

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DENICE SCHULZ VICENTINI**

**Preparação e Caracterização de Blendas  
de Polianilina/Poliuretano Termoplástico  
Condutoras de Eletricidade**

FLORIANÓPOLIS

2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Preparação e Caracterização de Blendas  
de Polianilina/Poliuretano Termoplástico  
Condutoras de Eletricidade**

Dissertação submetida à  
Universidade Federal de Santa Catarina  
para obtenção do grau de mestre em  
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DENICE SCHULZ VICENTINI

FLORIANÓPOLIS

2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Preparação e Caracterização de Blendas de**  
**Polianilina/Poliuretano Termoplástico**  
**Condutoras de Eletricidade**

**DENICE SCHULZ VICENTINI**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de  
MESTRE EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS  
Sendo aprovada em sua forma final

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Orientador

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Alexandre Lago  
Coordenador do PGMAT

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. José Roberto Bertolino

---

Prof. Dr. Gean Vítor Salmoria

---

Prof. Dr. Marcos Akira D'Avila

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Guilherme M. O. Barra pela amizade e orientação deste trabalho.

Ao professor Alfredo T. N. Pires pela co-orientação e gentileza de ceder o espaço físico do POLIMAT para desenvolvimento da parte experimental.

À UFSC e a coordenadoria do curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Aos demais professores do PGMAT que auxiliaram minha formação.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

À todos os funcionários, técnicos e alunos que contribuíram para a obtenção dos resultados.

Ao CIMJECT pelas análises de Microscopia Ótica.

À Central de Análises do Departamento de Química/UFSC pelas análises de FTIR.

Ao IMA/UFRJ pelos testes de condutividade elétrica.

Ao meu marido Marcus pelo amor, incentivo e paciência.

Ao meu filho Alexandre, pelo amor e compreensão nas horas que estive ausente.

À Deus.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE ABREVIATURA.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Revisão Bibliográfica.....	3
1.2.1 Síntese e dopagem química da Pani.....	3
1.2.2 Misturas de Pani com polímeros isolantes.....	9
1.2.2.1 Misturas de componentes em solvente comum.....	10
1.2.2.2 Mistura mecânica.....	11
1.2.2.3 Polimerização “in situ” da anilina na presença do polímero isolante.....	12
1.2.3 Poliuretano termoplástico (TPU).....	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 Materiais.....	16
3.2 Equipamentos.....	16
3.3 Métodos.....	17
3.3.1 Preparação do sal de anilina (Ani.DBSA).....	17
3.3.2 Síntese da Pani em THF.....	17
3.3.3 Preparação da base de esmeraldina (Pani-EB).....	18
3.3.4 Preparação da blenda polimérica de Pani/TPU pelo método de mistura em solvente comum.....	18
3.3.5 Preparação da blenda polimérica de Pani/TPU pelo método da polimerização “in situ”.....	18
3.4 Caracterização da Pani e blendas de Pani/TPU.....	19
3.4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	19
3.4.2 Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis).....	19

3.4.3 Condutividade elétrica.....	19
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	20
3.4.5 Microscopia ótica.....	20
3.4.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Síntese da Pani em tolueno, água ou THF.....	22
4.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	22
4.1.2 Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis).....	24
4.1.3 Condutividade elétrica.....	27
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	30
4.2 Blenda Pani/TPU preparada pelo método de misturas dos componentes em solvente comum.....	33
4.2.1 Condutividade elétrica.....	33
4.2.2 Microscopia ótica.....	36
4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	38
4.3 Blenda Pani/TPU preparada pelo método de polimerização “in situ”.....	39
4.3.1 Condutividade elétrica e concentração de Pani na blenda.....	39
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	41
4.3.3 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Visível).....	43
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	44
4.3.5 Microscopia ótica.....	46
5. CONCLUSÕES.....	47
6. TRABALHOS FUTUROS.....	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

## RESUMO

Várias metodologias têm sido desenvolvidas para melhorar as propriedades mecânicas e processabilidade da polianilina (Pani). Uma estratégia bastante utilizada para este fim é o desenvolvimento de sistemas constituídos por partículas de polímeros condutores dispersas em matrizes de polímeros termoplásticos. Estas misturas possibilitam a combinação das propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com as propriedades óticas e magnéticas dos polímeros condutores. Neste trabalho foram preparadas blendas de poliuretano termoplástico (TPU) com a Pani a partir de duas metodologias distintas: mistura dos componentes em solvente comum e polimerização da anilina na presença do TPU polimerização “in situ”. A primeira metodologia consistiu na preparação inicial da Pani protonada com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) sob três condições diferentes, utilizando tolueno, água ou THF como solvente reacional. Em seguida, a Pani obtida em cada uma destas condições foi solubilizada em THF e misturada a uma solução de TPU no mesmo solvente, obtendo-se filmes flexíveis com condutividade elétrica de até  $0,44 \text{ S.cm}^{-1}$ . A segunda metodologia consistiu na preparação da blenda Pani/TPU em uma única etapa, a partir da polimerização da anilina.DBSA na presença de uma solução de TPU em THF. As blendas Pani/TPU preparadas “in situ” apresentaram condutividade elétrica de até  $0,29 \text{ S.cm}^{-1}$ , apesar de exibir limiar de percolação maior que o da blenda preparada na mistura dos componentes em solvente comum.

## ABSTRACT

Several methodologies have been developed to improve mechanical properties and processability of polyaniline (Pani). One of the most studied strategies involves the development of systems consisting of particles of dispersed conducting polymers in thermoplastic polymer matrices. These mixtures make possible the combination of the mechanical properties of thermoplastic polymers with the optic and magnetic properties of conducting polymers. In this work thermoplastic blends were prepared from thermoplastic polyurethane (TPU) and Pani applying two distinct methodologies: mixture of the components in a common solvent and polymerization of anilinium salt in the presence of TPU polymerization "in situ". The first methodology consisted of the initial preparation of Pani doped with dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) under three different reaction conditions, using toluene, water or THF as the solvent. Polyanilines obtained by each reaction were solubilized in THF and mixed to a solution of TPU in the same solvent to give flexible films with electrical conductivity values up to  $0,44 \text{ S.cm}^{-1}$ . The second methodology involved the preparation of Pani/TPU blend in one step, from the polymerization of aniline.DBSA in the presence of TPU in THF. The blends obtained by the "in situ" method presented electrical conductivity values up to  $0,29 \text{ S.cm}^{-1}$ , although the observed percolation thresholds were higher than those blends prepared from the mixture of the components in a common solvent.

## LISTA DE ABREVIATURAS

Ani	anilina
APF	ácidos protônicos funcionalizados
APS	persulfato de amônio
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CSA	ácido confursulfônico
DBSA	ácido dodecilbenzenossulfônico
DMSO	dimetil sulfóxido
DTG	derivada da curva de TGA
EVA	etileno-acetato de vinila
EP	resina epóxi
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NMP	N-metil pirrolidina
Pani-EB	polianilina-base de esmeraldina
Pani-ES	polianilina-sal de esmeraldina
Pani-LB	polianilina-leucoesmeraldina
Pani-PB	polianilina-vernigranilina
Pani-tol	polianilina-sal de esmeraldina sintetizado em tolueno
Pani-água	polianilina-sal de esmeraldina sintetizado em água
Pani-THF	polianilina-sal de esmeraldina sintetizado em THF
PC	policarbonato
PE	polietileno
PIC	polímeros intrinsecamente condutores
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PP	polipropileno
PVC	poli(cloreto de vinila)
SEBS	estireno-etileno-butileno-estireno
THF	tetra-hidrofurano
TGA	análise termogravimétrica
UV-Vis	espectroscopia do ultravioleta

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da unidade monomérica da Pani, onde $y$ representa o grau de oxidação da Pani: $y = 1$ (leucoesmeraldina), $y = 0,5$ (base de esmeraldina) e $y = 0$ (pernigranilina).....	3
Figura 2. Esquema da reação de protonação da base de esmeraldina com DBSA.....	4
Figura 3. Esquema de condução eletrônica segundo a teoria das bandas.....	5
Figura 4. Esquema de condução eletrônica dos PIC.....	6
Figura 5. Correlação entre a viscosidade reduzida ( $\eta_R$ ) da Pani dopada com CSA em função do aumento da proporção de <i>m</i> -cresol em clorofórmio. Os gráficos inseridos na figura correspondem ao espectro eletrônico UV-Vis e condutividade eletrônica de filmes de Pani.CSA preparadas com as composições de solventes indicadas.....	7
Figura 6. Curva clássica da Teoria da Percolação, relacionando a condutividade de um material polimérico em função da fração volumétrica do aditivo condutor.....	10
Figura 7. Reação entre um composto di-hidroxilado e um diisocianato para obtenção do poliuretano linear.....	13
Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.....	23
Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho da Pani sintetizado em tolueno, água ou THF.....	24
Figura 10. Espectro de absorção na região do UV-Visível da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.....	25
Figura 11. Espectro de absorção na região do UV-Visível da Pani-EB e Pani sintetizada em THF.....	26
Figura12. Espectro de absorção na região do UV-Visível da Pani-EB sintetizada em tolueno, água ou THF.....	27

Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura da Pani obtida em (A), (B) tolueno, (C), (D) água e (E) e (F) THF.....	29
Figura 14. Curvas de TGA do DBSA e Pani sintetizada em tolueno, água ou THF como solvente.....	31
Figura 15. Derivada do TGA para o DBSA e Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.....	32
Figura 16. Logaritmo da condutividade elétrica em função da concentração de Pani.....	34
Figura 17. Logaritmo da condutividade elétrica em função do $\log (f - f_p)$ (m/m).	35
Figura 18. Micrografia ótica por luz transmitida (A) Pani-água/TPU, (B) Pani-THF/TPU (aumento de 50 X, respectivamente) e (C) Pani-água/TPU, (D) Pani-THF/TPU (aumento de 100 X, respectivamente). Todas as micrografias apresentam concentrações de Pani/TPU 30/70 (m/m).....	37
Figura 19. Curvas de TG da Pani/TPU 30/70 (m/m) obtidas pelo método de mistura dos componentes em solvente comum.....	38
Figura 20. Variação da condutividade em função da concentração da Pani para blendas de Pani/TPU preparadas em solução e “in situ”.....	40
Figura 21. Espectroscopia de infravermelho do TPU, Pani e Pani/TPU.....	42
Figura 22. Espectro UV-Visível da Pani/TPU com 50/50 e 20/80 (m/m) polimerizada “in situ”.....	44
Figura 23. Análise termogravimétrica do DBSA, Pani, TPU e Pani/TPU 50/50, 20/80 e 15/85 (m/m).....	45
Figura 24. Microscopia ótica da blenda Pani/TPU 50/50 (m/m) polimerizada “in situ” (aumento de 50 (A) e 100 vezes(B)).....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuições das principais absorções do espectro da Pani.....	23
Tabala 2. Rendimento e condutividade elétrica da Pani.....	27
Tabala 3. Composição de massa e condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ ) das blendas Pani/TPU obtidas pelo método de mistura em solução.....	33
Tabela 4. Dados experimentais do limiar de percolação nas blendas Pani/TPU...	36
Tabela 5. Razões de anilina e TPU utilizadas na polimerização da anilina na presença de TPU dissolvido em THF.....	39
Tabela 6. Composição e condutividade elétrica das misturas Pani/TPU preparadas “in situ”.....	40
Tabela 7. Dados experimentais do limiar de percolação nas blendas Pani/TPU...	41
Tabela 8. Atribuições das principais absorções do espectro de TPU.....	42
Tabela 9. Atribuições das principais absorções do espectro de Pani/TPU.....	43

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa, tanto pela sua importância científica como pelo seu potencial em diferentes aplicações tecnológicas.

Um polímero potencialmente condutor deve apresentar cadeias poliméricas conjugadas constituídas por sistemas de elétrons  $\pi$ . Tais polímeros passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação ou de redução do sistema  $\pi$  conjugado. Este processo, também conhecido como dopagem, é reversível e consiste na transferência de carga, que pode ser feita química ou eletroquimicamente.

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (Pani) tem sido intensivamente estudada devido as suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas, associadas à estabilidade térmica e facilidade de síntese e dopagem. Entre as principais aplicações da Pani tem-se a utilização como eletrodo para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz (LED), recobrimento de fibras têxteis, tintas condutoras, sensores, dispositivos eletrônicos e eletrocromicos, eliminação de carga eletrostática em microeletrônica, proteção contra corrosão, blindagem eletromagnética, membranas seletivas para gases, entre outras.

A Pani dopada com ácidos minerais, como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, apresenta dificuldade de processamento e baixa resistência mecânica, restringindo seu emprego em aplicações tecnológicas<sup>[1]</sup>. Tais limitações podem ser contornadas com a utilização de técnicas de dopagem utilizando ácidos protônicos funcionalizados (APF) como agentes protonantes, que permite ao polímero maior estabilidade térmica, solubilidade em solventes orgânicos e compatibilidade com alguns polímeros isolantes. Os APF são normalmente denotados por  $H^+(M^-)$ . O grupo  $H^+M^-$  é um ácido protônico como o ácido sulfônico, fosfônico e carboxílico e R é um grupo orgânico<sup>[ 2, 3, 4]</sup>.

Na literatura são encontradas inúmeras técnicas para modificar as propriedades mecânicas e a processabilidade de PIC a partir de misturas físicas de polímeros condutores e polímeros isolantes, denominadas blendas poliméricas<sup>[5-8]</sup>.

A incorporação da Pani em matrizes poliméricas isolantes tem como objetivo o desenvolvimento de misturas condutoras contendo a menor proporção possível do aditivo condutor para preservar as propriedades mecânicas do polímero isolante. A concentração crítica de Pani em misturas com polímeros isolantes é conhecida como limiar de percolação, o qual indica a mudança de condutividade da mistura polimérica com o aumento da concentração do polímero condutor. Os polímeros utilizados para a obtenção de misturas condutoras com a Pani devem apresentar um determinado grau de compatibilidade para produzir filmes flexíveis e com boas propriedades elétricas.

Entre os procedimentos relatados na literatura para a obtenção de blendas contendo polímeros condutores e polímeros isolantes, considera-se de grande interesse a mistura por polimerização "in situ". Este procedimento consiste em polimerizar em uma única etapa o monômero de anilina na presença de uma solução de polímero isolante, obtendo-se um material polimérico facilmente processável e com alta condutividade elétrica<sup>[9]</sup>.

O poliuretano termoplástico (TPU) pertence a uma classe de polímeros bastante versátil caracterizada pelo grupo funcional -NH-CO-O-. É um material de engenharia utilizado em várias aplicações tecnológicas devido às suas propriedades físicas, excelente adesão a metais, alta resistência a ataques químicos, temperatura de trabalho de até 100°C e boa processabilidade. As principais aplicações de TPU encontram-se na indústria automobilística, eletro-eletrônica e de calçados, principalmente, como adesivos e revestimentos de superfície.

Desta forma, a possibilidade de utilizar o TPU em blendas com a Pani torna-se atrativa, uma vez que a mistura física destes polímeros pode resultar em um material com excelentes propriedades mecânicas do TPU associadas com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas da Pani.

## 1.2. Revisão Bibliográfica

### 1.2.1 Síntese e dopagem química da Pani

A polimerização química da anilina tem a grande vantagem de produzir polímeros condutores em escala industrial, obtendo-se em alguns casos, polímeros de alta massa molar, o que favorece a condutividade elétrica e a resistência mecânica.

