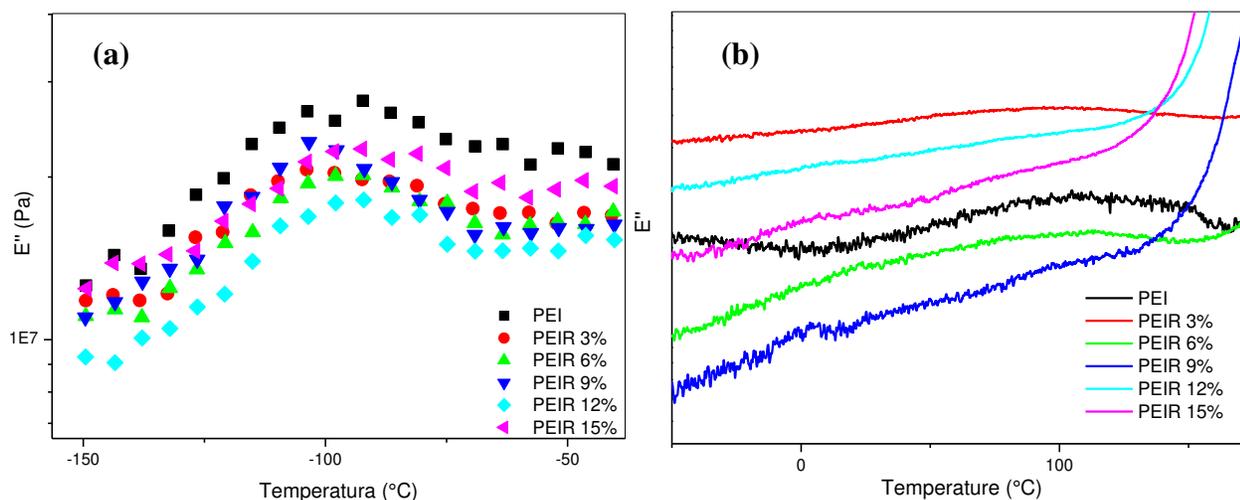


**Figura 25** - Comportamento dinâmico-mecânico para as formulações de PEI plastificada: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda.



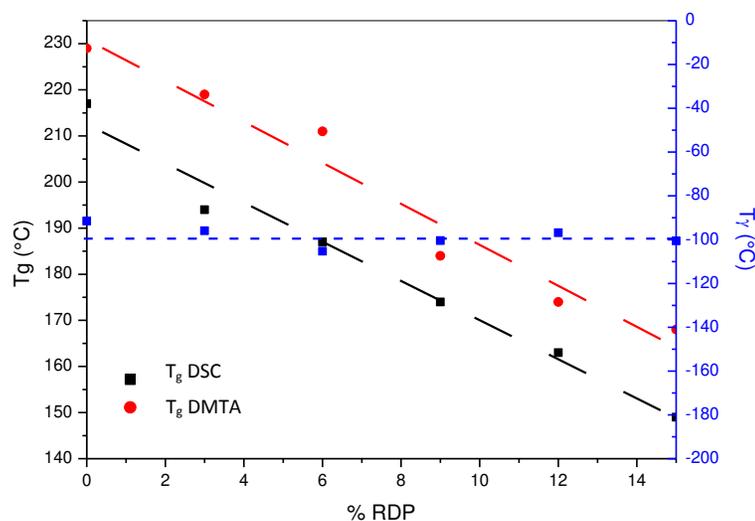
**Figura 26** – Módulo de armazenamento para as formulações de PEI plastificadas, próximo a região de transição vítrea.

Belana e colaboradores [131] observaram por meio da técnica de corrente de despolarização termicamente induzida que a transição  $\beta$  é em realidade formada por três transições finas. A análise dinâmico-mecânica não se mostrou suficientemente sensível para resolver estas relaxações, embora o perfil das curvas na faixa de temperatura referente a esta transição aparentemente é influenciado pelo plastificante. Além disso, a adição do plastificante acarreta a diminuição da temperatura de transição vítrea, com a conseqüente sobreposição da transição  $\alpha$  (relacionada com a transição vítrea da matriz) com a transição  $\beta$  (Figura 27(b)).



**Figura 27** - Módulo de perda em função da temperatura para as formulações de PEI plastificadas: (a) transição  $\gamma$ ; (b) transição  $\beta$ .

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi determinada tomando-se a temperatura correspondente ao ponto de máximo das curvas  $E'' \times T$ . A dependência da  $T_g$  e de  $T_\gamma$  (temperatura determinada utilizando-se o ponto de máximo da transição  $\gamma$  na curva  $E'' \times T$ ) com o teor de plastificante é mostrada na Figura 28, que também apresenta novamente os dados de  $T_g$  obtidos por DSC.



**Figura 28** – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) observada pelo módulo de perda e por calorimetria diferencial de varredura em função da fração mássica de plastificante.  $T_\gamma$  em função da fração mássica de plastificante.

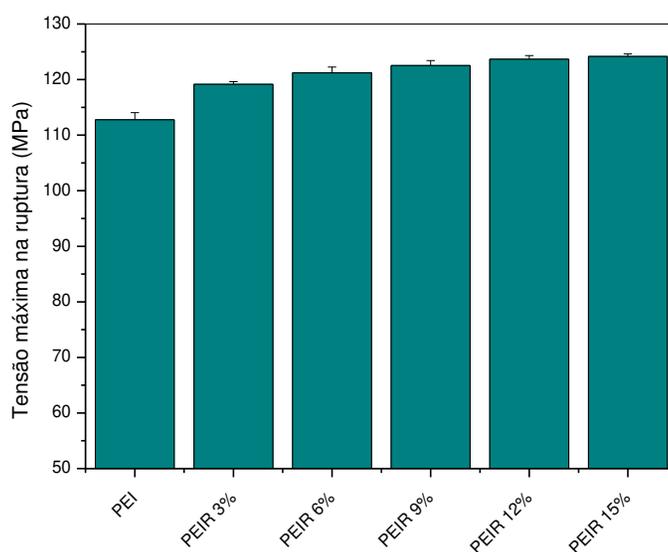
Nota-se que os valores de  $T_g$  diferem entre si de acordo com o método analítico. As temperaturas de transição vítrea determinadas por DSC são sempre inferiores ao observado por DMTA. Porém, observa-se para ambos os conjuntos de dados o mesmo efeito do plastificante: o aumento de seu teor causa o abaixamento da  $T_g$ .

Os princípios em que se baseiam as técnicas de DSC e DMTA são distintos. Enquanto no primeiro caso monitora-se a capacidade calorífica da amostra, no segundo monitoram-se as propriedades dinâmico-mecânicas. Este conjunto de propriedades é determinado pelo espectro de relaxação do material, de forma que, em princípio, ambas as técnicas são adequadas ao estudo de relaxações, tendo-se em conta apenas que a sensibilidade e resolução delas são distintas. Nos experimentos de DSC e DMTA foram adotadas diferentes taxas de aquecimento. Além disso, os experimento de

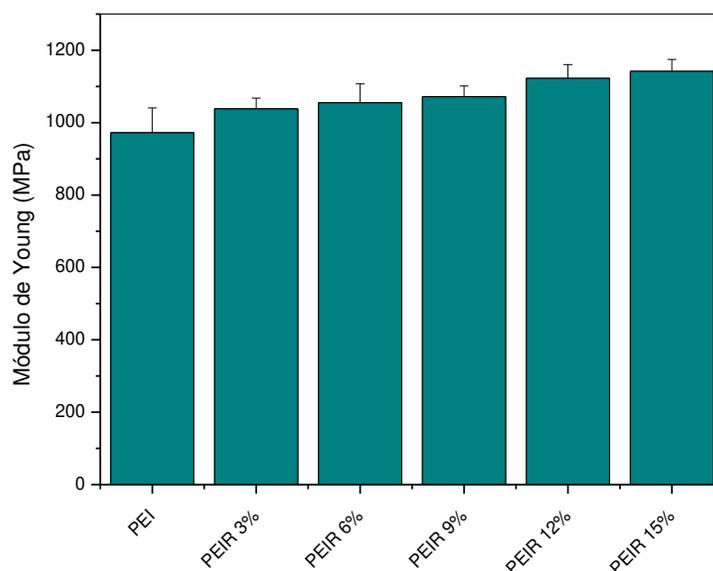
DMTA foram conduzidos à frequência de 3 Hz. Uma vez que as relaxações poliméricas são observadas quando as escalas de tempo do experimento e das relaxações moleculares são iguais, deveriam ser observados valores maiores de temperatura de transição vítrea para os experimentos realizados por DSC, já que nestes experimentos a taxa de aquecimento foi cerca de 5 vezes maior que a utilizada nos experimentos de DMTA, mesmo levando-se em consideração a frequência dos experimentos de DMTA, que não encontra parâmetros similares ou comparáveis nos experimentos de DSC. Um fato importante para explicar as diferenças observadas é o aumento do módulo de armazenamento observado à temperaturas próximas à  $T_g$  (Figura 26). Este aumento é atribuído à contração e diminuição do volume livre observado nos ensaios dilatométricos. Este comportamento também deveria ser observado por DSC, porém, ainda que possa ter ocorrido, o efeito observado deve ser menor em comparação ao observados por DMTA, devido às taxas menores taxas de aquecimento deste experimento. A maior taxa de aquecimento dos experimentos de DSC faz com que as cadeias tenham menos tempo para relaxar. Com isto, o volume livre das amostras avaliadas por DSC deve ter sido comparativamente superior ao das amostras submetidas ao DMTA, e este maior volume livre explicaria a menor  $T_g$  observada nos experimentos de DSC.

Para os valores de  $T_\gamma$  não foi observado praticamente nenhuma alteração com o aumento da fração mássica de RDP. Este efeito pode ser explicado pelo fato de que na faixa de temperatura em que ocorre a transição  $\gamma$ , ao redor de  $-100^\circ\text{C}$ , o plastificante encontra-se abaixo de sua temperatura de cristalização, ao redor de  $-40^\circ\text{C}$ , comportando-se portanto como um sólido e desta forma pouco influenciando o volume livre e a mobilidade molecular para esta transição.

Os corpos de prova injetados dos materiais plastificados foram submetidos a ensaio de tração. A tensão máxima na ruptura de acordo com a % RDP encontra-se na Figura 29. Observa-se um aumento da tensão máxima de ruptura de aproximadamente 10% com o aumento do teor de RDP nas misturas até 15%. O mesmo comportamento é observado para o módulo de Young (Figura 30).



**Figura 29** – Tensão máxima na ruptura para as formulações de PEI plastificadas com RDP.

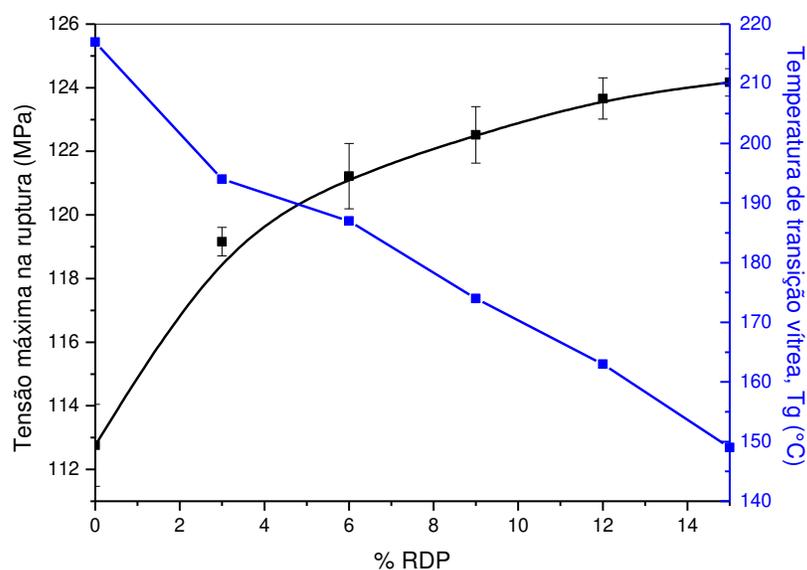


**Figura 30** – Módulo de Young para as formulações de PEI plastificadas com RDP.

O aumento observado nos valores de tensão máxima na ruptura e módulo de Young juntamente com a diminuição da temperatura de transição vítrea com a adição de RDP à PEI pode estar relacionado a um possível efeito “antiplastificante”. A Figura 31 representa um típico comportamento antiplastificante. Este efeito é caracterizado exatamente pela diminuição da temperatura de transição vítrea e pelo aumento do módulo de Young e da resistência a tração do material no estado vítreo [171, 172, 173]. Em 1967, Caldwell e Jackson [174, 175] definiram para policarbonato-bisfenol A e diversos diluentes as principais características de um antiplastificante e de polímeros capazes de apresentarem o fenômeno de antiplastificação. De acordo com os autores um diluente capaz de apresentar um efeito antiplastificante deve ser miscível com o polímero e apresentar (i) ligações químicas caracterizadas por um dipolo permanente (ligações C-Cl, C-O, C-S,

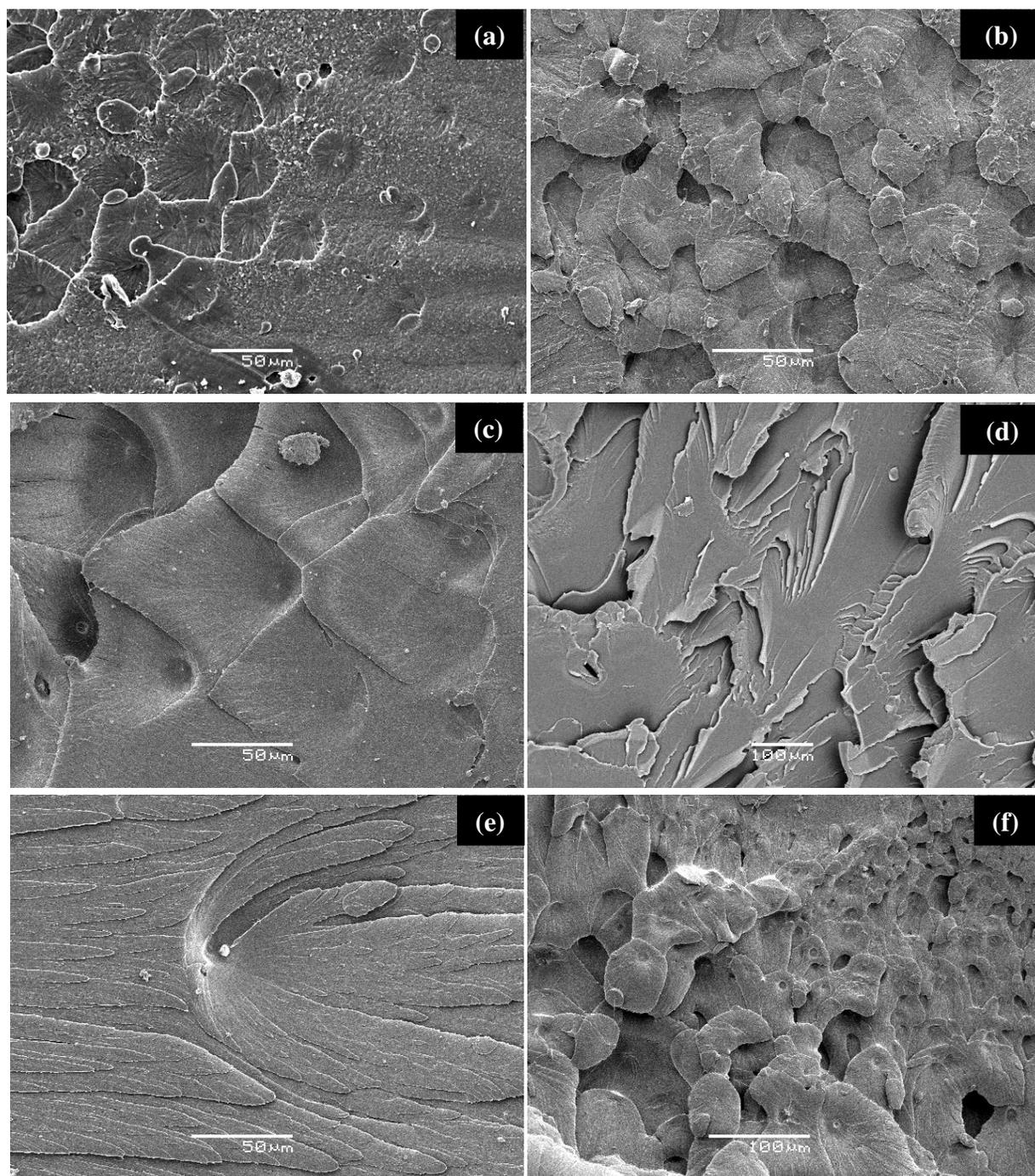
C-N etc), (ii) ao menos dois anéis aromáticos que não estão em ponte, (iii) temperatura de transição vítrea acima de  $-50^{\circ}\text{C}$  e (iv) dimensão menor que  $5.5\text{\AA}$  no comprimento em ao menos 65% das moléculas [174]. Ainda de acordo com estes autores, os polímeros passíveis de antiplastificação devem apresentar grupos polares e estruturas que apresentem alta rigidez molecular [175]. O RDP e a PEI, de acordo com o proposto por Caldwell e Jackson, formam um par passível de apresentar o efeito de antiplastificação.