A síntese da Pani pode ser realizada utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes como iniciadores  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ , e dopadas com ácidos inorgânicos ( $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ ) e ácidos orgânicos funcionalizados, como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e ácido canforsulfônico (CSA). O rendimento, a estrutura e as propriedades do produto obtido dependem de diversos fatores como pH do meio, tipo de ácido empregado, razão agente oxidante/anilina, temperatura e tempo de reação<sup>[10]</sup>.

Na Figura 1 tem-se a estrutura da unidade monomérica da Pani, onde  $y$  representa o grau de oxidação, que pode variar de 1 (polímero completamente reduzido) a zero (polímero completamente oxidado). A Pani com diferentes graus de oxidação são designadas leucoesmeraldina (Pani-LB, coloração carmelita pálida), base de esmeraldina (Pani-EB, coloração azul-violeta) e pernigranilina (Pani-PB, coloração púrpura), para valores de  $y$  igual a 1, 0,5 e 0, respectivamente<sup>[11]</sup>.

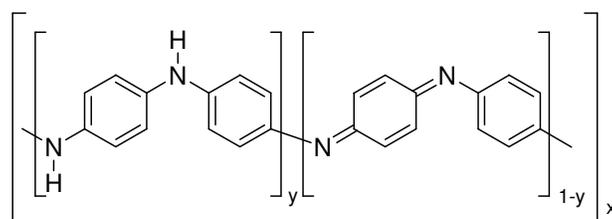


Figura 1. Estrutura da unidade monomérica da Pani, onde  $y$  representa o grau de oxidação da Pani:  $y = 1$  (leucoesmeraldina),  $y = 0,5$  (base esmeraldina) e  $y = 0$  (pernigranilina)<sup>[11]</sup>.

A Pani forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra a alteração no número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os átomos de nitrogênios destas espécies podem estar totalmente ou parcialmente protonados.

A dopagem química da Pani na forma isolante (Pani-EB), em meio ácido, forma um sal polimérico (Pani-ES) que é constituído de um macrocátion e um contra íon, como ilustrado na Figura 2, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação a Pani não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após protonação, a Pani alcança os maiores valores de condutividade.

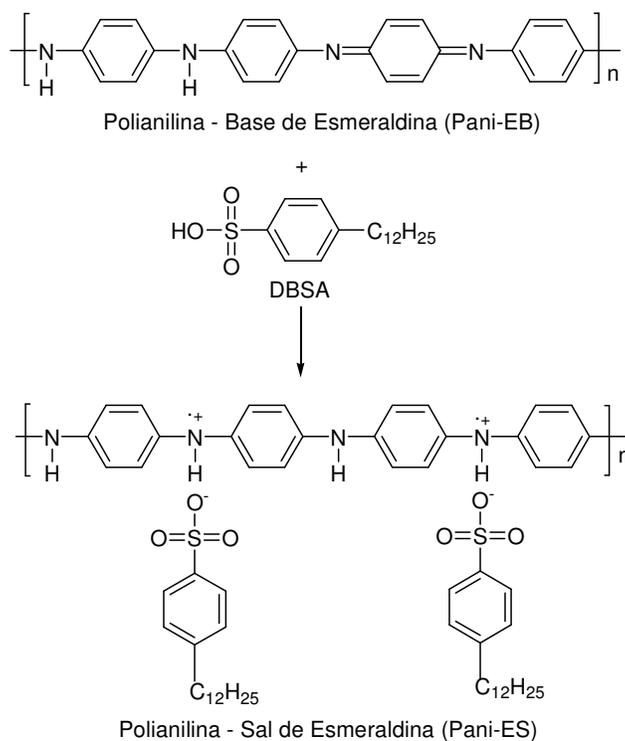


Figura 2. Esquema da reação de protonação da base de esmeraldina com DBSA<sup>[8]</sup>.

Quando a Pani-EB é protonada, inicialmente é gerado o bipolaron. Este, através de uma transição (reação redox interna), passa a polarons paramagnéticos. Os dois polarons se separam devido a repulsões eletrostáticas, estabilizando-se. Uma vez que os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade. Estudos relatados na literatura sugerem que a protonação da Pani não é homogênea. Na verdade ocorre a formação de domínios completamente protonados cercados de regiões isolantes<sup>[3]</sup>.

A condução eletrônica pode ser explicada por analogia aos semicondutores inorgânicos, pelo modelo de bandas: o grupo de  $n$  estados energético ocupados de mais baixa energia é a banda de valência BV, enquanto o grupo de  $n$  estados energéticos desocupados de mais baixa energia é a condução BC. A diferença de energia entre BV e BC é a zona proibida (*gap*)<sup>[12]</sup>.

Em materiais isolantes a banda de valência e de condução é separada pela zona proibida, bastante larga representada na Figura 3. Nos semicondutores intrínsecos ocorre a redução do *gap*, o que permite a condução elétrica pela excitação térmica. Entretanto, nos metais as diferenças entre os níveis de energia mais altos ocupados por elétrons e os mais próximos ainda vazios são infinitesimais, com um valor nulo do *gap*<sup>[12]</sup>.

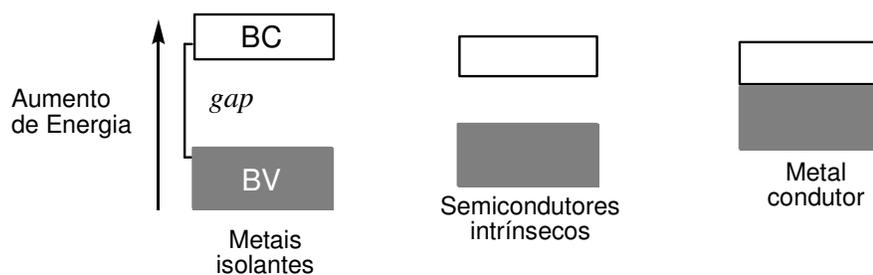


Figura 3. Esquema de condução eletrônica segundo a teoria das bandas.

Ao remover um elétron do topo da banda de valência de um PIC, cria-se uma lacuna, ou seja, um radical-cátion que não deslocaliza completamente a carga (Figura 4). Por possuir deslocalização parcial, o nível de energia deste radical cátion será intermediário a BV e BC, denominado polaron. Onde a carga é contrabalanceada por íons do dopante, a remoção de um segundo elétron pode ocorrer em outro ponto da cadeia, formando outro polaron, ou pode ocorrer a saída de dois elétrons, gerando um bipolaron (dicátion).

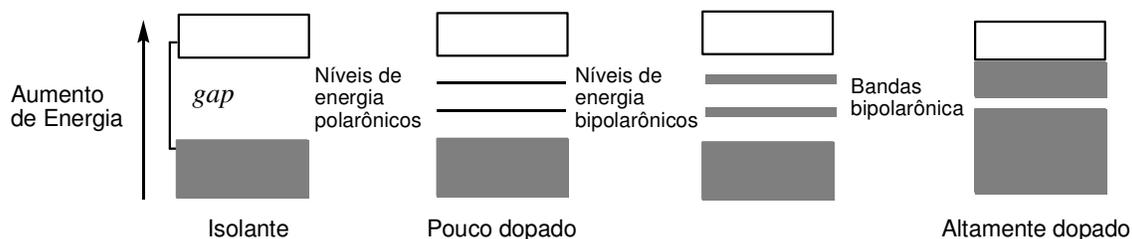


Figura 4. Esquema de condução eletrônica dos PIC.

Este modelo de condução também explica o eletrocromismo de polímeros, sendo a mudança de cor por dopagem ou oxidação associada à mudança nas estruturas eletrônicas das bandas. A localização da carga num polímero e a relaxação do retículo ao seu redor geram uma conformação com defeitos que criam novos estados eletrônicos no *gap*, permitindo novas transições<sup>[12]</sup>.

A condutividade destes polímeros pode ser considerada, de uma maneira geral, como composta por três componentes: a condutividade intramolecular ( $\sigma_{intra}$ ); a condutividade intermolecular ( $\sigma_{inter}$ ) e a condutividade entre os domínios em um filme, ou entre partículas se o polímero estiver na forma de pó ( $\sigma_{domin}$ )<sup>[13]</sup>. Desta forma, mudanças na conformação molecular de forma enovelada para cadeias estendidas contribuem para um aumento na componente  $\sigma_{intra}$  e concomitantemente um acréscimo na componente ( $\sigma_{inter}$ ), visto que cadeias estendidas são mais facilmente cristalizáveis do que cadeias emaranhadas<sup>[14,15]</sup>.

Outro fenômeno relacionado à condutividade elétrica é a dopagem secundária, no qual a combinação de um APF e um solvente apropriado promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas, efeito este acompanhado por um aumento adicional na condutividade da Pani<sup>[14,16]</sup>. A Figura 5 ilustra as principais características deste tipo de dopagem, para várias misturas de clorofórmio e *m*-cresol. O aumento na quantidade de *m*-cresol na solução de Pani dopada com CSA promove uma mudança conformacional, que é acompanhada pelos seguintes efeitos: a) aumento da viscosidade da solução, b) aumento da energia de transição eletrônica no UV-Vis com a deslocalização do polaron, c) aumento da condutividade elétrica do filme. Estes resultados são consistentes com a obtenção de cadeias mais estendidas, portanto mais organizadas.

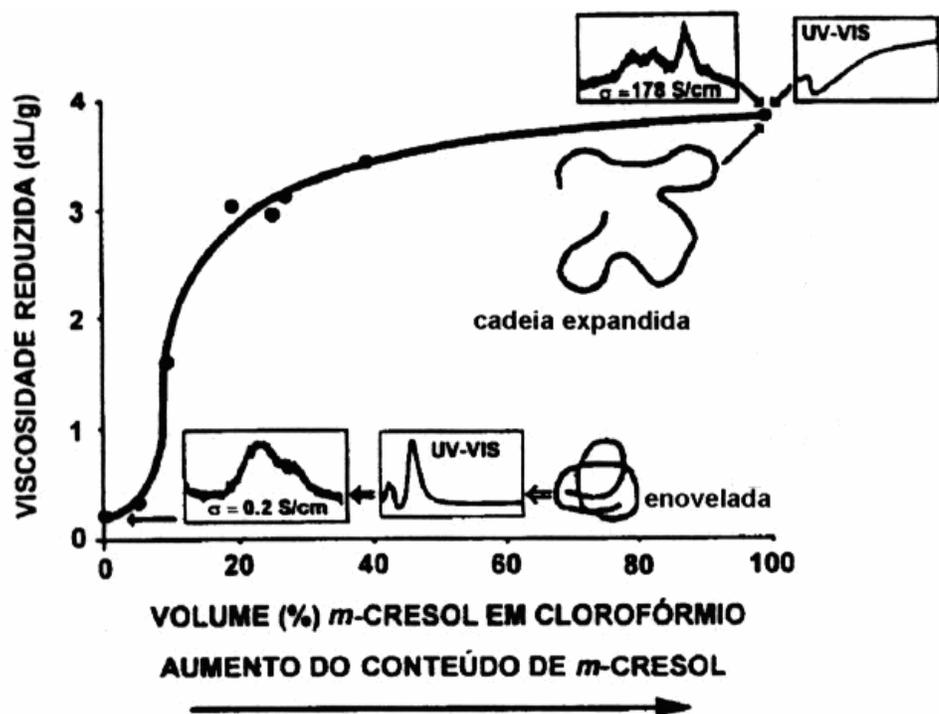


Figura 5. Correlação entre a viscosidade reduzida ( $\eta_R$ ) da Pani dopada com CSA em função do aumento da proporção de *m*-cresol em clorofórmio. Os gráficos inseridos na figura correspondem ao espectro eletrônico UV-Vis e condutividade elétrica de filmes de Pani.CSA preparadas com as composições de solventes indicadas<sup>[17]</sup>.

A Pani parcialmente protonada (Pani-ES) pode ser obtida quimicamente<sup>[18,19]</sup> a partir da polimerização do sal de anilina em meio ácido com a adição controlada de persulfato de amônio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  como agente oxidante. As polianilinas protonadas com ácidos inorgânicos, como HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , apresentam valores de condutividade elétrica entre 0,01 e 1  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, a Pani na forma de sal de esmeraldina é insolúvel em solventes orgânicos e de difícil processamento por fusão. Em decorrência deste fato, vários estudos utilizando APF têm sido feitos com o objetivo de melhorar a processabilidade da Pani, visando aumentar sua estabilidade térmica e solubilidade<sup>[4,8,20]</sup>.

Na literatura, são encontrados diversos estudos empregando Pani dopada com APF por meio do método conhecido como reprotonação da Pani-EB<sup>[3,13,21]</sup>. Na síntese desenvolvida por MacDiarmid e col.<sup>[14,17]</sup>, a Pani protonada com HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é convertida em Pani-EB. Esta é reprotonada em solução na presença do APF, formando um polímero iônico e promovendo estabilidade térmica e solubilidade em vários solventes orgânicos.

Österholm e col.<sup>[22]</sup> desenvolveram a síntese em emulsão da Pani empregando DBSA como agente dopante. A anilina foi polimerizada na presença de DBSA em xileno ou clorofórmio como solvente com intuito de estudar a influência da temperatura, tempo e concentração dos reagentes durante o processo de polimerização, bem como a condutividade e viscosidade intrínseca do produto resultante. A condutividade elétrica variou na faixa de 0,1 a 5,0  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , para razão molar DBSA/anilina igual a 0,2. A morfologia do complexo Pani.DBSA, sob as condições de síntese estudadas com o sistema de solvente água-xileno, apresentou uma estrutura fibrilar, com um alto grau de ordenamento cristalino e uma elevada orientação das cadeias de Pani ao longo do eixo das fibrilas.

## 1.2.2 Misturas de Pani com polímeros isolantes

A preparação de misturas de polímeros isolantes e condutores tem como objetivo a obtenção de um material polimérico com facilidade de processamento e propriedades mecânicas características dos polímeros isolantes associada às propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores.

A concentração crítica do polímero condutor em mistura com polímeros isolantes é conhecida como limiar de percolação, que indica a mudança de condutividade da mistura polimérica com o aumento da concentração do polímero condutor. O limiar de percolação depende, fundamentalmente, da concentração do aditivo, da viscosidade do meio e da natureza da matriz polimérica. Este deve ser o mais baixo possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, minimizar problemas de processamento e reduzir custos. O limiar de percolação pode ser observado na Figura 6, através da curva de condutividade em função da concentração de aditivo condutor, uma curva clássica do comportamento da condutividade elétrica em misturas polímero condutor–matriz isolante<sup>[23]</sup>. Para baixas frações volumétricas de polímero condutor as partículas do polímero condutor estão dispersas na forma de domínios isolados na matriz e a condutividade da mistura é essencialmente aquela do meio dielétrico, podendo ser chamada de região não percolativa (região A). Quando a fração volumétrica aumenta, atinge-se o limiar de percolação do sistema, onde as partículas do polímero condutor tendem a aproximar-se formando os caminhos condutores por onde ocorre o transporte de carga, a partir deste ponto acontece um aumento pronunciado na condutividade em função do aumento da fração volumétrica do polímero condutor na mistura. A região contínua de aumento de condutividade (região B) é denominada região de percolação. Se a fração volumétrica de polímero condutor na mistura continuar sendo aumentada, será atingido um valor de condutividade igual à do polímero condutor puro (região C)<sup>[24]</sup>.