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho sugerem que o mecanismo de antiplastificação do sistema PEI/RDP seja consequência de variações de volume livre e de características do estado vítreo conferidas tanto pelas condições experimentais de formação do mesmo (taxa de resfriamento, orientação molecular), como da diminuição dos tempos de relaxação das macromoléculas e de suas implicações sobre a mobilidade e empacotamento molecular.

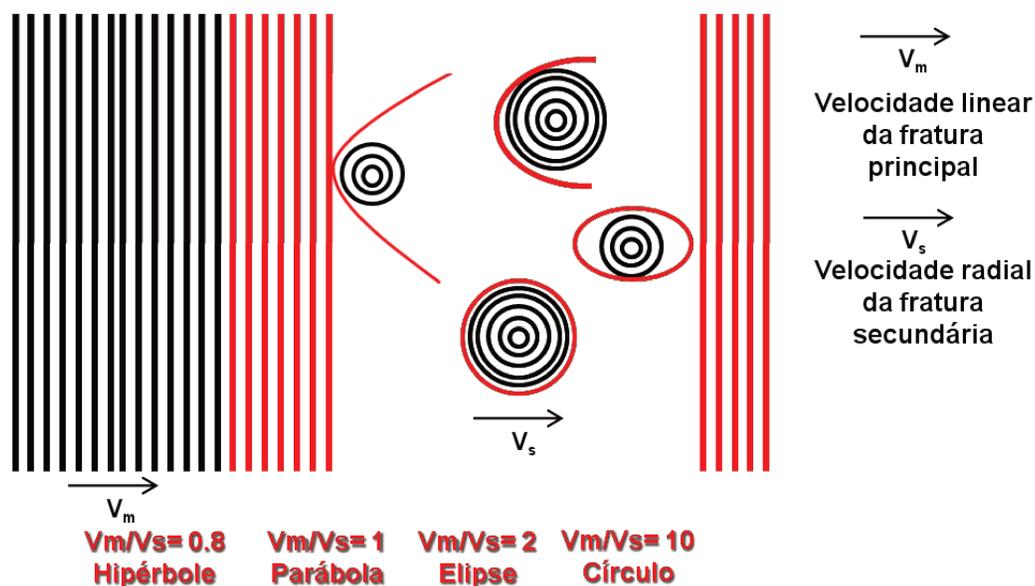


**Figura 31** – Tensão máxima na ruptura e temperatura de transição vítrea x fração mássica de RDP nas formulações de PEI plastificadas.

Na Figura 32 são apresentadas as micrografias de fraturas dos corpos de prova de PEI e dos materiais plastificados com RDP, submetidos a ensaio de tração. Observa-se para a PEI não plastificada a formação de marcas radiais na superfície de fratura (Figura 32 (a)). Já a fratura para a PEI plastificada apresenta diferença no que diz respeito ao número, ao tamanho e até mesmo forma destas marcas (Figura 32 (b) a (e)). Estas marcas são denominadas na literatura como marcas cônicas e resultam do encontro de duas frentes de fratura, denominadas primária e secundária, sendo o formato destas marcas dependente da velocidade relativa entre estas duas frentes de fratura [177 – 180]. A frente de fratura primária ou principal é uma frente de fratura que se move no plano de fratura e as frentes de fratura secundária crescem radialmente no material [180]. O mecanismo de microfratura é determinado pela nucleação, crescimento e coalescência destas frentes de fraturas [180]. De acordo com estudos de simulação computacional [180], para razões entre as velocidades da frente de fratura principal ( $V_p$ ) e da frente de fratura secundária ( $V_s$ ) maiores ( $V_p/V_s = 10$ ) são esperadas marcas circulares e para razões menores são esperadas marcas que se assemelhem mais a parábolas ( $V_p/V_s = 1$ ) e hipérbolas ( $V_p/V_s = 0,8$ ) (Figura 33). Portanto, observa-se que o plastificante afeta o mecanismo de fratura dinâmica da PEI, provavelmente pelo fato do estado vítreo da PEI e de suas formulações apresentarem características distintas.



**Figura 32** - Micrografias obtidas por SEM das superfícies de fratura após o ensaio de tração: (a) PEI (b) PEIR3% ; (c) PEIR6%; (d) PEIR9% , (e) PEIR12%, (f) PEIR15%.



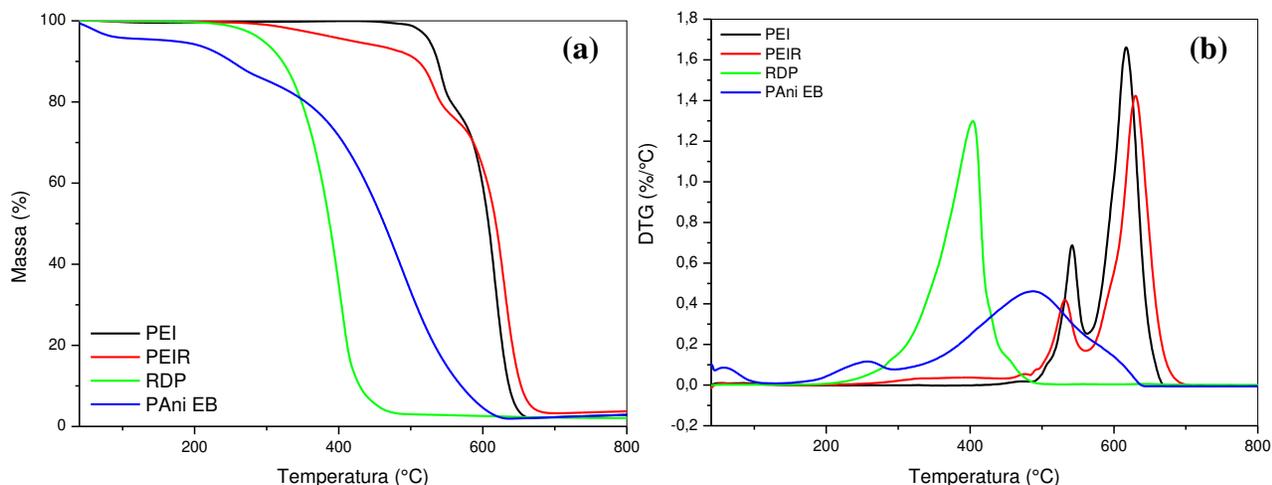
**Figura 33** – Modelo proposto por Du e colaboradores [180] para a formação de marcas cônicas.

## III.2 Caracterização dos compósitos

### III.2.1 Propriedades térmicas

Ensaio termogravimétricos foram realizados para a PEI plastificada e não plastificada, assim como para o plastificante puro - RDP (Figura 34). O RDP apresenta um evento de variação de massa de aproximadamente 98%, relativo provavelmente à sua evaporação, que se inicia em aproximadamente 300°C e apresenta taxa máxima de variação de massa a 403°C. Foram observados 2% de resíduo ao final da análise. Carroccio e colaboradores [176] estudaram a degradação da PEI em atmosfera inerte e observaram a presença de dois picos de degradação, o principal com taxa máxima de variação de massa a 510°C e o segundo, menos proeminente, com taxa máxima de variação de massa entre 600°C – 650°C, sendo ambos atribuídos a cisões da cadeia polimérica. Em atmosfera oxidante, a PEI pura apresenta dois eventos

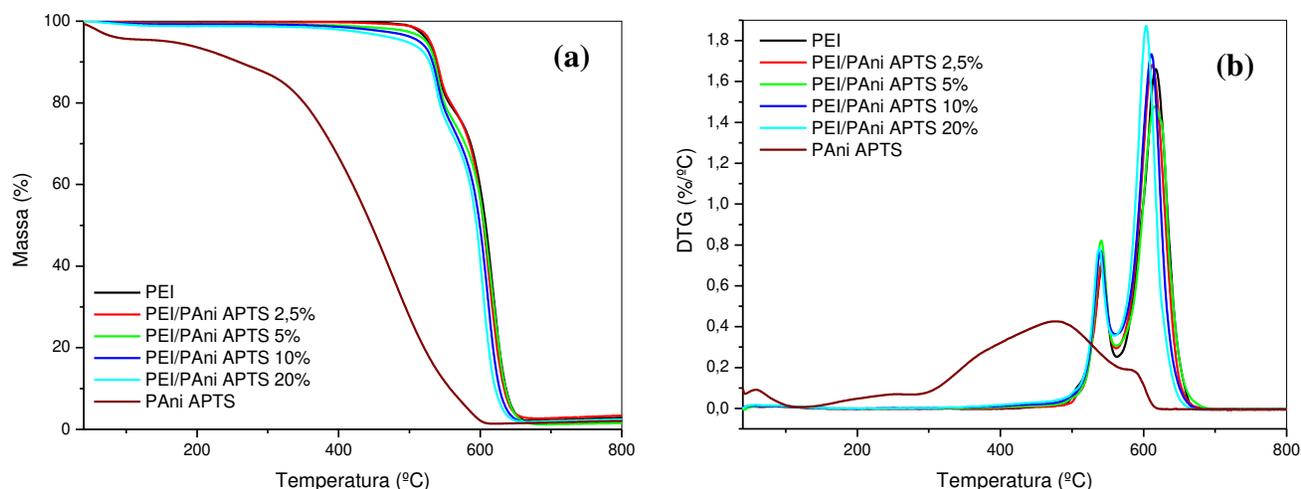
de perda de massa: o primeiro, de aproximadamente 22%, com taxa máxima de variação de massa a 540°C é atribuído provavelmente a cisão das cadeias poliméricas; o segundo, de aproximadamente 76%, com taxa máxima de variação de massa a 615°C, é atribuído provavelmente à degradação termo-oxidativa do material, gerando um resíduo de 3,7% ao final, o qual pode estar relacionado com aditivos utilizados na fabricação da PEI, levando-se em consideração que a PEI utilizada neste trabalho é um material comercial. Para a PEI plastificada ocorre um terceiro evento, atribuído à volatilização do plastificante, de aproximadamente 7,1%, com taxa máxima de variação de massa a 360°C. Os outros dois eventos correspondentes a degradação da PEI ocorrem sem aparente interferência da evaporação do plastificante. O resíduo para PEIR é de 4,5%.



**Figura 34** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEI, PEIR, RDP e PAni EB.

As curvas termogravimétricas para os compósitos PEI/PAni APTS encontram-se na Figura 35. Os compósitos apresentam comportamento similar a PEI pura, observando-se dois eventos de degradação térmica: o primeiro

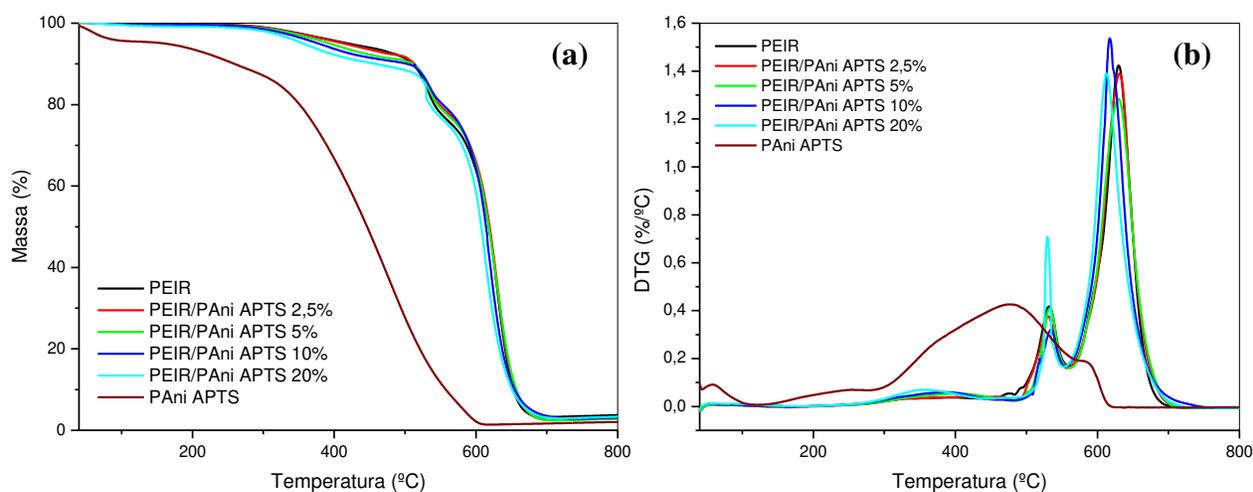
com taxa máxima de variação de massa em  $540^{\circ}\text{C}$  e o segundo com taxa máxima de variação de massa a  $615^{\circ}\text{C}$ . A temperatura em que a taxa máxima de variação de massa para os compósitos com 10% e 20% de PANi APTS encontra-se ligeiramente deslocada para valores menores,  $611^{\circ}\text{C}$  e  $603^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Tal fenômeno pode estar relacionado à degradação da matriz durante o processamento em presença de PANi APTS. A presença do ácido pode induzir a degradação por hidrólise da matriz de PEI, sendo que a extensão da mesma deve aumentar com o aumento da concentração da PANi APTS no compósito.



**Figura 35** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEI, PANi APTS e para os compósitos PEI/PANi APTS.

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas termogravimétricas para compósitos plastificados preparados com PANi APTS e com PANi CoAcn, respectivamente. Os compósitos apresentam comportamento similar ao observado para PEI plastificada, apresentando três etapas de perda de massa. A primeira é atribuída à degradação do plastificante, com taxa máxima de

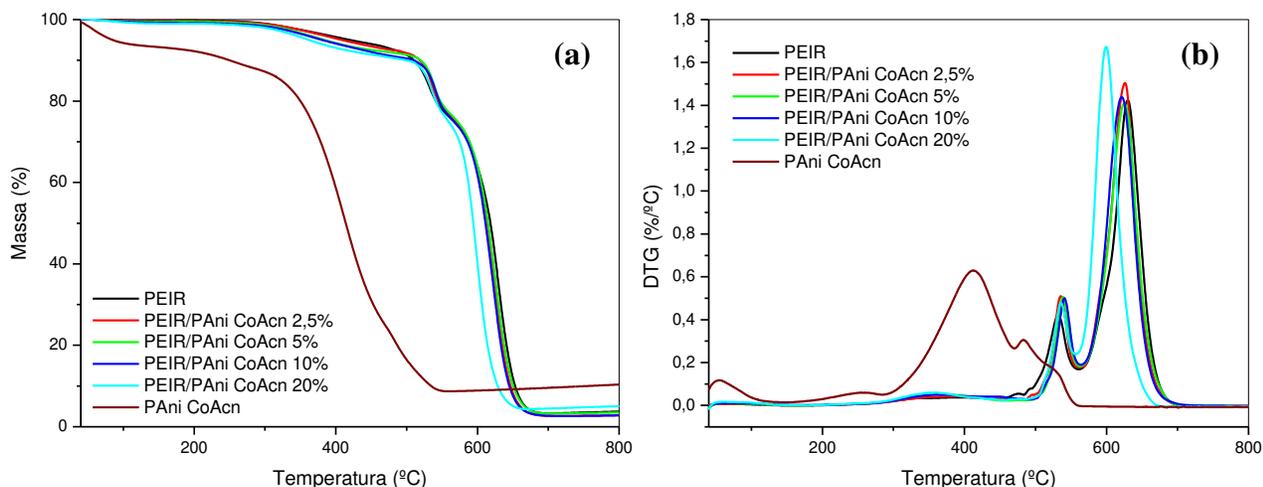
variação de massa a 360°C. A segunda está relacionada com a cisão das cadeias poliméricas, com taxa máxima de variação de massa a 532°C. A terceira etapa para os compósitos com PANi APTS, é atribuída a degradação termo-oxidativa do material, com taxa máxima de variação de massa a 629°C para os compósitos com até 5% de PANi e a 614°C para os compósitos com 10% e 20% de PANi. Para os compósitos com até 10% de PANi CoAcn a taxa máxima de variação de massa ocorre a 624°C e para o compósito com 20% de PANi este valor está deslocado para 599°C. A quantidade de resíduo de degradação para os compósitos PANi CoAcn aumenta com o aumento do teor de PANi.



**Figura 36** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEIR, PANi APTS e para os compósitos PEIR/PANi APTS.

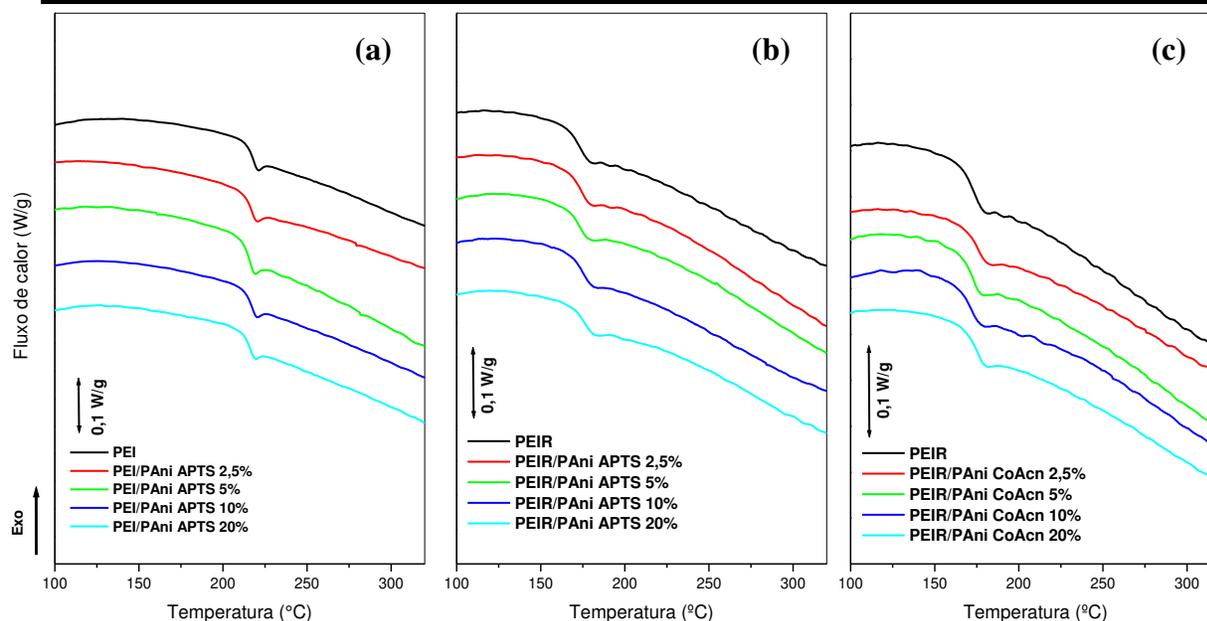
Para todos os compósitos observa-se que o perfil de degradação se assemelha ao da matriz de PEI plastificada. Tal comportamento sugere que a PEI altera a estabilidade térmica da PANi ou que simplesmente recobre as

partículas de PANi e desta forma atua na cinética de evolução dos produtos de degradação da PANi, sendo a segunda hipótese a mais provável.



**Figura 37** - Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para PEIR, PANi CoAcn e para os compósitos PEIR/PAni CoAcn.

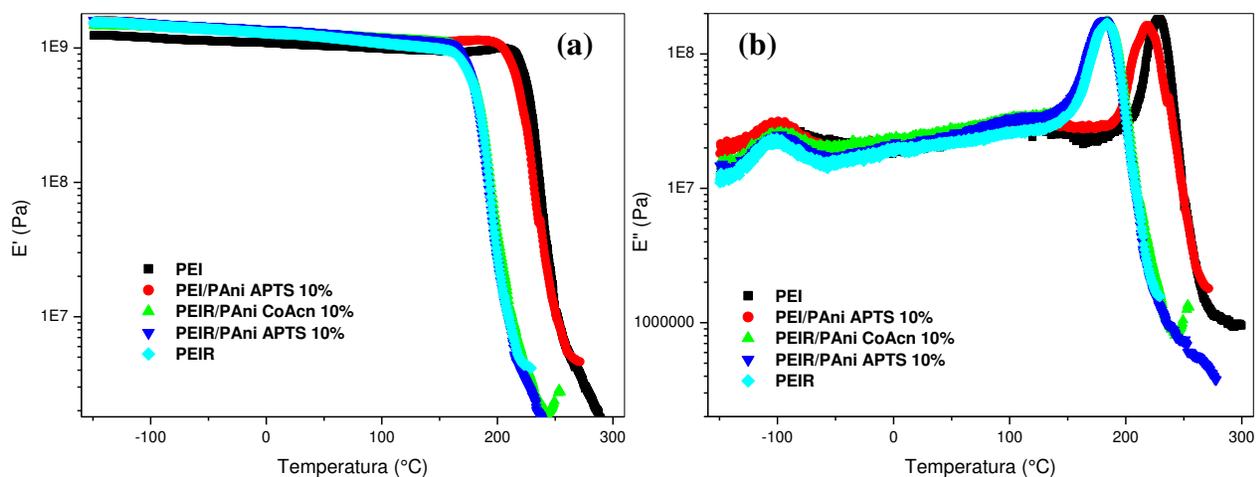
A análise de DSC dos compósitos não plastificados e dos compósitos plastificados também foi realizada e as curvas se encontram na Figura 38. Observa-se que a inclusão de PANi não altera a temperatura de transição vítrea da matriz tanto para os materiais não plastificados (Figura 38(a)), quanto para os materiais plastificados (Figura 38(b) e 38(c)), independentemente do dopante utilizado. Caso houvesse a formação de blendas miscíveis entre a matriz de PEI e a PANi ou a migração do dopante para a matriz, isto poderia levar a alteração da temperatura de transição vítrea. Portanto, a proposta inicial deste trabalho, de utilizar PANi como uma carga não passível de plastificação nas condições de processamento, mantém-se válida com estes resultados.



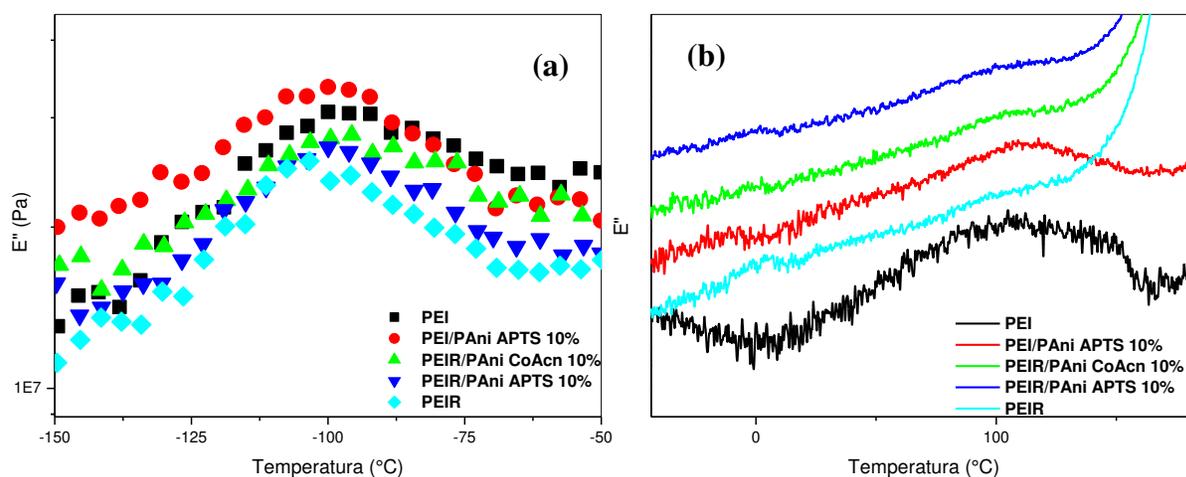
**Figura 38** – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do **Programa 2** para os compósitos: (a) PEI/PAni APTS; (b) PEIR/PAni APTS; (c) PEIR/PAni CoAcn.

Ensaio dinâmico-mecânico foram realizados para os compósitos com 10% de PAni, plastificados e não plastificados, e para PEI plastificada e não plastificada. As curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e do módulo de perda ( $E''$ ) encontram-se na Figura 39. As curvas de  $E' \times T$  mostram que acima da temperatura de transição vítrea o módulo diminui cerca de três ordens de grandeza para os materiais plastificados e não plastificados. As curvas de  $E'' \times T$  revelam novamente três transições ( $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ ). A transição  $\gamma$  (Figura 40(a)), é observada para todos os casos como um pico com máximo em aproximadamente  $-100^\circ\text{C}$ . A transição  $\beta$  (Figura 40(b)), é observada para PEI e para seu compósito com 10% de PAni APTS, como um pico com máximo em aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ , mais facilmente observada na Figura 40(b). Para a PEIR e para os compósitos plastificados a transição  $\beta$  se sobrepõe a transição  $\alpha$ , em  $184^\circ\text{C}$ , relacionada com a transição vítrea da

matriz. No caso dos materiais não plastificados, a transição  $\alpha$  ocorre em aproximadamente 228°C.

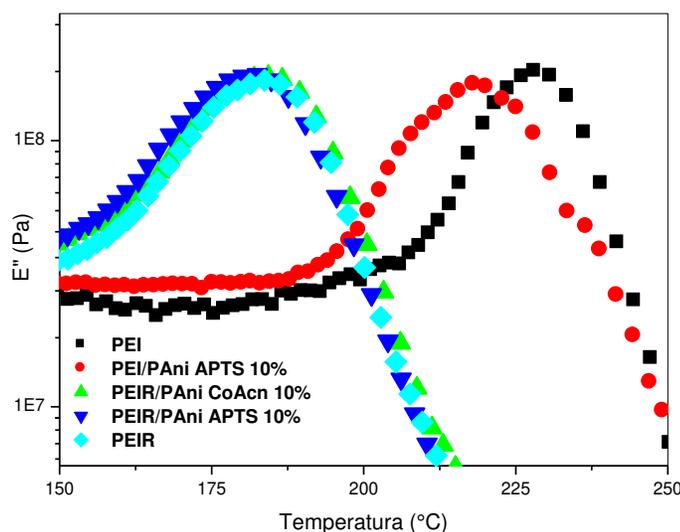


**Figura 39** – Comportamento dinâmico-mecânico para os compósitos com 10% de PAni e para a matriz de PEI, plastificados e não plastificados: (a) módulo de armazenamento; (b) módulo de perda.



**Figura 40** – Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos com 10% de PAni e para a matriz PEI, plastificados e não plastificados: (a) transição  $\gamma$ ; (b) transição  $\beta$ .

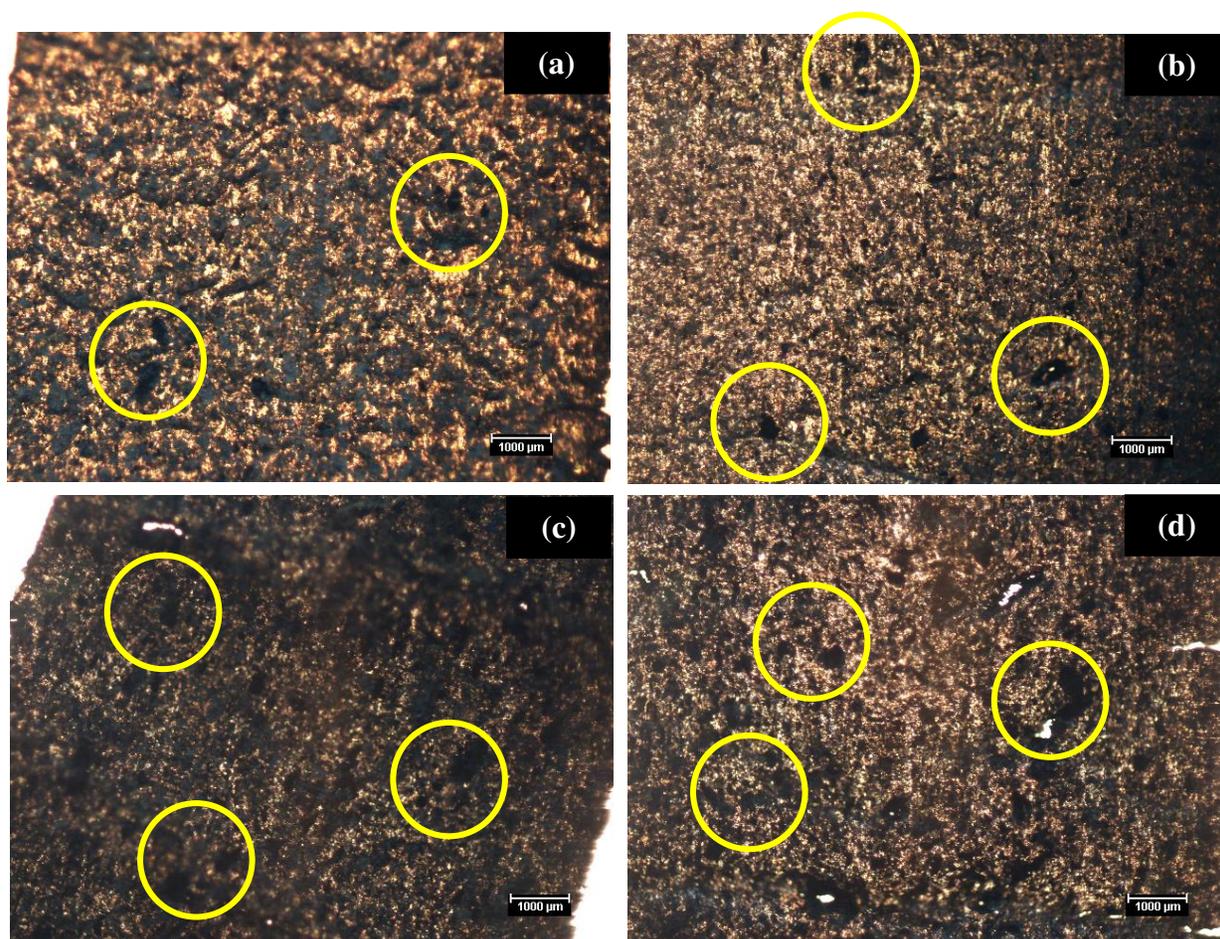
Para os materiais não plastificados observa-se um pico na curva  $E'' \times T$  (Figura 41) referente à transição  $\alpha$  um pouco mais largo e deslocado em  $10^\circ\text{C}$  para temperaturas menores em relação a transição  $\alpha$  da PEI. Tal comportamento difere do que é observado para os compósitos plastificados, para os quais a transição  $\alpha$  da matriz dos compósitos pouco difere da transição  $\alpha$  da matriz de PEI plastificada. Isto pode significar um maior nível de degradação para os materiais não plastificados devido à maior temperatura de processamento é a possível hidrólise da PEI induzida pelo ácido dopante. Para avaliar esta hipótese analisou-se por GPC a PEI e a fase PEI no compósito com 10% de PANi APTS. Os resultados revelam o aumento da polidispersidade para o compósito em relação à matriz pura (1,3 para 1,5) e também a diminuição da massa molar média numérica ( $M_{n_{PEI}}=78.000 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{n_{PEI/PAni APTS10}}= 64.000 \text{ g mol}^{-1}$ ), para PEI processada na presença de PANi e a temperaturas mais elevadas, confirmando a hipótese de degradação da matriz. Há ainda a possibilidade de que parte do ácido *p*-tolueno sulfônico difunda pela matriz plastificando-a, o que não foi confirmado pelo DSC.