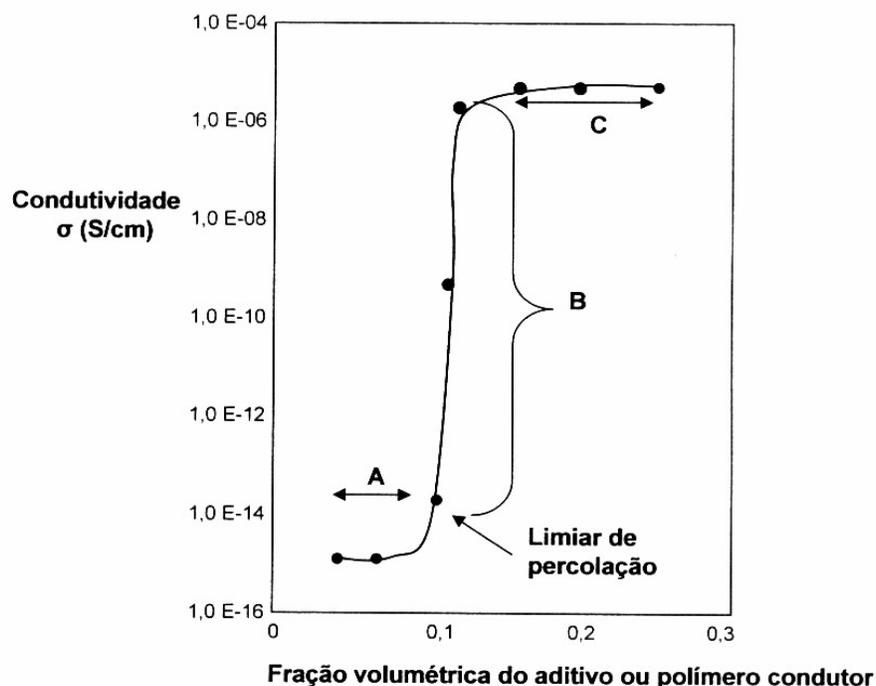


Figura 6. Curva clássica da Teoria da Percolação, relacionando a condutividade de um material polimérico em função da fração volumétrica do aditivo condutor<sup>[24]</sup>.

Entre os procedimentos de preparação de misturas envolvendo polímero condutor e isolante relatados na literatura, serão abordados neste trabalho a mistura de componentes em solvente comum, mistura mecânica e polimerização “in situ” da anilina na presença do polímero isolante.

### 1.2.2.1 Misturas de componentes em solvente comum

Esta técnica consiste na solubilização dos componentes da mistura em um solvente comum, por um determinado tempo, seguido pela evaporação do solvente. Neste processo, a solubilidade da mistura é muito importante, uma vez que esta pode variar para cada polímero, podendo ocorrer segregação de fases.

No caso da Pani, o polímero pode ser desprotonado em uma solução básica, com o objetivo de aumentar sua solubilidade no solvente orgânico. Depois da

evaporação do solvente, a mistura é então protonada novamente. Uma outra maneira de obtenção destas misturas é a dopagem da Pani com APF, os quais permitem a solubilização em solventes comuns e aos polímeros isolantes<sup>[4, 21,25]</sup>.

Rodrigues e Akcelrud<sup>[5]</sup> estudaram a combinação entre as propriedades condutoras da Pani com as propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU). A Pani foi sintetizada em meio ácido (HCl), de forma semelhante à descrita por MacDiarmid e col.<sup>[26]</sup>. A combinação foi obtida através da mistura dos dois polímeros, ambos dissolvidos em solvente comum, N-metil pirrolidina (NMP). Esta mistura resultou na interconexão dos dois polímeros em uma reação de condensação entre um pré-polímero uretânico com terminação isocianato (NCO) e os grupos amina da Pani. As blendas atingiram valores de condutividade elétrica de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>.

Tsotra e Friedrich<sup>[8]</sup> pesquisaram as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas das blendas condutoras de eletricidade preparadas a partir da mistura da Pani.DBSA com resina epóxi (EP) em tolueno. Foi verificado que a condutividade elétrica da blenda Pani.DBSA/EP aumenta proporcionalmente com o aumento concentração de Pani.DBSA na blenda, atingindo  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> em 10% de massa molar de Pani.DBSA.

### **1.2.2.2 Mistura mecânica**

A mistura mecânica entre polímeros isolantes e condutores pode ser feita em misturadores ou extrusoras. Neste caso, a condutividade do produto formado dependerá das propriedades reológicas e da miscibilidade entre os componentes da mistura física. As condições de processamento, tais como rotação da rosca, temperatura e contra-pressão, devem ser ajustadas de acordo com os componentes usados na mistura.

Muitos polímeros isolantes foram misturados com a Pani dopada com DBSA em uma extrusora dupla rosca de pequena capacidade de produção. Dentre eles destacam-se o etileno-acetato de vinila (EVA), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA). Os valores de condutividade elétrica obtidos para estas misturas aproximam-se de  $0,1$  S.cm<sup>-1</sup>, os quais foram medidos através do método padrão quatro pontas<sup>[3,9,23]</sup>.

### **1.2.2.3 Polimerização “in situ” da anilina na presença do polímero isolante**

A polimerização “in situ” consiste na obtenção de uma mistura em uma única etapa, onde a polimerização da anilina ocorre na presença da solução do polímero isolante. Neste procedimento, o polímero isolante é dissolvido em um solvente comum com a anilina e o DBSA.

A utilização deste método encontra-se descrita na literatura para preparação de misturas da Pani com PE, PC, SBES, PMMA, EP, EVA e PU<sup>[3,9,27,28]</sup>.

Chwang e col.<sup>[27]</sup> prepararam blendas de Pani.DBSA/PU pelos métodos de mistura em solvente comum e polimerização “in situ” da Ani.DBSA na presença do PU. Observaram que a condutividade elétrica da blenda obtida pelo método de mistura em solvente comum aumentou linearmente com adição de Pani, com condutividade elétrica de  $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> para a blenda com 17% de massa de Pani. A blenda polimerizada “in situ” atingiu o limiar de percolação em 10% de massa de Pani, a partir do limiar, a mistura apresentou um aumento pronunciado da condutividade elétrica chegando a  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> para 17% de massa de Pani.

Um estudo recente abordando o desenvolvimento de misturas condutoras de Pani e EP foi realizado por Moreira e Soares<sup>[28]</sup>, a Pani foi protonada na síntese em emulsão com DBSA ou CSA. As misturas condutoras foram preparadas pelas técnicas de mistura física com o pó, emulsão direta do aditivo condutor e polimerização “in situ” da Ani na presença da EP. A condutividade observada para o pó da Pani.DBSA alcançou um valor de  $3,90 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> superior ao da mistura em emulsão direta  $4,50 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, assim como para as demais razões de massa molar de Pani. As condutividades das misturas preparadas pelo método de polimerização “in situ” atingiram valores de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> para as misturas Pani.DBSA, e  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> para misturas de Pani.CSA.

### **1.2.3 Poliuretano termoplástico (TPU)**

Os poliuretanos constituem uma grande classe de polímeros que possuem em comum a presença do grupo uretânico (-NHCO-O-). O grupo uretânico (carbamato) é usualmente formado através da reação entre grupos isocianato e

hidroxila<sup>[29]</sup>. Estes polímeros são industrialmente importantes devido à variedade dos grupos presentes entre as ligações uretânicas, os quais podem dar origem aos mais diversos produtos. A química envolvida na síntese de um poliuretano baseia-se nas reações do grupo isocianato (NCO). Os grupos isocianatos são extremamente reativos e facilmente convertidos em grupos uretânicos sem a formação de subprodutos. A síntese ocorre por uma reação de polimerização em etapas, entre compostos possuindo grupos hidroxila (OH) e isocianato, ambos com funcionalidade igual ou superior a dois (Figura 7). A incorporação de compostos com funcionalidade maior que dois produz poliuretanos reticulados, os quais possuem maior resistência mecânica, química e térmica. Por isso, os poliuretanos podem ser sintetizados com grandes variações nas propriedades físicas<sup>[30]</sup>.

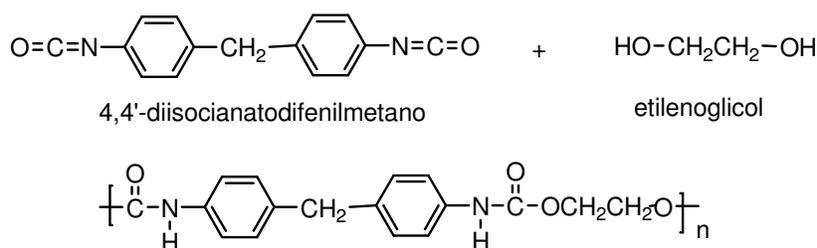


Figura 7. Reação entre um composto di-hidroxilado e um diisocianato para obtenção do poliuretano linear<sup>[30]</sup>.

Os elastômeros pertencem a uma classe de materiais poliméricos que apresentam como característica uma deformação elástica de no mínimo duas vezes seu comprimento original, temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente e dificuldade cristalização sob estiramento. Os elastômeros podem ser termoplásticos ou termofixos. No caso dos elastômeros termofixos deve existir pequena concentração de ligações cruzadas para prevenir a deformação plástica devido ao deslizamento molecular, garantindo assim alta deformação elástica, aumento do módulo de elasticidade e aumento da resistência à tração.

Poliuretanos termoplásticos (TPU) são do tipo copolímeros em bloco, consistindo em segmentos flexíveis e rígidos alternados. Devido à diferença de polaridade e natureza química dos blocos, estes se separam originando duas fases, formadas pela agregação dos segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos, contendo os grupos uretânicos, associam-se em domínios altamente coesos devido à formação de ligações de hidrogênio. Assim, os segmentos rígidos atuam como

pontos de entrecruzamento físico. Poliuretanos segmentados são, desta forma, polímeros constituídos de duas fases, sendo que as propriedades do material são afetadas pela extensão da separação das fases.

Na literatura são encontrados alguns estudos envolvendo a síntese do TPU, entre eles, cinéticas de reações da polimerização “in situ” do TPU com PVC<sup>[31]</sup>, e adição de ácido durante a síntese do TPU para proporcionar adesão imediata ao PVC<sup>[32]</sup>, entre outros. Entretanto, ainda não há relatos de trabalhos envolvendo o TPU em blendas condutoras de eletricidade com a Pani.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral:**

Preparar, caracterizar e avaliar o processo mais adequado para se obter blenda condutora de eletricidade de Pani/TPU com baixo limiar de percolação.

### **2.2 Objetivos específicos:**

- Sintetizar a Pani em tolueno, água ou THF;
- Obter a blenda de TPU e Pani preparadas pela técnica da mistura dos componentes em solvente comum e pela polimerização “in situ” da anilina na presença de uma solução de TPU;
- Caracterizar a Pani, TPU e suas blendas.
- Determinar a concentração da Pani na blenda pela análise gravimétrica;
- Verificar o efeito da concentração de Pani na condutividade elétrica das blendas poliméricas;
- Analisar as características morfológicas das blendas e calcular o limiar de percolação de Pani na mistura.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e solventes:

**Anilina** – Nuclear P. A.;

**Poliuretano Termoplástico (TPU)** – SG Indústria e Comércio de Plásticos e Elastômeros;

**Ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA)** – SOLQUIM – Comércio e Representações de Produtos químicos LTDA;

**Persulfato de Amônio** – Nuclear P. A.;

**Dimetil sulfóxido (DMSO)** – Nuclear P. A.;

**Tetra - hidrofurano (THF)** – Nuclear P. A.;

**Tolueno** – Nuclear P.A.;

**Hidróxido de Amônio** – Nuclear P. A.;

**Acetona** – Nuclear P. A.;

**Metanol** - Nuclear P. A.;

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

#### 3.2 Equipamentos

Foram usados os seguintes equipamentos:

**Agitador Mecânico**, Microquímica MQAME 1000 MP<sup>(1)</sup>.

**Agitador Magnético**, Dist DA 6P<sup>(1)</sup>.

**Balança**, Bioprecisa FA 2104N<sup>(1)</sup>.

**Prensa**, com aquecimento elétrico, Schulz PHS 15t<sup>(1)</sup>.

**Peneira de laboratório**, Retsch D, 42759 100 mesh<sup>(1)</sup>.

**Analizador termogravimétrico**, Shumadzu, TGA 50<sup>(1)</sup>.

**Espectrômetro de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**, Perkin Elmer, Lambda 11/Bio<sup>(1)</sup>.

**Espectrômetro de absorção no infravermelho (FTIR)**, PERKIN ELMER, FTIR 16 PC<sup>(2)</sup>.

**Microscópio eletrônico de varredura (MEV)**, PHILIPS XL 30<sup>(3)</sup>.

**Eletrômetro**, Keithley Instruments, 6517<sup>(4)</sup>.

**Multímetro**, Minipa ET 2907<sup>(4)</sup>.

**Micrômetro**, Mitutoyo 0~25 mm<sup>(5)</sup>.

**Microscópio Ótico**, LEICA DM LM<sup>(5)</sup>.

(1) Departamento de Química, UFSC, POLIMAT;

(2) Departamento de Química, UFSC, Central de Análise;

(3) Departamento de Engenharia Mecânica, PGMAT, UFSC;

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

(5) Departamento de Engenharia Mecânica, PGMAT, UFSC, CIMJECT.

### **3.3 Métodos**

#### **3.3.1 Preparação do Sal de Anilina (Ani.DBSA)**

O sal de Ani.DBSA foi preparado a partir da reação de 15 mL de anilina e 52,4 g de DBSA. A purificação do produto reacional (Ani.DBSA) foi feita a partir do processo de recristalização. Este procedimento consistiu em solubilizar a Ani.DBSA em uma mistura de solventes contendo 180 mL de metano/água na proporção 1:1 (v/v) sob aquecimento. Após o resfriamento da solução, Ani.DBSA foi recristalizada, filtrada e seca sob vácuo.

#### **3.3.2 Síntese da Pani em THF**

Numa solução de Ani.DBSA em THF (21 g/60 mL) foi adicionada lentamente uma solução aquosa de persulfato de amônio (5,80 g/15 mL). A reação foi mantida sob agitação mecânica constante em banho de gelo durante 6 h. Em seguida, a emulsão foi desestabilizada com a adição de 100 mL de acetona e o sal de Pani.DBSA filtrado e secado por 48 h sob vácuo.

Procedimento análogo foi realizado utilizando tolueno ou água como solvente.

### **3.3.3 Preparação da Base de Esmeraldina (Pani-EB)**

O sal de esmeraldina foi desprotonado com adição de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O produto foi mantido sob agitação por 5 dias e então lavado novamente com  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e seco sob vácuo.

### **3.3.4 Preparação da blenda polimérica de Pani/TPU pelo método de mistura em solvente comum**

As amostras de Pani utilizadas na preparação das misturas em solução foram obtidas a partir do método, descrito no ítem 3.2.2, ou seja, a partir da polimerização do sal de anilina em tolueno, água ou THF. Para a obtenção das misturas Pani/TPU foram preparadas soluções individuais em THF do TPU e das Pani obtidas nas sínteses em tolueno, água ou THF, em diferentes massas molares. Estas soluções foram homogeneizadas sob agitação. Após completa solubilização os dois polímeros foram misturados e novamente agitados. Alíquotas desta mistura foram vertidas em um substrato de vidro, obtendo-se filmes de Pani/TPU a partir da evaporação do solvente.