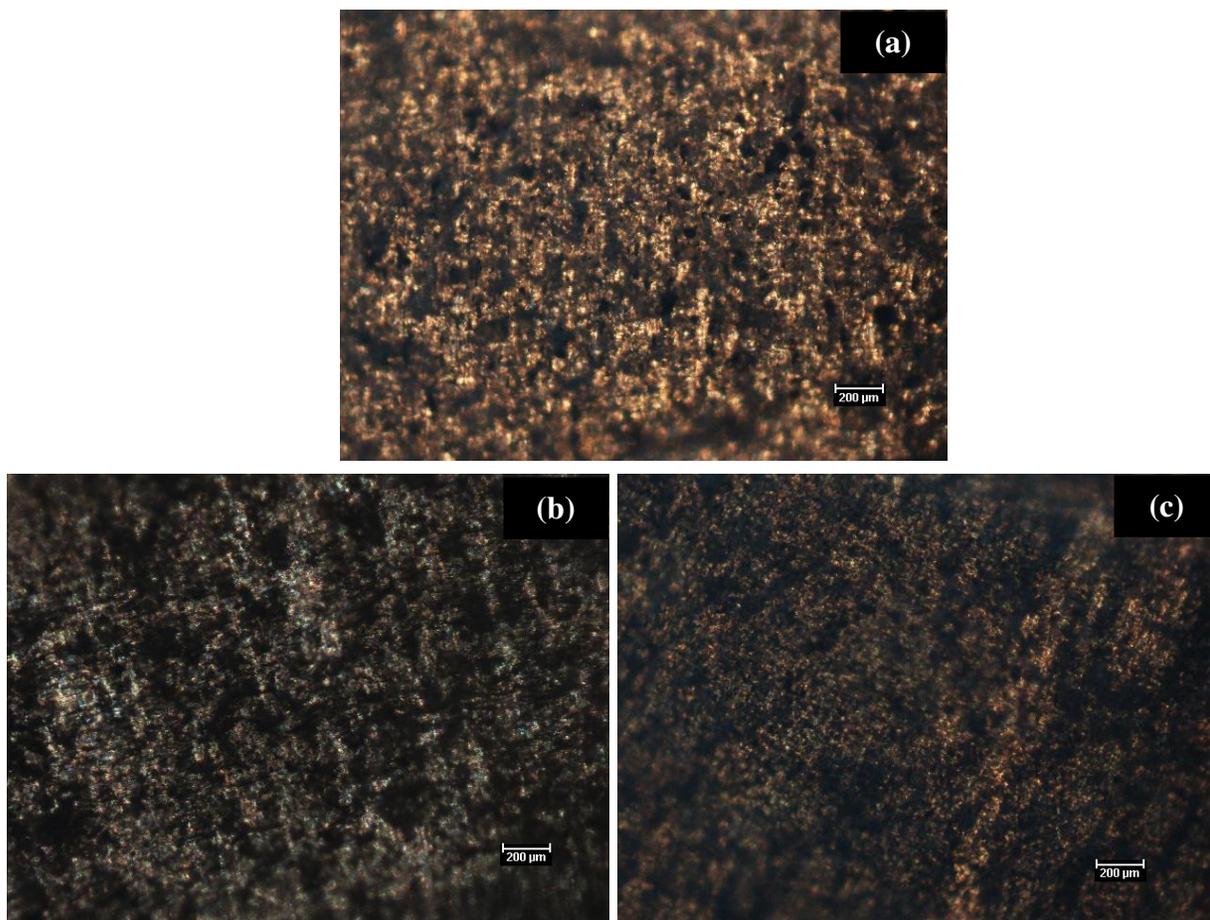
**Figura 41** – Transição  $\alpha$  para os compósitos com 10% de PANi e para a matriz PEI, plastificados e não plastificados.

### III.2.2 Propriedades morfológicas

A análise das micrografias obtidas por microscopia óptica (Figura 42 e Figura 43) revela a distribuição uniforme da PANi pela matriz de PEI, com alguns aglomerados destacados com os círculos amarelos, cuja quantidade aumenta com o aumento do teor da carga nos compósitos PEI/PAni APTS. A adição do plastificante proporciona materiais com distribuição mais uniforme das partículas de PANi, sendo este efeito ainda mais evidente para os compósitos PEIR/PAni CoAcn, conforme pode ser verificado na Figura 43.

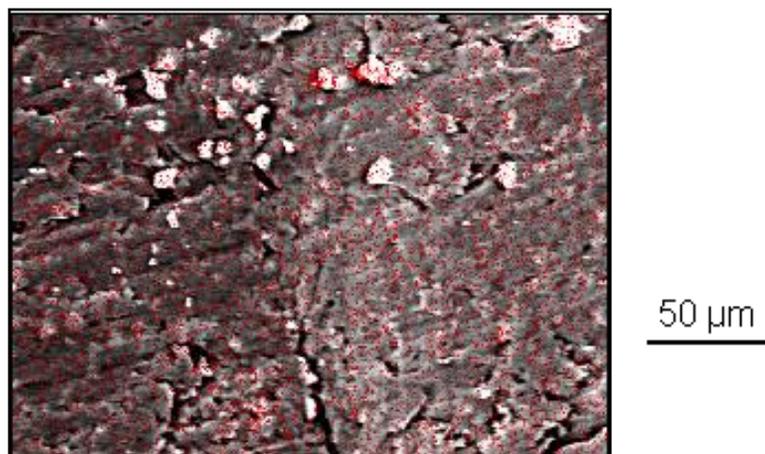


**Figura 42** - Micrografias óticas dos compósitos PEI/PAni APTS: (a) 2,5%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 20%.



**Figura 43** - Micrografias óticas dos compósitos: (a) PEI/PAni APTS 5%; (b) PEIR/PAni APTS 5%; (c) PEIR/PAni CoAcn 5%.

A distribuição das partículas de PAni CoAcn também foi estudada por SEM, utilizando-se a análise de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) para Co. A Figura 44 apresenta o mapeamento de Co em um filme microtomado do compósito com 10% de PAni CoAcn. Os pontos vermelhos representam as regiões com maior concentração de cobalto, as quais estão distribuídas uniformemente na matriz.



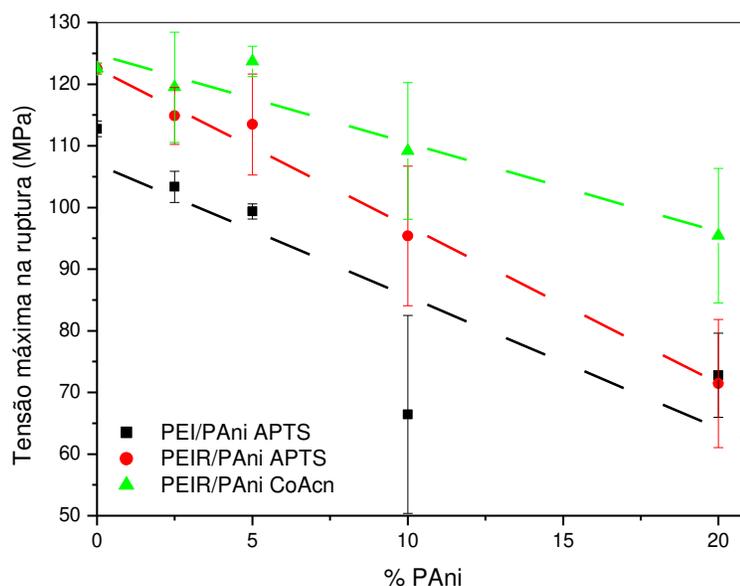
**Figura 44** - Micrografia de filme do compósito PEIR/PAni CoAcn 10% obtida por SEM e submetida a ensaio de mapeamento por EDS para cobalto.

Estes resultados indicam que a extrusão proporciona boa distribuição da carga pela matriz, porém ainda é possível observar a formação de aglomerados, os quais poderiam aumentar a fração mássica de PAni necessária para atingir o limite de percolação.

### III.2.3 Propriedades mecânicas

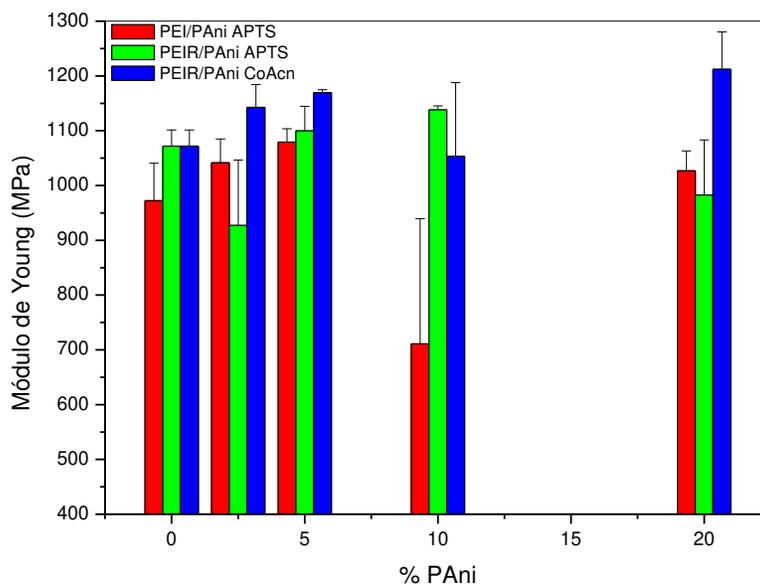
Os corpos de prova moldados por injeção para os compósitos com PAni APTS, plastificados e não plastificados, e PAni CoAcn foram submetidos a ensaios mecânicos de tração. A tensão máxima na ruptura e o módulo de Young de acordo com o teor de PAni encontram-se nas Figuras 45 e 46, respectivamente. Observa-se para os compósitos com PAni APTS maiores valores de tensão máxima para os materiais plastificados em relação ao não plastificados para teores de PAni APTS de até 10%. Tal comportamento pode estar relacionado a uma maior integridade da matriz devido às condições mais

brandas de processamento e a menor quantidade de dopante evaporado, e ao possível efeito “antiplastificante” do RDP na matriz de PEI [171, 172, 173]. Já para os compósitos com 20% de PANi APTS a tensão máxima na ruptura não difere entre o plastificado e o não plastificado. Possivelmente efeitos relacionados a características da carga sobrepujam os demais efeitos. Os compósitos plastificados preparados com PANi CoAcn apresentaram tensão máxima na ruptura superior aos compósitos com PANi APTS para todas as composições, sendo que para os compósitos com até 10% de PANi CoAcn foram observados valores de tensão máxima na ruptura similares aos observados para a PEI pura. Tais resultados indicam que a presença do ácido *p*-tolueno sulfônico provoca maior degradação das propriedades mecânicas da PEI do que o complexo de cobalto, o que pode estar relacionado com a hidrólise da PEI catalisada pelo ácido *p*-tolueno sulfônico.



**Figura 45** - Tensão máxima na ruptura para os compósitos de PEI/PAni APTS, plastificados ou não, e PEIR/PAni CoAcn.

Os valores de módulo de Young são da mesma ordem de grandeza (GPa) para todos os compósitos e para a PEI pura. Os compósitos com 20% de PANi CoAcn apresentaram maior módulo comparativamente aos compósitos com PANi APTS, o que uma vez mais pode ser relacionado com um processo de degradação da matriz catalisado pelo ácido dopante.



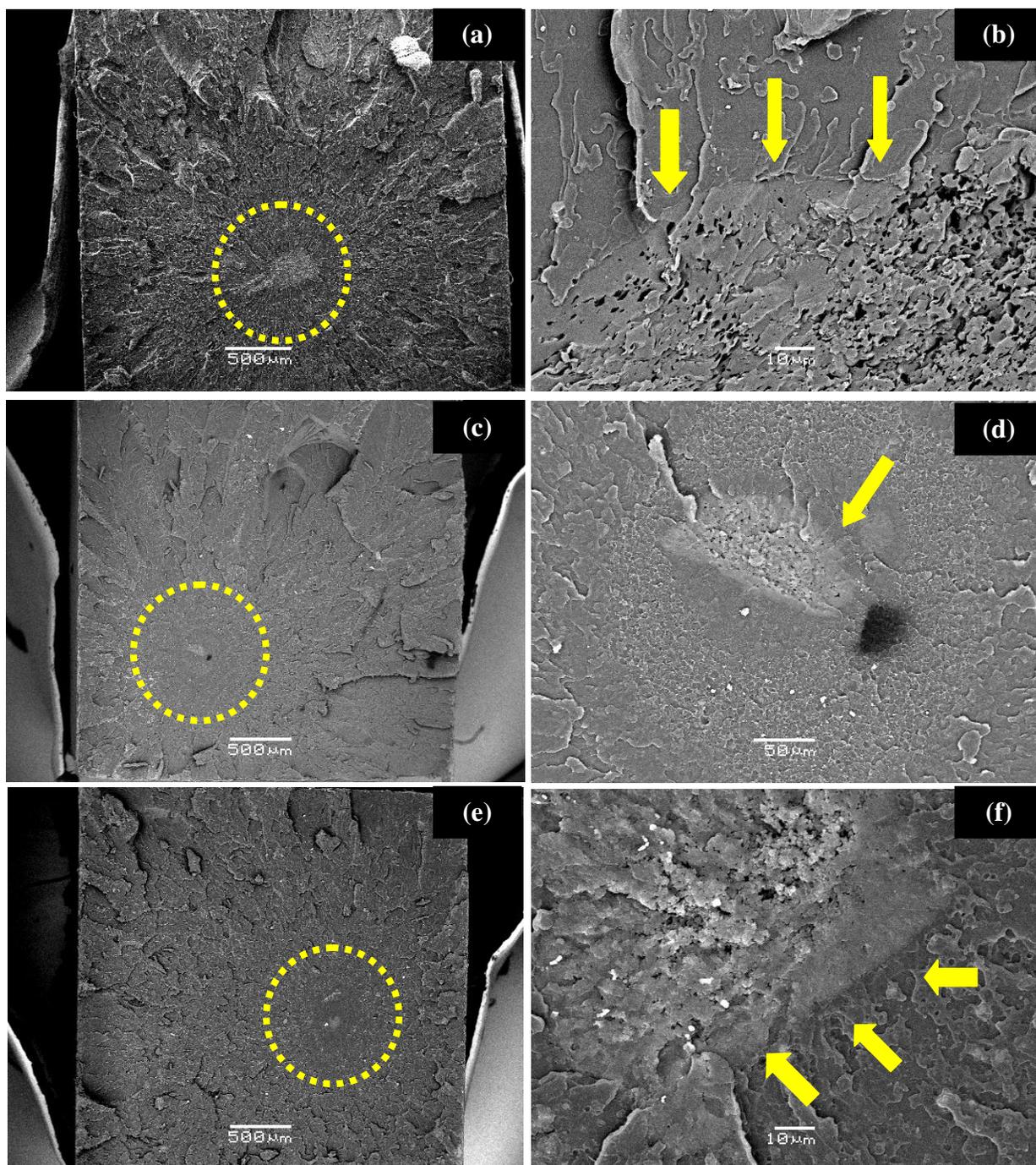
**Figura 46** – Módulo de Young dos compósitos PEI/PAni APTS, PEIR/PAni APTS e PEIR/PAni CoAcn.

Na Figura 47 podem ser vistas as micrografias da fratura dos corpos de prova dos compósitos PEI/PAni APTS 10%, PEIR/PAni APTS 10% e PEIR/PAni CoAcn 10% submetidos a ensaio de tração. A análise das micrografias revela que a fratura dos corpos de prova se inicia invariavelmente em regiões onde se concentra a carga de PANi (destacadas na Figura 47) e se propaga de forma radial (Figuras 47(a), (c) e (e)). Os aglomerados de PANi atuam, então, como concentradores de tensão mecânica. Os aglomerados são claramente maiores para o compósito sem a presença de plastificante, assim

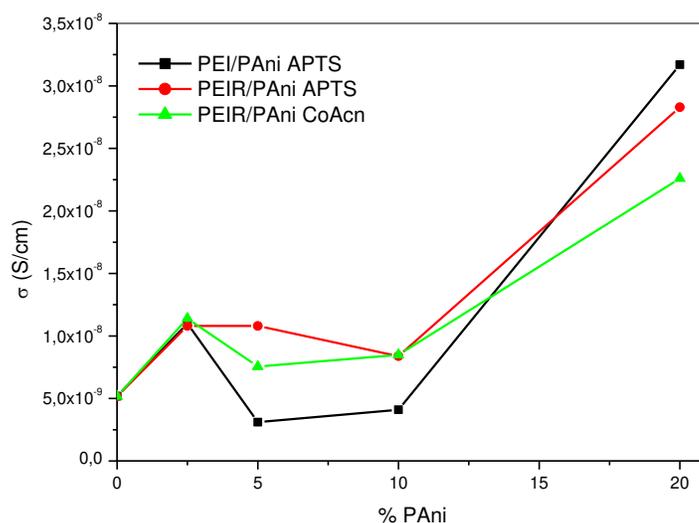
como foi observado na Figura 42, apresentando dimensões da ordem de até 500  $\mu\text{m}$  para o compósito sem plastificante e diminuindo para cerca de 50 – 100  $\mu\text{m}$  para os compósitos plastificados. Uma hipótese para explicar tal comportamento é que a inserção do plastificante pode ter levado a diminuição da tendência de aglomeração da PANi, envolvendo as partículas devido a sua boa molhabilidade para polímeros que apresentam grupos polares, assim como a PEI, diminuindo assim os efeitos eletrostáticos que poderiam levar a aglomeração. As imagens ainda revelam uma boa adesão entre a PEI e a PANi, independentemente do dopante da PANi ou da plastificação ou não da matriz (Figuras 47(b), (d) e (f)).

### **III.2.1 Propriedades elétricas**

Os ensaios de condutividade elétrica superficial foram realizados para os compósitos utilizando-se o método 4 pontas (Figura 48). Os materiais se comportam como isolantes e, portanto, o método 4 pontas não é o mais adequado, já que seu limite de detecção se encontra em aproximadamente  $10^{-10}$  S/cm [156]. Desta forma, este método foi utilizado apenas com o intuito de acompanhar a tendência na condutividade elétrica dos materiais obtidos. É possível observar a tendência de um salto na condutividade elétrica para os compósitos com 20% de PANi, o que poderia estar relacionado a aproximação do limite de percolação. Deve-se lembrar que o limite de percolação teórico para cargas esféricas é de aproximadamente 16% [141]. Resultados iniciais das propriedades dielétricas dos compósitos encontram-se no Anexo III e suportam o fato de que o limite de percolação não foi atingido.



**Figura 47** - Micrografias obtidas por SEM dos corpos da fratura dos corpos de prova tracionados: (a) e (b) PEI/PAni APTS 10%; (c) e (d) PEIR/PAni APTS 10%; (e) e (f) PEIR/PAni CoAcn 10%.



**Figura 48** – Condutividade elétrica superficial obtida para os compósitos por meio do método 4 pontas.

Trabalhos na literatura citam blendas de PANi APTS com polímeros de engenharia como poli(tereftalato de etileno) (PET) e Noryl®, preparados em um misturador interno operando a 260°C – 270°C e 30 rpm por aproximadamente 5 minutos, alcançando condutividade elétrica na faixa de  $10^{-5}$  S/cm e  $10^{-7}$  S/cm, respectivamente [181]. Para os compósitos com PET o limite de percolação encontrado foi de 6,4% em massa e para os compósitos com Noryl® foi de 4,8% em massa. Araújo [139] preparou compósitos de PANi dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico (PANi ADBS) também com Noryl® e com poliestireno de alto impacto (HIPS). Para os compósitos com Noryl® e 40% de PANi ADBS foi obtido um aumento de até 8 ordens de grandeza na condutividade elétrica. Para os compósitos com HIPS, foram obtidos materiais com boas propriedades mecânicas e valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^{-10}$  S/cm e  $10^{-5}$  S/cm para os compósitos com 10% e 30% de PANi ADBS, respectivamente. Em relação a ambos os

trabalhos existem diferenças no tempo de mistura e no cisalhamento em relação à metodologia utilizada neste trabalho. No primeiro caso, apesar de o processamento haver sido em um misturador interno, o tempo de residência foi maior ao utilizado neste trabalho, o que pode levar a melhor dispersão da carga. No segundo exemplo, o processamento foi realizado também em uma extrusora dupla rosca, porém em escala piloto. Apesar de trabalhos recentemente realizados em nosso grupo demonstrarem que a taxa de cisalhamento obtida em processamento de compósitos com fibras de Curauá é maior quando realizada na mini-extrusora em relação à extrusora piloto em que foi realizado o trabalho de Araújo, a presença de elementos de mistura na rosca utilizada em escala piloto somada ao maior tempo de residência podem também proporcionar a obtenção de uma melhor dispersão. Além disso, outro ponto relevante em relação às medidas de condutividade elétrica realizadas é o fato que todas as pastilhas foram injetadas, o que pode levar ao alinhamento das cargas e provocar o aumento do limite de percolação [153].



---

## CONCLUSÕES FINAIS

Compósitos plastificados e não plastificados PEI/PAni foram obtidos por meio de extrusão. A análise termogravimétrica revelou que a adição do plastificante ou da PAni não causou alterações no mecanismo de degradação da PEI. A análise de DSC revelou que a adição de PAni não causou alteração na temperatura de transição vítrea, o que descarta a formação de blendas miscíveis entre a PAni e a PEI e, em conjunto com as morfologias observadas por microscopia óptica, suporta a idéia de utilização da PAni como uma carga.

A tensão máxima na ruptura para PEI contendo plastificante é maior em comparação a PEI pura, ao contrário do esperado, podendo ser atribuída esta alteração ou às condições mais brandas de processamento, que poderiam minimizar a degradação térmica da matriz, ou a um efeito “antiplastificante” do RDP, efeito este que foi suportado por meio de estudos da influência da quantidade de plastificante nas propriedades da PEI. Observou-se ainda que a adição deste plastificante causa alterações nos mecanismos de fratura dinâmica da PEI, a qual é caracterizado pela formação de marcas cônicas na superfície da amostra após a fratura, cujas formas estão relacionadas às velocidades relativas de diferentes frentes de fratura. A análise morfológica revelou ainda uma melhor dispersão da PAni para os materiais plastificados, sendo esta dispersão ainda melhor para os materiais com PAni CoAcn. Este efeito, somado à ação catalítica do ácido *p*-tolueno sulfônico na hidrólise da PEI, podem explicar as melhores propriedades mecânicas observadas para os compósitos PEI/PAni CoAcn, os quais apresentaram propriedades mecânicas similares a PEI pura para composições com até 10% de carga. A análise da fratura dos corpos de prova dos compósitos submetidos a ensaios de tração revela boa adesão entre a PEI e a PAni, o que era esperado devido as

similaridades estruturais observadas para ambos os polímeros. Todos os compósitos preparados apresentam condutividade elétrica na faixa de materiais isolantes, e apesar de o método 4 pontas não ser o mais adequado para obtenção dos valores precisos de condutividade elétrica, foi possível observar que os compósitos começam a aumentar sua condutividade elétrica quando a porcentagem em massa de PANi atinge 20%, o que está de acordo com o esperado pelas teorias de percolação para cargas globulares.

## PROPOSTAS PARA CONTINUIDADE DO PROJETO

A obtenção de compósitos poliméricos condutores de eletricidade é hoje uma grande preocupação e, com o crescimento cada vez mais acelerado do setor de eletrônico e de telecomunicações, o desenvolvimento de materiais que somem condutividade elétrica a condições para aplicação nos mais diversos ambientes, isto é materiais que apresentem propriedades térmicas e mecânicas diferenciadas, devem receber cada dia maior atenção.

Uma interessante proposta para preparação de compósitos PEI/PAni é o estudo de compósitos ou blendas preparados por *casting*, o que poderia levar a limites de percolação mais baixos e a materiais mais condutores, de acordo com alguns resultados observados na literatura para blendas e compósitos de PAni. A boa adesão observada entre matriz e carga observada para os compósitos preparados neste projeto indica que estas blendas podem apresentar boa interação entre as fases.

Outra possibilidade para utilização das propriedades mecânicas e térmicas da PEI e das propriedades elétricas da PAni é a preparação de sensores, utilizando-se a PEI como um suporte para *coatings* feitos a partir de PAni. Estes sensores poderiam ser utilizados para detecção em atmosferas a temperaturas elevadas, com possibilidade de utilização na faixa de temperatura de aproximadamente 200°C.



**Anexo I – PANi CuCl<sub>2</sub>, PANi Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> e PANi Na<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>.**

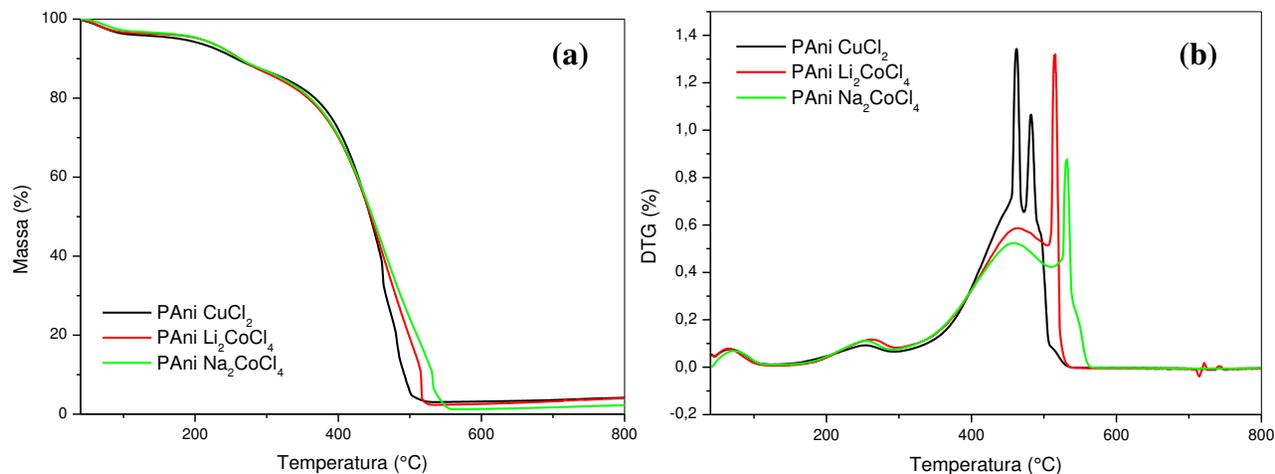
Como descrito no item 3.1.1, foram realizados testes com outros dopantes além do ácido *p*-tolueno sulfônico e do complexo de cobalto com acetonitrila. Dois destes testes foram realizados utilizando-se a estratégia de pseudoprotonação, preparando-se soluções de CoCl<sub>2</sub> em solução saturada de LiCl e NaCl. Em ambos os sistemas a dopagem seria realizada com o íon metálico pequeno (Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>) atuando como o próton e um complexo de Li[CoCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ou Na[CoCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> atuando como contra-íon. Outra estratégia envolvia a dopagem em solução aquosa com CuCl<sub>2</sub>. Tal estratégia já havia sido relatada na literatura, porém em meio acidificado [87].

Os resultados obtidos de condutividade elétrica encontram-se na Tabela 6 a seguir. É possível observar que a PANi dopada com o complexo de Co e Li apresenta os maiores valores de condutividade elétrica. O valor de condutividade elétrica obtido é cerca de duas ordens de grandeza superior ao obtido para o sistema Na e Co. Tal comportamento pode ser explicado levando em consideração o tamanho do íon Na<sup>+</sup> e do íon Li<sup>+</sup>. O maior tamanho do Na<sup>+</sup> dificulta a difusão e a acomodação deste íon entre as cadeias poliméricas em comparação ao obtido para o sistema com Li<sup>+</sup>. Já o complexo de CuCl<sub>2</sub> em água não dopou praticamente a cadeia de PANi, apresentando valores de condutividade elétrica próximo aos observados para a PANi EB (10<sup>-9</sup> S/cm).

**Tabela 6** - Condutividade elétrica superficial de algumas das PANi sintetizadas.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade Elétrica (S/cm)</b>
<b>PAni CuCl<sub>2</sub></b>	$(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-8}$
<b>PAni Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub></b>	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
<b>PAni Na<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub></b>	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-6}$

Foram realizados também ensaios preliminares de análise termogravimétrica em atmosfera oxidante para as PANi sintetizadas. As curvas termogravimétricas e a derivada destas curvas encontram-se na Figura 49. Observa-se pelas curvas termogravimétricas que todas as amostras apresentam perfil similar de degradação e estabilidade térmica na temperatura de processamento dos compósitos. As três curvas apresentam uma variação de massa de aproximadamente 5% até 100°C, atribuída à umidade residual. Um segundo evento ocorre na faixa de 200°C, o qual pode estar relacionado a saída de moléculas voláteis como oligômeros. O evento principal de degradação da PANi apresenta a principal diferença entre os materiais. Observa-se para a PANi dopada com CuCl<sub>2</sub> a presença de dois eventos separados de perda de massa, enquanto que para as PANi dopadas com Co observou-se apenas um pico de degradação em ambos os casos. Estes resultados indicam uma vez mais que a identidade do dopante afeta os mecanismos de degradação termo-oxidativa da PANi.



**Figura 49** – Curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (a) e suas derivadas (b) para as PANi obtidas em escala laboratorial e não utilizadas na preparação dos compósitos.

## **Anexo II – Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas.**

### **Experimental**

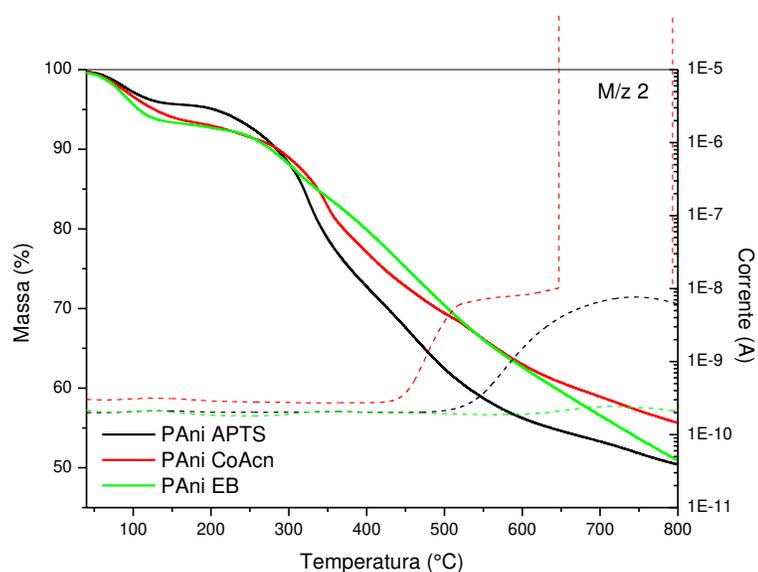
Ensaio termogravimétrico acoplado a um sistema de análise de gases por espectrometria de massas foram realizados para as PANi sintetizadas em um TG/DTA Setsys Evolution Setaran Instrumentation (IQ – UNICAMP) acoplado a um sistema de análise de gases Omnistar™ Thermostar™ modelo GSD 301 Pfeiffer Vacuum, utilizando um detector de CH-TRON (IQ – UNICAMP). As amostras foram aquecidas de 20°C até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo constante de nitrogênio a 10 ml/min.