### **3.3.5 Preparação da blenda polimérica de Pani/TPU pelo método da polimerização “in situ”**

A polimerização “in situ” do sal de anilina em presença de TPU foi realizada a partir da adição de 21 g (0,01 mol) de Ani.DBSA em um balão contendo 60 mL de THF mantida sob agitação mecânica. Em seguida, o TPU dissolvido em 50 mL de THF foi adicionado à dispersão do sal. Após 10 minutos de mistura, mantendo-se a mistura sob agitação mecânica, adicionou-se lentamente 15 mL de uma solução aquosa contendo 5,80 g (0,005 mol) de persulfato de amônio. A solução foi mantida sob agitação mecânica constante e banho de gelo com temperatura entre 0 e  $10^\circ\text{C}$  por 6 h. Finalizado o tempo de reação a emulsão foi desestabilizada com adição de 100 mL de acetona, filtrada e lavada com água destilada. O excesso de água e solvente foi evaporado sob vácuo. Os filmes da blenda de Pani/TPU foram obtidos através da moldagem por compressão.

### **3.4 Caracterização da Pani e blendas de Pani/TPU**

#### **3.4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos num equipamento Perkin Elmer, modelo 16 PC , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na região entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras dos polímeros condutores foram analisados sob forma de pó, prensados com brometo de potássio (KBr).

#### **3.4.2 Espectrometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de relacionar a condutividade elétrica com Pani dopada com DBSA, cujo diferente grau de protonação apresenta coloração característica. As amostras de Pani foram preparadas a partir da solubilização do pó em THF e as blendas Pani/TPU “in situ” foram coletadas diretamente da reação e diluídos em THF para análise no aparelho Lambda 11/Bio da Perkin Elmer.

#### **3.4.3 Condutividade elétrica**

A condutividade elétrica da superfície da Pani e misturas de Pani/TPU foram determinadas pelo método padrão de 4 pontas, através do Eletrômetro Keithley Instr., 6517 Type System com fonte de corrente Keithley 224. Os valores de condutividade expressos em valor médios e com desvio padrão, correspondem a médias de pelo menos cinco medidas experimentais e foram obtidos a partir de dados experimentais de corrente elétrica e potencial aplicados conforme equação a seguir:

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

onde:

$\sigma$  = condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ )

I = corrente elétrica (A)

V = potencial (V)

d = espessura da amostra (cm)

Os corpos de prova para as medidas de condutividade elétrica da Pani foram preparados a partir do pó prensado e para as blendas preparadas em solução e “in situ” na forma de filmes. As espessuras dos corpos de prova foram medidas utilizando-se um micrômetro, apresentando variação entre 0,2 e 0,3 mm.

#### **3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As micrografias de Pani na forma de pó foram obtidas num microscópio eletrônico Phillips XL-50, com filamento de tungstênio como fonte eletrônica. As amostras foram recobertas com uma camada fina de ouro em um metalizador (ISI - D2 Diode Sputtering System).

#### **3.4.5 Microscopia ótica**

Foi utilizado um microscópio de transmissão LEICA DM LM, com fonte de 100 W em 12 V, sendo as amostras depositadas em forma de filmes sobre lâminas de vidro. Os filmes das blendas obtidas a partir da mistura em solvente comum foram preparados pela solubilização em THF do TPU e da Pani sintetizadas em água ou THF em razões de massas diferentes. Os filmes das blendas obtidas a partir da polimerização “in situ” foram preparados através da solubilização da blenda de Pani/TPU em THF.

### **3.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica das amostras de Pani e das blendas foram realizadas em um equipamento TGA 50 da Shimadzu, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera inerte (nitrogênio). A faixa de temperatura empregada variou de 50 a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese da Pani em tolueno, água ou THF

Para preparar a blenda de Pani/TPU a partir da dissolução dos componentes puros em solvente comum, foi necessário obter um solvente para estes dois polímeros. Entre os solventes testados, o THF foi utilizado, pois solubiliza o TPU e a Pani, além de poder ser usado como meio dispersante na polimerização da Ani.

A literatura registra vários métodos de polimerização da Pani. Dentre as diferentes rotas sintéticas, a polimerização da Ani na presença de DBSA e persulfato de amônio (APS) como iniciador vem sendo amplamente usada, uma vez que diminui as etapas de síntese e resulta num material condutor com maior grau de pureza. Este procedimento, conhecido como polimerização em emulsão, tem sido predominantemente utilizado tolueno, xileno, clorofórmio ou água como solvente<sup>[2-4,10,13,22]</sup>. Como não existem trabalhos publicados que tenha utilizado o THF como meio dispersante na reação de polimerização da anilina, se fez necessário determinar uma rota sintética para obtenção da Pani.DBSA nesse meio.

Na rota sintética da síntese da Pani em THF como solvente, foram utilizadas diferentes razões mássicas de APS e Ani.DBSA, conforme descrito na parte experimental item 3.2.2. A partir das razões APS/Ani de 1:2 e 1:4 (m/m) foi possível obter Pani com maiores valores de condutividade elétrica. Nas sínteses onde foram utilizadas outras razões de APS/Ani foi observado visualmente a mudança de cor do meio reacional, o que indica possível mudança do estado de oxidação da Pani. Desta maneira a razão escolhida para a síntese da Pani em THF foi de 1:2, pois com esta razão obteve-se maior rendimento de Pani.

#### 4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF (Figura 8) são caracterizados pela protonação dos nitrogênios imina, formando um poli(cátion radical semiquinona), o qual é denominado sal de esmeraldina. As principais bandas de absorção estão relacionadas na Tabela 1.

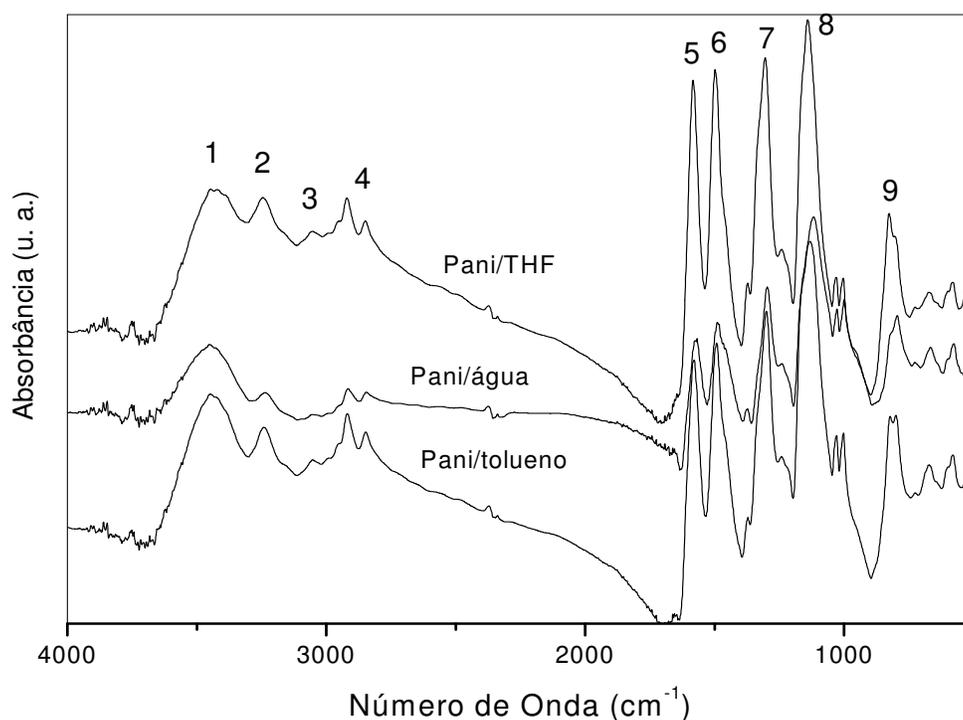


Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.

Tabela 1. Atribuições das principais absorções do espectro da Pani<sup>[33]</sup>.

Nº	Tolueno (cm <sup>-1</sup> )	Água (cm <sup>-1</sup> )	THF (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1	3446	3455	3433	(N-H) de amina 2 <sup>a</sup> (H livre)
2	3243	3234	3243	(N-H) de amina 2 <sup>a</sup> (H ligado)
3	3049	3049	3058	(C-H) do anel aromático
4	2917-2846	2917-2846	2917-2855	(C-H) alifático
5	1581	1573	1585	(C=C) do anel quinóide
6	1494	1490	1498	(C=C) do anel benzênico
7	1301	1297	1305	(C-N) de aminas aromáticas
8	1131	1117	1139	S(=O) <sub>2</sub> do DBSA
9	818	798	829	(C-H) de anel aromático (fora do plano)

A Figura 9 apresenta os espectros das Pani sintetizadas em diferentes solventes, nas regiões de 1700 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de absorção próximas de 1580 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento do anel aromático, cuja banda a 1580  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao anel quinóide, e 1490  $\text{cm}^{-1}$  ao anel benzóide. De acordo com a literatura <sup>[28,34,35]</sup>, a base de esmeraldina é constituída por quantidades iguais de unidades benzóides e quinóides, no espectro de absorção da forma protonada da Pan estas bandas devem apresentar intensidades próximas, conforme pode ser observado nas bandas 5 e 6.

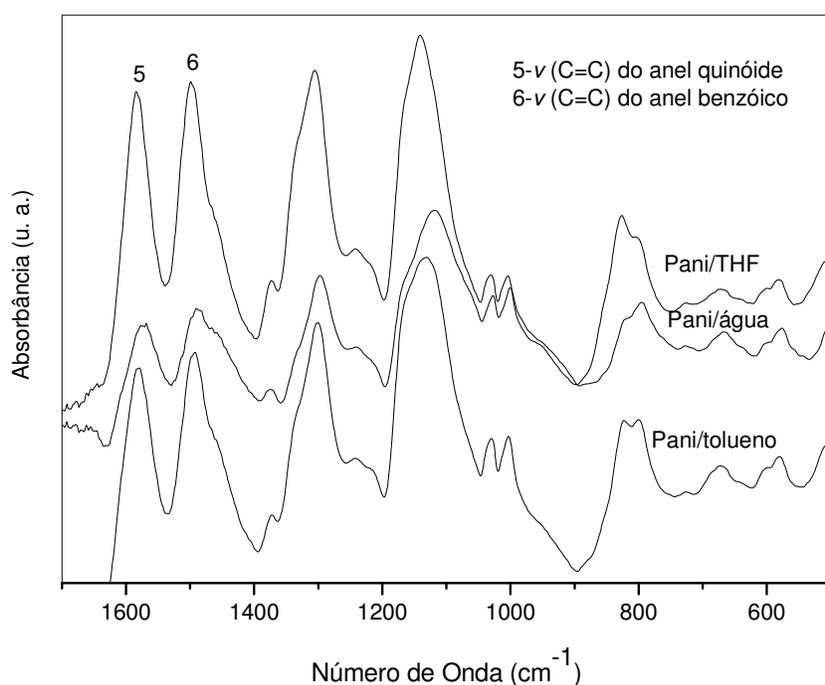


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho da Pani sintetizado em tolueno, água ou THF.

#### 4.1.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Visível)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível é extremamente importante na caracterização dos polímeros condutores, pois através desta técnica é possível

predizer o comportamento elétrico dos polímeros (isolante ou condutor), observa-se a presença de bandas de absorções características das espécies conjugadas<sup>[36]</sup>.

As absorções da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF são apresentadas na Figura 10. O espectro da Pani protonada apresentou a presença das bandas de absorção com máximos em aproximadamente 425 e 780 nm, relacionadas com as transições  $\pi$ -polaron na formação do sal de esmeraldina. As absorções em 425 nm são caracterizadas como a geração do cátion ( $C_6H_5N^+H$ ) e em torno 780 nm da formação do dicátion ( $C_6H_5N^+H C_6H_5N^+H_2$ ), devido a dopagem da Pani com DBSA<sup>[8,28,34,36]</sup>.

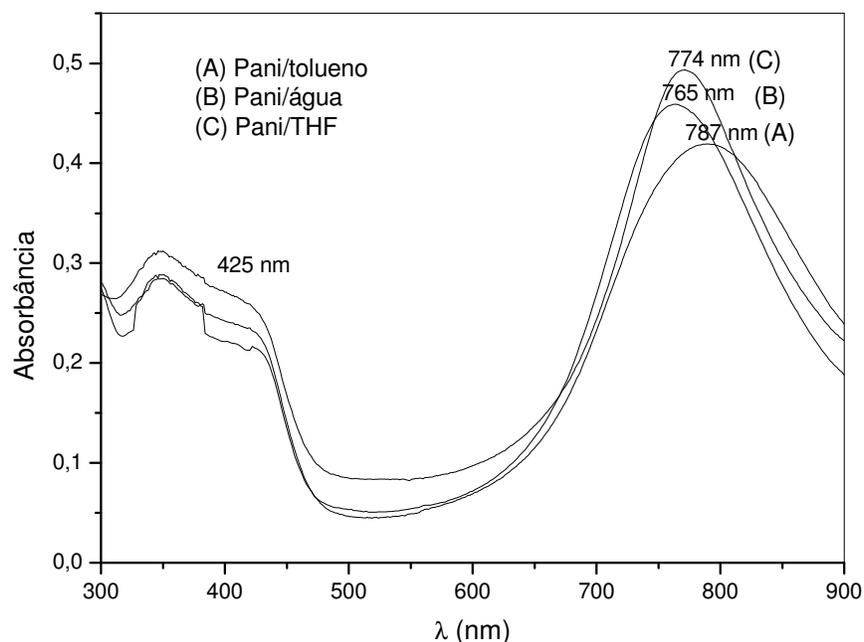


Figura 10. Espectro de absorção na região do UV-Visível da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.

A partir das curvas apresentadas na Figura 10 pode-se observar que as Pani preparadas por diferentes meios apresentam um pequeno deslocamento dos picos na região de 765 a 787 nm. Um deslocamento para maior comprimento de onda, sugere que o material atingiu um grau de protonação maior dos nitrogênios imina, o que implica na maior deslocalização dos estados polarônicos e conseqüentemente pode aumentar a condutividade elétrica do material. Este fato indica que a Pani

preparada em tolueno apresenta um grau de protonação e condutividade elétrica um pouco maior do que as Pani preparadas em THF e em água, respectivamente.

Para a confirmação de que as Pani obtidas pelos diferentes métodos estão realmente na forma de sal de esmeraldina, foi realizado o processo de desprotonação das mesmas, isto é conversão da Pani no estado condutor para o estado isolante (Pani-EB). A Figura 11 apresenta a curva de absorbância em função do comprimento de onda da Pani preparada em THF, na forma condutora e isolante.

Pode-se notar que a mudança do polímero no estado condutor para o estado isolante provocou um deslocamento batocrômico de 774 para 630 nm. Este processo é reversível, isto é, a Pani-EB pode ser novamente convertida para sal Pani através do processo de reprotonação.