### **Resultados**

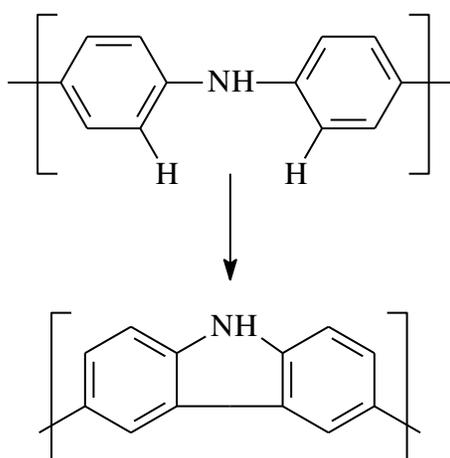
Foram obtidos alguns resultados preliminares dos produtos de degradação proveniente da análise termogravimétrica realizada em atmosfera inerte das PANi sintetizadas utilizando-se um detector de massas acoplado a análise.

A análise do fragmento de massa  $M/z$  2 (Figura 50), relativo a moléculas de hidrogênio revela diferentes comportamentos para as amostras dopadas em relação à PANi EB. Observa-se a produção de  $H_2$  para temperaturas acima de 450°C para a PANi CoAcn e 550°C para a PANi APTS e PANi EB. A produção de  $H_2$  é mais expressiva para os materiais dopados em relação à PANi EB, sendo que para a PANi CoAcn a intensidade do sinal chega a saturar o detector para temperaturas acima de 650°C. A produção de  $H_2$  a altas temperaturas é relatada na literatura [78] e relacionada à fusão de grupos reduzidos da PANi formando unidades carbazóis (Figura 51). Não foi

observado a formação de  $H_2$  na faixa de temperatura proposta para a reticulação da PANi de acordo com o modelo de Scher [162].



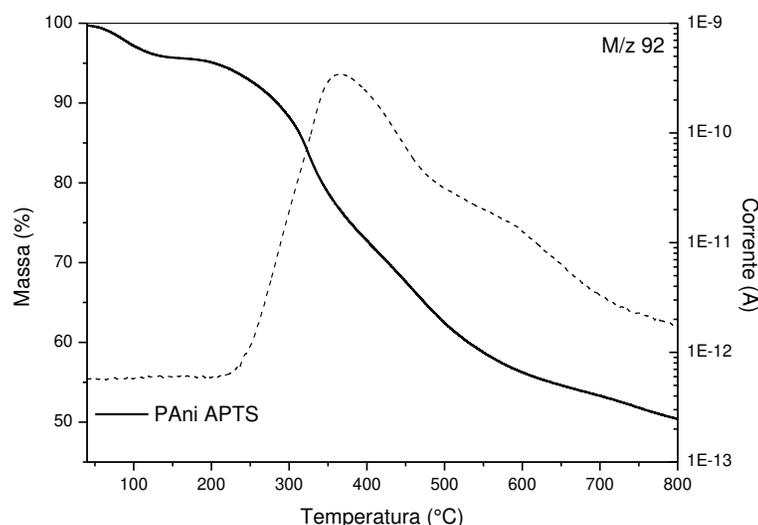
**Figura 50** – Análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas para detecção de fragmentos com  $M/z$  2 para as PANi sintetizadas.



**Figura 51** – Formação de grupos carbazóis pela fusão de grupos reduzidos a altas temperaturas para a PANi [78].

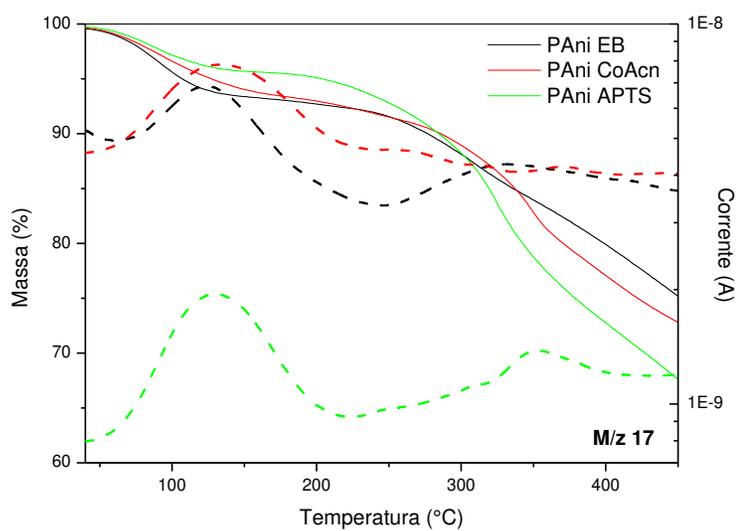
A análise do fragmento de  $M/z$  92 para a PANi APTS, o qual pode estar relacionado a saída de tolueno, permite monitorar a degradação do ácido

dopante, a qual ocorre a partir de aproximadamente 200°C (Figura 52) e se estende por toda faixa de temperatura de degradação.



**Figura 52** - Análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas para detecção de fragmentos com M/z 92 para PANi APTS.

A análise do fragmento de massa M/z 17, referente ao íon hidroxila, permite acompanhar a saída de água (Figura 53). Os resultados confirmam a saída de água adsorvida até aproximadamente 200°C para todas as amostras de PANi. É possível observar um segundo evento de saída de água a aproximadamente 300°C, a qual deve estar relacionado a água de hidratação citada por Mitzakoff [13]. Outros fragmentos também são encontrados, porém são necessárias mais análises para que conclusões possam ser obtidas.



**Figura 53** - Análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas para detecção de fragmentos com M/z 17 para as PANi sintetizadas.

## Anexo III – Propriedades dielétricas

### Metodologia

Para avaliação das propriedades dielétricas dos compósitos foram determinadas a permissividade complexa ( $\epsilon_r$ ) e a permeabilidade complexa ( $\mu_r$ ) utilizando-se um analisador de rede vetorial 8510 (IMA – CTA) (Figura 54). As medidas foram realizadas à temperatura de 20°C e 50% de umidade, na faixa de frequência da banda X, entre 8,2 GHz e 12,4 GHz [182].

Foi utilizado como referência o Teflon, que apresenta  $\epsilon_r = 2,03 - i 0,0008$ , constante em toda a banda X.



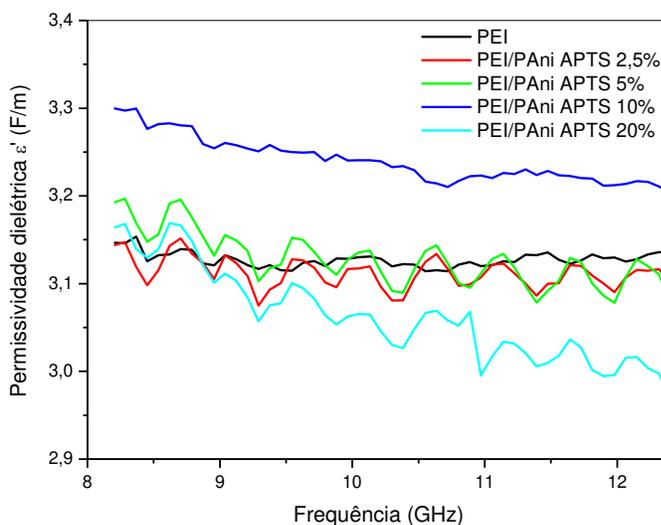
**Figura 54** – Analisador de redes vetorial 8510C.

### Resultados

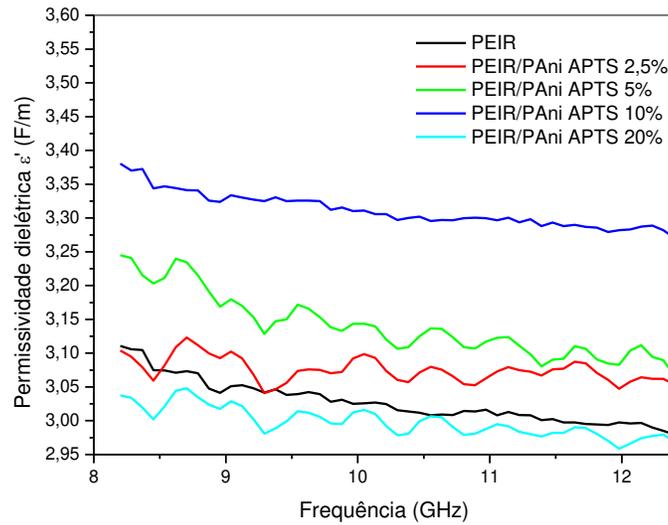
A permissividade dielétrica representa a capacidade de um material de se polarizar sob a ação de um campo elétrico. A permissividade dielétrica pode ser dividida em uma componente real e uma componente imaginária ( $\epsilon'$

e  $\epsilon''$ , respectivamente), sendo que  $\epsilon'$  representa o armazenamento de energia no meio (similar ao módulo elástico em ensaios dinâmico-mecânicos).

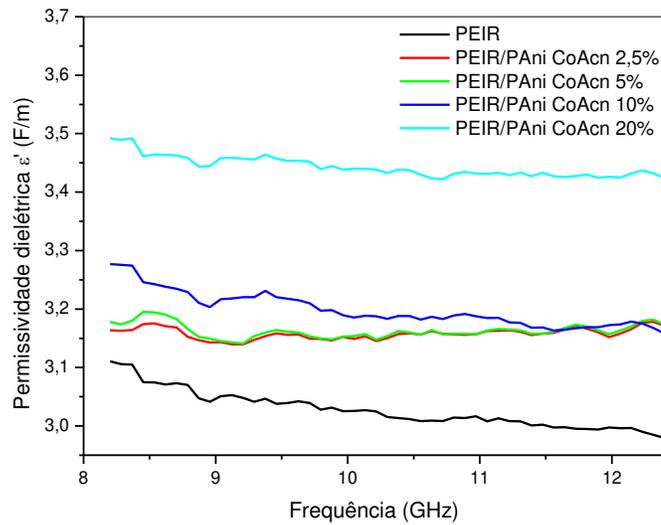
A permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) obtida para os compósitos com PANi APTS, plastificados ou não, e com PANi CoAcn encontram-se nas Figuras 55, 56 e 57. Em geral, observa-se que a permissividade aumenta com a adição de PANi, um material mais condutor e polarizável que a matriz de PEI. Para os compósitos com PANi APTS a permissividade dielétrica diminui para as composições com 20% de carga. O mesmo não foi observado para os compósitos com PANi CoAcn para o mesmo teor de carga, o que poderia estar relacionado a formação de bolhas nos compósitos com PANi APTS devido a evolução do dopante durante o processamento.



**Figura 55** – Permissividade dielétrica para os compósitos PEI/PAni APTS na faixa de frequências da Banda X.



**Figura 56** – Permissividade dielétrica para os compósitos PEIR/PAni APTS na faixa de frequências da Banda X.



**Figura 57** – Permissividade dielétrica para os compósitos PEIR/PAni CoAcn na faixa de frequências da Banda X.

Estes resultados servem também como um indicativo do fato que o limite de percolação não foi atingido para os compósitos preparados, já que quando esta condição fosse alcançada dever-se-ia observar um salto no valor da permissividade dielétrica dos compósitos. Os valores de permissividade obtidos são na faixa de poliimidas e para melhor avaliação da capacidade de utilização destes materiais como EMIS (sigla em inglês para material absorvedor de radiação eletromagnética) [182] seriam ainda necessários ensaios de perda por reflexão e absorção de radiação eletromagnética. Porém, os baixos valores de  $\epsilon'$  obtidos indicam que estes materiais não são promissores para esta aplicação.



---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. **Rupprecht, L.** *Conductive polymers and plastics in industrial applications*. NY : Plastics Design Library, 1999. 1-884207-77-4.
2. **Fox, R. T.; Wani, V.; Howard, K. E.; Bogle, A. e Kempel, L.** Conductive polymer composite materials and their utility in eletromagnetic shielding applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, Vol. 108, p. 2558 - 2566.
3. **Das, N. C.; Chaki, T. K.; Khastgir, D. e Chakraborty, A.** Electromagnetic shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends. *Adv. Polym. Tech.* 3, 2001, Vol. 20, p. 226 - 236.
4. **Panwar, V.; Park, J.; Park, S.; Kumar, S. e Mehra, R. M.** Electrical, dielectric, and eletromagnetic shielding properties of polypropylene-graphite composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, Vol. 115, p. 1306 - 1314.
5. **Sachdev, V. K.; Patel, K.; Bhattacharya, S. e Tandon, R. P.** Electromagnetic interference shielding of graphite/acrylonitrile butadiene styrene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, Vol. 120, p. 1100 - 1105.
6. **Das, N. C. e Maiti, S.** Electromagnetic interference shielding of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate composites. *J. Mater. Sci.* 2008, Vol. 43, p. 1920 - 1925.
7. **Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K. e Galiotis, C.** Carbon-nanotube polymer composite: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progr. Polym. Sci.* 2009, Vol. 35, p. 357 - 401.
8. **Nguyen, D. A.; Lee, Y. R.; Raghu, A. V.; Jeong, H. M.; Shin, C. M. e Kim, B. K.** Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet. *Polym. Int.* 2009, Vol. 58, p. 412 - 417.
9. **Gelves, G. A., Al-Saleh, M. H. e Sundararaj, U.** Highly eletrically conductive and high performance EMI shielding nanowire/polymer nanocomposites by miscible mixing and precipitation. *J. Mater. Chem.* 2011, Vol. 21, p. 829 - 836.
10. **Geetha, S.; Satesh Kumar, K. K.; Rao, C. R. K.; Vijayan, M. e Trivedi, D. C.** EMI shielding: methods and materials - A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, Vol. 112, p. 2073 - 2086.
11. **Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K. e Lee, J. H.** Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progr. Polym. Sci.* 2009, Vol. 34, p. 783 - 810.
12. **Zhang, K. e Jing, X.** Preparation and characterization of polyaniline with high electrical conductivity. *Polym. Adv. Tech.* 2009, Vol. 20, p. 689 - 695.
13. **Mitzakoff, S.** *Blendas de polianilina e plásticos de engenharia*. : Dissertação de Mestrado (IQ - UNICAMP), 1997.

- 
14. **Ameen, S., Akhtar, M. S. e Husain, M.** A review on synthesis processing, chemical and conduction properties of polyaniline and its nanocomposites. *Sci. Adv. Mater.* 2010, Vol. 2, p. 441 - 462.
15. **Anand, J., Palaniappa, S. e Sathyanarayana, D. N.** Conducting polyaniline blends and composites. *Prog. Polym. Sci.* 1998, Vol. 23, p. 993 - 1018.
16. **Bhattacharya, A. e De, A.** Conducting composites of polypyrrole and polyaniline. A review. *Prog. Solid State Ch.* 1996, Vol. 24, p. 141 - 181.
17. **Pud, A.; Orgutsov, N.; Korzhenko, A. e Shapoval, G.** Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progr. Polym. Sci.* 2003, Vol. 28, p. 1701 - 1753.
18. **Martins, C. R.** *Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização.* Campinas : Tese de Doutorado (IQ - UNICAMP), 2002.
19. **Virtanen, E.; Laskso, J.; Ruohonen, H.; Vakiparta, K.; Jarvinen, H.; Jussila, M.; Passiniemi, P. e Osterholm, J.-E.** Electrically conductive compositions based on processible polyanilines - PANIPOL™. *Synth. Met.* 1997, Vol. 84, p. 113 - 114.
20. **Inzelt, G.** *Conducting Polymers: A new era in electrochemistry.* Leipzig : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 978-3-540-75930-0.
21. **Shirakawa Louis, H. E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K. e Heeger, A. J.** Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogens derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>X</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, p. 578 - 580.
22. **Chiang, C. K.; C. R. Jr., Fincher; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C. e MacDiarmid, A. G.** Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977, Vol. 39, p. 1098 - 1101.
23. **MacDiarmid, A. G.** Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synth. Met.* 2002, Vol. 125, p. 11 - 22.
24. Nobelprize.org. [Online] [Cited: Dezembro 04, 2011.] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/press.html).
25. **Park, S. M. e Lee, H. J.** Recent advances in electrochemical studies of  $\pi$ -conjugated polymers. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 2005, Vol. 26, p. 697 - 706.
26. **Saroop, M., Ghosh, A. K. e Mathur, G. N.** Polyaniline based conductive polymers – an overview. *Int. J. Plastics Tech.* 2005, Vol. 7, p. 41 - 61.
27. **Elschener, A.; Kirchmeyer, S.; Lövenich, W.; Merker, U. e Reuter, K.** *PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conducting polymer.* Florida : CRC Press, 2011. 978-1-4200-6911-2.
-

- 
28. **MacDiarmid, A. G. e Epstein, A. J.** Polyanilines - A novel class of conducting polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989, Vol. 88, p. 317 - 332.
29. **Mortimer, R. J.** Organic electrochromic materials. *Electrochim. Acta.* 1999, Vol. 44, p. 2971 - 2981.
30. **MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Hiang, N. S.; Mu, S. L.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W. e Yaniger, S. I.** Polyaniline – Interconversion of metallic and insulating forms. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985, Vol. 121, p. 173 - 180.
31. **Runge, F. F.** Über einige Producte den Steinkohlendestillation. *Ann. Phys. - Berlin.* 1834, Vol. 107, p. 65 - 78.
32. **Letheby, H.** On the Production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J. Chem. Soc.* 1862, Vol. 15, p. 161 - 163.
33. **Green, A. G. e Woodhead, A. E.** Aniline-black and allied compounds. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.* 1910, Vol. 97, p. 2388 - 2403.
34. **Green, A. G. e Woodhead, A. E.** Aniline-black and allied compounds. Part II. *J. Chem. Soc., Trans.* 1912, Vol. 101, p. 1117 - 1123.
35. **MacDiarmid, A. G.** Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? *Synth. Met.* 1997, Vol. 84, p. 27 - 34.
36. **Honzl, J. e Tlustáková, M.** Polyaniline compounds. II. The linear oligoaniline derivatives tri-, tetra-, and hexaanilinobenzene and their conductive complexes. *J. Polym. Sci. C - Pol. Symp.* 1968, Vol. 22, p. 451 - 462.
37. **Jozefowicz, M.; Yu, L.-T.; Belorgey, G. e Buvet, R.** Conductivity and chemical properties of oligomeric polyanilines. *J. Polym. Sci. C - Pol. Symp.* 1967, Vol. 16, p. 2943 - 2954.
38. **Jozefowicz, M.; Yu, L.-T.; Perichon, J. e Buvet, R.** Recently discovered properties of semiconducting properties. *J. Polym. Sci. C - Pol. Symp.* 1967, Vol. 22, p. 1187 - 1195.
39. **De Surville, R.; Jozefowicz, M.; Yu, L.-T.; Perichon, J. e Buvet, R.** Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochim. Acta.* 1968, Vol. 13, p. 1451 - 1458.
40. **Chiang, J.-C. e MacDiarmid, A. G.** 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth. Met.* 1986, Vol. 13, p. 193 - 205.
41. **Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Bigelow, R. W.; Woo, H.-S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Huang, W.-S. e MacDiarmid, A.G.** Insulator-to-metal transition in polyaniline. *Solid State Commun.* 1987, Vol. 63, p. 97 - 101.
42. **MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F. e Epstein, A. J.** Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synth. Met.* 1987, Vol. 18, p. 285 - 290.
-

- 
43. **Ormecon GmbH.** Conductive Coatings—ORMECON® Lacquers and Coatings. [Online] [Cited: 11 15, 2011.] <http://www.zipperling.de/welcome.html>.
44. **Publications, Electronics.ca.** Electronics Industry Market Research and Knowledge Network. [Online] [Cited: 11 15, 2011.] <http://electronics.ca/guide/detail/283439/panipol-oy.html>.
45. **Eeonyx Technology.** EEONSTAT (TM). [Online] [Cited: 11 15, 2011.] <http://www.eeonyx.com/eeonstat.php>.
46. **Fibron Technologies.** Fibron Technologies - Conducting Polymers. [Online] [Cited: 11 15, 2011.] <http://www.fibrontech.com/>.
47. **Mengoli, G.; Munari, M. T.; Bianco, P. e Musiani, M. M.** Anodic synthesis of polyaniline coatings onto Fe sheets. *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, Vol. 26, p. 4247 - 4257.
48. **DeBerry, D. W.** Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *J. Electrochem. Soc.* 1985, Vol. 132, p. 1022 - 1026.
49. **Mengoli, G., Munari, M.-T. e Folonari, C.** Anodic formation of polynitroanilide films onto copper. *J. Electroanal. Chem.* 1981, Vol. 124, p. 237 - 246.
50. **Paul, E. W., Ricco, A. J. e Wrighton, M. S.** Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. *J. Physic. Chem.* 1985, Vol. 89, p. 1441 - 1447.
51. **Hand, R. L. e Nelson, R. F.** Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, Vol. 96, p. 850 - 860.
52. **Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M. e Tsintavis, C.** Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.* 1990, Vol. 36, p. 139 - 182.
53. **Zotti, G., Cattarin, S. e Comisso, N.** Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism. *J. Electroanal. Chem.* 1988, Vol. 239, p. 387 - 396.
54. **Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M.; Konyushenko, E. N. e Holler, P.** The genesis of polyaniline nanotubes. *Polymer.* 2006, Vol. 47, p. 8253 - 8262.
55. **Zhang, D. e Wang, Y.** Synthesis and applications of one-dimensional nanostructured polyaniline: An overview. *Mater. Sci. Eng. B - Solid.* 2006, Vol. 134, p. 9 - 19.
56. **Huang, W., Humprey, B. e MacDiarmid, A. G.** Polyaniline, a novel conducting polymer – morphology and chemistry of it's oxidation and reduction in aqueous-electrolytes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1986, Vol. 82, p. 2385 - 2400.
57. **Rodrigues, M. A. e De Paoli, M. A.** Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). *Synth. Met.* 1991, Vols. 41-43, p. 2957 - 2962.
-

- 
58. **Michaelson, J., McEvoy, A. e Kuramoto, N.** Morphological changes of polyaniline introduced during chemical preparation. *J. Electroanal. Chem.* 1990, Vol. 287, p. 191 -198.
59. **Mattoso, L. H. C.** Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Quim. Nova.* 1996, Vol. 19, p. 388 - 399.
60. **Gazotti Jr., A., W. e De Paoli, M.-A.** High yield preparation of poly(o-methoxy aniline) doped with functionalized acids. *Synth. Met.* 1996, Vol. 80, p. 263 - 269.
61. **Kitani, A.; Kaya, M.; Yano, J.; Yoshikawa, K. e Sasaki, K.** Polyaniline – Formation reaction and structure. *Synth. Met.* 1987, Vol. 18, p. 341 - 346.
62. **Shim, Y. B. e Park, S. M.** Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth. *Synth. Met.* 1989, Vol. 29, p. 169 -174.
63. **Millard, M., Hollahan, J. R. e Bell, T.** *Techniques and Applications of Plasma Chemistry.* Nova Iorque : Wiley, 1974. 0471406287.
64. **Shen, M.** *Plasma Chemistry of Polymers.* Nova Iorque : Marcel Dekker, 1976.
65. **Hernandez, R.; Diaz, A. F.; Waltman, R. e Bargon, J.** Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. *J. Phys. Chem.* 1984, Vol. 88, p. 3333 - 3337.
66. **Rao, P. S.; Subrahmanya, S. e Sathyanarayana, D. N.** Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. *Synth. Met.* 2002, Vol. 128, p. 311 - 316.
67. **Palaniappan, S. e John, A.** Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Prog. Polym. Sci.* 2008, Vol. 33, p. 732 - 758.
68. **Han, M. G.; Cho, S. K.; Oh, S. G. e Im, S. S.** Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. *Synth. Met.* 2002, Vol. 126, p. 53 - 60.
69. **Cruz-Silva, R.; Romero-Garcia, J.; Angulo-Sanchez, J. L.; Ledezma-Perez, A.; Arias-Marin, E.; Moggio, I. e Flores-Loyola, E.** Template-free enzymatic synthesis of electrically conducting polyaniline using soybean peroxidase. *Eur. Polym. J.* 2005, Vol. 41, p. 1129 - 1135.
70. **Kobayashi, N., Teshima, K. e R., Hirohashi.** Conducting polymer image formation with photoinduced electron transfer reaction. *J. Mater. Chem.* 1998, Vol. 8, p. 497 - 506.
71. **Chen, J.; Chao, D.; Lu, X. e Zhang, W.** Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers. *Mater. Lett.* 2007, Vol. 61, p. 1419 - 1423.
72. **Dallas, P.; Stamopoulos, D.; Boukos, N.; Tzitzios, V.; Niarchos, D. e Petridis, D.** Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization. *Polymer.* 2007, Vol. 48, p. 3162 - 3169.
-

- 
73. **Lua, X.; Tana, C. Y.; Xub, J. e He, C.** Thermal degradation of electrical conductivity of polyacrylic acid doped polyaniline: effect of molecular weight of the dopants. *Synth. Met.* 2003, Vol. 138, p. 429 - 440.
74. **Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. R.; Epstein, A. J. e MacDiarmid, A. G.** Effect of sulfonic acid on polyaniline backbone. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, Vol. 113, p. 2665 - 2671.
75. **Kuo, C.-T. e Chen, C.-H.** Characterization of polyaniline doped with diphenyl phosphate. *Synth. Met.* 1999, Vol. 99, p. 163 - 167.
76. **Ryu, K. S.; Moon, B. W.; Joo, J. e Chang, S. H.** Characterization of highly conducting lithium salt polyaniline doped films prepared from polymers solutions. *Polymer.* 2001, Vol. 42, p. 9355 - 9360.
77. **Bienkowski, K.; Kulszewicz-Bajer, I.; Genoud, F.; Oddou, J. L. e Pron, A.** Conjugated polymer doped with Lewis acids. *Synth. Met.* 2003, Vols. 135-136, p. 159 - 160.
78. **Traore, M. K.; Stevenson, W. T. K.; McCormick, B. J.; Dorey, R. C.; Wen, S. e Meyers, D.** Thermal analysis of polyaniline Part I. Thermal degradation of HCl-doped emeraldine base. *Synth. Met.* 1991, Vol. 40, p. 137 - 153.
79. **Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K.; Marimuthu, R. e Seth, T.** Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids. *Polym. Eng. Sci.* 2004, Vol. 44, p. 1676 - 1681.
80. **Zhang, Z., Wei, Z. e Wan, M.** Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. *Macromolecules.* 2002, Vol. 35, p. 5937 - 5942.
81. **Ayad, M. M. e Zaki, E. A.** Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films. *Eur. Polym. J.* 2008, Vol. 44, p. 3741 - 3747.
82. **Neoh, K. G.; Pun, M. Y.; Kang, E. T. e Tan, K. L.** Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability. *Synth. Met.* 1995, Vol. 73, p. 209 - 215.
83. **Paul, R. K. e Pillai, C. K. S.** Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blends. *Synth. Met.* 2000, Vol. 114, p. 27 - 35.
84. **Jayakannan, M.; Anilkumar, P. e Sanju, A.** Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonic acids doped conducting polyaniline. *Eur. Polym. J.* 2006, Vol. 42, p. 2623 - 2631.
85. **Tang, L.; Wu, T. e Kan, J.** Synthesis and properties of polyaniline-cobalt coordination polymer. *Synth. Met.* 2009, Vol. 159, p. 1644 - 1648.
86. **Gosk, J. B.; Kulszewicz-Bajer, I. e Twardowski, A.** Magnetic properties of polyaniline doped with FeCl<sub>3</sub>. *Synth. Met.* 2006, Vol. 156, p. 773 - 778.
-

- 
87. **Gupta, K.; Chakraborty, G.; Ghatak, S.; Jana, P. C. e Meikap, A. K.** Synthesis of copper chloride and cobalt chloride doped polyanilines and their magnetic and alternating-current transport properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, Vol. 115, p. 2911 - 2917.
88. **Dimitrev, O. P.** Doping of polyaniline by transition-metal salts. *Macromolecules.* 2004, Vol. 37, p. 3388 - 3395.
89. **Chaudhuri, D.; Menezes, P. W. e Sarma, D. D.** Remarkable thermal stability of BF<sub>3</sub>-doped polyaniline. *Appl. Phys. Lett.* 2003, Vol. 83, p. 2348 - 2350.
90. **Bieńkowski, K.; Oddou, J.-L.; Horner, O.; Kulszewicz-Bajer, I.; Genoud, F.; Suwalski, J. e Pron, A.** Complexation of polyaniline with Lewis acids - a Mössbauer spectroscopy study. *Nukleonika.* 2003, Vol. 48, p. 53 - 57.
91. **Kumar, S. V.; Mukherjee, S.; Krishna, J. B. M.; Das, D. e Saha, A.** Spectroscopic investigation of iron salts doped polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, Vol. 114, p. 2792 - 2797.
92. **Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Ferreira, A. M. C. e Temperini, M. L. A.** Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synth. Met.* 2006, Vol. 156, p. 654 - 663.
93. **Sobczaka, J. W.; Sobczakb, E.; Lesiaka, B.; Palczewskaa, W. e Kosinskia, A.** EXAFS investigations of Pd-doped conductive polymers. *J. Alloy. Compd.* 1999, Vol. 286, p. 98 - 102.
94. **Li, J.; Cui, M.; Lai, Y.; Zhang, Z.; Lu, H.; Fang, J. e Liu, Y.** Investigation of polyaniline co-doped with Zn<sup>2+</sup> and H<sup>+</sup> as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Synth. Met.* 2010, Vol. 160, p. 1228 - 1233.
95. **Wessling, B.** Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline). *Synth. Met.* 1998, Vol. 93, p. 143 - 154.
96. **Wang, Y. Y. e Jing, X. L.** Preparation of an epoxy/polyaniline composite coating and its passivation effect on cold rolled steel. *Polym. J.* 2004, Vol. 36, p. 374 - 379.
97. **Wang, Y. Y. e Jing, X. L.** Preparation and characterization of PVC/PANI conductive composite with extremely low percolation threshold. *Polym. Adv. Tech.* 2005, Vol. 16, p. 481 - 484.
98. **Martins, C. R. e DePaoli, M.-A.** Antistatic thermoplastic blend of polyaniline and polystyrene prepared in a double-screw extruder. *Eur. Polym. J.* 2005, Vol. 41, p. 2867 - 2873.
99. **Adhikari, B. e Majumdar, S.** Polymers in sensor applications. *Prog. Polym. Sci.* 2004, Vol. 29, p. 699 - 766.
100. **Khan, M. I.; Chaudhry, A. U.; Hashim, S.; Zahoor, M. K. e Iqbal, M. Z.** Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection. *Chem. Eng. Res. Bull.* 2010, Vol. 14, p. 73 - 86.
-

- 
101. **Spinks, G. M.; Dominis, A. J.; Wallace, G. G. e Tallman, D. E.** Electroactives conductig polymers for corrosion control. Part 2 Ferrous metals. *J. Solid State Electrochem.* 2002, Vol. 6, p. 85 - 100.
102. **Kuwabata, S. e Marti, C. R.** Investigation of the gas-transport properties of polyaniline. *J. Membrane Sci.* 1994, Vol. 91, p. 1 - 12.
103. **Lua, W.-K., Elsenbaumer, R. L. e Wessling, B.** Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. *Synth. Met.* 1995, Vol. 71, p. 2163 - 2166.
104. **Soto-Oviedo, M. A.; Araújo, O. A.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M.-A.** Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. *Synth. Met.* 2006, Vol. 156, p. 1249 - 1255.
105. **Wang, Y. e Jing, X.** Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. *Polym. Adv. Tech.* 2005, Vol. 16, p. 344 - 351.
106. **Trivedi, D. C. e Dhawan, S. K.** Shielding of electromagnetic interference using polyaniline. *Synth. Met.* 1993, Vol. 59, p. 267 - 272.
107. **Gerard, M.; Chaubey, A. e Malhotra, B. D.** Application of conducting polymers to biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 2002, Vol. 17, p. 345 -359.
108. **Sangodkar, H.; Sukeerthi, S.; Srinivasa, R. S.; Lal, R. e Contractor, A. Q.** A biosensor array based on polyaniline. *Anal. Chem.* 1996, Vol. 68, p. 779 - 783.
109. **Jin, Z., Su, Y. e Duan, Y.** An improved optical pH sensor based on polyaniline. . *Sensor. Actuat. B - Chem.* 2000, Vol. 71, p. 118 - 122.
110. **Xie, D.; Jiang, Y.; Pan, W.; Li, D.; Wu, Z. e Li, Y.** Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra-thin film technology. *Sensor. Actuat. B - Chem.* 2002, Vol. 81, p. 158 - 164.
111. **Nicho, M. E.; Trejo, M.; García-Valenzuela, A.; Saniger, J. M.; Palacios, J. e Hu, H.** Polyaniline composite coatings interrogated by nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. *Sensor. Actuat. B - Chem.* 2001, Vol. 76, p. 18 - 24.
112. **Anderson, M. R.; Mattes, B. R.; Reiss, H. e Kaner, R. B.** Conjugated polymer films for gas separations. *Science.* 1991, Vol. 252, p. 1412 - 1415.
113. **Choi, H. J.; Kim, T. W.; Cho, M. S.; Kim, S. G. e Jhon, M. S.** Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. *Eur. Polym. J.* 1997, Vol. 33, p. 699 - 703.
114. **Kaneto, K.; Kaneko, M.; Min, Y. e MacDiarmid, A. G.** “Artificial muscle”: electromechanical actuators using polyaniline films. *Synth. Met.* 1995, Vol. 71, p. 2211 - 2212.
115. **Roth, S. e Graupner, W.** Conductive polymers: evaluation of industrial applications. *Synth. Met.* 1993, Vol. 57, p. 3623 - 3631.
-