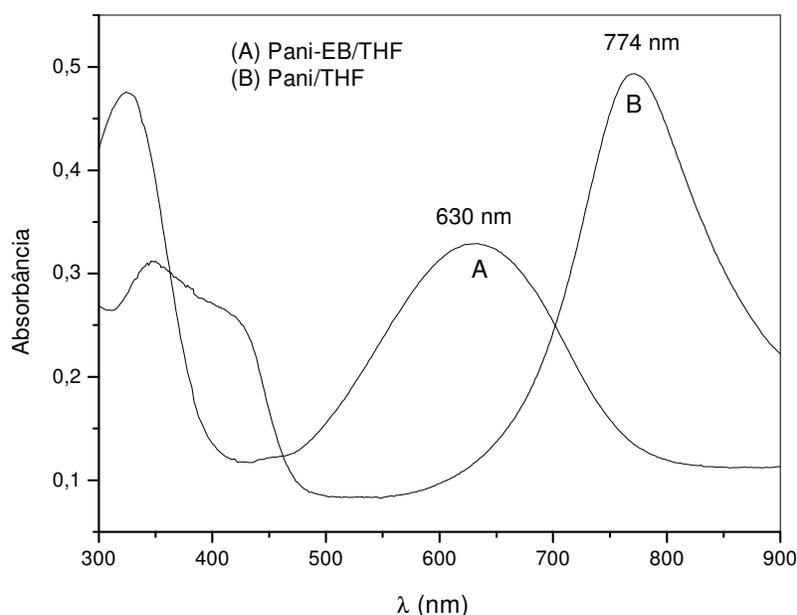


Figura 11. Espectro de absorção na região do UV-Visível da Pani-EB e Pani sintetizada em THF.

A Figura 12 apresenta os espectros de UV-Visível das amostras de Pani-EB (isolante) para sínteses realizadas em tolueno, água ou THF. Os espectros das PAni-EB exibem comprimentos de onda máximos muito próximos. As bandas a 320 nm são atribuídas à transição  $\pi - \pi^*$  da diamina benzênica e em 630 nm referente à transição  $n-\pi^*$  da diamina quinóide, características da base de esmeraldina [11,34,35,37].

Dados da literatura confirmam que o desaparecimento das bandas em 425 e 780 nm e o aparecimento da banda em 630 nm evidenciam a conversão do sal de Pani para a base de esmeraldina [28,38,39].

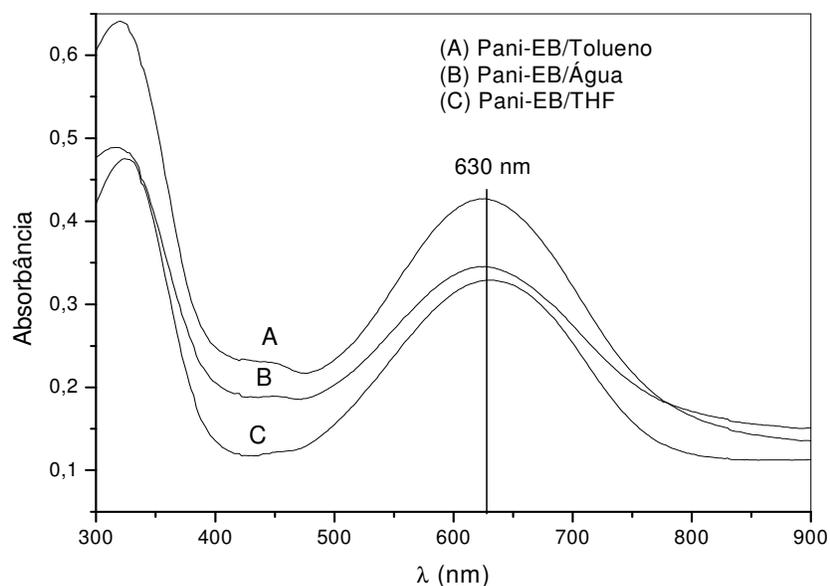


Figura12. Espectro de absorção na região do UV-Visível da Pani-EB sintetizada em tolueno, água ou THF.

#### 4.1.3 Condutividade elétrica

Conforme descrito anteriormente, para a obtenção da Pani em THF foi utilizada a razão de APS/Ani de 1:2. Para as sínteses em tolueno ou água o procedimento experimental foi em condições semelhantes ao da síntese em THF. A Tabela 2 apresenta os resultados dos rendimentos e os valores da condutividade elétrica da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.

Tabela 2. Rendimento e condutividade elétrica da Pani.

Síntese da Pani em	Rendimento (%)	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )
Tolueno	14,3 ± 0,3	0,63 ± 0,21
Água	20,7 ± 0,2	0,37 ± 0,19
THF	11,4 ± 0,5	0,50 ± 0,11

O rendimento destas reações foi determinado a partir da razão entre a quantidade de polímero condutor obtido após a reação e a quantidade de Ani e DBSA empregados no início da reação, conforme equação (2). Os valores de rendimento calculados para as sínteses em diferentes solventes são os valores médios de três reações distintas.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de Pani (g)}}{\text{massa de Ani + DBSA (g)}} \times 100 \quad (2)$$

Pode-se observar que o solvente não exerce influência significativa na condutividade elétrica da Pani, mas o rendimento é diferente. Os valores de condutividade elétrica e rendimentos para Pani obtida em tolueno ou água reportados na literatura são similares aos resultados apresentados neste trabalho<sup>[3,8,27,28]</sup>. Segundo a literatura, a razão mais adequada para se obter um maior rendimento nestes casos é 1:1<sup>[40]</sup>.

É importante salientar que apesar da Pani sintetizada em THF ter baixo rendimento, a mesma apresentou uma condutividade elétrica semelhante às demais sínteses reportadas na literatura. Portanto, o THF mostrou-se adequado para ser usado como solvente na síntese da Pani e da blenda Pani/TPU “in situ”. Pelos resultados obtidos na caracterização por espectroscopia no ultravioleta-visível (item 4.1.2, Figura 12), as mudanças observadas nos deslocamentos das bandas de absorção das Pani obtidas em tolueno, THF e água, respectivamente, indicam um aumento de condutividade elétrica já que o deslocamento das bandas de absorção implica em um maior número de transportadores de carga que, por sua vez, está relacionado a um maior grau de protonação<sup>[14-16]</sup>. Esses resultados sugerem que pode estar ocorrendo o fenômeno de dopagem secundária pelo efeito do solvente (THF) usado na análise de UV-Visível. Sendo assim, o THF estaria agindo como um segundo dopante provocando uma mudança conformacional nas cadeias do polímero e conseqüentemente alterando os espectros analisados. Como a condutividade elétrica foi medida em pastilhas de Pani prensadas, o efeito do solvente não é significativo.

#### 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 13 apresenta as micrografias dos pós de Pani obtidas em diferentes solventes. Pode-se notar que o solvente utilizado altera a morfologia do polímero condutor sintetizado.

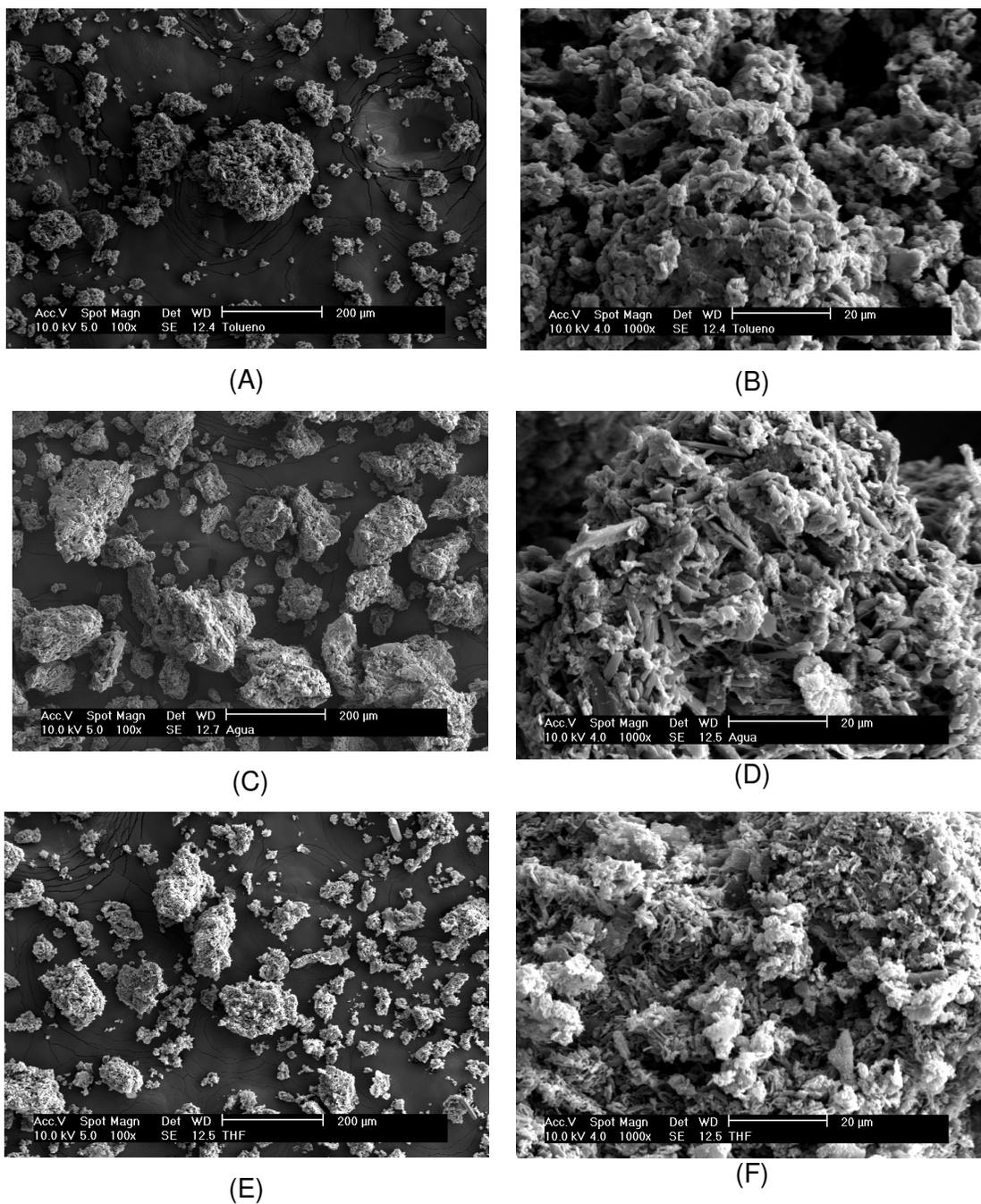


Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura da Pani obtida em (A), (B) tolueno, (C), (D) água e (E) e (F) THF.

As Pani polimerizadas em tolueno, água ou THF apresentam aglomerados porosos com diversas formas e tamanho médio de diâmetro entre 50 e 100  $\mu\text{m}$ . Para maiores aumentos, nota-se que as partículas de Pani obtida em tolueno são esféricas. A morfologia da Pani sintetizada em tolueno é similar à relatada na literatura, estes relatos descrevem que os agregados e/ou aglomerados de Pani são constituídos por partículas esféricas com tamanho médio de 100 nm<sup>[41]</sup>.

Na micrografia da Pani sintetizada em água (Figura 13 (D)) é possível notar a presença de partículas esféricas e longas fibrilas. Estudos da Pani sintetizada em água/xileno reportados na literatura registram uma morfologia com longas fibrilas de 1500-2000 nm de comprimento e diâmetro entre 100 e 200 nm<sup>[4]</sup>. Enquanto, que para a Pani sintetizada em THF observa-se uma estrutura aglomerada e com diâmetro menor.

#### **4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)**

As curvas de TGA, da Pani sintetizada em tolueno, água ou THF como solvente, são mostradas na Figura 14 apresentando três estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio até 100 °C é caracterizado pela eliminação de oligômeros e água<sup>[3,28,42]</sup>. A Pani sintetizada em água ou THF apresentou pequena perda de massa de 2-4% abaixo de 100°C. Já a Pani sintetizada em tolueno apresentou perda de massa maior, chegando a 10%, isto é devido à dificuldade de secar a amostra, pois como verificado no estudo da morfologia, a Pani sintetizada em tolueno possui uma estrutura com muitos poros contribuindo para acúmulo de DBSA livre. Desta forma, a dificuldade de se remover o DBSA livre após a síntese da Pani resulta na absorção de umidade.

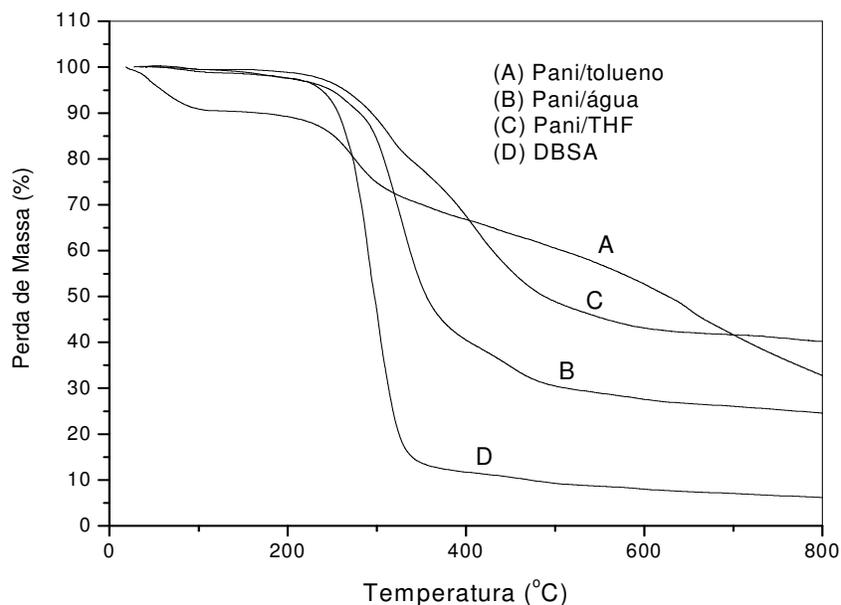


Figura 14. Curvas de TGA do DBSA e Pani sintetizada em tolueno, água ou THF como solvente.

A decomposição entre 230 °C e 460 °C pode ser atribuída à degradação térmica do DBSA, o qual foi evidenciado no gráfico da derivada do TGA (Figura 15). A partir de 460 °C, ocorreu uma perda gradativa de massa, indicando a degradação da cadeia principal da Pani, com resíduo final a 800 °C de 45%, 35% e 30% para a Pani sintetizada em THF, tolueno e água, respectivamente. A variação de percentagem final do resíduo pode estar relacionada com o processo de síntese. No entanto, a literatura sugere que o resíduo final está atribuído ao material reticulado [3,27,28].

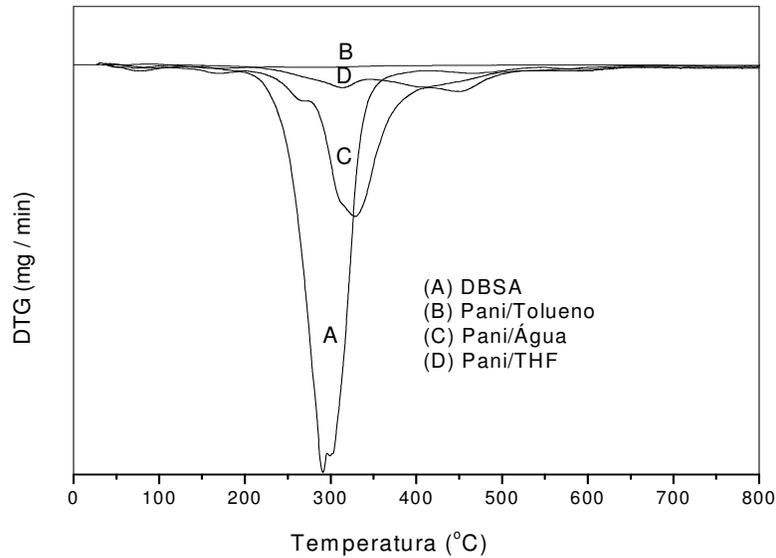


Figura 15. Derivada do TGA para o DBSA e Pani sintetizada em tolueno, água ou THF.

A derivada do TGA para a Pani mostra que a Pani obtida em THF apresenta uma estabilidade térmica um pouco maior quando comparada com a Pani sintetizada em água ou tolueno, respectivamente. Este comportamento térmico pode ser explicado pela diferença de morfologia da Pani obtida em THF, uma vez que apresentou partículas mais aglomeradas.

## 4.2 Blenda Pani/TPU preparada pelo método de misturas dos componentes em solvente comum.

### 4.2.1 Condutividade elétrica

Filmes das blendas de Pani/TPU em diferentes concentrações foram preparados pelo método de mistura dos componentes em solvente comum, usando o THF como solvente. A Pani sintetizada em diferentes solventes foi utilizada como componente condutor nas blendas. Pani preparadas em tolueno, água ou THF serão denotadas como Pani-tol, Pani-água e Pani-THF, respectivamente.

A Tabela 3 apresenta os valores de condutividade elétrica dos filmes de Pani/TPU com diferentes quantidades de Pani/TPU (m/m). As blendas contendo Pani-THF apresentaram valores de condutividade elétrica superior aos das blendas com Pani-tol ou Pani-água. Entretanto, todas as blendas com concentrações de 50% apresentaram condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza e com valores próximos a Pani pura.

Tabala 3. Composição de massa e condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ ) das blendas Pani/TPU obtidas pelo método de mistura em solução.

Pani/TPU (%)	Tolueno	Água	THF
10/90	$(6,6 \pm 0,61) \times 10^{-7}$	$(1,56 \pm 0,63) \times 10^{-7}$	$(4,06 \pm 0,58) \times 10^{-6}$
20/80	-	-	$(4,01 \pm 1,63) \times 10^{-3}$
30/70	$(7,31 \pm 2,71) \times 10^{-3}$	$(1,75 \pm 1,41) \times 10^{-3}$	$(1,77 \pm 0,86) \times 10^{-2}$
40/60	-	-	$(3,32 \pm 1,24) \times 10^{-1}$
50/50	$(2,10 \pm 0,42) \times 10^{-1}$	$(1,14 \pm 1,21) \times 10^{-1}$	$(4,41 \pm 1,28) \times 10^{-1}$

A Figura 16 apresenta as curvas do logaritmo da condutividade elétrica das blendas em função da concentração de Pani. A condutividade elétrica das blendas aumenta à medida que a concentração do polímero condutor é aumentada, isto pode ser explicado pela teoria da percolação.

Quando a concentração de Pani excede o limiar de percolação a condutividade da blenda aproxima-se da condutividade do polímero condutor.

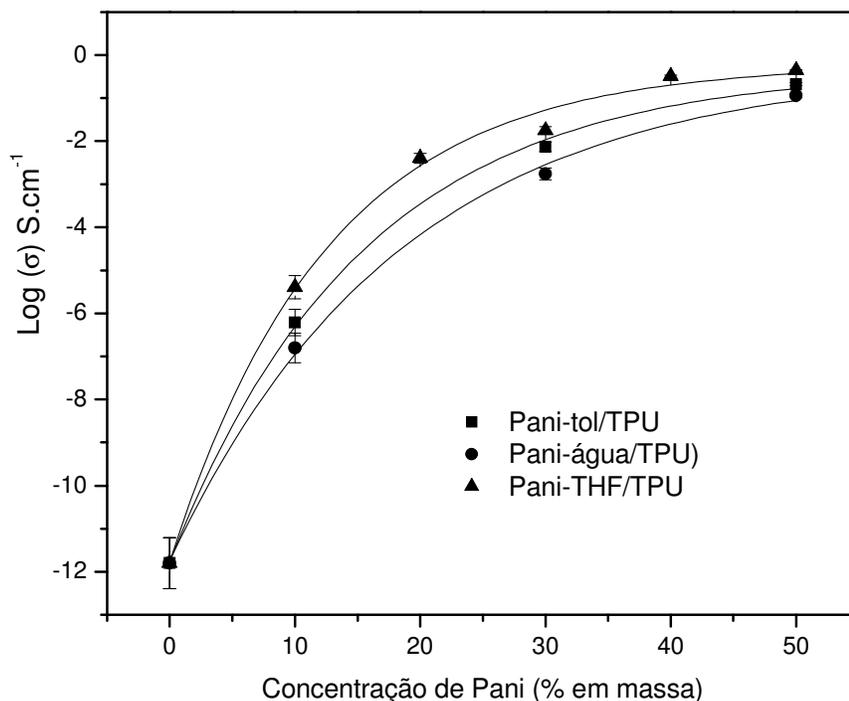


Figura 16. Logaritmo da condutividade elétrica em função da concentração de Pani.

A partir do gráfico ilustrado na Figura 16 e utilizando-se equações clássicas da teoria da percolação foi possível calcular o limiar de percolação para as blendas. Segundo a teoria da percolação, a condutividade ( $\sigma$ ) da mistura é relacionada com a fração volumétrica do polímero condutor ( $f$ ) pela equação 3<sup>[43]</sup>:

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad (3)$$

onde:

$f$  = fração volumétrica do polímero condutor na mistura;

$f_p$  = fração volumétrica de polímero no limiar de percolação;

$t$  = expoente crítico;

$c$  = constante.

A teoria de percolação sugere que o expoente crítico ( $t$ ) representa o número médio de contatos por partícula na concentração crítica (limiar de percolação). Os parâmetros foram obtidos a partir da equação 4, aplicando-se o logaritmo em ambos termos da equação 3:

$$\log \sigma = \log c + t \log(f - f_p) \quad (4)$$

A partir do gráfico de  $\log \sigma$  em função do  $\log(f - f_p)$  foi determinado a fração volumétrica de polímero ( $f_p$ ) correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico ( $t$ ) da mistura<sup>[43]</sup>. O termo  $f_p$  foi obtido a partir da equação da reta com melhor coeficiente de correlação linear. A Figura 17 ilustra a curva de  $\log \sigma$  em função do  $\log(f - f_p)$  para blendas de Pani-THF/TPU. Os valores do limiar de percolação  $f_p$  e do expoente crítico  $t$  para as misturas estudadas estão apresentados na Tabela 4.

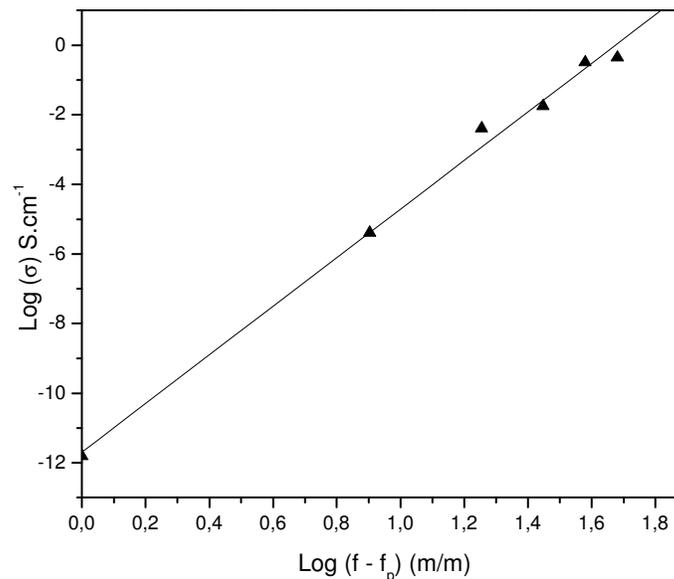


Figura 17. Logaritmo da condutividade elétrica em função do  $\log(f - f_p)$  (m/m).

Tabela 4. Dados experimentais do limiar de percolação nas blendas Pani/TPU.

<b>Blendas</b>	<b>Limiar (<math>f_p</math>) (m/m)</b>	<b>t</b>	<b>R</b>
Pani-tol/TPU	2,2	5,4	0,99
Pani-água/TPU	2,4	4,9	0,98
Pani-THF/TPU	2,0	6,3	0,98

Os dados experimentais apresentaram um bom ajuste linear com valores do coeficiente de correlação de 0,98 e 0,99. Todas as blendas apresentaram um baixo limiar de percolação, independente do tipo de Pani incorporado ao TPU, desejável para não diminuir drasticamente as propriedades mecânicas do TPU. A blenda de Pani-THF/TPU apresentou menor valor de limiar de percolação e maior fator crítico. Este fato indica que as partículas de Pani-THF dispersas na matriz de TPU apresentam maior número de contato por partículas aumentando a quantidade de caminhos condutores, os quais contribuem para a mudança de condutividade da blenda do estado isolante para o condutor.

#### **4.2.2 Microscopia ótica**

As micrografias óticas de luz transmitida das blendas mostram a distribuição da Pani (coloração preta) na matriz TPU (coloração branca). Para as blendas de Pani/TPU, as quais foram utilizadas a Pani-THF (Figura 18, B e D), observou-se a interconexão de partículas do polímero condutor na matriz do TPU, formando assim caminhos condutores. Entretanto, para blendas contendo Pani-água (Figura 18, A e C) os caminhos condutores não são claramente evidenciados. Isto ocorre porque as partículas de Pani estão mais aglomeradas, formando grandes ilhas isoladas na matriz (Figura 18 C).

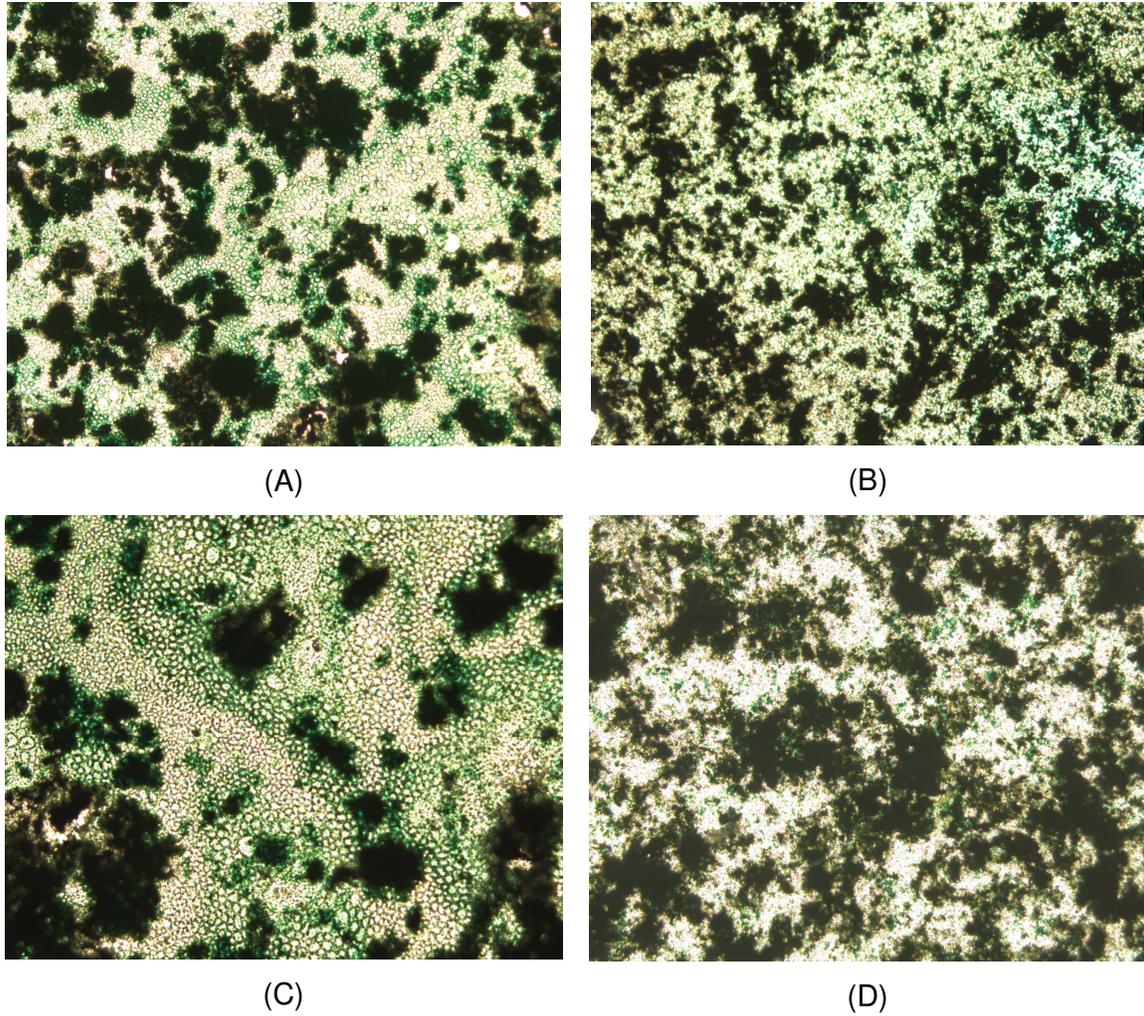


Figura 18. Micrografia ótica por luz transmitida (A) Pani-água/TPU e (B) Pani-THF/TPU com aumento de 50 vezes, respectivamente e (C) Pani-água/TPU e (D) Pani-THF/TPU com aumento de 100 vezes, respectivamente. Todas as micrografias apresentam concentrações de Pani/TPU 30/70 (m/m).

A diferença na morfologia das diferentes blendas, conforme observado através das micrografias podem explicar as diferenças de condutividade elétrica das blendas, corroborando com os resultados de limiar de percolação, fator crítico e condutividade elétrica discutidos anteriormente.

### 4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TG da blenda em solução da Pani/TPU 30/70 (m/m) apresentado na Figura 19, demonstra que o processo de perda de massa da blenda é semelhante ao da Pani.

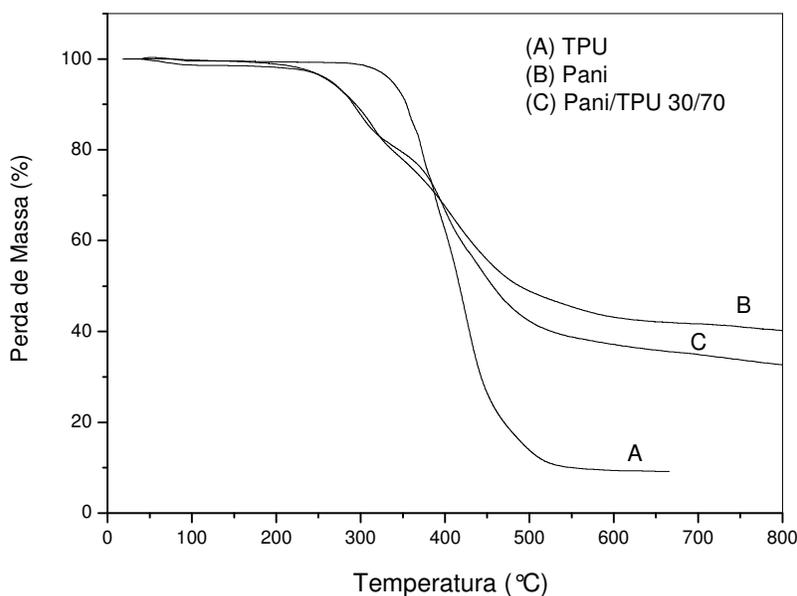


Figura 19. Curvas de TG da Pani/TPU 30/70 (m/m) obtidas pelo método de mistura dos componentes em solvente comum.