116. **Hino, T., Taniguchi, S. e Kuramoto, N.** Syntheses of conductive adhesives based on epoxy resin and polyanilines by using N-tert-butyl-5-methylisoxazolium perchlorate as a thermally latent curing reagent. *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.* 2006, Vol. 44, p. 718 - 726.
117. **Hosoda, M., Hino, T. e Kuramoto, N.** Facile preparation of conductive paint made with polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid dispersion and poly(methyl methacrylate). *Polym. Int.* 2007, Vol. 56, p. 1448 - 1455.
118. **Cho, M. S.; Cho, Y. H.; Choi, H. J. e Jhon, M. S.** Synthesis. Electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly (methyl methacrylate) microsphere: size effect. *Langmuir.* 2003, Vol. 19, p. 5875 - 5881.
119. **Syed, A. A. e Dinesan, M. K.** Polyaniline: reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator. *Synth. Met.* 1990, Vol. 36, p. 209 - 215.
120. **Pile, D. L. e Hillie, A. C.** Electrochemically modulated transport through a conducting polymer membrane. *J. Membrane Sci.* 2002, Vol. 208, p. 119 - 131.
121. **Smela, E.; Lu, W. e Mattes, B. R.** Polyaniline actuators Part 1. PANI (AMPS) in HCl. *Synth. Met.* 2005, Vol. 151, p. 25 - 42.
122. **Lu, J.; Moon, K. S.; Kim, B. K. e Wong, C. P.** High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications. *Polymer.* 2007, Vol. 48, p. 1510 - 1516.
123. **Sung, J. H.; Kim, S. J. e Lee, K. H.** Preparation of compact polyaniline films: electrochemical synthesis using agar gel template and charge storage applications . *J. Power Sources.* 2004, Vol. 126, p. 258 - 267.
124. **MacDiarmid, A. G.; Yang, L. S.; Huang, W. S. e Humphrey, B. D.** Polyaniline: electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synth. Met.* 1987, Vol. 18, p. 393 - 398.
125. **Yuan, R.; Liu, Y.; Yuan, H.; Wang, Y.; Zheng, X. e Xu, J.** Study of photoelectric characteristics of p-PAn/n-Si junction. *Synth. Met.* 1993, Vol. 57, p. 4087 - 4092.
126. **Tseng, R. J.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, R. B. e Yang, Y.** Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory. *Nano Lett.* 2005, Vol. 5, p. 1077 - 1080.
127. **Chen, S. A.; Chuang, K. R.; Chao, C. I. e Lee, H. T.** White-light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer. *Synth. Met.* 1996, Vol. 82, p. 207 - 210.
128. **Rodrigues, M. A.; De Paoli, M.-A. e Mastragostino, M.** Electrochromic properties of chemically prepared polyaniline. *Electrochim. Acta.* 1991, Vol. 36, p. 2143 - 2146.
129. **Mano, E. B. e Mendes, L. C.** *Introdução a polímeros.* São Paulo : Ed. Blücher, 1999. 85-212-0247-4.

130. **Carroccio, S.; Puglisi, C. e Montaudo, G.** Photo-oxidation products of polyetherimide ULTEM determined by MALDI-TOF-MS. Kinetics and mechanisms. *Polym. Degrad. Stabil.* 2003, Vol. 80, p. 459 - 476.
131. **Belana, J.; Cañadas, J. C.; Diego, J. A.; Mudarra, M.; Díaz-Calleja, R.; Friederichs, S.; Jaimes, C. e Sanchis, M. J.** Comparative Study of Mechanical and electrical relaxations in polyetherimide Part 1. *Polym. Intern.* 1998, Vol. 48, p. 11 - 19.
132. **Mark, J. E.** *Polymer Data Handbook*. New York : s.n., 1999.
133. **SABIC Innovative Plastics.** Ultem\* Resin. [Online] [Cited: 11 25, 2011.] <http://www.sabic-ip.com/gep/Plastics/en/ProductsAndServices/ProductLine/ultem.html>.
134. **Saimani, S. S. e Kumar, A.** Semi-IPN asymmetric membranes based on polyetherimide (ULTEM) and polyethylene glycol diacrylate for gaseous separation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, Vol. 110, p. 3606 - 3615.
135. **Wang, Y.; Jiang, L.; Matsuura, T.; Chungb, T. S. e Goh, S. H.** Investigation of the fundamental differences between polyamide imide (PAI) and polyetherimide (PEI) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation. *J. Membrane Sci.* 2008, Vol. 318, p. 217 - 226.
136. **Cranford, R. J.; Darmstadt, H.; Yang, J. e Roy, C.** Polyetherimide/polyvinylpyrrolidone vapor permeation membranes. Physical and chemical characterization. *J. Membrane Sci.* 1999, Vol. 155, p. 231 - 240.
137. **Kurdi, J. e Tremblay, A. Y.** Improvement in polyetherimide gas separation membranes through the incorporation of nanostructured metal complexes. *Polymer.* 2003, Vol. 44, p. 4533 - 4540.
138. **Work, W. J.; Horie, K.; Hess, M. e Stepto, F. T.** Definition of of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). *Pure Appl. Chem.* 2004, Vol. 76, 11, p. 1985 - 2007.
139. **Araújo, O. A.** *Síntese da PANi(ADBS) em escala pré-piloto e o processamento de suas blendas com Noryl (R) e HIPS*. Campinas : Tese de Doutorado - Unicamp, 2005.
140. **Ravati, S. e Favis., B. D.** Low percolation threshold conductive device derived from a Five-component polymer blend. *Polymer.* 2010, Vol. 51, p. 3669 - 3684.
141. **Scher, H. e Zallen, R.** Critical density in percolation processes. *J. Chem. Phys.* 1970, Vol. 53, p. 3759 - 3761.
142. **Pan, W.; Yang, S. L.; Li, G. e Jiang, J. M.** Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *Eur. Polym. J.* 2005, Vol. 41, p. 2127 - 2133.
143. LNP Stat-Kon\* Compounds. [Online] SABIC Innovative Plastics. [Cited: Novembro 30, 2011.] <http://www.sabic-ip.com/gep/Plastics/en/ProductsAndServices/ProductLine/lnpstatkon.html>.

- 
144. **Kumar, S.; Li, B.; Caceres, S.; Maguire, R. G. e Zhong, W.-H.** Dramatic property enhancement in polyetherimide using low-cost commercially functionalized multi-walled carbon nanotubes via a facile solution processing method. *Nanotechnology*. 2009, Vol. 20, p. 465708 - 465717.
145. **Li, B. e Zhong, W.-H.** Influence of carbon nanofiber network variability on the AC conductivity of polyetherimide composite films. *Macromol. Mater. Eng.* 2010, Vol. 245, p. 310 - 314.
146. **Cakar, F.; Moroglu, R.; Cankurtaran, H. e Karaman, F.** Conducting poly(ether imide)-graphite composite for some solvent vapors sensing application. *Sensor. and Actuat. B - Chem.* 2010, Vol. 145, p. 126 - 132.
147. **De Paoli, M.-A.; Waltman, R. J.; Diaz, A. R. e Bargon, J. J.** Conductive composites derived from poly(vinyl chloride) and polypyrrole. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* 1984, Vol. 1015, p. 1015 - 1016.
148. **Faez, R.; Gazotti Jr., W. e De Paoli, M.-A.** An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. *Polymer*. 1999, Vol. 40, p. 5497 - 5503.
149. **Faez, R. e De Paoli, M.-A.** A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I: doping method effect. *Eur. Polym. J.* 2001, Vol. 37, p. 1139 - 1143.
150. **Faez, R.; Nogueira, A. F.; Carinhana, D. e De Paoli, M.-A.** Photoelectrochemical properties of PANI-DBSA/EPDM blends. *Synth. Met.* 2001, Vol. 121, p. 1569 - 1570.
151. **Faez, R.; Schuster, R. H. e De Paoli, M.-A.** A conductive elastomer based on EPDM and polyaniline, II: effect of the crosslinking method. *Eur. Polym. J.* 2002, Vol. 38, p. 2459 - 2463.
152. **Araujo, J. R.; Adamo, C. B. e De Paoli, M.-A.** Conductive composites of polyamide-6 with polyaniline coated vegetal fiber. *Chem. Eng. J.* 2011, Vol. 174, p. 425 - 431.
153. **Morgan, H.; Foot, P. J. S. e Brooks, N. W.** The effects of composition and processing variables on the properties of thermoplastic polyaniline blends and composites. *J. Mater. Sci.* 2001, Vol. 36, p. 5369 - 5377.
154. **Freitas, P. S.** *Preparação de polianilina em escala piloto e seu processamento.* Campinas : Tese de Doutorado - UNICAMP, 2000.
155. **Hasik, M.; Kurkowska, I. e Bernasik, A.** Polyaniline incorporating cobalt ions from CoCl<sub>2</sub> solutions. *React. Funct. Polym.* 2006, Vol. 66, p. 1703 - 1710.
156. **Giroto, E. M. e Santos, I. A.** Medidas de elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. *Quim. Nova.* 2002, Vol. 25, p. 639 - 647.
157. **Fukuda, T.; Takezoe, H.; Ishikawa, K. e Fukuda, A.** IR and Raman studies in three polyanilines with different oxidation levels. *Synth. Met.* 1995, Vol. 69, p. 175 - 176.
-

158. **Schettini, A. R. A.; Peres, R. C. D. e Soares, B. G.** Synthesis of polyaniline/camphor sulfonic acid in formic acid medium and their blends with polyamide-6 by in situ polymerization. *Synth. Met.* 2009, Vol. 159, p. 1491 - 1495.
159. **Tsocheva, D.; Zlatkov, T. e Terlemezyan, L.** Thermoanalytical studies of polyaniline emeraldine base. *J. Therm. Anal.* 1998, Vol. 53, p. 895 - 904.
160. **Ding, L.; Wang, X. e Gregory, R. V.** Thermal properties of chemically synthesized polyaniline EB powder. *Synth. Met.* 1999, Vol. 104, 73 -78.
161. **Tapia, A. K. G.; Del Rosario, E. J.; Basilia, B. e Sarmago, R. V.** FTIR and XPS analyses of thermally aged polyaniline emeraldine films: relationship to morphological and electrical properties after doping. *J. Nucl. Relat. Tech.* 2009, Vol. 6, p. 27 - 40.
162. **Scher, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Sun, Y.; Tang, X.; Druy, M. A.; Glatkowski, P. J.; Cajipe, V. B.; Fischer, J. E.; Cromack, K. R.; Jozefowicz, M. E.; Ginder, J. M.; McCall, R. P. e Epstein, A. J.** Polyaniline: Oriented films and fibers. *Synth. Met.* 1991, Vol. 41, p. 735 - 738.
163. **Chen, S. A. e Lee, H. T.** Polyaniline plasticized with 1-methyl-2-pyrrolidone: structure and doping behavior. *Macromolecules.* 1993, Vol. 26, p. 3254 - 3261.
164. **Chaudhari, H. K. e Kelkar, D. S.** X-ray diffraction study of doped polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, Vol. 62, p. 15 - 18.
165. **Qi, Y.; Zhang, J.; Qiu, S.; Sun, L.; Xu, F.; Zhu, M.; Ouyang, L. e Sun, D.** Thermal stability, decomposition and glass transition behavior of PANI/NiO composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009, Vol. 98, p. 533 - 537.
166. **Chang, C.-F. e Liu, S.-T.** Catalytic oxidation of anilines into azoxybenzenes on mesoporous silicas containing cobalt oxide. *J. Mol. Catal. A - Chem.* 2009, Vol. 299, p. 121 - 126.
167. **Roichman, Y.; Titelman, G. I.; Silverstein, M. S.; Siegmann, A. e Narkis, M.** Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene. *Synth. Met.* 1999, Vol. 98, p. 201 - 209.
168. **Gazotti Jr., W. A. e De Paoli, M.-A.** High yield preparation of poly(o-methoxy aniline) doped with functionalized acids. *Synth. Met.* 1996, Vol. 80, p. 263 - 269.
169. **Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K.; Marimuthu, R. e Seth, T.** Synthesis, characterization, and morphology of p-toluene sulfonic acid-doped polyaniline: A material for humidity sensing application. *J. Polym. Sci. B - Pol. Phys.* 2005, Vol. 43, p. 2161 - 2169.
170. **Jenkins, M. J.** Relaxation behaviour in blends of PEEK and PEI. *Polymer.* 2000, Vol. 41, p. 6803 - 6812.
171. **Stukalin, E. B.; Douglas, J. F. e Freed, K. F.** Plasticization and antiplasticization of polymer melts diluted by low molar mass species. *J. Chem. Phys.* 2010, Vol. 132, p. 084504 - 084515.

- 
172. **Riggleman, R. A.; Douglas, J. F. e Pablo, J. J. de.** Antiplasticization and the elastic properties of glass-forming polymer liquids. *Soft Matter*. 2010, Vol. 6, p. 292 - 304.
173. **Riggleman, R. A.; Douglas, J. F. e Pablo, J. J. de.** Tuning polymer melt fragility with antiplasticizer additives. *J. Chem. Phys.* 2007, Vol. 126, p. 234903 - 234913.
174. **Jackson Jr., J. W. e Caldwell, J. R.** Antiplasticization II. Characteristics of antiplasticizers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, Vol. 11, p. 211 - 226.
175. **Jackson Jr., W. J. e Caldwell, J. R.** Antiplasticization III. Characteristics and properties of antiplasticizable polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, Vol. 11, p. 227 - 244.
176. **Carroccio, S.; Puglisi, C. e Montaudo, G.** Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 200, p. 2345 – 2355.
177. **Ravi-Chandar, K.** *Dynamic Fracture*. s.l. : Elsevier, 2004.
178. **Ravi-Chandar, K. e Yang, B.** On the role of microcracks in the dynamic fracture of brittle materials. *J. Mech. Phys. Solids*. 1997, Vol. 45, p. 535 - 563.
179. **Wenbo, L. e Tingqing, Y.** Computer simulation of conic shaped patterns on fracture surface of polymers. *J. App. Polym. Sci.* 2003, Vol. 89, p. 1722 - 1725.
180. **Du, P.; Xue, B.; Song, Y.; Lu, S.; Zheng, Q. e Yu, J.** Experimental observation and computer simulation of conic markings on fracture surfaces of polymers. *J. Mater. Sci.* 2010, Vol. 45, p. 3088 - 3095.
181. **Mitzakoff, S. e De Paoli, M.-A.** Blends of polyaniline and engineering plastics. *Eur. Polym. J.* 1999, Vol. 35, p. 1791 - 1798.
182. *Permissividade elétrica e absorção de microondas na Banda X de compósitos de resina epóxi e negro de fumo condutor (MOMAG).* **Peixoto, G. G., et al.** Belo Horizonte : s.n., 2006.