A degradação das blendas apresentam perda de massa a 100 °C referente a umidade da amostra. Entre 200 e 400 °C a perda de massa acentuada corresponde a degradação do DBSA livre e de cadeias de Pani. Acima de 400 °C ocorre a degradação da cadeia principal da Pani e do TPU.

### 4.3 Blenda Pani/TPU preparada pelo método de polimerização “in situ”

#### 4.3.1 Condutividade elétrica e concentração de Pani na blenda

A concentração de Pani e TPU na blenda foi determinada por análise gravimétrica, conforme equação 5.

$$\% \text{ Pani} = \frac{\text{blenda (g)} - \text{TPU (g)}}{\text{blenda (g)}} \times 100 \quad (5)$$

A Tabela 5 apresenta a composição de cada uma das misturas obtidas através da polimerização “in situ”. A quantidade de blenda obtida para as sínteses “in situ” é um valor médio de três reações.

Tabela 5. Razões de anilina e TPU utilizadas na polimerização da anilina na presença de TPU dissolvido em THF.

Reagentes usados na mistura		Massa (g) de Pani/TPU	Pani (% em massa)	Conversão de Pani (%)
TPU (g)	Ani.DBSA (g)			
1,0	21,0	4,2 ± 0,3	76,8± 1,7	14,2± 1,1
2,0	21,0	4,6 ± 0,4	56,3± 2,8	12,4± 1,7
3,0	21,0	5,9 ± 0,2	49,4± 1,8	13,4± 1,1
10,0	21,0	12,8 ± 0,4	20,8± 2,6	13,3± 1,4
15,0	21,0	17,8 ± 0,3	15,4± 1,6	13,5± 1,7

Pode-se notar que a conversão da Ani em Pani não é afetada com o aumento da quantidade de TPU obtida na reação, indicando que o TPU não participa da reação de polimerização da Pani.

A Tabela 6 apresenta a variação da condutividade elétrica em função do aumento da concentração de Pani presente na blenda<sup>[9,27,28,34,39,42-44]</sup>.

Tabela 6. Composição e condutividade elétrica das misturas Pani/TPU preparadas “in situ”.

Pani/TPU (m/m)	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )
100/0	$(5,00 \pm 0,11) \times 10^{-1}$
75/25	$(2,76 \pm 0,64) \times 10^{-1}$
55/45	$(2,01 \pm 0,28) \times 10^{-1}$
50/50	$(2,91 \pm 0,44) \times 10^{-1}$
20/80	$(3,82 \pm 0,59) \times 10^{-4}$
15/85	$(4,70 \pm 0,89) \times 10^{-7}$
0/100	$(1,98 \pm 0,72) \times 10^{-12}$

A Figura 20 ilustra o comportamento das blendas de Pani/TPU obtidas pelo método de mistura dos componentes em solvente comum em solução e polimerização “in situ”. A partir da curva de logaritmo da condutividade elétrica em função do log (f – f<sub>p</sub>) foi possível determinar o limiar de percolação e fator crítico para as blendas de Pani/TPU obtidas “in situ”. A Tabela 7 compara os valores de t e f<sub>p</sub> para as blendas preparadas pela polimerização “in situ” e em solução.

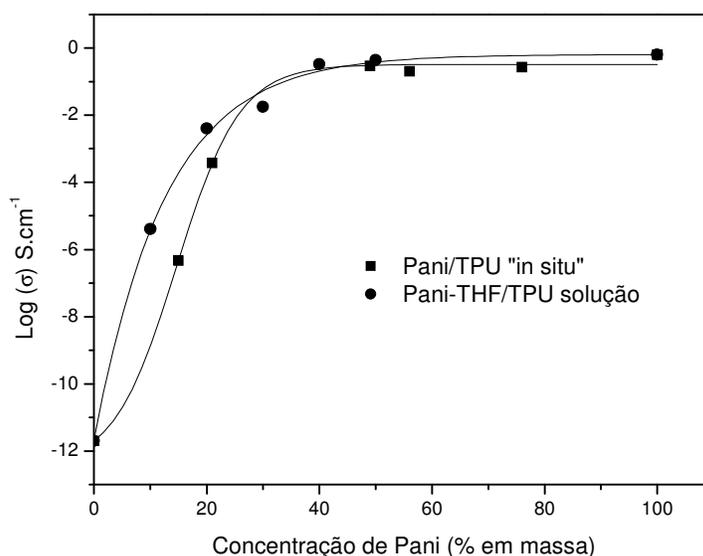


Figura 20. Variação da condutividade em função da concentração da Pani para blendas de Pani/TPU preparadas em solução e “in situ”.

Tabela 7. Dados experimentais do limiar de percolação nas blendas Pani/TPU.

<b>Blendas</b>	<b>Limiar (<math>f_p</math>) (m/m)</b>	<b>t</b>	<b>R</b>
Pani/TPU “in situ”	2,4	5,1	0,98
Pani-THF/TPU	2,0	6,3	0,98

O limiar de percolação encontrado para a blenda em solução é menor do que as blendas “in situ”, sugerindo que o processo de preparação modifica a significativamente a morfologia da mistura. O menor valor de t obtido para as blendas “in situ” indica que os contatos interpartículas para as blendas em solução Pani-THF/TPU é maior do que para as misturas obtidas “in situ”.

#### **4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os espectros de infravermelho do TPU, Pani e Pani/TPU são apresentados na Figura 21. As principais absorções do TPU e Pani/TPU 50/50 (m/m) estão apresentadas na Tabela 8 e 9, respectivamente. As absorções da Pani, as quais correspondem as bandas 5 a 9 foram apresentadas no item 4.1.1 na Tabela 1.

Os espectros das blendas demonstram a existência das bandas características dos componentes puros na blenda. As interações específicas entre os componentes das blendas poliméricas podem ser avaliadas por infravermelho, através da observação do deslocamento de bandas características.

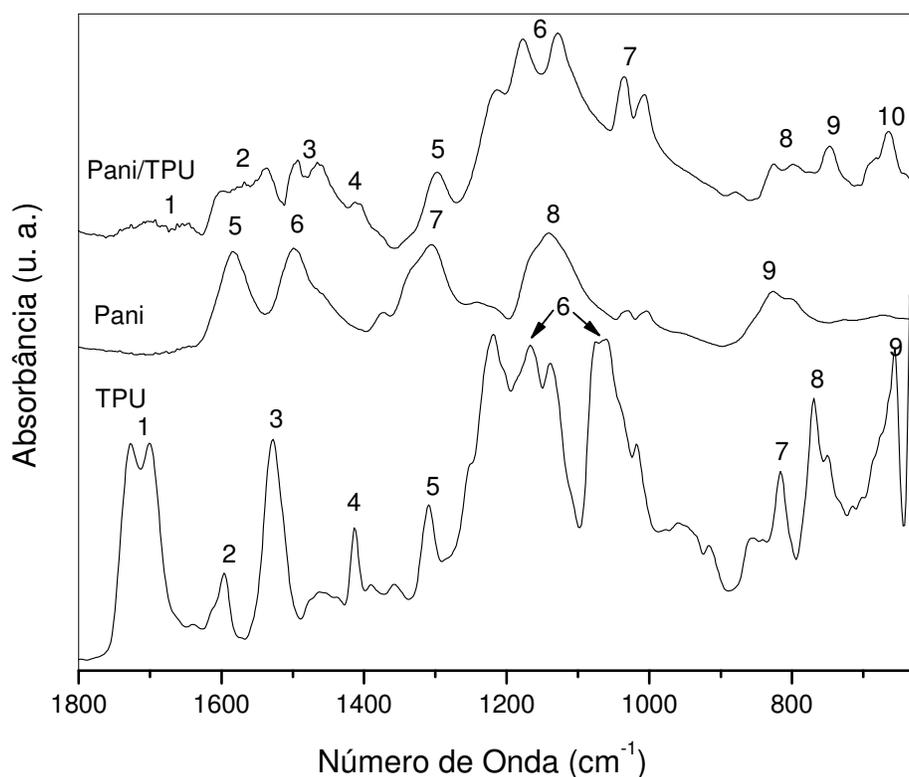


Figura 21. Espectroscopia de infravermelho do TPU, Pani e Pani/TPU.

Tabela 8. Atribuições das principais absorções do espectro de TPU<sup>[5,28,33,34,44]</sup>.

Nº	(cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1	1727-1700	Deformação axial da (C=O) uretânica
2	1597	Deformação axial (N-H) amina secundária
3	1529	Deformação axial (C=C) do anel benzênico
4	1413	Deformação axial (C-C) do anel aromático
5	1306	Deformação axial (C-N) de aminas aromáticas
6	1169-1068	Deformação axial (C(=O)-O)
7	817	Deformação fora do plano (C-C) do anel aromático
8	769	Deformação fora do plano (C-H) do anel aromático
9	656	Deformação angular (N-H) fora do plano

Tabela 9. Atribuições das principais absorções do espectro de Pani/TPU<sup>[28,34,33,44]</sup>.

Nº	(cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1	1696-1654	Deformação axial da (C=O) uretânica
2	1590	Deformação axial (C=C) do anel quinóide
3	1494	Deformação axial (C=C) do anel benzênico
4	1406	Deformação axial (C-C) do anel aromático
5	1295	Deformação axial (C-N) de aminas aromáticas
6	1218-1179	Deformação axial (C(=O)-O)
7	1039	Deformação axial da S(O) <sub>2</sub>
8	821	Deformação fora do plano (C-C) do anel aromático
9	714	Deformação fora do plano (C-H) do anel aromático
10	660	Deformação angular (N-H) fora do plano

Os espectros apresentam deslocamentos, tanto para a carbonila (1727-1700 cm<sup>-1</sup> do TPU para 1696-1654 cm<sup>-1</sup> da blenda) como para o estiramento N-H fora do plano (656 cm<sup>-1</sup> do TPU para 660 cm<sup>-1</sup> da blenda). Além destes deslocamentos, verificou-se a presença das bandas na blenda de 1590 e 1494 cm<sup>-1</sup> referentes ao anel quinóide e benzênico, respectivamente. Estas bandas são características do espectro da Pani (1585 e 1498 cm<sup>-1</sup>). Os deslocamentos sugerem a existência de interações entre o TPU e a Pani. Em estudos com blendas de Pani/PU confirmam que existem interações envolvendo o grupo carbonila do PU com a amina da Pani<sup>[34,44]</sup>.

#### **4.3.3 Espectroscopia de absorção no UV-Visível**

Na Figura 22 estão representados os espectros de absorções na região ultravioleta-visível das amostras de Pani/TPU 50/50 e 20/80 (m/m) coletadas diretamente da reação sintetizada em presença de uma solução de TPU em THF. A análise comparativa dos espectros demonstra que as houve um deslocamento do comprimento de onda em relação ao espectro apresentado pela Pani (774 nm), indicando que a Pani presente na blenda está mais protonada do que a Pani pura. Isto é devido ao efeito da dopagem secundária que o THF exerce sobre as cadeias

poliméricas, quando as amostras são diluídas para as análises. A dopagem secundária altera a conformação das cadeias poliméricas de enoveladas para estendidas, contribuindo para um maior grau de protonação, aumento da interação entre a Pani e a matriz e conseqüentemente, aumenta a condutividade elétrica. É importante lembrar que os filmes das blendas polimerizadas “in situ” são analisados no estado sólido para determinação da condutividade elétrica e, portanto a Pani presente nas blendas obtidas por este procedimento não está sob o efeito de dopagem secundária.

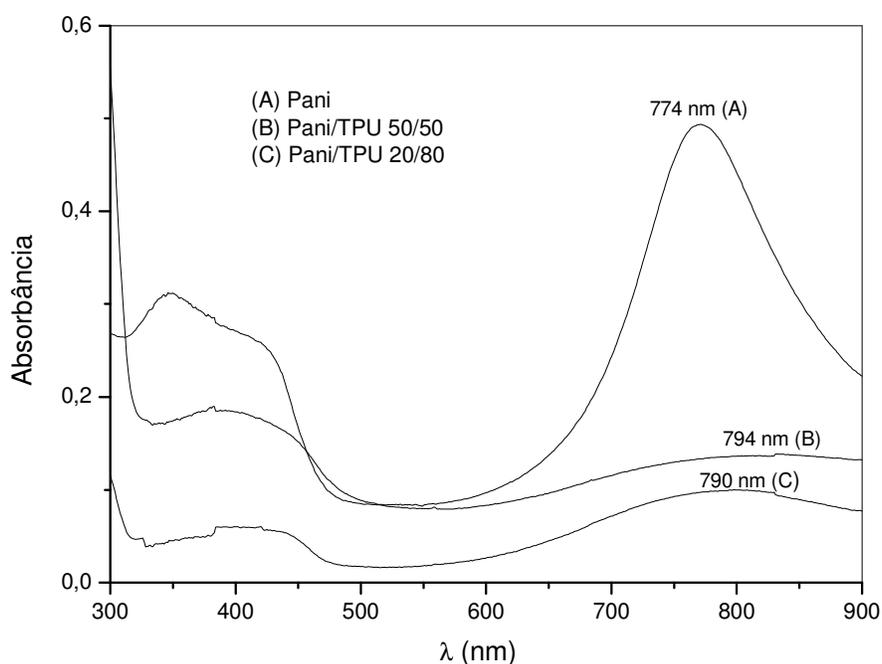


Figura 22. Espectro UV-Visível da Pani/TPU com 50/50 e 20/80 (m/m) polimerizada “in situ”.

#### 4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas do DBSA, Pani, TPU e das blendas de Pani/TPU 50/50, 20/80 e 15/85 (m/m) são apresentados na Figura 23. As amostras de Pani/TPU preparadas a partir da polimerização “in situ” exibiram dois estágios de degradação.

No primeiro estágio, ocorreu perda de massa entre 200 °C e 400 °C, correspondente à degradação da cadeia de Pani e do DBSA livre, bem como a quebra de possíveis ligações do tipo uréia formada entre as cadeias de Pani e TPU, as quais são termodinamicamente menos estáveis que os componentes puros<sup>[8,27,28,42,43]</sup>. Acima de 400 °C o comportamento térmico é determinado pela presença da Pani, sendo que a perda de massa aumenta com a diminuição da concentração de Pani na blenda. A última região, acima de 400 °C está atribuída à decomposição da cadeia principal da Pani e do TPU.

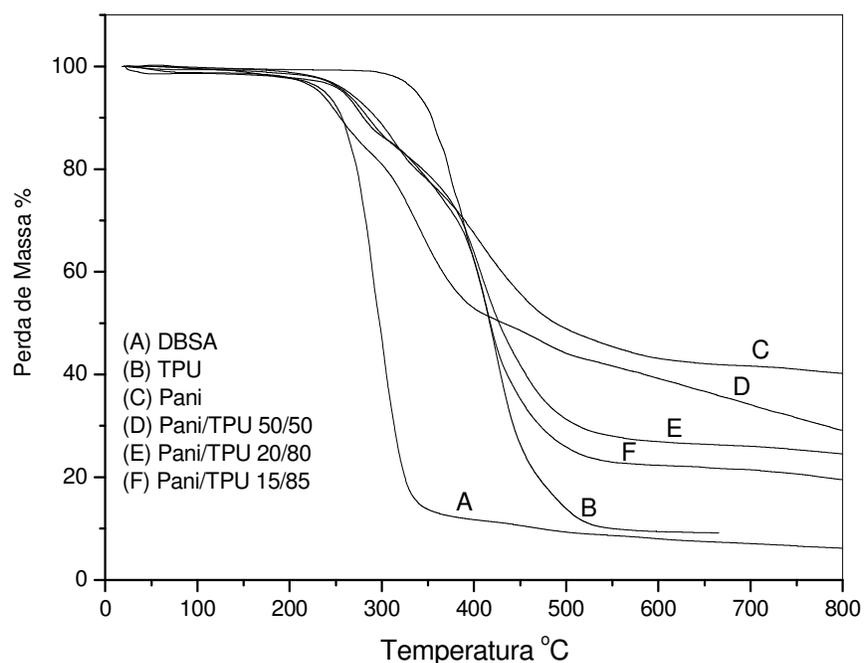


Figura 23. Análise termogravimétrica do DBSA, Pani, TPU e Pani/TPU 50/50, 20/80 e 15/85 (m/m).

As blends obtidas pelo método de polimerização em solução e “in situ” apresentaram estabilidade térmica característica da Pani nos primeiros estágios de aquecimento e no último estágio, a estabilidade variou de acordo com a quantidade de Pani na blenda.

#### 4.3.5 Microscopia ótica

Através da microscopia ótica da Pani/TPU 50/50 (m/m) representada na Figura 24, foi possível identificar os caminhos condutores de Pani na matriz TPU, os quais são os responsáveis pelo transporte de cargas.

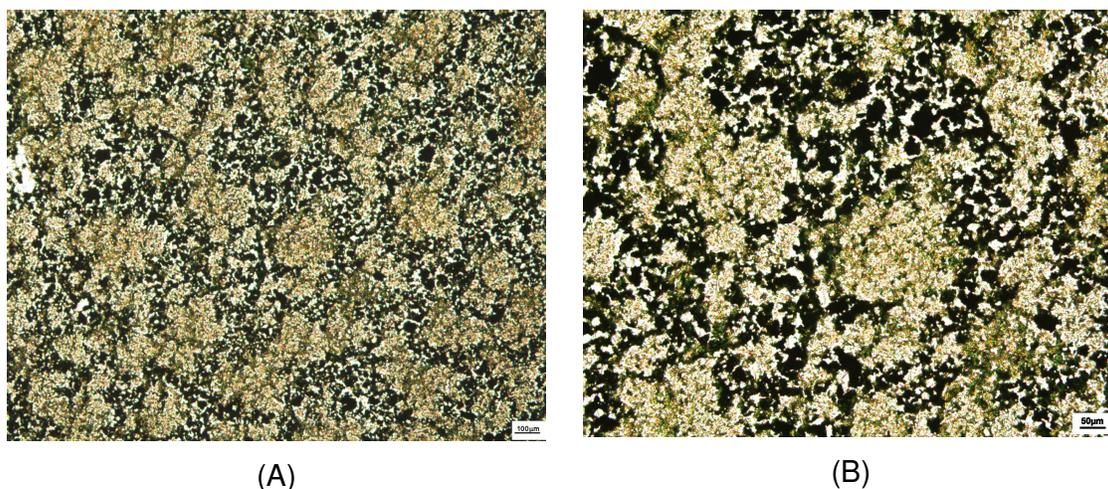


Figura 24. Microscopia ótica da blenda Pani/TPU 50/50 (m/m) polimerizada “in situ” com aumento de 50 (A) e 100 vezes(B).

As micrografias observadas para estas blendas são similares às apresentadas para as blendas obtidas pelo método em solução Pani-THF/TPU. Apesar destas semelhanças foi verificado que o limiar de percolação para as blendas “in situ” são maiores do que as obtidas em solução. Isto pode ser atribuído ao fato de que os filmes das blendas em solução formam obtidos a partir da mistura de Pani-THF/TPU dissolvidos em THF. Neste caso as cadeias de Pani estão mais estendidas, facilitando a formação de caminhos condutores na matriz de TPU.

## 5. CONCLUSÕES

As análises de espectroscopia no infravermelho e UV-visível confirmaram que todas as polianilinas obtidas neste trabalho estão na forma de sal de esmeraldina (estado de oxidação de maior condutividade elétrica). A Pani sintetizada em tolueno, água ou THF apresentaram altos valores de condutividade elétrica (da ordem de  $0,45 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Os solventes utilizados para sintetizar a Pani não exerceram influência significativa nos resultados de condutividade elétrica, porém sua estabilidade térmica é alterada. A Pani sintetizada em tolueno apresentou menor estabilidade térmica quando comparada com as Pani sintetizadas em água ou THF. O THF mostrou-se adequado para ser usado como solvente na síntese da Pani-ES. Verificou-se que a melhor razão entre o monômero (sal de anilina.DBSA) e iniciador (APS) na reação de polimerização da Pani em THF é de 1:2. Esta razão (APS/Ani) proporcionou maiores rendimentos e maior valor de condutividade elétrica da Pani.

Blendas de Pani/TPU com valores de condutividade de  $0,44 \text{ S.cm}^{-1}$  são possíveis de serem obtidas a partir da técnica de solubilização dos componentes em solvente comum. A compatibilidade entre o TPU e Pani contribuiu para a coalescência ordenada das partículas de Pani, permitindo a formação de caminhos condutores em baixas concentrações do polímero condutor. O tipo de Pani utilizada na preparação de filmes Pani/TPU em solução altera a condutividade elétrica, limiar de percolação e morfologia da blenda. As curvas de percolação para as blendas mostraram que menores limiares de percolação e maiores condutividades elétricas são alcançados quando utilizadas Pani-THF. Análises morfológicas demonstraram que a distribuição e dispersão das partículas de Pani na matriz de TPU influenciam diretamente na condutividade das blendas obtidas. Blendas de Pani-THF/TPU possuem caminhos condutores mais evidentes contribuindo para valores de condutividade elétricas superiores aos encontrados para as blendas de Pani-água/TPU.

Verificou-se que é possível preparar blendas com excelente condutividade elétrica a partir da polimerização do sal de anilina na presença do TPU dissolvido em THF. A conversão do sal de Ani em Pani não é alterada com o aumento da quantidade de TPU adicionada à reação, indicando que este polímero não interfere na polimerização da Pani. A condutividade elétrica para blendas de Pani/TPU obtidas por esta técnica atingiu valores próximos ao da Pani pura ( $0,29 \text{ S.cm}^{-1}$ ) para concentrações de polímero condutor superior a 50% em massa. Embora este trabalho tenha indicado que o método de polimerização “in situ” apresentou limiar de percolação maior e condutividade elétrica similar à metodologia em solução, pode-se concluir que a polimerização “in situ” é mais vantajosa, uma vez que esta é realizada em uma única etapa, reduzindo custos e tempo de preparação da blenda.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

São sugeridas algumas análises para complementar este trabalho:

- Análise de XPS para avaliar quantitativamente o grau de protonação da Pani e relacioná-lo com a condutividade elétrica da Pani e das blendas Pani/TPU;

- Ensaio Mecânico das blendas preparada pelo método de solubilização dos componentes em solvente comum e polimerizada “in situ” para correlacionar as propriedades mecânicas com a condutividade elétrica.

- Estudo do potencial anticorrosivo da blenda Pani/TPU preparada “insitu”.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Amaral, P. T.; Barra, G. M. O.; Barcia, F. L.; Soares, B. G.; Estudos das Propriedades de Compósitos e Resinas Epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n° 3, 149-157, 2001.
- [2] Mattoso, L. H. C.; “Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades”. **Química Nova**, 19, 388-399, 1996.
- [3] Barra, M. O. G.; “Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-acetato de Vinila”. Tese em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- [4] Li, J.; Fang, K.; Qiu, H.; Li, S.; Mao, W.; Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines. **Synthetic Metals**, 142, 107-111, 2004.
- [5] Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Networks and blends of polyanilina and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties. **Polymer**, 44, 6891-6899, 2003.
- [6] De Paoli, M.-A.; Faez, R.; Martin, I. M.; Rezende M. C.; Acompanhamento do Processamento de Elastômeros condutores por Microscopia Eletrônica de Varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n° 3, 121-125, 2001.
- [7] Barra, G. M. O.; Roeder, J.; Soldi, V.; Pires, A. T. N.; Agnelli, J. A. M.; Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agentes Compatibilizantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n° 2, 94-101, 2003.
- [8] Tsotra, P., Friedrich, K., Thermal Mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends. **Synthetic Metals**, 143, 237-242, 2004.
- [9] Leyva, M. E.; Barra, G. M. O.; Soares, B. G.; Khastgir, D.; Mistura PANi.DBSA/SBS Obtida por Polimerização “in situ”: Propriedades Elétricas, Dielétricas e Dinâmico-Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, n° 3, 197-205, 2002.
- [10] Lux, F.; Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and recent experimental findings. **Polymer**, 35, 1936-2915, 1994.
- [11] Albuquerque, J. E. de; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G.; Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. **Synthetic Metals**, 146, 1-10, 2004.
- [12] Heeger, A. J.; Semiconducting and metallic polymer: The fourth generation of polymeric materials. **The Journal of Physical Chemistry**, 105, 8475-8491, 2001.

- [13] Cao, Y.; Qiu, J.; Smith, P.; Effect of solvents and co-solvents on the processability of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies. **Synthetic Metals**, 69, 187-190, 1995.
- [14] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 85-92, 1995.
- [15] Min, Y.; Xia, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; Vapor phase "secondary doping" of polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 159-160, 1995.
- [16] Xie, H.; Ma, Y.; Guo, J.; Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. **Synthetic Metals**, 123, 47-52, 2001.
- [17] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; The concept of secondary doping as applied to polyanilina. **Synthetic Metals**, 65, 103-116, 1994.
- [18] MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J.; Conducting polymers: Science and Technology. Anais do 2° Congresso brasileiro de polímeros, São Paulo, 335-345, 1996.
- [19] Kohlman, R. S.; Joo, J.; Epstein, A. J.; Conducting Polymers: Electrical Conductivity. Physical Properties of Polymers Handbook, Lide, D. R.(ed), John Wiley & Sons, New York, 34, 453-478, 1996.
- [20] Kuramoto, N.; Tomita, A.; Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform. **Synthetic Metals**, 88, 147-151, 1997.
- [21] Ruckenstein, E.; Yin, W.; Polyanilina co-doped with camphorsulfonic and hydrochloric acids by chemical oxidation in aqueous solution. **Journals of Applied Polymer Science**, 79, 80-85, 2001.
- [22] Österholm, J. E.; Cao, Y.; Klavetter, F.; Smith, P.; Emulsion polymerization of aniline. **Polymer**, 35, 2902-2906, 1994.
- [23] Barra, G. M. O.; Leyva, M. E.; Soares, B. G.; Sens, M.; Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers. **Synthetic Metals**, 130, 239-245, 2002.
- [24] Nasr, G. M.; Osman, H. M.; Abe-Abdun, M.; Aboud, A. I.; On the percolative behavior of carbon black-rubber interlinked systems. **Polymer Testing**, 18, 483-493, 1999.
- [25] Jeevanada, T.; Siddaramaiah; Thermal and morphological studies on ethylene-vinyl acetate copolymer-polyanilina blends. **Thermochimica Acta**, 376, 51-61, 2001.
- [26] Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G.; Polyanilina, a dynamic block copolymer: Key to attaining its intrinsic conductivity. **Synthetic Metals**, 123, 251-262, 2001.

[27] Chwang, C.-P.; Lui, C.-D.; Huang, S.-W.; Chao, D.-Y.; Lee, S.-N.; Synthesis and characterization of high dielectric constant polyanilina/polyurethane blends. **Synthetic Metals**, 142, 275-281, 2004.

[28] Moreira, V. X.; "Desenvolvimento de Misturas Condutoras de Resina Epoxídica e Polianilina". Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

[29] Rodrigues, P. C.; Lisboa-Filho, P. N.; Mangrich, A. S. Akcelrud, L.; Polyaniline/Polyurethane networks. II. A spectroscopic study. **Polymer**, 46, 2285-2296, 2005.

[30] Oertel, G.; Polyurethane Handbook. 2. Ed. Cincinnati: Hanser Gardner 1993.

[31] Parnell, S.; Min, K.; Reaction Kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride). **Polymer**, 46, 3649-3660, 2005.

[32] Arán-Aís, F.; Torró-Palau, A. M.; Orgilés-Barceló, A. C.; Addition of rosin acid during thermoplastic polyurethane synthesis to improve its immediate adhesion to PVC. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 25, 31-38, 2005.

[33] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5<sup>a</sup> ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 65-135, 1994.

[34] Rodrigues, P. C.; "Síntese, Caracterização e Correlação Estrutura/Propriedades de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré-desenhadas". Tese de Doutorado em Química, Pós-Graduação da Universidade Federal do Paraná, 2004.

[35] Karim, M. R.; Lee, C. J.; Park, Y.-T.; Lee, M. S.; SWNTs coated by conducting polyaniline: Synthesis and modified properties. **Synthetic Metals**, 151, 131-135, 2005.

[36] Laska, J.; Conformation of polyaniline in polymer blends. **Journal of Molecular Structure**, 701, 13-18, 2004.

[37] Yin, W.; Ruckenstein, E.; Soluble polyaniline co-doped with dodecylbenzene sulfonic and hydrochloric acid. **Synthetic Metals**, 108, 39-46, 2000.

[38] Jesus, J. R.; Obtenção e Avaliação das Propriedades Físico-Químicas de Membranas Poliméricas SPEEK-PANI de Condução Mista. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

[39] Sapurina, I.; Stejskal, J.; Spirková, M.; Kotek, J.; Prokes, J.; Polyurethane latex modified with polyaniline. **Synthetic Metals**, 151, 93-99, 2005.

[40] Huang, J.; Wan, M. Polyaniline doped with different sulfonic acids in situ doping polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 37, 1277-1284, 1999.

[41] Titelman, G. I.; Zilberman, M.; Siegmann, A.; Haba, Y. and Narkis, M.; Thermal dynamic processing of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, 66, 2199-2208, 1997.

[42] Lu, X.; Xu, J.; Wong, L.; Blends of polyimide and dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline: Effects of polyimide structure on electrical conductivity and its thermal degradation. **Synthetic Metals**, publicado na internet (no prelo), 2005.

[43] Barra, G. M. O.; Jacques, L. B.; Oréface, R. L.; Carneiro, J. R. G.; Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers. **European Polymer Journal**, 40, 2017-2023, 2004.

[44] Amado, F. D. R.; Rodrigues Jr, L. F.; Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Ferreira, C. A.; Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis. **Desalination**, 186, 199-206, 2005.